



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

División Académica de Ciencias Básicas



TRABAJO RECEPCIONAL BAJO LA MODALIDAD DE:

TESIS

**"CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ir-Au
PREPARADOS POR EL MÉTODO DE LA
RECARGA CON ACETILACETONATO
DE IRIDIO"**

PRESENTA

ARLEEN ALAMILLA JIMÉNEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

M. C. CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES (UJAT)

CUNDUACÁN, TABASCO

MAYO 2018



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

9 de mayo de 2018

Lic. Arleen Alamilla Jiménez

Pasante de la Maestría
con Orientación en Materiales
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ir-Au PREPARADOS POR EL MÉTODO DE LA RECARGA CON ACETILACETONATO DE IRIDIO"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,



Dr. Gerardo Delgadillo Pinón
Director

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt



Miembro CUMEX desde 2008
Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **"CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ir-Au PREPARADOS POR EL MÉTODO DE LA RECARGA CON ACETILACETONATO DE IRIDIO"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los veintitrés días del mes de mayo de 2018.

AUTORIZÓ



Arleen Alamilla Jiménez

142A16005

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

*“ UN POCO DE CIENCIA NOS APARTA DE DIOS,
MUCHA NOS APROXIMA ”*

Dr. LOUIS PASTEUR

DEDICATORIAS

A DIOS

Al Ser Divino que ha forjado mi camino a lo largo de todo este trayecto, que ha prometido siempre conmigo estar y que ha cumplido cada deseo de mi corazón y éste es uno más.

A MIS PADRES

Armando y Mayra, dedico esta tesis a ustedes mis pilares desde que nací y hasta el día de hoy, sé que este logro se los debo por estar siempre apoyándome en cada decisión y alentándome a cumplir mis sueños.

A MIS HERMANAS

Azarel y Ady, a ustedes por compartir conmigo cada etapa de mi vida y sentirse orgullosas de mí, quiero ser siempre de buen ejemplo para las dos.

A MI ESPOSO

Samuel, a ti por tu tiempo y tu paciencia, por motivarme a concluir con esta meta y escucharme cada que lo necesité.

A MI AMIGA

Nayi Cristel a ti por brindarme tu amistad sincera desde el inicio de esta etapa, motivarme a continuar y sacarme una sonrisa cuando sentía que no podía más, disfrutar juntas esta aventura ha sido un regalo de parte de Dios para mí.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al *Dr. José Gilberto Torres Torres* por confiar en mí para la elaboración de este proyecto de investigación y ser mi director de tesis, por sus experiencias y conocimientos transmitidos que me han ayudado a mejorar y brindarme su amistad desde siempre.

También agradezco a la comisión revisora que evaluó el contenido de esta investigación, *Dr. Durvel de la Cruz Romero, Dra. Alejandra Elvira Espinoza de los Monteros, Dra. Hermicenda Pérez Vidal y Dr. Ignacio Cuauhtémoc López*, por el tiempo dedicado, observaciones y comentarios para mejorar este trabajo de investigación.

A la *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco*, en especial a la *División Académica de Ciencias Básicas*, por todos los conocimientos adquiridos dentro de sus aulas.

A *CONACYT* por su apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó Iridio-Oro (Ir-Au) como catalizadores bimetálicos que potencializan el proceso de oxidación vía húmeda (OVH) con la finalidad de degradar el fenol que es el contaminante en estudio.

La síntesis de los catalizadores se realizó por partes, primero se sintetizaron los soportes por el método sol-gel usando como precursor el butóxido de titanio y nitrato de cerio siendo éste un método no convencional que ha tenido resultados favorables en la preparación de soportes catalíticos, posteriormente se impregnó el Iridio en cada uno de los soportes con una relación de 1% en peso de Ir (sal precursora: acetilacetonato de iridio) obteniendo así dos catalizadores monometálicos y finalmente por el método de la recarga se depositó el segundo metal (Au) con una relación molar 1:1 con respecto al primer metal (Ir).

Los catalizadores que finalmente se obtuvieron para la evaluación catalítica del fenol fueron: TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, Ir-TiO_2 , $\text{Ir/TiO}_2\text{-CeO}_2$, Ir-Au/TiO_2 , $\text{Ir-Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por los siguientes métodos fisicoquímicos: fisorción de nitrógeno (BET), UV-vis (DRS), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

La oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH) se llevó a cabo en un reactor de tipo Parr, donde se introdujo una solución de 1000 ppm de fenol con catalizador a una relación de 1 g/L de solución y se inyectó O_2 puro a una presión de 10 bares. Al mismo tiempo se comenzó a agitar el medio a 1000 rpm.

Las reacciones se realizaron a una temperatura de 160°C y se tomaron muestras periódicas durante 4 horas que fue el tiempo total de reacción. Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases, teniendo como resultados que el catalizador bimetalico Ir-Au/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ alcanzó una conversión del 96% a los 240 minutos de reacción.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	12
OBJETIVOS	15
OBJETIVO GENERAL	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
JUSTIFICACIÓN	16
ANTECEDENTES	17

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1.- Procesos de oxidación	24
1.2.- Proceso de oxidación vía húmeda (OVH)	26
1.3.- Proceso de oxidación catalítica vía húmeda (OCVH)	27
1.4- Iridio en catálisis.....	27
1.5.- Oro en catálisis	29
1.6.- Contaminación del agua por compuestos orgánicos.....	30
1.6.1.- Fenol: descripción, aplicaciones y efectos al medio ambiente.....	31
1.7.- Características y propiedades de los soportes.....	33
1.7.1.- Óxido de titanio (TiO ₂).....	33
1.7.2.- Óxido de cerio (CeO ₂).....	35
1.7.3.- Óxidos mixtos (TiO ₂ -CeO ₂)	35
1.8.- Método sol-gel.....	36
1.8.1.- Etapa de gelación	37
1.8.2.- Etapa de posgelación	39
1.9.- Método de impregnación.....	39
1.10.- Método de la recarga o método redox.....	40

CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Preparación de los soportes.....	42
2.1.1.- Síntesis del soporte de Óxido de Titanio (TiO ₂).....	42
2.1.2.- Síntesis del soporte de óxidos mixtos TiO ₂ -CeO ₂ al 5% en peso de Cerio.	42
2.1.3.- Síntesis de los catalizadores monometálicos de iridio por el método de impregnación	43
2.1.4.- Síntesis de los catalizadores bimetálicos Ir-Au por el método de recarga	43
2.2.- Caracterización de los soportes y catalizadores	45
2.2.1.- Difracción de rayos X (DRX)	45
2.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).....	46
2.2.3.- UV-Vis (DRS).....	47
2.2.4.- Fisisorción de Nitrógeno	48
2.3.- Evaluación catalítica (OCVH).....	49

CAPÍTULO III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.- Difracción de rayos X (DRX).....	51
3.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).....	54
3.3.- UV-Vis (DRS).....	57
3.4.- Fisisorción de Nitrógeno	59
3.5.- Evaluación Catalítica (OCVH) seguida por cromatografía de gases.....	64
CONCLUSIONES.....	66
ANEXO.....	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura molecular del fenol.....	31
Figura 2.- Configuración de cadenas de octaedros de TiO ₂ . Estructuras rutilo y anatasa de TiO ₂	34
Figura 3.- Método Sol-Gel	37
Figura 4.- Diagrama para la preparación del soporte TiO ₂ Error! Marcador no definido.	
Figura 5.- Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores bimetálicos Ir-Au en TiO ₂ y TiO ₂ -CeO ₂ 5% en peso por el método de la recarga.....	44
Figura 6.- Equipo de difracción de rayos X (DRX).....	45
Figura 7.- Microscopio electrónico de barrido.....	46
Figura 8.- Estpectófotometro Uv-Vis	47
Figura 9.- Equipo de fisisorcón de N ₂	49
Figura 10.- Reactor tipo Parr	50
Figura 11.- Espectro de DRX de los catalizadores monometálicos de Ir/TiO ₂ , Ir/TiO ₂ -CeO ₂ y de los catalizadores bimetálicos de Ir-Au/TiO ₂ , Ir-Au/TiO ₂ -CeO ₂ ..	52
Figura 12.- Microscopías electrónicas de barrido. a) Imágenes de mapeo y morfología elemental usando un detector de electrones retrodispersados (BES). b) Imágenes de morfología empleando un detector de electrones secundarios (SEI)	55
Figura 13.- Espectros de EDS de la energías correspondientes a cada elemento presente en los materiales.	56
Figura 14.- a) Espectro UV-Vis del soporte TiO ₂ y de los catalizadores de Ir, Ir-Au y Au soportados en TiO ₂	58
Figura 15.- a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte TiO ₂ y de los catalizadores de Ir, Ir-Au y Au soportados en TiO ₂ b) espectro del soporte TiO ₂ -CeO ₂ y de los catalizadores de Ir, Ir-Au y Au soportados en TiO ₂ -CeO ₂	60
Figura 16.- Distribución del tamaño de poro de los soportes catalíticos (a), catalizadores monometálicos (b) y catalizaodres bimetálicos (c).	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Condiciones de diferentes tipos de oxidación por vía húmeda 18

Tabla 2.- Ejemplos de estudios realizados para OCVH de fenol..... 19

Tabla 3.- Métodos alternativos para la eliminación de compuestos orgánicos..... 24

Tabla 4.- Características fisicoquímicas de Iridio 28

Tabla 5.- Características fisicoquímicas del Oro 30

Tabla 6.- Propiedades fisicoquímicas del Fenol 32

Tabla 7.- Tamaño de cristal de los soportes catalíticos, catalizadores monometálicos y bimetálicos..... 53

Tabla 8.- Porcentaje en peso del análisis elemental cuantitativo de Ir/TiO₂-CeO₂, 56

Tabla 9.- Área específica BET, volumen y distribución del tamaño de poro de las muestras..... 61

INTRODUCCIÓN

El agua es de vital importancia para el mantenimiento de las funciones de los organismos y los ecosistemas y es indispensable para la producción de alimentos diarios, es un elemento vital del planeta. Las mayores fuentes de contaminación en el agua provienen de las industrias y la agricultura, aunque las poblaciones también juegan un papel importante en lo referente a la contaminación. Por consiguiente, el desarrollo de tecnologías efectivas para el tratamiento de aguas de desechos industriales es crucial (Shaoxia, Wanpeng, Jianbing, & Zhengxiong, 2008).

La dificultad para degradar compuestos químicos como el 2-clorofenol, ácido oxálico, oxigenados de gasolina, fenol y ácido acético por mencionar algunos es todavía muy difícil y costosa. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, drogas, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc.

Estas corrientes son especialmente dañinas, pues repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando a su funcionamiento. Además, si el agua conteniendo fenoles se clora, aumenta su potencial tóxico, ya que se forman clorofenoles, cuyos niveles permitidos son mucho menores, más de un orden de magnitud, que los del fenol (García Ochoa & Santos, 2003).

Por lo tanto evitar un mayor impacto ambiental causado por las industrias tratando las corrientes de desechos, es de alta prioridad para la conservación de nuestro medio ambiente, pero no muy atractiva económicamente.

Una tecnología efectiva en el tratamiento de aguas de desecho y sometida a diversos estudios durante ya hace algún tiempo, es la oxidación en fase líquida (WAO) o también conocida como oxidación vía húmeda (OVH) el cual proporciona

una eficiencia en la oxidación en efluentes industriales altamente contaminados, además, se lleva a cabo a condiciones relativamente suaves, donde los compuestos tóxicos se convierten en CO_2 , agua y otros inocuos, y es el proceso al cual nos enfocaremos para el tratamiento de fenol (Barbier, Oliviero, Renard, & Duprez, 2005).

Dependiendo de las condiciones de operación (temperatura y presión) la oxidación en fase líquida permite dos diferentes objetivos: una total conversión de agentes contaminantes orgánicos tóxicos en dióxido de carbono (CO_2) y agua o un incremento de la biodegradabilidad de los agentes orgánicos en componentes menos tóxicos o de más fácil tratamiento (Cuauhtémoc, Del Ángel, Torres, & Bertin, 2008). Sin embargo este tipo de proceso requiere de altas presiones y temperaturas, lo cual lo hace no aplicable a nivel industrial (Del Real, Cortés, Bravo, & Viveros, 2008).

Es por ello que el uso de catalizadores soportados en los procesos químicos como la oxidación en fase líquida es una alternativa óptima para el desarrollo de tecnologías efectivas en el tratamiento de aguas contaminadas con desechos químicos orgánicos como el fenol y ácido acético. Los materiales catalíticos disminuyen las condiciones de operación, y resultan una alternativa actualmente en estudio para la aplicación a nivel industrial, debido a las posibles disminuciones en los costos de operación y aplicaciones en campo.

Hoy en día, se utilizan diferentes tipos de catalizadores para la oxidación en fase líquida, algunos como el rutenio (Ru), platino (Pt), o el paladio (Pd); todos ellos muestran una alta actividad catalítica (Li, Descorme, & Besson, 2008). Existe una gran variedad de investigaciones en la aplicación de soportes a numerosos catalizadores en la oxidación vía húmeda (OVH), resistentes al medio de reacción con contaminantes orgánicos, tales como: $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, ZrO_2 (Shaoxia, Wanpeng, Jianbing, & Zhengxiong, 2008) (Del Real, Cortés, Bravo, & Viveros, 2008) (Besson & Gallezot, 2005).

Cabe mencionar que los catalizadores bimetálicos Ir-Au en soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, sintetizados por el método sol-gel para la degradación de fenol, no ha sido tema de estudio en el proceso de oxidación catalítica vía húmeda, y por lo tanto es el tema de investigación de este trabajo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar catalizadores bimetálicos de Ir-Au preparados por el método de la recarga, caracterizar y evaluar los catalizadores para la degradación y mineralización de Fenol mediante OCVH.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Preparar el soporte TiO_2 y TiO_2 con 5 % en peso de Ce por el método sol-gel.
- 2.- Sintetizar el los catalizadores con 1% en peso de Ir soportados en TiO_2 y TiO_2 con 5 % de Ce por el método de impregnación.
- 3.- Sintetizar el los catalizadores bimetálicos Ir-Au con relación molar 1/1 soportados en TiO_2 y TiO_2 con 5% de Ce por el método de recarga.
- 4.- Caracterizar los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), UV-Vis (DRS) y fisisorción de nitrógeno (BET).
- 5.- Estudiar el efecto de la degradación y mineralización en la reacción de oxidación por vía húmeda del fenol.

JUSTIFICACIÓN

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales. La protección y conservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las principales preocupaciones sociales.

El ritmo creciente de producción de parte de las industrias, se acelera cada vez más, debido a la necesidad de abastecer el consumo de una población mundial en aumento. Los incrementos en la síntesis de compuestos químicos en las últimas décadas, así como los usos y aplicaciones en la industria química, petroquímica, farmacéutica, textil y en la agricultura han dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto de estos agregados a los ecosistemas terrestre y acuático. Los mantos freáticos, ríos y lagos, se han visto contaminados con todas estas sustancias que se descargan de las corrientes de desecho en las industrias, las cuales se mezclan con el agua, contaminándola y despojándola de todas aquellas propiedades que la hacen un recurso indispensable para el consumo humano o uso industrial.

Dada la problemática antes mencionada, en este trabajo se propuso una alternativa usando Iridio-Oro (Ir-Au) como catalizadores bimetálicos que potencialicen el proceso de oxidación vía húmeda (OVH), con la finalidad de degradar fenol que es el contaminante en estudio; se impregnó el Iridio y posteriormente por el método de la recarga, el oro en soportes de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, sintetizados por el método sol-gel, siendo éste un método no convencional que ha tenido resultados favorables en la preparación de soportes catalíticos.

ANTECEDENTES

El proceso principal que se desarrolló en esta investigación es el de oxidación catalítica vía húmeda de compuestos orgánicos en este caso particularmente del Fenol, usando catalizadores viables para disminuir las condiciones de dicho proceso.

La oxidación vía húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta años y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno (Rodríguez, y otros, 2006), este proceso se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de reacción y de degradación de los compuestos orgánicos (Shaoxia, Wanpeng, Jianbing, & Zhengxiong, 2008).

Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizadas sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Andrezzori, Caprio, Insola, & Marotta, 1999).

Las técnicas de oxidación por vía húmeda pueden convertir compuestos refractarios tóxicos a bióxido de carbono y agua. En la tabla 1 se presenta una comparación de las técnicas de oxidación y de las condiciones típicas de operación y del funcionamiento del proceso (Levec J. , 1997).

Tabla 1.- Condiciones de diferentes tipos de oxidación por vía húmeda

Condiciones de operación	OVH	OCVH
Temperatura (°C)	150-300	120-220
Presión (bar)	20-200	5-50
Tiempo de residencia (min)	10-90	10-60
Conversión	80-90	90-98
Productos	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ , Sales y ácidos orgánicos	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ , Sales

Claramente se aprecia que las condiciones de OCVH son más favorables, se obtienen conversiones altas y el medio de la reacción es más suave favoreciendo así también a la disminución de los costos.

Numerosos estudios se han realizado en la oxidación catalítica vía húmeda de fenol, debido a su presencia en muchas aguas residuales que se derivan de sitios industriales importantes tales como la petroquímica, plástico, fábricas de papel, etc. Además, el fenol es un fuerte bactericida y en concentraciones mayores a 200 ppm puede provocar cambios en los procesos biológicos (Larachi, 2005) (Arena, Negro, Trunfio, & Parmaliana, 2007). En la siguiente tabla se mencionan algunos trabajos con respecto a lo mencionado.

Tabla 2.- Ejemplos de estudios realizados para OCVH de fenol

Autores	Artículo	Catalizador	OCVH	% Oxidación
M.A. Lunagómez Rocha, G. Del Ángela, G. Torres-Torres*, A. Cervantes, A. Vázquez, A. Arrieta, J.N. Beltramini	Effect of the Pt oxidation state and Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ ratio on the Pt/TiO ₂ -CeO ₂ catalysts in the phenol degradation by catalytic wet air oxidation(CWAO)	Pt/TiO ₂ -CeO ₂ 3% en Ce.	Fenol	96%
Sylvain Keava, Alejandra Espinosa de los Monteros, Jacques Barbier Jr, Daniel Duprez.	Wet Air Oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling	Pt, Zr, Ru soportados en Ce.	Fenol	Entre 90-100%
Mohsen Parvas, Mohammad Haghighi, Somaiyeh Allahyari	Catalytic wet air oxidation of phenol over ultrasound-assisted synthesized Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ nanocatalyst used in wastewater treatment	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	Fenol	9g/l de fenol=57.8%

Además se ha estudiado la oxidación de disoluciones de fenol y ácido acrílico utilizando catalizadores de Ru y/o Ce sobre carbón activado en un reactor batch, obteniendo buenos resultados en la mineralización de fenol (Oliviero, y otros, 2000).

También se han utilizado catalizadores de metales nobles (Pt o Ag) soportados sobre cerio promocionados o no con óxido de manganeso para la oxidación del fenol en un reactor batch, las conversiones sobre fenol fueron buenas pero no consiguieron la completa mineralización de fenol debido a la deposición de compuestos carbónicos sobre la superficie del catalizador (Hamoudi, Sayari ,

Belkacemi, Bonneviot, & Larachi, 2000). Este tipo de catalizadores con metales nobles soportados en carbón activado, han estudiado la oxidación de disoluciones de 4-clorofenol, obteniendo también buenas conversiones en COT (Qin, Zhang, & Chuang, 2001).

Metales nobles (Ru, Rh, Pd, Ir, y Pt) soportados en CeO_2 fueron usados para oxidar compuestos orgánicos como: alcohol Isopropílico, alcoholbutílico, fenol, acetamida, ácido acético, PPG-1000 (polipropilenglicol, 1000 g/mol), PEG-200 (polietilenglicol, 200 g/mol), ácido fórmico y formaldehído. Los contenidos metálicos fueron de 5 % en peso y se utilizó el catalizador homogéneo de Cu como referencia. La reacción se llevó a cabo usando una autoclave como reactor, las condiciones fueron: temperatura de 200 °C, solución acuosa con una concentración de 2000 ppm de los diferentes compuestos orgánicos, la presión tanto de N_2 como O_2 fue de 2 MPa y 1 MPa. Los resultados mostraron que el orden en la actividad catalítica era el siguiente: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Cu}$, siendo Ru el catalizador con mayor eficiencia tanto en la actividad y selectividad hacia la obtención de CO_2 con la mayoría de los contaminantes orgánicos. Sin embargo, observaron que los catalizadores eran más efectivos cuando la reacción se realizó a pH ácido (Inmamura, Fukuda, & Ishida, 1988).

El clorofenol se degradó con catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Ru, 3 % en peso) soportados en ZrO_2 por impregnación seca y húmeda. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 300 ml con 150 ml de una solución acuosa con una concentración de 2000 ppm y 0.5 g de catalizador, la presión de oxígeno fue de 5 MPa y la temperatura de reacción fue de 140 °C. La actividad catalítica obtuvo el siguiente orden $\text{Ru} > \text{Pt} > \text{Pd}$. La degradación del clorofenol después de 24 horas de reacción, fue de 91 % (Ru), 83 % (Pt) y de 20 % (Pd) (Ning, Descorme, & Michele, 2007).

También se han estudiado catalizadores de Cu, Fe, Co, Cr, Ni y Ag soportados en TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 pero se han dedicado principalmente al estudio de catalizadores del grupo VIII entre los que encontramos el Pt, Ru, Ir, Pd soportados en CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , grafito y carbón (Inmamura, Fukuda, & Ishida, 2000). En

estos estudios se han oxidado contaminantes orgánicos como la anilina (Miro, y otros, 1999), el amoniaco (Olivero, Barbier, & Duprez, 2003), el fenol (Olivero, y otros, 2000), los ácidos carboxílicos como el acrílico, maléico y acético (Olivero, y otros, 2001).

Tomando en cuenta los soportes utilizados en este trabajo, Katsoni en uno de sus trabajos demuestra que el óxido de titanio en su estructura de anatasa muestra una excelente actividad en la reacción de oxidación de trinitrofenol, en comparación con la reacción de fotodegradación del mismo compuesto (Athanasia, y otros, 2011) y de acuerdo a los antecedentes, una variedad de soportes se han empleado en la técnica OCVH, pero en especial el TiO_2 muestra estabilidad y buena actividad (Yang, Zhu, & Wang, 2011).

De la misma forma, el óxido de cerio también ha sido objeto de estudio durante los últimos años, Lin en colaboración con otros demostró que los catalizadores de óxido de cerio son activos en la reacción de oxidación de fenol, este material calcinado a temperatura menor o igual a los $500\text{ }^\circ\text{C}$ muestran una degradación del contaminante en un 90 % de una concentración de 2500 ppm (Shiow, Dong, Ching-Huei, & Chia, 2003), he indicó que la principal función del cerio es la activación y transporte de oxígeno. Esta característica está asociada con los defectos en su estructura promoviendo con ellos la formación de radicales activos.

Catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ se han preparado por el método de coprecipitación y muestran buena actividad y estabilidad en la oxidación catalítica en fase líquida de fenol. Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ presentaron una mayor actividad que TiO_2 y CeO_2 puro. Una proporción $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 1/1 molar, obtuvo la actividad más alta para la oxidación de fenol con una remoción en carbón orgánico total del 77 % después de 120 min en condiciones de reacción de $150\text{ }^\circ\text{C}$, la presión 3 MPa, concentración de fenol de 1000 ppm y una concentración de catalizador de 4 g/L (Rynkowski, Paryjczak, Lewicki, & Jozwiak, 2000). Este óxido mixto se ha empleado en la técnica OCVH y se ha encontrado que la incorporación de cerio aporta estabilidad de la fase anatasa del óxido de titanio incluso a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Es de resaltar que estos óxidos mixtos son muy activos, sin embargo, solo una

proporción de estos es adecuada para el tipo de molécula a degradar (De Farias & Airoldi, 2005)

Con respecto a los metales utilizados, el oro se ha soportado en nanotubos de titanio presentando muy buena actividad en la oxidación de CO (Mendez Cruz, Ramírez Solís, & Zanella, 2011). Cuando el oro se encuentra depositado en óxido de cerio, aporta mayor actividad catalítica, selectividad hacia CO₂ y mejor estabilidad (Ilieva, Pantaleo, Ivanov, Zanella, & Venezia, 2009).

La oxidación catalítica en fase líquida de ácido p-cumárico se realizó a 80 °C y una presión de 2 MPa, usando CeO₂, Pt y Au soportado sobre catalizadores de CeO₂. Los catalizadores que contienen platino metálico presentaron mayor actividad, sin embargo, los catalizadores CeO₂ y Au/CeO₂ producen una menor concentración de productos (Nedyalkova, Michele, & Descorme, 2010).

Con respecto al Iridio, es muy poca la literatura para la aplicación de este metal en el proceso de oxidación catalítica vía húmeda.

Gómez y colaboradores trataron soluciones acuosas de ácido butírico por oxidación catalítica vía húmeda utilizando catalizadores de Iridio-Carbono en un reactor con agitación. Bajo las condiciones de funcionamiento de 6.9 bar de presión parcial de oxígeno y 200 °C de temperatura, se obtuvieron conversiones de hasta 52.9% después de 2 h en función del tipo de catalizador utilizado. Se identificaron intermediarios de oxidación, tales como ácido propiónico y acético, el uso de catalizadores Ir/C permite condiciones más suaves en el proceso de degradación y reducción del número de productos intermediarios, en comparación con el proceso no catalítico (Gómez, Figueiredo, & Faria, 2002).

Los metales nobles han demostrado alta eficacia en el tratamiento de diferentes contaminantes presentes en aguas residuales tales como fenoles, ácidos carboxílicos, incluyendo el ácido acético y amoníaco. En particular, en las dos últimas décadas del siglo pasado, el paladio, el platino y rutenio han recibido

mayor atención, aunque iridio y rodio ya han sido probados, numerosos catalizadores de metales nobles están disponibles, pero diferentes contaminantes necesitan diferentes metales para ser degradados de manera eficiente (Trunfio, 2008).

Es así como los catalizadores hacen posibles operaciones en condiciones de temperatura y presión más moderada que las de la oxidación vía húmeda no catalítica y por tanto mejoran el balance económico del proceso y suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. (Cuauhtémoc, Del Ángel, Torres, & Bertin, 2008)

CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1.- Procesos de oxidación

Con el paso del tiempo, la contaminación del agua por vertidos de todo tipo, en especial de compuestos orgánicos ha crecido de manera descontrolada, es por ello que se ha visto en la necesidad de desarrollar procesos de oxidación catalítica con el fin de eliminar estos compuestos tóxicos del agua, existen tratamientos biológicos, pero estos resultan muchas veces inviables por lo cual se han desarrollado una serie de métodos alternativos para la eliminación de compuestos orgánicos especialmente tóxicos.

Tabla 3.- Métodos alternativos para la eliminación de compuestos orgánicos

MÉTODO	CARACTERÍSTICAS
Incineración	Se emplea sólo cuando la concentración de contaminantes es suficientemente elevada y los residuos especialmente tóxicos, ya que requiere temperaturas superiores a 800°C.
Adsorción en carbón activo o resinas de tipo polimérico	Una de sus ventajas es que se lleva a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión, pero, aunque el carbón activo es un adsorbente casi universal, la clave de la economía del proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización.
Hidrogenación	Se utiliza para convertir compuestos orgánicos clorados, como PCBs, clorofenoles, etc. a otros más biodegradables (ejem. fenol). En muchos casos este método debe ir seguido de otra etapa de tratamiento. Normalmente se emplean catalizadores de Pd/C y reactores trifásicos con el sólido en suspensión (slurry).
Fotocatálisis	Emplea catalizadores heterogéneos de TiO ₂ excitados con

	luz UV, y se aplica a la eliminación de trazas de compuestos orgánicos.
Oxidación en fase homogénea con agentes químicos	Emplean condiciones suaves de temperatura y presión, pero la relación oxidante/contaminante es muy alta, lo que supone un coste muy elevado de reactivo cuando se tratan corrientes residuales de elevado caudal.
Ozonización	Se utilizan condiciones suaves de temperatura, y, principalmente, se emplea en la obtención de agua potable, debido a la baja solubilidad del ozono y al coste que supone generar este reactivo. Las concentraciones iniciales de contaminante no deben ser demasiado elevadas.
Oxidación vía húmeda	La materia orgánica en disolución acuosa se oxida mediante una corriente de aire (enriquecido o no en oxígeno) a temperaturas elevadas (250-400 °C) y altas presiones (200-300 atm.) Actualmente, es el método que está implantado a escala industrial ya que logra una mineralización total (conversión a CO ₂ y H ₂ O) del contaminante orgánico, aunque las severas condiciones que requiere afectan de forma importante la economía del proceso y se aplica por tanto en situaciones donde se pueda producir un automantenimiento térmico.
Oxidación mediante catalizadores sólidos	El empleo de catalizadores sólidos mejora las conversiones obtenidas en la oxidación húmeda. Además, si los intermedios formados en la oxidación son susceptibles de tratamiento biológico, se puede diseñar un procedimiento de oxidación catalítica en condiciones más suaves de presión y temperatura, aun cuando no se logre una total mineralización.

1.2.- Proceso de oxidación vía húmeda (OVH)

Los orígenes de OVH se pueden remontar al proceso Strehlenert, tecnología patentada en 1911 y al proceso de oxidación hidrometalúrgico del sulfuro de zinc patentado en 1927 (Strehlenert, 1911; 1915). El mayor desarrollo de la investigación de OVH tuvo lugar en Estados Unidos hace unos 50 años, lo que dio como resultado la construcción de varias plantas para el tratamiento de aguas residuales municipales como por ejemplo la compañía Zimpro a principios de 1960 (Seiler & Manage, 1987).

Este es un proceso de oxidación que ocurre en fase acuosa, cuando un compuesto orgánico disuelto se mezcla con una fuente gaseosa de oxígeno a temperatura de 150 a 300 °C y presiones de 20 a 200 bares (Nousir, Keav, Barbier, Brahmi, & Duprez, 2008). La fase líquida es mantenida por la alta presión, la cual aumenta la concentración de oxígeno y por tanto la cantidad de oxidación. El agua como medio acuoso para la oxidación tiene ventajas como la alta densidad que permite mantener sales disueltas en la solución y debido a la constante de capacidad calórica evita los posibles cambios en las densidades de otros fluidos.

El grado de oxidación depende principalmente de la temperatura, la presión parcial, tiempo de residencia y resistencia del substrato a ser oxidado (Del Real, Cortés, Bravo, & Viveros, 2008), generalmente aire (Kim & Ihm, 2005) y oxígeno (Martin, y otros, 2005), se utilizan como oxidantes.

A escala industrial, el proceso OVH puede alcanzar fácilmente hasta 90-95% de la conversión (Rivas, Beltran, Gimeno, & Alvarez, 2000), lo cual en la mayoría de los casos, no es muy prometedor para resolver la regulación en los efluentes. Así, la mayoría de las unidades de OVH son seguidas por tratamientos biológicos (Debellefontain & Foussard, 2000). Sin embargo, el proceso OVH puede resultar caro cuando se utiliza para lograr profunda oxidación de todo el material orgánico a dióxido de carbono, por lo tanto la eficiencia de la oxidación vía húmeda puede

ser mejorado considerablemente por el uso de catalizadores, ya sea en la forma de sólidos o como catalizadores homogéneos (Levec & Pintar, 2007).

1.3.- Proceso de oxidación catalítica vía húmeda (OCVH)

En comparación a la oxidación vía húmeda convencional, la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) tiene requisitos de energía más bajos (Levec & Pintar, 2007), debido a la presencia de un catalizador que permite mejorar el rendimiento en la reacción destruyendo los intermediarios refractarios presentes en la reacción de oxidación no catalítica. Con el uso de catalizadores se permite trabajar a condiciones más suaves de temperatura y presión (120-220 °C y 5-50 bar) (Dobrynkin, 2005), haciendo que las condiciones de operación sean menos costosas (Gomes, 2005).

En este proceso, los compuestos orgánicos se oxidan a compuestos inorgánicos inocuos tales como CO₂ y H₂O. Dependiendo del tipo y la cantidad de compuestos orgánicos disueltos en las aguas residuales, el proceso puede ser diseñado ya sea para reducir su concentración o en última instancia destruirlos (Levec & Pintar, 2007).

1.4- Iridio en catálisis

El Iridio (Ir) pertenece a los elementos del grupo del platino, es uno de los metales de transición más estables en medios ácidos y mucho menos caro que Pt y es uno de los elementos más raros en la corteza terrestre. Es un metal duro con una buena resistencia a la corrosión, es ampliamente utilizado en la electrónica, química, y la industria automotriz (Lavicoli & Veruscka, 2015), es el elemento más denso después de osmio (Os), y es el metal más resistente a la corrosión, tiene alto punto de fusión y es el único metal que puede mantener buenas propiedades

mecánicas en aire a temperaturas por encima de 1600 ° C (Hunt, 1987) (Emsley, 2003).

Se emplea comúnmente en forma de polvo (Greenwood & Earnshaw, 1997), también tiene alto punto de ebullición, es el décimo más alto de todos los elementos y se convierte en un superconductor a temperaturas por debajo 0.14K (Kittel, 2004).

El iridio es color blanco plateado, forma compuestos en sus estados de oxidación de 3⁻ y 6⁺ y existen dos isotopos naturalmente estables Ir¹⁹¹ e Ir¹⁹³. El iridio como catalizador es usado en la carbonilación de metanol para la producción de ácido acético (Cheung, Tanke, & Torrence, 2000) y en la hidrogenación de compuestos orgánicos (Hindle, Jackson, Lennon, & Otros, 2005) y también como autocatalizador, con el fin de reducir drásticamente las emisiones de NO_x en los tubos de escape de los motores de combustión (Emsley, 2003).

Tabla 4.- Características fisicoquímicas de Iridio

PROPIEDADES	UNIDADES
Peso molecular	192.2 g/mol
Número atómico	77
Densidad	A 20 °C; 22.4 g/cm ³
Punto de fusión	2446 °C
Punto de ebullición	4428 °C
Radio iónico	0.66 Å
Número de oxidación	+4
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²

1.5.- Oro en catálisis

El oro es un metal raro y noble, pertenece al grupo IB junto con el Cobre y la Plata, no se oxida y se produce principalmente en la forma elemental, las sales de oro no son estables en soluciones acuosas (Antero , Kilunen, Santonen, & Nordberg, 2015). Se produce en la naturaleza un único isotopo estable de Oro con masa de 196.97 g/mol, sus estados de oxidación pueden aparecer en 1⁺, 2⁺, 3⁺, 4⁺, 5⁺, 6⁺, y 7⁺, pero solo el 1⁺ (auroso) y 3⁺ (áurico) son comunes y existen 14 isotopos radioactivos (Butterman, 2005).

La palabra noble se refiere en parte a su rareza, belleza y utilidad como joyas, y en parte a su estabilidad química, que no se oxida y es inerte frente a la mayoría de los productos químicos, por lo tanto, no se empaña ni se corroe.

Las nanopartículas de oro pueden ser sintetizadas en una variedad de diferentes formas y tamaños por ejemplo, además de partículas esféricas, también se pueden fabricar nanorods, nanocápsulas, nanoestrellas, nano-cajas y nanocubos., tienen propiedades ópticas debido a la llamada resonancia de plasmones superficiales, estas propiedades ópticas pueden ajustarse mediante la modificación del tamaño, forma y superficie de revestimiento de nanopartículas de oro.

Se ha encontrado que la actividad catalítica del oro es marcadamente sensible al tamaño de partícula, al método de preparación y a la naturaleza del soporte (Antero , Kilunen, Santonen, & Nordberg, 2015). Para tener tal actividad, el tamaño óptimo de las nanopartículas de Au es de cerca de 3 a 5 nm sin embargo, a pesar de tan importantes esfuerzos orientados a entender tan extraordinarias características catalíticas de las nanopartículas de oro, el origen de la sensibilidad estructural de la oxidación de CO en presencia de nanopartículas de Au a bajas temperaturas no ha sido del todo revelado (Díaz, Fontal, Combata, Martínez, & Corma, 2013).

Tabla 5.- Características fisicoquímicas del Oro

PROPIEDADES	UNIDADES
Peso molecular	196.97 g/mol
Número atómico	79
Densidad	19.3 g/cm ³
Punto de fusión	1064 °C
Punto de ebullición	2970 °C
Radio iónico	1.37 Å
Número de oxidación	+1
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

1.6.- Contaminación del agua por compuestos orgánicos

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, pero es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante.

Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, drogas, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. Estas corrientes son especialmente

dañinas, pues repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando a su funcionamiento. Además, si el agua conteniendo fenoles se clora, aumenta su potencial tóxico, ya que se forman clorofenoles, cuyos niveles permitidos son mucho menores, más de un orden de magnitud, que los del fenol (García Ochoa & Santos, 2003).

1.6.1.- Fenol: descripción, aplicaciones y efectos al medio ambiente

El fenol es un producto químico derivado del petróleo, en la figura 1 se presenta la estructura molecular, donde se observa un anillo aromático sustituido por un grupo alcohol.

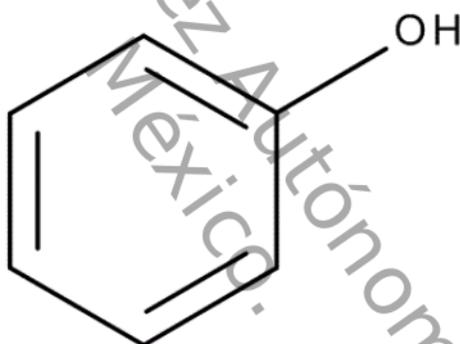


Figura 1.- Estructura molecular del Fenol

Se ha utilizado para diseñar derivados (alquilfenoles, fenilfenoles, fenoles halogenados) con mayor actividad antibacteriana y menor toxicidad, sustituyendo hidrógenos del anillo bencénico por radicales alquílicos o halógenos, es soluble en agua (1 g se solubiliza en 15 ml de agua) y delicuescente (absorbe la humedad del aire y se disuelve)

Compuestos aromáticos tales como fenol están entre los contaminantes orgánicos más prevalentes encontrados en las aguas residuales debido a su uso en la

industria petroquímica, en la fabricación de fibras de nylon, pesticidas, industria de síntesis y productos farmacéuticos (Arena, Italiano, & Spadaro, Appl. Catal.B: Env., 2012) (Masende, Kuster, Ptasinski, & Janssen, 2003).

En 2005 la producción total fue de 8,8 millones de toneladas y una creciente demanda de 5% por año. El fenol irrita la piel provocando necrosis, daña los riñones, el hígado, los pulmones y el sistema vascular, la ingestión de 1 g de fenol es fatal para los seres humanos (Michalowicz, Duda, & Polis, 2007).

Sus derivados representan una gran amenaza para el medio ambiente y deben ser prevenidas debido a la extrema toxicidad para los organismos acuáticos, incluso a niveles de concentración de la Orden de 1 ppm, dándole un sabor desagradable y olor especial al agua (Arena, Italiano, & Spadaro, Appl. Catal.B: Env., 2012) (Masende, Kuster, Ptasinski, & Janssen, 2003).

Tabla 6.- Propiedades fisicoquímicas del Fenol

Propiedades	Unidades
Estado físico	Líquido
Peso molecular	94.11 g/mol
Color	Blanco-Incoloro
Olor	Aromático
Punto de fusión	41 °C
Punto de ebullición	181.75 °C.
Densidad	1.07 g/cm ³
Solubilidad en agua	8300 mg/0.1 L (20 °C)

1.7.- Características y propiedades de los soportes

1.7.1.- Óxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ es un sólido blanco con un peso molecular de 79.9 g/mol con punto de fusión de 1830 °C y punto de ebullición de 2500 °C. Es un semiconductor extrínseco tipo “p” que se comporta como conductor o como aislante dependiendo del campo eléctrico en el que se encuentre, posee tres estructuras cristalinas: brookita (tetragonal), anatasa (octaédrica) y rutilo (ortorrómbica). Tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, estabilidad química y no toxicidad (Macyk, 1999).

Las estructuras cristalinas del TiO₂ más conocidas son la anatasa y el rutilo con una energía de banda prohibida de 3.23 eV y 3.02 eV, respectivamente (Alberici & Jardim, 1993), estas estructuras pueden crecer desde los octaedros y las fases de transición proceden por el arreglo de los octaedros. En la figura 2, se presenta la configuración de los octaedros para las estructuras cristalinas más importantes de la Titania.

La estructura con esquinas compartidas, o bien, donde cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígeno de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno en los vértices) conducen a la fase rutilo (a), mientras que el arreglo de los octaedros a través de caras compartidas, es decir, donde cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice) favorece a la fase anatasa (b).

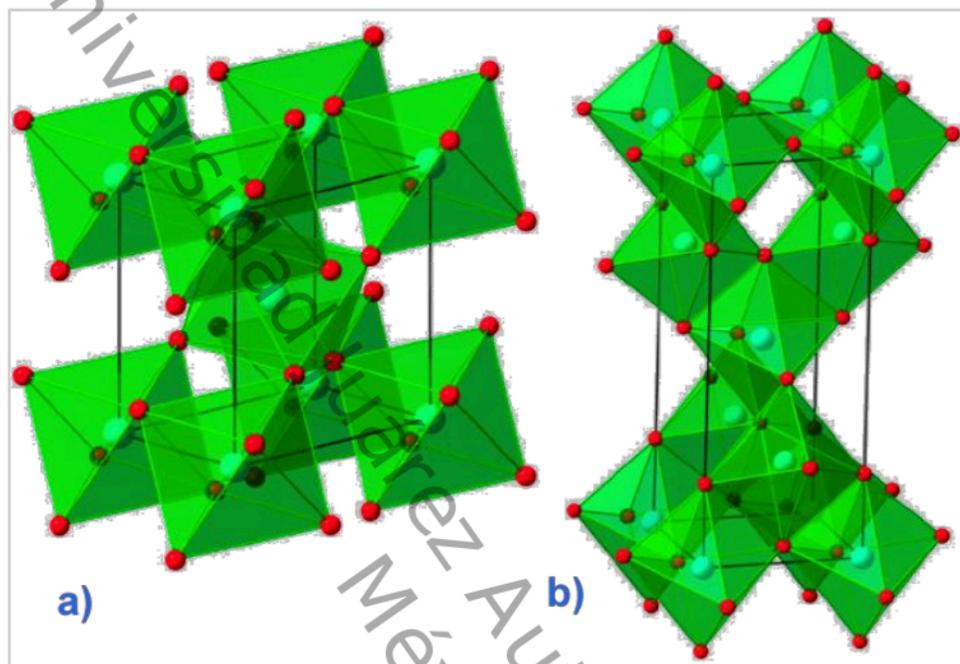


Figura 2.- Configuración de cadenas de octaedros de TiO₆.
Estructuras rutilo y anatasa de TiO₂

Existen diversas aplicaciones en el proceso de oxidación catalítica vía húmeda con óxido de titanio en especial la oxidación de compuestos orgánicos. Entre los contaminantes que se han tratado con TiO₂ mediante OCVH se encuentra el fenol y sus derivados, compuestos muy tóxicos (incluso a muy bajas concentraciones: 1-10 mg/l); los compuestos organoclorados y algunos productos farmacéuticos entre otros, mostrando el TiO₂ estabilidad y buena actividad (Yang, Zhu, & Wang, 2011).

1.7.2.- Óxido de cerio (CeO₂).

El cerio es la única especie tetrapositiva de los lantánidos suficientemente estable como para existir en solución acuosa y también en compuestos sólidos (Gómez, Cortés, Gonzales, Vigi, Arenas, Alatorre, & Díaz, 2006). En los últimos años, el óxido de cerio y materiales que contienen CeO₂ han sido objeto de un intenso uso como catalizadores, en el control de emisiones de escape y en la formulación de catalizadores de reducción de SO_x.

El uso de este material es amplio por sus propiedades de oxidación y reducción, siendo la principal función del cerio la activación y transporte de oxígeno, esta característica está asociada con los defectos en su estructura promoviendo con ellos la formación de radicales activos (Trovarelli, 1996), estas propiedades están ligadas a la facilidad de transitar entre los estados de oxidación de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, es decir de sus propiedades redox (Galindo Hernández, 2003).

El CeO₂ es uno de los soportes que se emplea por su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno en superficie y que lo hace idóneo para la reacción de oxidación. Sin embargo, este material presenta desventajas al tener una pobre termo-estabilidad y experimenta una rápida sinterización sometido a temperaturas altas (Yang, Zhu, & Wang, 2011) (Trovarelli, 1996).

1.7.3.- Óxidos mixtos (TiO₂-CeO₂)

Este óxido mixto se ha empleado en la técnica OCVH y se ha encontrado que la incorporación de cerio aporta estabilidad de la fase anatasa del óxido de titanio incluso a 800 °C. Es de resaltar que estos óxidos mixtos son muy activos, sin embargo, solo una proporción de estos es adecuada para el tipo de molécula a degradar (Farais & Airoidi, 2005)

1.8.- Método sol-gel

Durante los últimos años el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc. El proceso es atractivo porque involucra condiciones a baja temperatura, también la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas de multicomponentes.

El proceso sol-gel se usa para obtener óxidos coloidales, fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y desde 1980 se han aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas y semiconductoras (Dislich Angew, 1971).

El método sol-gel, como se ilustra en la figura 3, consiste básicamente 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 miscelas que permanecen suspendidas en el líquido por el movimiento Browniano, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel, este es un sistema polimérico que tiene una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70°C, se forma un polvo que aún conserva las propiedades de un coloide.

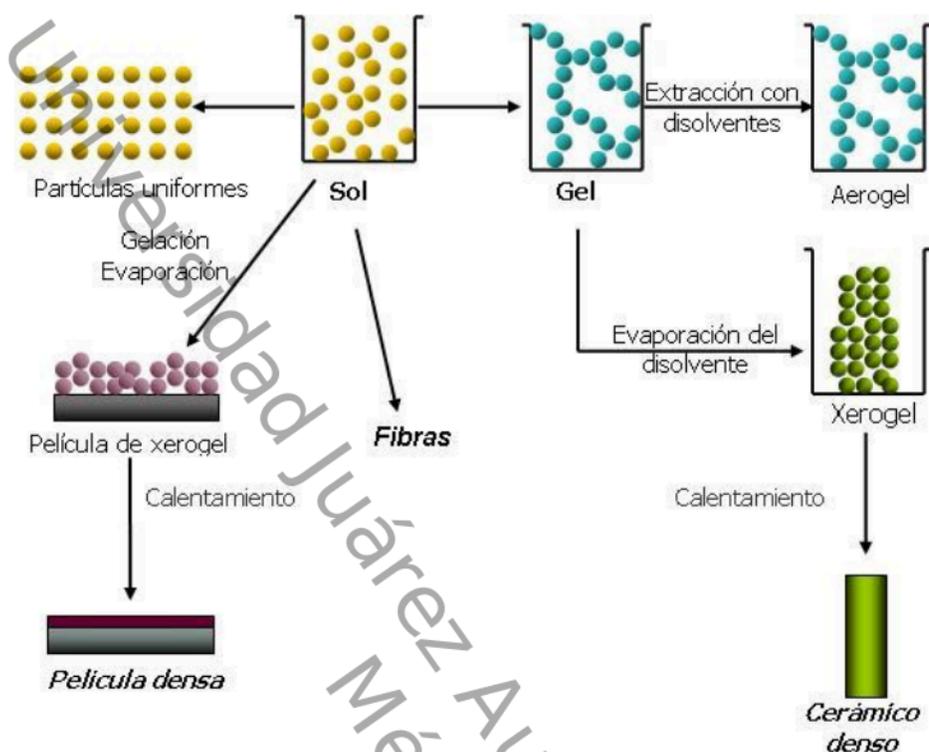


Figura 3.- Método Sol-Gel

El proceso sol-gel se divide en dos etapas principales, descritos seguidamente:

- a) Etapa de gelación (hidrólisis y condensación)
- b) Etapa de postgelación

1.8.1.- Etapa de gelación

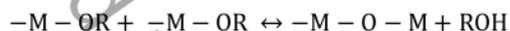
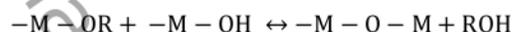
En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente al alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación. El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de la de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera

simultánea, formando intermediarios como grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (-MOH) y grupos metaloxano (-M-O-M-). Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes:

Hidrólisis



Condensación



Dónde: M= Metal y R= Radical alquil

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel.

La gelación se efectúa a reflujo y con agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta de los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre si y forman éter.

Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles a las siguientes variables:

1. pH de reacción
2. Temperatura de gelación
3. Cantidad de agua
4. Tiempo de reacción
5. Naturaleza del solvente
6. Orden de adición de los reactivos

La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

1.8.2.- Etapa de posgelación

Esta etapa se presenta después del punto de gelación en los siguientes procesos: evaporación de agua incluida en el gel, así como del solvente; desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel. La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa (preparación del gel) (Galindo Hernández, 2003).

1.9.- Método de impregnación

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros (IUPAC, 1985).

El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de

una forma bastante poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja (Gonzales, Velasco, y otros, 1987)

1.10.- Método de la recarga o método redox

Este método se fundamenta en la reacción de óxido-reducción en la superficie de los dos metales involucrados, controlando las interacciones metal-metal permitiendo el depósito preferencial del segundo metal (por ejemplo Au) sobre ciertos sitios específicos o sobre toda la red del metal de base (por ejemplo Ir) dependiendo de las condiciones del proceso.

Se conoce como una técnica de reacción redox de superficie (Ertl, Knozinger, & Weitkamp, 1999). Para que se produzca una reacción redox es necesaria la presencia de una especie que ceda electrones (reductor) y otra especie que acepte electrones (oxidante).

Oxidante 1 + ne^- \longrightarrow forma reducida del oxidante 1 (reducción)

Reductor 2 \longrightarrow ne^- + forma oxidante del reductor 2 (oxidación)

Reacción global:

Oxidante 1 + Reductor 2 \longrightarrow Reductor 1 + Oxidante 2

El catalizador bimetalico resultante tendrá propiedades particulares si se logra el depósito del segundo metal preferentemente sobre ciertos sitios. El hidrogeno es quimisorbido en la superficie del catalizador monometálico. Se basa en el que el segundo metal se deposita mediante una reacción redox de superficie entre el hidrogeno preadsorbido sobre el metal base.

El catalizador monometálico se modifica por la reacción superficial entre el hidrogeno quimisorbido sobre el metal noble (Hads) y el catión del segundo metal

que se va a depositar (generalmente en solución para que este en su forma oxidada).

El potencial redox del metal del catalizador monometálico es idéntico al potencial de Hidrogeno quimisorbido, por lo que el potencial redox del segundo metal debe ser mayor al del hidrógeno para que pueda llevarse a cabo el desplazamiento. En este proceso el segundo metal que se mezcla con el metal base se reduce y al mezclarse el metal base con el metal de la solución precursora este se oxida.

Por lo tanto el método de recarga consiste en un proceso complejo que involucra la reducción simultanea del catión del metal de la solución precursora pero también la oxidación de átomos metálicos del metal base por acción del catión del metal de la solución precursora, verificándose la oxido-reducción mencionada (Ertl, Knozinger, & Weitkamp, 1999)

CAPÍTULO II.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Preparación de los soportes

Se llevó a cabo la síntesis del soporte TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ al 5% de Ce, mediante la técnica Sol-Gel descritos a continuación.

2.1.1.- Síntesis del soporte de Óxido de Titanio (TiO_2)

En un vaso de precipitados de 250 ml, se agregó 109.81 ml de butóxido de titanio y una fracción de butanol, la cual se mantuvo en agitación constante, luego se adicionó 0.5 ml de ácido nítrico hasta un pH de 3, después se añadió una segunda fracción de butanol con 2 ml de agua desionizada para realizar una prehidrólisis que se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante una hora, posteriormente se dejó el sistema hasta obtener un gel el cual fue añejado durante 72 h y secado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa por 24 h.

Los sólidos obtenidos fueron lavados con agua desionizada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar impurezas y secados otra vez a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Finalmente los materiales fueron pulverizados y calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{minutos}$.

2.1.2.- Síntesis del soporte de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ al 5% en peso de Cerio.

Se llevó a cabo el mismo proceso descrito anteriormente, sólo que ahora después de la prehidrólisis, se goteó lentamente una solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en el sistema hasta obtener un gel. El añejamiento, secado, eliminación de impurezas y tratamiento térmico siguen siendo los mismos.

2.1.3.- Síntesis de los catalizadores monometálicos de iridio por el método de impregnación

Se sintetizaron los catalizadores con 1% de iridio soportados en TiO_2 y TiO_2 con 5% en peso de Ce, utilizando como sal precursora acetilacetonato de iridio.

En un matraz rotavapor se adicionó la sal precursora, 1% en peso, y volumen de agua en función de la cantidad del soporte, posteriormente se dejó en agitación durante 3 horas. Una vez pasado este tiempo, se extrajo el agua a vacío a 65 °C, luego se secaron los materiales en una estufa a 120 °C por 12 horas. Finalmente los materiales fueron pulverizados y oxidados a 500 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/minutos y posteriormente se llevaron a reducción con las mismas condiciones de oxidación.

2.1.4.- Síntesis de los catalizadores bimetálicos Ir-Au por el método de recarga

En la figura 5 se muestra el diagrama del sistema a utilizar para la síntesis de los catalizadores bimetálicos, utilizando como precursor ácido tetracloroáurico hidratado [$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$].

La técnica consiste en lo siguiente:

- 1.- Depositar el catalizador monometálico
- 2.- Purgar el reactor con nitrógeno durante 10 minutos a temperatura ambiente
- 3.- Reducir el catalizador con hidrogeno durante una hora a 400° C.
- 4.- Dejar enfriar la muestra hasta alcanzar temperatura ambiente
- 5.- Volver a purgar el reactor por 30 minutos
- 6.- Introducir la sal de oro al área de desgasificación haciendo burbujear nitrógeno para eliminar trazas de oxígeno
- 7.- Verter la solución de oro al reactor durante una hora para que se lleve a cabo la reacción
- 8.- Después de la reacción, secar con hidrogeno a temperatura ambiente
- 9.- Dejar a 120° C y una rampa de calentamiento de 2°C/min durante 12 hrs.

10.- Activar el catalizador por reducción de hidrógeno a 400° C por 4 hrs utilizando la misma rampa de calentamiento.

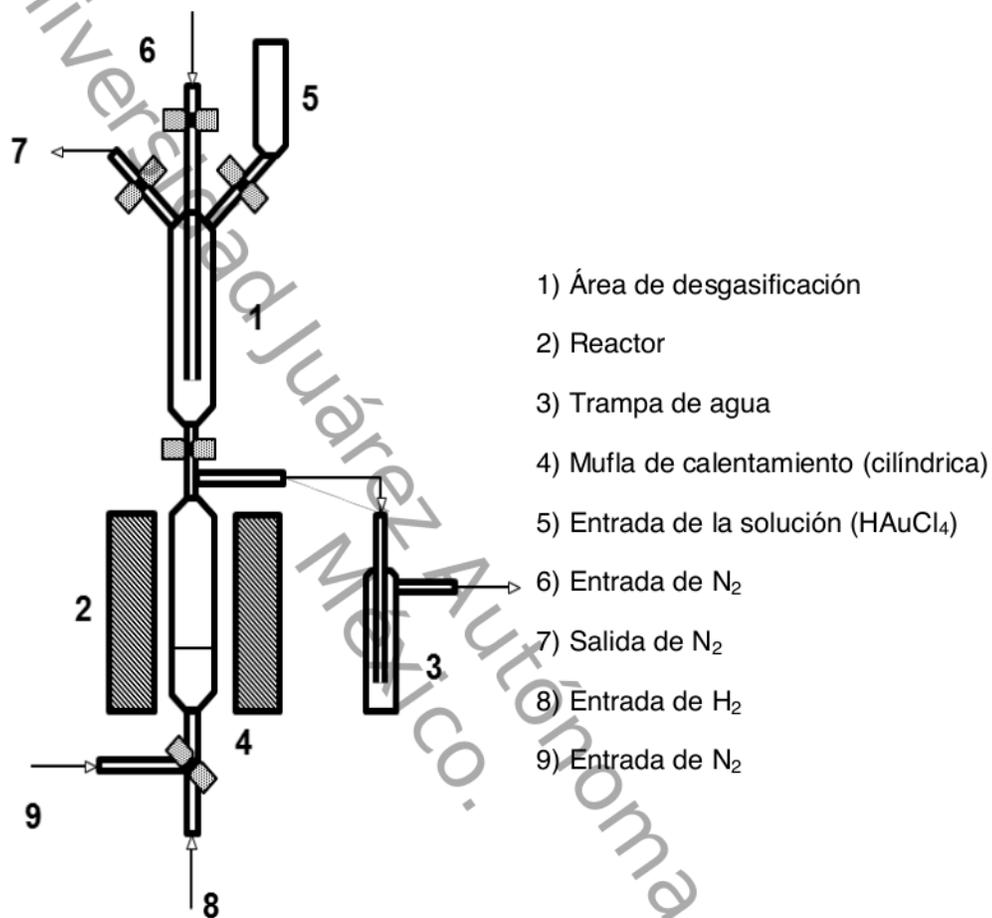


Figura 4.- Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores Bimetálicos Ir-Au en TiO₂ y TiO₂-CeO₂ 5% por el método de la recarga.

2.2.- Caracterización de los soportes y catalizadores

2.2.1.- Difracción de rayos X (DRX)

Este análisis se desarrolló en un difractómetro de rayos X mostrado en la figura 6 marca Bruker Axs modelo D8 Advance, usando como fuente de radiación $\text{CuK } \alpha$, a $\lambda=1.545059 \text{ \AA}$ bajo las siguientes condiciones: voltaje de 40kV, medición de 20° - 70° en la escala 2θ y velocidad de barrido del angiómetro de $2^\circ/\text{min}$.



Figura 5.- Equipo de difracción de rayos X (DRX)

Por medio de esta técnica, se obtuvieron los difractogramas de los soportes catalíticos TiO_2 y TiO-CO_2 , los catalizadores monometalicos Ir-TiO_2 e $\text{Ir-TiO}_2\text{-CeO}_2$ y los catalizadores bimetalicos Ir-Au/TiO_2 e $\text{Ir-Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$. Además se calculó el tamaño promedio de los granos o partículas (Φ) de las fases cristalinas en cada material, utilizando la ecuación de Scherrer, que se muestra a continuación:

$$\phi = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dónde:

ϕ = tamaño de la partícula.

λ = longitud de onda de la radiación.

K= constante de Scherrer que toma un valor medio de 0.94.

θ = ángulo de difracción (25.4° para anatasa y 27.3° para rutilo).

β = anchura del pico a altura media expresada en radianes.

2.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)



Figura 6.- Microscopio Electrónico de Barrido

Los materiales fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM6010LA, que se visualiza en la figura 7.

La realización de este análisis permitió observar la morfología de las muestras a nivel micrométrico. Generando imágenes en alta resolución por medio de electrones secundarios (Secondary Electron Image). Además se generaron imágenes con mapeo de composición y topografía superficial usando electrones retrodispersados (Backscattered Electron Imagen). Así mismo, se logró realizar un análisis semicuantitativo y de distribución de elementos superficiales en las muestras, empleando un detector de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer).

2.2.3.- UV-Vis (DRS)

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis. Marca Varían Modelo Cary 300 mostrado en la figura 8. El cual tiene un rango de medición que va de los 900 a 190 nm acoplado a una esfera de integración para el análisis de sólidos opacos. El compuesto que se utilizó como referencia fue BaSO₄ con el 100% de reflectividad.



Figura 7.- Espectrofotómetro Uv-Vi

La realización de este análisis proporcionó datos para estimar la energía de banda prohibida (GAP) y las longitudes de onda asociadas a su activación energética para cada sólido. Durante el análisis se incide el material con un haz de luz, a diferentes longitudes de onda de 200-550 nm, para que ocurra un proceso de absorción y dispersión, el cual describe las transiciones electrónicas presentes en las muestras.

El GAP se determinó extrapolando la pendiente del espectro de absorción de cada muestra utilizando la ecuación que se describe abajo:

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^{\frac{m}{2}} \dots \text{Ajustando a las condiciones } E_g = hv$$

Dónde:

α = Coeficiente de absorción igual a cero

hv = Es la energía del fotón incidente (h = constante de Plank $4.1356692 \cdot 10^{-15}$ eV s,

$v = c/\lambda$ = c la velocidad de la luz 3×10^8 m/s, λ es la longitud de onda del fotón incidente

A = Coeficiente de proporcionalidad

$m = 1$ Porque hay una transición directa entre las bandas de valencia y conducción.

2.2.4.- Fisisorción de Nitrógeno

El análisis se realizó en un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos marca MICROMERITICS modelo TRISTAR 3020 II a 77K (-196°C), mostrado en la figura 9. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas por 2 horas a 300 °C para la eliminación de impurezas y obtener un peso neto.

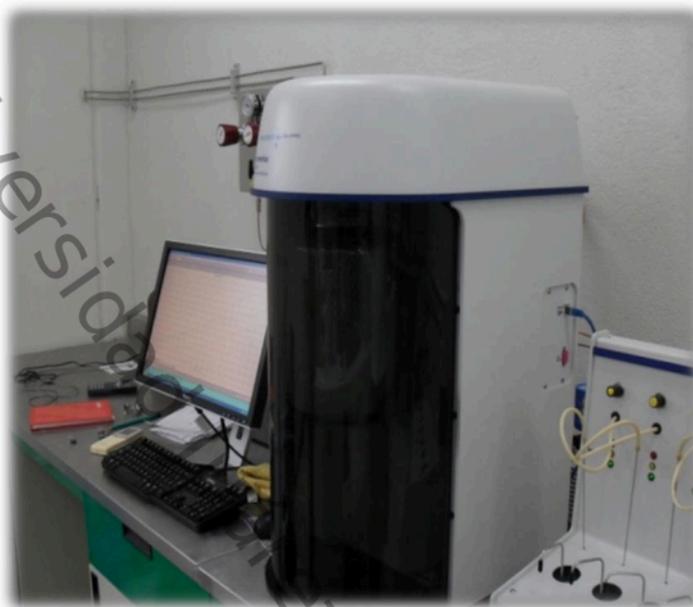


Figura 8.- Equipo de Fisisorción de N₂

En este análisis se obtuvo información acerca de las características texturales de las muestras. En cada material se pudo determinar el área específica (método BET). Además se obtuvieron los datos para graficar y definir las isothermas de adsorción-desorción.

2.3.- Evaluación catalítica (OCVH)

La reacción de oxidación en fase líquida del Fenol se llevó a cabo en un reactor tipo Parr de acero inoxidable, para evitar la corrosión provocada por los intermediarios de reacción. Este reactor consta de un controlador de temperatura el cual mantiene constante la temperatura de reacción.

Primero se llenó un vaso de vidrio de la solución de 1000 ppm (Fenol) con catalizador, enseguida se inyectó O₂ puro a una presión de 10 bares y al mismo tiempo se comenzó a agitar el medio a 1000 rpm. Las reacciones se realizaron a temperatura de 160° C y se tomaron muestras periódicas durante 4 horas que es

el tiempo de reacción total. Las muestras periódicas se tomaron a los 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos.

Teniendo un total de nueve muestras, la evaluación catalítica fue seguida por cromatografía de gases para determinar el grado de oxidación del fenol

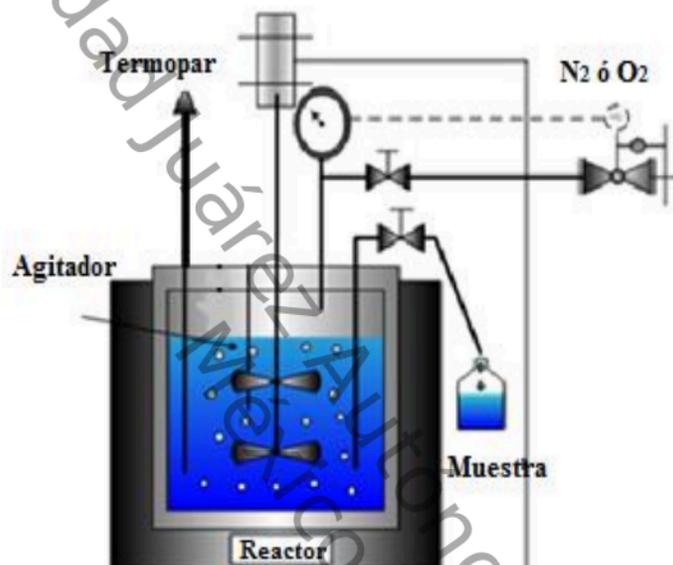


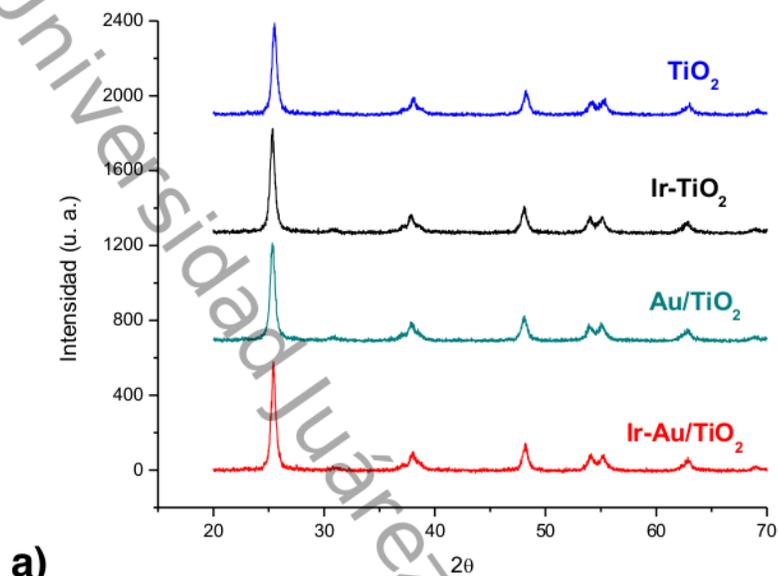
Figura 9.- Reactor tipo Parr

CAPÍTULO III.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

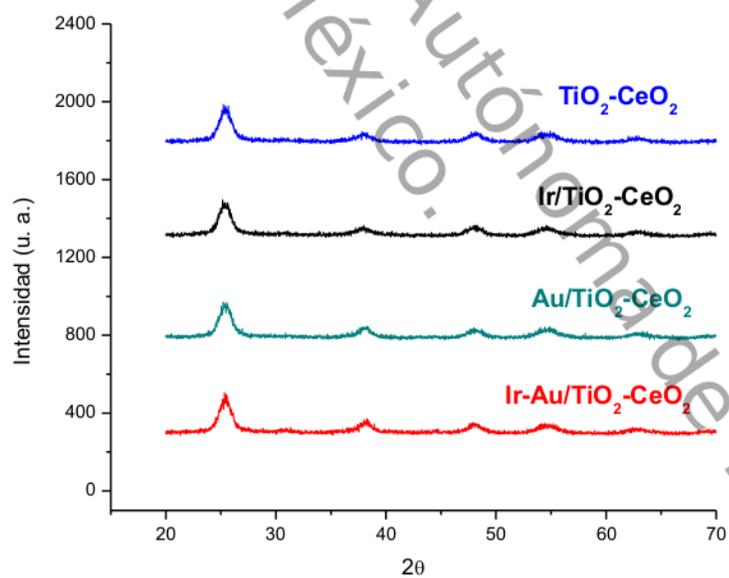
En este capítulo se hace referencia a los resultados de las técnicas fisicoquímicas realizadas a los materiales, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), fisisorción de nitrógeno (BET) y UV-Vis (DRS), así como la representación gráfica de cada una y se presenta la discusión de los resultados de la evaluación catalítica que fue seguida por cromatografía de gases.

3.1.- Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 11 se observan los difractogramas de los soportes catalíticos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ así como los catalizadores monometálicos de Ir/TiO_2 , $\text{Ir/TiO}_2\text{-CeO}_2$, Au/TiO_2 , $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ y de los catalizadores bimetálicos de Ir-Au/TiO_2 , $\text{Ir-Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$. Las determinaciones de las fases cristalinas de los materiales se realizaron utilizando las tarjetas 21-1272, 04-0593, 01-087-0715, 04-078 como referencia, las cuales corresponden al óxido de titanio (TiO_2), óxido de cerio (CeO_2), iridio (Ir) y oro (Au) respectivamente, según archivos del JCPDS.



a)



b)

Figura 10.- Espectro de DRX de los catalizadores.
a) Soporte y catalizadores de TiO₂, b) Soporte y catalizadores de TiO₂-CeO₂.

Se observa que los difractogramas de los catalizadores Ir/TiO₂, Au/TiO₂, Ir-Au/TiO₂ no presentan mucha diferencia con respecto al difractograma del TiO₂ y de igual forma los difractogramas de los catalizadores de Ir/TiO₂-CeO₂, Au/TiO₂-CeO₂, Ir-Au/TiO₂-CeO₂ no presentan diferencias con respecto al difractograma del TiO₂-CeO₂, solo se pueden observar las señales de la fase cristalina anatasa 25.47°, 37.79°, 48.05°, 53.94°, 55.13° y 62.66° que corresponden al TiO₂, indicando de esta manera que los tratamientos durante la deposición de los metales no causaron ningún efecto en la estructura del soporte.

En estos materiales no se observaron las fases cristalinas del CeO₂ probablemente debido a que los tamaños fueron tan pequeños en escala de nanocristales. Por otra parte, los picos de difracción correspondientes a los metales Iridio y oro tampoco se hicieron presentes, esto debido a la baja concentración depositada y a la buena dispersión del metal sobre la superficie de los soportes, sin embargo, estos metales se detectaron por EDS en el MEB que se discutirá posteriormente.

En la estructura cristalina de estos materiales se puede observar que los picos característicos de la fase anatasa del TiO₂ están bien definidos y en los de TiO₂-CeO₂, los picos de los planos de la fase anatasa son menos intensos.

Tabla 7.- Tamaño de cristal de los soportes catalíticos, catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Catalizador	Tamaño de Cristal (nm)	Catalizador	Tamaño de Cristal (nm)
TiO ₂	29.35	TiO ₂ CeO ₂	11.82
Ir/TiO ₂	28.50	Ir/TiO ₂ CeO ₂	14.18
Au/TiO ₂	28.36	Au/TiO ₂ CeO ₂	16.06
Ir-Au/TiO ₂	26.68	Ir-Au/TiO ₂ -CeO ₂	13.30

Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó 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). La adición de Ce disminuye el tamaño de los cristales del TiO_2 como puede observarse en los difractogramas de la Figura 11 debido a que los radios iónicos del Ce^{3+} y del Ce^{4+} 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.

3.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

Empleando el detector BEI se determinó la presencia y distribución de Ir e Ir-Au depositados en los soportes catalíticos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Se realizó un contraste de la distribución y presencia de Ir y Au lo cual indica una buena dispersión de los metales en los soportes en todas las muestras debido al método de preparación (ver fig. 12 inciso a, b y c).

También aprecia la morfología de los materiales con una amplitud de 220x empleando el detector SEI, aquí se observa la presencia de aglomerados cristalinos de diferentes tamaños y sin porosidad visible (fig 12, inciso d), este hecho es corroborado y reportado anteriormente por Oros Ruiz, 2011. (Oros, Ruiz, y otros, 2011)

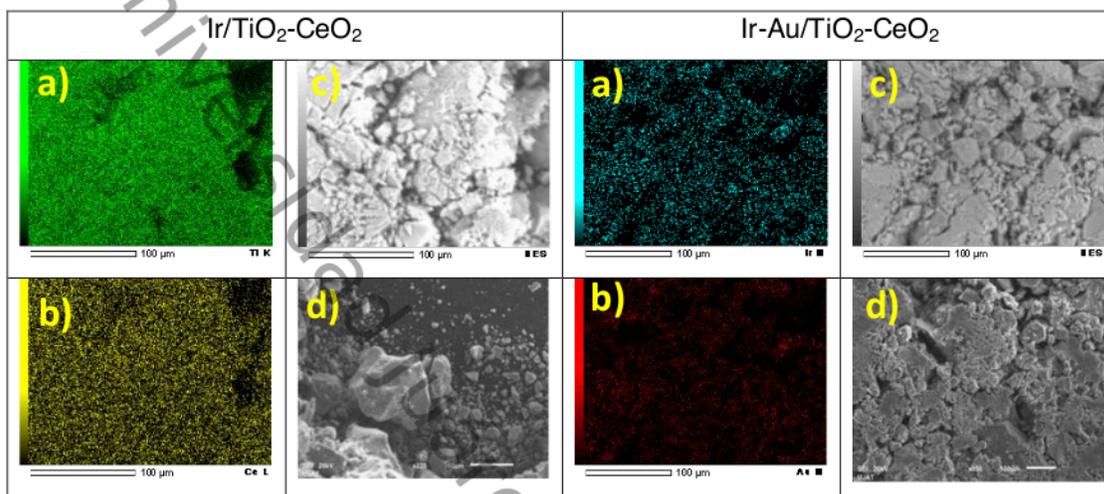


Figura 11.- Microscopías Electrónicas de Barrido. a) Imágenes de mapeo y morfología elemental usando un detector de electrones retrodispersados (BES). b) Imágenes de morfología empleando un detector de electrones secundarios (SEI).

El análisis elemental realizado con el detector EDS se muestra en la tabla 7 y de forma cualitativa en la Figura 13.

Con respecto al contenido de Ir e Ir- Au en los soportes catalíticos, los materiales manifestaron un menor error en la aproximación del contenido de los metales calculados en el método de preparación. No obstante el método de impregnación utilizado en este trabajo manifiesta una buena eficacia para depositar superficialmente iones metálicos, debido a que no hay pérdidas de Ir en ningún material y así mismo en el depósito del segundo metal Au realizado por el método de la recarga.

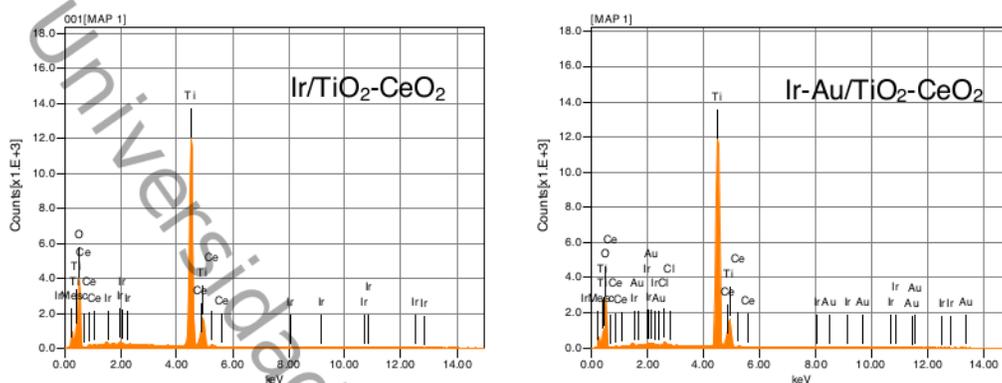


Figura 12.- Espectros de EDS de la energías correspondientes a cada elemento presente en los materiales.

En la tabla 7 se presenta la relación porcentual en peso de los elementos encontrados en los materiales. Es posible observar en algunos casos la presencia de carbono en los materiales y esto es debido a que se utilizan cintas adhesivas al momento de examinar las muestras en el SEM, estas cintas son un producto a base de carbono y es recomendado para el trabajo en EDS, donde es importante eliminar rayos X que van hacia el detector desde el substrato

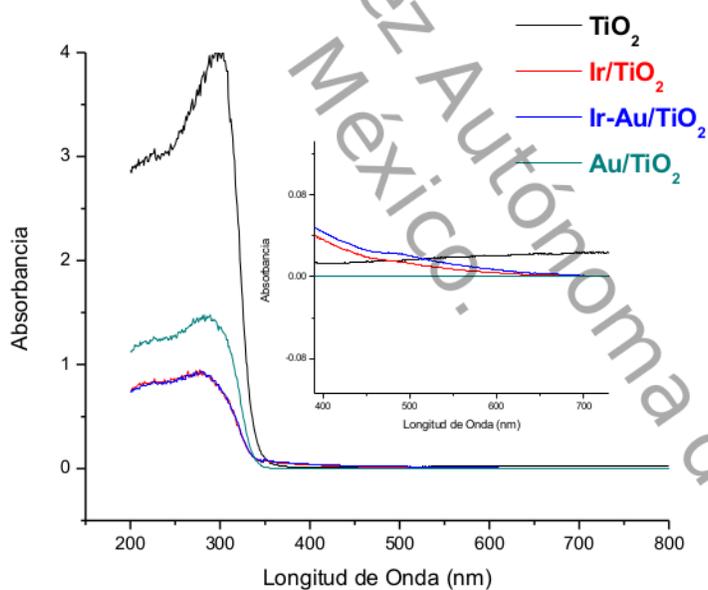
Tabla 8.- Porcentaje en peso del análisis elemental cuantitativo de Ir/TiO₂-CeO₂, Ir-Au/TiO₂-CeO₂

Material	Elemento químico	Porcentaje en peso (%)
Ir/TiO ₂ -CeO ₂	Oxígeno (O)	47.32
	Iridio (Ir)	0.68
	Cerio (Ce)	3.31
	Titanio (Ti)	48.68
Ir-Au/TiO ₂ -CeO ₂	Oxígeno (O)	41.03
	Iridio (Ir)	0.70

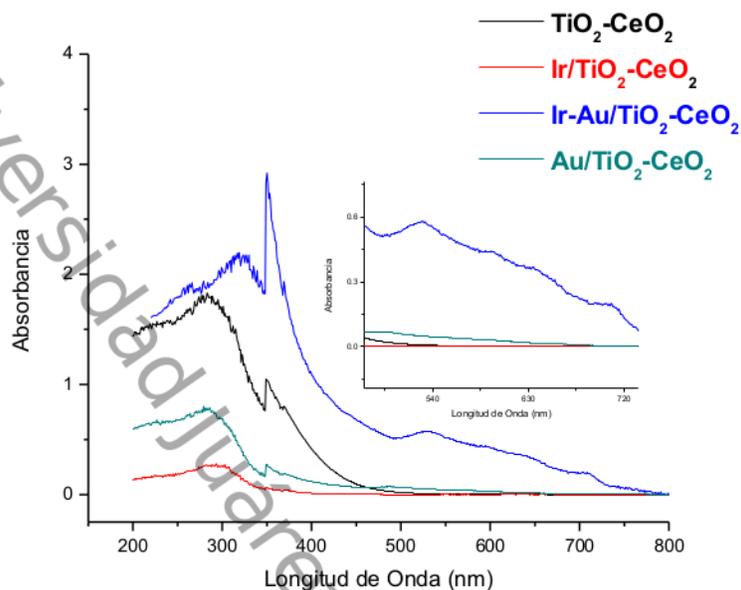
Oro (Au)	0.78
Cerio (Ce)	2.98
Titanio (Ti)	54.06
Cloro (Cl)	0.46

3.3.- UV-Vis (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis de las muestras son presentados en la Figura 14.



a)



b)

Figura 13.- a) Espectro UV-Vis

a) Soporte y catalizadores de TiO₂, b) Soporte y catalizadores de TiO₂-CeO₂.

La banda gap del TiO₂ aparece en la región de los 280- 310 nm. Es posible observar que a 532 nm aproximadamente, se forma una banda de absorción que es asignada a la banda de resonancia del plasmón de superficie del oro de los materiales.

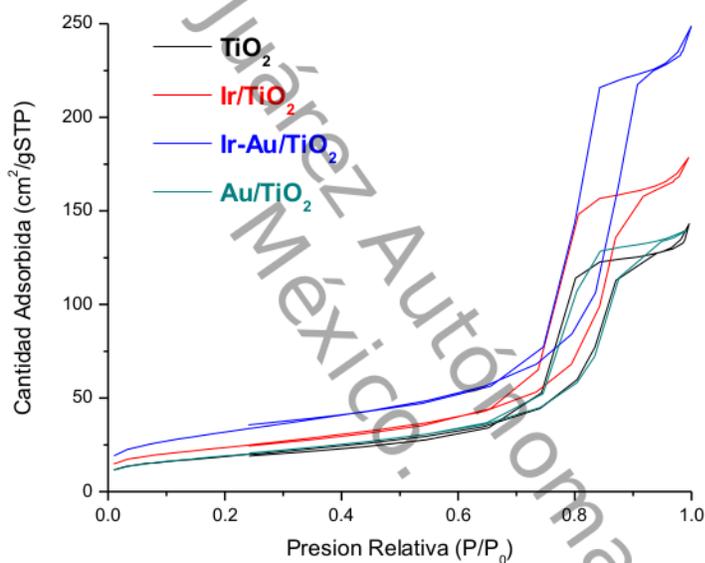
La banda de resonancia del plasmón del oro fue asociada a partículas con un diámetro superior a 5nm. Prashant Kamat, (2002) reportó que la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas metálicas es sensible al tamaño de partícula, a la carga y al medio ambiente circundante; la banda de plasmón de oro es pequeña y esto puede atribuirse a la baja concentración depositada y lo mismo para el caso del plasmón de iridio que no se logra visualizar.

En el caso del CeO₂ se puede observar que aparece una banda en los 300 nm esto atribuido a la banda de Ce⁴⁺, el Cerio es un semiconductor tipo “n” con una

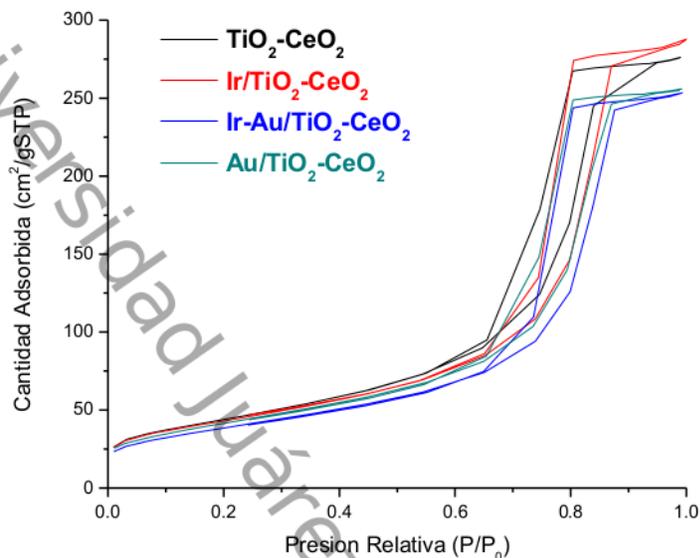
brecha igual a 3.1 eV y como se sabe, el cerio es muy absorbente en el rango ultravioleta (Pepe, Aparicia, Ceré, & Durán, 2004).

3.4.- Fisisorción de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de cada uno de los materiales se presentan en la Figura 15.



a)



b)

Figura 14.- Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

a) Soporte y catalizadores de TiO_2 , b) Soporte y catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Se puede observar que para los materiales el tipo de isoterma es de tipo IV que corresponde a materiales mesoporosos, los cuales presentan un tamaño de poro de 2-50 nm.

El lazo de histéresis es de tipo H1, presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí, es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, en este caso, aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, lo cual fue corroborado por MEB.

Se observa un incremento en las isotermas con presencia de Cerio, este aumento puede ser atribuido al fenómeno de coalescencia de poros lo que hace que haya una oclusión de éstos, haciéndolos más grandes.

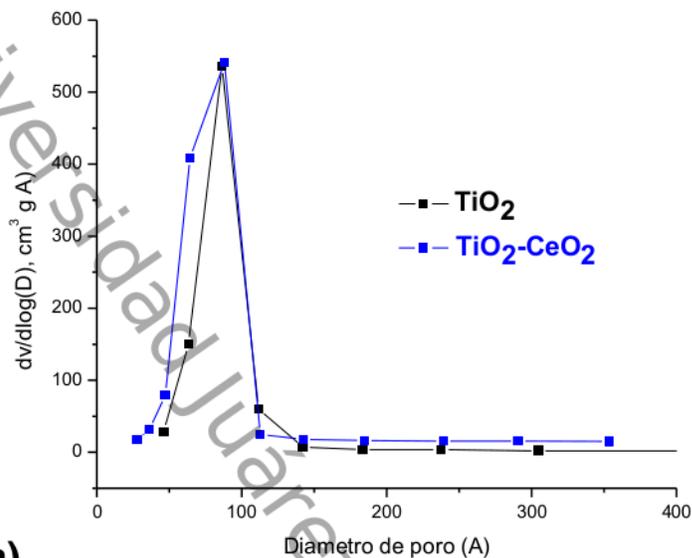
Tabla 9.- Área específica BET, volumen y distribución del tamaño de poro de las muestras.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cm ³ /g)
TiO ₂	66.7967	84.657	0.2014
Ir/TiO ₂	84.2349	83.938	0.2571
Ir-Au/TiO ₂	114.7788	96.813	0.3556
Au/TiO ₂	69.1667	88.528	0.2104
TiO ₂ -CeO ₂	158.3734	71.079	0.4265
Ir/TiO ₂ -CeO ₂	155.0358	79.140	0.4411
Ir-Au/TiO ₂ -CeO ₂	140.0519	79.059	0.3906
Au/TiO ₂ -CeO ₂	151.2332	74.224	0.3961

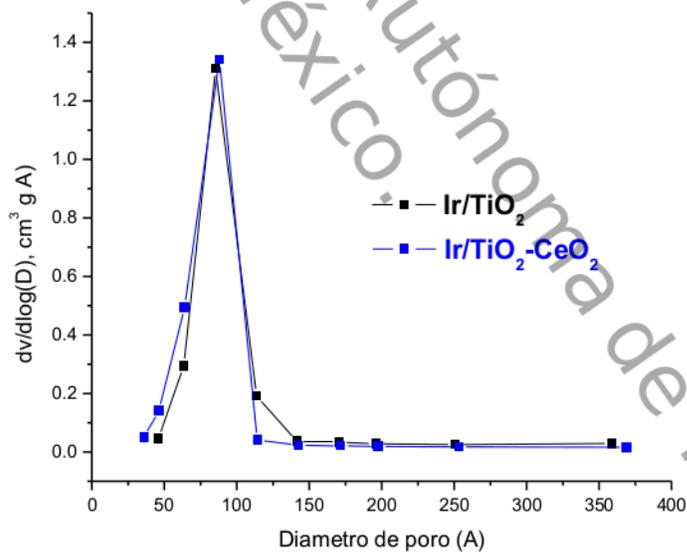
En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para el área específica tamaño y volumen de poro (usando el método BET).

Se observa claramente que el óxido de titanio (TiO₂) presenta un área superficial específica más baja comparada con el óxido mixto (TiO₂-CeO₂). La adición de CeO₂ al TiO₂ refleja un incremento en el área de los materiales, alcanzando áreas superficiales específicas más grandes en presencia de Ce. Efectos similares han sido reportados por Daturi y col. (1998), y por Díaz y col., (1999), en óxidos mixtos de ZrO₂-TiO₂ (Daturi, Cremona, Milella, Busca, & Vogna, 1998) (Díaz, R., y otros).

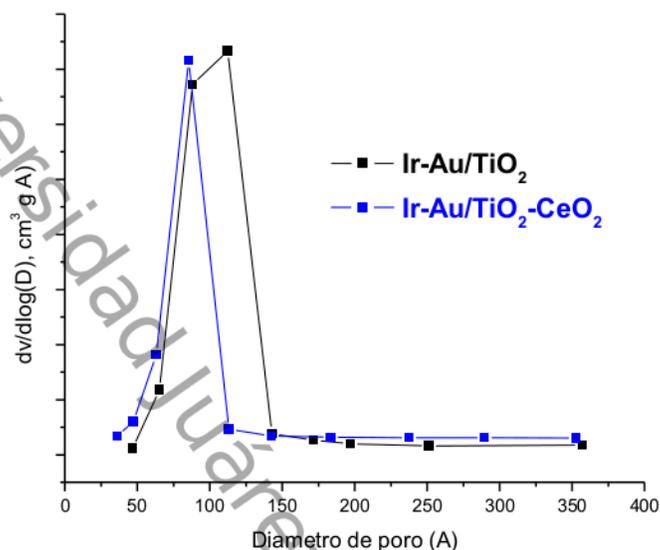
El volumen de los poros aumenta en presencia de Ce, debido a que el Cerio se deposita sobre la superficie del TiO₂ disminuyendo el diámetro de los poros. El mismo efecto es observado en los materiales que contienen los metales, las áreas superficiales aumentan cuando hay presencia de cerio (Sing. S. W., y otros).



a)



b)



c)

Figura 15.- Distribución del tamaño de poro

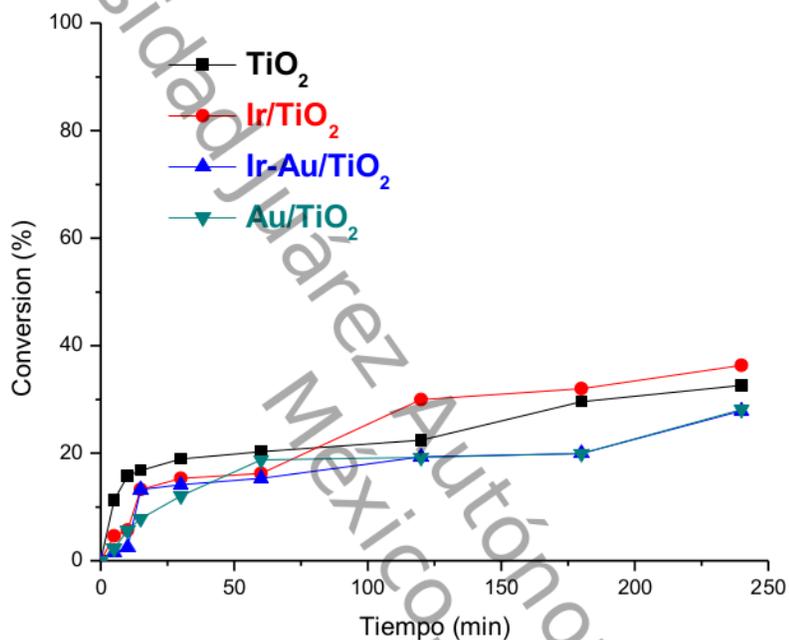
a) Soporte y catalizadores de TiO₂, b) Soporte y catalizadores de TiO₂-CeO₂.

La distribución del tamaño de poro de los materiales sintetizados se analizó por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), se observa en la Figura 16 que la incorporación de CeO₂ modifica el tamaño de poro del TiO₂, es decir, el tamaño de poro de TiO₂ disminuye en presencia de Cerio y esto debido a que el Cerio se deposita sobre la superficie del TiO₂ ya que presenta radios iónicos mayores al radio iónico de titanio (tabla 8).

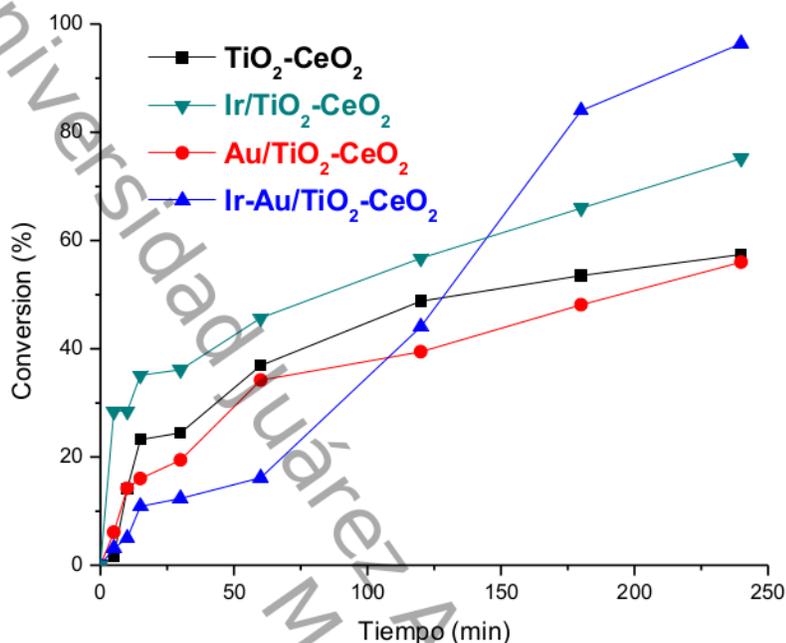
De esta manera, según las especificaciones de la IUPAC, se corrobora que los materiales son del tipo mesoporosos ya que se ubican en el intervalo de entre 2-50 nm.

3.5.- Evaluación Catalítica (OCVH) seguida por cromatografía de gases

Los resultados de la reacción de oxidación del fenol como una función del tiempo para los catalizadores se muestran en la figura 17.



a)



b)

Figura 16.- Oxidación catalítica vía húmeda de fenol
a) Soporte y catalizadores de TiO₂, b) Soporte y catalizadores de TiO₂-CeO₂.
(T = 160°C; PO₂ = 10 bar)

Se observa que los catalizadores en presencia de CeO₂ (inciso b) tienen una mayor capacidad oxidante que los catalizadores soportados solamente en TiO₂ (inciso a). En presencia del soporte TiO₂ la oxidación de fenol presenta una conversión del 32%, mientras que la máxima se encontró en el catalizador bimetalico Ir-Au/TiO₂-CeO₂ con un 96% seguidamente del catalizador monometalico Ir/TiO₂-CeO₂ con un 75% de conversión.

Todas las conversiones de los catalizadores en presencia de TiO₂ presentan una oxidación menor al 50%, mientras que los catalizadores en presencia de TiO₂-CeO₂ presentan una oxidación mayor al 50%.

La degradación máxima del fenol en el catalizador bimetalico de Ir-Au/TiO₂-CeO₂ se alcanzó a los 240 minutos de reacción.

CONCLUSIONES

Mediante el método sol-gel se prepararon los soportes catalíticos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ al 5% de Cerio, por el método de impregnación se sintetizaron los catalizadores bimetálicos Ir/TiO_2 , $\text{Ir/TiO}_2\text{-CeO}_2$ con 1% de Iridio depositado sobre los soportes y por el método de la recarga se depositó el segundo metal para sintetizar los catalizadores bimetálicos Ir-Au/TiO_2 , $\text{Ir-Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$, con el mismo método de la recarga se prepararon los monometálicos de Au/TiO_2 y $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$.

Por DRX se observó la fase cristalina anatasa correspondiente al TiO_2 y no se presenciaron fases cristalinas de los metales debido a la buena dispersión de ellos sobre los soportes y a la baja concentración depositada, indicando de esta manera que los tratamientos durante la deposición de los metales no causaron ningún efecto en la estructura del soporte, las fases del cerio tampoco se hicieron presentes debido al tamaño pequeño de los nanocristales. El tamaño de cristal disminuyó en los catalizadores con presencia de cerio.

Los materiales presentan una morfología amorfa. Por EDS se corroboró la dispersión de los metales en los materiales, indicando la eficiencia de los métodos de preparación.

Se hicieron presentes las bandas de absorción del titanio, del cerio y la banda de absorción que es asignada a la banda de resonancia del plasmón de superficie del oro de los materiales.

El área específica BET mostró que el cerio aumenta el área superficial y volumen de poro del titanio, debido a que el Cerio se deposita sobre la superficie del TiO_2 disminuyendo el diámetro de los poros, se confirmó de acuerdo a las especificaciones de la IUPAC que los materiales son del tipo mesoporosos.

En la OCVH de fenol en el catalizador bimetalico Ir-Au/TiO₂-CeO₂ se alcanzó una oxidación del 96% a los 240 minutos de reacción por lo tanto este catalizador se considera un candidato para la oxidación catalítica vía húmeda de fenol.

ANEXO

Síntesis de catalizadores por el método de impregnación.

Cantidad necesaria de Iridio para preparar 10 gramos de catalizador mono metálico Ir/TiO₂, Ir/TiO₂-CeO₂ con 1% de metal.

Sal precursora: Acetilacetonato de Iridio (C₁₅H₂₁O₂Ir)

Peso Molecular de la sal: 425.35 g/mol

Peso Molecular del Metal (Ir): 192.2 g/mol

$$\frac{0.1 \text{ g de Ir} \times 425.35 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de la sal}}{192.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Ir}} = 0.22 \text{ gr de Iridio}$$

$$\frac{0.1 \text{ g de Ir} \times 1 \text{ mol}}{192.2 \text{ g}} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Entonces para preparar 10 g de catalizador mono metálico se tomaron 9.9 g del soporte y 0.22 g de la sal precursora, para tener realmente el 1% de Iridio.

Síntesis de catalizadores por el método de la recarga.

La relación molar para sintetizar los catalizadores bimetalicos fue de 1:1, por lo tanto la cantidad de moles que se usaron para impregnar el Ir es la misma para depositar el segundo metal Au.

Catalizadores bimetalicos: Ir-Au/TiO₂, Ir-Au/TiO₂-CeO₂

Sal precursora: ácido tetracloroáurico hidratado [HAuCl₄ H₂O]

Peso Molecular de la sal: 393.83 g/mol

Peso Molecular del Metal (Au): 196.96 g/mol

$$\frac{5.2 \times 10^{-4} \text{ moles de Au} \times 2.5 \text{ g de monometal}}{10 \text{ g monometal}} = 1.310^{-4} \text{ moles de Au.}$$

$$\frac{1.310^{-4} \text{ moles de Au} \times 196.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Au}}{1 \text{ mol}} = 0.0256098 \text{ g de Au}$$

$$\frac{0.0256048 \text{ g Au} \times 393.83 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de la Sal}}{196.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Au}} = 0.051 \text{ g de la Sal.}$$

Cálculos para el tamaño del cristal

Se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer.

$$\phi = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde:

ϕ = tamaño de la partícula.

λ = longitud de onda de la radiación.

K = constante de Scherrer que toma un valor medio de 0.94.

θ = ángulo de difracción (25.4° para anatasa y 27.3° para rutilo).

β = anchura del pico a altura media expresada en radianes.

Cálculos para la conversión del fenol.

$$[CF_x] = \frac{(AC_x) (100)}{AC_i}$$

Dónde:

$[CF_x]$ = Concentración de fenol en cualquier tiempo

AC_x = Área cromatográfica en cualquier tiempo

AC_i = Área Cromatográfica inicial

$$\%CF_x = 100 - [CF_x]$$

Dónde:

$\%CF_x$ = Porcentaje de conversión de fenol en cualquier tiempo

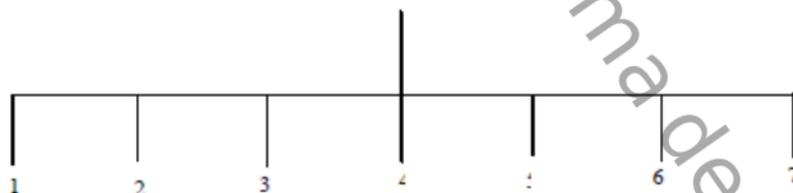
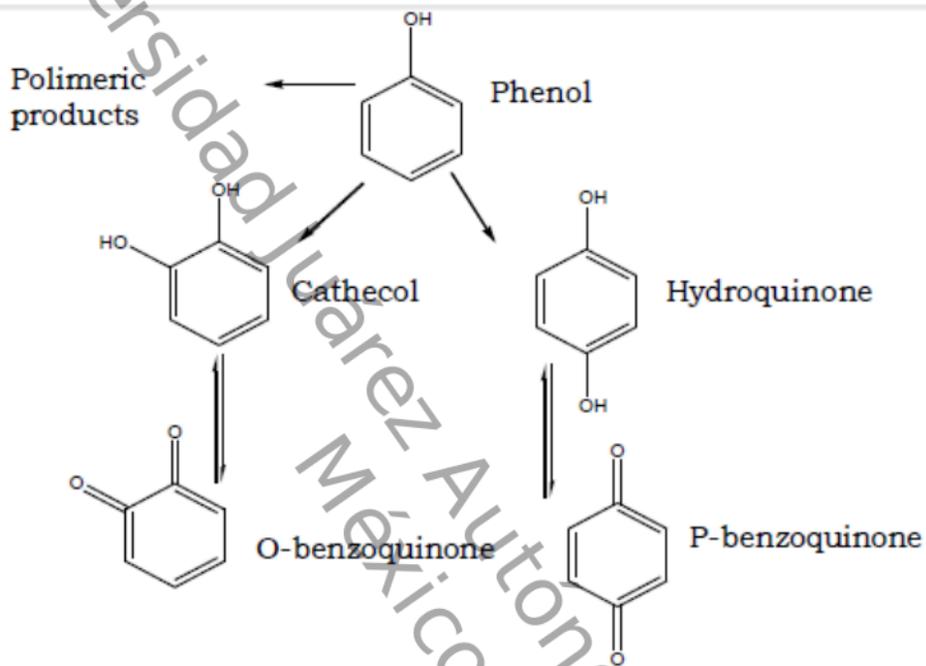
$[CF_x]$ = Concentración de fenol en cualquier tiempo

Mecanismo de reacción de Fenol

El mecanismo por el que transcurre la reacción, parece establecido que es por radicales libres. Los óxidos metálicos son capaces de iniciar la formación de estos radicales libres, que pueden ser tanto de un grupo fenólico como de un hidroxilo.

La oxidación del 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. (Giuseppe, 2008)

En la siguiente figura se representa un esquema de los principales compuestos formados en el proceso de oxidación.



- 1= maleic, succinic, malonic, glyoxylic, oxalic, acetic acid
- 2= maleic, oxalic acid
- 3= maleic, succinic, acrylic, oxo and hydroxyl propionic, oxalic, acetic, formic acid
- 4= 2,5 dioxo-3-hexendioic, maleic, acrylic, malonic, oxalic, acetic, formic acid
- 5= maleic, fumaric, malonic, acetic, oxalic, formic acid
- 6= succinic, acetic, oxalic, formic acid
- 7= C4-products

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberici, R., & Jardim, W. (1993). *WAt. Res.*
- Andrezza, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53(1), 51-59.
- Antero, A., Kilunen, M., Santonen, T., & Nordberg, M. (2015). Handbook on the toxicology of metals "Gold and Gold Mining". *Elsevier, Cap. 38*, 817-843.
- Arena, F., Italiano, C., & Spadaro, L. (2012). *Appl. Catal.B: Env.* 336-245.
- Arena, F., Negro, J., Trunfio, G., & Parmaliana, A. (2007). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46.
- Athanasia, K., Helder, T., Gomez, L., Pastrana, J., Faria, L., & Figueiredo, J. (2011). *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 634-640.
- Barbier, J., Oliviero, L., Renard, B., & Duprez, D. (2005). Role of ceria-supported noble metal catalysts (Ru, Pd, Pt) in wet air oxidation of nitrogen and oxygen containing compounds. *Topics Catalysis*, 33, 77-86.
- Besson, M., & Gallezot, P. (2005). Stability of ruthenium catalysts supported on TiO₂ or ZrO₂ in catalytic wet air oxidation. *Topics in Catalysis*, 101-108.
- Butterman, W. A. (2005). Mineral Commodity probabilities-gold. *Department of the Interior U. S. Geological Survey*.
- Cheung, H., Tanke, R., & Torrence, G. (2000). In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*. Wiley-VCH.
- Cuauhtémoc, I., Del Ángel, G., Torres, G., & Bertin, V. (2008). Catalytic wet air oxidation of gasoline oxygenates using Rh/γ-Al₂O₃-CeO₂ catalysts. *Catalysis today*, 588-593.
- Daturi, M., Cremona, A., Milella, F., Busca, G., & Vogna, E. (1998). *Journal of European Ceramic Society*. 18, 1079-1087.
- De Farias, R., & Airoidi, C. (2005). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(1), 84-88.
- Debellfontain, H., & Foussard, J. (2000). *Waste MAnag*, 15-25.

- Del Real, O., Cortés, G., Bravo, G., & Viveros, F. (2008). Treatment of waste waters contaminated with 2-chlorophenol by catalytic wet oxidation. *Tecnología, ciencia, educación*, 23(2), 62-68.
- Díaz, J. C., Fontal, B., Combita, D., Martínez, C., & Corma, A. (2013). Síntesis de nano-Au soportados en óxidos metálicos y su actividad catalítica en reacciones de oxidación de CO. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 33(1), 43-53.
- Diaz, R., G., Perez, H., A., Gomez, C., Benaissa, M., MARiscal, R., & Fierro, J. (s.f.). *Journal of Catalysis*. 187, 1-14.
- Dislich Angew, H. (1971). *Chem. Int.*
- Dobrynkin, N. M. (2005). catalysts Ru–CeO₂/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol. *Topics in catalysis*, 69-76.
- Emsley, J. (2003). Nature's Building Books; An A-Z. *Guide to the elements*. Oxford University Press, 201-204.
- Ertl, g., Knozinger, H., & Weitkamp, J. (1999). *Preparation of Solid Catalysts*. .
- Farais, R., & Airoldi, C. (2005). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(1), 84-88.
- Galindo Hernández, F. (2003). *Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂*. DF, México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- García Ochoa, F., & Santos, A. (2003). Oxidación catalítica de compuestos fenólicos en aguas residuales. 269-274.
- Gomes, H. T. (2005). Carbon supported platinum catalysts for catalytic wet air oxidation of refractory carboxylic acids. *Topics in Catalysis*, 59-68.
- Gómez, Cortés, A., Gonzáles, Vigi, F., Arenas, Alatorre, J., & Díaz, G. (2006). Propiedades texturales, Redox y superficiales de catalizadores CuO/SiO₂, CuO/CeO₂-SiO₂ y CuO/CeO₂. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 253-261.
- Gómez, H., Figueiredo, J., & Faria, J. (2002). CAlytic wet air oxidation of butyric acid solutions using carbon-supported iridium catalysts. *CAlysis Today*, 75, 23-28.

- Gonzales, Velasco, J., Gutiérrez, Ortiz, J., Gutierrez, Ortiz, M., Martin, M., Mendioroz, S., PAjares, J., & Folgado, M. (1987). Preparation Catalysts IV. Elsevier.
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (1997). Chemistry of the Elements second ed. Oxford. Butterword-Heinemann, 1113-1143.
- Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonneviot, L., & Larachi, F. (2000). Catalytic Wet Oxidation of Phenol Over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ Catalysts. *Catalysis Today*, 379-388.
- Hindle, K., Jackson, S., Lennon, D., & Otros. (2005). Catalysis of organic reactions. CRC Press, Taylor & Francis Group, 77-84.
- Hunt, L. B. (1987). Platin. Met. Rev. 31, 32-41.
- Ilieva, L., Pantaleo, G., Ivanov, I., Zanella, R., & Venezia, M. (2009). *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6505-6515.
- Inmamura, S., Fukuda, I., & Ishida, S. (1988). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27(4), 718-721.
- Inmamura, S., Fukuda, I., & Ishida, S. (2000). *Ind. Eng. Chem.*, 718-721.
- IUPAC. (1985). Commission on Colloid and surface Chemistry Including Catalysis.
- Kim, S., & Ihm, S. (2005). Nature of carbonaceous deposits on the alumina supported transition metal oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol. *Topics in Catalysis*, 171-179.
- Kittel, C. (2004). Introduction to Solid state Physics. 7.
- Larachi, F. (2005). *Top. Catal.*, 33, 109.
- Lavicoli, I., & Veruscka, L. (2015). Handbook on the toxicology of metals. 274, 855-878.
- Levec, J. (1997). Chem. Biochem. Eng. Q. (47-58).
- Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today*, 124, 172-184.
- Li, N., Descorme, C., & Besson, M. (2008). Application of Ce_{0.33}Zr_{0.63}Pr_{0.04}O₂-supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol: influence of the reaction conditions. *El Seiver*, 237-247.
- Macyk, K. &. (1999).

- Martin, A., Luck, F., Armbruster, U., Patria, L., Radnik, J., & Schneider, M. (2005). Ammonia removal from effluent streams of wet oxidation under high pressure. *Topics in Catalysis*, 155-169.
- Masende, Z., Kuster, B., Ptasinski, K., & Janssen, F. (2003). *Appl. Catal. B: Env*, 41, 247-267.
- Mendez Cruz, M., Ramírez Solís, J., & Zanella, R. (2011). *Catalysis Today*, 166(1), 172-179.
- Michalowicz, J., Duda, W., & Polis, J. (2007). *Env. Stud.*, 16, 347-362.
- Miro, C., Alejandre, A., Fortuny, A., Bengoa, C., Font, J., & Fabregat, A. (1999). *Wat. Res.* 1005-1013.
- Nedyalkova, R., Michele, B., & Descorme, C. (2010). *Studies in surface and catalysis*, 175, 177-184.
- Ning, L., Descorme, C., & Michele, B. (2007). *Journal of Hazardous Materials*, 16(3), 602-609.
- Nousir, S., Keav, S., Barbier, J., Brahmi, J., & Duprez, D. (2008). Deactivation phenomena during catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol over platinum catalysts supported on ceria and ceria-zirconia mixed oxides. *Elsevier*, 723-731.
- Olivero, L., Barbier, J., & Duprez, D. (2003). *Catalysis today*, 163-184.
- Olivero, L., Barbier, J., Duprez, D., Guerrero Ruiz, A., Bachiller Baeza, B., & Rodriguez Ramos, I. (2000). *Appl. Catalysis B. Environmental*, 267-275.
- Olivero, L., Barbier, J., Duprez, D., Wahyu, H., Porton, J., & Jan, S. (2001). *Appl. Catalysis B. Environmental*, 1-12.
- Oliviero, L., Barbier, J., Duprez, D., Guerrero, A., Bachiller, B., & Rodriguez, I. (2000). Catalytic Wet Air oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C Catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 267-275.
- Oros, Ruiz, O., Pedraza, Avella., J., Guzman, C., Quintana, M., Moctezuma, E., del Angel, G., & Perez, E. (2011). Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO₂. 54, 519-526.
- Pepe, A., Aparicia, M., Ceré, S., & Durán, A. (2004). *J. Non-cryst. Solids*. 162-168.

- Qin, J., Zhang, Q., & Chuang, K. (2001). Catalytic Wet Oxidation of P-Chlorophenol over Supported Noble Metal Catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 115-123.
- Rivas, F., Beltran, F., Gimeno, O., & Alvarez, O. (2000). *Envirom, Eng.*, 611-619.
- Rodriguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., & Sanz J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. *Elecé industria gráfica*, 45-90.
- Rynkowski, J., Paryczak, T., Lewicki, A., & Jozwiak, W. (2000). *Applied CAalysis A: General*, 71(1), 355-348.
- Seiler, G., & Manage, S. (1987). Ser. 17, 100.
- Shaoxia, Y., Wanpeng, Z., Jianbing, W., & Zhengxiong, C. (2008). Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. *Journal of hazardous materials*, 1248-1253.
- Shiow, L., Dong, J., Ching-Huei, W., & Chia, C. (2003). *Water Research*, 37(4), 793-800.
- Sing, S. W., K., Everett, D., Haul, W., R., Moscou R., A., Pierotti, J., Rouquerol, T., & Siemieniewska, T. (s.f.). *Pure & Applied Chemistry*. 54(4), 603-619.
- Strehlenert, R. (1911; 1915). Swed Patent. *US Patent*, 34, 941, 1, 149, 420.
- Trovarelli, A. (1996). *Catalysis Reviews: Science and Engineering.*, 38(4), 439-520.
- Trunfio, G. (2008). CATALYST DEVELOPMENT FOR THE CATALYTIC WET AIR OXIDATION (CWAO) OF PHENOL. *TESIS DOCTORAL "Chemical Technologies and Innovative Processes"*, 22.
- Yang, S., Zhu, W., & Wang, X. (2011). *Rare Metals*. 30(5), 488-495.

CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ir-Au PREPARADOS POR EL MÉTODO DE LA RECARGA CON ACETILACETONATO DE IRIDIO

INFORME DE ORIGINALIDAD

16%

ÍNDICE DE SIMILITUD

MATCHED SOURCE

 1	www.icp.csic.es Internet	495 palabras — 4%
 core.ac.uk	Internet	2%

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 20 PALABRAS