

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Unidad Iztapalapa



**“OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL FENOL EN MEDIO ACUOSO
EMPLEANDO CATALIZADORES DE Pt/TiO₂-Ce y Pt-Au/TiO₂-Ce”**

TESIS

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Presenta
M.C. María Antonia Lunagómez Rocha

Asesora
Dra. Gloria A. Del Ángel Montes

Coasesor
Dr. José Gilberto Torres Torres

Febrero del 2015



OXIDACION CATALITICA DEL
FENOL EN MEDIO ACUOSO
EMPLEANDO CATALIZADORES
DE Pt/TiO₂-Ce Y PtAu/TiO₂-Ce

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 6 del mes de marzo del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de La Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
DRA. MIRELLA BUTIERREZ ARZALUZ
DRA. ESTHELA RAMOS RAMIREZ
DRA. HERMIGENDA PEREZ VIDAL
DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES



MARÍA ANTONIA LUNAGÓMEZ ROCHA
AUTORA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el día, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: MARÍA ANTONIA LUNAGÓMEZ ROCHA

y de acuerdo con el artículo 78 Fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

- APROBAR -

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSÉ GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA
PALACIOS

VOCAL

DRA. MIRELLA BUTIERREZ ARZALUZ

VOCAL

DRA. ESTHELA RAMOS RAMIREZ

VOCAL

DRA. HERMIGENDA PEREZ VIDAL

SECRETARIO

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI
MORALES

AGRADECIMIENTOS:

A dios

Por estar siempre conmigo

A mis padres

Prof. Manuel D. Lunagómez Zamora †

Sra. Catalina Rocha Díaz †

Por todo lo que soy

A mis nenes

Mildred y Dylan

Por ser la luz de mi vida

A la Familia Lunagómez Rocha

Gracias familia por todo

A la Familia Cruz Lunagómez

Por el apoyo de siempre

A la Dra. Gloria A. Del Ángel Montes

Por haberme dado la oportunidad de ser parte de su equipo

Al Dr. Gilberto Torres Torres

Por creer en mí y haberme dado el apoyo para realizar este proyecto

Gracias Amigo

Dr. Ricardo Gómez Romero

Por sus enseñanzas y aportaciones al trabajo

**A todas las personas que apoyaron en las diferentes técnicas de Caracterización
utilizadas en este trabajo de tesis:**

Dr. Jorge N. Beltramini

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
Universidad de Queensland, Australia

Dr. Armando Vázquez Zavala

Microscopia electrónica de transmisión
Universidad Autónoma Metropolitana-Izt

Dr. Ciro Márquez Herrera

Espectroscopia de emisión atómica con plasma
Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Ponciano García Gutiérrez

Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a masas
Universidad Autónoma Metropolitana-Izt

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con número de becario 166540
para estudios de doctorado**

**A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el permiso bajo el programa
PISA 2010-2 (Programa Institucional de Superación Académica) para llevar a cabo esta
investigación.**

**A la comisión revisora:
Dr. Maximiliano J. Azomosa Palacios
Dr. Francisco Tzompantzi Morales
Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz
Dra. Hermicenda Pérez Vidal
Dra. Esthela Ramos Ramírez**

Por sus acertados comentarios y correcciones para la mejora de este trabajo

A mis compañeros de grupo de trabajo:

Dr. Adrián Cervantes Uribe
Dra. Claudia Martínez Gómez

A Israel, Marina, Verenice y Miguel
Gracias por compartir sus conocimientos

ÍNDICE GENERAL

<i>Resumen</i>	Pág
<i>CAPITULO I: INTRODUCCIÓN</i>	1
<i>1.1 Contaminación por aguas residuales</i>	3
<i>1.2. Tratamientos utilizados para aguas contaminadas</i>	4
<i>1.3. Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH)</i>	7
1.3.1 Catalizadores homogéneos	8
1.3.2 Catalizadores heterogéneos	9
1.3.2.1 Desactivación de catalizador: Depósitos de carbono, Sinterización, Lixiviación y sobreoxidación	9
<i>1.4. Fenol: Propiedades fisicoquímicas, Toxicológicas y Fuentes de contaminación</i> ...	11
<i>1.5. Reacción de oxidación del fenol</i>	12
<i>CAPITULO II: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</i>	
<i>2.1. Estudios basados en la oxidación catalítica vía húmeda</i>	16
<i>2.2. Justificación</i>	22
<i>2.3. Hipótesis</i>	23
<i>2.4. Objetivo General y Objetivos específicos</i>	23
<i>CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL</i>	
<i>3.1. Preparación de los soporte TiO_2 y TiO_2-Ce: Método de Sol-gel</i>	24
<i>3.2. Preparación de los catalizadores de Pt/TiO_2 y Pt/TiO_2-Ce: Método de Impregnación</i>	28
<i>3.3. Preparación del catalizador de Au/TiO_2-Ce: Método de Impregnación</i>	28
<i>3.4. Preparación de los catalizadores de $PtAu/TiO_2$ y $PtAu/TiO_2-Ce$: Método redoxo de recarga</i>	29
<i>3.5. Técnicas de Caracterización</i>	31

3.5.1 Fisisorción de Nitrógeno: Área superficial, volumen y diámetro de poro.....	31
3.5.2 Análisis químico elemental: Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento de plasma inductivo (ICP-OES).....	35
3.5.3 Difracción de rayos X (DRX).....	38
3.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de piridina (FTIR- Piridina).....	40
3.5.5 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier de CO (FTIR-CO)	41
3.5.6 Reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H ₂).....	42
3.5.7 Desorción a temperatura programada (TPD-H ₂).....	43
3.5.8 Oxidación a temperatura programada (TPO).....	44
3.5.9 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	44
3.5.10 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR).....	46
3.6. Reacción de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda	47
3.6.1 Equilibrio Líquido-Vapor	47
3.6.2 Reactor tipo Batch trifásico.....	49
3.6.3 Condiciones óptimas de trabajo	50
3.7. Análisis del contaminante y de los productos de oxidación	50
3.7.1 Carbono orgánico total (TOC).....	50
3.7.2 Cromatografía de gases con detector de ionización de flama (GC-FID).....	50
3.7.3 Cromatografía de Líquidos acoplado a un Espectrómetro de masas (HPLC-MS).....	52
3.8. Ciclos de regeneración	53
 CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Soportes de TiO₂ y TiO₂-Ce: Caracterizaciones	54
4.1.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	54
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	55
4.1.3 FTIR-Pridina.....	57

4.2. Evaluación catalítica de los soportes de TiO_2 y TiO_2-Ce	59
4.3. Catalizadores monometálicos de Pt/TiO_2 y Pt/TiO_2-Ce	61
4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	61
4.3.2 Composición química: ICP-OES.....	62
4.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	63
4.3.4 FTIR-Piridina.....	64
4.3.5 Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno: TPR- H_2	66
4.3.6 Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno: TPD- H_2	67
4.3.7 FTIR-CO.....	68
4.3.8 Análisis de XPS.....	70
4.3.9 Tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR).....	74
4.4. Evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos de Pt/TiO_2 y Pt/TiO_2-Ce	77
4.4.1 Conversión de Fenol por Cromatografía en fase gas.....	77
4.4.2 Abatimiento del Carbono Orgánico Total (TOC).....	77
4.4.3 Identificación de los subproductos por HPLC-MS en el catalizador de $Pt/TiO_2-Ce3\%$	79
4.4.4 Reacción de OCVH de los catalizadores de Pt/TiO_2 y Pt/TiO_2-Ce	81
4.4.5 Discusión de los resultados obtenidos.....	82
4.4.6 Estudio de pH a las muestras tomadas durante la reacción.....	84
4.4.7 Oxidación a Temperatura Programada: TPO.....	85
4.5. Catalizador monometálico de Au/TiO_2Ce: Efecto del Au	87
4.5.1 Preparación del catalizador de Au/TiO_2-Ce	87
4.5.2 Caracterización: Fisisorción de N_2 , DRX, FTIR-Piridina.....	87
4.5.3 Evaluación catalítica del catalizador de $Au/TiO_2-Ce3\%$: TOC.....	89

4.6. Catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂Ce:	91
Caracterizaciones	
4.6.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	91
4.6.2 Composición química metálica: ICP-OES.....	92
4.6.3 Difracción de rayos X (DRX).....	93
4.6.4 FTIR-Piridina.....	94
4.6.5 Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno: TPR-H ₂	96
4.6.6 FTIR-CO.....	96
4.6.7 TEM-HR.....	98
4.7. Evaluación catalítica de los catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce	99
4.7.1 Reacción de oxidación catalítica vía húmeda.....	99
4.7.2 Conversión por Cromatografía en fase gas.....	99
4.7.3 Abatimiento de Carbono Orgánico Total (TOC).....	100
4.7.4 Identificación de los subproductos por HPLC-MS en el catalizador de PtAu/TiO ₂ -Ce3%.....	101
4.7.5 Discusión de los resultados obtenidos.....	104
4.7.6 Estudio del pH a las muestras tomadas durante la reacción.....	106
4.8. Estudio del efecto del Au en los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce	107
4.8.1 TPO de los catalizadores antes y después de la reacción: Efecto del Au.....	107
4.9. Estudio de la eliminación de los Cloruros	110
4.10. Ciclos de Reacción-reactivación	116
CAPITULO V: CONCLUSIONES	118
CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
<i>Perspectivas</i>	128
<i>Anexos</i>	129

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1. Tratamientos aplicados de acuerdo al grado de contaminación	8
Figura 2. Esquema de reacción propuesto por Duprez et al. de la oxidación catalítica vía húmeda del fenol y ácido acético con Pt/CeO ₂ y Ru/CeO ₂ .	14
Figura 3. Esquema de la reacción propuesto por Ohta et al. utilizando un catalizador comercial de CuO (10%)/ γ -Al ₂ O ₃	15
Figura 4. Metodología Sol-gel para la preparación de los soportes de TiO ₂ y TiO ₂ Ce	26
Figura 5. Sistema para la preparación de los soportes de TiO ₂ y TiO ₂ Ce	27
Figura 6. Sistema para la síntesis de catalizadores por el método redox o de “recarga”	30
Figura 7. Tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAQ	32
Figura 8. Tipos de lazos de histéresis	34
Figura 9. Proceso de la muestra cuando se introduce en el plasma por ICP-OES	37
Figura 10. Temperatura en varias zonas de la antorcha	37
Figura 11. Condición de difracción de Bragg	39
Figura 12. Gráfica de las presiones de vapor fenol-agua	47
Figura 13. Equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Fenol-Agua	48
Figura 14. Reactor Batch trifásico	49
Figura 15. Isotermas de adsorción/desorción de los soportes TiO ₂ y TiO ₂ -Ce	54
Figura 16. DRX de los soportes de TiO ₂ -Ce (*) Anatasa	56
Figura 17. FTIR-Piridina a 150°C de los soportes	58
Figura 18. Estructura cristalina del TiO ₂ -Ce	59
Figura 19. TOC Normalizado de los soportes de TiO ₂ y TiO ₂ -Ce en la reacción OCVH de fenol	60
Figura 20. Isotermas de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	61
Figura 21. DRX de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce. Anatasa (*) y Platino (o)	64
Figura 22. FTIR-Piridina de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce a 150°C	65
Figura 23. Perfiles de reducción (TPR-H ₂) de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	67

Figura 24. FTIR-CO de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	69
Figura 25. Partículas de Pt dispersas en la superficie del soporte	70
Figura 26. Espectros de XPS de los catalizadores de Pt: a)Pt/TiO ₂ , b)Pt/TiO ₂ -Ce1%, c)Pt/TiO ₂ -Ce3% y d)Pt/TiO ₂ -Ce5%	73
Figura 27. Espectros de XPS del catalizador de Pt/TiO ₂ -Ce10% en la regiones: e-1) Pt 4f, e-2) Ce 3d	74
Figura 28. Imágenes de TEM-AR de los catalizadores: a) Pt/TiO ₂ , b) Pt/TiO ₂ -Ce1%, c) Pt/TiO ₂ -Ce3%, d) Pt/TiO ₂ -Ce5% y e) Pt/TiO ₂ -Ce10%	76
Figura 29. OCVH del fenol en los catalizadores de Pt (T=160°C; PO ₂ =10 bar)	77
Figura 30. Concentración del TOC normalizado en porcentaje (%) en función del tiempo para los catalizadores de Pt en la OCVH del fenol	78
Figura 31. Selectividad a CO ₂ de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	79
Figura 32. HPLC-MS en el catalizador monometálico de Pt/TiO ₂ -Ce3%	80
Figura 33. Ruta de reacción para la oxidación de fenol en fase acuosa propuesto por H. Ohta (1980)	82
Figura 34. Lecturas de pH después de la reacción de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	84
Figura 35. Número de carbonos calculados por TPO de los catalizadores a los 180 min de la reacción de OCVH de fenol	85
Figura 36. FTIR del catalizador Pt/TiO ₂ -Ce3% después de la reacción de OCVH del fenol	86
Figura 37. Isotermas de los catalizadores de Pt/TiO ₂ -Ce3% y Au/TiO ₂ -Ce3%	87
Figura 38. FTIR-Piridina de los catalizadores de Pt/TiO ₂ -Ce3% y Au/TiO ₂ -Ce3%	88
Figura 39. Concentración en porcentaje (%) del TOC normalizado en función del tiempo para los catalizadores de Pt/TiO ₂ -Ce3% y Au/TiO ₂ -Ce3% en la OCVH del fenol	89
Figura 40. Número de carbonos calculados por TPO del soporte de TiO ₂ -Ce3% y de los catalizadores de Au/TiO ₂ -Ce3% y Pt/TiO ₂ -Ce3% a los 180 min de la reacción de OCVH de fenol	90
Figura 41. Isotermas de los catalizadores bimetálicos de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	91
Figura 42. Patrones de DRX de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce. Anatasa (★), Platino (○)	93
Figura 43. Espectros de FTIR-Piridina de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce a los 150°C	94
Figura 44. Superficie del óxido y del Pt (A), Cambios en la densidad electrónica del óxido por la presencia del Au depositado en el Pt (B)	95

Figura 45. Perfiles de reducción (TPR-H ₂) de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	96
Figura 46. FTIR-CO de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	97
Figura 47. TEM-HR del catalizador bimetalico PtAu/TiO ₂ -Ce3%. a) área donde se realizó el análisis elemental. b) zona con Transformada de Fourier. c) distancias interplanares y d) análisis elemental (EDS).	98
Figura 48. OCVH del fenol en los catalizadores de PtAu (T = 160°C; PO ₂ = 10 bar)	100
Figura 49. Concentración del TOC normalizado en porcentaje (%) en función del tiempo para los catalizadores de PtAu en la OCVH del fenol	100
Figura 50. HPLC-MS en el catalizador monometálico de PtAu/TiO ₂ -Ce3%	102
Figura 51. Lecturas de pH después de la reacción de los catalizadores de PtAu	106
Figura 52. TPO antes y después de la reacción de la OCVH del fenol en los catalizadores de Pt y PtAu	108
Figura 53. FTIR de los catalizadores de Pt/TiO ₂ -Ce3% y PtAu/TiO ₂ -Ce3% después de la reacción de OCVH del fenol	109
Figura 54. FTIR-Piridina del catalizador de PtAu/TiO ₂ -Ce3% y del catalizador lavado (catalizador lav)	111
Figura 55. TPD-H ₂ de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ -Ce3% y del catalizador lavado	111
Figura 56. EDS del catalizador PtAu/TiO ₂ -Ce3%	113
Figura 57. EDS del catalizador PtAu/TiO ₂ -Ce3% Lavado	114
Figura 58. Comparación del TOC en los catalizadores de PtAu/TiO ₂ -Ce3% y del catalizador Lavado (PtAu/TiO ₂ -Ce3% Lav)	115

Índice de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Principales propiedades fisicoquímicas del fenol	11
Tabla 2. Soportes sintetizados de TiO ₂ y TiO ₂ -Ce	27
Tabla 3. Catalizadores sintetizados de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	28
Tabla 4. Catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	30
Tabla 5. Resultados de las áreas superficiales, volumen y diámetros de poros de lossoportes de TiO ₂ y TiO ₂ -Ce	55
Tabla 6. Tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer para los soportes de TiO ₂ -Ce	57
Tabla 7. Cuantificación de los sitios ácidos por FTIR-Piridina de los soportes deTiO ₂ y TiO ₂ -Ce a150°C	58
Tabla 8. Resultados de las áreas superficiales, volumen ydiámetro de poro de los catalizadores dePt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	62
Tabla 9. Contenido de Platino en los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	62
Tabla 10. Tamaño de los cristales de los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	64
Tabla 11. Cuantificación de sitios los ácidos porFTIR-Piridina de los catalizadores de Pt a 150°C	66
Tabla 12. Tamaño promedio de partícula del Pt de los catalizadores por TPD-H ₂	68
Tabla 13. Dispersión y tamaño promedio de partícula metálica obtenida por FTIR-CO en los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce	70
Tabla 14. Energía de enlace para Pt 4f _{7/2} , Ti 2p _{3/2} y Ce 3d _{5/2} . Abundancia relativa de las especies a partir de los datos de XPS para los catalizadores de Pt	71
Tabla 15. Tamaño promedio de partícula metálica de Pt por FTIR-CO, TPD-H ₂ y TEM.	76
Tabla 16. Actividad y selectividad de los catalizadores de Pt en la OCVH del fenol	79
Tabla 17. Número de carbonos intermediarios a los 180 min de reacción para los catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/TiO ₂ -Ce en la OCVH del fenol	82
Tabla 18. Resultados de áreas superficiales, volumen y diámetro de poro de los catalizadores de Pt/TiO ₂ -Ce3% y Au/TiO ₂ -Ce3%	88
Tabla 19. Resultados de las áreas superficiales y diámetro de poro de los catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	92
Tabla 20. Contenido teórico de Au en los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	92
Tabla 21. Contenido de Pt y Au en los catalizadores de PtAu determinados por ICP-OES	93

Tabla 22. FTIR-Piridina de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce a 150°C	95
Tabla 23. Dispersión de los catalizadores de Pt y PtAu por FTIR-CO	97
Tabla 24. Actividad y selectividad de los catalizadores de PtAu en la OCVH del fenol	104
Tabla 25. TPO antes y después de la reacción de los catalizadores de PtAu/TiO ₂ y PtAu/TiO ₂ -Ce	107
Tabla 26. Ciclos de regeneración de los catalizadores de Pt y PtAu	116

Tabla de abreviaturas

Abreviaturas	
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
OVH	Oxidación vía húmeda
OTVH	Oxidación térmica vía húmeda
OSVH	Oxidación supercrítica vía húmeda
OCVH	Oxidación catalítica vía húmeda
DRX	Difracción de rayos-X
ICP-OES	Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento de plasma inductivo
FTIR-Piridina	Infrarrojo por transformada de Fourier de piridina
FTIR-CO	Infrarrojo por transformada de Fourier de monóxido de carbono
TPR-H ₂	Reducción a temperatura programada de hidrógeno
TPD-H ₂	Desorción a temperatura programada de hidrógeno
TPO	Oxidación a temperatura programada
TEM-HR	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
TOC	Carbono orgánico total
HPLC-MS	Cromatografía de Líquidos de alta eficacia acoplado a un Espectrómetro de masas
OSC	Capacidad de almacenar oxígeno

RESUMEN

El fenol es un compuesto ampliamente utilizado en la industria, es un contaminante para las aguas residuales y es resistente a la biodegradación, tiene efectos tóxicos en la salud y en el medio ambiente. La oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH) es una técnica utilizada para oxidar totalmente a los contaminantes en fase acuosa que son difíciles de destruir por otros métodos de tratamiento o que son resistentes a la biodegradación. En este trabajo se sintetizaron catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce y bimetálicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce y se utilizaron en la OCVH del fenol. Para la síntesis de los soportes de TiO₂ y TiO₂-Ce con diferentes concentraciones de Ce en 1, 3, 5 y 10% en peso se utilizó el método sol-gel. Los soportes fueron impregnados con una solución de H₂Cl₆Pt .6H₂O para obtener un 2.5% en peso de Pt obteniendo catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce. Los catalizadores bimetálicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce se prepararon usando el método redox o de “recarga”, utilizando como precursor del Au el HAuCl₄. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas como : Fisorción de Nitrógeno por el método BET, ICP-OES, DRX, FTIR-piridina, Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), FTIR-CO, Reducción a temperatura programada de Hidrógeno (TPR-H₂), Oxidación a temperatura programada (TPO), Desorción a temperatura programada de Hidrógeno (TPD-H₂) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo (tipo batch) a 160°C y 10 bar de presión de O₂ con una concentración de fenol de 1000 ppm. Las muestras tomadas durante el curso de la reacción se analizaron por carbono orgánico total (TOC) y cromatografía en fase gaseosa (GC) para cuantificar tanto el fenol como los subproductos de la reacción. La reacción de OCVH no catalizada, alcanzó un valor de abatimiento de Carbono Orgánico Total (TOC) del 18%. Los resultados de las caracterizaciones de los soportes mostraron que las áreas superficiales de TiO₂-Ce aumentaron con el contenido de Ce. Por DRX de los soportes de TiO₂-Ce, se pudo corroborar que la adición de Ce disminuye el tamaño de los cristales del TiO₂ lo cual puede ser debido a que especies de Ce⁴⁺ coordinadas tengan acceso y sustituyan algunas especies de Ti⁴⁺. El soporte que obtuvo un mejor abatimiento en TOC fue el de TiO₂-Ce3% con un valor de 38%. Por XPS de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce se pudo

demostrar que una relación de $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{2+}$ (55% /45%) y $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (71%/29%) en el catalizador de $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Ce}3\%$ juega un rol importante para obtener la conversión más alta de fenol de 96%. Los catalizadores de $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Ce}3\%$ y el de $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Ce}5\%$ mostraron las conversiones más altas del fenol y los tamaños de partícula del Pt más pequeños, alrededor de 3.7 y 5.8 nm que influyeron en la alta actividad (96% y 92% respectivamente). El buen desempeño de estos catalizadores se relaciona con la adición de CeO_2 al TiO_2 que produce un aumento de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) en la superficie. Los resultados de los catalizadores bimetalicos mostraron que las áreas superficiales incrementaron con el aumento en el contenido de Ce. El catalizador bimetalico de $\text{PtAu}/\text{TiO}_2\text{-Ce}3\%$ obtuvo una oxidación total, debido al incremento de sitios ácidos Lewis. La actividad y selectividad a CO_2 presentaron un incremento en los catalizadores bimetalicos comparándolos con los monometalicos. Se asume que el Au se deposita en los planos de las partículas del Pt, llevando a una disminución de los sitios activos en esta superficie. De esta manera se inhibe el depósito de especies de carbono en la superficie de Pt y como resultado una disminución en la desactivación del catalizador.

Capítulo I: Introducción

En los trabajos realizados en el área de catálisis ambiental se ha mostrado un especial interés es la síntesis de materiales para la eliminación especialmente para compuesto refractarios como el fenol que no se pueden eliminar por métodos convencionales y son resistentes a la biodegradación. Sin embargo se sigue en la búsqueda de nuevos catalizadores con el propósito de bajar los elevados costos de operación y que no se generen compuestos dañinos a la salud. Sin embargo obtener un catalizador que proporcione una adecuada resistencia a la desactivación y lixiviación en efluentes industriales representa el reto principal para la tecnología de OCVH.

Por tal motivo en este proyecto se desarrollaron dos sistemas de catalizadores, los primeros fueron los monometálicos de Pt/TiO_2 y $\text{Pt/TiO}_2\text{-Ce}$ y el segundo sistema fueron los bimetálicos de PtAu/TiO_2 y $\text{PtAu/TiO}_2\text{-Ce}$ con diferentes concentraciones de Ce, los cuales se probaron en la reacción de oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) para la eliminación de fenol. La metodología y los resultados de este trabajo se detallan en los capítulos posteriores:

En el primer capítulo, se abordan los aspectos generales como son la contaminación en aguas residuales, las fuentes de contaminación por fenol, los tratamientos utilizados para eliminar los compuestos orgánicos volátiles, fundamentos de la reacción de OCVH, y las causas de la desactivación de los catalizadores en la reacción de oxidación.

En el segundo capítulo, aborda los trabajos que se han desarrollado para la eliminación del fenol aplicados a la OCVH, tipos de catalizadores que se han sintetizado, las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en estos estudios de la degradación.

Posteriormente en el tercer capítulo, se describen las metodologías utilizadas en la preparación de los soportes por sol-gel, la síntesis de los catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce por impregnación, y la síntesis de los catalizadores bimetálicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce por el método redox o de la recarga. Así como los fundamentos de las técnicas utilizadas en las caracterizaciones realizadas a cada uno de estos catalizadores.

En el cuarto capítulo, se presentan los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas a los soportes y catalizadores así como los resultados obtenidos en la OCVH del fenol. Los efectos de la adición del Ce y del Au en estos sistemas sintetizados.

Finalmente en el quinto capítulo se presentan las conclusiones generales a las cuales se llegó después de la realización de este trabajo.

1.1. Contaminación de aguas residuales

Hoy en día el uso doméstico y muchas industrias (petroquímica, farmacéutica, actividades de alimentos, etc.) producen efluentes líquidos que contienen contaminantes orgánicos refractarios y/o tóxicos por lo que estas deben ser tratadas antes de su descarga en el medio ambiente o en un proceso de reciclado. Además, la diversificación de las industrias, la producción en masa, la agricultura, la urbanización y el aumento de la población mundial son factores que contribuyen a un aumento en la cantidad de agua contaminada. Los países industrializados han establecido normas de calidad para limitar la contaminación.

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. En el 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1,170 km³/año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³/año. El sector productivo no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. De 70,000 a 10,000 sustancias químicas están actualmente en el mercado y cada año se incorporan 1,500 más. Esto plantea un reto considerable, ya que se debe hacer un seguimiento y controlar el uso de tales productos químicos[1].

El Tratado mundial sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes que entró en vigor en mayo de 2004, está diseñado para proteger la salud humana y el medio ambiente de los contaminantes orgánicos persistentes (COP), que son sustancias químicas que permanecen intactas en el ambiente durante largos periodos de tiempo, se dispersan ampliamente, se acumulan en el tejido adiposo de los organismos vivos y son tóxicos para los seres humanos, flora y fauna. Se ha demostrado que estas sustancias causan cáncer y dañan el sistema nervioso, reproductivo e inmunológico, además de causar defectos congénitos [2].

Los compuestos aromáticos como fenol, se encuentra entre los más prevalentes contaminantes orgánicos encontrados en las aguas residuales, debido a su amplio uso en la industria petroquímica, en la manufacturación de nylon y fibras sintéticas, las industrias de plaguicidas y productos farmacéuticos [3,4,5]. En el 2005 la producción global fue de 8.8 millones de toneladas y la demanda se incrementa 5% anual [5]. El fenol irrita la piel

provocando necrosis, daña los riñones, el hígado, los pulmones y al sistema vascular. La ingestión de 1.0 gramo de fenol es mortal para el hombre [6]. Sus derivados presentan una gran amenaza para el medio ambiente y debe prevenirse debido a la extrema toxicidad para la vida acuática, incluso a niveles de concentración del orden de 1.0 ppm, ya que le confieren un especial sabor desagradable y olor al agua [3,4]. Por lo que se requiere de métodos más factibles y eficientes en la transformación de este contaminante a productos que sean más biodegradables y no tóxicos.

1.2 Tratamientos utilizados para aguas contaminadas

Los procesos de oxidación avanzada (POA) posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

La eficacia de estos procesos se basa en que se generan radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los oxidantes más fuertes después del fluoruro, los cuales tienen como característica el no ser selectivos, siendo capaces de oxidar todo tipo de estructuras y enlaces químicos. Otra ventaja es que la producción de $\bullet\text{OH}$ por medio de POA puede ser muy diversa, adaptándose con cierta sencillez a los requerimientos de un tratamiento específico [7].

La desventaja de los POA es que suele ser un tratamiento caro frente a los tratamientos convencionales, por el uso de fuentes de radiación y/o de reactivos caros. Por ello es que debe estudiarse con detalle cuando es preciso aplicar un POA y no un tratamiento convencional. Existe sin embargo una ventaja de estos tratamientos respecto a muchos de los habituales hoy en día, como es que algunos POA precisan un aporte de energía que puede realizarse mediante radiación solar. Debido a esto la investigación cada vez se enfoca más en los que se puedan llevar a cabo por medio de la radiación solar, como son principalmente el proceso de Foto-fenton y la catálisis heterogénea con TiO_2 .

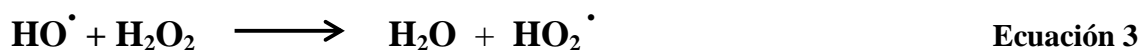
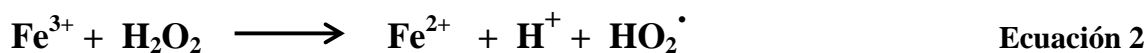
Las ventajas de los POA, frente a los tratamientos tradicionales se pueden resumir en:

- ✓ No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- ✓ Se puede obtener una mineralización completa del contaminante
- ✓ No se generan lodos que requieran un tratamiento posterior

- ✓ Son de mucha utilidad frente a contaminantes tóxicos y/o no biodegradables
- ✓ Funcionan en el tratamiento de contaminantes hasta muy bajas concentraciones ($\mu\text{g/L}$)

La eficiencia de la ozonización en destruir las bacterias, los virus y algunas algas justifica su principal aplicación en la desinfección del agua potable. Sin embargo, esta técnica también se puede utilizar en el tratamiento de agua industrial. El ozono es uno de los oxidantes más potentes, pero su inestabilidad requiere que se produzca in situ, lo que conduce a altos costos de operación. A pesar del gran número de publicaciones dedicado a este proceso no se ha establecido un mecanismo. La descomposición del ozono en la fase acuosa pasa por la formación de radicales HO^\bullet y acelerado en medio básico [8]. El ozono ataca fácilmente a sitios nucleófilos y enlaces insaturados, pero los más difíciles son los óxidos de enlaces simples, lo que conduce a la eliminación incompleta de los contaminantes en solución [9]. La eficiencia del proceso se puede aumentar mediante la adición de H_2O_2 , para la activación por medio de ultravioleta (UV) o por el uso de un catalizador.

Al igual que el ozono, el peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte que tiene, además, la ventaja de ser líquido, que evita los problemas de transferencia de fase. Los procesos que utilizan este agente oxidante se agrupan bajo el término oxidación por peróxido de hidrógeno. El proceso Fenton es conocido desde finales del siglo XIX. La reacción de oxidación procede de la manera descrita a continuación. Los grupos hidroxilo son producidos por reacción entre el H_2O_2 y los iones de Fe^{2+} (**Ecuación 1**). El peróxido de hidrógeno puede reaccionar con los iones Fe^{3+} (**Ecuación 2**) o los radicales HO^\bullet (**Ecuación 3**) así formado, lo que resulta en la producción de radicales hidroperóxido HO_2^\bullet , que, aunque altamente reactivo, tienen un potencial de oxidación menor que la de los radicales hidroxilo [10,11].



En materia de calidad del agua permiten una concentración de hierro disuelto muy reducida, lo que obliga a etapas de neutralización para la precipitación de las especies de hierro disueltas y su posterior separación en forma de lodos metálicos tras el proceso de fotooxidación. Por este motivo, se han iniciado nuevos sistemas Fenton basados en minimizar la concentración de hierro disuelta en el agua, sin afectar de forma crítica a la eficacia del proceso.

La fotocatalisis es un método que utiliza las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores, en presencia de oxígeno, este método es barato porque se realiza a temperatura y presión atmosférica. Varios catalizadores han sido probados pero el más prometedor sigue siendo TiO_2 ya que es estable, de bajo costo y eficiente. La absorción de radiación UV por el semiconductor conduce a la excitación de un electrón que pasa desde la banda de valencia a la banda de conducción del material. Formando así un par electrón-hueco (e^-h^+). En la aplicación de este método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical OH^\cdot dando lugar a la formación del radical OH^* , que posteriormente oxidará al contaminante[12]. Algunos sustratos adsorbidos pueden ser alternativamente oxidados directamente. Las dos desventajas principales de esta técnica son (i) la delicada separación del efluente tratado y dióxido de titanio, este último en polvo, tienden a aglomerarse durante ésta operación, y (ii) el pequeño solapamiento entre espectro solar y el espectro de absorción de TiO_2 , lo que limita la eficacia del método. Entre los diversos métodos de oxidación químicos, los procesos de oxidación vía húmeda (OVH) aparecen como técnicas para el tratamiento de aguas residuales con un alto contenido de componentes tóxicos y poco biodegradables. Conocida desde el principio del siglo pasado, desde entonces han encontrado la aplicación en la descontaminación de los lodos de aguas residuales, residuos de destilería, así como una amplia variedad de efluentes de industrias, tales como papel, textiles, alimentos y medicina [13].

Los procesos OVH se pueden dividir en tres categorías: La oxidación térmica vía húmeda (OTVH) Oxidación supercrítica vía húmeda (OSVH) y la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH). En todos los casos, los contaminantes orgánicos se degradan por un mecanismo de radicales de acuerdo con el oxígeno molecular disuelto en la fase acuosa.

Oxidación Térmica vía húmeda (OTVH) es la oxidación de un contaminante en fase acuosa en presencia de aire o de oxígeno molecular. Las altas temperaturas (125 - 450°C) aceleran las velocidades de reacción y altas presiones (5-200 bar), facilitan el oxígeno disuelto en el medio [13,14]. La aplicación de altas presiones contribuye también para mantener el agua en forma líquida, en el que se promueve la transferencia de calor.

Oxidación supercrítica vía húmeda (OSVH) constituye una extensión de la OTVH que se distingue por la presencia de agua bajo forma crítica ($T > 374.2^{\circ}\text{C}$ y $P > 221$ bar) [13]. Este proceso puede degradar algunos contaminantes oxidables a más de 99,99% de uno a 10 minutos. Este desempeño se debe, en primer lugar, a una activación térmica importante, y en segundo lugar, la miscibilidad completa de los compuestos orgánicos y el oxígeno en agua supercrítica. Sin embargo, el entorno extremadamente corrosivo y la precipitación de sales responsable de contaminar el reactor durante la reacción, requiere el uso de arreglos apropiados de aleaciones especiales [14].

1.3 Oxidación catalítica vía húmeda (OCVH)

Los orígenes de OVH se pueden remontar al Proceso Strehlenert tecnología utilizada en madera patentada en 1911 y a la de sulfuro de zinc proceso de oxidación de la hidrometalurgia patentado en 1927. El desarrollo de la mayoría de las investigaciones de OVH se produjo en el Estados Unidos hace unos 50 años, como resultado se vio en la construcción de varias plantas grandes utilizando OVH para el tratamiento de residuos municipales y aguas residuales de lodos por la Compañía Zimpro a principios de 1960. La oxidación vía húmeda (Wet Air Oxidation), es un tratamiento establecido para la eliminación de contaminantes orgánicos, y algunos inorgánicos, de aguas procedentes de procesos industriales y aguas residuales con DQO entre 20 y 200 g/L (Figura 1). Se trata de la oxidación de sustancias disueltas o en suspensión en fase acuosa utilizando una fuente de oxígeno, a altas presiones (50-200 bar) y temperaturas (125-450°C). Las temperaturas elevadas son convenientes para asegurar una oxidación rápida y un alto grado de mineralización, mientras que las elevadas presiones permiten llevar a cabo la reacción en fase líquida y aumentar la solubilidad del oxígeno en el agua. La reacción se lleva a cabo por radicales libres.

El grado de oxidación obtenido en el efluente depende de la temperatura, la presión parcial del oxígeno, el tiempo de residencia y la reactividad de los contaminantes específicos. Si los contaminantes orgánicos no son mineralizados por completo a CO_2 , son parcialmente degradados a compuestos oxigenados de bajo peso molecular. Sin embargo, su principal inconveniente es su alto costo, que resulta directamente de las severas condiciones de operación. La oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) fue considerado a fin de moderar estas condiciones[15].

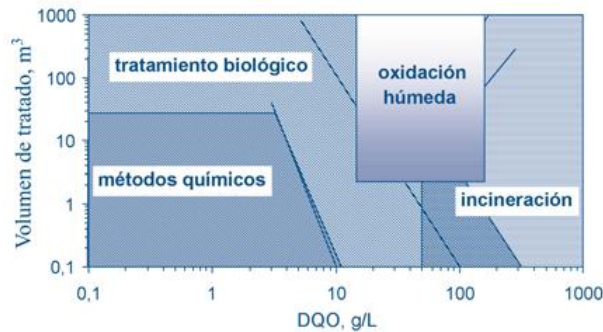


Figura 1. Tratamientos aplicados de acuerdo al grado de contaminación

La incorporación de un catalizador al proceso de oxidación húmeda CWAO (Catalytic Wet Air Oxidation), aumenta la eficacia del proceso teniendo conversiones más altas con biodegradabilidad del efluente, minimiza las emisiones, permite trabajar en condiciones de operación más suaves de presión y temperatura. Típicamente se pueden bajar las presiones por debajo 20 bar y 200°C la temperatura, lo que resulta en una disminución de tanto el capital como los costos de operación del proceso y también permite operar con un tiempo de residencia corto.

Actualmente en el campo de la investigación de la OCVH todavía se necesita hacer frente a lo siguiente: sintetizar catalizadores que no dañen al medio ambiente y también a la optimización de la actividad del catalizador, con una alta estabilidad[16,17].

1.3.1 Catalizadores homogéneos

Numerosos catalizadores homogéneos y heterogéneos han sido probados. Las sales solubles metálicas utilizadas en catalizadores homogéneos por lo general son muy eficientes ya que están en contacto directo con los reactivos pero estas especies metálicas necesitan ser

precipitas y separadas del efluente tratado, el cual aumenta tanto la duración y el coste del proceso y restringe las aplicaciones comerciales de tales catalizadores. Por el contrario, los catalizadores heterogéneos pueden ser fácilmente recuperados del medio acuoso [18].

1.3.2 Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos se pueden dividir en tres categorías:

- a) muchos metales de transición (Co, Cr , Cu, Fe , Mn , Ti, V , Zn etc.) se han probado como catalizadores, ya sea solo como soporte o como óxidos simples o mixtos. Estos catalizadores no son muy selectivos y rápidamente se desactivan por lixiviación o por la formación de una sobrecapa de compuestos de carbono sobre su superficie.
- b) catalizadores basados en carbono son resistentes a la acidez, condiciones que se encuentran en OCVH. Además, son activos incluso en la ausencia de especies metálicas depositadas.
- c) catalizadores basados en metales nobles son clásicamente soportados en γ -Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, SiO₂ o carbón activado. El contenido de metal varía típicamente de 0,1 a 5,0 % en peso. Aunque son mucho más caros que los óxidos de metales de transición, pero son más estables, más activos y hacen que la degradación de los compuestos intermedios refractarios sea más fácil [19].

Los catalizadores soportados a base de metales como son Paladio, Platino, Rutenio, Iridio y Rodio han demostrado ser eficientes para la eliminación de compuestos contaminantes orgánicos por oxidación vía húmeda ya que son estables en medio acuoso, es decir permanecen en el soporte y no son lavados por el efluente como es el caso del cobre [20,22]. Los soportes utilizados comúnmente son γ -Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, CeO₂ y carbón, utilizados por separado o en combinación con buenos resultados y con una carga entre 0.1-5% en peso del metal noble [20,21,22]. Los estudios hasta el momento muestran que los mejores soportes son el óxido de cerio y el óxido de titanio[22].

1.3.2.1 Desactivación de catalizadores

Las cinco causas principales para la desactivación del catalizador heterogéneo son:

- Sinterización del transporte o fase activa
- Lixiviación de especies activas

- Formación en la superficie de depósitos carbonosos
- Envenenamiento del sitio catalítico por especies fuertemente adsorbido
- Superoxidación

Por lo general, el envenenamiento está relacionado con la presencia de un halógeno, compuestos que contienen azufre o fósforo. Muy poca información se puede encontrar con respecto a este método de desactivación en OCVH.

La lixiviación de los componentes activos de un catalizador heterogéneo es la razón principal para la desactivación en fase líquida.

La **lixiviación** del metal causada por la exposición del catalizador a ácidos calientes en medios acuosos. Las condiciones acidas son difíciles de evitar, ya que los intermediarios finales de oxidación, independientemente del contaminante orgánico original, son ácidos de cadena corta, como oxálico, acético o fórmico. La formación de intermediarios de oxidación que formen complejos con los metales del catalizador también favorece la lixiviación de los mismos.

La segunda de las principales causas de la desactivación de catalizadores sólidos OCVH después de la lixiviación, es la formación de **depósitos de compuestos de carbono** ya que restringe el acceso de los reactivos a los sitios activos. La formación de este depósito se lleva a cabo paralelamente a la mineralización de los contaminantes orgánicos y se produce principalmente en la presencia de compuestos aromáticos tales como fenol, que tienden a polimerizar[19].

Superoxidación se debe a un recubrimiento demasiado grande de la superficie catalítica por el oxígeno adsorbido y puede ser perjudicial para la actividad. En la medida de la adsorción se convierte en una transferencia electrónica limitada del catalizador y esto hace más difícil la adsorción de la molécula. Este fenómeno, que es muy probable que ocurra en las condiciones de OCVH por las altas presiones de oxígeno usado, depende principalmente de la naturaleza, la estructura y la textura del catalizador. Así, los metales con alto potencial redox, tales como platino, paladio y oro, son menos propensos a este tipo de desactivación [23]. Pequeñas partículas (<2 nm) se desactivan más fácilmente debido a su mayor afinidad con el oxígeno.

La **sinterización** es una pérdida de superficie activa con un aumento del tamaño de las partículas de metal en el soporte. Es la consecuencia de un aumento de la movilidad átomos

o partículas por las condiciones de temperatura. El aumento del tamaño de partícula puede ser seguido por Difracción de Rayos (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), quimisorción de hidrógeno o CO.

1.4 Fenol: Propiedades fisicoquímicas, Fuentes de contaminación y Toxicología

El fenol es una sustancia importante en la química industrial. Este compuesto aromático fue por primera vez aislado del alquitrán de hulla en 1834 por el químico alemán Runge. A temperatura ambiente y presión atmosférica, tiene la forma de un sólido cristalino blanco. Algunas de sus propiedades fisicoquímicas están agrupadas en la **Tabla 1**. Es la materia prima en la síntesis de una amplia variedad de materiales (nylon, resinas, colorantes, pesticidas, medicamentos, etc.) y se utiliza en diversos procesos de fabricación (lacas, adhesivos, endurecedores, disolventes para pinturas, etc.)[24]. Produce hasta 6 millones de toneladas por año de consumo en todo el mundo, llegó a casi 2 millones de toneladas anuales en la Comunidad Europea [25].

Tabla 1. Principales propiedades fisicoquímicas del fenol

Propiedades	
Fórmula empírica	C₆H₆O
Masa molar (g/mol)	94.11
T_{Fusión} (°C)	40.9
T_{Ebullición} (°C)	181.8
Solubilidad en agua (g/L)	9.3
pKa	9.89
Límite de explosividad en aire (% vol)	1.7-8.6
Punto de inflamación (°C)	79
Punto de ignición (°C)	715

Fenol es un gas incoloro, cristalino, sustancia de olor característico, soluble en agua y disolventes orgánicos. El fenol fue uno de los primeros compuestos inscrito en la lista de contaminantes prioritario en los EE.UU. Agencia de Protección Ambiental (EPA de los EE.UU.). El fenol es sintetizado a escala industrial por extracción a partir de carbón alquitrán medida que se forma por transformación de altas cantidades de cumeno presente en las plantas que se utilizaron para la producción de alquitrán. El fenol también se obtiene en una reacción entre clorobenceno e hidróxido de sodio, la oxidación de tolueno y síntesis a partir de benceno y propileno.

El fenol se considera que es muy tóxico para los seres humanos a través de la exposición oral, produciendo anorexia, pérdida progresiva de peso, diarrea, vértigo, salivación, una coloración oscura de la orina y la sangre y efectos hepáticos se han reportado en forma crónica (a largo plazo) en los seres humanos expuestos. Daña los riñones, el hígado, los músculos y los ojos. El daño a la piel es causada por su coagulación relativa a la reacción de fenol con aminoácidos contenidos en la queratina de la epidermis y colágeno en la piel interior. En una dosis de 1 g de fenol puede ser letal para un hombre adulto. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha clasificado al fenol como Grupo D, no clasificable como carcinógeno humano[26]. Es imposible tratar biológicamente un efluente con más de 70 mg/L de fenol. En general este valores más alto en la mayoría de los vertidos industriales [13].

1.5 Reacción de oxidación del fenol

Durante la reacción de oxidación del fenol se consideran diversos parámetros que influyen en la cinética y son necesarios para la selección de los catalizadores y las condiciones de operación más adecuadas. Los primeros estudios de fenol fueron realizados por Devlin y Harris estudian la oxidación no catalizada de fenol en solución acuosa con el oxígeno molecular [27]. Muchas sustancias fueron identificadas como intermediarias de la reacción. Según en esta reacción no catalizada, el fenol es degradado por reacciones de oxidación, descarboxilación, deshidratación y reorganización. Entre los primeros intermediarios encontrados fueron: hidroquinona, catecol y benzoquinona. Algunos productos intermedios de bajo peso molecular son resistentes a la oxidación y acumularse en el medio.

Duprez et al [28] propuso un esquema simplificado para la oxidación húmeda de fenol utilizando un catalizador de Pt (1% en peso)/CeO₂, las condiciones de operación fueron a 170°C y 20 bar de oxígeno en un autoclave. Alcanzando una selectividad de 90% de CO₂, el principal intermediario se encontró el ácido acético. En la **Figura 2** se presenta la oxidación del fenol comenzando con la hidroxilación de la molécula como subproductos dando hidroquinona y catecol y luego la reacción tiene dos caminos de reacción que conducen a la formación de ácido maleico. Este ácido se oxida a CO₂ a través de ácido oxálico y ácido fórmico en un lado, y por el otro lado es a través del ácido malónico que da ácido acético.

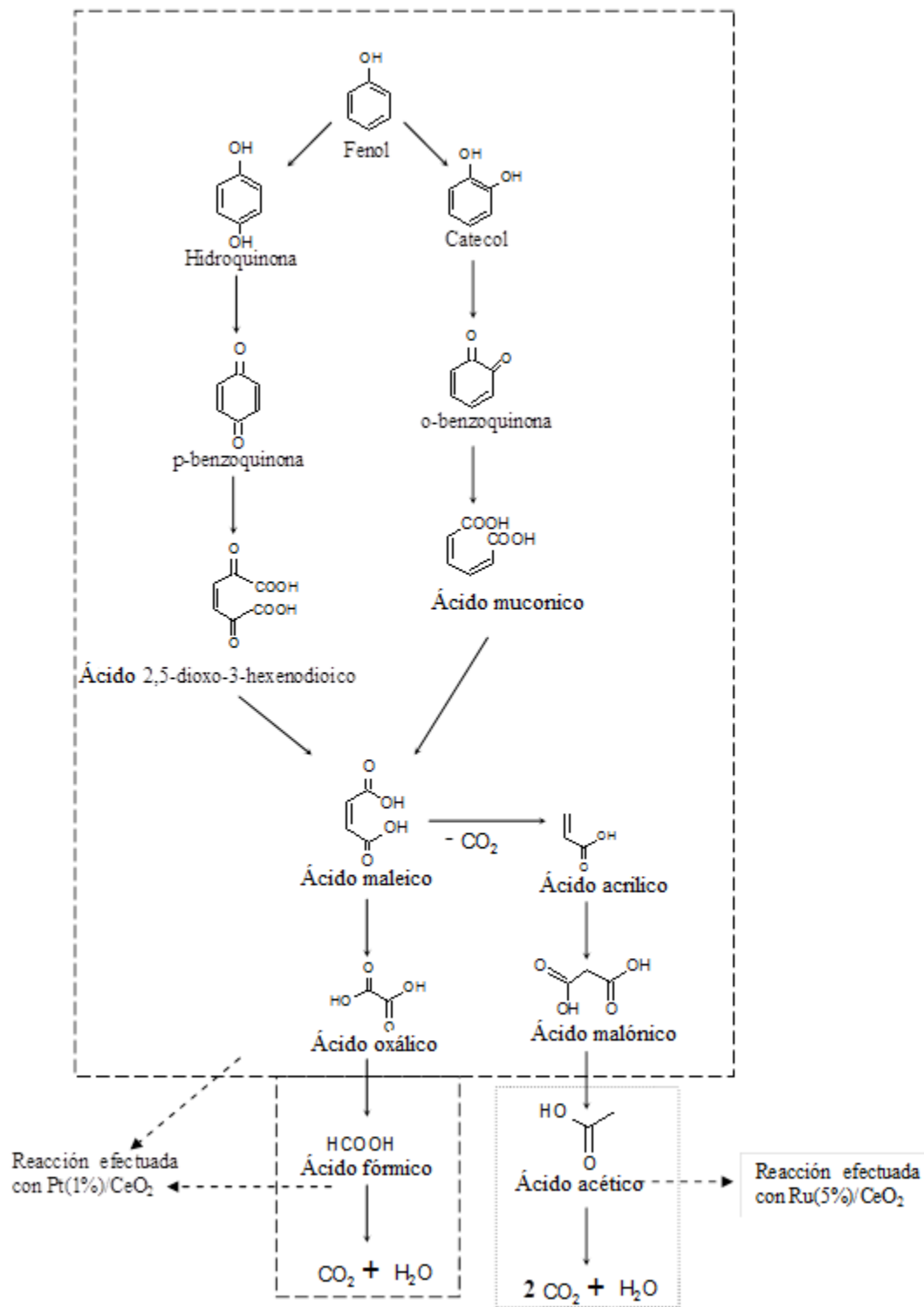


Figura 2. Esquema de reacción propuesto por Duprez et al. de la oxidación catalítica vía húmeda del fenol y ácido acético con Pt/CeO₂ y Ru/CeO₂.

Por su parte, Ohta et al. (1908)[29] han estudiado la reacción oxidante de fenol utilizando dos tipos de reactores y un catalizador comercial $\text{CuO (10\%)/Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-0803T}$. El primer reactor por lotes con agitación. El segundo reactor se agita por una hélice con dos bastidores horizontales a la izquierda y derecha de la hélice que permiten la ubicación del catalizador. Las condiciones de funcionamiento fueron a 144°C y 10.5 bar de oxígeno y 121°C a 12.5 bar respectivamente. Fueron utilizadas dos concentraciones de fenol, 47.8 mmol/L para el primer reactor y 5 mmol/L para el segundo reactor. Observaron que en la reacción de oxidación del fenol la conversión fue del 90% después de una hora de reacción en el primer reactor y 100% después de 160 minutos en la segunda. También observaron una caída del valor de pH durante el período de reacción. Entre los principales productos intermediarios de reacción se encuentran la hidroquinona y catecol, que desaparecen después de algún tiempo. El ácido maleico y el ácido oxálico, se les atribuye la caída de pH también presentes durante toda la reacción. El esquema de reacción propuesta se muestra en la **Figura 3**.

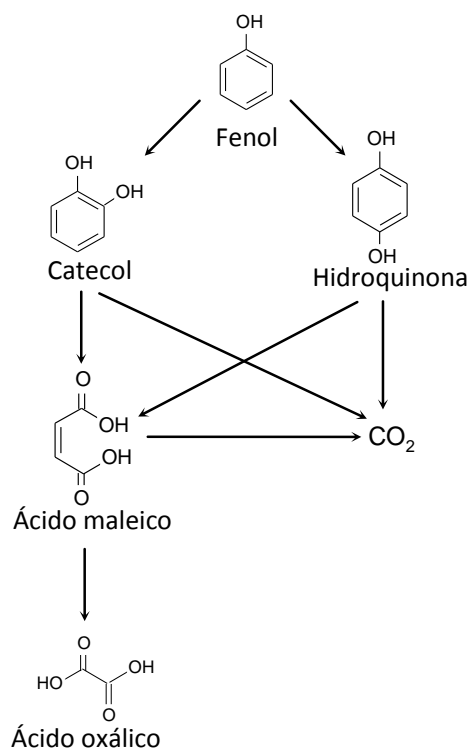


Figura 3. Esquema de la reacción propuesta por Ohta et al. utilizando un catalizador comercial de $\text{CuO (10\%)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Capítulo II: Antecedentes y Objetivos

2.1 Estudios basados en la oxidación catalítica vía húmeda

Varios catalizadores heterogéneos incluyendo óxidos metálicos, óxidos mixtos y metales nobles, han sido preparados y estudiados en OCVH de compuestos modelo y aguas residuales reales para encontrar nuevos materiales catalíticos con alta actividad y estabilidad.

Los primeros estudios sobre oxidación catalítica vía húmeda datan a mediados de los años setenta, puesto que las variantes catalíticas de la oxidación húmeda son posteriores al proceso en ausencia de catalizador. Sadana y Katzer (1974) [30], estudiaron la oxidación de fenol con varios catalizadores: CuO y MnO₂ soportados sobre γ -alúmina, y una combinación de CuO y Cu₂O sin soportar, empleando oxígeno como agente oxidante. Fueron de los primeros en hablar de la existencia de un período de inducción seguido de una etapa de degradación rápida. A si también, los primeros estudios realizados en OCVH en compuestos refractarios fue hecho por S. Imamura et al.(1986) [31], los cuales desarrollaron un catalizador a base de MnO₂-CeO₂demostraron una actividad notable en compuestos refractario a 200°C y a una presión de 10 bar de O₂. Más tarde, Pintar y Levec (1994) [32] usaron como catalizador una mezcla de óxidos de CoO, ZnO y CuO soportados sobre un cemento poroso para la degradación de fenol. Detectaron bencenodiolos como principales compuestos intermedios además de ácido maleico y CO₂, no se observó la presencia de acético ni de otros ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, pero aparecen las quinonas. S. Imamura (1999) [33] realizó un análisis comparativo entre la oxidación húmeda convencional y catalítica de diversos compuestos

orgánicos, donde concluye que en general se obtienen mejores resultados con la variante catalítica. C. Miró et al. (1999) [34], analizó las condiciones óptimas de funcionamiento de un catalizador a base de óxido de cobre, trabajando en un reactor de goteo, empleando aire como oxidante y jugando con el valor del pH del medio. Cuando se usa γ -alúmina como soporte, se observan altas conversiones iniciales para el fenol (del 80%) que se mantienen durante aproximadamente 48 h, pero al cabo de ese tiempo la conversión cae rápidamente hasta estabilizarse entre el 10 y 40%. Sin embargo, cuando el soporte empleado es SiO_2 , se observa una disminución rápida y continua de la actividad del catalizador. Dado que los óxidos metálicos se disuelven con facilidad en medio ácido, la relación del pH ácido con la lixiviación del óxido de cobre y la consiguiente pérdida de actividad del catalizador, que es más acentuada con el soporte de SiO_2 debido a sus características ácidas. Además, la progresiva acidificación del medio por la formación de ácidos carboxílicos durante el transcurso de la reacción favorece una continua lixiviación de catalizador con la consecuente pérdida de actividad.

Catalizadores que contienen Mn y Ce también mostraron ser muy activos por H. Chen et al. (2001) [35], mostraron que la alta actividad de estos catalizadores de Mn-Ce-O probablemente es debido a: (i) una mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno, (ii) incrementa la movilidad de oxígeno en la superficie del catalizador, y (iii) favorece una superficie rica en electrones, que puede ser muy importante en la activación del oxígeno adsorbido.

Catalizadores basados en metales nobles son clásicamente soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , y carbón con menos de 5% de metal de carga, aunque son mucho más caros que los óxidos de metales de transición. En particular, hacen que la degradación de los compuestos intermediarios refractarios sea mucho más fácil. Entre los metales nobles estudiados con frecuencia son Ir, Pd, Pt, Rh, Ru. El platino, rutenio y paladio revelan ser los más eficientes. Su actividad en gran medida depende del soporte y de la síntesis del catalizador. Pueden conducir a una conversión total de los contaminantes y alcanzar tasas de mineralización del 85-98%.

Entre los óxidos metálicos, los catalizadores basados en Cu generalmente exhiben altas actividades y por tanto son ampliamente utilizados en el proceso de OCVH. Kim y Ihmet al. (2007) [36] estudió la OCVH de fenol con metales de transición (Cu, Ni, Co, Fe, y Mn)

catalizadores de óxido soportados en γ -Al₂O₃. El CuOx/ γ -Al₂O₃ mostró la mayor actividad catalítica debido a su máxima capacidad de reducción de superficie. La carga óptima de cobre de 7% en peso, bajo las condiciones de reacción aplicadas fueron (150°C y 5.05MPa de aire) y los estados oxidación de cobre en la CuOx / γ -Al₂O₃ se confirmaron con los resultados de TPR, DRX, y XANES experimentos como variables con carga de cobre: iones aislados de Cu²⁺ para 1% en peso, Cu²⁺ altamente disperso en clúster para 5% en peso y 7% en peso, y CuO mayor de 10-25% en peso.

A. Pintar et al. (2008) [37] demostraron la eliminación completa de fenol en catalizadores de Ru/TiO₂, sin la formación depósitos de carbono a temperaturas superiores a 210°C y 10 bar de presión con oxígeno. E. Castillejos-López et al. (2009)[38] estudiaron la OCVH de fenol más de 2% en peso en catalizadores de Ru en tres soportes diferentes, ZrO₂, grafito, y carbón activado (CA). El CA como soporte mejoro la conversión del fenol y la mineralización debido a la alta capacidad de adsorción del CA. Además, el uso de RuCl₃ como precursor de rutenio aumento la actividad catalítica y selectividad hacia la formación CO₂, probablemente debido a los iones cloruros residuales que impiden la sobreoxidación de partículas de rutenio.

La adición del óxido de cerio a los catalizadores conduce frecuentemente al aumento de la actividad. También parece que hay una relación entre la presencia de este compuesto y la formación de depósito de compuestos de carbono, durante la reacción de oxidación de ciertos compuestos aromáticos tales como fenol. De hecho, S. K. Kim et al. (2005) [39]encontraron que la adición de óxido de cerio con óxidos de metal de transición soportado en γ -Al₂O₃ hubo un aumento de la cantidad de especies adsorbidas. Por su parte, S. Hamoudi et al. (1999) [40], observaron que en el caso de catalizadores de tipo MnO₂-CeO₂, las especies poliméricas se depositaron preferentemente sobre los átomos de cerio.

J. Barbier et al. (2005) [41] demostraron el orden de la actividad de CeO₂ soportado metales nobles para la OCVH de fenol como sigue: Ru/CeO₂> Pd/CeO₂> Pt/CeO₂. En el catalizador de Ru/CeO₂, la conversión casi completa de fenol se logró después de 3 h de reacción en 160°C y 20 bar de oxígeno. A pesar de las tasas iniciales más altas de conversión del fenol, el catalizador Pd/CeO₂ fue repentinamente desactivado por la deposición de coque después de 1 h de reacción. El catalizador de Ru/CeO₂ se vio menos afectada por los depósitos de compuestos de carbono y en consecuencia mostraron mayor

conversión de fenol. J. B. Wang et al. (2008) [42], mostraron que al introducir ZrO_2 en la red del CeO_2 aumenta la resistencia mecánica, área superficial, y capacidad de adsorción de los catalizadores de Ru con el 2% en peso Ru/ ZrO_2 - CeO_2 , la conversión y el TOC del fenol aproximadamente fueron del 100% y 96% respectivamente, en un reactor continuo en 100 horas a $140^\circ C$ y 4MPa con flujo de aire. Massa et al. (2008) [43] investigaron el efecto de los métodos de preparación para la OCVH como son: impregnación, coimpregnación y la coprecipitación, con 1% de Ru y 5% CeO_2 soportados en $\gamma-Al_2O_3$ para la OCVH de fenol. Los catalizadores preparados por el método impregnación fue el más efectivo y por lo tanto mostraron más del 90% de selectividad a CO_2 incluso con una baja conversión de fenol en $140^\circ C$ y 7 bar de O_2 . Sin embargo, los catalizadores se desactivaron por depósitos de carbono sobre los sitios activos y en la formación de la fase bohemita sobre el soporte.

La OCVH de fenol con el catalizador de Pt sobre diferentes soportes: grafito, TiO_2 , Al_2O_3 , y CA fue investigado por Z. P. G. Masende et al. (2005) [44]. El catalizador de Pt soportado con grafito fue el más eficaz y estable para la OCVH de fenol. La desactivación debido a la sobreoxidación fue gradual para Pt/grafito con una dispersión del 5.3% del metal en comparación con Pt/ TiO_2 , Pt/ Al_2O_3 y Pt/CA que tienen mucho más alta dispersión de metal que el Pt/grafito.

Los catalizadores a base de carbono tienen la considerable ventaja de ser resistente a condiciones ácidas encontradas en OCVH. Además, son activos incluso en ausencia de especies metálicas. El más estudiado de estos es el catalizador a base de carbono activado, es muy prometedor debido a sus altas propiedades de adsorción. Por desgracia, las condiciones oxidantes de OVHC pueden degradar los soportes de carbono hasta la combustión D. Duprez et al. (1996)[45].

S. K. Kim y Ihm (2002) [46] investigaron el efecto de los precursores de Pt y Ce Además de la actividad de Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ en la OCVH de fenol. Los catalizadores de Pt desde el precursor aniónico (H_2PtCl_6) mostraron una actividad mucho mayor que los del precursor catiónico [Pt (NH_3) $_4Cl_2$] debido a una mejor dispersión del metal. La adición de Ce disminuyó la actividad de Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ de H_2PtCl_6 debido a la reducción del área superficial de Pt, mientras que mejoró la actividad de los catalizadores de Pt (NH_3) $_4Cl_2$ debido a la reducción del área superficial por las interacciones entre Pt y Ce. S. Nousir et al. (2008) [47] mostraron que la introducción de Zr en la red de CeO_2 aumenta significativamente la

movilidad de los átomos de oxígeno, especialmente en presencia de Pt, confirmada por las mediciones en la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC). Aunque los catalizadores de $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.90, 0.75$ y 0.50) mostraron menor conversión de fenol y TOC que los de CeO_2 , el catalizador de $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ exhibió el valor más alto de mineralización del 57% después de 3 horas de reacción a 160°C y 2MPa de O_2 en un reactor discontinuo. En el caso de catalizadores soportados de CeO_2 cuanto menor es el área superficial, mayor son los valores de mineralización. F. Arena et al. (2012)[2] estudiaron la actividad y estabilidad de los catalizadores basado en Pt/CeO_2 y Mn-CeO_x en la OCVH de fenol empleando un reactor batch a 150°C y a 0.9MPa en el cual el catalizador de Mn-CeO_x se obtuvo un 80% de degradación en TOC comparado con el de Pt/CeO_2 que obtuvo una desactivación más rápida.

A. Cervantes et al.(2013)[79] mostraron que los catalizadores de Rh/TiO_2 y $\text{Rh/TiO}_2\text{-CeO}_2$ en la oxidación catalítica vía húmeda del metil ter-butyl éter que la presencia de óxido de cerio inhibe el depósito de carbono sobre el catalizador. El incremento en la concentración de Ce en los catalizadores se obtuvo el menor depósito de carbono en la superficie Rh.

La eficacia de estos sistemas catalíticos con Ce se deriva propiedades de transferencia y almacenamiento de oxígeno del óxido de cerio, es esencial para un buen rendimiento en la oxidación. Se han desarrollado catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, siendo éstos últimos los que han acaparado la atención en la actualidad. Sin embargo obtener un catalizador que proporcione una adecuada resistencia a la desactivación y lixiviación en efluentes industriales representa el reto principal para la tecnología de OCVH[16,20].

El desarrollo de nuevos catalizadores durante las dos últimas décadas ha introducido más ambientalmente aceptable en procesos de producción. Los catalizadores sólidos industriales juegan un papel importante en la fabricación de productos químicos actualmente son distribuidos entre los sectores industriales. Empresas japonesas desarrollaron tecnologías OCVH en catalizadores heterogéneos basados en metales preciosos depositados sobre titania o zirconia titania-óxidos. De los procesos industriales que involucran catalizadores OCVH metales nobles estan Kurita (2000) utiliza un catalizador de Pt soportado. Osaka Gas, utiliza un catalizador compuesto de una mezcla de una base metales preciosos soportados sobre titania o zirconia-titania [48].

2.2 Justificación

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible, debido a esto se han desarrollado una serie de métodos alternativos denominados avanzados, para la eliminación de compuestos orgánicos especialmente tóxicos. En las últimas décadas se ha comprobado que el empleo de catalizadores sólidos mejora las conversiones obtenidas en la oxidación húmeda, por lo que se han diseñado procedimientos de oxidación catalítica en condiciones más suaves de presión y temperatura. Estos procesos están siendo objeto de numerosos estudios y es previsible su próxima aplicación industrial.

Los catalizadores soportados a base de metales como son el Paladio, Platino, Rutenio, Iridio y Rodio (elementos del grupo VIII) [21,22], han demostrado ser eficientes para la eliminación de compuestos contaminantes orgánicos por oxidación vía húmeda ya que son estables en medio acuoso, es decir permanecen en el soporte y no son lavados por el efluente como es el caso del cobre. Los soportes utilizados comúnmente son la alúmina (Al_2O_3), la zirconia (ZrO_2), el óxido de titanio (TiO_2) el óxido de cerio (CeO_2) y el carbón. Los estudios realizados hasta el momento muestran que los mejores soportes son el óxido de cerio y el óxido de titanio. La desactivación en la reacción de OCVH es debido a la lixiviación del metal noble, así también la formación de compuestos de carbono adsorbidos que limitan el acceso de los reactivos a los sitios activos.

Obtener un catalizador que proporcione una adecuada resistencia a la desactivación y lixiviación en efluentes industriales y que se obtenga una remoción completa representa el reto principal para la tecnología de OCVH

Por lo cual en este trabajo se propone utilizar como soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ haciendo variar el porcentaje de Ce entre 1-10% en peso. Los catalizadores serán impregnados al 2.5% en peso de Pt, así también la adición de Au como segundo metal para aumentar la actividad y estabilidad catalítica del catalizador para ser probados en la OCVH del fenol.

2.3 Hipótesis

Se espera que en los soportes de óxidos de titanio la incorporación de CeO₂, incremente la capacidad de almacenamiento de oxígeno y al agregar Pt provoque cambios en los estados de oxidación del metal y se favorezca la reacción de óxido-reducción para la eliminación de fenol en fase acuosa. La adición de Au como segundo metal en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce, debido a las interacciones Pt-Au aumente la actividad, selectividad y estabilidad de estos materiales.

2.4 Objetivo general y Objetivos específicos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂-Ce y bimetálicos de PtAu/TiO₂-Ce con diferentes contenidos de Ce para estudiar el efecto del Ce y la adición de Pt y Au, en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol.

Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar y caracterizar catalizadores soportados en TiO₂ modificados con diferentes contenidos de Ce al 1, 3, 5 y 10%, impregnados con Pt al 2.5%, en peso.
- ✓ Estudiar el efecto del Ce y del Pt en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol.
- ✓ Preparar y caracterizar catalizadores por el método redox o “método de recarga” de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce a partir de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce.
- ✓ Estudiar el efecto de la adición del Au en los catalizadores bimetálicos de PtAu, en la reacción de oxidación vía húmeda del fenol.

Capítulo III: Parte experimental

La parte experimental de este trabajo consistió en la preparación de los soportes por el método sol-gel llevándolos a calcinación. Posteriormente se sintetizaron catalizadores monometálicos en donde la especie metálica fueron depositada por impregnación, las muestras fueron calcinadas y reducidas con un tratamiento térmico con aire e hidrógeno. A estos catalizadores monometálicos se les depositó un segundo metal por el método redox o de “recarga” (catalizadores bimetálicos). Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas y probados en la reacción de oxidación catalítica vía húmeda del fenol y después de la reacción se les realizaron ciclos de reacción-reactivación para conocer su estabilidad.

3.1 Preparación de los soportes TiO_2 y TiO_2 -Ce; Método sol-gel

El método sol-gel, consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis del alcóxido, alcohol y agua (solución homogénea) llamada sol, que es una solución coloidal. El “sol” es una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida, y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70°C, se forma un polvo que se utiliza principalmente para obtener óxidos coloidales, materiales cerámicos que sirven como soportes o como catalizadores heterogéneos.

Los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$, se prepararon por el método sol-gel que se describe a continuación: El soporte de TiO_2 se preparó utilizando butóxido de titanioIV (Aldrich, 97 %) como precursor de Ti, agua y alcohol (t-butanol), y unas gotas de NH_4OH como se describe a continuación. En un matraz de vidrio de tres bocas se colocó agua y el alcohol (t-butanol). En otro matraz de separación se colocó butóxido de titanio y alcohol (t-butanol). Se adaptó un sistema con reflujo colocando los matraces como se observa en la **Figura 4**. Se ajustó el pH a 7 con 5 gotas de NH_4OH en agitación continua durante 24 horas el matraz de tres bocas a temperatura constante de 70°C . Por goteo lento se dejó caer la solución que contenía el butóxido de Ti (matraz de separación). La relación molar usada para iniciar las etapas de hidrólisis y condensación de alcóxido-agua fue de 1:16 y la relación de alcóxido-butanol fue 1:8. Los soportes se sometieron a un proceso de evaporación de alcohol/agua mediante el uso de un rotavapor hasta sequedad y colocándolos en una estufa a 120°C durante 12 h.

El proceso para preparar los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ fue el mismo que el TiO_2 pero en éste caso, la sal de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureza 99 %) fue utilizado como precursor del CeO_2 , con la cantidad necesaria de sal para obtener el porcentaje de 1, 3, 5 y 10 %, la cual fue diluida con t-butanol y agua destilada. Finalmente todas las muestras se calcinaron con aire a 500°C con una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 4 horas (ver **Figura 4**). Obteniendo los materiales de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ que serán utilizados como soportes.

Existen trabajos reportados donde prepararon el TiO_2 con diferentes contenidos de CeO_2 para distintos sistemas catalíticos, sin embargo en los trabajos reportados [57,58] para los contenidos de 1 hasta 20% de contenido de CeO_2 en los cuales han reportado que el de 20% no se han tenido buenos resultados en la degradación de contaminantes orgánicos. Sobre esta base se decidió sintetizar los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ con los contenidos de 1, 3, 5 y 10% de CeO_2 para los catalizadores de Pt/ $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ los cuales fueron probados en la degradación catalítica vía húmeda del fenol. El sistema adaptado para la síntesis de los soportes se puede ver **Figura 5**. Los soportes fueron identificados como se reportan en la **Tabla 2**.

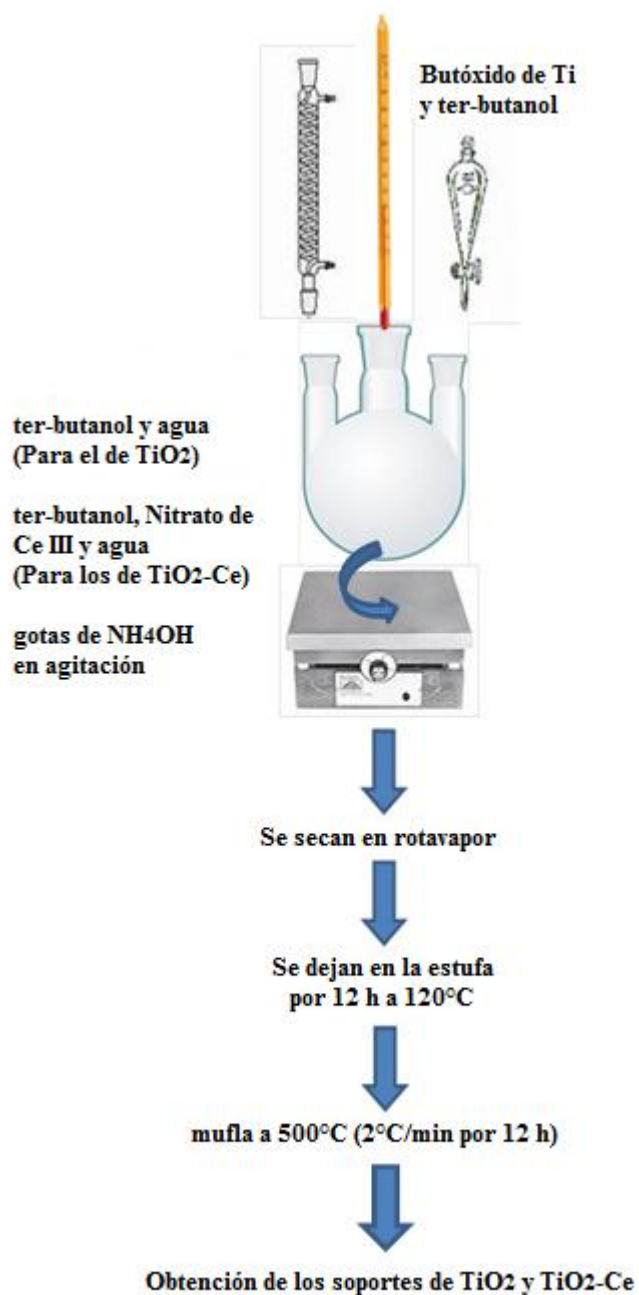


Figura 4. Metodología sol-gel para la preparación de los soportes de TiO_2 y TiO_2Ce



Figura 5. Sistema para la preparación de los soportes de TiO_2 y TiO_2Ce

Tabla 2. Soportes sintetizados de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

Descripción	Identificación
Titanio	TiO_2
Titanio con Ce al 1% en peso	$\text{TiO}_2\text{-Ce1\%}$
Titanio con Ce al 3% en peso	$\text{TiO}_2\text{-Ce3\%}$
Titanio con Ce al 5% en peso	$\text{TiO}_2\text{-Ce5\%}$
Titanio con Ce al 10% en peso	$\text{TiO}_2\text{-Ce10\%}$

3.2 Preparación de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce; Método de Impregnación

Para la preparación de los catalizadores se utilizó el método de impregnación húmeda del soporte previamente sintetizado, la sal utilizada como precursora del Pt fue H₂Cl₆Pt .6H₂O, con un porcentaje de Pt de 2.5 % en peso. Posteriormente la solución y el soporte, se agitaron por 2 horas. Se eliminó el solvente y después el catalizador se secó en la estufa a 120°C. Los catalizadores sintetizados se calcinaron en flujo de aire y se redujeron en atmósfera de H₂ (3.6 L/h). Ambos tratamientos se realizaron a una velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta 500°C manteniéndolo por 4 h. En la **Tabla 3** se reporta como se identificaron los catalizadores.

Tabla 3. Catalizadores sintetizados de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

Descripción	Identificación
TiO ₂ con 2.5% en peso de platino	Pt/TiO ₂
TiO ₂ -Ce1% con 2.5% en peso de platino	Pt/TiO ₂ -Ce1%
TiO ₂ -Ce3% con 2.5% en peso de platino	Pt/TiO ₂ -Ce3%
TiO ₂ -Ce5% con 2.5% en peso de platino	Pt/TiO ₂ -Ce5%
TiO ₂ -Ce10% con 2.5% en peso de platino	Pt/TiO ₂ -Ce10%

3.3. Preparación del catalizador de Au/TiO₂Ce: Método de Impregnación

El catalizador monometálico de Au/TiO₂-Ce se sintetizó por el método de impregnación considerando la misma cantidad de número de moles de Pt que de Au utilizando como sal precursora el HAuCl₄. Así el porcentaje de Au fue de 2.5% en peso. A partir del soporte más activo que fue el de TiO₂-Ce3% reportado en el apartado 4.2, se preparó el catalizador monometálico de Au, el cual se identificó como Au/TiO₂-Ce3%, para poder comparar los catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂-Ce y el de Au/TiO₂-Ce. La técnica de impregnación ya fue descrita en la preparación de los monometálicos de Pt/TiO₂-Ce.

3.4. Preparación de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce: Método redox o de “recarga”

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Au, se prepararon a partir de los catalizadores mono metálicos de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce utilizando como sal precursora H₂AuCl₄ del Au por el método de recarga, mediante la incorporación de iones de AuCl₄⁻, sobre una superficie de Pt con una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre las partículas de Pt como especie reductora, de acuerdo con la reacción general (**Ecuación 4**):



Los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce fueron colocados en el sistema para el método de la recarga en el reactor ver **Figura 6** número 2. Los fundamentos de esta técnica se encuentran en el **Anexo B**. Se hizo pasar hidrógeno y se incrementó la temperatura a 300°C manteniendo la temperatura durante una hora para reducir las partículas de Pt (número 8). Posteriormente la muestra se enfrió a temperatura ambiente, y se hizo pasar nitrógeno para eliminar el exceso de hidrógeno número 8. Después se adicionó la solución de H₂AuCl₄ a un pH de 1.0 (usando HCl) esto es para favorecer las especies de AuCl₄⁻, mezclándose esta solución con el catalizador en el sistema (número 5). Después de la reacción redox se dejaron durante 30 minutos bajo agitación constante con flujo de N₂. El sólido se filtró, se lavó y se secó a 120°C por 12 horas, finalmente fueron reducidos a 300°C con un flujo de H₂ y con una velocidad de calentamiento de 2°C por min durante 1 hora. La cantidad de Au depositado fue equivalente a una monocapa de hidrógeno [59]. Los cálculos de la cantidad de Au se realizaron empleando los resultados de la quimisorción de hidrógeno. Estos catalizadores se identificaron como se reportan en la **Tabla 4**.

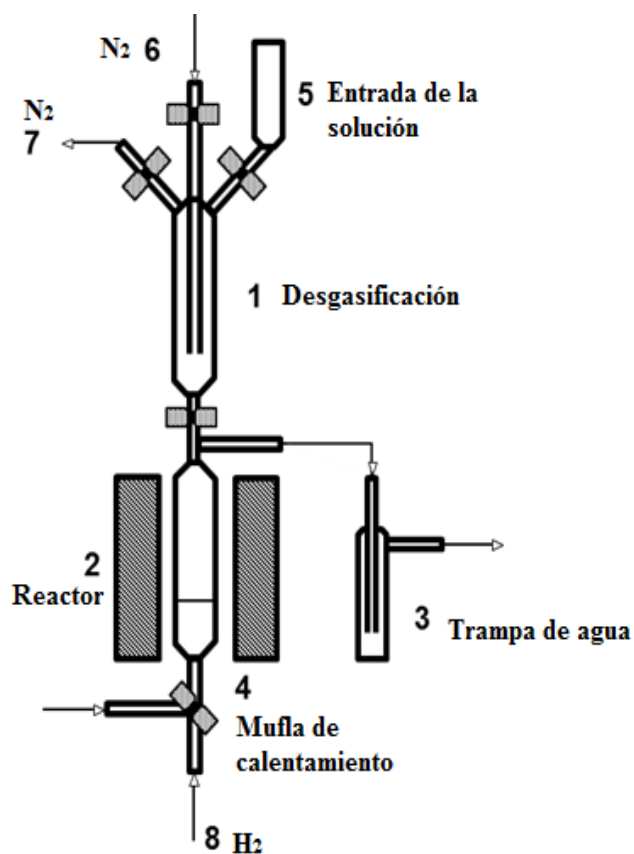


Figura 6. Sistema para la síntesis de catalizadores por el método redox o de “recarga”

Tabla 4. Catalizadores bimetálicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

Descripción	Identificación
Pt/TiO ₂ con 0.040% en peso de oro	PtAu/TiO ₂
Pt/TiO ₂ -Ce1% con 0.021% en peso de oro	PtAu/TiO ₂ -Ce1%
Pt/TiO ₂ -Ce3% con 0.025% en peso de oro	PtAu/TiO ₂ -Ce3%
Pt/TiO ₂ -Ce5% con 0.015% en peso de oro	PtAu/TiO ₂ -Ce5%
Pt/TiO ₂ -Ce10% con 0.023% en peso de oro	PtAu/TiO ₂ -Ce10%

3.5. Técnicas de Caracterización

3.5.1 Fisorción de Nitrógeno: Área superficial, volumen y diámetro de poro

El principal método para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores porosos como son: área superficial, volumen y diámetro de poro es a través de la adsorción de una especie molecular como el nitrógeno, sobre la superficie a determinar. La medida del área superficial total de una muestra requiere de una adsorción física no selectiva. El tipo de isoterma depende de la porosidad del sólido y el valor relativo del calor de adsorción y el calor de licuefacción de la molécula adsorbida.

El método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Telleres el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La ecuación BET puede describirse en la **Ecuación 5** [5,52].

$$\frac{P}{n(P_0-P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

n : cantidad de gas adsorbida en equilibrio con una presión P .

n_m : cantidad de gas adsorbida por una monocapa.

P_0 : presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción.

C : constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma.

Esta ecuación permite obtener una relación lineal entre $p/n (P_0-P)$ y P/P_0 . La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método de BET está restringido a valores de P/P_0 entre 0.05-0.30.

A pesar de tal diversidad la mayoría de las isotermas, son el resultado de una adsorción física, estas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAQ (**Figura 7**).

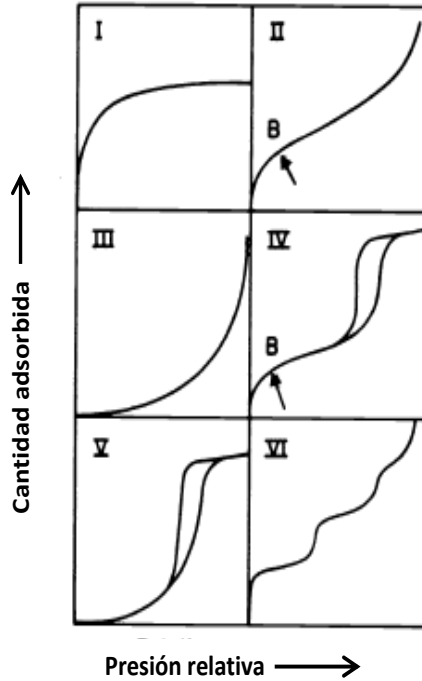


Figura 7. Tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAQ

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un planode saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la unión de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección casi lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la monocapa y empieza la formación de las *multicapas*. La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una monocapa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma

de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Sin embargo, la mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAQ (**Figura 8**). Los tipos de histéresis H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer. La H1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce a una meseta pronunciada. Las tipos H3 y H4 no presentan una meseta a presiones altas, por lo que a veces es difícil de determinar la rama de desorción. Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gel) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son

las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos[52].

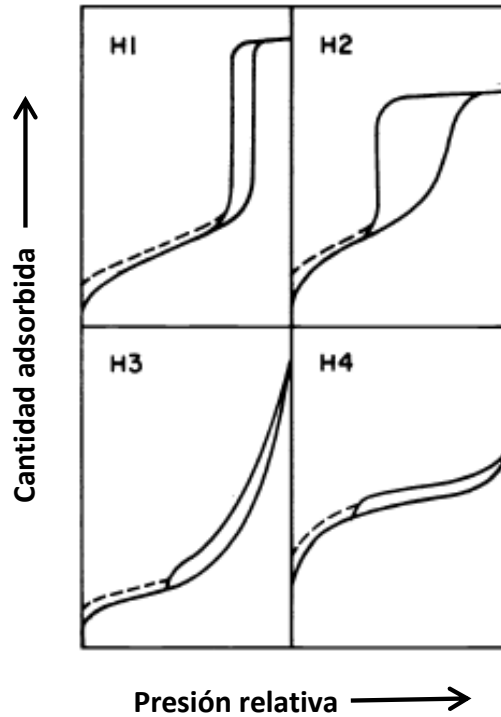


Figura 8. Tipos de lazos de histéresis

A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones para derivar esta ecuación, el área BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

El volumen total de poros se calcula a partir del análisis de las isothermas de adsorción-desorción, determinando el volumen de un gas adsorbido a su presión de saturación, es decir, a presiones lo suficientemente altas para que todos los poros se encuentren llenos de gas condensado. Dicho gas es, generalmente, nitrógeno, por ser el que conduce a resultados más satisfactorios. En catalizadores con una alta superficie específica, la cantidad de gas adsorbido en el exterior de las partículas es insignificante, comparado con el volumen condensado en el interior de los poros y, por tanto, existe una equivalencia entre el volumen total de adsorbato adsorbido y el volumen de poros.

La distribución del tamaño de poro se calculó utilizando la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de N₂, aplicando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), suponiendo un modelo de poro cilíndrico [52].

El área superficial BET fue medida en un equipo de adsorción de nitrógeno en un Micromeritics Tristar II. El procedimiento consistió en introducir una cantidad de la muestra en un reactor donde se desgasificó a 350°C durante 2 horas. Posteriormente la muestra en el reactor se enfrió hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido. En seguida se introduce nitrógeno en fase gas y el consumo de nitrógeno es monitoreado con ayuda de un detector. Los datos de las áreas superficiales se obtienen de las isotermas de adsorción del nitrógeno.

3.5.2. Análisis químico elemental: Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento de plasma inductivo (ICP-OES)

Esta técnica es utilizada, por su alta sensibilidad; para cuantificar los contenidos de los metales con concentraciones muy bajas.

El fundamento de esta técnica consiste en excitar los átomos presentes en el material mediante un plasma de argón que se encuentra a 10000 K. Al volver a su estado fundamental, el átomo emite una radiación de longitud de onda característica y proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra.

Actualmente las fuentes de plasma se han convertido en las más ampliamente utilizadas para el análisis de elementos metálicos. Existen tres fuentes de plasma: el plasma de argón de acoplamiento inductivo (ICP), plasma de argón de corriente continua (DCP), plasma de argón inducido por microondas (MIP).

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es el más utilizado por sus ventajas:

- ✓ Menor interferencia entre elementos, que es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas.
- ✓ Se obtienen menos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en las mismas condiciones de excitación.
- ✓ Registra simultáneamente espectros para varios elementos.

- ✓ Permite la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios (compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica)
- ✓ Permite la determinación de no metales como Cl, Br, I, Y S.
- ✓ Tienen generalmente unos intervalos lineales de concentraciones que abarca varias decenas de órdenes de magnitud, a diferencia de los métodos de absorción.

El ICP necesita estrictamente que las muestras a analizar estén en disolución, por lo cual se somete a las muestras a digestión ácida antes de proceder a su atomización.

La inyección de la muestra es introducida dentro de la antorcha mediante un flujo de argón de 0.3 a 1.5 ml/min a través del flujo central de cuarzo ver **Figura 9**. Los dispositivos más utilizados para la inyección de la muestra son los nebulizadores. La muestra se nebuliza mediante un flujo cruzado con una corriente de argón y las gotas resultantes se introducen dentro del plasma. La atomización es un punto importante en la determinación de la concentración metálica, la temperatura es un factor determinante la **Figura 10** muestra la temperatura en varias zonas. En el momento en que los átomos de las muestras alcanzan el punto de observación habrán permanecido unos dos minutos a temperatura comprendida entre 6000 y 8000 K. En consecuencia, la atomización es más completa y hay menos problemas de interferencias químicas o inexistentes, posiblemente la gran concentración de electrones provenientes de la ionización de argón mantienen la concentración de electrones provenientes de la ionización de argón, conservando la concentración más o menos constante de electrones en el plasma [53].

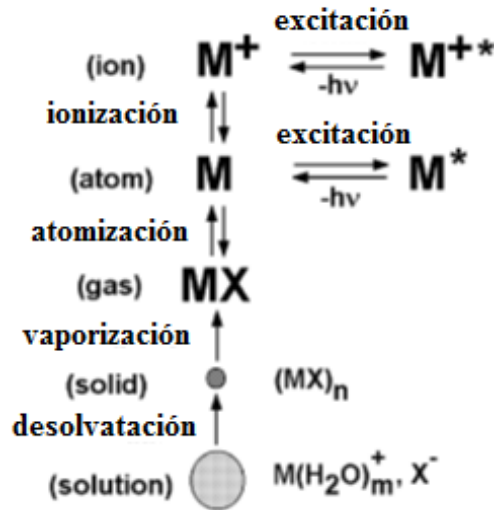


Figura 9. Proceso de la muestra cuando se introduce en el plasma por ICP

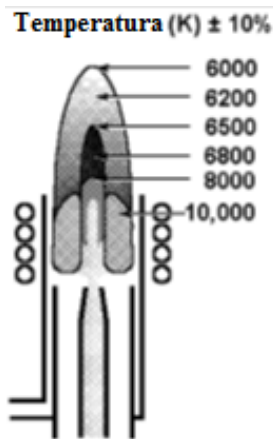


Figura 10. Temperatura en varias zonas de la antorcha

Para la cuantificación del contenido metálico se realizaron utilizando un equipo Perkin-Elmer DV 4200.

Para la preparación de la muestra se pesaron 50 mg del catalizador se colocó en un vaso de teflón, se añadieron 3 ml. de HF y 6 ml de una mezcla de solución ácida (4 ml de HNO_3 y 2 ml de HCl). Las mezclas se colocaron en un baño de ultrasonido termostatzado a $75^\circ C$ durante 1 hora. Después de la digestión, se filtraron las soluciones y se aforaron en matraces de 50 ml con agua bidestilada.

Se preparan soluciones estándares con concentraciones conocidas de los elementos a cuantificar para realizar curvas de calibración. Es decir, la cantidad del elemento que se encuentra en la muestra, se puede lograr usando la intensidad de emisión frente a la concentración de las curvas de calibración. Las soluciones estándares con concentraciones conocidas de los elementos de interés, se introducen en el ICP y la intensidad de la emisión característica para cada elemento se mide.

La muestra se introduce para la disociación de los átomos (o ionización). Una vez que los átomos o iones están en sus estados excitados, puede decaer a estados de menor energía. La intensidad de la luz emitida en longitudes de onda específicas se mide y se utiliza para determinar las concentraciones de los elementos de interés.

3.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

El estudio de la estructura de un sólido se lleva a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, la cual permite determinar ciertos parámetros como la cristalinidad, composición de las fases cristalinas y el tamaño de las partículas metálicas, a partir de los patrones de difracción originados por la desviación de los rayos X que producen los electrones de un átomo en un cristal.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal con un determinado ángulo, una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, nuevamente, solo una porción es reflejada

Figura 11. El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando se dan simultáneamente las siguientes dos condiciones, se tiene como resultado la difracción del haz incidente:

- La distancia entre las capas de átomos debe ser coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente.
- Los centros que provocan las reflexiones deben estar uniformemente distribuidos.

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

Ecuación 6

donde:

θ : ángulo de incidencia

n : número entero

λ : longitud de onda de la radiación.

d : distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva. En este trabajo, los análisis de DRX se realizaron con el fin de identificar las diferentes fases presentes en los catalizadores y determinar el tamaño de cristal.

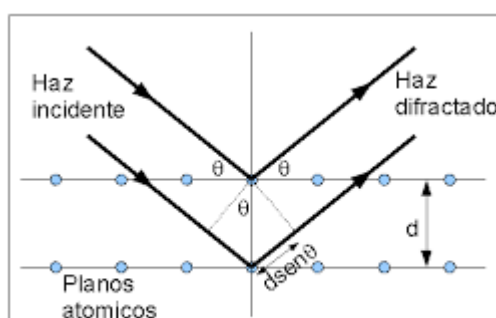


Figura 11. Condición de difracción de Bragg

Los patrones de **difracción de rayos X (DRX)** de las diferentes fases en los catalizadores, fueron identificados en un equipo SIEMENS-D500 adaptado con un monocromador de grafito de haz secundario con radiación de $\text{Cu } k_{\alpha}$ ($\lambda_{k\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$), con una velocidad de barrido de $2^{\circ}/\text{min}$ [54]. Las determinaciones se realizaron con referencia a las tarjetas 21-1272 y 04-0593 que corresponden al óxido de titanio (TiO_2) y al óxido de cerio (CeO_2), según archivo JCPDS. El tamaño del cristal, se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer(**Ecuación 7**).

$$d = \frac{K \lambda_{k\alpha}}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde d es el tamaño del cristal en \AA , λ es la longitud de onda de la radiación del equipo de DRX ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), K es la constante de Scherrer que toma un valor medio de 0.9,

β es la anchura del pico a media altura (FWHM) después de hacer la corrección apropiada con la línea base y θ es el ángulo de difracción.

3.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de piridina (FTIR-Piridina)

La quimisorción de moléculas se usa como prueba para determinar las propiedades de las superficies de óxidos metálicos. La determinación del tipo de sitios ácidos se obtuvo mediante Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida, la información que proporciona son las propiedades ácido base, la presencia y naturaleza de los sitios ácidos Brönsted y Lewis. La acidez en la superficie de un catalizador juega un papel importante en el logro de varias transformaciones orgánicas, la determinación de la acidez Brönsted y acidez Lewis en el sólido se hace por medio de la adsorción de un compuesto que adquiere comportamiento anfótero es decir, ácido o base según el medio en el que se encuentre, por lo general se utiliza la piridina para determinar acidez total. Los sitios Brönsted se encuentran en los números de onda: 1,540, y 1,635 cm^{-1} , y los sitios Lewis absorben cerca de 1,445, 1,490, y 1,610 a 1,625 cm^{-1} [55]. La concentración de sitios ácidos de Lewis por unidad de peso de la muestra ($Q_H = \text{mol/g}$) se ha calculado utilizando la **Ecuación 8**[56].

$$Q_H = \frac{A_i R^2}{W \epsilon} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde A_i es el área de la banda a 1445 cm^{-1} calculado a partir de los espectros de la muestra antes y después del tratamiento de la piridina después de la corrección de la línea de base, R (cm) es el radio de la pastilla de la muestra, W es el peso de la muestra seca y ϵ es el coeficiente de extinción. El valor de ϵ se toma como 2,22 cm/mol de la referencia para Lewis para la banda de absorción en 1445 cm^{-1} [56].

El análisis de **FTIR de piridina** se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet modelo 170 SX con transformada de Fourier.

La muestra pulverizada se coloca en un porta muestra de acero inoxidable, aplicando presión para obtener pastillas auto-soportadas, las cuales son colocadas en una celda de vidrio con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con un termopar tipo K para medir la

temperatura. Posteriormente, se le da un pre-tratamiento en vacío (1×10^{-6} torr) a una temperatura de 400°C . En seguida, la adsorción de la piridina se llevó a cabo en la celda a 25°C . Finalmente, la piridina se desorbe con vacío a una temperatura de 400°C en intervalos de 100°C .

3.5.5 Espectroscopia de Infrarroja por Transformada de Fourier de CO (FTIR-CO)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica utilizada ampliamente que permite estudiar las especies adsorbidas y la forma en que éstas son quimisorbidas en la superficie de un catalizador. El espectro infrarrojo de moléculas sonda, tales como CO y NO, proporcionan información sobre los sitios de adsorción presentes en el catalizador. La adsorción del monóxido de carbono sobre metales puede estudiarse mediante la Espectroscopia de IR[62,63].

A partir de la deconvolución de los espectros FTIR de adsorción de CO fue obtenido la dispersión de metal, que se define como:

$D(\%) = N(\text{CO})_{\text{surf}} / N(\text{Pt})_{\text{total}} \times 100$, y aplicando la ley de Lambert-Beer, se calculó el número total de moléculas de CO adsorbido en la superficie por la **Ecuación 9**:

$$N(\text{CO})_{\text{sup}} = A_i S^2 / W \xi \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde:

A_i = absorbancia integrada de las bandas totales obtenidos de los espectros de IR

S = área de la pastilla

W = peso de la pastilla de la muestra

ξ = coeficiente de extinción molar de CO adsorbido para Pt es de $3.08 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{mol}$ [56].

Esta técnica se realizó en un espectrofotómetro **FTIR** de infrarrojo Nicolet modelo 170 SX con transformada de Fourier con una presión de **CO** de 20 torr.

Para la identificación de las interacciones entre las especies del Pt presentes, las muestras fueron auto-soportadas y colocadas en una celda de vidrio pirex con ventanas de CaF_2 donde fueron activadas a 400°C en vacío (10^{-6} mmHg). La adición de CO se llevó a cabo a 200°C para posteriormente bajar a temperatura ambiente en atmósfera de CO.

3.5.6 Reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂)

Permite la identificación de las diferentes especies presentes en la muestra a través de la facilidad con la cual estas pueden ser reducidas. En este tipo de ensayos, una corriente de gas inerte se mezcla con una pequeña concentración del gas reductor (usualmente H₂) la cual atraviesa la muestra. La concentración del agente reductor es monitoreada en el efluente del reactor y graficada como una función de la temperatura de la muestra. La práctica usual es someter a la muestra a una rampa lineal y creciente de temperatura, comenzando a temperatura ambiente y con una velocidad de 10°C/min. El monitoreo del consumo de H₂ a la salida del reactor se realiza empleando un detector de conductividad térmica.

La reducción es un paso inevitable en la preparación de catalizadores metálicos: la reducción de un óxido metálico MO_x por H₂ se describe en la **Ecuación 10**:



Al igual que en todas las reacciones, la importancia de la reducción procederá cuando el cambio de la Energía libre de Gibbs, ΔG , tiene un valor negativo.

La **Ecuación 11** muestra como ΔG depende de la presión y de la temperatura:

$$\Delta G = \Delta G^0 + nRT \ln [P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}] \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

ΔG = Es el cambio de energía libre de Gibbs para la reducción

ΔG^0 = Igual pero bajo condiciones estándares

n = Coeficiente estequiométrico

R = Constante del gas ideal

T = Temperatura

P = Presión parcial

La reducción a temperatura programada se llevó a cabo en un equipo CHEMBET-3000 equipado con un Detector de Conductividad Térmica (TCD).

La medición consiste en someter una muestra de 0.1g, a la cual se le dio un pre-tratamiento térmico con nitrógeno durante una hora a 400°C. Después se enfría a temperatura ambiente, bajo estas condiciones se pasa una corriente de gas reductor (5% H₂ en 95% N₂) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min de 25 hasta 400°C y una velocidad de flujo de 10mL/min. La cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción se determina a partir del área bajo la curva del perfil de reducción. De acuerdo con S. Besselmann et. al (2001) [57] y M. Boaro et. al (2003) [58].

3.5.7 Desorción a temperatura programada (TPD-H₂)

El TPD es un método que consiste en colocar una muestra en una celda y dar un pre-tratamiento para eliminar cualquier especie activa adsorbidas en la superficie. Después un gas seleccionado (H₂, CO y CO₂) se quimisorbe en el sitio activo hasta lograr la saturación, todas las moléculas remanentes adsorbidas son expulsadas con un gas inerte. La temperatura se incrementa a una velocidad controlada mientras que un flujo constante de gas inerte se mantiene a lo largo de la muestra. El gas inerte y las moléculas desorbidas son monitoreados por un detector de conductividad térmica (TCD). La señal del TCD es proporcional a la cantidad de moléculas desorbidas como energía térmica. Cantidades específicas desorbidas a temperaturas proporcionan información sobre el número, la fuerza y heterogeneidad de los sitios de adsorción. El análisis de datos por lo general se representa como la cantidad desorbida frente a la temperatura.

Este método se basa en elevar la temperatura para favorecer la desorción de la molécula previamente adsorbida. La temperatura a la que la molécula desorbe se correlaciona con la resistencia de la unión. Con la **Ecuación 12**, se puede calcular la dispersión con el número total de átomos de la superficie que viene dada por la molécula sonda quisorbida [59,60]:

$$\textit{Dispersión} (\%) = \frac{\textit{Número de átomos de H en la superficie}}{\textit{Número de átomos totales de Pt}} \times 100 \quad \textit{Ecuación 12}$$

El equipo utilizado en los perfiles de desorción a temperatura programada (TPD), fue en un QUEMBET-3000 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) se utilizó 0.1g de catalizador, el análisis se realizaron en dos etapas. En la primera se reducen los precursores catalíticos utilizando 5% H₂/95% N₂ con una velocidad de calentamiento de

10°C/min de 25 hasta 400°C y una velocidad de flujo de 10mL/min. Terminando este tratamiento se deja enfriar con la mezcla reductora. Una vez a temperatura ambiente se hace pasar un gas inerte (N₂) para remover el exceso y a la vez funcione como gas acarreador en la siguiente etapa. En la segunda etapa se incrementa la temperatura a una velocidad de flujo fue de 10 mL/min y la rampa de calentamiento de 10°C/min para que se lleve a cabo la desorción. Con los perfiles obtenidos se calcularon la dispersión y tamaño de partícula metálica.

3.5.8 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

El TPO se utilizó para cuantificar los depósitos de compuestos de carbono presentes en los catalizadores después de la actividad catalítica, esto se realizó con las mediciones de consumo de oxígeno.

La muestra se calienta con una mezcla de gases 5% O₂/95%He, suministrado como flujo constante de 10mL/min constante. La cantidad de oxígeno consumido durante la reacción está relacionada con la cantidad de especies en la superficie [61].

Para la obtención de los perfiles de **TPO**, se llevó a cabo en un equipo de CHEMBET-3000 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) utilizando 0.15 g de catalizador, con flujo de una mezcla de 5%O₂/95% He de 10 mL/min con una velocidad de calentamiento de 10°C /min, registrando lo espectros de temperatura de 25 hasta 500°C.

3.5.9 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica permite examinar la naturaleza química y la energía de enlace de los átomos a través del análisis de los picos de fotoemisión de los electrones. Debido a que el camino libre medio inelástico de los fotoelectrones está en el rango de 0.5- 5nm, esta técnica provee información de las primeras capas superficiales del sólido. Como análisis cualitativo brinda información acerca de los elementos presentes en la muestra y su respectivo estado de oxidación pero además permite un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de los picos es función del número de átomos presentes en la superficie de la muestra[64].

Esta técnica consiste en irradiación con rayos X una muestra con determinada energía y ser capaz de emitir un fotoelectrón. El principio de la espectroscopia electrónica de rayos X está dado por la **Ecuación 13**:

$$h\nu = E_b + E_k \quad \text{Ecuación 13}$$

donde:

$h\nu$: es la energía del fotón incidente

E_b : es la energía de enlace del electrón (energía de fotoionización)

E_k : es la energía cinética (medida en el espectrómetro) de los electrones que escapan de los átomos del sólido.

En general, se calculan las cantidades relativas de los distintos elementos en la superficie de acuerdo a la **Ecuación 14**:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\sigma_a \lambda_a S_a}{\sigma_b \lambda_b S_b} \quad \text{Ecuación 14}$$

Dónde:

σ : es la sección de fotoionización, que indica la eficiencia de la fotoionización y depende del elemento analizado, de los rayos X incidentes y del orbital atómico. Los valores que han sido calculados principalmente por Scofield, se encuentran tabulados.

λ : es el camino libre medio de los electrones (calculados por Penn y tabulados)

S : es una función instrumental que depende del espectrómetro y que se calcula a través de una relación que provee cada equipo.

El análisis de **XPS**, se realizó en un equipo Kratos con Espectrómetro de fotoelectrones con eje ULTRA de rayos X con un analizador de energía de electrón semiesférica de 165 mm. La radiación incidente se produjo a partir de los rayos X de Al monocromáticos (1486.6 eV) a 225 W (15 kV, 15 mA). El estudio (extendido) se tomó con un analizador a un pase de energía de 160 eV y multiplex (angosto) con escaneos de alta resolución con pase de energía de 20 eV. El escaneo se llevó a cabo con energía de enlace gama 1200-0 eV con pasos de 1,0 eV y tiempo de permanencia de 100 ms. Las exploraciones de alta resolución se realizaron con 0,05 eV y 250 ms tiempo de permanencia. La presión base en el cámara de análisis fue de $1,0 \times 10^{-9}$ Torr y durante el análisis de la muestra fue de $1,0 \times 10^{-8}$ Torr. Las concentraciones atómicas fueron calculadas utilizando el software Casa XPS con línea de base.

3.5.10 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR)

La técnica de TEM es utilizada para determinar el tamaño de las partículas metálicas y la coexistencia de metales en los materiales.

En el análisis TEM, se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensadora. Los rayos paralelos así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial.

Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra.

Los estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR), se realizaron en un equipo JOEL 2010 microscopio de emisión de campo equipado con una pieza polar de ultra-alta resolución (coeficiente de aberración esférica, $C_s=0.5$ mm) que funciona a 200kV. Las muestras solidas se dispersaron en una solución con agua y n-propanol, las gotas del líquido sobrenadante se depositaron en rejilla holey de cobre con carbono (malla 300). El tamaño medio de partícula (d_s) para el Pt fue calculado por la

Ecuación 15:

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde d_i es el diámetro medido directamente de las micrografías y n_i es el número de partícula que tiene el diámetro d_i [79].

3.6. *Reacción de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda*

3.6.1 Equilibrio Líquido-Vapor

El fenol es un compuesto que presenta a temperaturas altas una presión de vapor bajo, por lo que es no volátil comparado con el agua. En la Figura 12 se presenta la comparación de la presión de vapor en función de la temperatura de los dos compuestos.

La temperatura de ebullición del fenol se encuentra a una temperatura de 181.8°C a 1 atm. Mientras que el agua bajo la misma presión se encuentra a 100°C. Para que la reacción se

lleve a cabo en fase líquida es necesario conocer el comportamiento de esta mezcla, por lo que se realizó el diagrama líquido-vapor utilizando las ecuaciones de Wilson (ver Anexo A). Se eligieron estas ecuaciones para que se ajustaran a un sistema no-ideal pero miscible [65].

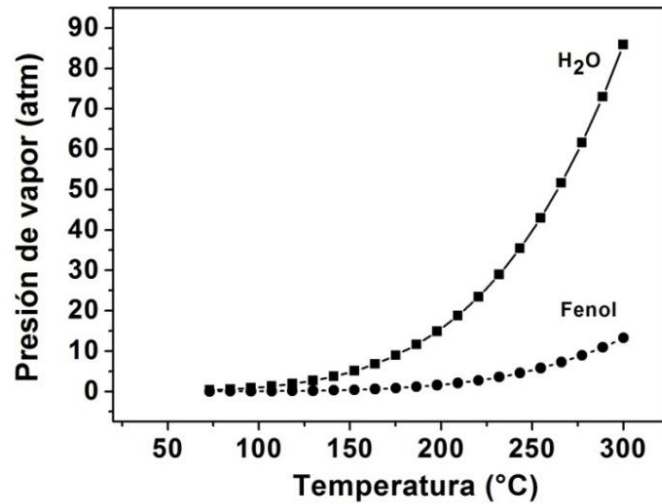


Figura 12. Gráfica de las presiones de vapor fenol-agua

La reacción de oxidación del fenol se llevó a cabo a 160°C y a una presión de 10 bar, en estas condiciones de operación la reacción se lleva a cabo en fase líquida las cuales se encuentran por debajo de la línea de burbuja ver Figura 13.

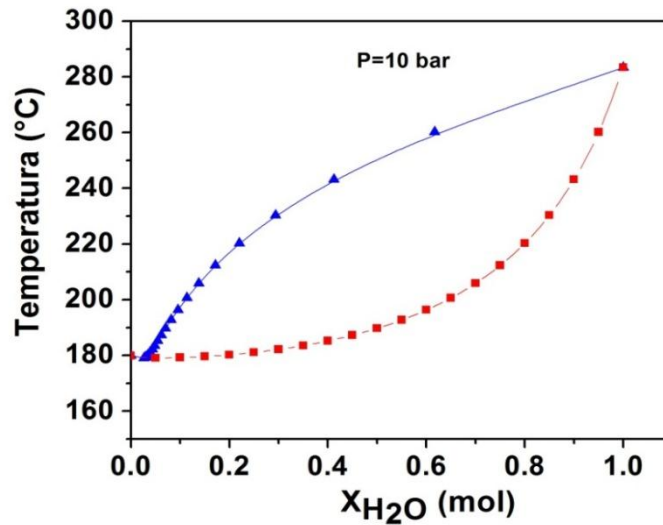


Figura 13. Equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Fenol-Agua

3.6.2 Reactor Tipo Batch trifásico

El reactor tipo Batch es un reactor químico diseñado para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Está constituido por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas, y está gobernado por un algoritmo de control. Los reactores químicos tienen como funciones principales:

Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.

Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.

Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar de acuerdo a la termodinámica y cinética de la reacción.

El tipo de reactor utilizado en las reacciones de este estudio fue un reactor discontinuo en donde no entra ni sale material durante la reacción, sino más bien, al inicio del proceso se introduce los materiales, se lleva a las condiciones de presión y temperatura requeridas, y se deja reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los productos de la reacción y los reactantes no convertidos. También es conocido como reactor tipo Batch.

La reacción de oxidación del fenol se realizó en un reactor de alta presión (Parr Instruments Co Ltd, IL), está hecho de Hostelloy C-276 es una aleación de níquel-cromo-molibdeno, tiene una amplia resistencia a la corrosión. Está diseñada para usarse con cloro húmedo, y tiene una excelente resistencia a los oxidantes fuertes, como cloruro cúprico y férrico, opera con temperaturas hasta de 350°C y una presión de 200 bar en ambientes altamente corrosivo. Este reactor va sellado con una tapa de 8 pernos y una junta de teflón, contiene un recipiente de vidrio donde es colocada la muestra (catalizador) y la solución con el contaminante. La agitación se lleva a cabo por una turbina accionada para que la reacción se lleve homogéneamente y se realice un mejor contacto de las tres fases (sólido, líquido y gas), contiene una mantilla de calentamiento que permite el control de la temperatura de reacción y el gas de entrada es controlado mediante una válvula de aguja que controla el flujo.

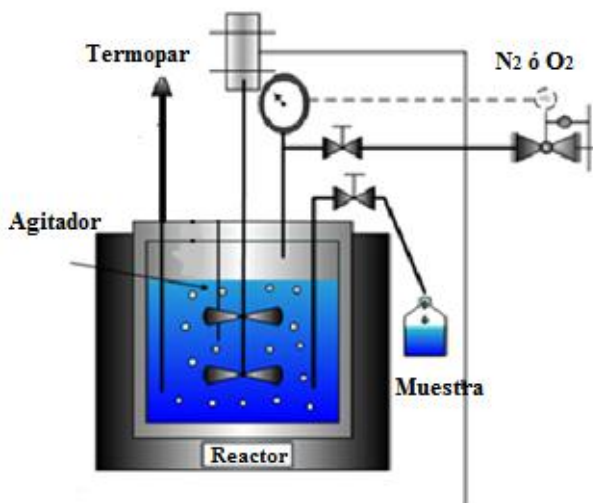
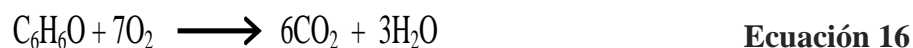


Figura 14. Reactor Batch trifásico

La velocidad de reacción en este tipo de reactor está influenciada de manera directa por los fenómenos de transporte por lo que en este trabajo fueron estudiados. Para evitar estos fenómenos se realizaron pruebas de velocidad de agitación (rpm) y de tamaño de partícula del catalizador, y así poder seleccionar las condiciones de la reacción de OCVH (ver Anexo C).

3.6.3 Condiciones óptimas de trabajo

La ecuación general para la oxidación del fenol está dada por la Ecuación 16:



Esta reacción de OCVH del fenol se llevó a cabo en un reactor de alta presión (Parr Instruments Co Ltd, IL), de acero inoxidable, contiene un agitador con velocidad ajustable y de una mantilla de calentamiento que permite el control de la temperatura de la reacción y el gas de entrada es controlado mediante una válvula de aguja que registra la presión de entrada. El reactor dispone de un vaso de vidrio con capacidad de 500mL en donde se colocaron: 300 mL de fenol de una solución de 1000 ppm y 300 mg de catalizador, el reactor fue presurizado con nitrógeno hasta llegar a las condiciones óptimas de reacción

(160°C y 10 bar de presión), con agitación continua a 1000 rpm. Alcanzando las condiciones se hace pasar el oxígeno, y empieza a correr el tiempo cero de la reacción. Se tomaron muestras cada 15 minutos, la caída de presión en la toma de muestra se monitoreo y se introdujo oxígeno adicional con el fin de mantener constante la presión durante la reacción en un tiempo de 180 min. Debido a que la temperatura es la variable que más influye en los procesos de OCVH se debe de mantener fija [17].

3.7. *Análisis del contaminante y de los productos de oxidación*

3.7.1 **Carbón orgánico total (TOC)**

El método para determinar el Carbono Orgánico Total (TOC) se basa en la oxidación total de los compuestos orgánicos no volátiles a CO₂ a través de una combustión catalítica a 680 °C. La muestra para la determinación del carbono orgánico total, se acidifica y se seca con oxígeno antes de la combustión, se introduce en una columna de combustión empacada con pequeñas esferas de alúmina cubiertas con platino las cuales se mantienen a 680 °C. La cantidad de CO₂ producido durante este proceso se mide mediante un detector de infrarrojo no- dispersivo.

El análisis de TOC, complementa los resultados de la conversión por GC, dando la información directa de la cantidad de carbono transformada en CO₂, esto es con el fin de obtener un mejor balance de los reactivos y productos formados. Para el balance de carbono orgánico total (TOC) fue determinado utilizando un equipo 5000 TOC Shimadzu analyzer, la conversión de fenol y TOC fue calculada utilizando las **Ecuaciones 17 y 18**:

$$X_{Fenol} = \frac{F_0 - F_{120}}{F_0} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 17}$$

$$X_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_{120}}{TOC_0} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde X es el porcentaje de conversión, F_0 y TOC_0 son las lecturas en el tiempo inicial y mientras que F_{120} y TOC_{120} son las lecturas a los diferentes tiempos. Así también la selectividad a CO_2 (S_{CO_2}), se calculó a partir de la **Ecuación 19**.

$$S_{CO_2} = \frac{X_{TOC}}{X_{Fenol}} \times 100 \quad \text{Ecuación 19}$$

La velocidad inicial de reacción de la OCVH (en mmol/h g_{cat}) fue calculada utilizando la **Ecuación 20**:

$$-r_i = \left(\frac{\Delta_{TOC}(\%)}{\Delta t} \right) ([Fenol]_i \times m_{cat}) \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde $(\Delta_{TOC}(\%)/\Delta t)$ = decantación inicial obtenida en el TOC en función de las curvas del tiempo; $[Fenol]_i$ = Concentración inicial del Fenol y m_{cat} = masa del catalizador, de acuerdo con los trabajos [66,67].

3.7.2 Cromatografía de gases con detector de ionización de flama (GC-FID)

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación, cuya limitación es debida a que los componentes de la muestra deben volatizarse al inyectarlos en la cabeza de la columna cromatográfica. Una vez en el interior de la columna, la elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. Existen bastantes tipos de sistemas de detección. Entre ellos uno de los más utilizados es el detector de ionización de flama (FID), que está formado por un quemador que piroliza, a la temperatura de la llama aire/hidrógeno, la mayoría de los compuestos orgánicos. Este detector posee una elevada sensibilidad, un gran intervalo de respuesta lineal y un ruido bajo. Pero en contrapartida es un detector destructivo de la muestra.

Las muestras tomadas en el transcurso de la reacción fueron analizadas por cromatografía en fase gaseosa (GC) equipado con un detector de ionización de flama (FID), una columna capilar DB-WAX, 30 m, 0.53 (ID) y 1.0 μm de película especial para analizar fenol. Este análisis nos permitió seguir la conversión del fenol por CWAO así como los intermediarios de reacción formados.

3.7.3 Cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplada a Espectrometría de masas (HPLC-MS)

Aunque el CO₂ es el principal producto de la OCVH, muchos intermedios orgánicos solubles están presentes en la fase acuosa. El análisis de HPLC-MS se utiliza para separar los productos durante la reacción.

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos Ultra HPLC marca Dionex, Modelo Ultimate 3000 acoplado a un Espectrómetro de masas ESI/APCI-TOF marca Bruker modelo MicroTOF-II-FocusTM. Se compone de un desgasificador de eluyente, bomba de gradiente, un muestreador automático, para una separación específica se utilizó una columna ácidos orgánicos (L = 30 cm - Ø = 7,8 mm) y un detector de matriz de diodos (longitud de la célula: 6 mm).

3.8. Ciclos de regeneración

Los métodos empleados para eliminar especies adsorbidas en un catalizador son numerosas. Uno de los cuales son los ciclos de reacción-reactivación aunque la eliminación de todo el carbono adsorbido no siempre se puede realizar por los diferentes tipos de compuestos presentes. En algunos casos la actividad del catalizador se puede mantener durante varios ciclos de reacción-reactivación, pero a veces puede caer después de regeneraciones sucesivas [68].

En este trabajo se realizaron dos ciclos de regeneración al catalizador después de la primera reacción (catalizador usado). El catalizador se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a la estufa a 120°C y se volvió a utilizar el mismo tratamiento de activación de los catalizadores que consistió en calcinar en atmósfera de aire y reducidos en atmósfera de H₂ (3.6 L/h). Ambos tratamientos se realizaron a una velocidad de calentamiento de 2°C/min por 4 h manteniéndolo a 500°C. Dos ciclos consecutivos se realizaron al catalizador usado después de la primera reacción de OCVH.

Capítulo IV: Resultados y discusión

4.1 Soportes de TiO_2 y TiO_2Ce : Caracterizaciones

4.1.1 Fisisorción de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción para los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ preparados por el método sol-gel se presentan en la **Figura 15**. Se puede observar que para el soporte de TiO_2 , el volumen del gas adsorbido fue de $161.8\text{cm}^3/\text{g}$, para los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ al 1 y 3% se observa un incremento de 337 y $537\text{cm}^3/\text{g}$ respectivamente, con el aumento en el contenido de CeO_2 , este aumento puede ser atribuido al fenómeno de coalescencia de poros lo que hace que haya una oclusión de éstos, haciéndolos más grandes. Por otro lado podemos observar que para los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$, el tipo isoterma es de tipo IV, con un lazo de histéresis que corresponde a materiales mesoporosos. El lazo de histéresis es de tipo H3, con poros en forma de placas.

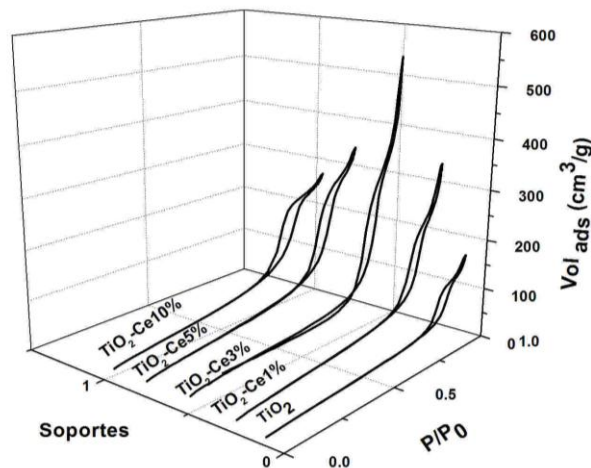


Figura 15. Isothermas de adsorción/desorción de los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

En la **Tabla 5** se presentan los resultados del área superficial específica (S_{BET}), volumen de poro (V_{poro}) y diámetro de poro (D_{poro}) para los soportes de TiO_2 y TiO_2-Ce , muestran claramente que el óxido de titanio (TiO_2) presenta un área superficial específica (S_{BET}) más baja comparada con el óxido mixto (TiO_2-Ce). La adición de CeO_2 al TiO_2 refleja un incremento en el área de los materiales, alcanzando áreas superficiales específicas más grandes a mayores contenidos de Ce. Efectos similares han sido reportados por Daturi y col. (1998), y por Díaz y col., (1999), en óxidos mixtos de ZrO_2-TiO_2 con una composición equimolar.[69,70]. El volumen de los poros aumenta conforme el porcentaje de Ce aumenta, debido a que el Cerio se deposita sobre la superficie del TiO_2 disminuyendo el diámetro de los poros, y como se observa con el área, el diámetro alcanza un mínimo y el volumen un máximo hasta la saturación del Ce sobre la superficie.

Tabla 5. Resultados de las áreas superficiales, volumen y diámetros de poros de los soportes de TiO_2 y TiO_2-Ce

Tipo de soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	D_{poro} (nm)
TiO_2	63	0.233	12.4
TiO_2-Ce 1%	117	0.487	11.0
TiO_2-Ce 3%	151	0.670	10.5
TiO_2-Ce 5%	150	0.550	9.6
TiO_2-Ce 10%	145	0.400	8.4

4.1.2 Difracción de rayos X(DRX)

En la **Figura 16** se muestran los difractogramas de los soportes de TiO_2 y TiO_2-Ce , calcinados a $500^\circ C$. Las determinaciones de las fases cristalinas de los materiales se realizaron utilizando las tarjetas 21-1272 y 23-1048 como referencia, las cuales corresponden al óxido de titanio (TiO_2) y al óxido de cerio (CeO_2) respectivamente, según archivos del JCPDS. En estos materiales no se observaron las fases cristianas del CeO_2 probablemente debido a que los tamaños fueron tan pequeños en escala de nanocristales.

Los picos característicos para las fases del TiO_2 en el espectro de difracción de rayos X en el ángulo 2θ son:

a) para la fase anatasa: 25.4°, 37.8°, 48.5°, 54°, 55.3°, 62.5° y 68.9°

b) para la fase rutilo: 27.2°, 36°, 39.1°, 41.1°, 44°, 54.2°, 56.8°, 62.8°, 64°, 65.5°, 69° y 69.8°.

Como puede observarse en la **Figura 16**, en los soportes de TiO₂ y TiO₂-Ce solo se identificaron los picos característicos de la fase anatasa. En la estructura cristalina de estos materiales se pueden observar que los picos característicos de la fase anatasa del TiO₂ están bien definidos y en los de TiO₂-Ce, los picos de los planos de la fase anatasa: (004), (200), (105) y el de (211) que corresponden al 37.8°, 48.5°, 54°, y el de 55.3° en la escala 2θ, van siendo menos intensos conforme al aumento del contenido de Ce.

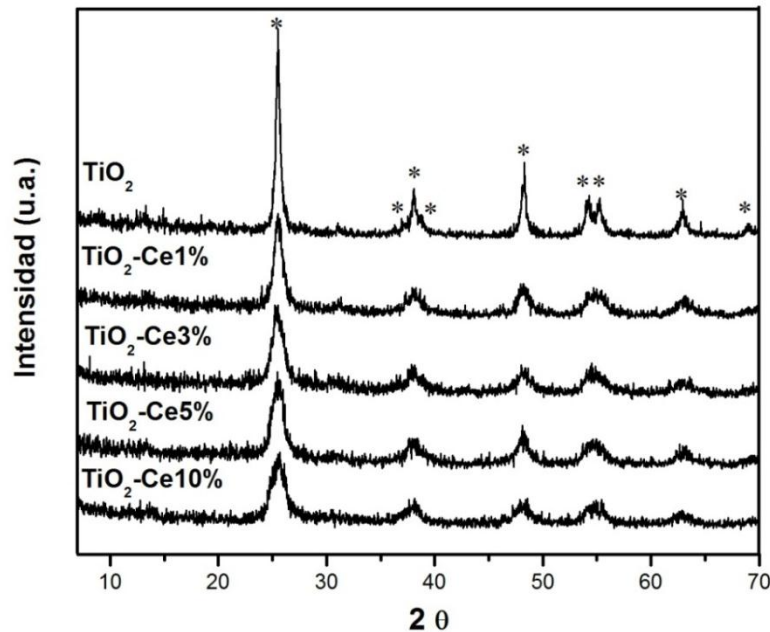


Figura 16. DRX de los soportes de TiO₂ y TiO₂-Ce. (*) Anatasa

Utilizando la **Ecuación 7** se pudo obtener el tamaño de los cristales, en ella se observa que a menor anchura del pico más grande es el tamaño del cristal y viceversa ver **Tabla 6**. Observándose que los cristales más grandes son los de TiO₂ con un tamaño promedio de 11.75 nm seguido por el de TiO₂-CeO₂ con 1 % con un tamaño de 8.82 nm y el cristal más pequeño es el de TiO₂-Ce 10 % con un tamaño de 4.77 nm.

La adición de Ce disminuye el tamaño de los cristales del TiO₂ como puede observarse en los difractogramas de la **Figura 16**, debido a que los radios iónicos del Ce³⁺ y del Ce⁴⁺ son de

0.114 nm y 0.097 nm, respectivamente. Estos son más grandes que el radio iónico del Ti^{4+} que es de 0.068 nm, lo cual hace prácticamente imposible que los iones de Ce se introduzcan en la estructura del TiO_2 , por lo que se deduce que solo se deposita en la superficie. Sin embargo se ha observado que la estructura cristalina del titanio contiene espacios conocidos como sitios intersticiales, donde especies Ce^{4+} coordinadas pueden tener acceso y sustituir algunas especies Ti^{4+} [71]. Además la introducción de una pequeña cantidad de Ce en TiO_2 causado por una distorsión estructural de la fase anatasa fue observado por Sh. Watanabe (2009) [76]. Este fenómeno puede explicar la disminución de las intensidades de los picos en la estructura cristalina, la pérdida de cristalinidad de los materiales, con el aumento del contenido de Ce y el incremento de área como se observa en los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno.

Tabla 6. Tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer para los soportes de TiO_2 y TiO_2 -Ce

Soporte	Anchura del pico a la altura media (nm)	Tamaño del cristal (nm)
TiO_2	1.5	11.75
TiO_2 -Ce1%	2	8.82
TiO_2 -Ce3%	3.1	5.69
TiO_2 -Ce5%	3.3	5.51
TiO_2 -Ce10%	3.7	4.77

4.1.3 FTIR-Piridina

Los resultados de la adsorción de piridina por FTIR para determinar las propiedades ácidas de los soportes de TiO_2 y TiO_2 -Ce se presentan en la **Figura 17**. Las bandas características en 1445 y en 1600 cm^{-1} son atribuidas a sitios tipo Lewis (L); la banda en 1490 cm^{-1} es asignada a ambos sitios Lewis y Brönsted (L+B) y la banda en 1545 cm^{-1} es asignada a sitios Brönsted. Las bandas que aparecen en 1576 cm^{-1} se asignan a sitios Lewis débiles que con el aumento de la temperatura tienden a desaparecer. En estos materiales solo se observaron los sitios Lewis. Como puede observarse en la **Tabla 7**, el soporte de TiO_2 -Ce3% presentó la más alta

concentración de acidez de 230 $\mu\text{mol/g}$. De los materiales analizados el orden de acidez en forma descendente fue:

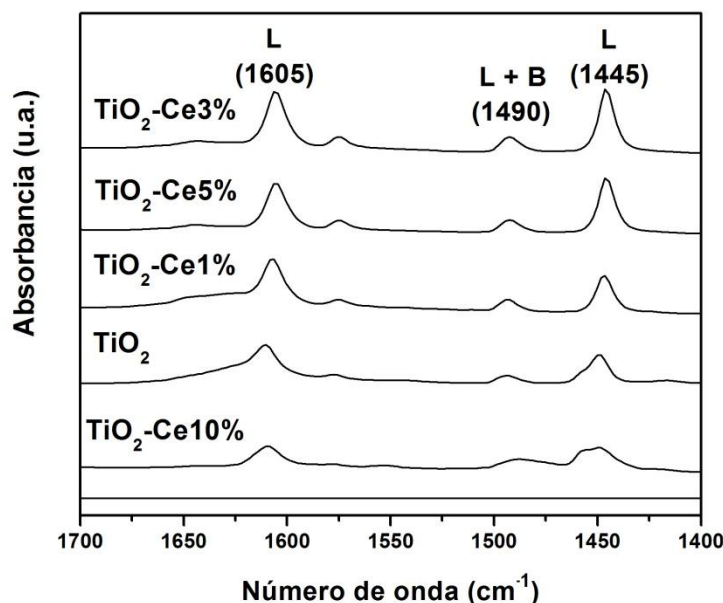


Figura 17. FTIR-Piridina a 150°C de los soportes de TiO₂ y TiO₂-Ce

Tabla 7. Cuantificación de los sitios ácidos por FTIR-Piridina de los soportes de TiO₂ y TiO₂-Ce a 150°C

Catalizadores	Lewis ($\mu\text{mol/g}$)
TiO ₂ -Ce3%	230
TiO ₂ -Ce5%	220
TiO ₂ -Ce1%	118
TiO ₂	100
TiO ₂ -Ce10%	90

En la estructura cristalina del óxido de titanio, las etapas de crecimiento de los cristales no fueron interrumpidas. Este proceso solo se presentó en la muestra de TiO₂ (**Figura 18A**). Sin embargo, como se mencionó la estructura cristalina del titanio contiene espacios, conocidos como sitios intersticiales, donde las especies de Ce⁴⁺ coordinadas pueden tener acceso y

sustituirse por especies de Ti^{4+} . Esta sustitución impide la etapa de crecimiento de los cristales, por lo que se obtuvieron cristales de anatasa de menor tamaño. El átomo de cerio debió hacer la sustitución de manera isomorfa, es decir, este átomo ha sido forzado a asumir una estructura con una coordinación 4, bajo estas condiciones el átomo de cerio es inestable y se tiene que estabilizar tomando un OH del medio. Con la oxidación del material a $500^{\circ}C$ la deshidroxilación fue total, por lo tanto; ese átomo es aprótico dando como resultado un nuevo sitio Lewis (ver **Figura 18B**). El radio iónico del Ti^{4+} es de 0.068 nm, mientras que Ce^{4+} es 0.097 nm; esta gran diferencia trae como consecuencia que la red del óxido de titanio pueda ser saturada con cantidades relativamente pequeñas. En la muestra de TiO_2 -Ce 10% el exceso de nanocristales del Cese debieron haberse depositado en la superficie del óxido de titanio recubriéndolo y obstruyendo sitios Lewis, obsérvese **Figura 18C**.

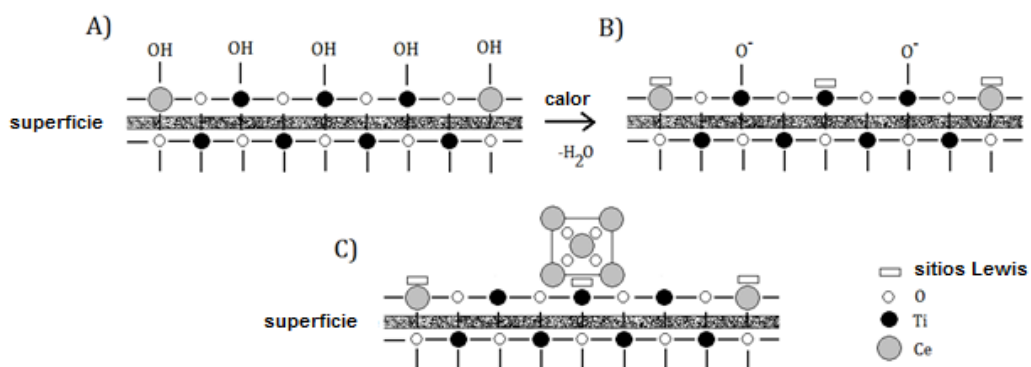


Figura 18.Estructura cristalina del TiO_2 -Ce

4.2 Evaluación catalítica de los soportes de TiO_2 y TiO_2 -Ce

En la **Figura 19** se muestran los resultados de la reacción de OCVH del fenol de los soportes de TiO_2 y TiO_2 -Ce. En ella se observa que para el caso de la reacción no catalizada, solo se obtiene un valor de abatimiento del TOC del 18% normalizado. Esta degradación puede deberse a los efectos de presión y temperatura ($160^{\circ}C$ y a 10 bar) a la cual se realizó la reacción, observándose una coloración canela claro que corresponde a quinonas las cuales son

los primeros intermediarios de reacción de acuerdo con A. Santos (2002) [81]. Los soportes que obtuvieron un mejor abatimiento en TOC fueron los de $\text{TiO}_2\text{-Ce3\%}$, con un valor de 38% y para los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Ce10\%}$ y $\text{TiO}_2\text{-Ce5\%}$ de 35%. Los de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce1\%}$, solo alcanzaron un 20%. De los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno de los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$, los de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce10\%}$ fueron los de menor área y de mayor área fue el de $\text{TiO}_2\text{-Ce3\%}$ ($151 \text{ m}^2/\text{g}$). También se observó por FTIR-piridina que los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce10\%}$ presentaron los valores de acidez más bajos de 100 y 90 $\mu\text{mol/g}$ respectivamente y el de mayor acidez fue el de $\text{TiO}_2\text{-Ce3\%}$ ($230 \mu\text{mol/g}$). Estos resultados están correlacionados con el abatimiento en TOC. Los soportes con menor área y menor acidez presentaron valores bajos en TOC y el de mayor área y mayor cantidad de sitios ácidos fue el de mejor abatimiento en TOC.

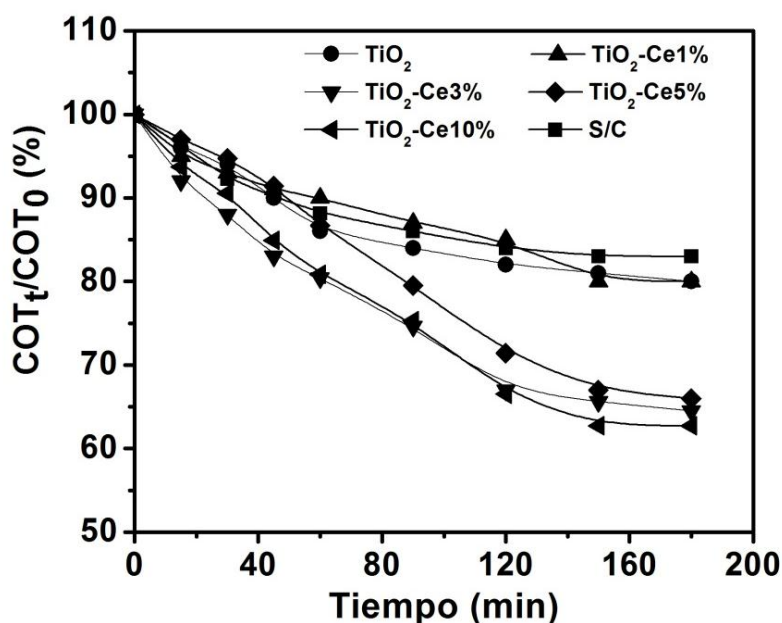


Figura 19. TOC Normalizado de los soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ en la reacción OCVH de fenol

4.3. Catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

En la **Figura 20**, se observan las Isotermas de los catalizadores de Pt y puede observarse que el tipo de Isoterma de estos catalizadores es de tipo IV característico de materiales mesoporosos. Presentan una histéresis tipo H3 en todos los catalizadores de acuerdo con la **Figura 7**, este tipo de histéresis se mantuvo también desde los soportes y corresponde a poros en forma de placas.

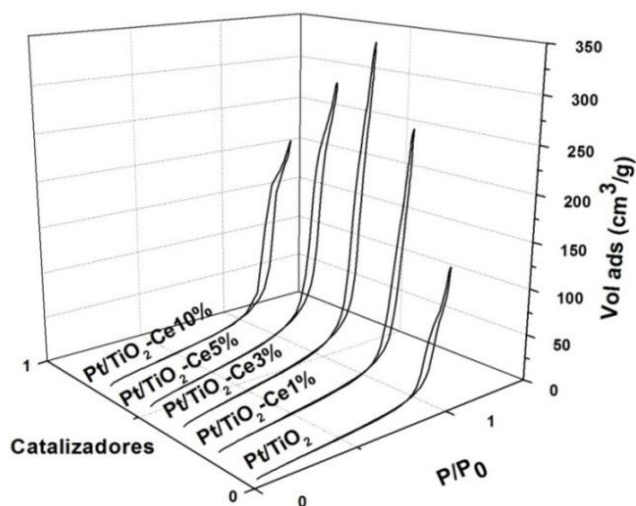


Figura 20. Isotermas de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

La **Tabla 8**, muestra los resultados de áreas superficiales, diámetro y volumen de poro de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce. Se puede observar que el catalizador de referencia de Pt/TiO₂, presenta un área superficial más baja que los catalizadores que contienen Ce. Las áreas superficiales de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce son más bajas comparadas con los soportes debido a la impregnación del Pt lo que provoca el bloqueo de algunos poros y por lo tanto una reducción en el área superficial. Los catalizadores presentan una distribución del tamaño de poros correspondiente a materiales mesoporosos (11-17.5 nm), de acuerdo con la clasificación de K. S. W. Sing (1985) et al. [72].

Tabla 8. Resultados de áreas superficiales, diámetro y volumen de poro de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

Catalizadores	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cc/g)	D _{poro} (nm)
Pt/TiO ₂	42.0	0.207	14.0
Pt/TiO ₂ -Ce1%	69.5	0.376	17.5
Pt/TiO ₂ -Ce3%	97.0	0.506	15.5
Pt/TiO ₂ -Ce5%	102.0	0.455	14.5
Pt/TiO ₂ -Ce10%	85.0	0.350	11.0

4.3.2 Composición química: ICP-OES

Los resultados del análisis de ICP se encuentran reportados en la **Tabla 9**. El valor real de Pt obtenidos por ICP-OES es alrededor de 2.36 a 2.49% en peso, estos valores son cercanos al contenido de metal teórico (2.5% en peso) por lo que se deduce que la impregnación del metal se llevó a cabo de manera eficiente.

Tabla 9. Contenido de Platino en los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce determinados por ICP-OES

Catalizadores	Pt (% en peso)
Pt/TiO ₂	2.36
Pt/TiO ₂ -Ce1%	2.49
Pt/TiO ₂ -Ce3%	2.49
Pt/TiO ₂ -Ce5%	2.48
Pt/TiO ₂ -Ce10%	2.45

4.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las determinaciones se realizaron con referencia a las tarjetas 21-1272, 04-0593 y 04-0802 que corresponden al óxido de titanio (TiO_2), óxido de cerio (CeO_2), y al platino (Pt) en el ángulo de 2θ , según archivos del JCPDS. El tamaño del cristal, se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer (**Ecuación 7**).

Los patrones de DRX se muestran en la **Figura 21**, en la cual se observa un pico de difracción alrededor de los 40° con referencia a la tarjeta 04-0802 correspondientes al platino reducido en el ángulo de 2θ : 39.7° , que puede ser indexado al plano (111), que se encuentra en los planos de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) para el Pt. Diversos estudios han demostrado que la fase activa del TiO_2 es la anatasa ya que muestra mejor desempeño en las reacciones catalíticas, por lo cual es la fase deseada. Sin embargo la obtención de esta fase depende del método de síntesis y del tratamiento térmico que es aplicado a los catalizadores. Los catalizadores de Pt/TiO_2 y $\text{Pt/TiO}_2\text{-Ce}$ presentaron la fase anatasa los cuales se compararon de acuerdo con los archivos del JCPDS con referencia a la tarjeta 21-1272 que corresponden al óxido de titanio (TiO_2), picos característicos de la fase anatasa 25.3° , 37.0° , 38.6° , 48.0° , 54.0° , 55.1° , 62.1° y 68.7° en la escala 2θ . Se puede observar en la **Figura 21**, que a medida que aumenta la concentración de Ce disminuye la intensidad de los picos de la fase anatasa indicando una disminución del tamaño del cristalito. En la **Tabla 10** se muestran los valores obtenidos del tamaño del cristalito de anatasa, se observa que cuanto menor es la anchura del pico más grande es el tamaño del cristal y viceversa. Los cristalitos más grandes son los de Pt/TiO_2 de 16.0 nm y el cristalito más pequeño fue el de $\text{Pt/TiO}_2\text{-Ce3\%}$ con un tamaño de 7.7 nm, seguido por el $\text{Pt / TiO}_2\text{-Ce5\%}$ (9,8 nm). Estos resultados concuerdan con los valores del área superficial de los catalizadores donde los valores más altos se obtuvieron en los catalizadores de $\text{Pt/TiO}_2\text{-Ce3\%}$ y $\text{Pt/TiO}_2\text{-Ce5\%}$ (Tabla 1). Esto puede explicarse como una estrecha interacción entre ambos óxidos de Ti y Ce y es una evidencia de que la adición de cationes de Ce sustituye a los de Ti en el intersticio como se dijo anteriormente. Y además los tamaños de cristal aumentaron comparados con los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$. Este aumento en el tamaño del cristal podría ser debido a las interacciones del Pt-soporte. Los cuales fueron los responsables de conducir los sitios activos eficaces en la superficie de los catalizadores de Pt/TiO_2 y $\text{Pt/TiO}_2\text{-Ce}$.

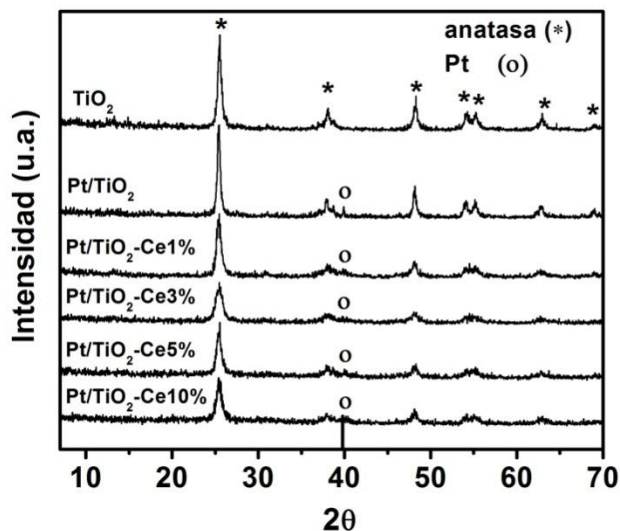


Figura 21. DRX de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce. Anatasa (*) y Platino (o)

Tabla 10. Tamaño del cristal de anatasa de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

Catalizadores	Tamaño de los cristales (nm)
Pt/TiO ₂	16.0
Pt/TiO ₂ -Ce1%	11.3
Pt/TiO ₂ -Ce3%	7.7
Pt/TiO ₂ -Ce5%	9.8
Pt/TiO ₂ -Ce10%	10.0

4.3.4 FTIR-Piridina

Para determinar las propiedades y naturaleza de los sitios ácidos Lewis y Brönsted en los catalizadores se utilizó la adsorción de piridina utilizando un equipo de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-Piridina). Los resultados de FTIR-piridina de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce se muestran en la **Figura 22**. Se observan dos bandas en 1445 cm⁻¹ y en 1605 cm⁻¹ asignadas a la piridina coordinada en los sitios de ácido Lewis (L) y la banda en 1490cm⁻¹ asociada a la piridina con sitios Lewis y Brönsted (L+B). La banda de sitios ácidos Brönsted (1545cm⁻¹) no está presente en estos catalizadores.

Se realizó una estimación cuantitativa de los sitios Lewis para los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce, basado en el trabajo de C.A. Emeis (1998) [56]. La cantidad de piridina adsorbida (μmol/g) para los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce se muestran en la **Tabla 11**, como una función de la temperatura de desorción a 150°C. La mayor acidez se observó en los catalizadores con 3% y 5% de Ce, con valores de 175 y 160 μmol/g respectivamente. El catalizador de Pt/TiO₂ mostró una acidez de 108 μmol/g y Pt/TiO₂-Ce1% con 100 μmol/g, en estas muestras no hay gran diferencia en la acidez comparada con los otros catalizadores de Pt/TiO₂-Ce. En donde se muestra una disminución drástica de acidez en el catalizador de Pt/TiO₂-Ce10% con 77 μmol/g. La **Figura 22**, muestra las bandas características de los sitios de Lewis. Estas bandas son visibles incluso a 250°C en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y el de 5% de Ce, donde se muestra una alta estabilidad de estos sitios ácidos hasta esta temperatura. Este resultado confirma la hipótesis que a estas concentraciones los átomos de Ce sustituyen a los de Ti en el intersticio, fenómeno observado ya por fisisorción de nitrógeno. También observado por A. Cervantes (2013) [79]. Comparando los sitios ácidos de los soportes de TiO₂-Ce con el de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce, se observa que en estos catalizadores hay pérdida de sitios ácidos, esto puede ser debido a las partículas de platino que se depositaron en sitios Lewis, lo que explicaría la disminución de estos.

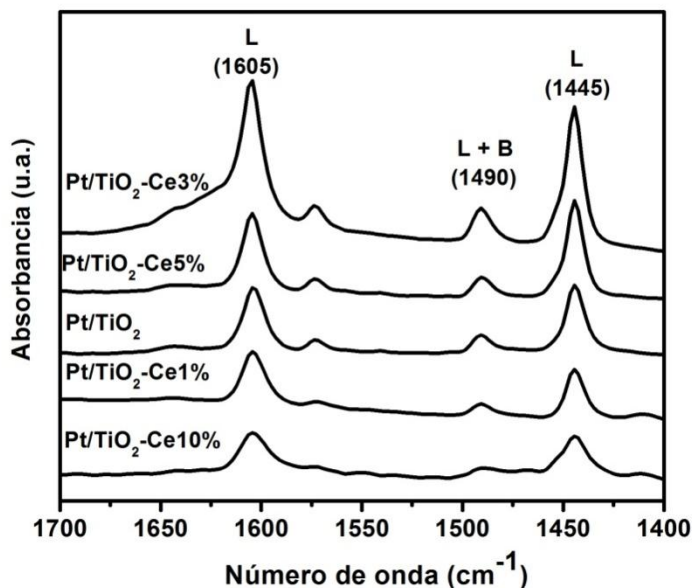


Figura 22. FTIR-Piridina de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce a 150°C

Tabla 11. Cuantificación de sitios ácidos por FTIR-Piridina de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce a 150°C

Catalizadores	Lewis (μmol/g)
Pt/TiO ₂ -Ce3%	175
Pt/TiO ₂ -Ce5%	160
Pt/TiO ₂	108
Pt/TiO ₂ -Ce1%	100
Pt/TiO ₂ -Ce10%	77

4.3.5 Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno: TPR-H₂

En el análisis de TPR se obtuvieron los perfiles de reducción de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce, los cuales pueden observarse en la **Figura 23**. Los perfiles de TPR de esta serie de catalizadores dependen en gran medida del metal y del soporte utilizado. En el catalizador de Pt/TiO₂ aparece un primer pico de reducción alrededor de los 65°C asignado al estado reducido del Pt (Pt⁰) también reportado por R. Pérez et al. (2005) [90]. Un segundo pico aparece cerca de los 120°C en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce1%, 3% y 5% de Ce. Es posible un desplazamiento de la temperatura por el soporte de TiO₂-Ce por la formación de agregados de CeO₂ sobre la superficie del óxido de Ti, de esta forma el metal pueda depositarse indistintamente sobre la superficie del TiO₂ o del óxido de Ce que ocasione desplazamientos en la temperatura de reducción. Esta señal se puede atribuir a la especie de Pt⁰ interactuando con esta superficie, no observándose esta especie en el catalizador con Ce10%. Un tercer pico aparece también a los 210°C en estos catalizadores. Para el caso del catalizador de Pt/TiO₂-Ce10% esta señal aparece aproximadamente a los 150°C y se le atribuye a la especie de Pt²⁺ [91]. Un cuarto pico puede observarse después de los 370°C atribuido a la reducción del óxido de Ce también observado por R. Tiwari(2014) [92] y por Z. Abbasi et al. (2011)[93]. Esta señal se va desplazando a temperaturas más altas con el aumento de la concentración de Ce. Estas especies fueron corroboradas por XPS mostradas en la sección 4.3.8.

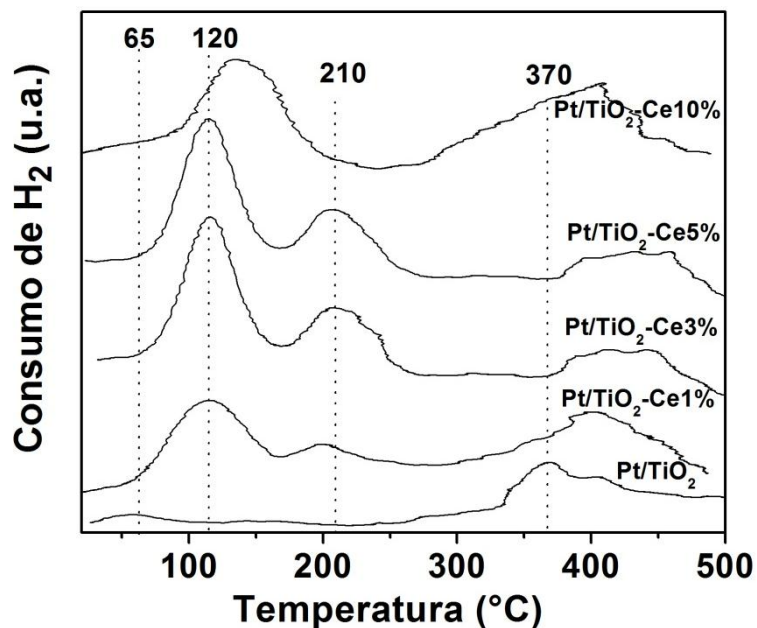


Figura 23. Perfiles de reducción (TPR-H₂) de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

4.3.6 Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno: TPD-H₂

Por medio de la desorción a temperatura programada de hidrógeno se calcularon los tamaños promedio de partícula metálica del Pt, lo cual se encuentran reportados en la **Tabla 12**. Los tamaños promedio de partícula metálica fueron entre 4.0 a 13.8 nm. El tamaño más pequeño fue el del catalizador Pt/TiO₂-Ce3% y el valor más grande fue el del catalizador Pt/TiO₂-Ce10%. Estos valores fueron corroborados por las técnicas de FTIR-CO y TEM, discutidas en la sección 4.3.7 y 4.3.9, respectivamente. Nótese que existe una fuerte relación entre la cantidad de sitios ácidos y el tamaño de partícula metálica, los sitios Lewis favorecen las partículas pequeñas debido probablemente a una fuerte interacción metal soporte conocida como SMSI (Strong Metal Support Interaction).

Tabla 12. Tamaño promedio de partícula del Pt de los catalizadores por TPD-H₂

Catalizadores	Tamaño promedio del Pt (nm) TPD-H ₂
Pt/TiO ₂	9.0
Pt/TiO ₂ -Ce1%	12.3
Pt/TiO ₂ -Ce3%	4.0
Pt/TiO ₂ -Ce5%	6.0
Pt/TiO ₂ -Ce10%	13.8

4.3.7 FTIR-CO

Se realizó el análisis de adsorción de CO por FTIR en los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce para conocer la interacción de la molécula de CO con el metal Pt, se ha demostrado que las bandas de CO son sensibles a los estados de oxidación, tamaño de partícula, y a la interacción metal-soporte. Los espectros de FTIR obtenidos después de que CO fue adsorbido sobre átomos de Pt generalmente constan de dos regiones de absorción de CO; el primero es entre 2090-2000 cm⁻¹, esta banda se asigna a CO adsorbido a un solo átomo de Pt-CO, mientras que el segundo situado alrededor de 1860-1780 cm⁻¹ se caracteriza por la adsorción de CO formando un puente con dos átomos de platino Pt-CO-Pt, esta banda es difícil de observar de acuerdo con P. Bazin et al. [62] y P. Pillonel et al. [63]. Por otra parte, se debe considerar que la molécula sonda de CO es muy sensible al grado de oxidación de Pt, entre mayor es el grado de oxidación de Pt, las interacciones con CO se pueden observar en números de onda más grandes. Regularmente el CO adsorbido linealmente en Pt⁰ muestra números de onda < 2100 cm⁻¹. Los espectros infrarrojos de CO de los catalizadores de Pt/TiO₂ Pt/TiO₂-Ce se presentan en la **Figura 24**. En todos los catalizadores se observan dos bandas de absorción entre 2090 y 2070 cm⁻¹ que corresponden al CO adsorbido linealmente a los átomos de Pt⁰, en el caso de Pt/TiO₂-Ce10%, estas bandas no se perciben debido a que en este catalizador no hay especies reducidas de Pt, como se observa en las mediciones por XPS en la sección 4.3.8.

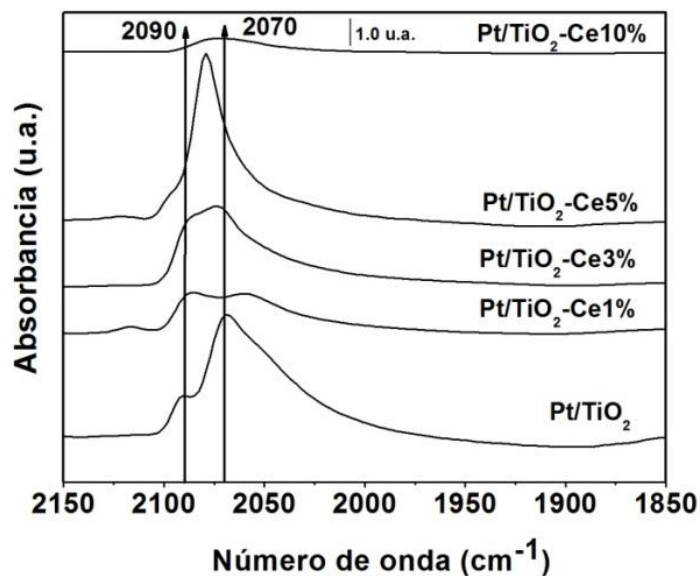


Figura 24. FTIR-CO de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

Los sitios activos sobre la superficie del platino se determinaron a partir también de los espectros obtenidos por FTIR-CO. Los resultados obtenidos se expresaron como porcentaje de dispersión metálica (%D) y a partir de este valor se obtuvo el tamaño medio de partícula. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 13**, la dispersión de estos catalizadores va de 8 a 25%, y el tamaño promedio de partícula fue de 4 a 13.7nm. El catalizador Pt/TiO₂-Ce3% fue el de mayor dispersión (25%) así también el de menor tamaño de partícula de 4 nm. Esto se puede explicar debido a que las vacancias que se generan en el soporte (TiO₂-Ce) atrapan las partículas pequeñas de Pt observándose una mayor dispersión en estos catalizadores como se observa en la **Figura 25**. En la caracterización por TPD-H₂, los valores del tamaño promedio de partícula fueron también de 4.0 a 14.0 nm. Estos valores fueron corroborados por la técnica de TEM que se encuentra en la sección 4.3.9.

Tabla 13. Dispersión y tamaño promedio de partícula metálica obtenida por FTIR-CO en los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

Catalizadores	Dispersión (%) FTIR-CO	Tamaño promedio del Pt (nm)
Pt/TiO ₂	13.0	8
Pt/TiO ₂ -Ce1%	8.0	12
Pt/TiO ₂ -Ce3%	25.0	4
Pt/TiO ₂ -Ce5%	18.0	6
Pt/TiO ₂ -Ce10%	8	13.7

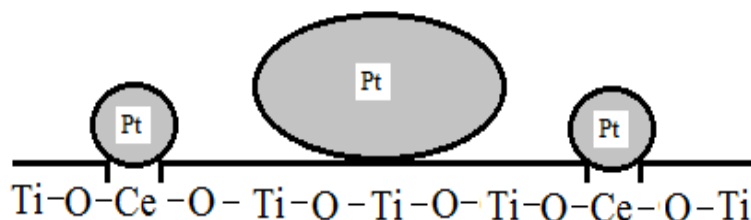


Figura 25. Partículas de Pt dispersas en la superficie del soporte

4.3.8 Análisis de XPS

La caracterización química superficial de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce, se emplea para determinar el estado químico y electrónico del platino superficial y en consecuencia para elucidar la contribución del estado del estado de oxidación del platino, titanio y cerio a la actividad en la oxidación catalítica vía húmeda. Las energías de enlaces correspondientes a las señales de Pt 4f_{7/2}, Ti 2p_{3/2} y Ce 3d_{5/2}, se presentan en la **Tabla 14**. Los valores de estas energías de enlace para el Pt 4f_{7/2}, fueron alrededor de los 72.0, 73.5 eV para Pt⁰ y Pt⁺² respectivamente de acuerdo con el manual de XPS [27], y valores reportados por H. S. Kibombo (2013) [74]. Los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce (1, 3 y 5% en peso) **Figura 26 a), b), c) y d)** presentaron dos señales distintas, picos muy cercanos alrededor del 70.7 y 71.0 eV asignadas a la señal de 4f_{7/2} con su respectivo 4f_{5/2} alrededor de 74.0 y 74.4 eV, que corresponde a las especies reducidas de Pt⁰. En la otra señal del Pt, los picos se encuentran alrededor de 71.8 a 73.0 eV asignados a 4f_{7/2} con sus respectivo 4f_{5/2} alrededor de 75.0 a 76.3

eV atribuido al Pt^{2+} , este pico solo está presente en el catalizador de Ce10% ver **Figura 27e-2**. La proporción relativa de estas especies fueron calculadas a partir del área de la zona de los picos deconvolucionados que se encuentran en la **Figura 26**. Puede observarse en los catalizadores un incremento de la especies Pt^{2+} con el aumento de la cantidad de óxido de Ce también reportado por I. Cuauhtémoc et al. [75].

Tabla 14. Energía de enlace para Pt $4f_{7/2}$, Ti $2p_{3/2}$ y Ce $3d_{5/2}$. Abundancia relativa de las especies a partir de los datos de XPS para los catalizadores de Pt

Catalizadores	BE (eV)			Abundancia relativa (%)		
	Pt $4f_{7/2}$	Ti $2p_{3/2}$	Ce $3d_{5/2}$	Pt^0 - Pt^{2+}	Ti $^{4+}$	Ce $^{3+}$ -Ce $^{4+}$
Pt/TiO ₂	70.7 71.8	458.5	-----	70-30	100	-----
Pt/TiO ₂ -Ce1%	70.7 72.4	458.6	881.4 900.4	76-24	100	57-43
Pt/TiO ₂ -Ce3%	71.0 72.7	458.7	881.6 904.0	55-45	100	71-29
Pt/TiO ₂ -Ce5%	71.0 73.0	458.6	881.7 900.4	54-46	100	65-35
Pt/TiO ₂ -Ce10%	72.7	458.6	881.7 900.0	0-100	100	58-42

En los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce, se considera que el óxido de Ce proporciona oxígeno causando que las especies reducidas del Pt (Pt^0) puedan ser oxidadas y transformadas a Pt^{2+} . En el catalizador de Pt/TiO₂-Ce1% (Figura 4b) con la menor concentración de Ce, se observa que el porcentaje de especies reducidas es de 76%, valor más alto comparado con el catalizador de referencia de Pt/TiO₂ con un 70%. Esto puede ser explicado que a menor cantidad de Ce una mayor dispersión de este en la red de TiO₂.

Los resultados obtenidos para el Ti 2p de los componentes spin-orbita ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$), en la deconvolución de los picos con una energía de enlace aproximadamente en 458.6-464.2 eV respectivamente indican que el Ti se encuentra como Ti $^{4+}$. Estos valores están reportados en la literatura [75,76]. Prevalciendo solo este estado de oxidación en estos materiales. Estos valores observados muestran que el Ce no afecta la posición del pico del Ti 2p.

Las energías de enlace del Ce $3d_{5/2}$ indican que en 881.7 eV son atribuidas al estado de oxidación Ce^{3+} mientras que la de 900.4 eV corresponde al Ce^{4+} en acuerdo a los valores reportados en la literatura [75,76], Tabla 14. Los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce (al 1,3, 5 y 10 porcentaje en peso), presentaron dos picos alrededor de los 881.4 y 881.7 eV asignadas a Ce $3d_{5/2}$ con su respectivo Ce $3d_{3/2}$ alrededor de los 885.0-885.4 eV que corresponden al Ce^{3+} según el manual de XPS[73]. La otra señal de los picos es alrededor de los 900.0 y 900.4 eV que fueron asignadas al Ce $3d_{5/2}$ con su respectivo Ce $3d_{3/2}$ en 904.0 eV. La abundancia de estas especies es reportada en la **Tabla 14**. En la **Figura 27e-2**. se presenta la deconvolución de los picos del catalizador Pt/TiO₂-Ce10% y se observa que en estos catalizadores a bajos contenidos de Ce el estado de oxidación preferido es el de Ce^{3+} , pero con el aumento del contenido de Ce en estos materiales, la presencia de la especie Ce^{4+} incrementa gradualmente también fue observado por M. S. P. Francisco et al. (2001)[77]. Así también con la abundancia de la especie Ce^{4+} se empieza a oxidar más el Pt⁰ a Pt⁺².

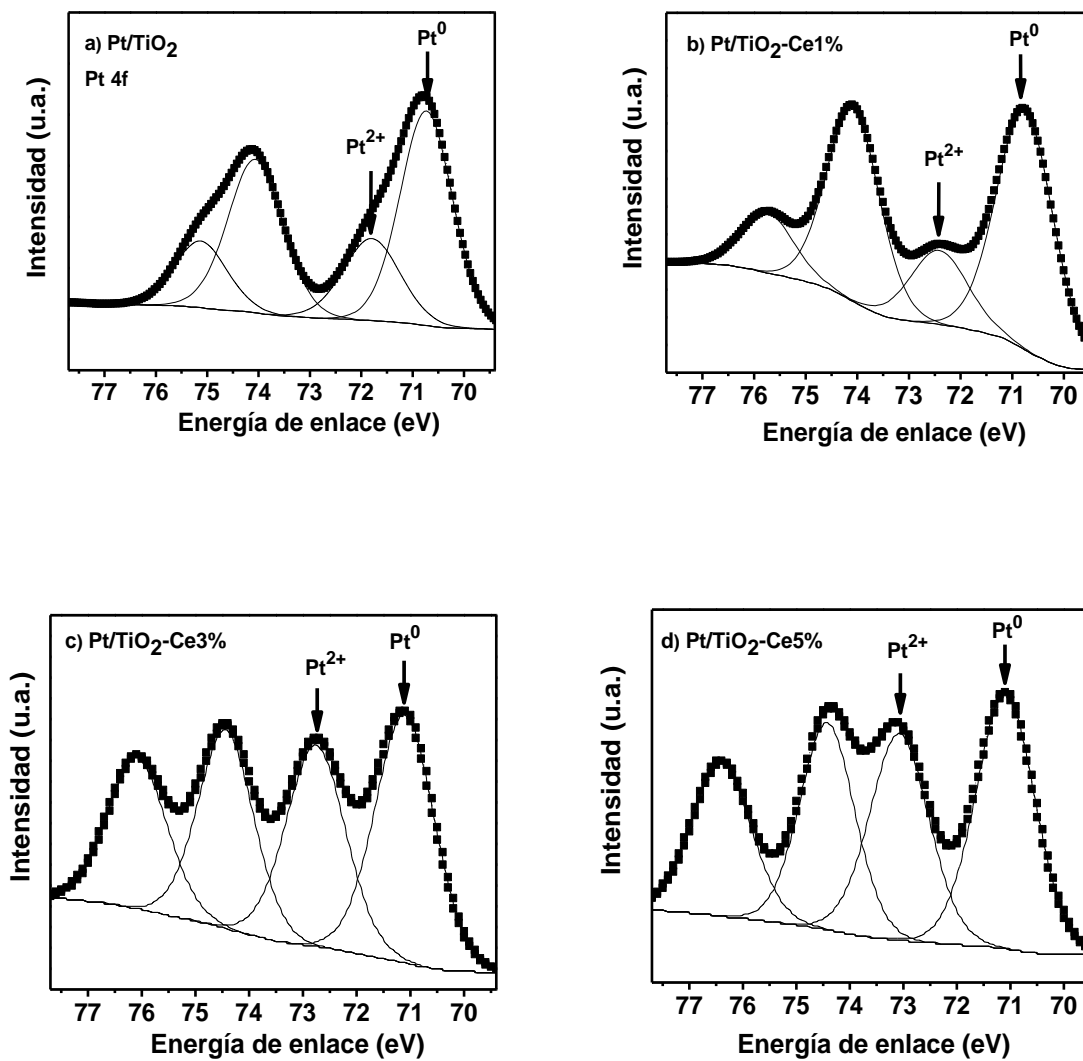


Figura 26. Espectros de XPS de los catalizadores de Pt: a)Pt/TiO₂, b)Pt/TiO₂-Ce1%, c)Pt/TiO₂-Ce3% y d)Pt/TiO₂-Ce5%

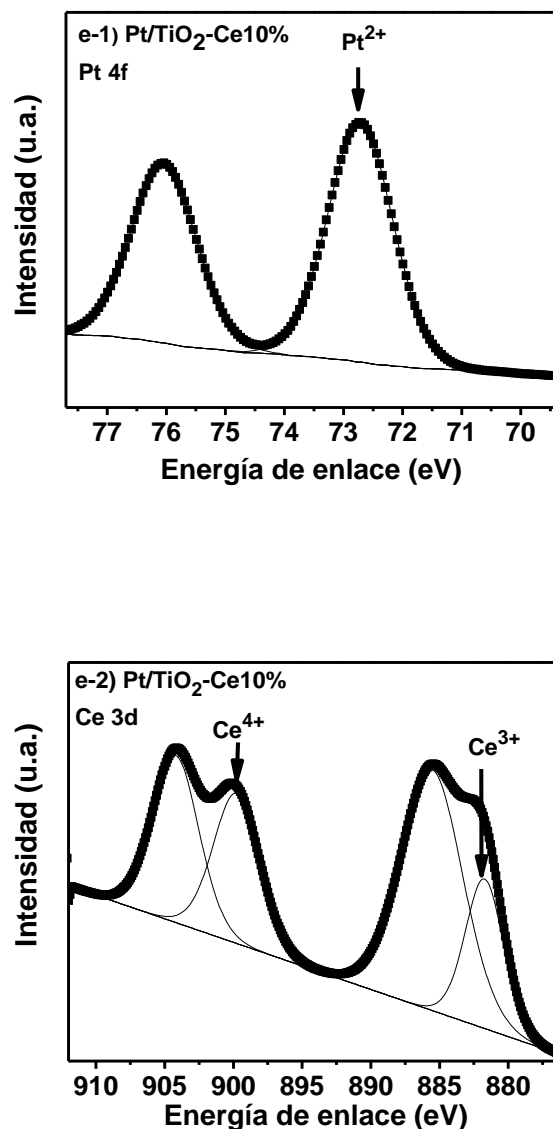
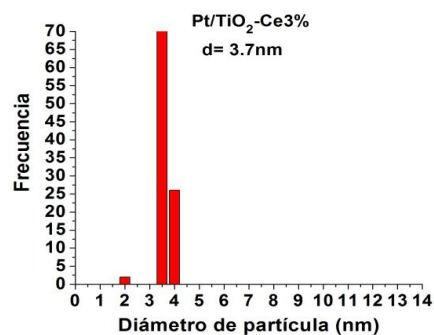
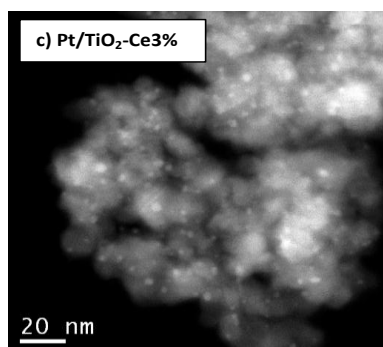
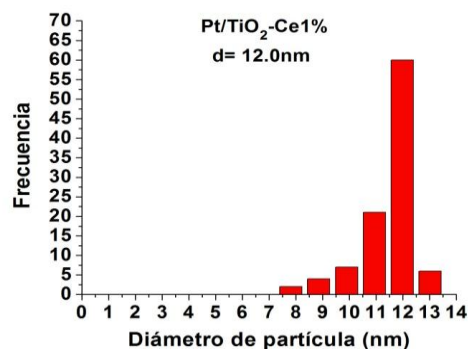
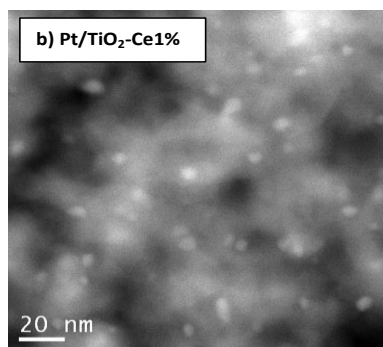
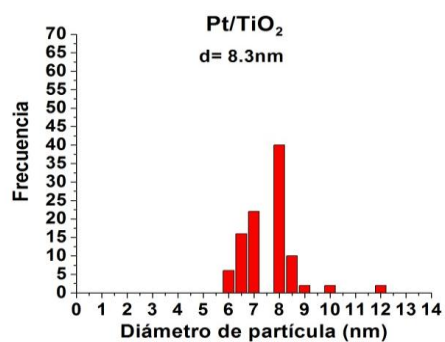
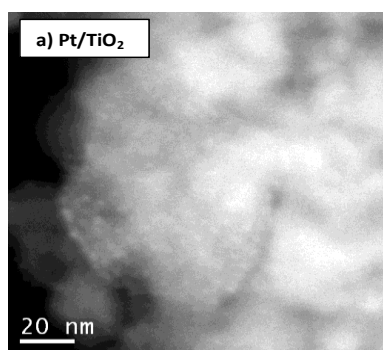


Figura 27. Espectros de XPS del catalizador de Pt/TiO₂-Ce10% en la regiones: e-1) Pt 4f, e-2) Ce 3d

4.3.9 Tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución; TEM-HR

La **Figura 28** muestra los resultados de las microscopías obtenidas por **TEM** de los catalizadores, el de referencia Pt/TiO₂ y los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce **Figura 28a)**, Pt/TiO₂, **b)** Pt/TiO₂-Ce1%, **c)** Pt/TiO₂-Ce3%, **d)** Pt/TiO₂-Ce5% y el de mayor contenido de Ce

e)Pt/TiO₂-Ce10%. Las micrografías muestran que los tamaños promedios de las partículas metálicas para los catalizadores varían desde 3.7 hasta 13.2 nm. Los tamaños de partícula de Pt más bajo se observan en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y Pt/TiO₂-Ce5%, ver **Tabla 15**. En la micrografía del catalizador de Pt/TiO₂-Ce10%, se puede observar coalescencia en los cristales que muestra el tamaño promedio más grande de partículas. Estos resultados están de acuerdo con los FTIR-CO y por TPD-H₂ Ver Tabla 15. Las superficies específicas más alta se presentan en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y Pt/TiO₂-Ce5% las cuales conducen a una mayor dispersión de las partículas de Pt en la superficie del soporte de TiO₂-Ce.



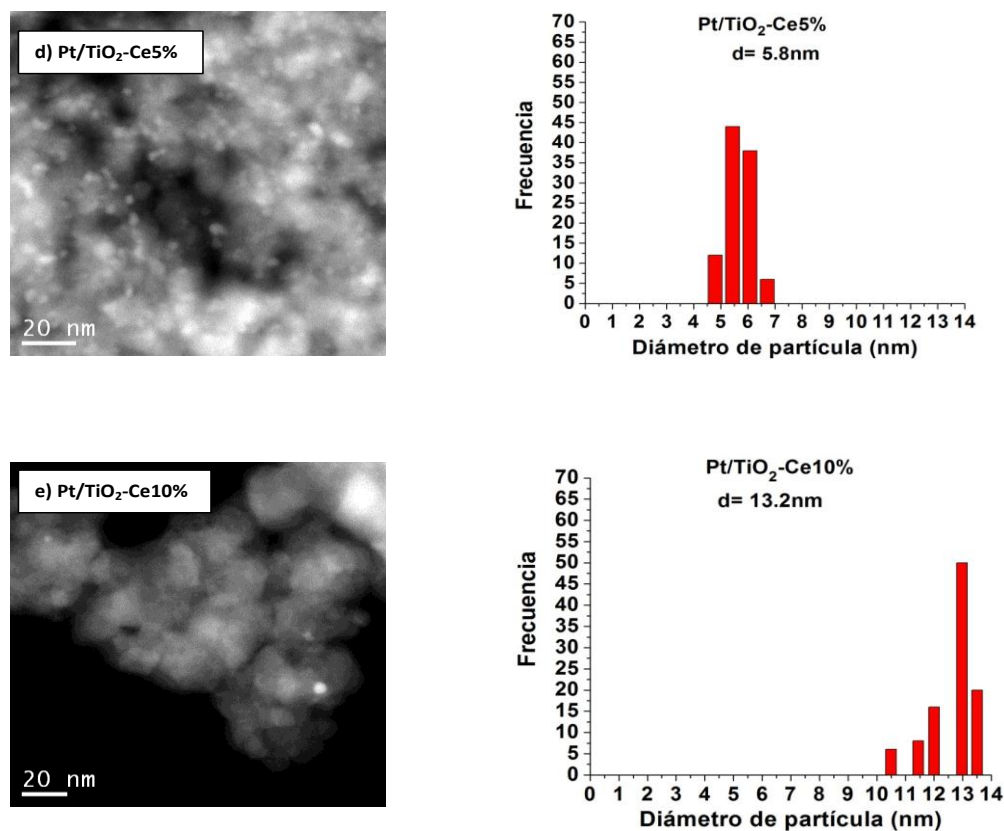


Figura 28. Imágenes de TEM-HR de los catalizadores: a) Pt/TiO₂, b) Pt/TiO₂-Ce1%, c) Pt/TiO₂-Ce3%, d) Pt/TiO₂-Ce5% y e) Pt/TiO₂-Ce10%

Tabla 15. Tamaño promedio de partícula metálica de Pt por FTIR-CO, TPD-H₂ y TEM

Catalizadores	Tamaño promedio de partícula de Pt (nm)		
	FTIR-CO	TPD-H ₂	TEM
Pt/TiO ₂	8.0	9.0	8.3
Pt/TiO ₂ -Ce1%	12.0	12.3	12.0
Pt/TiO ₂ -Ce3%	4.0	4.0	3.7
Pt/TiO ₂ -Ce5%	6.0	6.0	5.8
Pt/TiO ₂ -Ce10%	13.7	13.8	13.2

4.4 Evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

4.4.1 Conversión de fenol por Cromatografía en Fase Gas

Los resultados de la reacción de oxidación del fenol como una función del tiempo para los catalizadores se muestran en la **Figura 29**. Estos catalizadores tienen un efecto que se puede observar claramente a los 120 minutos de reacción, en ausencia de un catalizador la oxidación de fenol presenta una conversión del 18%, mientras que la máxima se encontró en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% (97%) y en Pt/TiO₂-Ce5% (95%). En Pt/TiO₂, Pt/TiO₂-Ce1% y Pt/TiO₂-Ce10% las conversiones fueron de 80, 60 y 51% respectivamente.

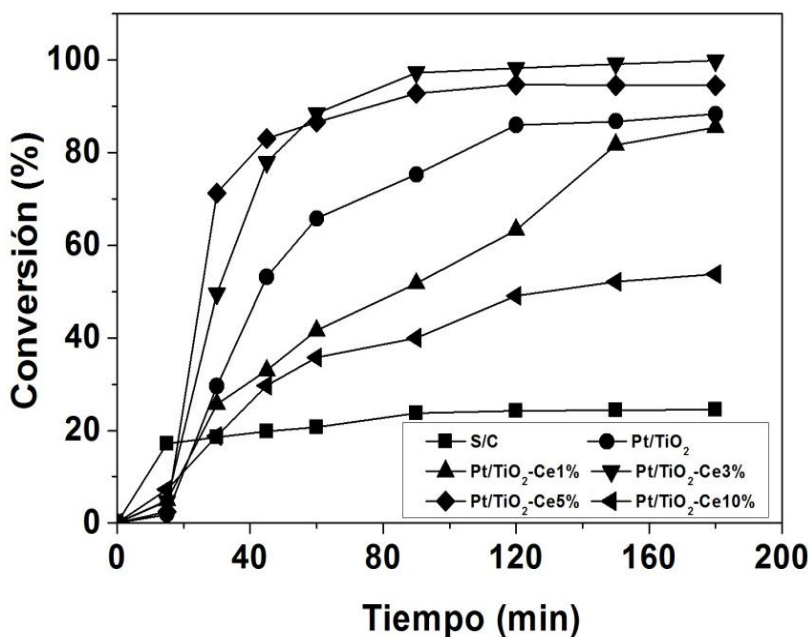


Figura 29. OCVH del fenol en los catalizadores de Pt (T = 160°C; PO₂ = 10 bar)

4.4.2 Abatimiento del Carbono Orgánico Total (TOC)

Los resultados del TOC normalizado en función del tiempo para los catalizadores se muestran en la **Figura 30**, a los 120 minutos de la reacción, se calcularon los porcentajes de conversión a CO₂ ver **Tabla 16**. Los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y el de 5% de Ce muestran los valores más altos en carbono orgánico total de 96% y 92%, esto indica que algunos

subproductos e intermediarios se formaron durante la reacción de oxidación. Los resultados obtenidos de la velocidad inicial de la reacción de los catalizadores fueron de 262, 425, 376 y 50 mmol·h⁻¹·g_{met}⁻¹ con diferentes contenidos de Ce al 1, 3, 5 y 10% respectivamente. Mientras que el catalizador de referencia Pt/TiO₂ fue de 204 mmol·h⁻¹·g_{met}⁻¹ estos valores se encuentran reportados en la **Tabla 16**, los cuales también se correlacionan con la selectividad a CO₂ ver **Figura 31**. El cálculo de la velocidad de reacción inicial fue basado en el contenido del Pt de las muestras por ICP-OES reportado en la primera columna de la **Tabla 16**.

La más alta actividad catalítica la presentaron los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y Pt/TiO₂-Ce5% esto podría ser debido al contenido óptimo de CeO₂. La inserción del CeO₂ en el TiO₂ conduce a la deformación de la red. La modificación y la movilidad de los átomos de oxígeno favorecen el proceso redox [62].

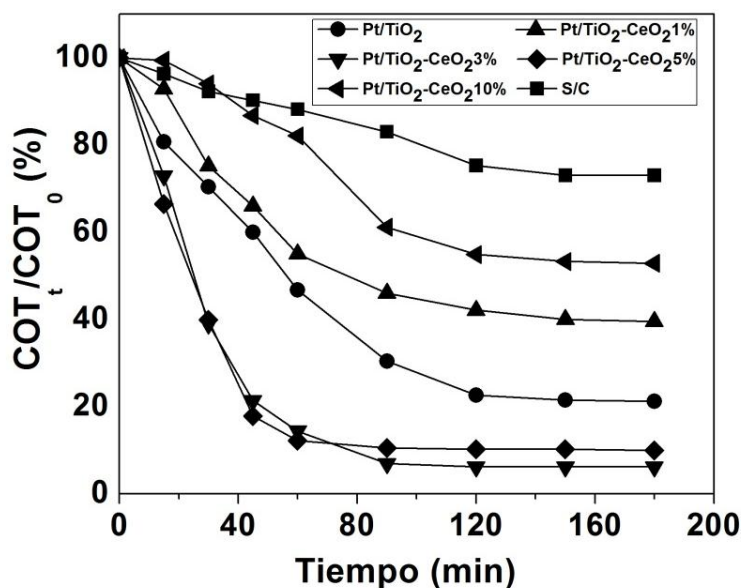


Figura 30. Concentración del TOC normalizado en porcentaje (%) en función del tiempo para los catalizadores de Pt en la OCVH del fenol

Tabla 16. Actividad y selectividad de los catalizadores de Pt en la OCVH del fenol

Catalizadores	Pt (% en peso) ^a	$-r_i$ (mmol h ⁻¹ g _{met} ⁻¹) ^b	X _{TOC} (%)	X _{fenol} (%)	Selectividad CO ₂ (%) ^b
Pt/TiO ₂	2.39	204	77	85	90
Pt/TiO ₂ -Ce1%	2.49	262	56	60	93
Pt/TiO ₂ -Ce3%	2.49	425	96	97	98
Pt/TiO ₂ -Ce5%	2.48	377	92	95	97
Pt/TiO ₂ -Ce10%	2.45	50	40	51	78

^aPorcentaje leído por ICP-OES.

^bLecturas a los 120 min de reacción

X_{fenol} es el porcentaje de la conversión de fenol a los 120 min de reacción

X_{TOC} es el porcentaje de la conversión de carbono a los 120 min de reacción.

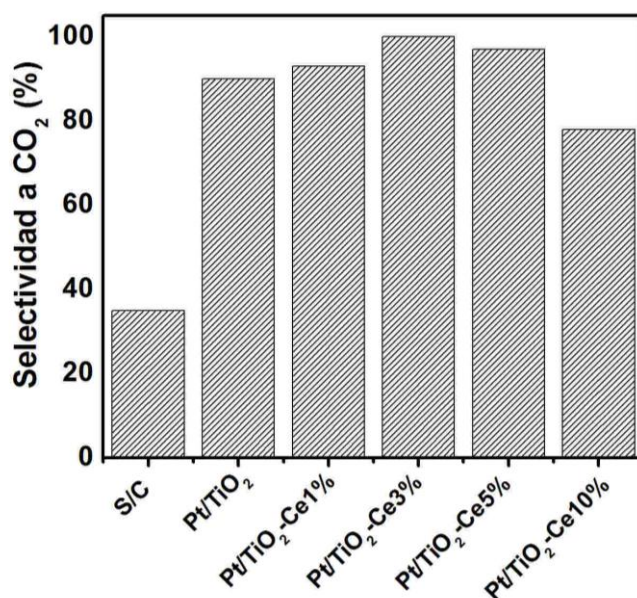


Figura 31. Selectividad a CO₂ de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

4.4.3. Identificación por HPLC-MS de los subproductos de la reacción del catalizador de Pt/TiO₂-Ce3%

En la **Figura 32** se muestran los resultados del análisis por HPLC-MS. La **Figura 32-A** corresponde al cromatograma donde se observan 3 espectros del análisis obtenido por HPLC-MS a los 160 minutos de reacción del catalizador monometálico de Pt/TiO₂-Ce 3% que presentó mayor actividad catalítica ver sección 4.4.2. El perfil cromatográfico muestra cinco

señales principales a tiempos de retención 1.6, 1.8, 2.0, 2.5 y 11.6 minutos. Los espectros de masas correspondientes a los tiempos de retención 1.6 y 11.6 min.se muestran en la **Figura 32-B y 32-C**, respectivamente.

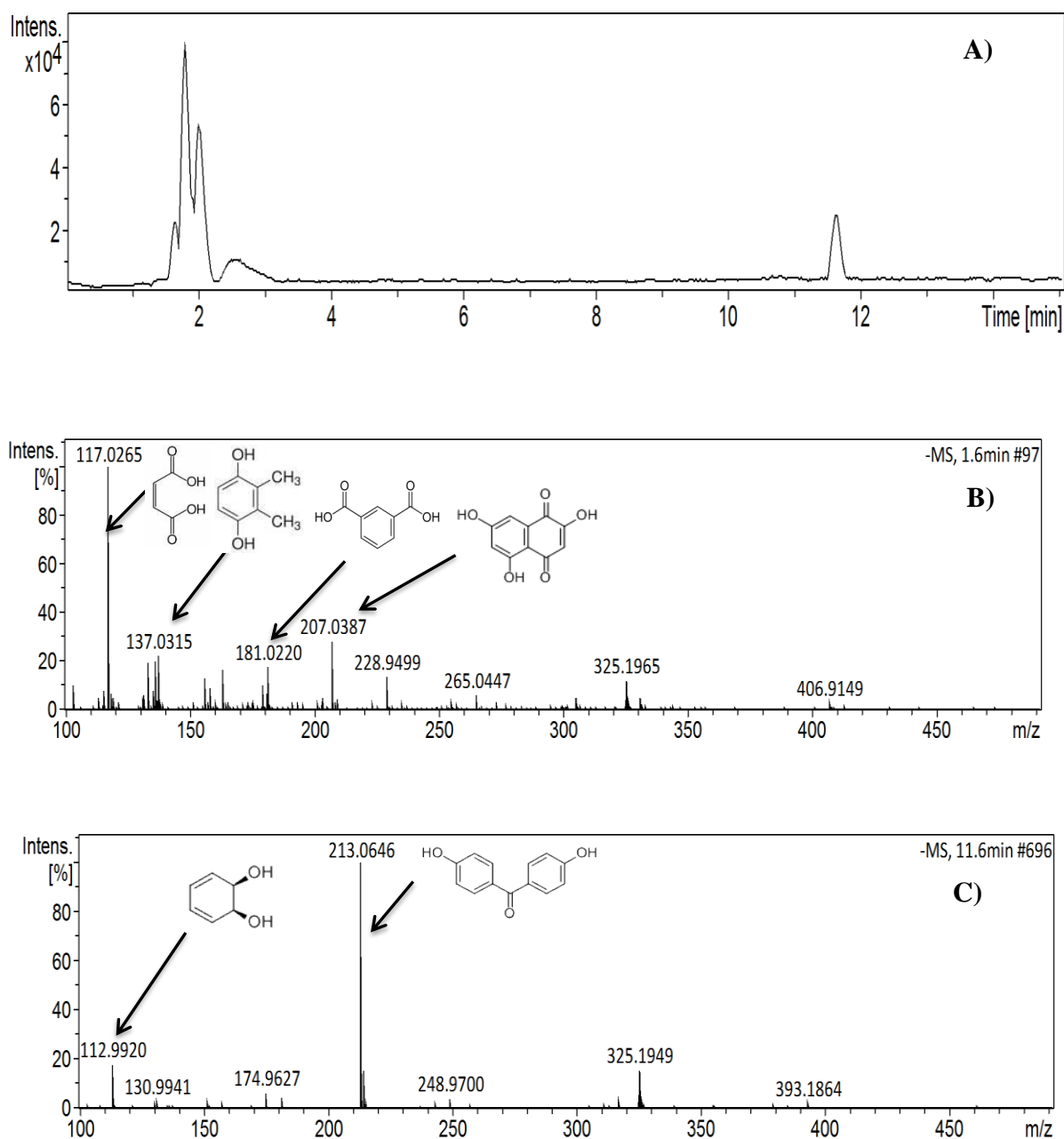


Figura 32. HPLC-MS en el catalizador monometálico de Pt/TiO₂-Ce3%

En la **Figura 32-B** se observa una señal intensa m/z intensa que podría corresponder al ácido maleico (P.M.=117 g/mol), según el archivo de NIST. Aunque también aparecen otros picos

menos intensos que podrían corresponder a los compuestos: 2,3-Dimetilhidroquinona (P.M=137 g/mol), 2-ácido hidroxiiisofalico (P.M=181 g/mol), 2,5,7 Trihidroxi-1,4-Naftoquinona (P.M= 207 g/mol). En la **Figura 34-C** aparecen otra señal m/z intensa que corresponde al compuesto 4,4-Dihydroxibenzofenona (P.M= 213g/mol) y otra menos intensa del compuesto cis-1,2-Dihydrocatecol (P.M= 113). Aunque algunos compuestos no fue posible identificación por GC, tal es el caso del 2-ácido hidroxiiisofalico (P.M=181 g/mol), 2,3-Dimetilhidroquinona (P.M=137g/mol) 4,4-Dihydroxibenzofenona (P.M= 213g/mol). La concentración del 2-ácido hidroxiiisofalico (P.M=181 g/mol) fue muy baja quizá a nivel de trazas, y es un intermediario de la obtención del ácido maleico. Los compuestos 2,3-Dimetilhidroquinona (P.M=137g/mol) 4,4-Dihydroxibenzofenona (P.M= 213) son compuestos derivados de las hidroxiquinonas. Los cuales han sido reportados por H. R. Devlyn (1984) [27]. Todos los compuestos fueron identificados de acuerdo con el archivo de NIST reportados en el **Anexo D**.

4.4.4 Reacción de OCVH de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

La reacción de oxidación total del fenol no se logró en todos los catalizadores a los 180 minutos de reacción, el número de subproductos intermediarios como son catecol, hidroquinona, ácido maleico, los cuales fueron identificados por cromatografía de gases después de 180 minutos de reacción. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de H. Ohta (1980) [29] ver **Figura 33**. En los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂ con Ce al 1% y 10%, se identificaron hidroquinona (2 ppm), catecol (menos de 1ppm), trazas de ácido maleico. En los catalizadores de Pt/TiO₂ con contenido de Ce al 3 y 5% solo se encontraron trazas de estos subproductos. La oxidación de la hidroquinona disminuye más lentamente que en el caso de la oxidación del catecol porque los grupos di-hidroxibencenos se oxidan a través de diferentes vías [81].

El número de carbono correspondiente a los productos intermediarios se determinó de acuerdo con F. Núñez (2011) [66]. Los resultados se presentan en la **Tabla 17**. El número de carbonos disminuyeron en el siguiente orden:



Tabla 17. Número de carbonos intermediarios a los 180 min de reacción para los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce en la OCVH del fenol

Catalizadores	Número de C Intermediarios
Pt/TiO ₂	130
Pt/TiO ₂ -Ce1%	194
Pt/TiO ₂ -Ce3%	21
Pt/TiO ₂ -Ce5%	44
Pt/TiO ₂ -Ce10%	289

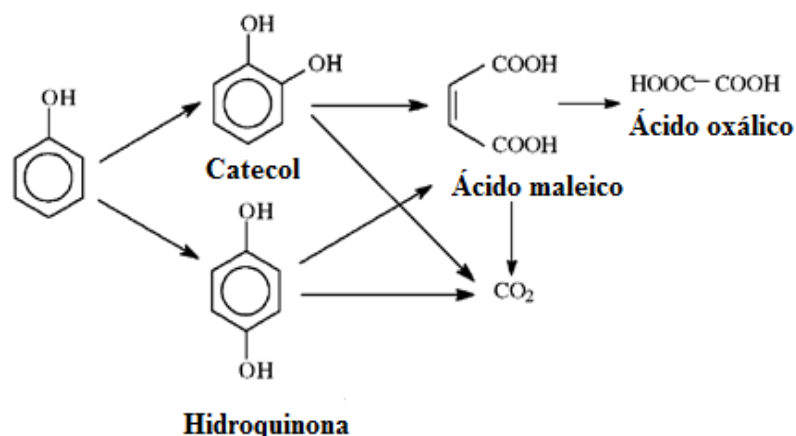


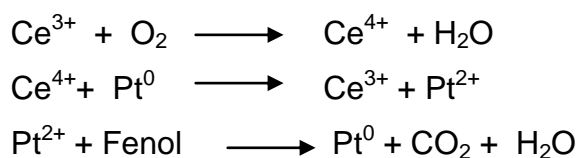
Figura 33. Ruta de reacción para la oxidación de fenol en fase acuosa propuesto por H. Ohta (1980)

4.4.5 Discusión de los resultados obtenidos de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

Los resultados XPS muestran que en estos dos catalizadores con contenido de Ce 3 y 5% en peso, la proporción de las especies de Pt²⁺ son 45 y 46% y para la especie de Ce⁴⁺ fue de 29 y 35% respectivamente. La proporción de la especie de Pt²⁺ podría estar correlacionada con la más alta capacidad de almacenamiento de oxígeno en estos catalizadores que favorecen la reacción de oxidación. En los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce1% y Pt/TiO₂-Ce10% la estructura de soporte del óxido puede ser diferente, y el contacto del

CeO₂ con el Pt modifica el estado de oxidación de este metal. El catalizador con 1% en peso de Ce mostró 43% de Ce⁴⁺ y 24% de la especie de Pt²⁺ respectivamente. Así también, el del 10% de Ce mostró 42% de Ce⁴⁺ y 100% de la especie Pt²⁺. En estos catalizadores se observó que a bajo contenido de óxido de cerio (1% en peso) podría dispersarse e integrándose mejor en la red [71]. Así, las partículas grandes de Pt con el óxido de cerio hay poco contacto y por lo tanto estas partículas son menos oxidadas. Considerando el catalizador con el más alto contenido de Ce (10% en peso), la mayor parte de éste se encuentra segregado en la superficie. Por lo tanto, las partículas grandes de Pt sobre la superficie entran en contacto con el óxido de cerio oxidándolas. Esto explica las diferencias en el estado de oxidación del Pt sobre la superficie de estos soportes.

El ciclo de oxidación y reducción en la superficie de oxígeno almacenado podría ser producido en el medio de la reacción como fue demostrado [75,79,80]:



Además, un efecto del tamaño de partícula podría ser considerado, al parecer, de acuerdo con los resultados, los tamaños más pequeños de partículas de Pt de 3.7 a 5.8 nm en los catalizadores Pt/TiO₂-Ce3% y Pt/TiO₂-Ce5% son los más activos para la reacción de OCVH de fenol. Además, presentan la mayor acidez, como se demostró por FTIR de piridina (175 y 160 gmol⁻¹), lo cual favorece la estabilización de la especie de Pt²⁺.

El mecanismo propuesto por el que se lleva a cabo la reacción de oxidación del fenol es por radicales libre, que puede ser tanto de un grupo fenólico como de un hidroxilo. La oxidación de un grupo aromático puede comenzar por la activación de la molécula de oxígeno o de la molécula de hidrocarburo y el oxígeno puede participar en la reacción como una especie adsorbida en la superficie del catalizador o desde la estructura del óxido metálico. En cualquier caso, la presencia de catalizador crea una ambiente iónico que favorece las reacciones heterolíticas, aunque la reacción de la apertura del anillo pueda producirse tanto por un mecanismo de radicales libres (ruptura homolítica) como de tipo iónico (heterolítico). Los radicales libres, que se forman en la superficie del catalizador, se propagan de forma homogénea y terminan de forma homogénea y heterogénea [81]. Es evidente que la fase de

propagación y terminación se ve influenciada por la relación fase líquida/fase sólida, que es muy superior en el caso de los reactores continuos respecto a los reactores de lecho fijo.

4.4.6 Estudio de pH a las muestras tomadas durante la reacción

A las muestras tomadas en el transcurso de la reacción se les realizó lecturas de pH. Los resultados obtenidos fueron: pH inicial en tiempo cero de 6.5, conforme se van tomando las muestras en los tiempos de 15, 30 y 45 minutos se observó claramente una caída de pH drástica en los catalizadores. Aunque en los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y 5% la caída es más suave. En las muestras tomadas a los 60, 90 y 120 minutos casi no se observó cambios de pH y en las muestras tomadas a los 150 y 180 minutos los catalizadores de Pt/TiO₂, Pt/TiO₂-Ce1%, Pt/TiO₂-Ce10%, el valor de pH fue de 3.2. Así para los catalizadores con Ce5% y Ce3% el pH fue aproximadamente de 4.0 y 4.2 respectivamente (**Figura 34**), observándose que el color de las muestras tomadas de estos dos catalizadores en la reacción OCVH fueron de un color amarillento al inicio y terminando a los 180 minutos casi transparentes observado también por Santos (1999) [82], lo cual concuerda con la mayor conversión de fenol de estos catalizadores. El catalizador que tiene una caída más pronunciada de pH es el de Ce10% que es el de menor conversión.

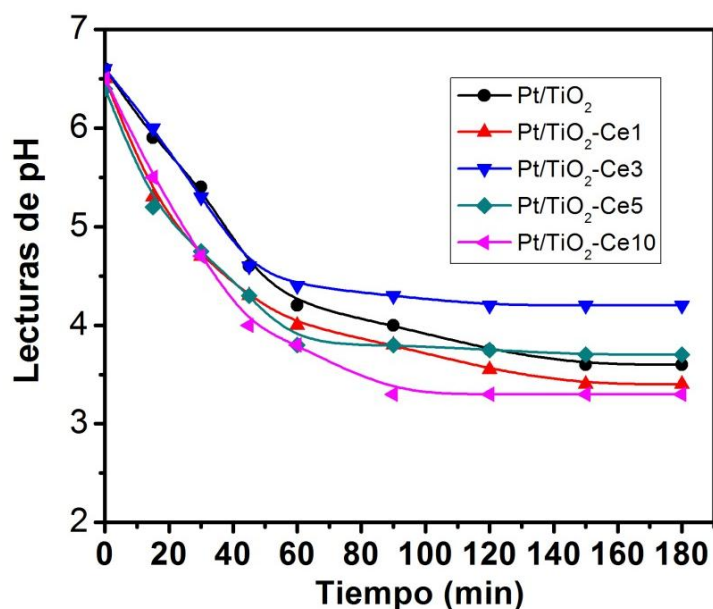


Figura 34. Lecturas de pH después de la reacción de los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/TiO₂-Ce

4.4.7 Oxidación a Temperatura Programada: TPO

El análisis de TPO, fue realizado para cuantificar el contenido de carbono en la superficie de los catalizadores de Pt. Los resultados se muestran en la **Figura 35**, y puede observarse que el contenido de óxido de Ce impide el depósito de carbono sobre las partículas del metal de Pt. Esto es porque el Ce tiene la capacidad redox y también suministra O_2 para que no se deposite los compuestos de carbono. A medida que aumenta la cantidad de Ce, disminuye la cantidad de depósitos de carbono también observado por I. Cuauhtémoc (2010) [75] y A. Cervantes (2013) [79]. Gracias a estas propiedades este óxido se utiliza en las reacciones de CWAO [79, 86].

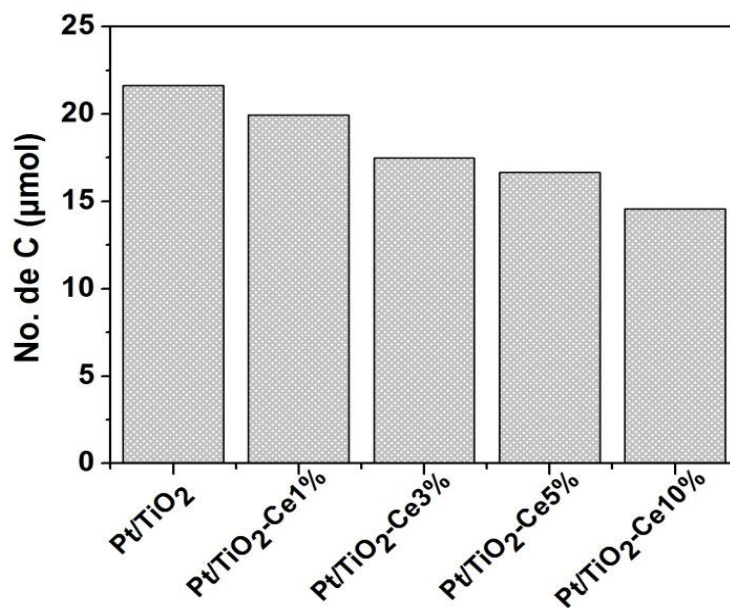


Figura 35. Número de carbonos calculados por TPO de los catalizadores a los 180 min de la reacción de OCVH de fenol

Al catalizador (usado) después de la reacción de OCVH del fenol se le realizó el análisis de FTIR para conocer los grupos funcionales de los compuestos de carbono depositados en el catalizador Pt/TiO₂-Ce3% usado. En la **Figura 36** se muestra el resultado del FTIR, encontrando las bandas características de los siguientes grupos: OH ($3400, 3500\text{ cm}^{-1}$), C-H

(3075, 2835 cm^{-1}), C=O (1710 cm^{-1}), CO (1020 y 1430 cm^{-1}) y C=C (1670 cm^{-1}). También reportados por S. Nouisir et al. (2008)[47].

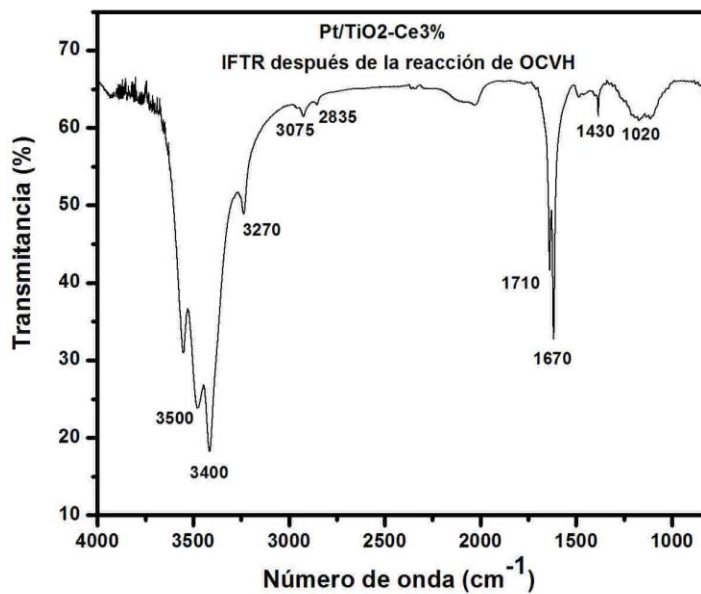


Figura 36. FTIR del catalizador Pt/TiO₂-Ce3% después de la reacción de OCVH del fenol

4.5. Catalizador monometálico de Au/TiO₂-Ce3%: Efecto del Au

4.5.1. Preparación del catalizador de Au/TiO₂-Ce3%

A partir del soporte más activo que fue el de TiO₂-Ce3% ver sección 4.2, se preparó el catalizador monometálico de Au que se identificó como Au/TiO₂-Ce3%, este catalizador de Au se sintetizó para poder tener la actividad de los dos catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂-Ce3% y el de Au/TiO₂-Ce3%. La síntesis del catalizador de Au/TiO₂-Ce3% se llevó a cabo por el método de impregnación, la cantidad de Au es la misma en moles de Pt. Así el porcentaje de Au fue de 2.5% en peso. La técnica fue descrita en la sección 3.2 en la preparación de los catalizadores monometálicos de Pt.

4.5.2. Caracterizaciones: Fisisorción de N₂, DRX, FTIR-Piridina

El resultado de Fisisorción de Nitrógeno para el catalizador monometálico de Au presenta una isoterma de tipo IV característica de los materiales mesoporosos con una histéresis tipo H3 con tipo de poros en forma de placas ver **Figura 37**.

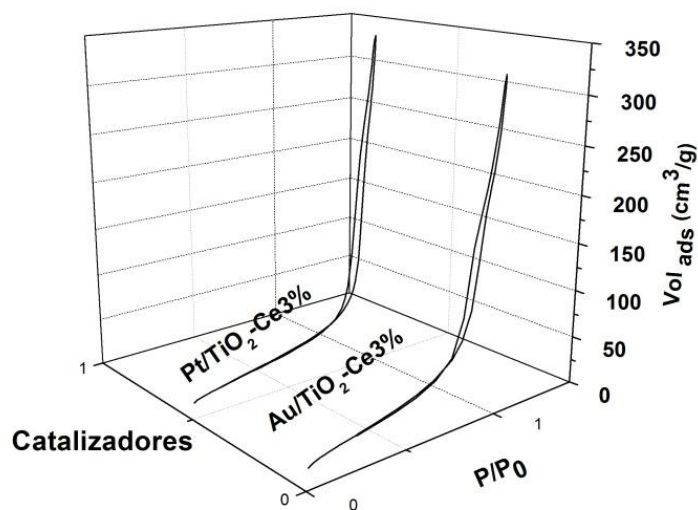


Figura 37. Isothermas de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y Au/TiO₂-Ce3%

La **Tabla 18**, muestra los resultados de los catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂-Ce3% y Au/TiO₂-Ce3% de las áreas superficiales, diámetro y volumen de poro, se observa que el catalizador de Pt/TiO₂-Ce3% presenta un área superficial de 97.0 m²/g siendo un poco más alta el área superficial del catalizador Au/TiO₂-Ce3% de 116.0 m²/g, y una distribución del tamaño de poros de 15.5 y 11.2 nm respectivamente, que corresponden a materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación de K. S. W. Sing [72].

Tabla 18. Resultados de áreas superficiales, diámetro de poro de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y Au/TiO₂-Ce3%

Catalizadores	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cc/g)	D _{poro} (nm)
Pt/TiO ₂ -Ce3%	97.0	0.506	15.5
Au/TiO ₂ -Ce3%	116.0	0.482	11.2

Los resultados de **FTIR-Piridina** se muestran en la **Figura 38**, de los catalizadores monometálicos de Pt y de Au, y se observa que solo presentan las señales en 1445 y 1605 cm⁻¹ característica de los sitios ácidos tipo Lewis. La cuantificación de acidez se realizó de acuerdo al trabajo de C. A. Emeis (1993) [56]. El catalizador de Au presenta una acidez de 120 μmol/g y el de Pt de 175 μmol/g.

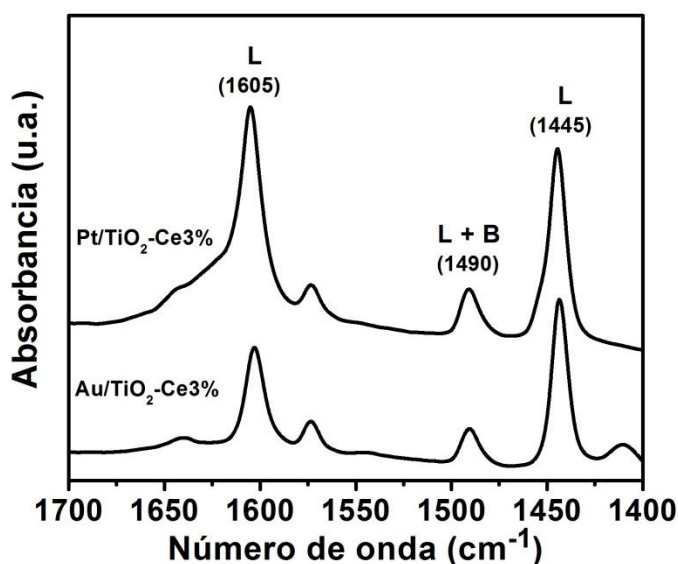


Figura 38. FTIR-Piridina de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y Au/TiO₂-Ce3%

4.5.3 Evaluación catalítica del catalizador de Au/TiO₂-Ce3%: TOC

Los resultados de la evaluación catalítica del catalizador monometálico de Au/TiO₂-Ce3% que se sintetizó a partir del soporte TiO₂-Ce3%, se observa en la **Figura 39**. El catalizador de Au/TiO₂-Ce3% solo logró una degradación del 20% inclusive por debajo del soporte de TiO₂-Ce3% que alcanzó un 35%, esto indica una notable inhibición al compararlo con el soporte de TiO₂-Ce3% en la reacción de OCVH de fenol. A diferencia del catalizador de Pt/TiO₂-Ce3% el cual consiguió una conversión del 96%. Los resultados de los TPO indicaron que el catalizador de Au/TiO₂-Ce3% obtuvo la mayor cantidad de compuestos de carbono depositados en la superficie; esto indica que el Au genera compuestos de carbono que hacen que la reacción OCVH del fenol sea desactivada. También observado por C. Milone et al.(2006)[91].

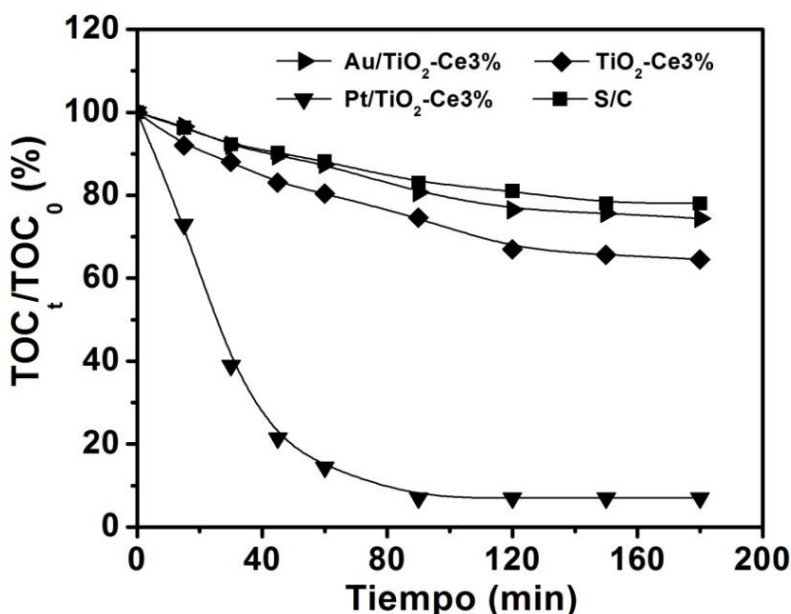


Figura 39. Concentración en porcentaje (%) del TOC normalizado en función del tiempo para los catalizadores de Pt/ TiO₂-Ce3% y Au/TiO₂-Ce3% en la OCVH del fenol

El TPO del soporte de TiO₂-Ce3% y de los catalizadores monometálicos de Au/TiO₂-Ce3% y Pt/TiO₂-Ce3%, este análisis se realizó para comparar la cuantificación del contenido compuestos de carbono en la superficie del catalizador de Au con el monometálico de Pt. Los resultados se muestran en la **Figura 40**, y puede observarse que el catalizador de Au muestra

una gran cantidad de depósitos de compuestos de carbono que inhibe la reacción de OCVH del fenol.

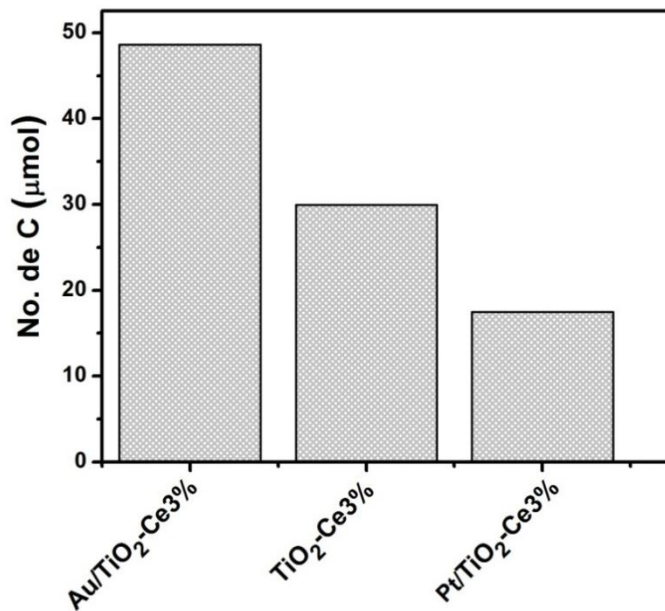


Figura 40. Número de carbonos calculados por TPO del soporte de TiO₂-Ce3% y de los catalizadores de Au/TiO₂-Ce3% y Pt/TiO₂-Ce3% a los 180 min de la reacción de OCVH de fenol

4.6. Catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce: Caracterizaciones

4.6.1 Fisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de PtAu/TiO₂ son mostrados en la **Figura 41**. Las Isothermas son de tipo IV en este sistema de catalizadores bimetalicos, característica de los sólidos mesoporosos con un tamaño de poro entre los 2 a 50 nm. El lazo de histéresis obtenido para estos catalizadores fue el H3, característico de los sólidos con poros en forma de placas. Estas características son similares a los catalizadores monometalicos de Pt.

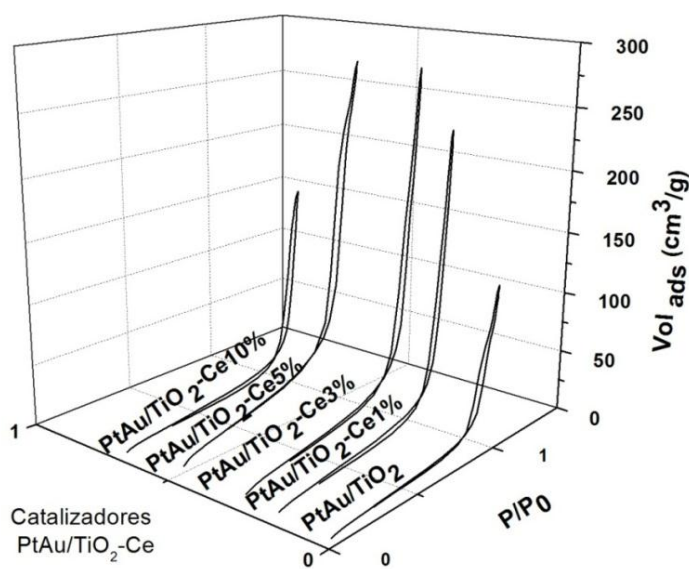


Figura 41. Isothermas de los catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

En la **Tabla 19**, se presentan los resultados de las áreas BET de los catalizadores de PtAu/TiO₂-Ce con un rango de área superficial de 40 a 100 m²/g. El catalizador de PtAu/TiO₂-Ce1% presenta un área de 60 m²/g, mostrado un incremento de 50% con respecto al área del catalizador de PtAu/TiO₂ con un área de superficial de 40 m²/g. Estos valores comparados con las áreas de los monometalicos son ligeramente más bajas debido a la incorporación del Au por el método de recarga.

Tabla 19. Resultados de las áreas superficiales y diámetro de poro de los catalizadores bimetalicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

Tipo de soporte	S _{BET} (m ² /g)	Diámetro del poro (nm)
PtAu/TiO ₂	40	14.2
PtAu/TiO ₂ -Ce 1%	60	18.4
PtAu/TiO ₂ -Ce 3%	80	14.4
PtAu/TiO ₂ -Ce 5%	98	14.0
PtAu/TiO ₂ -Ce 10%	100	18.0

4.6.2 Composición química metálica: ICP-OES

El contenido de Au teórico en los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce preparados por el método redox o de “recarga” se encuentra reportado en la **Tabla 20**. La cantidad de Au depositado fue una monocapa de hidrogeno quimisorbido sobre la superficie del primer metal (Pt). La monocapa de Au corresponde a una monocapa de hidrógeno (H/Pt=1) [59]. Los valores reales determinados por ICP-OES reportados en la Tabla 21, comparándolos con los valores teóricos, no hay gran diferencia así también se conservó el valor del Pt alrededor de 2.35-2.44% en peso ya que el valor teórico es de 2.5% en peso.

Tabla 20. Contenido teórico de Au en los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

Catalizadores	Au (% en peso) Teórico
PtAu/TiO ₂	0.040
PtAu/TiO ₂ -Ce1%	0.021
PtAu/TiO ₂ -Ce3%	0.025
PtAu/TiO ₂ -Ce5%	0.015
PtAu/TiO ₂ -Ce10%	0.023

Tabla 21. Contenido de Pt y Au en los catalizadores de PtAu determinados por ICP-OES

Catalizadores	Pt (% en peso)	Au (% peso)
PtAu/TiO ₂	2.35	0.039
PtAu/TiO ₂ -Ce1%	2.40	0.020
PtAu/TiO ₂ -Ce3%	2.42	0.022
PtAu/TiO ₂ -Ce5%	2.44	0.013
PtAu/TiO ₂ -Ce10%	2.43	0.021

4.6.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura 42**, se muestran los patrones de DRX de los catalizadores de PtAu. La estructura cristalina del Pt en los catalizadores indica que el patrón de difracción de rayos X de acuerdo con los archivos del JCPDS muestra un pico de difracción en el ángulo de 2θ : 39.7, con referencia a la tarjeta 04-0802, que puede ser indexado al plano (111), de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) para el Pt. También se encontró la fase anatasa con referencia a la tarjeta 21-1272 que corresponden al óxido de titanio (TiO₂), resultados similares a los catalizadores monometálicos de Pt/TiO₂-Ce. La intensidad de los picos disminuyó con la incorporación de Ce.

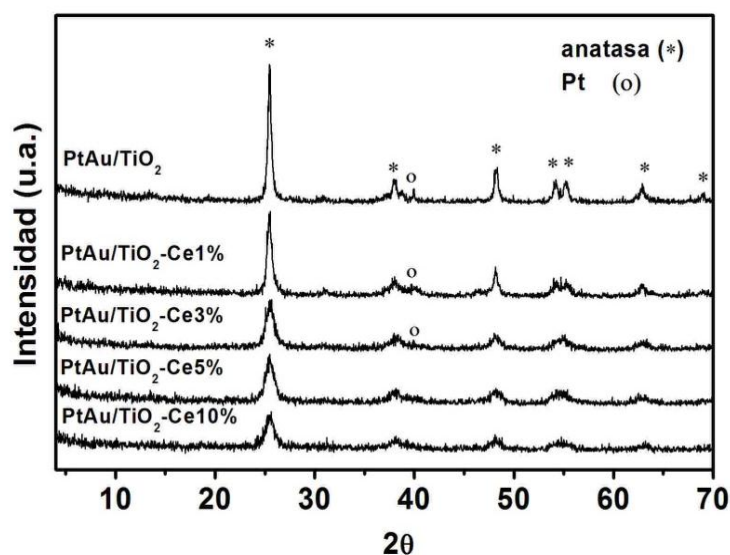


Figura 42. DRX de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce. Anatasa (*), Platino (o)

4.6.4 FTIR-Piridina

La **Figura 43**, presenta los espectros de IRTF-Piridina de los catalizadores bimetálicos de Pt-Au a 150°C. Las bandas se presentan en 1445, 1575 y 1600 cm^{-1} son bandas características de la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis. Cabe señalar que la banda en 1540 cm^{-1} es característica de los sitios ácidos Brönsted; pero en estos catalizadores no se observa. En 1490 cm^{-1} aparece otra banda asignada a la acidez total (Lewis y Brönsted). Una banda en 1640 cm^{-1} está presente en los catalizadores de Pt-Au. Esta banda se presenta debido a una pequeña cantidad de agua reabsorbida por la piridina o por las celdas del IR. La concentración de sitios ácidos fue calculada utilizando la ecuación reportada por [56].

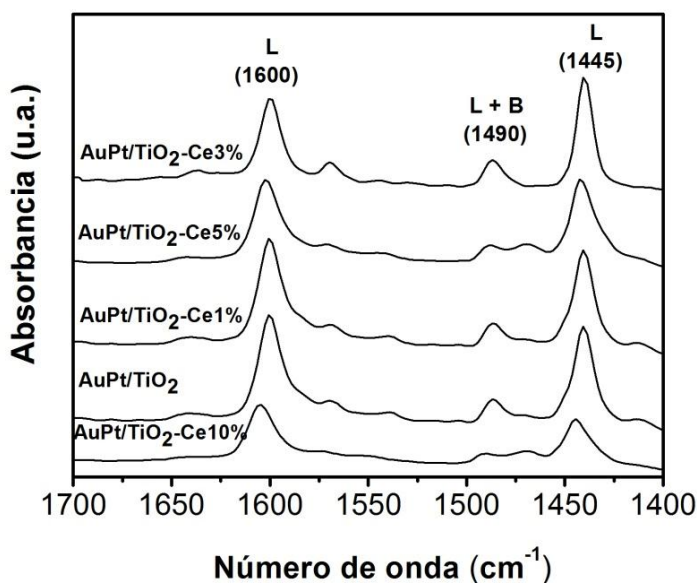


Figura 43. FTIR-Piridina de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce a los 150°C

En la **Tabla 22** se encuentran reportadas las concentraciones de los sitios ácidos de estos catalizadores. Estos sitios ácidos se incrementaron en estos catalizadores, comparándolos con los catalizadores monometálicos de Pt. Los catalizadores con mayor cantidad de sitios ácidos Lewis fueron los de PtAu/TiO₂-Ce3% y Ce5% con una concentración de 285 y 235 $\mu\text{mol/g}$ respectivamente. Comparando la concentración de sitios ácidos con el catalizador de Pt/TiO₂-Ce3% (175 $\mu\text{mol/g}$) y PtAu/TiO₂-Ce3% (285 $\mu\text{mol/g}$), hubo un incremento del 63%.

Tabla 22. FTIR-Piridina de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce a 150°C

Catalizadores	Lewis (μmol/g)
PtAu/TiO ₂ -Ce3%	285
PtAu/TiO ₂ -Ce5%	235
PtAu/TiO ₂ -Ce1%	129
PtAu/TiO ₂	120
PtAu/TiO ₂ -Ce10%	101

Este aumento de la acidez puede ser debido a dos procesos; el primero es por la presencia de cloruros proveniente de la síntesis de estos catalizadores. Estos cloruros interactúan con los átomos superficiales del óxido (TiO₂-Ce) reduciéndolos, quedando deficientes en carga y generando nuevos sitios ácidos. El segundo procesos puede explicarse debido a que existen cambios en la densidad electrónica por contacto directo de los segregados (Pt) en la superficie del óxido Figura 44A. Sin embargo, el depósito de Au en la superficie del Pt cambia la densidad electrónica de éste metal, trayendo como consecuencia la modificación de la densidad electrónica del óxido, generando nuevos sitios ácidos de tipo Lewis, Figura 44B.

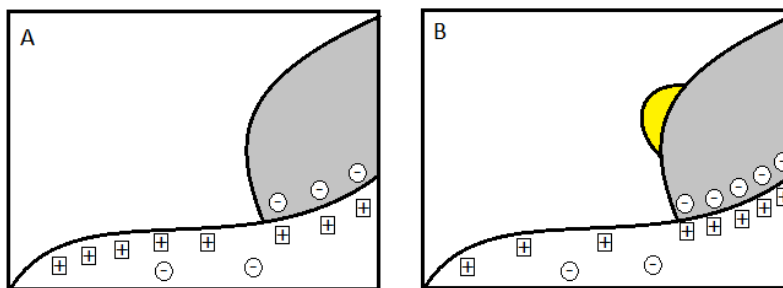


Figura 44. Superficie del óxido y del Pt (A), Cambios en la densidad electrónica del óxido por la presencia del Au depositado en el Pt (B).

4.6.5 Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno: TPR-H₂

Los catalizadores bimetalicos muestran un pico de reducción a 98°C atribuida a la reducción de Au también observado por LI Jinwel et al. (2010)[83], un segundo pico de reducción alrededor de los 155°C. La presencia de Au mostro un desplazamiento en el pico de reducción de las especies de Pt, interaccionando con el soporte. Se observó un ensanchamiento en los picos con el aumento de la temperatura de reducción, esto se debe a que el Pt asiste la reducción del Ce en la superficie. Un tercer pico después de los 370°C se puede observar atribuido a la reducción del CeO₂, también observado por Z. Abbasi et al(2011)[93] ver **Figura 45**.

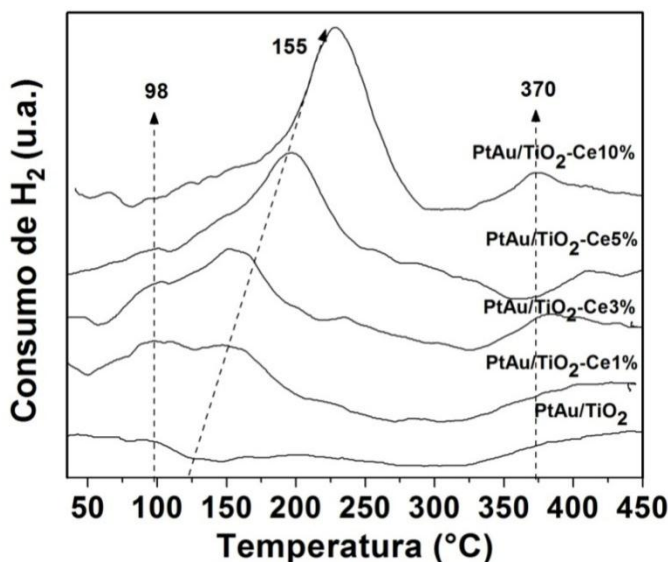


Figura 45. Perfiles de reducción (TPR-H₂) de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

4.6.6 FTIR-CO

En el análisis de FTIR-CO se observó la interacción de la molécula de CO con los metales Pt-Au, la cual proporciona información con la forma de interacción y el estado de oxidación en la que se encuentran las partículas metálicas. La técnica ha sido descrita en el apartado 3.5.8. En la **Figura 46**, se observan un pico en todos los catalizadores de PtAu en 2095 cm⁻¹ atribuido de acuerdo con la literatura que corresponde a las interacciones lineales entre la molécula de CO en un sitio metálico del Au⁰. Lo cual demuestra la presencia de Au metálico en estos catalizadores. Este pico ha sido observado aproximadamente en 2100cm⁻¹ por C.

Mihut et al. (2002)[89]. Un segundo pico en 2075 cm^{-1} y un tercero aproximadamente en 2053 cm^{-1} solo aparece en el catalizador de PtAu/TiO₂ atribuidos al CO adsorbido linealmente en los átomos de Pt⁰.

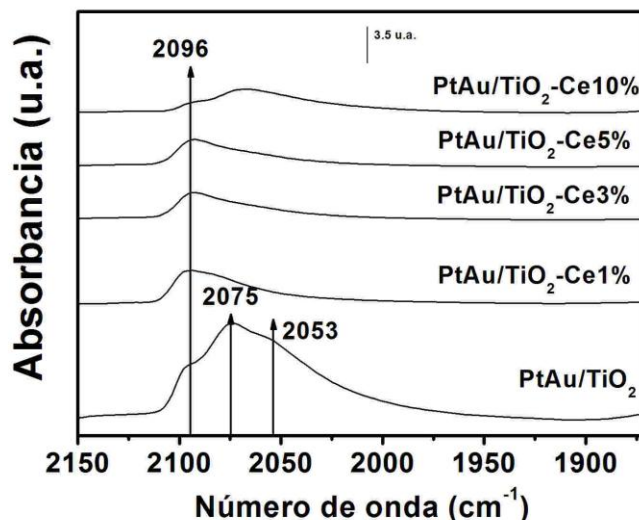


Figura 46. FTIR-CO de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

Los sitios activos sobre la superficie del Pt-Au se determinaron a partir también de los espectros obtenidos por FTIR de la adsorción de la molécula de CO. Los resultados se expresaron como porcentaje de dispersión metálica (%D) ver **Tabla 23**. Al comparar la dispersión de los catalizadores monometálicos y bimetálicos se observa en estos últimos un aumento debido a que el depósito de Au mejoró la dispersión de estos catalizadores hasta en un 40%. El tamaño de partícula no se pudo calcular por este análisis.

Tabla 23. Dispersión de los catalizadores de Pt y PtAu por FTIR-CO

Catalizadores monometálicos	Dispersión (%)	Catalizadores bimetálicos	Dispersión (%)
Pt/TiO ₂	13.0	PtAu/TiO ₂ -Ce3%	16.0
Pt/TiO ₂ -Ce1%	8.0	PtAu/TiO ₂ -Ce5%	9.2
Pt/TiO ₂ -Ce3%	25.0	PtAu/TiO ₂ -Ce1%	37.0
Pt/TiO ₂ -Ce5%	18.0	PtAu/TiO ₂	26.0
Pt/TiO ₂ -Ce10%	8.0	PtAu/TiO ₂ -Ce10%	11.0

4.6.7 TEM-HR

El análisis de la TEM-HR se realizó en el catalizador bimetalico de PtAu/TiO₂-Ce3% ya que fue sintetizado a partir del catalizador monometálico de Pt el cual obtuvo mayor actividad, con el objetivo de determinar si los metales Pt y Au se encuentran juntos. Se seleccionó una región (**Figura 47a**). El área seleccionada (**Figura 47b**) se aplicó la transformada de Fourier para calcular las distancias interplanares (**Figura 47c**), y finalmente un barrido por análisis elemental en esta área para ver los elementos presentes (**Figura 47 d**). Se observa una mezcla de fases en esta área seleccionada en donde se calcularon las distancias interplanares las cuales correspondieron al óxido de Ti, Pt metálico y Au metálico (**Figura 47c**). Por medio de este análisis se pudo demostrar la presencia de estos metales juntos. El análisis elemental (EDS) confirmó la presencia de: Ti, Ce, O₂, Pt y Au (**Figura 47d**).

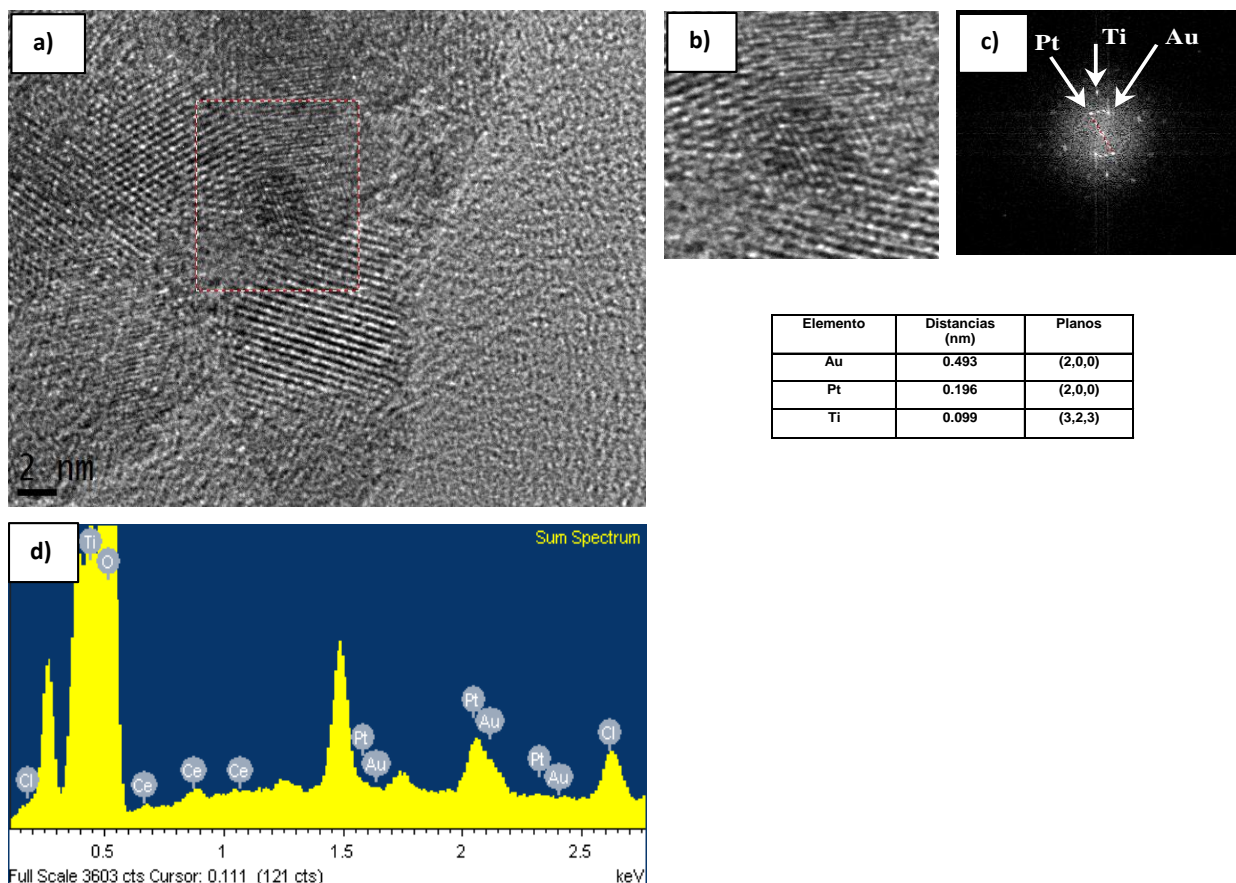


Figura 47. TEM-HR del catalizador bimetalico PtAu/TiO₂-Ce3%. a) área donde se realizó el análisis elemental. b) zona con Transformada de Fourier. c) distancias interplanares y d) análisis elemental (EDS).

4.7. Evaluación catalítica de los catalizadores bimetálicos de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

4.7.1 Reacción de oxidación catalítica vía húmeda

En este trabajo se estudiaron los sistemas bimetálicos de PtAu, los cuales fueron preparados por el método redox o de “recarga”. Estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de oxidación catalítica vía húmeda. Los metales de Pt y Au fueron soportados en TiO₂-Ce variando el contenido de Ce analizando por lo tanto la influencia del Au en este sistema de catalizadores. La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones de los catalizadores monometálicos de Pt (160°C y 10 bar de presión).

4.7.2 Conversión por Cromatografía en fase gas

La conversión de fenol de los catalizadores bimetálicos está en función del tiempo, se muestran en la **Figura 48**. El catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% presentó una oxidación total, comparándolo con el monometálico de Pt/TiO₂-Ce3% que obtuvo una conversión del 96%, así también el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce5% fue de 98% comparándolo con el monometálico Pt/TiO₂-Ce5% que presentó una conversión del 94%. La velocidad de reacción aumentó en estos catalizadores, así el de PtAu/TiO₂-Ce3% presentó una velocidad de reacción de $501 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{met}}^{-1}$, mientras que el catalizador de Pt/TiO₂-Ce3% de $395 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{met}}^{-1}$. La degradación máxima del fenol en los catalizadores de PtAu/TiO₂-Ce se alcanzó en 90 minutos de reacción y los subproductos identificados en los catalizadores de Ce al 1, 5 y 10% solo fueron trazas de hidroquinona, catecol, benzoquinona, ácido oxálico y ácido maleico.

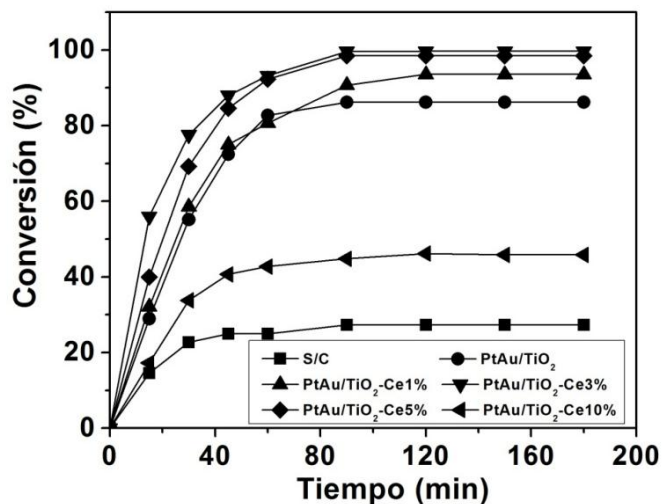


Figura 48. OCVH del fenol en los catalizadores de PtAu ($T = 160^{\circ}\text{C}$; $\text{PO}_2 = 10 \text{ bar}$)

4.7.3 Abatimiento de Carbono Orgánico Total (TOC)

Los resultados del TOC normalizado en función del tiempo ver **Figura 49** y la Selectividad a CO_2 se encuentran en la **Tabla 24**. Los catalizadores de PtAu/TiO₂-Ce3% y el de 5% de Ce presentaron valores de 100% y 98% respectivamente, esto indica que en el catalizador de PtAu/TiO₂Ce3% obtuvo una oxidación total.

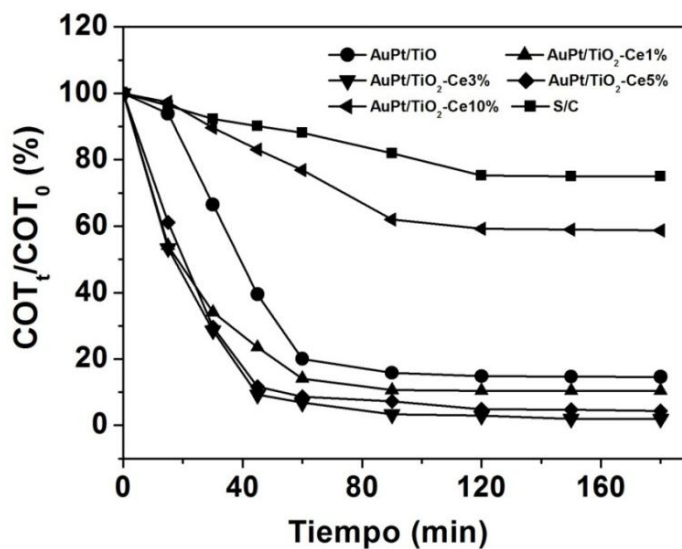


Figura 49. Concentración del TOC normalizado en porcentaje (%) en función del tiempo para los catalizadores de PtAu en la OCVH del fenol

4.7.4 Identificación por HPLC-MS de los subproductos de la reacción del catalizador bimetalico PtAu/TiO₂-Ce 3%

El cromatograma obtenido del catalizador PtAu/TiO₂-Ce3% que obtuvo la mayor actividad catalítica ver sección 4.7.3. La **Figura 50-A** muestra también 3 espectros del análisis de HPLC-MS tomado a los 160 minuto.

El perfil cromatográfico muestra tres señales principales a tiempos de retención 1.6, 2.0 y 9.7 minutos. Los espectros de masas correspondientes a los tiempos de retención 2.0 y 9.7 minutos se muestran en la figura 50-B y 50-C, respectivamente.

En la Figura 50-B se observa una señal intensa m/z que podrían corresponder al ácido maleico. Aunque aparecen otros picos menos intensos que corresponden a los compuestos: 7-hidroxicumarina (P.M.=161g/mol), 7-hidroxicumarina-3-carboxílico (P.M= 205 g/mol). En la **Figura 50-C** aparecen otra señal m/z que corresponde al compuesto identificado como: cis-1,2-Dihydrocatecol (P.M.= 113g/mol). Estos compuestos fueron identificados de acuerdo con el archivo de NIST reportados en el **Anexo D**.

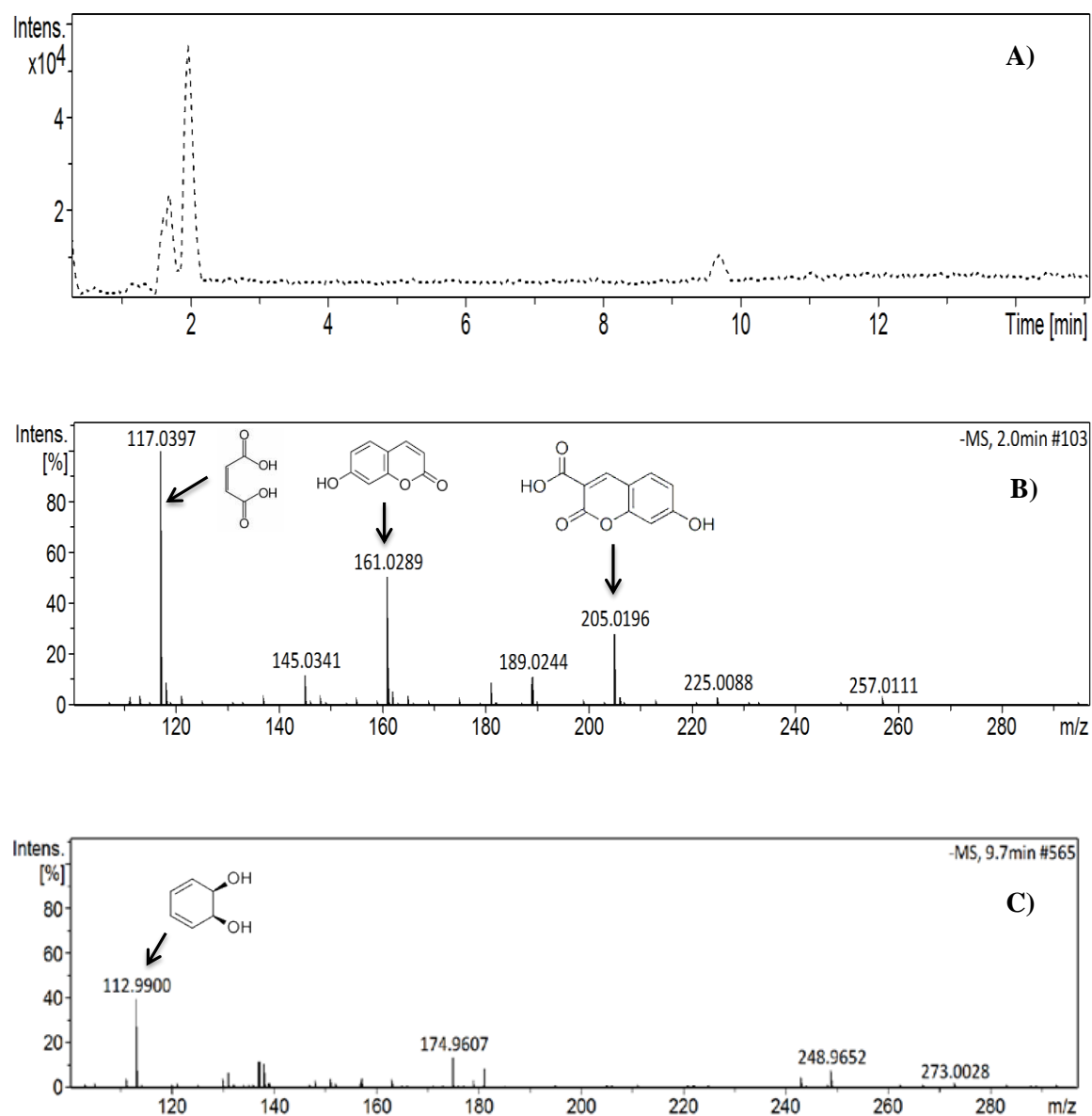


Figura 50. HPLC-MS en el catalizador bimetalico PtAu/TiO₂-Ce3%

De acuerdo con los resultados obtenidos por HPLC-MS de las muestras obtenidas después de la reacción de la OCVH del fenol, los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y PtAu/TiO₂-Ce3%. (**Figura 32**). El catalizador monometálico de Pt/TiO₂-Ce3% se identificaron 6 subproductos de la reacción que fueron: maleico (P.M.=117 g/mol), 2,3-Dimetilhidroquinona (P.M=137 g/mol), 2-ácido hidroxiiisoftálico (P.M=181 g/mol), 2,5,7 Trihidroxi-1,4-Naftoquinona (P.M=

207 g/mol), 4,4-Dihydroxibenzofenona (P.M= 213) y el compuesto cis-1,2-Dihydrocatecol (P.M= 113). Y en el catalizador bimetalico de PtAu/TiO₂-Ce3% (**Figura 50**), se identificaron solo 4 subproductos que fueron: Ácido maleico, 7-hidroxycumarina (P.M.=161g/mol), 7-hidroxycumarina-3-carboxílico (P.M= 205 g/mol) y el compuesto cis-1,2-Dihydrocatecol (P.M.= 113g/mol), subproductos que también se identificaron por GC ver apartado 4.7.2. De los resultados obtenidos por HPLC-MS se puede concluir que en el catalizador bimetalico de PtAu fue más eficiente en la degradación de la OCVH de fenol ya que 2 de los subproductos identificados en el monometalico de Pt no fueron encontrados en el bimetalico de PtAu.

4.7.5 Discusión de los resultados obtenidos de los catalizadores

En los resultados obtenidos después de la reacción de OCVH se observó mayor oxidación comparada con los catalizadores monometálicos, la presencia del Au mejoró la actividad de estos catalizadores ver **Tabla 24**. El catalizador de PtAu/TiO₂-CeO₂ 3% presentó una oxidación total comparándolo con el monometálico de PtTiO₂-Ce3% que obtuvo una conversión del 96%, así también el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce5% aumentó la actividad a 98% comparándolo con el monometálico Pt/TiO₂-CeO₂ 5% que presentó una conversión del 94%.

La velocidad de reacción aumentó en estos catalizadores, así el de PtAu/TiO₂-Ce3% presentó una velocidad de reacción de 501mmol/hg_{met}, mientras que el catalizador de Pt/TiO₂-Ce3% de 395mmol/hg_{met}. La degradación máxima del fenol en los catalizadores de PtAu/TiO₂-Ce se alcanzó en 90 minutos de reacción y los subproductos identificados en los catalizadores de Ce al 1, 5 y 10% solo fueron trazas de hidroquinona, catecol, benzoquinona y ácido maleico siguiendo la misma ruta de reacción de los monometálicos de Pt.

Tabla 24. Actividad y selectividad de los catalizadores de PtAu en la OCVH del fenol

Catalizadores	Pt (% en peso) ^a	Au (% en peso) ^a	-r _i ^b (mmol h ⁻¹ g _{met} ⁻¹)	X _{TOC} (%)	X _{fenol} (%)	Selectividad CO ₂ (%) ^b
PtAu/TiO ₂	2.35	0.039	332.2	85	91	93
PtAu/TiO ₂ -Ce1%	2.40	0.020	375.7	86	90	96
PtAu/TiO ₂ -Ce3%	2.42	0.022	503.6	100	98	100
PtAu/TiO ₂ -Ce5%	2.44	0.013	395.0	96	98	99
PtAu/TiO ₂ -Ce10%	2.43	0.021	90.0	60	90	70

^aPorcentaje leído por ICP-OES.

^bLecturas después de 90 min de reacción

X_{fenol} es el porcentaje de la conversión de fenol a los 90 min de reacción

X_{TOC} es el porcentaje de la conversión de carbono a los 90 min de reacción

Como se mencionó anteriormente, que los catalizadores monometálicos de Pt son activos para la OCVH del fenol en una proporción de la cantidad de los estados de oxidación del Pt y del Ce aunque en estos catalizadores no se logró la oxidación completa. Para los catalizadores bimetalicos el agregado de Au debería de conducir a la formación de nuevos sitios activos en el cual el Au pueda reducirse. Una explicación probable para este comportamiento es el efecto sinérgico que se produce con los dos metales, causado principalmente por la presencia del Au⁰. De los resultados obtenidos por HPLC-MS se puede concluir que en el catalizador bimetalico de PtAu solo se identificaron 4 subproductos se eliminaron 2 comparado con el monometálico de Pt, aunque siguieron el mismo mecanismo de reacción estos dos sistemas de catalizadores (Pt y PtAu) solo se pudo observar que 2 compuestos poliméricos no se identificaron. Los catalizadores bimetalicos evaluados en el presente trabajo se logró la oxidación total del fenol con el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3%.

4.7.6 Estudio de pH a las muestras tomadas durante la reacción

Se midió el pH a las muestras tomadas durante la reacción a los diferentes tiempos. El valor de pH inicial (tiempo cero) fue de 6.5. En los tiempos de 15, 30 y 45 minutos se puede observar en las muestras una caída rápida de pH en los catalizadores. Aunque en los catalizadores de PtAu/TiO₂-Ce3% y 5% la caída es más suave ver **Figura 51**. A los 60, 90 y 120 minutos de las muestras tomadas en la reacción casi no se observa cambios de pH y a los 150 y 180 minutos los catalizadores de PtAu/TiO₂, PtAu/TiO₂-Ce1%, PtAu/TiO₂-Ce10%, el pH fue aproximadamente de 3.8. Mientras que en los catalizadores de Ce5% y Ce3% el pH fue de 4.3 y 4.5 respectivamente, lo cual concuerda con la mayor conversión de fenol de estos dos últimos catalizadores también observado por A. Fortuny (1999) et al. [84].

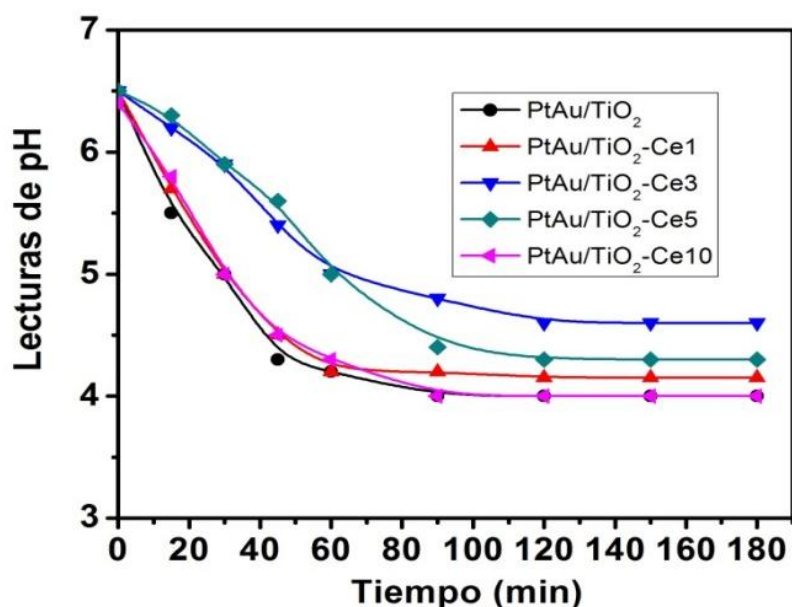


Figura 51. Lecturas de pH después de la reacción de los catalizadores de PtAu

4.8 Estudio del efecto del Au en los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

4.8.1. TPO a los catalizadores antes y después de la reacción: Efecto del Au

Los resultados del análisis de TPO de los catalizadores bimetálicos PtAu, antes y después de la OCVH del fenol se muestran en la **Tabla 25**. La cantidad de carbono remanente en la superficie de los catalizadores bimetálicos es menor antes de la reacción. Después de la reacción de la OCVH del fenol en el análisis de TPO, se observó una disminución progresiva de los μmol de C en los catalizadores de PtAu/TiO₂, PtAu/TiO₂-Ce1%, PtAu/TiO₂-Ce3% dando como resultado 19.2, 13.3 y 8.12 μmol de C respectivamente. En el PtAu/TiO₂-Ce5% μmol de C fue de 10.7 un poco más alto que el catalizador de Ce3%. En el de PtAu/TiO₂ los μmol de C presentó el valor más alto de 19.2 ver **Figura 52**, esto puede ser debido a que en este catalizador una cantidad suficiente de Au no se encuentre depositado en el Pt y se encuentre en la superficie del soporte generando un aumento de depósitos de compuestos de carbono.

Tabla 25. TPO antes y después de la reacción de los catalizadores de PtAu/TiO₂ y PtAu/TiO₂-Ce

Catalizadores	Áreas bajo la curva			$\mu\text{mol } \#C$
	Antes de la reacción	Después de la reacción	Diferencia	
PtAu/TiO ₂	985.0	15074.0	14089.0	19.5
PtAu/TiO ₂ -Ce1%	695.0	10294.4	9599.4	13.3
PtAu/TiO ₂ -Ce3%	376.36	6063.0	5686.6	8.12
PtAu/TiO ₂ -Ce5%	866.0	9020.0	8154.0	10.7
PtAu/TiO ₂ -Ce10%	883.49	11101.0	10217.5	14.5

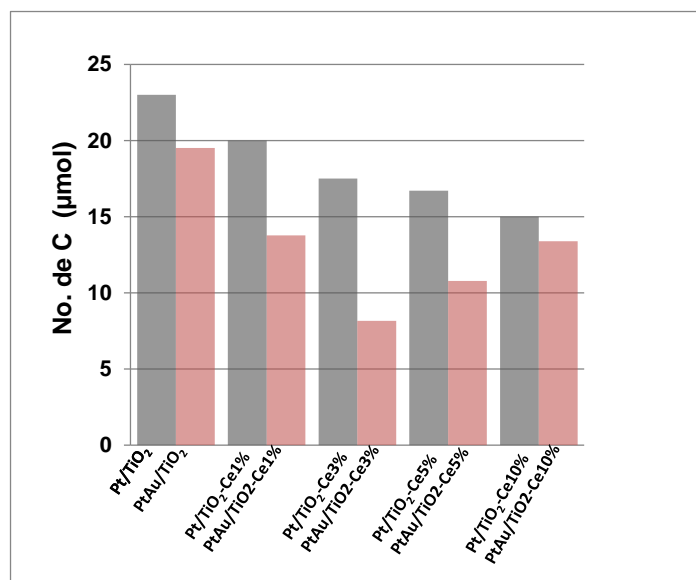


Figura 52. TPO después de la reacción de la OCVH del fenol en los catalizadores de Pt y PtAu

De los FTIR realizados a los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y PtAu/TiO₂-Ce3% después de la reacción se muestran en la **Figura 53**, se observa que en el catalizador de Pt/TiO₂-Ce3%, como ya se mencionó en el apartado 4.4.6, los grupos funcionales presentes después de la reacción de OCVH fueron: OH (3400, 3500 cm⁻¹), C-H (3075, 2835 cm⁻¹), C=O (1710 cm⁻¹), CO (1020 y 1430cm⁻¹) y C=C (1670 cm⁻¹) y para el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% solo se presentaron las señales de los grupos: OH (3400, 3500 cm⁻¹), C=O (1710 cm⁻¹) y C=C (1670 cm⁻¹) ver **Figura 53**. De los resultados obtenidos por FTIR podemos ver que los depósitos de los compuestos de carbono después de la reacción en estos catalizadores provienen de los subproductos de la reacción, también reportados por S. Nouisir et al. (2008)[47].

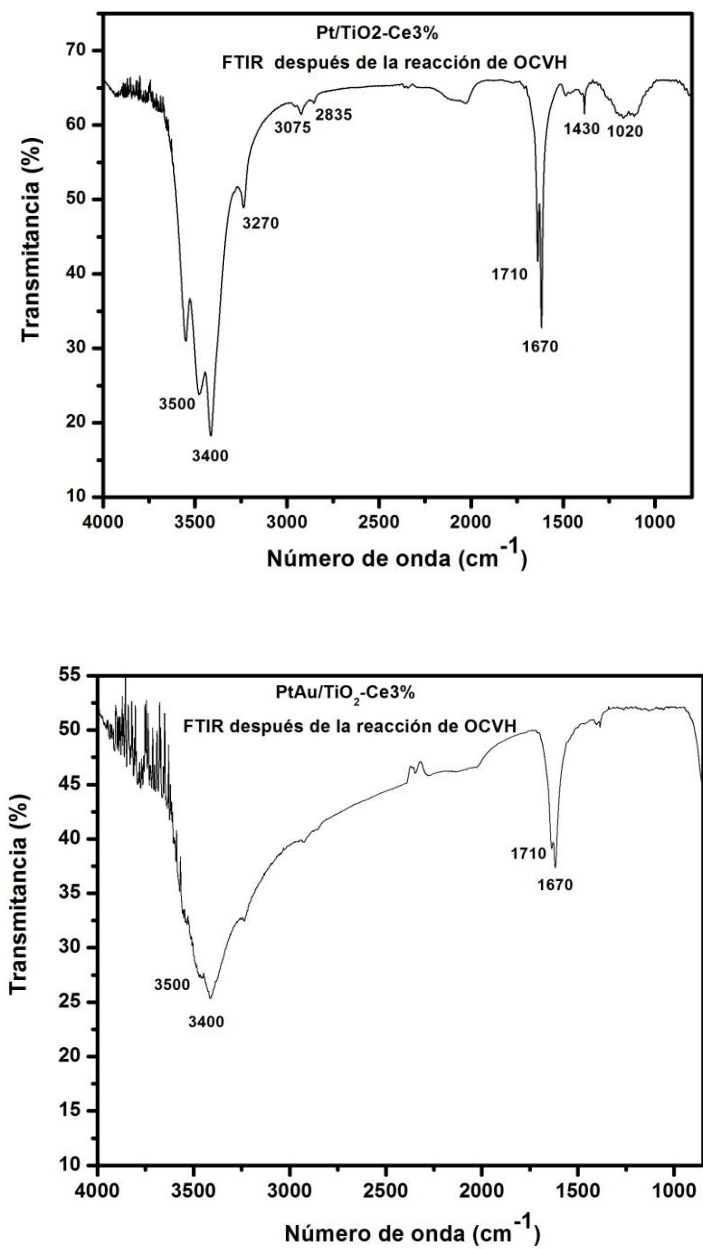


Figura 53. FTIR de los catalizadores de Pt/TiO₂-Ce3% y PtAu/TiO₂-Ce3% después de la reacción de la OCVH del fenol

4.9 Estudio de la eliminación de los Cloruros

Este estudio se llevó a cabo para conocer el efecto de los cloruros presentes en los catalizadores de Pt-Au en la OCVH del fenol debido a que estos catalizadores fueron sintetizados por el método de la “recarga” para el cual se le adicionó una solución de HAuCl_4 a un pH de 1.0 (usando HCl) y para ver el efecto de estos cloruros se realizaron 3 lavados al catalizador bimetálico de PtAu/TiO₂-Ce3% ya que este catalizador fue el de mayor actividad. Los lavados se realizaron de acuerdo con la metodología descrita por T. Nakamura et al. (2010) [85], realizándole su caracterización por: IRTF-piridina, TPD, Análisis elemental (EDS) y finalmente se llevó a cabo la reacción de OCVH de Fenol, comparando estas técnicas con los dos catalizadores que no fue lavado.

Se tomaron lecturas de pH a cada uno de los lavados, el primer lavado tuvo un valor de pH de 4.1, el segundo fue de 4.3 y el del tercer lavado de 4.5. El aumento del pH significa que se fueron eliminando los cloruros.

Para el análisis de **FTIR-piridina** se siguió la metodología descrita en el apartado 3.1.3. Se realizó una estimación cuantitativa de la relación de los sitios Lewis, basado en el trabajo de C.A. Emeis (1993) [56]. El catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% y el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% lav (catalizador lavado), demostró que aún después de los lavados, se conservan los sitios ácidos característicos de Lewis en la banda de 1445 cm⁻¹, sin embargo, la intensidad es menor que en el catalizador PtAu/TiO₂-Ce3%, ver **Figura 54**. La cantidad de piridina adsorbida en función de la temperatura de desorción a 150°C fue para el catalizador lavado de 163 μmol/g y el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% fue de 285 μmol/g. Esta disminución de los sitios se explica por la pérdida de los cloruros que aumentan la acidez del catalizador bimetálico.

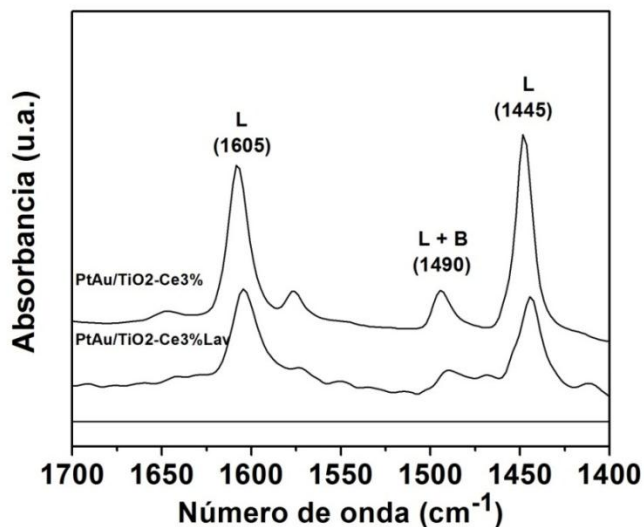


Figura 54. FTIR-Piridina del catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% y del catalizador lavado (PtAu/TiO₂-Ce3% Lav)

Se realizó el análisis de **TPD** a los dos catalizadores de PtAu/TiO₂-Ce3% y al de PtAu/TiO₂-Ce3%Lav (catalizador lavado). Si se compara la cantidad de H₂ quimisorbido en los catalizadores, se observa que en el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% es mayor la cantidad de H₂ quisorbido que en el catalizador lavado. Esto pudiera deberse a que en el catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3%, el óxido de Ce se encuentra en estado oxidado Ce⁴⁺ debido a la presencia de cloro en el catalizador. Por otro lado el catalizador lavado la cantidad de cloruros es menor y por lo tanto la especie de Ce³⁺ en estado reducido se encuentra en mayor proporción ver **Figura 55**.

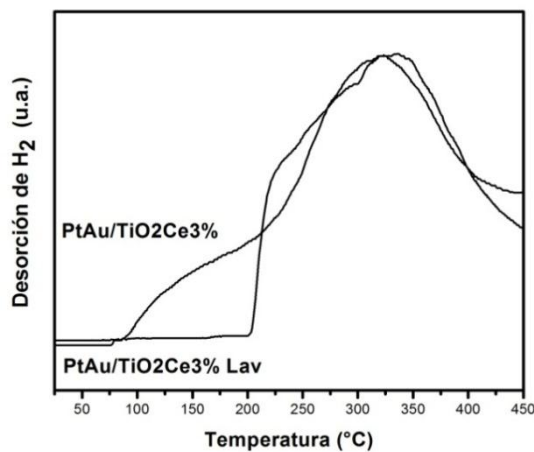
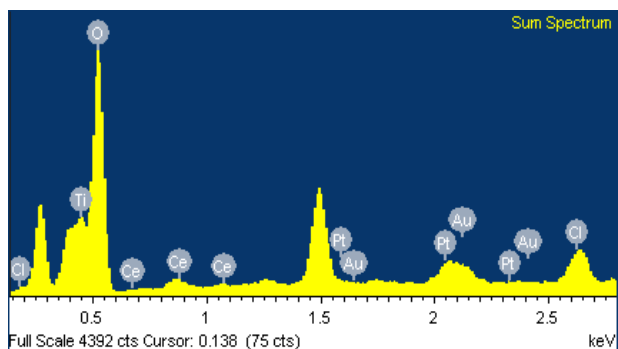


Figura 55. TPD-H₂ de los catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% y del catalizador lavado (PtAu/TiO₂-Ce3% Lav)

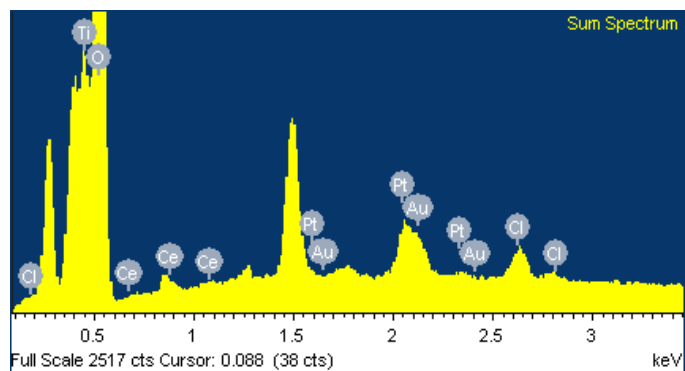
El análisis elemental (EDS) se llevó a cabo en el catalizador bimetálico de PtAu/TiO₂-Ce3% con el objeto de detectar y cuantificar el cloro. Al catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% se le realizaron tres lavados y se identificó como (PtAu/TiO₂-Ce3% lav) al cual se observó la presencia de los metales Pt y Au, así como Ti y del Ce además puede observarse los cloruros en una concentración de aproximadamente 0.9% en peso (**Figura 56**), y en el catalizador lavado un 0.46% de cloro de la concentración total de los componentes. Se muestra una pérdida del 50% comparándolo con el catalizador sin lavar, esto significa que en los lavados se pierde una cantidad considerable de cloro ver **Figura 57**.



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Cl	Ti	Ce	Pt	Au	Total
Spectrum 1	Yes	50.57	1.05	43.25	3.48	1.87	-0.01	100.00
Spectrum 2	Yes	59.04	1.21	36.49	3.31	2.36	0.02	100.00
Spectrum 3	Yes	42.97	0.09	51.53	2.10	2.34	0.02	100.00
Spectrum 4	Yes	55.68	1.14	39.75	1.55	2.32	0.03	100.00
Spectrum 5	Yes	26.55	0.93	69.25	2.36	2.98	0.02	100.00
Mean		46.96	0.89	48.06	2.56	2.37	0.02	100.00

Figura 56. EDS del catalizador PtAu/TiO₂-Ce3%



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Cl	Ti	Ce	Pt	Au	Total
Spectrum 1	Yes	28.24	0.62	67.28	0.56	2.98	0.31	100.00
Spectrum 2	Yes	49.46	0.37	47.39	0.78	1.96	0.04	100.00
Spectrum 3	Yes	50.96	0.51	45.46	0.39	2.56	0.12	100.00
Spectrum 4	Yes	60.72	0.28	35.10	0.32	3.81	-0.24	100.00
Spectrum 5	Yes	36.21	0.52	59.52	1.03	2.82	-0.10	100.00
Mean		45.12	0.46	50.95	0.62	2.83	0.03	100.00

Figura 57. EDS del catalizador PtAu/TiO₂-Ce3% Lavado

La actividad del catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% Lavado en la reacción de OCVH, comparando con el de PtAu/TiO₂-Ce3%, se observa (**Figura 58**) una disminución en la degradación del fenol. En el estudio de los lavados de los cloruros, se observó que los cloruros no influyen en la reacción de OCVH del fenol.

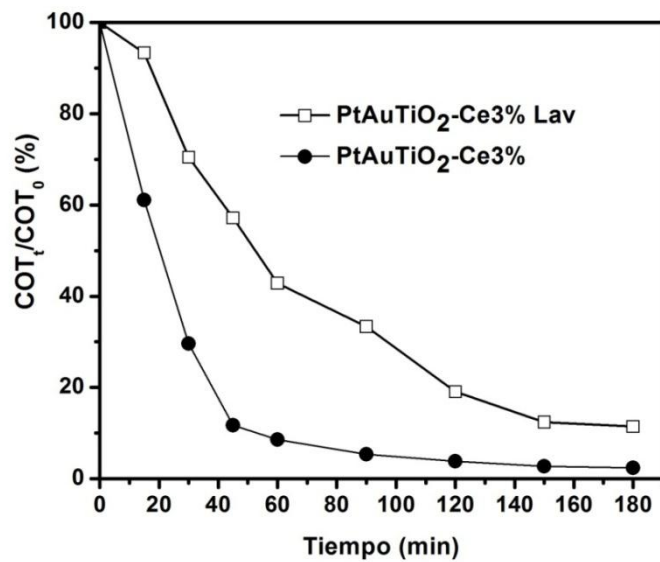


Figura 58. Comparación del TOC del catalizador de PtAu/TiO₂-Ce3% y del catalizador lavado (PtAu/TiO₂-Ce3% Lav)

4.10 Ciclos de Reacción-reactivación

De los catalizadores utilizados en la reacción de oxidación catalítica vía húmeda, para realizar los ciclos se tomaron los catalizadores más activos, el monometálico de Pt/TiO₂-Ce3% y el bimetalico de PtAu/TiO₂-Ce3%. Se hicieron 3 ciclos de regeneración. Las condiciones experimentales fueron las mismas en el catalizador. Los resultados se resumen en la **Tabla 26**. Con base en los resultados se observa que el catalizador bimetalico conserva su actividad en un ciclo de 3 reacciones, por lo tanto conserva una buena actividad.

Tabla 26. Ciclos de regeneración de los catalizadores de Pt y PtAu

Catalizador	1era. Regeneración			2da. Regeneración			3era. Regeneración		
	Conversión (%)	X _{TOC}	-r _i (mmol /hg _{met})	Conversión (%)	X _{TOC}	-r _i (mmol /hg _{met})	Conversión (%)	X _{TOC}	-r _i (mmol /hg _{met})
Pt/TiO ₂ -Ce3%	96	96	425.0	84	82	230.0	58	55	175.0
PtAu/TiO ₂ -Ce3%	100	99	503.6	98	94	500.0	96	85	498.0

La desactivación de estos catalizadores se puede explicar con el análisis de TPO, en los catalizadores de Pt y PtAu después de 180 minutos de la reacción de OCVH. Los resultados proporcionaron una evidencia de que los materiales de carbono deben haber sido depositados sobre el catalizador durante la reacción de OCVH de fenol, y la desactivación del catalizador podría deberse al depósito de los subproductos, también reportado por S. Keav (2010) [87]. Los depósitos de carbono en los catalizadores de Pt es probable que se encuentren principalmente en la superficie de las partículas de Pt migrando hacia las superficies del soporte (TiO₂ y del Ce) próximas a las superficie de las partículas de Pt, también observado por D.-K. Lee (2010)[88].

Los resultados mostraron que las partículas metálicas constituidas de Pt-Au se encuentran en estrecha interacción, permitiendo que estos catalizadores bimetalicos conserven una buena actividad. El depósito selectivo de Au en la superficie de las partículas de Pt llevó a una mejora en la actividad de la oxidación del fenol. Se asume que el Au se deposita en los planos

de las partículas del Pt, llevando a una reducción de los sitios activos en esta superficie. De esta manera se inhibe el depósito de especies de carbono en la superficie de Pt y como resultado una disminución en la desactivación del catalizador.

Capítulo V: Conclusiones

- ✓ La adición del óxido de Ce al óxido de Ti, en los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ modifico las propiedades texturales dando como resultado un aumento del área superficial de óxido de Ti, sin embargo a concentraciones superiores al 10% el área presentó una disminución y esto es debido a que el Ce bloqueó los poros de óxido de Ti. En los difractogramas se observó solo la fase anatasa prevalece en todas las muestras, esta estructura tiene espacios intersticiales, donde las especies de Ce^{4+} coordinadas pueden tener acceso y sustituir algunas especies de Ti^{4+} . Esta sustitución impide la etapa de crecimiento obteniendo tamaños más pequeños de cristales de anatasa. Este efecto también influyo en la acidez incrementándose. El soporte de $\text{TiO}_2\text{-Ce}3\%$ presenta la acidez más alta y el área superficial.
- ✓ En la OCVH del fenol con los soportes solo se alcanzó una conversión del TOC del 38%, la concentración óptima de Ce fue en el soporte de $\text{TiO}_2\text{-Ce}3\%$, el cual presentó el área superficial y la acidez más alta.
- ✓ En los **catalizadores monometálicos de Pt**, las áreas superficiales y la acidez presentaron la misma tendencia que los soportes, se incrementan con la adición de Ce. La presencia del Pt influyo en una disminución de estas propiedades al compararlos con los soportes.
- ✓ En la DRX no hubo cambios estructurales predominando solo la fase anatasa. En el análisis de XPS, para el Pt se identificaron las especies de Pt^0 y Pt^{2+} . La abundancia

relativa de estas dos especies (Pt^0/Pt^{2+}) disminuyó conforme aumenta la concentración de Ce. Para el Ce se encontraron las especies de Ce^{3+} y Ce^{4+} , y para el Ti solo se encontró la especie de Ti^{4+} . En TEM se determinó el tamaño de partícula metálica que va en el rango de 13.2 a 3.7 nm.

- ✓ En la OCVH, se encontró que se debe guardar una proporción entre Pt^0/Pt^{2+} (45 y 46% respectivamente), y una relación alta entre Ce^{3+}/Ce^{4+} (29 y 35% respectivamente), para tener un catalizador con mayor actividad. Cuando hay una abundancia de Pt^{2+} (100%) la actividad catalítica se decae. La actividad se encuentra fuertemente relacionada con el tamaño de partícula óptimo de 3.7 nm con la dispersión. En el análisis del TPO antes y después de la reacción de OCVH, se observó que el óxido de Ce previene los depósitos de carbono en estos catalizadores a mayor contenido del óxido de Ce menor depósito de carbono en la superficie del platino.
- ✓ El catalizador monometálico de $Au/TiO_2-Ce3\%$ mostró una degradación del 20%, menor a lo obtenido con el soporte $TiO_2-Ce3\%$ (degradación del 35%), este metal inhibe la actividad del soporte en la reacción de OCVH y esto es debido a la cantidad de compuestos de carbono depositados.
- ✓ En los **catalizadores bimetálicos de PtAu**, las áreas superficiales aumentaron con el depósito de Au a los catalizadores monometálicos de Pt. Por DRX se observó que la fase anatasa permanece constante. Los sitios ácidos de Lewis aumentaron comparado con los monometálicos de Pt. Este aumento de sitios ácidos Lewis puede explicarse a un cambio en la densidad electrónica del óxido, generando más sitios ácidos. En TEM-EDS se demostró que se encuentran los metales de Pt y Au juntos.
- ✓ En la OCVH de fenol en los catalizadores bimetálicos se alcanzó una oxidación total (100%) en el catalizador $PtAu/TiO_2-Ce3\%$. El efecto del Au en este sistema de catalizadores fue un incremento en la actividad y selectividad a CO_2 .

- ✓ En los catalizadores bimetálicos de PtAu el estudio de los lavados de los cloruros, se observó que los cloruros no influyen en la reacción de OCVH del fenol.

- ✓ En el estudio de los ciclos de reacción-reactivación de los catalizadores se observó que el depósito selectivo de Au en la superficie de las partículas de Pt mejoró la actividad de la oxidación del fenol. Se asume que el Au se deposita en los planos de las partículas del Pt, llevando a una disminución de los sitios activos en esta superficie. De esta manera se inhibe el depósito de especies de carbono en la superficie de Pt y como resultado una disminución en la desactivación del catalizador.

- ✓ Por los resultados obtenidos en este trabajo el catalizador bimetálico PtAu/TiO₂-Ce3% se considera un candidato para la oxidación catalítica vía húmeda de fenol.

Capítulo VI: Referencias bibliográficas

- [1] Situación ambiental mundial reporte por SAICM, Enfoque estratégico para la gestión Internacional de químicos (2012)
- [2] Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (2007)
- [3] F. Arena, C. Italiano, L. Spadaro, *Applied Catalysis B: Environmental* 115– 116 (2012) 336-345.
- [4] Z.P.G. Masende, B.F.M. Kuster , K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, J.H.Y. Katima, J.C. Schouten, *Applied Catalysis B: Environmental* (2003) 41, 247–267.
- [5] C. Ayral, C.J. Lebigue, F. Stüber, A.M. Wilhelm, H. Delmas, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 10707–10714.
- [6] J. Michałowicz, W. Duda, *Polish Journal of Environmental Studies*, (2007), 16 (3) 347-362.
- [7] S.Malato, J. Blanco,D.C. Alarcón Maldonado, M.I., P.Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, *Catalysis Today* (2007), 122, 137.
- [8] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek et J. Nawrocki, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 639- 669.
- [9] P.R. Gogate et A.B. Pandit, *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501-551.
- [10] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, (1993),13, 361-377.
- [11] W.H. Glaze, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen y J.W. Kang, *Water Pollution Research Journal of Canada* 27 (1992) 23-42.
- [12] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow et C. Saint, *Water Research* 44 (2010) 2997- 3027.

- [13] V.S. Mishra, V.V Mahajani et J.B. Joshi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 2-48.
- [14] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias et A. Fabregat, *Topics in Catalysis* 33 (2005) 3-50.
- [15] Q. Zhang et K.T. Chuang, *Can., Journal of Chemistry & Engineering*, 77 (1999) 399-405.
- [16] K.-H. Kim, S.-K. Ihm, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 16–34.
- [17] J. Levec, A. Pintar, *Catalysis Today* 124 (2007) 172–184.
- [18] F. Luck, *Catalysis. Today*, 53 (1999) 81-91.
- [19] S. Keav, J. Barbier Jr. and D. Duprez, *Catalysis Science & Technology* (2011) 342–353.
- [20] S. S. Lin, C.L. Chen, D.J. Chang et C.C. Chen, *Water Research* 36 (2002) 3009-3014.
- [21] A. Cybulski, J. Trawczynski, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 1–13.
- [22] J. Mikulová, J. Barbier Jr, S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 172–181.
- [23] M. Besson et P. Gallezot, Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions, *Catalysis Today*, 81 (2003) 547-559.
- [24] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 265–288.
- [25] A. Pichard, M. Bisson, R. Diderich, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud et C. Villey, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Phénol, <http://www.ineris.fr>
- [26] G.D. Clayton, F.E. Clayton, *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*. 4th ed.; John Wiley & Sons Inc, New York 2A (1994) 132.
- [27] H.R. Devlin et I.J. Harris, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 2 (1984) 387-397.
- [28] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today*, 29 (1996) 317-322.

- [29] H. Ohta, S. Goto, H. Teshima, *Journal of Chemistry the Engineering*, 19 (2) (1980) 180.
- [30] A. Sadana et J.R. Katzer, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13 (1974), 127-134.
- [31] S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida et S. Ishida, *Industrial & Enginnering Chemistry Products Research and Development*, 25 (1986) 34-37.
- [32] A. Pintar, J. Levec, *Industrial &Engineering Chemistry Research*, 33 (1994), 3070-3077.
- [33] S. Imamura, *Industrial &Engineering Chemistry Research*, 38, (1999) 1743-1753,.
- [34] C. Miró, A. Alejandre, A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font, and A.Fabregat, *Water Research* 33- 4 (1999) 1005-1013.
- [35] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F.V. Larachi, *Applied Catalysis B: Environmental*32 (2001) 195–204.
- [36] S.K. Kim, K.H. Kim, S.K. Ihm, *Chemosphere* 68 (2007)287–292.
- [37] A. Pintar, J. Batista, T. Tisler, *AppliedCatalysis B: Environmental* 84 (2008) 30–41.
- [38] E. Castillejos-López, A. Maroto-Valiente, D.M. Nevskaia, V. Munoz, I. Rodriguez Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *CatalysisToday* 143 (2009) 355– 363.
- [39] S.K. Kim et S.K. Ihm, *Topics Catalysis*, 33 (2005), 171-179.
- [40] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Adnot et A. Sayari, *Journal Catalysis*, 185 (1999) 333-344.
- [41] J. Barbier, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *TopicsCatalysis*, 33 (2005) 77–86.
- [42] J.B. Wang, W.P. Zhu, S.X. Yang, W. Wang, Y.R. Zhou, *AppliedCatalysis. B: Environmental* 78 (2008) 30–37.
- [43] P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F.M. Cabello, R. Fenoglio, *CatalysisCommunications*, 8 (2007) 424–428.
- [44] Z.P.G. Masende, B.F.M. Kuster, K.J. Ptasinski, F. Janssen, J.H.Y. Katima, J.C. Schouten, *Topics in Catalysis* 33 (2005) 87–99.
- [45] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard et G. Blanchard, *Catalysis Today*, 29, (1996) 317-322.

- [46] S.K. Kim, S.K. Ihm, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 1967–1972.
- [47] S. Nouisir, S. Keav, J. Barbier, M. Bensitel, R. Brahmi, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 723–731.
- [48] F. Luck, *Catalysis Today*, 53 (1999), 81-91.
- [49] I. Cuauhtémoc López, “Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la Oxidación Catalítica en Fase Líquida de Aditivos Contaminantes presentes en la Gasolina”, Tesis Doctoral (2007) UAM-Iztapalapa.
- [50] A. Cervantes Uribe. Síntesis, caracterización de catalizadores Rh y Rh-Au soportados en TiO₂-CeO₂ para la oxidación vía húmeda de contaminantes orgánicos, Tesis Doctoral (2013) UAM-Iztapalapa
- [51] P. Del Ángel, J. M. Domíngue, G. Del Ángel, J. A. Montoya, E. Lamy-Pitara, S. Labruquere, and J. Barbier Jr., *Langmuir*, Vol. 16, No. 18, 2000
- [52] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Applied Chemistry* 57 (4) (1985) 603—619.
- [53] K.S.W. Sing., *Characterization of catalyst*, Ed. J.M.Thomas, R.M.Lambert, 1980
- [54] D. A Skoog, J. F. Holler., A. T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Editorial Mc. Graw Hill 5ed. (2002).
- [55] R. Sasikala, A.R. Shirole, V. Sudarsan, V.S. Kamble, C. Sudakar, R. Naik, R. Rao, S.R. Bharadwaj, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 245–252.
- [56] C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 141 (1993) 347.
- [57] S. Besselmann, C. Freitag, O. I:inn'c-hsen, M. Muhler, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001) 4633.
- [58] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolceti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 77 (2003) 407.
- [59] S. Bhatia, J. Beltramini and D.D. Do, *Catalysis Today*, 7 (1990) 309.
- [60] P. Malet, in J.L.G. Fierro (Editor), Amsterdam, 1990, 333.
- [61] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, *Catalysis Today* 34 (1997) 307-327.

- [62] P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, M. Daturia and G. Blanchard, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 187 – 194.
- [63] P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, Ph. Vernoux, D. Bianchi, *Applied Catalysis A: General* 278 (2005) 223–231.
- [64] B. Emelick, J.C. Vedrine, *Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials*, 1992.
- [65] E. J. Henley, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*, 2003.
- [66] F. Nuñez, G. Del Angel, F. Tzompantzi, and Juan Navarrete, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 2495–2500.
- [67] M. Daturi, A. Cremona, F. Milella, G. Busca and Vogna E., *Journal of European Ceramic Society* 18 (1998) 1079-1087.
- [68] W.J. Wang, H.X. Li, S.H. Xie, Y.J. Li et J.F. Deng, *Applied Catalysis A: General*, 184 (1999), 33-39.
- [60] Daturi M., Cremona A., Milella F., Busca G. and Vogna E. *Journal of European Ceramic Society* 18 (1998) 1079-1087.
- [70] G. Díaz, R. Pérez-Hernández, A. Gómez-Cortes, M. Benaissa, R. Mariscal, and J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 1-14.
- [71] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 1873-1885.
- [72] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Applied Chemistry* 57 (4) (1985) 603-619.
- [73] J.F. Moulder, W.W. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomber, in *Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy*, Ed. J. Chastain, Perkin Elmer, Eden Praine, U.S.A. (1978).
- [74] H. S. Kibombo, Ch.-M. Wu, R. Peng, J. Baltrusaitis, R. T. Koodalia, *Applied Catalysis B: Environmental* 136– 137 (2013) 248-259.
- [75] I. Cuauhtémoc, G. Del Ángel, G. Torres, J. Navarrete, C. Ángeles-Chávez and J. M. Padilla, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 4, (2009) 512-520.

- [76] Sh. Watanabe, X. Ma, and Ch. Song, *Journal of Physical Chemistry* 113 (2009) 14249–14257.
- [77] M. S. P. Francisco, P. A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, A. O. Florentino, J. *Journal of Vacuum Science & Technology. A* 19 (4) (2001) 1150-1157.
- [78] S. S. Lin, D. J. Changa, Ch-H. Wang, Ch. Ch. Chena, *Water Research* 37 (2003) 793–800.
- [79] A. Cervantes, G. Del Ángel, G. Torres, G. Lafaye, J. Barbier Jr., J.N. Beltramini, J.G. Cabañas-Moreno, A. Espinosa de los Monteros, *Catalysis Today* 212 (2013) 2–9.
- [80] C. Guzmán, G. Del Ángel, R. Gómez, F. Galindo Hernández, C. Ángeles-Chávez, *Catalysis Today* 166 (2011) 146–151.
- [81] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 97–113
- [82] A. Santos, E. Barroso and F. García-Ochoa, *Catalysis Today* 48 (1999), 109-117.
- [83] LIJinwei, *Journal of Rare Earth*, 28 (4) (2010) 547-551.
- [84] A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font, A. Fabregat, *Journal of Hazardous Materials B* 64 (1999) 181–193.
- [85] T. Nakamura, M. Ohshima, H. Kurokawa, and H. Miura, *Chemistry Letters* 39, (2010) 6263.
- [86] J.J. Delgado, X. Chen, J.A. Perez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo, M.A. Cauqui, *Catalysis Today* 180 (2012) 25– 33
- [87] S. Keav, A. Martin, J. Barbier Jr., D. Duprez, *Catalysis Today* 151 (2010) 143–147
- [88] D.-K. Lee, D.-S. Kim, T.-H. Kim, Y.-K. Lee, S.-E. Jeong, N. Th. Le, M.-J. Cho, S. D. Henam, *Catalysis Today* 154 (2010) 244–249
- [89] C. Mihut, C. Descorme, D. Duprez, and M. D. Amiridis, *Journal of Catalysis* 212, (2002) 125–135.
- [90] R. Pérez-Hernández, A. Gómez-Cortés, J. Arenas-Alatorre, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Díaz, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 149–156 TPR Pt

- [91] C. Milone, M. Fazio, A. Pistone, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 28–37
- [92] R. Tiwari, B. Sarkar, R. Tiwari, C. Pendema, T. Sasaki b, S. Sarana, R. Bal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395 (2014) 117–123
- [93] Z. Abbasi, M. Haghghi, E. Fatehifar, S. Saedy, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1445–1454

Perspectivas

En la síntesis de catalizadores para la reacción de OCVH, los estudios de reactivación de los catalizadores y la cuantificación de los metales juegan un papel importante y debe ser considerado para obtener catalizadores resistentes a la desactivación y lixiviación.

En cuanto al método redox o de “recarga” para la síntesis de catalizadores bimetálicos fue montado en el Laboratorio de catálisis de la UAM- Izt y abre otras posibilidades para la síntesis de nuevos catalizadores por depósito selectivo con otros metales.

Poder probar estos catalizadores como tratamientos en la eliminación de fenol en efluentes reales.

Además utilizar estos catalizadores en la degradación de otras moléculas contaminantes en la reacción de OCVH.

Anexos

Anexo A

En el equilibrio líquido-vapor, las propiedades de interés son la temperatura, la presión y la composición de ambas fases. Para el sistema de fenol, se puede calcular la curva de equilibrio mediante las ecuaciones de Wilson.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} e^{\left(\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right)}$$

Donde V_i^L es el volumen molar del líquido puro i y λ_{ij} es un parámetro de la energía que caracteriza la interacción de la molécula i con la molécula j . La ecuación se puede reducir a un parámetro asumiendo que $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ y que

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{vi} - RT)$$

Donde β es un factor de proporcionalidad y ΔH_{vi} es la entalpia de vaporización del compuesto i puro a la temperatura T . La ecuación λ_{jj} se escribe de una manera similar.

El factor de proporcionalidad teóricamente se considera como $\beta = 2/z$ donde z es el número de coordinación (típicamente $z = 10$). Al asumir este valor de β , utilizado por Wong y Eckert, Schreiber y Eckert; origino buenos resultados para una variedad de mezclas binarias [propiedades de gases y líquidos].

Anexo B

Métodos de reducción para la preparación de catalizadores bimetálicos.

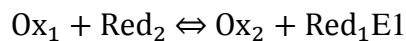
El principal problema cuando se preparan catalizadores es crear interacciones entre dos metales. El método clásico de coimpregnación o impregnación sucesiva de dos sales metálicas frecuentemente con resultados pobres; debido a esto se han generado nuevos métodos de síntesis. En todos los casos de estas técnicas, necesitan la preparación de un catalizador monometálico (llamado catalizador aparente), el cual; es modificado por la adición del segundo metal. Estos cambios ocurren a través de una reacción selectiva, que por lo general; es lenta en la superficie de las partículas metálicas del catalizador aparente.

Las Interacciones metal-metal se pueden generar a través de una reacción redox que ocurre en fase líquida entre un agente reductor presente o adsorbido en el metal del catalizador aparente y la forma oxidada del segundo metal. La naturaleza del reductor dependerá del método a emplear:

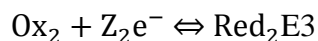
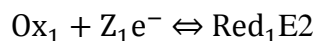
- 1.- Síntesis de catalizadores bimetálicos por una reacción oxido-reducción, el reductor es el que modifica, en este caso es el metal aparente.
- 2.- Síntesis de catalizadores bimetálicos por reacción redox de un reductor adsorbido, el reductor es preadsorbido en la superficie metálica del catalizador aparente (hidrógeno es el más empleado).

Síntesis de bimetálicos por una reacción oxido-reducción.

Una reacción típica redox se puede expresarse como:



La reacción global se puede definir por potenciales de equilibrio de dos semi-reacciones:



Estos potenciales se pueden calcular a partir de la ley de Nernst:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \quad E4$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \quad E5$$

Donde a_{Ox} y a_{Red} son las actividades de las especies oxidantes y el reductoras. La diferencia entre los potenciales de equilibrio determina el valor de la energía libre y la dirección en la que se llevara a cabo la reacción de la ecuación 1.

$$\Delta G = -Z_1 Z_2 F (E_1 - E_2) \quad E6$$

Para $E_1 > E_2$, ΔG será negativa y el oxidante Ox_1 será reducido por el reductor Red_2 .

Síntesis de catalizadores bimetálicos por reacción redox de un reductor adsorbido.

Los catalizadores bimetálicos se pueden sintetizar a partir de un reductor que se adsorbe de manera selectiva en la superficie de un metal. El ion del segundo metal será reducido en la superficie donde se encuentra adsorbido el reductor. Esta técnica ha sido extensamente estudiada por Szabo quien, empleo hidrogeno como reductor, nombro la técnica como “adsorción de iones metálicos vía ionización de hidrogeno adsorbido”.

Esta técnica requiere que el metal aparente pueda quimisorber hidrogeno (Pt, Pd, Rh, Ru, etc) y al introducir el segundo este sea reducible por el hidrogeno (Cu, Ir, Re, Rh, Pd, Pt, Au, etc) [51].

Anexo C

En un reactor trifásico tipo Batch, la velocidad de reacción tiene gran importancia por los fenómenos de transporte, lo cual se deben de evitar para llevar adecuadamente la reacción. La figura 1, presenta el perfil de concentración por los que pasa el gas. Y las etapas se describen a continuación:

1. Transferencia de masa de la concentración global de gas a la interface gas-líquido ($C_g - C_{gi}^i$)
2. Transferencia de masa de la interface gas-líquido a la fase líquida global ($C_{gi}^L - C_g^L$)
3. Mezclado y difusión en el líquido global (C_g^L)
4. Transporte del gas de la fase líquida global a la superficie del sólido ($C_g^L - C_{gs}^s$)
5. Transporte del gas de la interface líquido-sólido al interior de los poros ($C_{gs}^s - C_{gsi}^{si}$)

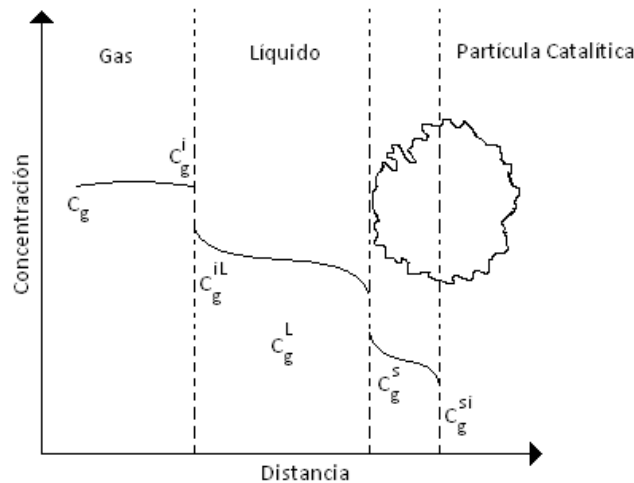


figura1. Perfiles de concentración en una reactor trifásico

Para ver si la **transferencia de masa** tiene algún efecto sobre la velocidad de reacción se realizó una gráfica considerando la velocidad de agitación para evitar el fenómeno de materia externa. La velocidad de agitación se calculó de acuerdo con Barbier et al, quedando la Ecuación de la siguiente manera:

$$-r_i = \frac{((\Delta Conv(\%)/\Delta t) * 60)[Fenol]_i}{m_{cat}}$$

donde:

$\Delta Conv(\%)/\Delta t$ = pendiente inicial de la curva de conversión vs tiempo (1/s).

$[Fenol]_i$ = concentración inicial del contaminante al inicio (mg/L).

m_{cat} = concentración de catalizador (g).

Para evitar estos fenómenos de transporte primero se buscaron las condiciones de agitación para impedir la influencia de un transporte externo de masa. Se realizaron diversas pruebas con una cantidad de catalizador de 300g en 300mL de la solución de fenol de 1000 ppm con un tamaño de partícula de 0.5 mm de diámetro, con una velocidad de reacción de 160°C y 10 bar de presión, variando solamente la velocidad de agitación de 250, 500, 800, 1000 y 1200 rpm, los resultados se observan en la figura 2.

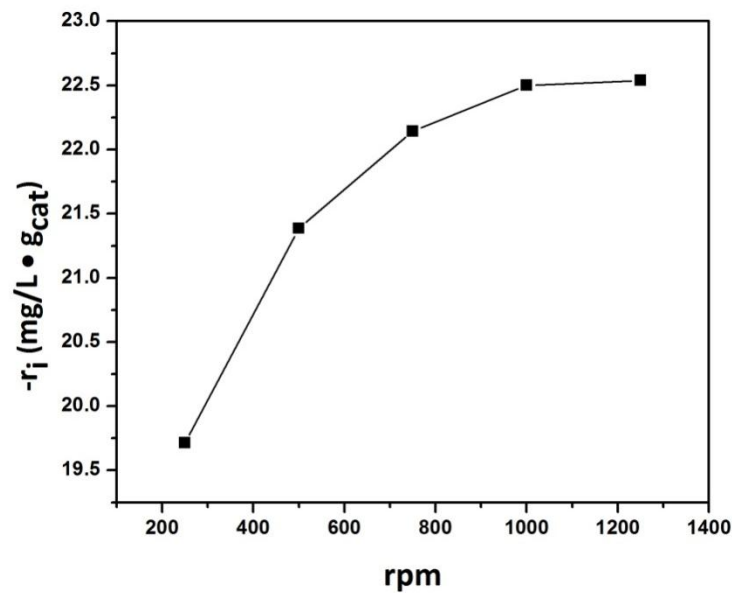


figura2. Velocidad de reacción variando la velocidad de agitación (rpm)

La figura 2, nos da la información de la velocidad de agitación óptima en la que los fenómenos de transporte externo no influyen en la velocidad de reacción, por lo que se consideró una agitación de 1000 rpm. Considerando las 1000 rpm se realizó otro gráfico, en el cual se buscó el tamaño de partícula catalítica óptimo en la que no se presentara el fenómeno de transporte interno. La figura 3, presenta los resultados experimentales y se observa donde la velocidad de reacción ya no se observan cambios con un tamaño de partícula de 0.05mm, con este tamaño se procedió a realizar la evaluación catalítica

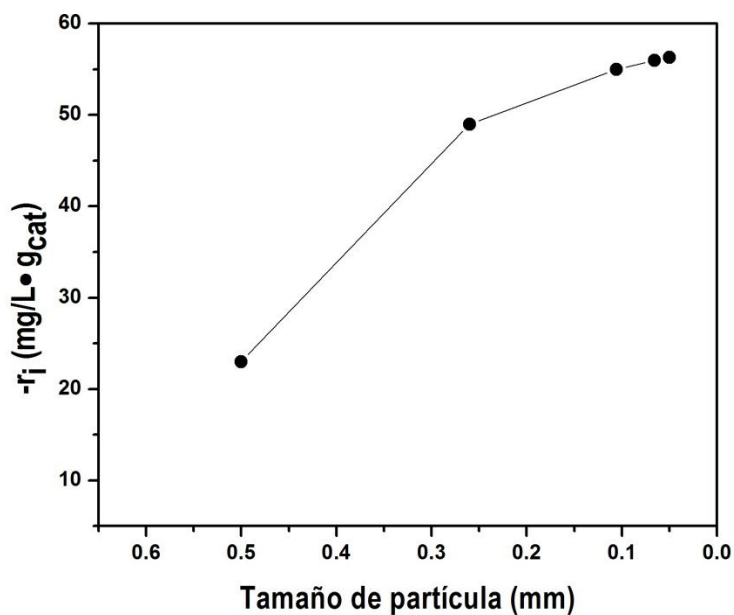

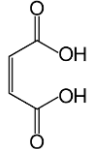
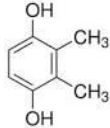
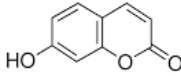
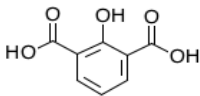
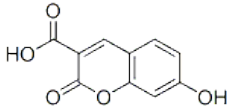
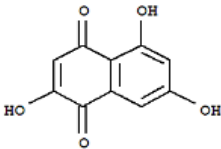


figura3. Velocidad de reacción variando el tamaño de partícula catalítica

Anexo D

Compuestos identificados por HPLC-MS, de acuerdo con el archivo NIST

Nombre	P.M.	Fórmula	Fórmula desarrollada
cis-1,2-Dihydrocatecol	113	C ₆ H ₈ O ₂	
Ácido maleico	117	C ₄ H ₄ O ₄	
2,3-Dimetilhidroquinona	137	C ₈ H ₁₀ O ₂	
7-hidroxicumarina	161	C ₉ H ₆ O ₃	
2-ácido hidroxiiisofáltico	181	C ₈ H ₆ O ₅	
7-hidroxicumarina-3-carboxílico	205	C ₁₀ H ₆ O ₅	
2,5,7 Trihidroxi-1,4-Naftoquinona	207	C ₁₀ H ₆ O ₅	
4,4-Dihydroxibenzofenona	213	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	