

# UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

División Académica de Ciencias Básicas



## OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DE 2,4-DICLOROFENOL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales**

PRESENTA:

**I.Q. José Santiago Arellano Cortaza**

DIRECTORES:

**Dra. María Antonia Lunagómez Rocha (UJAT)**

**Dra. Hermicenda Pérez Vidal (UJAT)**

Cunduacán, Tabasco; enero 2019



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

22 de enero de 2019

**Ing. José Santiago Arellano Cortaza**

Pasante de la Maestría en Ciencias  
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 "**OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DE 2,4-DICLOROFENOL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>**" 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 Piñón  
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

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

Miembro CUMEX desde 2008  
**Consortio de  
Universidades  
Mexicanas**  
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

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 DE 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 **“Oxidación Catalítica Vía Húmeda de 2,4-diclorofenol utilizando catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>”**, 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 mas 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 28 días del mes de enero del año 2019.

AUTORIZÓ



---

José Santiago Arellano Cortaza

162A16002

## Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis a mis niños, Julián y Kendra, porque ustedes son el motor principal de mi vida, son los que me motivan a ser una mejor persona día con día, son lo mejor que me ha pasado, espero que esta tesis sea un ejemplo para ustedes en un futuro y sé con seguridad que van a superar todo lo que he logrado. Los amo mis bebés.

A mis padres Martín y Margarita, porque esta tesis es el producto del apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de toda mi vida, gracias por la dedicación y el empeño puesto de su parte, desde preescolar hasta hoy en día, con el término de mi Maestría. Gracias por todo.

A mis hermanos Marcela y Valentín, porque desde pequeños siempre hemos estado unidos apoyándonos el uno a otro. Los quiero.

A mi querida tía Flor, por ser como una segunda madre, no tengo como agradecerle todo lo que me has dado.

## AGRADECIMIENTOS

A la comisión revisora:

Dr. Adrián Cervantes Uribe

Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa

Dr. Durvel de la Cruz Romero

Dr. Srinivas Godavarthi

Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González

Por tomarse un espacio y parte de su valioso tiempo para hacerme saber sus acertados comentarios y correcciones para la mejora de este trabajo.

A mis asesoras de tesis, la Dra. María Antonia Lunagómez Rocha y la Dra. Hermicenda Pérez Vidal, gracias por haberme dado la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, por la confianza brindada y por compartir sus conocimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme la beca para realizar mis estudios de maestría.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por ser la institución que me formó profesionalmente, gracias por permitirme llevar a cabo en sus instalaciones este trabajo de investigación.

A Blanquita por todo tu apoyo y por los ánimos que incondicionalmente me has brindado a lo largo de este proceso, gracias.

A mis amigos y compañeros de maestría, Gerardo, Héctor, Manuel, Fidelio, Rubén, Tomás, Noé, Diego, Balán y Selenia. Gracias por el apoyo y las vivencias compartidas. Generación de las 11 am.

A la M. C. Zenaida Guerra, por los consejos, por el apoyo con el uso del reactor y el cromatógrafo de gases, pero sobre todo gracias por tu amistad.

A la M. C. Nayi Cristel Castillo Gallegos, por el apoyo en el uso del equipo de fisisorción de N<sub>2</sub>.

A la M. C. Anabel González Díaz, técnico encargado del Microscopio Electrónico de Barrido de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura por apoyo en el uso y sugerencias para la interpretación de resultados.

Al Dr. Ciro Márquez Herrera, de la Universidad Autónoma Metropolitana-Izt, por el apoyo con el uso del equipo de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado.

Al Dr. David Salvador García Zaleta, profesor investigador de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, encargado del equipo de difracción de rayos X, por proporcionarnos el espacio para realizar los análisis.

A la Dra. Laura Lorena Díaz Flores y al Ing. Saúl García López, por los análisis de HR-TEM realizados en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, UJAT-DAIA (proyecto 225962, CONACyT\_INFRA 2014)

# Contenido

	Página
<b>Contenido</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xii</b>
<b>Resumen</b>	<b>xiii</b>
<b>Prólogo</b>	<b>xiv</b>
<b>Capítulo I. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Contaminación por aguas residuales	1
1.2 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	3
1.3 Oxidación Vía Húmeda (OVH)	5
1.4 Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH)	7
1.4.1 Catalizadores homogéneos	8
1.4.2 Catalizadores heterogéneos	8
1.4.3 Desactivación de catalizadores en la reacción de OCVH	9
1.5 2,4-DCP: Propiedades fisicoquímicas y fuentes de contaminación	12
1.6 Reacción de oxidación del 2,4-DCP	13
<b>Capítulo II. Antecedentes y Objetivos</b>	<b>17</b>
2.1 Estudios basados en la degradación del 2,4-DCP	17
2.2 Justificación	20
2.3 Hipótesis	22
2.4 Objetivos	22
2.4.1 Objetivo general	22
2.4.2 Objetivos específicos	22
<b>Capítulo III. Desarrollo Experimental</b>	<b>23</b>
3.1 Síntesis de los soportes $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ por el método sol-gel	23

3.2	Síntesis de los catalizadores Pt/TiO <sub>2</sub> y Pt/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> por el método de impregnación	24
<b>Capítulo IV. Resultados y Discusión</b>		<b>26</b>
4.1	Caracterización de los soportes	26
4.1.1	Fisisorción de N <sub>2</sub>	26
4.1.2	Difracción de Rayos X (DRXs)	28
4.2	Evaluación catalítica de los soportes TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	30
4.3	Caracterización de los catalizadores de Pt al 1 %	31
4.3.1	Fisisorción de N <sub>2</sub>	31
4.3.2	Difracción de Rayos X (DRXs)	34
4.3.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	35
4.3.4	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	40
4.3.5	Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	41
4.4	Evaluación catalítica de los catalizadores de Pt al 1 %	42
4.4.1	Reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 1 %	42
4.5	Caracterización de los catalizadores de Pt al 2 %	43
4.5.1	Fisisorción de N <sub>2</sub>	43
4.5.2	Difracción de Rayos X (DRXs)	45
4.5.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	47
4.5.4	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	51
4.5.5	Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	52
4.6	Evaluación catalítica de los catalizadores de Pt al 2 %	52

4.6.1	Reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 2 %	52
4.7	Conversión de Carbón Orgánico Total (TOC)	53
4.8	Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR-piridina)	54
4.9	Análisis de Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	55
<b>Capítulo V.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>Capítulo VI.</b>	<b>Referencias</b>	<b>61</b>
	<b>Anexos</b>	<b>72</b>
Anexo A.	Cálculos para la síntesis de los soportes por el método sol-gel	72
Anexo B.	Cálculos para la síntesis de los catalizadores por el método de impregnación	78
Anexo C.	Técnicas de caracterización	79
Anexo D.	Equilibrio Líquido-Vapor	91
Anexo E.	Evaluación Catalítica	92

## Índice de Figuras

	Página
<b>Figura 1.</b> Ruta de degradación del 2,4-DCP	14
<b>Figura 2.</b> Ruta de degradación del 2,4-DCP	15
<b>Figura 3.</b> Isotermas de adsorción-desorción de los soportes	26
<b>Figura 4.</b> Distribución de diámetro de poros de los soportes	27
<b>Figura 5.</b> DRXs de los soportes	29
<b>Figura 6.</b> Reacción de OCVH de los soportes	31
<b>Figura 7.</b> Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Pt al 1 %	32
<b>Figura 8.</b> Distribución de diámetro de poros de los catalizadores de Pt al 1 %	33
<b>Figura 9.</b> DRXs de los catalizadores de Pt al 1 %	34
<b>Figura 10.</b> Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>	36
<b>Figura 11.</b> Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>	36
<b>Figura 12.</b> Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	37
<b>Figura 13.</b> Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	37
<b>Figura 14.</b> Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	38
<b>Figura 15.</b> Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	38
<b>Figura 16.</b> Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	39
<b>Figura 17.</b> Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	39
<b>Figura 18.</b> Difracción de área selecta del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	40
<b>Figura 19.</b> Diámetro promedio de partícula del catalizador Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	41
<b>Figura 20.</b> Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 1 %	42
<b>Figura 21.</b> Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Pt al 2 %	43

<b>Figura 22.</b>	Distribución de diámetro de poros de los catalizadores de Pt al 2 %	44
<b>Figura 23.</b>	DRXs de los catalizadores de Pt al 2 %	46
<b>Figura 24.</b>	Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub>	47
<b>Figura 25.</b>	Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub>	48
<b>Figura 26.</b>	Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	48
<b>Figura 27.</b>	Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	49
<b>Figura 28.</b>	Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	49
<b>Figura 29.</b>	Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	50
<b>Figura 30.</b>	Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	50
<b>Figura 31.</b>	Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	51
<b>Figura 32.</b>	Diámetro promedio de partícula del catalizador Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	51
<b>Figura 33.</b>	Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 2 %	53
<b>Figura 34.</b>	FTIR-piridina para soportes y catalizadores seleccionados	55
<b>Figura 35.</b>	Espectros de XPS para los catalizadores de Pt al 1 %	56
<b>Figura 36.</b>	Espectros de XPS para los catalizadores de Pt al 2 %	56
<b>Figura 37.</b>	Clasificación de la IUPAC para los tipos de isothermas de adsorción	80
<b>Figura 38.</b>	Clasificación de la IUPAC para los ciclos de histéresis	81
<b>Figura 39.</b>	Esquema de difracción de un haz de rayos X	83
<b>Figura 40.</b>	Señales que se desprenden en la interacción de haz de electrones con la muestra	85
<b>Figura 41.</b>	Señales que se desprenden en la interacción electrón-materia	86
<b>Figura 42.</b>	Proceso de la muestra durante el proceso ICP	87
<b>Figura 43.</b>	Temperaturas en la zona de la antorcha	88
<b>Figura 44.</b>	Representación esquemática de la emisión de un fotoelectrón	89

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Índice de Tablas

	Página
<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas del 2,4-DCP	12
<b>Tabla 2.</b> Soportes sintetizados	24
<b>Tabla 3.</b> Catalizadores sintetizados	25
<b>Tabla 4.</b> Resultados obtenidos en fisisorción de N <sub>2</sub> para los soportes	28
<b>Tabla 5.</b> Tamaño de cristalito de los soportes	30
<b>Tabla 6.</b> Resultados de la reacción de OCVH de los soportes	31
<b>Tabla 7.</b> Resultados obtenidos de la fisisorción de N <sub>2</sub> para los catalizadores de Pt al 1 %	33
<b>Tabla 8.</b> Tamaño de cristalito de los catalizadores de Pt al 1 %	35
<b>Tabla 9.</b> Resultado del análisis ICP-OES de los catalizadores de Pt al 1 %	41
<b>Tabla 10.</b> Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 1 %	43
<b>Tabla 11.</b> Resultados obtenidos de la fisisorción de N <sub>2</sub> para los catalizadores de Pt al 2 %	45
<b>Tabla 12.</b> Tamaño de cristalito de los catalizadores de Pt al 2 %	46
<b>Tabla 13.</b> Resultado del análisis ICP-OES de los catalizadores de Pt al 2 %	52
<b>Tabla 14.</b> Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 2 %	53
<b>Tabla 15.</b> Actividad y abatimiento de TOC en los catalizadores seleccionados	54
<b>Tabla 16.</b> Cuantificación de los sitios ácidos de Lewis	55
<b>Tabla 17.</b> Tabla de abundancia de los catalizadores de Pt	57

## Resumen

El 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) es un compuesto fenólico clorado utilizado en procesos industriales, en la fabricación agrícola y como herbicida, por lo que existe una presencia recurrente en los cuerpos de aguas debido a su uso frecuente lo que ha provocado serios problemas de contaminación a bajas concentraciones es altamente tóxico, poco biodegradable y presenta propiedades cancerígenas. La oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) es un proceso ampliamente utilizado en la degradación de contaminantes orgánicos refractarios en altas concentraciones, que por otros tratamientos son difíciles de degradar o eliminar, reduciendo la severidad de las condiciones de reacción. En este trabajo el objetivo principal fue sintetizar catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, variando el contenido del CeO<sub>2</sub> (1, 3 y 5 % en peso) por el método sol-gel y el Pt al 1 y 2 % en peso por impregnación. Se analizaron los catalizadores y soportes mediante distintas técnicas de caracterización, por fisisorción de N<sub>2</sub> se confirmó que la adición de CeO<sub>2</sub> incrementa el área superficial; por difracción de rayos X se identificó a la anatasa como la fase que predomina en los materiales; por microscopía electrónica de transmisión se obtuvo el diámetro promedio de partícula metálica >2 nm favoreciendo la reacción de OCVH; por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier de piridina se observó que el CeO<sub>2</sub> es el responsable de incrementar la concentración de sitios ácidos y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se encontró que una relación de abundancia en los estados de oxidación del Pt de 51-49% respectivamente para Pt<sup>0</sup>-Pt<sup>2+</sup>, favorecen la degradación del 2,4-DCP en 99 % y abatimiento de Carbón Orgánico Total (TOC) del 75 % a los 150 minutos de reacción.

## Prólogo

En este proyecto de investigación se prepararon ocho catalizadores de Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  con concentraciones de  $\text{CeO}_2$  de 1, 3 y 5 % en peso, cuatro de los catalizadores fueron impregnados con 1 % en peso de Pt y los cuatro restantes con 2 % en peso de Pt, los catalizadores sintetizados se probaron en la reacción de OCVH para la degradación del 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). La metodología seguida y los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización se detallan en los capítulos siguientes:

En el capítulo I, se abordan temas como la contaminación de los cuerpos de aguas por las aguas residuales industriales, los tratamientos utilizados para eliminar los contaminantes refractarios, aspectos generales de la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH), la desactivación de los catalizadores en la OCVH y las propiedades fisicoquímicas del 2,4-DCP.

El capítulo II, se enfoca en la revisión bibliográfica de las investigaciones que se han desarrollado para la eliminación del 2,4-DCP, los tipos de catalizadores que se han sintetizado y las condiciones en las que se han llevado a cabo las reacciones para eliminar el 2,4-DCP de soluciones acuosas; así como los resultados obtenidos de estas investigaciones.

El capítulo III, describe las metodologías utilizadas para la síntesis de los soportes  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  por el método sol-gel, la síntesis de los catalizadores con carga de Pt al 1 y 2 % en peso por el método de impregnación, de igual manera se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización realizadas a los soportes y los catalizadores.

Los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas para los soportes y los catalizadores se presentan en el capítulo IV, así como también los resultados obtenidos de la reacción de OCVH del 2,4-DCP.

Finalmente, en el capítulo V se presentan las conclusiones generales después de la realización de este proyecto de investigación.

## **Capítulo I. Introducción**

Para el área de catálisis ambiental se han realizado diversos trabajos con especial interés en la síntesis de materiales catalíticos con el objetivo de oxidar compuestos orgánicos refractarios presentes en las aguas residuales entre los cuales se encuentran compuestos nitrogenados, ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos y compuestos clorofenólicos, que no se pueden degradar por los métodos convencionales y son resistentes a la biodegradación. Sin embargo, se continúa en la búsqueda de nuevos catalizadores con el propósito de reducir los altos costos de operación y que no se generen subproductos dañinos para la salud. Por otro lado, el principal reto para la tecnología de oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) es la de obtener un catalizador que proporcione una adecuada resistencia a la desactivación y lixiviación en efluentes industriales.

### **1.1. Contaminación por aguas residuales**

El conocimiento científico reciente sugiere que la contaminación ambiental, especialmente en ambientes acuáticos, ya se encuentra en niveles alarmantes. Los componentes peligrosos existentes en esos sistemas son lo suficiente diversos como para incluir contaminantes emergentes (por ejemplo, insecticidas, herbicidas, pesticidas y sus residuos), así como muchas especies bien identificadas como compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos poliaromáticos (CPAs), contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y metales de iones pesados. Según el informe del Programa Mundial de Evaluación de Agua (PMEA), se estima que dos millones de toneladas de aguas residuales generadas a partir de aguas residuales químicas (industriales) y agrícolas se liberan en el sistema mundial de agua diariamente. La magnitud de dicha producción es equivalente al peso total de toda la población humana (6800 millones), esto según la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), reportado el 22 de octubre de 2016. Se estima que la contaminación del agua ha causado la muerte de 100 millones de personas, 1 millón de aves marinas y 100000 mamíferos marinos cada año según el PME (2003-16) y UNESCO (Kumar et al., 2018).

En las últimas décadas, se han logrado avances técnicos sin precedentes en los tratamientos de aguas residuales (TAR) a través de diversos enfoques técnicos (que incluyen adsorción, procesos de separación y biorremediación) con el advenimiento de la ingeniería de los materiales. Sin embargo, la implementación de estas tecnologías en los TAR ha sufrido limitaciones técnicas, tales como ineficiencia, dificultades operacionales, altos requerimientos de energía y un menor beneficio económico (Petrović et al., 2003; Kumar et al., 2015; Kumar et al., 2018).

Los compuestos orgánicos sintéticos son esenciales para nuestro estilo de vida moderno. Se utilizan como productos farmacéuticos, pesticidas y biocidas, así como en todo tipo de producción industrial, además como componentes de productos de consumos cotidianos. Como microcontaminantes orgánicos son ubicuos en el medio acuático ya que pueden detectarse en grandes cantidades en composiciones de mezclas complejas (Beckers et al., 2018).

Los ecosistemas de agua dulce proporcionan servicios que son de gran importancia para la sociedad humana. Sin embargo, estos ecosistemas también enfrentan diversos problemas derivados del crecimiento de la población, la urbanización, el desarrollo industrial y un clima global cambiante. Los cambios en la estructura y función de los ecosistemas asociados con la contaminación de estos amenazan la integridad de los ecosistemas de agua dulce, pero también limitan el potencial de la sociedad humana para beneficiarse de los servicios que potencialmente podrían proporcionar las aguas dulces. Por lo tanto, existe un imperativo creciente para proteger y restaurar el estado de los ecosistemas de agua dulce en todo el mundo. Se requieren cada vez más tecnologías de tratamiento alternativas, caracterizadas por un consumo de energía relativamente bajo, por principios operativos simples y por costos de mínimos de vida útil. Dichas tecnologías proporcionan un medio potencialmente más sostenible de proteger o mejorar los servicios de los ecosistemas en comparación con las tecnologías convencionales de los TAR (Freeman et al., 2018).

Por otro lado, la aparición de los COVs y compuestos orgánicos semivolátiles (COSVs) en los recursos hídricos se ha convertido en una cuestión de interés

público porque pueden contaminar ríos, embalses, lagos, aguas subterráneas, etc., que rodean zonas urbanas y/o áreas industriales. Los COSVs incluyen ftalatos y fenoles, que están contenidos en productos como plásticos, agentes de limpieza y productos de cuidados personal. Los COSVs también comprenden hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPCs), un grupo de compuestos carcinogénicos que se originan en la combustión incompleta de gasolina, petróleo y otros combustibles. A diferencia de los COSVs, los COVs tienen una mayor tendencia a volatilizarse. Son los principales constituyentes de aromas y desodorantes, también están presentes en recubrimientos, pinturas, gasolinas y solventes orgánicos (López-Doval et al., 2017; Yu et al., 2017; Lesser et al., 2018;).

Es probable que los fenoles clorados se acumulen en el cuerpo a través de la cadena de alimentos, e incluso en bajos contenidos pueden ejercer efectos adversos como picazón, debilidad anemia y cáncer. El 2,4-DCP se ha utilizado ampliamente para la preparación de reguladores de crecimiento de las plantas, conservantes, pesticidas y herbicidas. Si bien los diferentes productos químicos agrícolas y alimentarios se degradan y metabolizan, pueden contaminar el medio ambiente. Con base en la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos, se presume que el 2,4-DCP es el undécimo de los 126 químicos nombrados como contaminantes primarios. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado un valor máximo permisible de 1 µg/L para la concentración permisible de material fenólico en el agua potable y para las aguas residuales sugiere 20 µg/L de 2,4-DCP (Wang et al., 2017; Abazari & Mahjoub, 2018; Abazari et al., 2018). Por lo que se requiere de métodos más factibles y eficientes en la transformación de este contaminante a productos que sean más biodegradables y no tóxicos.

### 1.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han recibido una atención cada vez mayor en la investigación y el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas residuales en las últimas décadas. Estos procesos (por ejemplo, cavitación, oxidación fotocatalítica, Fenton, ozonización) se han empleado con éxito para la

degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes a escala de laboratorio. Se han investigado los PAOs homogéneos y heterogéneos en el área de tratamiento de aguas residuales. Para activar los PAOs son necesarios luz ultravioleta (UV) o luz visible, diferentes oxidantes ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ) y catalizadores ( $TiO_2$ ). Durante el proceso de activación, los PAOs pueden generar radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) reactivos hacia compuestos orgánicos en presencia de oxígeno disuelto (Bethi et al., 2016).

Las principales rutas para destruir compuestos tóxicos en aguas naturales son la biodegradación y la fotodegradación. La fotodegradación, que es un mecanismo importante para la degradación de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados, fenoles clorados y muchos plaguicidas, puede ser mediante fotólisis directa o indirecta. En la fotólisis, un fotosensibilizador absorbe la luz y transfiere la energía a los contaminantes, que de lo contrario no reaccionarían fotoquímicamente, ya que no absorben la luz en el intervalo de longitud de onda de los fotones solares que llegan a la superficie de la tierra. Los fotosensibilizadores más importantes en el agua natural son el nitrato y un tipo de compuesto conocido genéricamente como ácidos húmicos.

La degradación biológica de un producto químico se refiere a la eliminación del contaminante por la actividad metabólica de los organismos vivos. En este contexto, los procesos biológicos convencionales no siempre proporcionan resultados satisfactorios, especialmente para el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por la industria química son tóxicas o resistentes al tratamiento biológico (Lapertot et al., 2006).

Por lo tanto, la única opción factible para tales aguas residuales biológicamente persistentes es el uso de tecnologías basadas en la oxidación química, como los PAOs, altamente reconocidos como tratamientos altamente eficientes para aguas residuales recalcitrantes. Estos procesos degradan contaminantes orgánicos formando radicales hidroxilos, que son altamente reactivos y no selectivos, como se afirma en algunos trabajos (Shannon et al., 2008).

Los PAOs como la ozonización, Fenton y los procesos de foto Fenton, la radiación de ozono/UV son las alternativas potenciales para el tratamiento terciario del

efluente de agua residuales. Entre los PAOs existentes, la ozonización es un método eficaz para eliminar el color del agua residual, que segmenta los enlaces insaturados en restos aromáticos encontrados en sustancias húmicas, cromóforos de colorantes y otros compuestos pigmentados, reduciendo el color. Los investigadores también han informado que las características del pH y las aguas residuales tienen un efecto significativo sobre la ozonización y viceversa. Los investigadores han enfatizado la importancia de combinar PAOs y procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales en estudios recientes (Oller et al., 2011; Sivagami et al., 2016).

Entre las sustancias prioritarias que contaminan el agua se encuentran los plaguicidas solubles, que son una grave amenaza para las aguas superficiales y subterráneas, ya que su alta solubilidad hace que su propagación en el medio ambiente sea extremadamente fácil. La mayoría de los pesticidas son resistentes a la degradación química y/o fotoquímica en condiciones ambientales típicas. Como se menciona a menudo en las investigaciones realizadas, el procesamiento biológico suele ser el método preferido para el tratamiento de efluentes que contienen sustancias orgánicas, en particular plaguicidas. Sin embargo, como los métodos biológicos son normalmente susceptibles a dichos compuestos tóxicos, que inactivan los microorganismos que degradan los desechos, un enfoque potencialmente útil es pretratar parcialmente los desechos tóxicos mediante tecnologías de oxidación, produciendo intermedios que son más fácilmente biodegradables. Finalmente, la evaluación de esta tecnología combinada debe tener en cuenta las mayores concentraciones de plaguicidas y como este factor afecta tanto los PAOs como a las posteriores eficiencias de oxidación biológica (Zapata et al., 2010).

### 1.3. Oxidación Vía Húmeda (OVH)

Los orígenes de la oxidación vía húmeda (OVH) se remontan al proceso de Strehlenert de tecnología de madera patentado en 1911 y al proceso de oxidación de sulfuro de zinc de la hidrometalurgia patentado en 1927, la mayoría del desarrollo de la investigación de OVH tuvo lugar en Estados Unidos, lo que resultó en la

construcción de varias plantas grandes de OVH para el tratamiento de lodos de aguas residuales municipales por la empresa Zimpro a principios de los años sesenta (Levec & Pintar, 2007).

Se han utilizado tecnologías convencionales que incluyen tratamientos biológicos, térmicos y fisicoquímicos para eliminar los contaminantes acuosos. La incineración es apropiada para el tratamiento de efluentes que tienen más de 100 g/L de demanda química de oxígeno (DQO). Sin embargo, requiere una energía extremadamente alta y presenta una emisión considerable de otros compuestos peligrosos como la dioxina y el furano. Algunas otras técnicas como floculación, precipitación, adsorción, extracción de aire y ósmosis inversa requieren un tratamiento posterior para eliminar los contaminantes del medio ambiente recientemente contaminado. Las limitaciones antes mencionadas de los métodos convencionales han alentado a los investigadores a desarrollar un sistema más eficiente y ecológico de aguas residuales. Una opción disponible es la oxidación en aire húmedo (OVH) que fue propuesta y desarrollada por Zimmermann en 1985 (Vedprakash et al, 1995), es uno de los procesos de oxidación avanzados más económicos y tecnológicamente viables para el tratamiento de aguas residuales.

La OVH es adecuada para una alta carga orgánica a un caudal elevado y puede cubrir parcialmente el rango de aplicación de la incineración y los métodos biológicos. Especialmente, la OVH tiene un gran potencial para el tratamiento de efluentes que contienen un alto contenido de materia orgánica (alrededor de 10-100 g/L de DQO) y/o contaminantes tóxicos para los cuales no es factible el tratamiento biológico directo; también ha demostrado ser una de las tecnologías eficientes para eliminar compuestos orgánicos altamente tóxicos y peligrosos convirtiéndolos a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y otros productos finales inocuos a altas temperaturas y presiones como agentes oxidantes, y sin las emisiones de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, dioxinas, furanos y cenizas volantes (Jing et al., 2016; Luan et al., 2017).

La OVH se utiliza para la degradación de las aguas residuales, que son perjudiciales para los sistemas biológicos y antieconómicas para la incineración. La OVH implica la oxidación subcrítica de componentes orgánicos e inorgánicos oxidables a altas

temperaturas (125-320 °C) y presiones (0.5-20 MPa) en presencia de O<sub>2</sub> o aire. El objetivo de la OVH es reducir la DQO y el Carbón Orgánico Total (COT) de los compuestos por oxidación intensiva. Sin embargo, la implementación de la OVH es limitada debido a sus severas condiciones de operación y altos costos de operación (Keav et al., 2014; Barge & Vaidya, 2018).

### 1.4. Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH)

El desarrollo de procesos comerciales de OCVH comenzó ya a mediados de los años cincuenta en los Estados Unidos. Varias compañías japonesas desarrollaron tecnologías de OCVH que dependen de catalizadores heterogéneos basados en metales depositados en TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. En Europa, por otro lado, la atención se centró más en la OCVH con catalizadores homogéneos. La primera patente fue presentada por DuPont en 1950 para reclamar una composición catalítica basada en óxidos de Mn-Zn-Cr para realizar OCVH a temperaturas en el rango de 120-200 °C, para la oxidación catalítica de desechos industriales de naturaleza orgánica y reduciendo la contaminación de la corriente (Luck, 1999).

La aplicación de catalizadores apropiados para el proceso de OVH, es decir, OCVH, no solo reduce la severidad de las condiciones de reacción, sino que también descompone más fácilmente los contaminantes refractarios, reduciendo los costos operativos y de capital, aunque varía con el tipo de agua residual, el costo de operación de OCVH es aproximadamente la mitad del costo de la OVH, debido a las condiciones de operación más suaves y un tiempo de residencia más corto (Levec & Pintar, 2007).

Los procesos alternativos como adsorción, oxidación avanzada (PAOs) e incineración son adecuados solo para aplicaciones a pequeña escala debido a los altos costos y la complejidad, mientras que la OCVH con catalizadores heterogéneos ofrece una gran versatilidad y eficacia en la reducción de diversas clases de contaminantes industriales y notables ventajas económicas. Entonces, una gran preocupación científica y tecnológica se dedica en todo el mundo a descubrir catalizadores sólidos robustos, baratos y eficientes, asegurando la

mineralización (es decir, oxidación total) de compuestos tóxicos y recalcitrantes del agua, en condiciones suaves (Kim & Ihm, 2011).

A pesar de los tratamientos preliminares, como la precipitación de metales pesados, para evitar fenómenos de envenenamiento, la estabilidad y vida útil de los catalizadores para OCVH se ven afectados por las severas condiciones de operación, debido al fuerte medio de reacción oxidante acuoso, a menudo ácido, que contiene mezclas complejas de sustancias orgánicas e inorgánicas, que causan envenenamiento, sinterización, incrustación, sobreoxidación y fenómenos de lixiviación. En particular, la lixiviación de la fase activa sigue siendo el inconveniente más notable de los catalizadores de óxido de metal, que además de causar problemas de desactivación y de contaminación secundaria, permite una ruta de reacción homogénea, a menudo disfrazando el patrón de reactividad de los catalizadores sólidos. Por lo tanto, las formulaciones actuales de los catalizadores de OCVH incluyen principalmente metales nobles como Pt, Pd y Ru o  $MnO_x$ , como fase activa, en combinación con promotores de óxido, el más común es el  $CeO_2$  (Arena et al., 2015).

### 1.4.1. Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos basados en Fe y Cu ahora se han aplicado en varias operaciones comerciales de OCVH para tratar efluentes industriales y lodos. Sin embargo, es necesario un paso adicional para separarlos o desecharlos del reactor (Luck, 1999).

Una de las principales limitaciones del uso de catalizadores homogéneos en las reacciones de OCVH es que el catalizador no puede retenerse en el proceso y, por lo tanto, se produce contaminación adicional en el agua (Quintanilla et al., 2007).

### 1.4.2. Catalizadores heterogéneos

En los últimos años las investigaciones se han centrado en sintetizar catalizadores heterogéneos, dentro de los cuales están los basados en metales nobles, óxidos metálicos y evaluarlos en la OCVH de compuestos modelos y aguas residuales industriales, para así encontrar los materiales con mayor actividad y selectividad.

Los metales nobles tales como Ru, Rh y Pt generalmente muestran una mayor actividad catalítica y también una mayor resistencia a la lixiviación del metal a diferencia de los catalizadores de óxidos metálicos. Al mismo tiempo, suelen ser compatibles con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y materiales carbonosos con menos del 5 % de carga de metales (Kim & Ihm, 2011).

Los materiales de carbono se han usado ampliamente como soporte debido a su alta capacidad de adsorción y estabilidad en diversos medios de reacción. También actúan como catalizador para la oxidación en fase líquida, debido a las propiedades catalíticas de los grupos funcionales de superficie que pueden estar presentes originalmente o introducirse mediante modificaciones químicas específicas (Korovchenko et al., 2007).

### 1.4.3. Desactivación de catalizadores en la reacción de OCVH

Las cinco causas principales para la desactivación de los catalizadores heterogéneos son la sinterización del soporte o la fase activa, la lixiviación de la especie activa, el ensuciamiento de la superficie por especies poliméricas, el envenenamiento de los sitios ácidos catalíticos por especies fuertemente adsorbidas y daños mecánicos:

- ✓ Oxidación de la fase de soporte

Las condiciones oxidativas encontradas durante la OCVH pueden ser responsables de una degradación de los catalizadores a base de carbono y una alteración de sus propiedades superficiales (área superficial específica, porosidad o modificaciones del grupo funcional superficial). Estos fenómenos se pueden observar a una temperatura tan baja como de 120 °C y provocan una disminución en la actividad catalítica. Esta vía de desactivación puede estar limitada por el uso de condiciones de operación más suaves, pero no puede evitarse por completo. Por su puesto, este fenómeno es irreversible ya que el catalizador en sí mismo se consume.

- ✓ Oxidación de la fase activa metálica

Hablando de la influencia negativa del medio oxidativo, una cobertura superficial del catalizador demasiado alta por el oxígeno adsorbido puede ser perjudicial para la actividad, en la medida en que la adsorción de contaminantes se vuelve limitada y la transferencia electrónica del catalizador a la molécula adsorbida se hace más difícil. Este fenómeno, denominado sobreoxidación, es probable que ocurra a las condiciones de OCVH, considerando las altas presiones de oxígeno empleadas. Depende principalmente de la naturaleza, la estructura y la textura del catalizador. De este modo, los metales con potenciales redox altos, tales como platino u oro, son menos propensos a este tipo de desactivación. Además, las partículas pequeñas ( $< 2$  nm) se desactivan más fácilmente debido a su mayor afinidad con el oxígeno.

### ✓ Lixiviación

La lixiviación de los componentes activos de un catalizador es la principal causa de desactivación encontrada en reacciones en fase líquida. Tiene lugar rutinaria y significativamente, sus consecuencias son tanto la desactivación del catalizador como la generación de contaminantes secundarios. Con demasiada frecuencia, los autores, han afirmado resultados prometedores para los catalizadores heterogéneos mientras que la actividad observada es, de hecho, esencialmente debido a la especie disuelta en el medio de reacción. Los catalizadores de metales nobles son considerablemente más resistentes a esta forma de desactivación.

### ✓ Sinterización

La sinterización corresponde a una pérdida de la superficie activa consecutivamente al crecimiento del soporte o partículas metálicas. La catálisis es un fenómeno de superficie, la sinterización generalmente conduce a la desactivación. Se puede seguir fácilmente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, así como por quimisorción de  $H_2$  o  $CO$ . Rara vez se observa por debajo de  $500$  °C en las reacciones en fase gaseosa y es poco probable que ocurra durante las reacciones en fase líquida, que normalmente se realizan a temperaturas más bajas. El aumento en el tamaño

de partícula es, a priori, responsable de una desactivación permanente. Sin embargo, las fases metálicas soportadas pueden redispersarse por medio de estrategias específicas. Desafortunadamente, tales procedimientos requieren tiempo y energía y, en consecuencia, constituyen un déficit para los fabricantes. Por lo tanto, la mejor estrategia consiste en limitar la sinterización de partículas. Esto se puede lograr disminuyendo la gravedad de las condiciones de funcionamiento. La adición de promotores apropiados en la formulación catalítica también se puede considerar como una técnica eficiente.

### ✓ Depósito de compuestos de carbono

La segunda causa principal de desactivación de los catalizadores en OCVH, después de la lixiviación, es la formación de depósito de compuesto de carbono que limita la accesibilidad a la superficie. La formación de este depósito ocurre simultáneamente ya que la mineralización de contaminantes orgánicos tiene lugar y es altamente favorecida en presencia de compuestos insaturados, que pueden polimerizarse fácilmente. La desactivación por incrustación afecta tanto a los óxidos de metales de transición como a los metales nobles soportados. En algunos casos, la presencia de la especie adsorbida es claramente visible y se manifiesta por un oscurecimiento del catalizador. La cantidad de depósitos carbonosos varía con el tiempo de reacción. Su composición también depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones operativas. La formación de este depósito parece favorecerse a temperaturas inferiores a 150 °C y a un alto nivel de concentración de contaminantes. Se pueden emplear numerosas estrategias para la eliminación de las especies adsorbidas. La degradación del depósito carbonoso se puede lograr por oxidación en presencia de un agente oxidante (oxígeno, ozono u óxido nitroso), hidrocraqueo bajo presión de hidrógeno y extracción por disolventes líquidos o fluidos supercríticos. La eliminación del depósito carbonoso se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, por combustión (Keave et al., 2011).

### 1.5. 2,4-DCP: Propiedades fisicoquímicas y fuentes de contaminación

Los compuestos fenólicos clorados como el 2,4-DCP son ampliamente utilizados como precursores en una amplia variedad de procesos industriales y de fabricación agrícola. El 2,4-DCP también se ha utilizado como herbicida. Hay una presencia recurrente de estos compuestos en los cuerpos de agua debido a su uso frecuente, lo que ha llevado a la acumulación en el medio ambiente que causa serios problemas de contaminación. Se ha encontrado que el 2,4-DCP a bajas concentraciones es altamente tóxico, poco biodegradable y presenta propiedades cancerígenas, por lo que ha sido incluido como uno de los contaminantes prioritarios por la EPA de los Estados Unidos (Ortiz-Martínez et al., 2016; Deng et al., 2017).

El 2,4-DCP es liberado al medio ambiente principalmente por la cloración del agua municipal, la degradación de algunos productos químicos y la fabricación de diversos productos, como pesticidas, productos farmacéuticos y colorantes. La fuerte resistencia a los tratamientos físicos, químicos y biológicos de los clorofenoles causa una influencia peligrosa sobre los organismos vivos, incluidos los seres humanos (Wang & Wang, 2009).

Como se mencionó anteriormente la OMS ha recomendado un valor máximo permisible de 1 µg/L de 2,4-DCP para la concentración permisible de material fenólico en el agua potable y para las aguas residuales sugiere 20 µg/L. En la **Tabla 1**, se enlistan algunas propiedades del 2,4-DCP:

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del 2,4-DCP.

Propiedades	
Formula semidesarrollada	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O
Masa molecular	163 g/mol
Punto de fusión	45 °C
Punto de ebullición	210 °C
Solubilidad en agua	0.5 g/100 mL a 20 °C

Fuente: (Departamento de salud y servicios para personas mayores de New Jersey, 2003).

## 1.6. Reacción de oxidación del 2,4-DCP

W. Chu. et al, propusieron que los radicales hidroxilos son responsables de la transformación del 2,4-DCP de la siguiente manera (**Figura 1**):

i) Sustituyendo un grupo atractor de electrones (es decir, cloro): el 2,4-DCP tiene dos átomos de cloro localizados en las posiciones *para* y *orto* del anillo aromático que fueron sustituidos por  $\cdot\text{OH}$  para producir clorohidroquinona y 4-clorocatecol, respectivamente.

ii) Por la oxidación de hidroquinona clorada a quinona: la hidroquinona clorada puede disociar dos átomos de hidrógeno para dar la quinona correspondiente, como la 2-cloro-1,4-benzoquinona, en repuesta a más ataques de radicales hidroxilos. Dado que la 2-cloro-1,4-benzoquinona es la quinona dominante detectable en la solución, el sitio *para* es aparentemente la ubicación preferida para los ataques de los radicales  $\cdot\text{OH}$  sobre el 2,4-DCP. Esto es probablemente debido al efecto estérico, en el que el cloro en el sitio *orto* es obstaculizado por el grupo hidroxilo cercano en comparación con el de un sitio *para* que es más accesible para colisiones radicales.

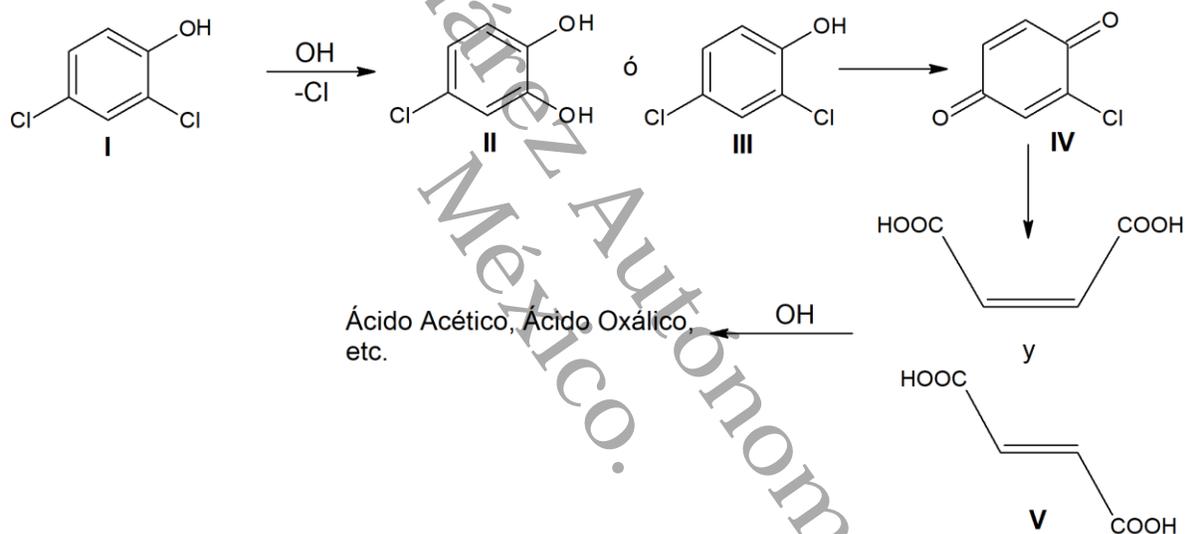
iii) Mediante la adición de  $\cdot\text{OH}$  al anillo aromático: este mecanismo permite agregar un grupo electrofílico de  $\cdot\text{OH}$  sobre el anillo aromático de 2,4-DCP, lo que lleva a la formación de isómeros que incluyen 3,5-diclorocatecol, 2,4-diclororesorcinol y 4,6-diclororesorcinol.

iv) Por la ruptura del anillo aromático: se informó que los radicales hidroxilos romperían los anillos aromáticos de esta clorobenzoquinona y otros productos hidroxilados, lo que daría como resultado: ácidos maleicos, ácidos fumáricos y ácidos orgánicos más simples (a través de la descarboxilación), incluyendo ácido acético, ácido fórmico, ácido glioxílico y ácido oxálico. Si no hay competidores radicales adicionales en la solución, estos ácidos orgánicos de bajo peso molecular pueden mineralizarse gradualmente a dióxido de carbono (Chu, Kwan, Chan, & Kam, 2005).



productos conocidos de degradación obtenidos mediante la búsqueda bibliográfica, y posibles productos de degradación a partir del conocimiento de las vías de degradación que pueden seguir los clorofenoles.

Probablemente los grupos  $\cdot\text{OH}$  reemplacen sucesivamente los átomos de Cl captadores de electrones convirtiendo 2,4-DCP (I) en clorocatecol (II, III), en 2-cloro-1,4-benzoquinona (IV) y finalmente a ácidos carboxílicos insaturados (V). Los grupos  $\cdot\text{OH}$  también interactúan con los ácidos dicarboxílicos insaturados transformándolos en ácidos simples como productos finales que pueden ser ácido acético, ácido oxálico, etc., ver en la **Figura 2** (Chu et al., 2005; Chaliha & Bhattacharyya, 2008).



**Figura 2.** Ruta de degradación del 2,4-DCP.

Por otro lado, el uso de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  junto con la irradiación UV resultó ser un proceso más eficaz que la oxidación de Fenton convencional ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y equivalente al proceso de foto-Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ). En el proceso de foto-Fenton, se generan radicales hidroxilos y típicamente atacarán al sustrato orgánico y formarán productos finales estables y/o mineralizados:



Este nuevo proceso similar a foto-Fenton generalmente funciona mejor en soluciones acuosas ácidas ( $\text{pH} < 4$ ), y se ha empleado para tratar aguas residuales municipales sintéticas, textiles y efluentes industriales que contienen formulaciones farmacéuticas o conservantes de madera.

## Capítulo II. Antecedentes y Objetivos

### 2.1. Estudios basados en la degradación del 2,4-DCP

Li et al (2015), usaron varias nanopartículas basadas en hierro (nZVI, n-Ni/Fe, n-Pd/Fe) para la oxidación heterogénea de Fenton de 2,4-DCP y la dechloración reductiva de 2,4-DCP. La eficiencia de dechloración del 2,4-DCP usando nZVI, n-Ni/Fe, n-Fe/Pd y  $Fe^{2+}$  fue 6.48, 6.80, 15.95 y 5.02 %, mientras que la eficiencia de oxidación de Fenton fue 57.87, 34.23, 27.94 y 19.61 % después de 180 minutos, respectivamente. La concentración utilizada de la solución del 2,4-DCP fue de 100 ppm a pH 3 con una concentración de  $H_2O_2$  de 10 mM a 303 K y 250 rpm.

Li et al (2015), usaron varios materiales de Fe, como  $Fe^{2+}$ , nZVI y n- $Fe_3O_4$  como catalizadores heterogéneos, donde las eliminaciones de 2,4-DCP por  $Fe^{2+}$ , nZVI y n- $Fe_3O_4$  fueron 11.9, 9.0 y 5.5 %, mientras que la degradación de 2,4-DCP en presencia de persulfato aumentó a 34.4, 37.8 y 5.8 %, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo con una solución de 2,4-DCP de 30 ppm, con una temperatura de 298 K y 250 rpm en 180 minutos de reacción. Además, midieron el efecto de la temperatura sobre la degradación del 2,4-DCP utilizando nZVI/persulfato, realizaron experimentos a 303, 313 y 323 K, donde la degradación de 2,4-DCP aumentaba a medida que aumentaba la temperatura, alcanzando una eficiencia de degradación del 98% a 323 K.

Barik et al (2017), investigaron la aplicación de ultrasonidos y ozono operados individualmente y en combinación con catalizadores (ZnO y CuO), para establecer los posibles efectos sinérgicos para la degradación del 2,4-DCP. Utilizando solo ultrasonido obtuvieron una degradación máxima de 28.85 % bajo condiciones optimizadas de concentración inicial de 20 ppm de 2,4-DCP, pH de 5 y temperatura de 34 °C. La degradación máxima obtenida con un caudal de ozono de 400 mg/h fue de 81 % a las mismas condiciones de pH y temperatura. Utilizando ultrasonido con ozono (400 mg/h), concentración del 2,4-DCP de 20 ppm, pH de 7 y temperatura de  $30 \pm 2$  °C obtuvieron una degradación de 93.42 %. Con el enfoque combinado de ultrasonido, ozono (400 mg/h), catalizador ZnO (0.1 g/L), pH de 7, temperatura de  $30 \pm 2$  °C y con una concentración de 20 ppm del 2,4-DCP obtuvieron una

degradación de 95.66 %. Por último, con el sistema de ultrasonido, ozono (400 mg/h), catalizador CuO (0.08 g/L), pH de 7, temperatura de  $30 \pm 2$  °C y con una concentración de 20 ppm del 2,4-DCP obtuvieron una degradación de 97.03%.

Kurian et al (2017), investigaron la degradación de 2,4-DCP por OCVH con nanocatalizadores de  $Ce_xFe_{1-x}O_2$  (x: 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1). El  $Ce_{0.75}Fe_{0.25}O_2$  fue el catalizador seleccionado para el estudio. Probaron diferentes temperaturas para la reacción de OVCH (35, 40, 50, 60 y 75 °C), la eliminación máxima (cerca del 100 % de degradación) de 2,4-DCP se observó a 50 °C con una concentración de 1250 ppm de 2,4-DCP, una tasa de alimentación de 8 mL/min de oxidante (aire que contenía 21 % de  $O_2$  y 79 % de  $N_2$ ) y 250 mg de catalizador en un reactor de lecho fijo de flujo descendente. Además, obtuvieron 55.1 % de COT y un 79.8 % de eliminación de DQO, que indican la presencia de intermedios persistentes.

Zhou et al (2018), sintetizaron nanopartículas magnéticas de  $FeCO_2O_4$ , la cual utilizaron como un catalizador en la degradación de 2,4-DCP por peroximonosulfato (PMS) en solución acuosa. Estudiaron el rendimiento del catalizador mediante la activación de las nanopartículas de  $FeCO_2O_4$  por PMS para degradar el 2,4-DCP. El pH se ajustó con una solución tampón de fosfato 1/15 M. No observaron degradación del 2,4-DCP (menos de 1 % de degradación) con solo  $FeCO_2O_4$  dentro de los 90 minutos de reacción, lo que indicó que el efecto de la adsorción por  $FeCO_2O_4$  puede ignorarse. Además, en el sistema con solo PMS no lograron una degradación significativa (22.1 % de degradación del 2,4-DCP) en el mismo tiempo de reacción. Sin embargo, el sistema  $FeCO_2O_4$ /PMS pudo degradar rápidamente el 2,4-DCP obteniendo un 95.8 % de degradación con 0.06 g/L de catalizador  $FeCO_2O_4$ , 4 mM de PMS, pH neutro y con una concentración de 2,4-DCP de 100 ppm. Logrando una eliminación de carbón orgánico total de 44.7%.

Gan et al (2018), usaron nanopartículas a base de hierro sintetizadas por extracto de hoja *Euphorbia cochinchensis* para eliminar el 2,4-DCP, investigaron el posible mecanismo para eliminar la adsorción y la oxidación heterogénea tipo Fenton. Realizaron experimentos con 50 ppm de concentración del 2,4-DCP, 1 g/L de catalizador (nanopartículas de Fe), 10 mM de  $H_2O_2$  a 313 K durante 120 minutos,

obteniendo 78.4 % de degradación. La mayor eficiencia de eliminación del 2,4-DCP puede obtenerse solo a valores de bajos de pH (por ejemplo, pH de 3). Sin embargo, en este estudio obtuvieron la misma eficacia de eliminación con un pH casi neutro (pH de 6.26).

Shahrnoy et al (2018), sintetizaron nuevos cristales iónicos basados en polioxometalato  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3\text{DMF}$  (IC-Fe), (phen= 1,10-fenantrolina, DMF= N,N-dimetilformamida y sus nanopartículas (IC-Fe-NP) a través del autoensamblaje de los iones constituyentes y la reacción ecoquímica, respectivamente. Los experimentos de fotodegradación del 2,4-DCP se llevaron a cabo con las siguientes condiciones: concentración de 10 ppm del 2,4-DCP, pH de 6 y temperatura ambiente en 60 minutos de reacción. Sus resultados indican que el tamaño de partícula reducido debido al método ecoquímico causa un aumento considerable en la actividad fotocatalítica de IC-Fe. Logrando una eficacia máxima de degradación de aproximadamente 99 % con un tamaño de partícula de aproximadamente 35 nm.

Abazari et al (2018), sintetizaron con iluminación por ultrasonidos a presión atmosférica, ajustando el pH a 7 con trietilamina (TEA) y a temperatura ambiente un metal orgánico nanométrico de Zn (II),  $[\text{Zn}(\text{ATA})(\text{BDP})]_{\infty}$  (ATA= ácido 2-aminotereftálico), (BPD= 1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno), con forma de nanoplacas y canales 3D. Obtuvieron dos muestras una que sintetizaron utilizando la técnica sonoquímica sin nucleación rápida y la otra con nucleación rápida por TEA con un tiempo de sonicación de 120 minutos. En el caso donde se evaluaron las muestras sin nucleación rápida obtuvieron una eficacia de degradación del 68 %, de una solución acuosa con 6 ppm de 2,4-DCP en 90 minutos de reacción, para el caso de las muestras sintetizadas por nucleación rápida obtuvieron una degradación del 91 % con las mismas condiciones de reacción, ellos atribuyeron la mejor actividad a la mayor área superficial que presentó la muestra sintetizada por TEA.

Fu et al (2018), sintetizaron compuestos de paladio/nitruro de titanio (Pd/TiN) y Pd/carbón (Pd/C) para mejorar la hidrodechloración electrocatalítica (HDEC) de 2,4-

DCP en agua, la HDEC se llevó a cabo con una concentración de 50 ppm de 2,4-DCP a una temperatura constante de 25 °C. El TiN fue inerte, la concentración de 2,4-DCP mostró poco cambio después de la electrólisis de 360 minutos, el Pd/C y Pd/TiN fueron activos; sin embargo, Pd/TiN funcionó mejor alcanzando una degradación de 40.27 % y el Pd/C alcanzó 6.73 % de degradación. El rendimiento superior de Pd/TiN surge del efecto de promoción de TiN, debido a las fuertes interacciones metal-soporte que modifican la estructura electrónica de Pd.

Hama et al (2018), compararon procesos de ozonización y oxidación avanzada basados en fotocatalisis y plasma no térmico generado en una descarga de barrera dieléctrica (DBD) en diferentes atmósferas de gas para la degradación y mineralización del 2,4-DCP en soluciones acuosas, usando un reactor de película descendente plana. En todos los experimentos se utilizó un volumen de 0.5 L de solución de 2,4-DCP de 100 ppm. Después de 90 minutos de reacción de oxidación fotocatalítica solo se degradó el 73 % con un 12 % de COT. Por ozonización en oscuridad el 2,4-DCP se degradó por completo en 20 minutos, sin embargo, hubo una eliminación nula de COT. La combinación de ozonización con la fotocatalisis no mostró efecto sinérgico significativo en la degradación de 2,4-DCP. Descubrieron que la ozonización directa es un proceso efectivo para la descomposición de 2,4-DCP, sin embargo, obtuvo baja mineralización. La mineralización mejoró mucho en la ozonización combinada con fotocatalisis. Y una eliminación casi completa de COT en 60 minutos de reacción.

### 2.2. Justificación

Es de gran importancia lograr la desintoxicación de las aguas residuales que descargan en los mantos acuíferos, ya que en la gran mayoría de los casos contienen compuestos orgánicos como fenoles y sus derivados clorados, siendo estos muy peligrosos para la humanidad ya que son compuestos carcinógenos y mutágenos.

Los compuestos fenólicos y sus derivados clorados se encuentran presentes en las corrientes de los efluentes de las industrias, en las que destacan las industrias petroquímicas, petroleras y un gran número de industrias dedicadas a la fabricación

## Capítulo II. Antecedentes y Objetivos

de productos químicos como, resinas fenólicas, herbicidas, pesticidas, disolventes, pinturas, plásticos y otros productos químicos.

El 2,4-DCP es un herbicida y precursor de la fabricación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), herbicida ampliamente usado, y también es el principal producto de transformación del 2,4-D causado por fotocatalisis solar y también tiene actividades microbianas en el suelo o en el agua natural. El 2,4-DCP es un subproducto de la desinfección del agua y se produce durante la incineración de residuos municipales (Chaliha et al, 2008).

Los compuestos fenólicos clorados tóxicos y bioresistentes en sistemas acuosos necesitan ser degradados a especies inofensivas, y como se mencionó anteriormente la oxidación biológica presenta inconvenientes y desventajas, también los procesos químicos no son convenientes para degradar estos compuestos, pues son aditivos, requieren de mayor inversión y generan el problema de gran cantidad de sólidos disueltos en el efluente.

Por lo que la OCVH es el proceso que se ve favorecido para la oxidación de los clorofenoles, en este caso en particular se utiliza la molécula 2,4-DCP. Se busca también en este trabajo la degradación de la molécula sin la formación de subproductos ambientales no deseados y que pueden ser más tóxicos que la misma molécula a degradar.

En este estudio se eligió al Pt un metal de transición, para evitar el envenenamiento del catalizador o la lixiviación que se puede generar en el caso de los óxidos metálicos, y así evitar procesos posteriores para activar nuevamente el catalizador y reducir costo.

Según la revisión bibliográfica realizada se ha visto que mediante la adición de  $\text{CeO}_2$  se ha conseguido mejorar la resistencia química y a la corrosión, para generar alta porosidad al soporte.

### **2.3. Hipótesis**

En los soportes de  $\text{TiO}_2$  la incorporación de  $\text{CeO}_2$ , incrementará la capacidad de almacenamiento de oxígeno y provocará cambios en la acidez y, al agregar Pt los estados de oxidación de este metal favorecerán la degradación del 2,4-DCP en fase acuosa.

### **2.4. Objetivos**

#### **2.4.1. Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar catalizadores de Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  y evaluar su actividad y selectividad en la oxidación catalítica vía húmeda del 2,4-diclorofenol.

#### **2.4.2. Objetivos específicos**

- ✓ Sintetizar soportes de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  por el método sol-gel.
- ✓ Preparar catalizadores de Pt al 1 y 2% en peso por el método de impregnación.
- ✓ Caracterizar los materiales sintetizados por técnicas de: Fisorción de  $\text{N}_2$ , Difracción de rayos X (DRXs), Espectrometría de infrarrojo (FTIR-piridina), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- ✓ Evaluar la oxidación en fase líquida del 2,4-diclorofenol empleando los catalizadores sintetizados para determinar la actividad y selectividad catalíticas.

## Capítulo III. Desarrollo Experimental

La parte experimental de este trabajo consistió en la preparación de los soportes por el método sol-gel llevándolos a calcinación. Posteriormente se sintetizaron los catalizadores en donde la especie metálica fue depositada por impregnación, las muestras fueron calcinadas y reducidas con un tratamiento térmico con aire e hidrógeno. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas y llevados a la reacción de OCVH del 2,4-DCP.

### 3.1. Síntesis de los soportes $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ por el método sol-gel

El soporte de  $\text{TiO}_2$  se sintetizó por el método sol-gel, utilizando butóxido de titanio (IV) ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ , Sigma-Aldrich, 97%) , agua y alcohol (t-butanol), adicionado por goteo lento a un sistema de reflujo ajustando el pH a 7, añadiendo cinco gotas de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , J.T. Baker, 28-30 %) con agitación continua por 24 horas a temperatura constante de 70 °C. En un matraz de vidrio de tres bocas se colocó agua y el alcohol (t-butanol). En otro matraz de separación se colocó butóxido de titanio (IV) y alcohol (t-butanol). Por goteo lento se dejó caer la solución que contenía el butóxido de titanio (IV). La relación molar usada para iniciar las etapas de hidrólisis y condensación de alcóxido-agua fue de 1:16 y la relación de alcóxido-butanol fue 1:8.

El proceso para preparar los soportes de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  fue el mismo que el  $\text{TiO}_2$ , pero en éste caso, la sal nitrato de cerio hexahidratado,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99 %), fue utilizado como precursor del  $\text{CeO}_2$ , con la cantidad necesaria de sal para obtener el porcentaje de 1, 3 y 5 % en peso, la cual fue diluida con t-butanol y agua destilada. Los cálculos y las cantidades de reactivos y precursores se presentan en el **Anexo A**. Los soportes se pasaron por un proceso de evaporación de agua/alcohol utilizando un rotavapor hasta secado y fueron colocados en una estufa a 100 °C por 12 horas. Finalmente, todas las muestras se calcinaron con aire a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 4 horas. Obteniendo los materiales de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  que serán impregnados con Pt. Los materiales obtenidos se enlistan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Soportes sintetizados.

Descripción	Identificación
Dióxido de Titanio	TiO <sub>2</sub>
Dióxido de Titanio con 1% en peso de dióxido de Cerio	TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1
Dióxido de Titanio con 3% en peso de dióxido de Cerio	TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3
Dióxido de Titanio con 5% en peso de dióxido de Cerio	TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5

### 3.2. Síntesis de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> por el método de impregnación

Los catalizadores se sintetizaron por el método de impregnación del soporte con la sal precursora de Pt, Ácido cloroplatínico hexahidratado, H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt 6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99 %), con un porcentaje de Pt de 1 y 2 % en peso. Los cálculos y las cantidades de reactivos y precursores se muestran en el **Anexo B**. Se agitaron por 2 horas, se dejaron a la estufa a 120 °C. Posteriormente los sólidos fueron calcinados en atmósfera de aire y reducidos en atmósfera de hidrógeno a presión atmosférica. Los materiales obtenidos se enlistan en la **Tabla 3**. En general el método de impregnación consiste en añadir el soporte en una disolución que contiene la fase activa deseada y se elimina el disolvente por evaporación. Por último, se activa el catalizador mediante un tratamiento térmico adecuado.

**Tabla 3.** Catalizadores sintetizados.

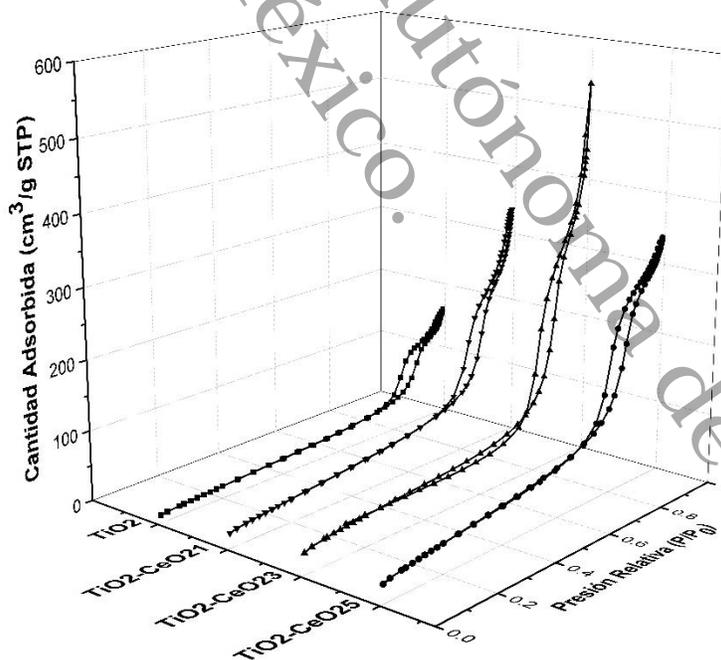
Descripción	Identificación
Pt al 1 % sobre dióxido de Titanio	Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>
Pt al 1 % sobre dióxido de Titanio con 1% en peso de dióxido de Cerio	Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1
Pt al 1 % sobre dióxido de Titanio con 3 % en peso de dióxido de Cerio	Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3
Pt al 1 % sobre dióxido de Titanio con 5 % en peso de dióxido de Cerio	Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5
Pt al 2 % sobre dióxido de Titanio	Pt(2%)/TiO <sub>2</sub>
Pt al 2 % sobre dióxido de Titanio con 1 % en peso de dióxido de Cerio	Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1
Pt al 2 % sobre dióxido de Titanio con 3 % en peso de dióxido de Cerio	Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3
Pt al 2 % sobre dióxido de Titanio con 5 % en peso de dióxido de Cerio	Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

### 4.1. Caracterización de los soportes

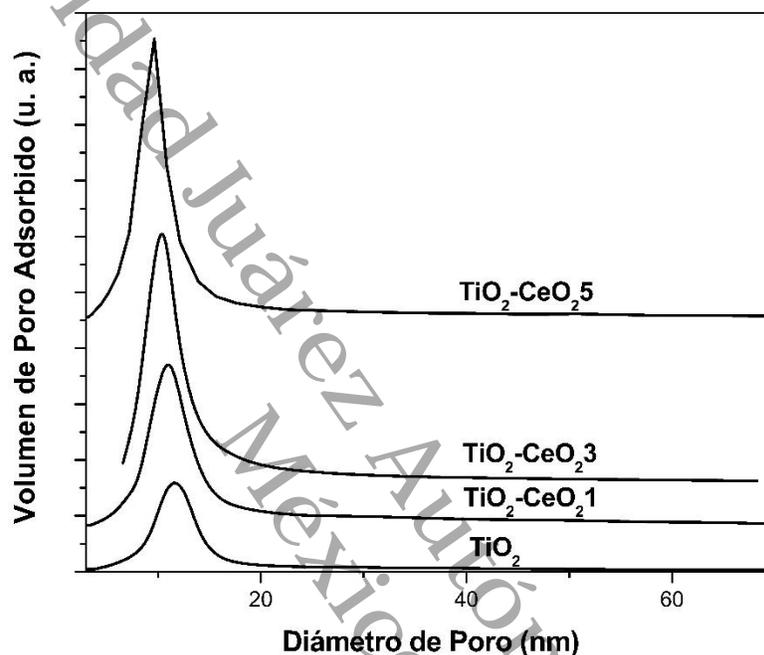
#### 4.1.1. Fisisorción de N<sub>2</sub>

En la **Figura 3**, se presentan las isothermas de adsorción-desorción para los soportes de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel. Se puede observar que para el soporte de referencia TiO<sub>2</sub> la cantidad de volumen del gas adsorbido fue de 163 cm<sup>3</sup>/g, el cual incrementó con el contenido de CeO<sub>2</sub>, el soporte que mostró mayor cantidad de volumen adsorbido fue TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3, con un valor de 537 cm<sup>3</sup>/g. Por otro lado, se puede apreciar que, para los soportes sintetizados, el tipo de isoterma es de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC con un lazo de histéresis correspondiente a materiales mesoporosos. El lazo de histéresis es H3 característico de materiales con poros en forma de placas paralelas (Jun et al., 2016).



**Figura 3.** Isothermas de adsorción-desorción de los soportes.

En la **Figura 4**, se presenta la distribución de diámetro de poro para los soportes de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , se puede observar que todos los soportes sintetizados presentan una distribución del diámetro de poro unimodal, sin embargo la adición de  $\text{CeO}_2$  aumentó el tamaño de poro de los soportes, como lo han reportado otros autores (Abdullah et al., 2015)



**Figura 4.** Distribución de diámetro de poros de los soportes.

La **Tabla 4**, muestra los resultados obtenidos de la fisisorción de  $\text{N}_2$ , como son área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro, se puede ver que el soporte de referencia el  $\text{TiO}_2$ , muestra un área superficial específica de  $63\ \text{m}^2/\text{g}$ , la cual es baja comparada con las áreas de los soportes a los cuales se le adicionó  $\text{CeO}_2$ , el soporte que presentó mayor área superficial específica fue  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\ 3$  con un área de  $151\ \text{m}^2/\text{g}$ . Este efecto del aumento del área al adicionar  $\text{CeO}_2$  al  $\text{TiO}_2$  ya ha sido reportado en la literatura (Lara-López & Jiménez-Becerril, 2017). De igual manera, el volumen de poro aumentó conforme se fue incrementado el contenido de  $\text{CeO}_2$ , esto se atribuye a que el  $\text{CeO}_2$  se puede depositar sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  disminuyendo así el diámetro de poro, observado también en las áreas

superficiales, el volumen más alto se alcanzó con el diámetro de poro más pequeño, hasta la saturación del CeO<sub>2</sub> en la superficie.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos de fisisorción de N<sub>2</sub> para los soportes.

Soporte	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (nm)
TiO <sub>2</sub>	63	0.2	11
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	118	0.5	11
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	151	0.7	10
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	150	0.5	10

#### 4.1.2. Difracción de Rayos X (DRXs)

La **Figura 5**, muestra las DRXs para los soportes de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Para determinar las fases cristalinas se utilizaron las tarjetas JCPDS como referencia, 21-1272 y 23-1048, las cuales corresponden al TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> respectivamente, en los patrones de difracción correspondientes a los soportes sintetizados no se observaron las fases cristalinas del CeO<sub>2</sub>, esto puede ser atribuido a que se encuentran en tamaños pequeños, en escala de nanocristales, de acuerdo a lo reportado en la literatura (Nair et al., 2016). Los picos característicos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> están presentes en el ángulo 2θ: 25.4°, 37.8°, 48.5°, 54.0°, 55.3°, 62.5° y 68.9°. En los soportes se identificaron los picos característicos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, en el soporte de referencia el TiO<sub>2</sub> se aprecian los picos bien definidos, y para los soportes con contenido de CeO<sub>2</sub> los picos disminuyen su intensidad conforme se fue incrementando el porcentaje en peso del CeO<sub>2</sub> en el TiO<sub>2</sub>.

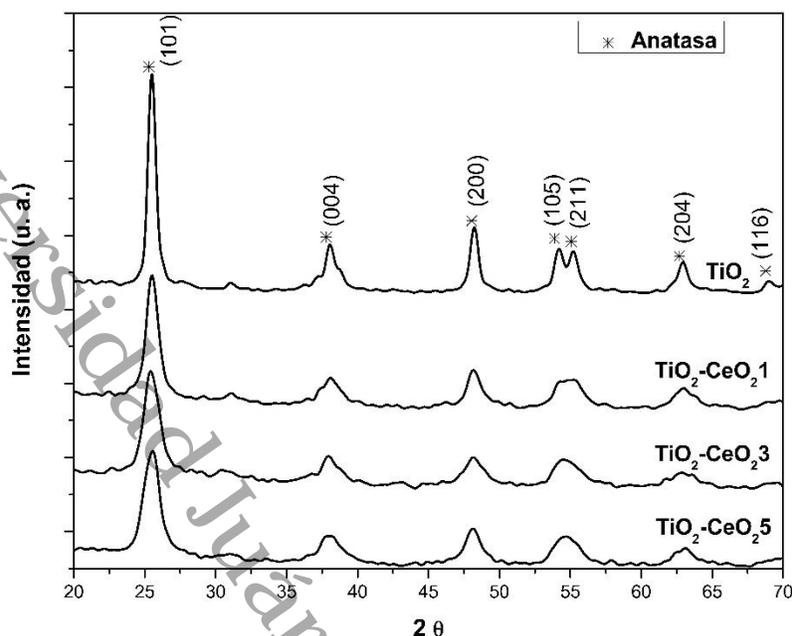


Figura 5. DRXs de los soportes.

Utilizando la **Ecuación (3)**, que se describe en el **Anexo C**, se obtuvieron los tamaños de cristalito promedio (anatasa) para los soportes sintetizados, de la cual se puede ver que a menor anchura del pico más grande es el tamaño de cristalito.

En la **Tabla 5**, se encuentran reportados los tamaños de cristalito promedio, de acuerdo con lo observado en la **Figura 5**, el aumento del contenido del  $\text{CeO}_2$  disminuyó las intensidades de los picos haciéndolos más anchos, lo que conlleva a una disminución en los tamaños de cristalitas, cabe señalar aquí que el radio iónico de  $\text{Ce}^{3+}$  (0.103 nm) y  $\text{Ce}^{4+}$  (0.101 nm) es mucho mayor que el de  $\text{Ti}^{4+}$  (0.065 nm), por lo que fue difícil sustituir el Ce por Ti de la red cristalina. Por lo tanto, la disminución en el tamaño del cristal podría atribuirse a la presencia de un enlace Ce-O-Ti en la superficie de los soportes, lo que inhibe el crecimiento de los granos cristalinos (Hao et al., 2015). El soporte  $\text{TiO}_2$  mostró el mayor tamaño de cristalito promedio de 12 nm y el soporte  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2 5$  fue el que mostró el tamaño de cristalito menor de 6 nm.

La adición de  $\text{CeO}_2$  disminuyó el tamaño de los cristales del  $\text{TiO}_2$  como se puede observar en los patrones de difracción de rayos X, lo cual tiene relación con los datos de las áreas superficiales específicas, por lo que se puede decir que el  $\text{CeO}_2$

actúa como un inhibidor de la cristalización de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (Salazar et al., 2018).

Este fenómeno puede explicar la disminución de las intensidades de los picos en la estructura cristalina de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , la pérdida de cristalinidad de los materiales y el incremento de las áreas superficiales específicas, con el aumento del contenido de  $\text{CeO}_2$

**Tabla 5.** Tamaño de cristalito de los soportes.

Soporte	Tamaño de cristalito promedio (nm)
$\text{TiO}_2$	12
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_21$	9
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_23$	7
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_25$	6

#### 4.2. Evaluación catalítica de los soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

Se evaluaron los soportes  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_23$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_25$  en la reacción de OCVH, estos soportes fueron los que obtuvieron mayor área superficial específica en la fisisorción de  $\text{N}_2$  con  $151 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente y los menores tamaños de cristalito promedio 7 nm y 6 nm, respectivamente.

Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las reacciones de OCVH son las mencionadas en el **Anexo D**.

En la **Figura 6**, se observa el comportamiento de los soportes evaluados en la reacción de OCVH del 2,4-DCP, en 150 minutos se alcanzó el máximo de degradación.

En la **Tabla 6**, se presentan los porcentajes de degradación obtenidos con los soportes evaluados en la reacción de OCVH, los cuales alcanzaron una degradación del 50%.

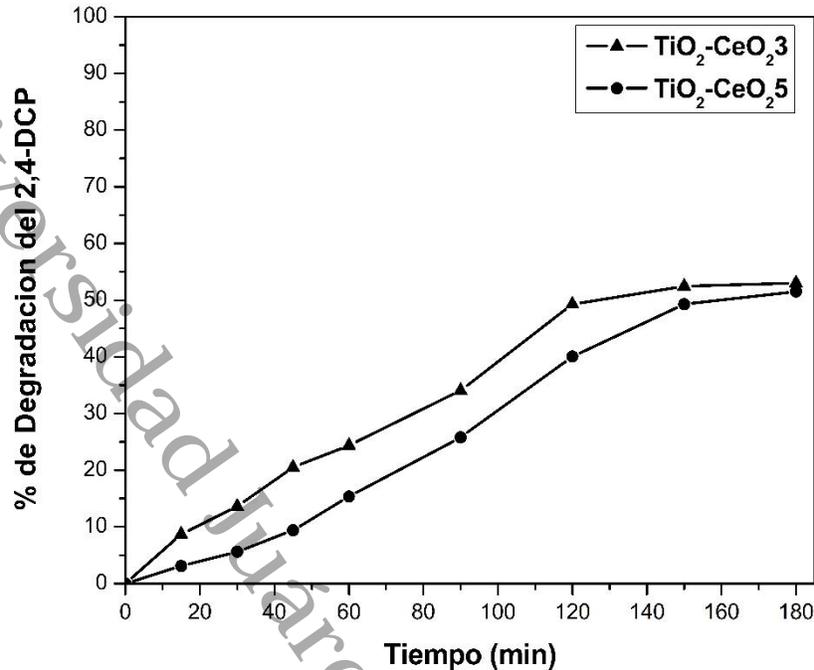


Figura 6. Reacción de OCVH de los soportes.

Tabla 6. Resultados de la reacción OCVH de los soportes.

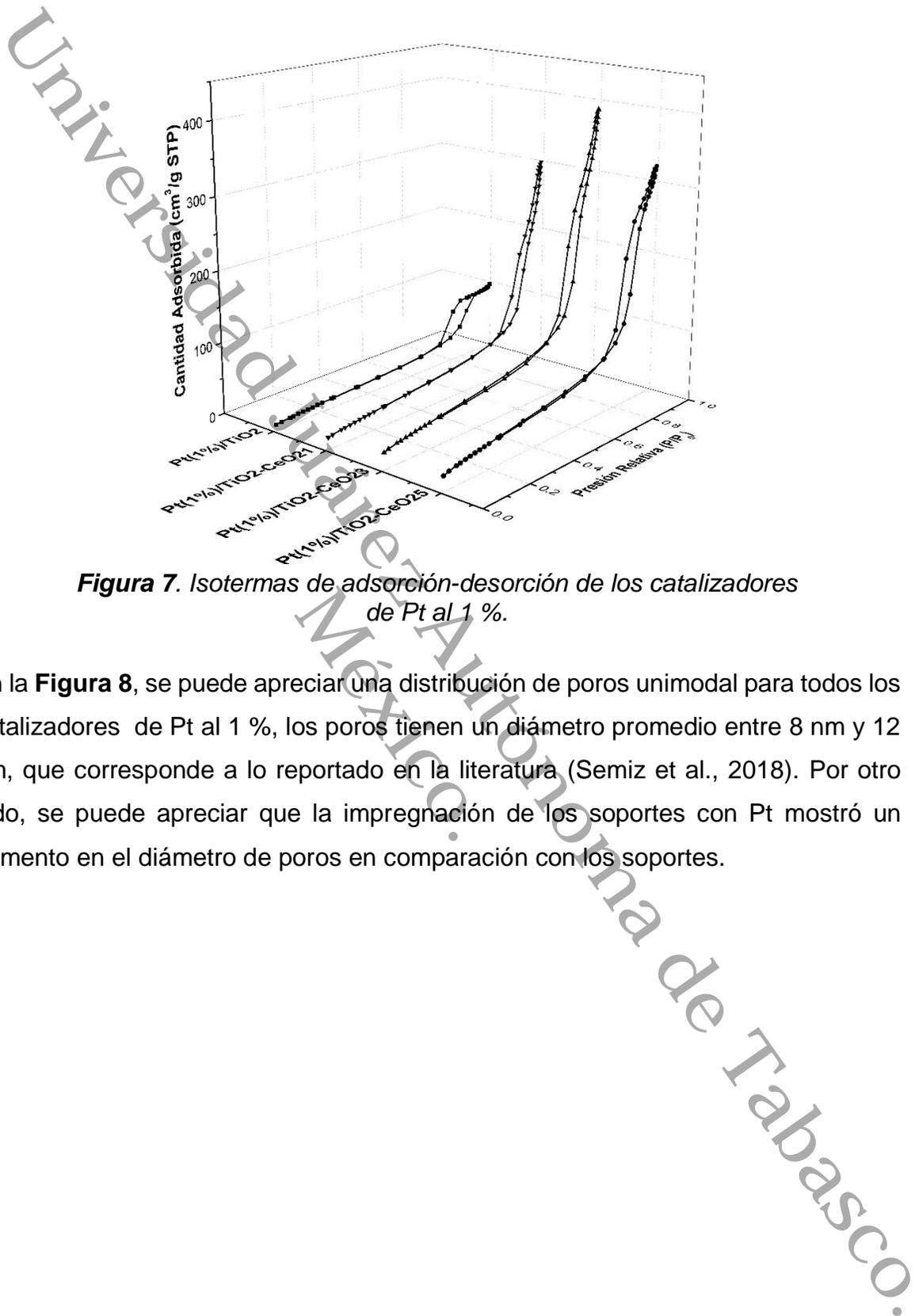
Soporte	% de degradación del 2,4-DCP
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	53
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	51

### 4.3. Caracterización de los catalizadores de Pt al 1 %

#### 4.3.1. Fisisorción de N<sub>2</sub>

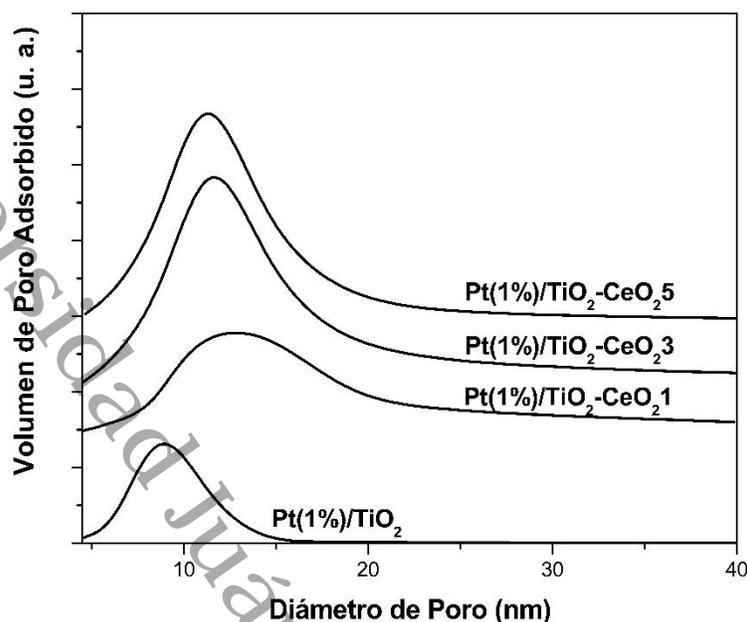
En la **Figura 7**, se observa que las isotermas de adsorción-desorción de todos los catalizadores de Pt al 1 % son del tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Sola et al., 2018), correspondiente a materiales mesoporosos, con lazo de histéresis H3, propio de materiales con poros en forma de placas paralelas (Wei et al., 2018).

El catalizador de referencia Pt(1%)/TiO<sub>2</sub> obtuvo un volumen de 98 cm<sup>3</sup>/g y para el catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3 el volumen fue 388 cm<sup>3</sup>/g.



**Figura 7.** Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Pt al 1 %.

En la **Figura 8**, se puede apreciar una distribución de poros unimodal para todos los catalizadores de Pt al 1 %, los poros tienen un diámetro promedio entre 8 nm y 12 nm, que corresponde a lo reportado en la literatura (Semiz et al., 2018). Por otro lado, se puede apreciar que la impregnación de los soportes con Pt mostró un aumento en el diámetro de poros en comparación con los soportes.



**Figura 8.** Distribución de diámetro de poros de los catalizadores de Pt al 1 %.

En la **Tabla 7**, se muestran los resultados de las áreas superficiales específicas, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores de Pt al 1% obtenidos a partir de la fisisorción de N<sub>2</sub>. El catalizador de referencia Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>, es el que presentó el área superficial específica más baja, en comparación con los catalizadores que contienen CeO<sub>2</sub>. Por otro lado, las áreas de los catalizadores Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> son más bajas que la de los soportes, esto es debido a que el Pt se depositó sobre los poros reduciendo el área superficial específica (Caballero et al., 2018).

**Tabla 7.** Resultados obtenidos de la fisisorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores de Pt al 1 %.

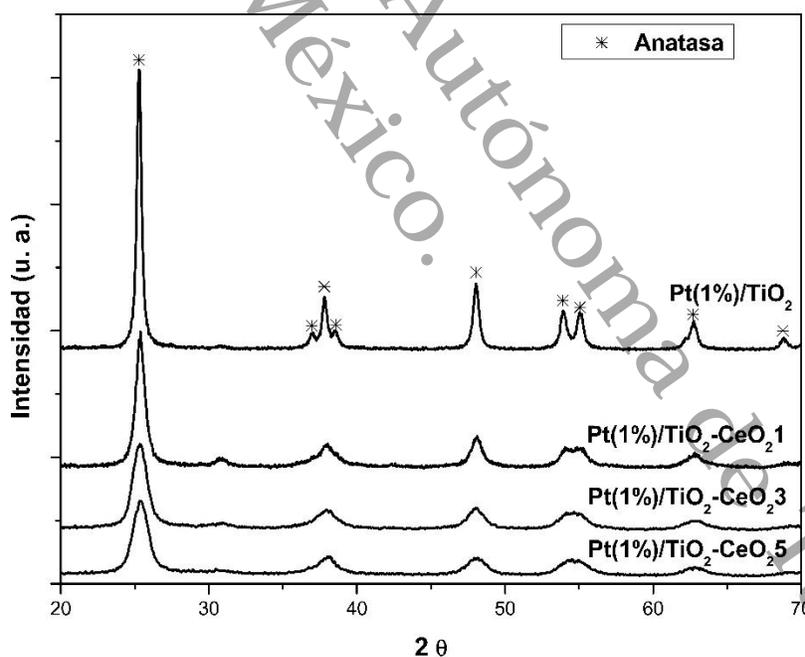
Catalizador	Área superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (nm)
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>	47	0.1	9
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	92	0.4	13
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	130	0.6	12
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	126	0.5	11

### 4.3.2. Difracción de Rayos X (DRXs)

Para identificar las fases cristalinas de los catalizadores se utilizaron las tarjetas JCPDS 21-1272, 04-0593 y 04-0802, que corresponden al  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y Pt, respectivamente.

En la **Figura 9**, se observan las DRXs de los catalizadores de Pt al 1%, se puede ver que predomina la fase anatasa, lo cual se atribuye a la síntesis y al tratamiento térmico dado a los catalizadores y esto es acorde al trabajo realizado por Haider J. (Haider et al., 2017). Diversos estudios indican que la anatasa es la fase activa del  $\text{TiO}_2$  que ha mostrado mayor actividad en las reacciones de degradación de OCVH (Yang et al., 2008; Gregor et al., 2018). Los picos del  $\text{CeO}_2$  no son observados.

De igual manera, no se presentaron los picos característicos del Pt, probablemente porque el porcentaje en peso del Pt es muy baja (1 % en peso) y no puede ser detectado por el equipo (Go et al., 2005).



**Figura 9.** DRXs de los catalizadores de Pt al 1 %.

En la **Tabla 8**, se presentan los valores obtenidos para el tamaño de cristalito promedio de los catalizadores de Pt al 1%, calculados con la **Ecuación (3)**, de las DRXs se puede ver que a menor intensidad y mayor anchura de los picos el tamaño

de cristalito promedio va disminuyendo, la adición de CeO<sub>2</sub> disminuye el tamaño de cristalito del TiO<sub>2</sub>.

El catalizador de referencia Pt(1%)/TiO<sub>2</sub> obtuvo un tamaño de cristalito promedio de 22 nm y el catalizador de menor tamaño de cristalito promedio fue Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 con 7 nm. Estos datos tienen relación con las áreas superficiales específicas mostradas para los soportes, donde al ir adicionando CeO<sub>2</sub> va aumentando el área superficial específica de los catalizadores. Además, se observa también un incremento en el tamaño de cristalito en comparación con los soportes de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, esto se puede explicar por la fuerte interacción metal-soporte (Zhang et al., 2018).

**Tabla 8.** Tamaño de cristalito de los catalizadores de Pt al 1 %.

Catalizador	Tamaño de cristalito promedio (nm)
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>	22
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	12
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	8
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	7

#### 4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

De la **Figura 10** a la **Figura 17** se presentan las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores de Pt al 1 % y los análisis de Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).

En los mapeos elementales realizados a los catalizadores de Pt al 1 % se pueden observar una buena dispersión del Pt en los soportes y en los análisis por EDS se puede ver que en todos los catalizadores se encontró un porcentaje másico del Pt de aproximadamente 1 %.

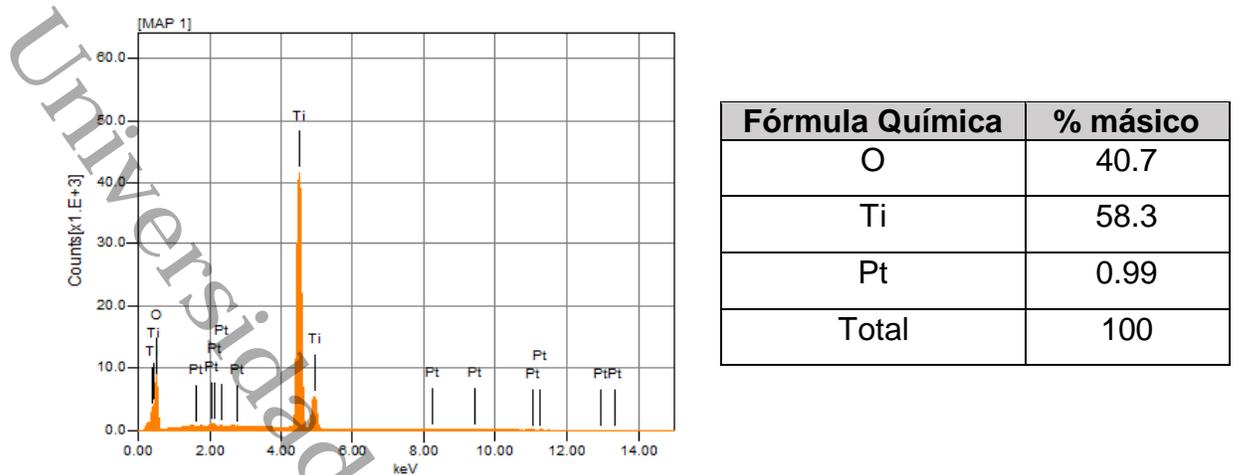


Figura 10. Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>.

De la **Figura 11**, se puede ver una buena dispersión de las especies de Ti y O; de igual manera se no se observaron aglomeraciones del Pt, por lo que en las DRXs no se lograron apreciar sus señales características.

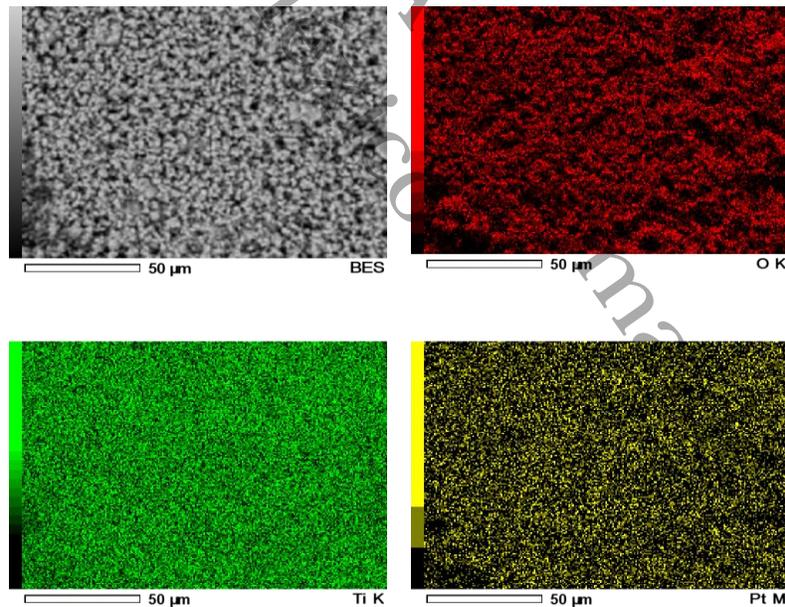


Figura 11. Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>.

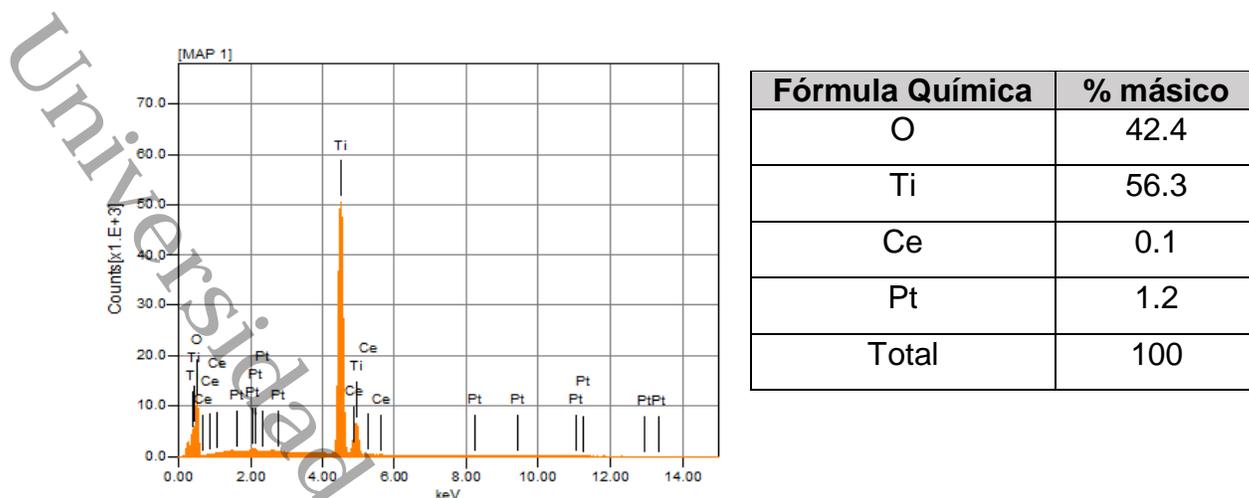


Figura 12. Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>1.

En la Figura 13, se puede apreciar que al adicionar el CeO<sub>2</sub> hubo una mayor concentración de especies de O, lo cual se puede confirmar con el análisis EDS, que favorece la dispersión del Pt en el soporte.

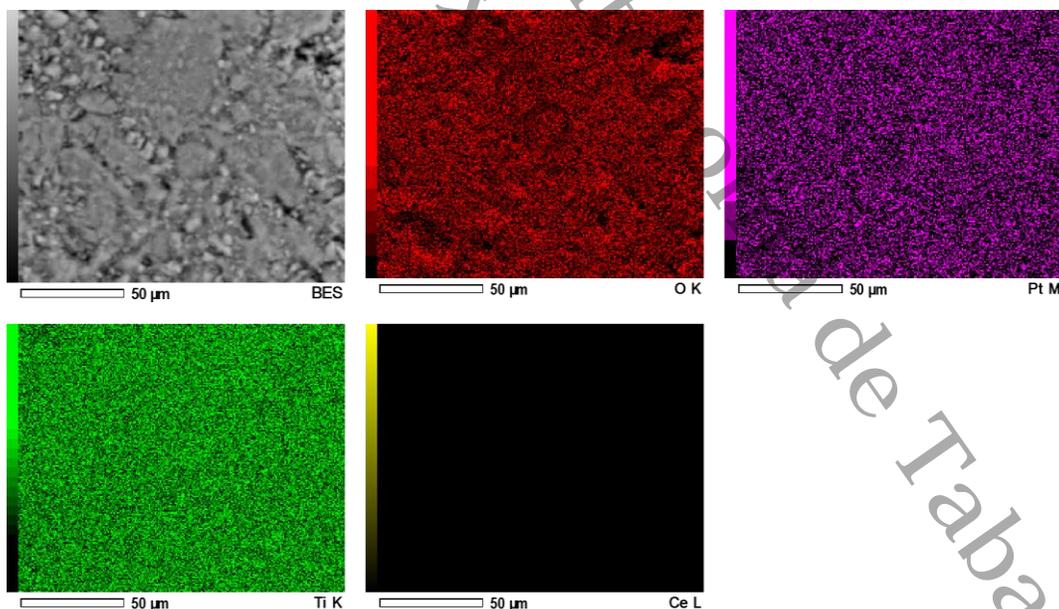


Figura 13. Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>1.

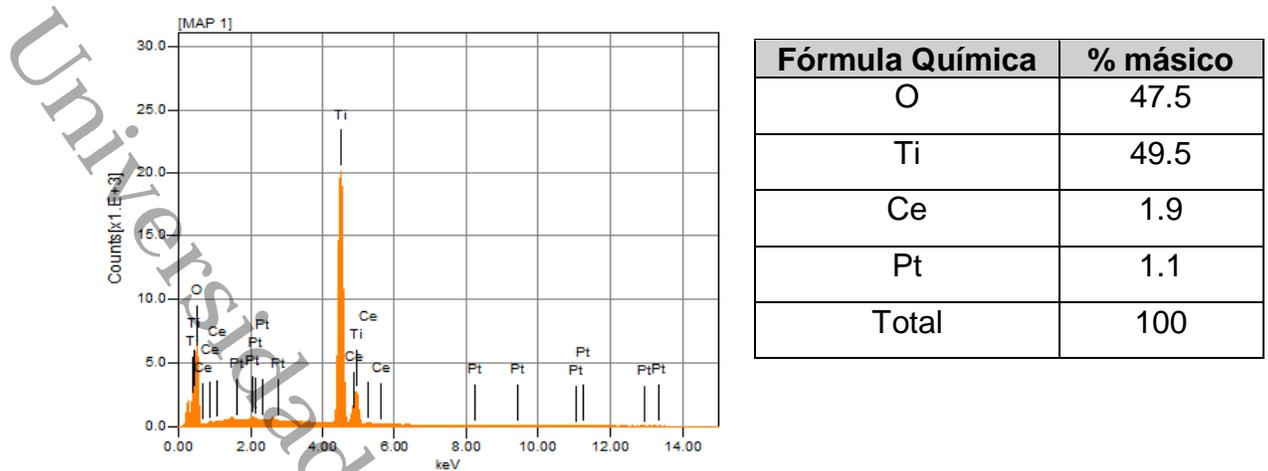


Figura 14. Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.3.

En la Figura 15, también fue observado el efecto del incremento de la concentración de CeO<sub>2</sub>: hubo un aumento en las especies de O y favoreció la dispersión del Pt en el soporte.

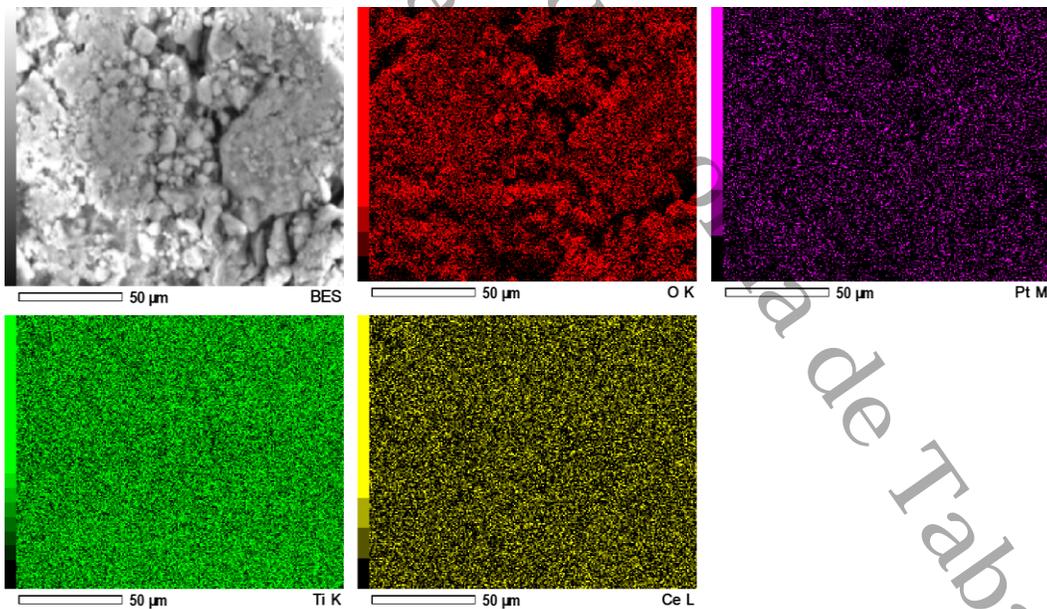


Figura 15. Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.3.

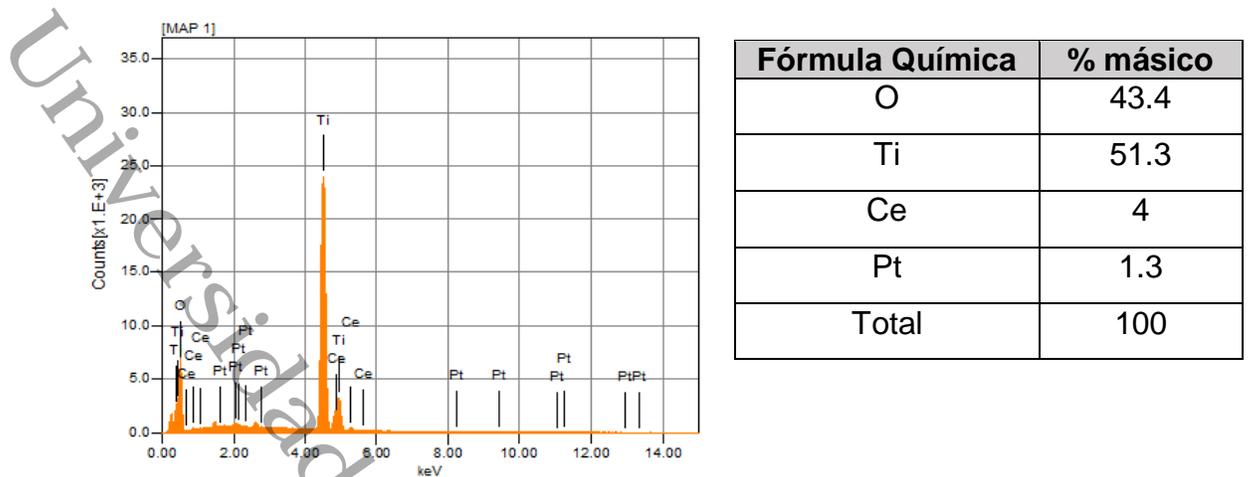


Figura 16. Análisis por EDS del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>.

Al igual que en las micrografías anteriores, en la **Figura 17**, se continuó observando el efecto del incremento de la concentración de CeO<sub>2</sub>.

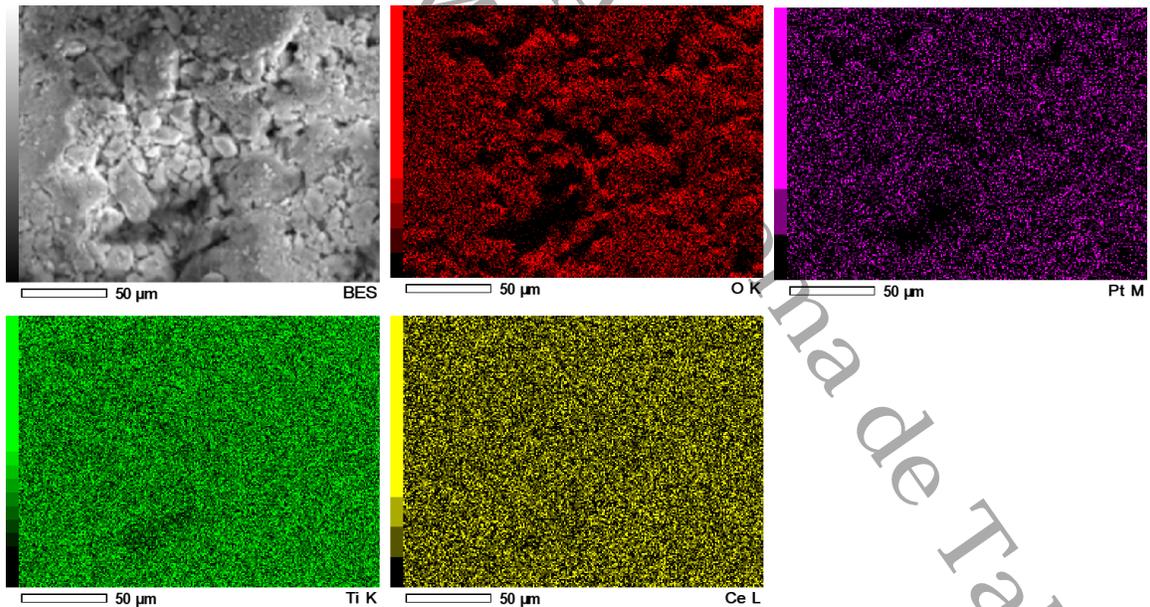
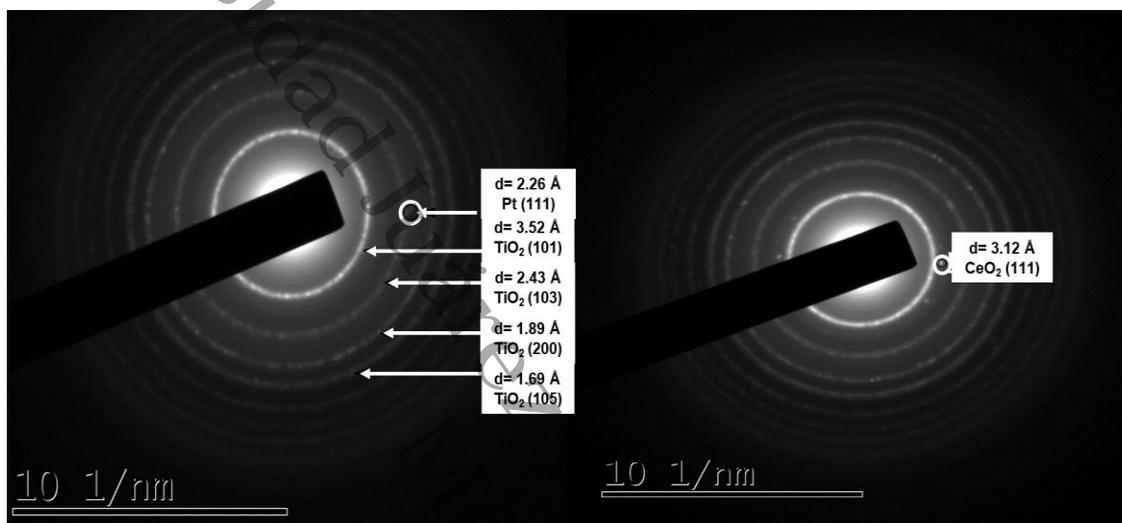


Figura 17. Mapeo elemental del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>.

#### 4.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

En la **Figura 18**, se presenta la difracción de área seleccionada del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3, donde se pueden ver los planos y las distancias interplanares del Pt (d=2.26 Å en el plano (111)), del TiO<sub>2</sub> (d=3.52 Å en el plano (101), que se puede ver en las DRXs de los soportes y catalizadores) y CeO<sub>2</sub> (d=3.12 en el plano (111)).



**Figura 18.** Difracción de área selecta del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3.

En la **Figura 19**, se observa la imagen obtenida por HR-TEM del catalizador de Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5, la micrografía muestra que el tamaño promedio de partícula metálica es de 1.28 nm. Se pueden reconocer las partículas de Pt por su contraste más brillante en las imágenes obtenidas por campo oscuro, que se debe a la elevada masa atómica del Pt (Pizzutilo et al., 2017).

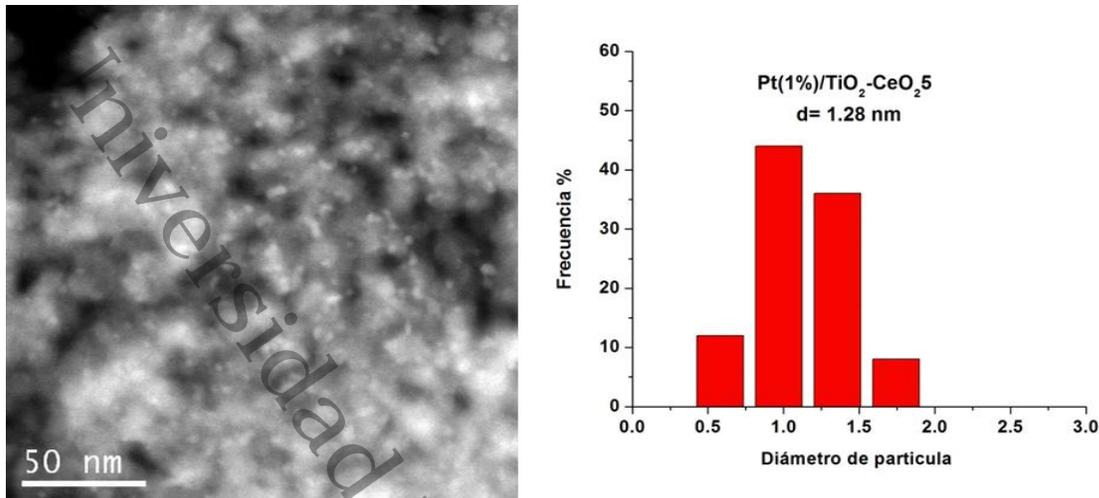


Figura 19. Diámetro promedio de partícula del catalizador Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>.

#### 4.3.5. Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Por Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) se obtiene la carga metálica en los catalizadores de Pt, ya que el análisis EDS es una técnica semicuantitativa.

En la **Tabla 9**, se presentan los resultados del análisis ICP-OES, donde se puede ver que el valor real de la carga del Pt es alrededor del 1 % en peso, que es un valor cercano al contenido teórico del metal. Y se comprueba que el método de impregnación se llevó a cabo de manera eficiente.

Tabla 9. Resultado del análisis ICP-OES de los catalizadores de Pt al 1 %.

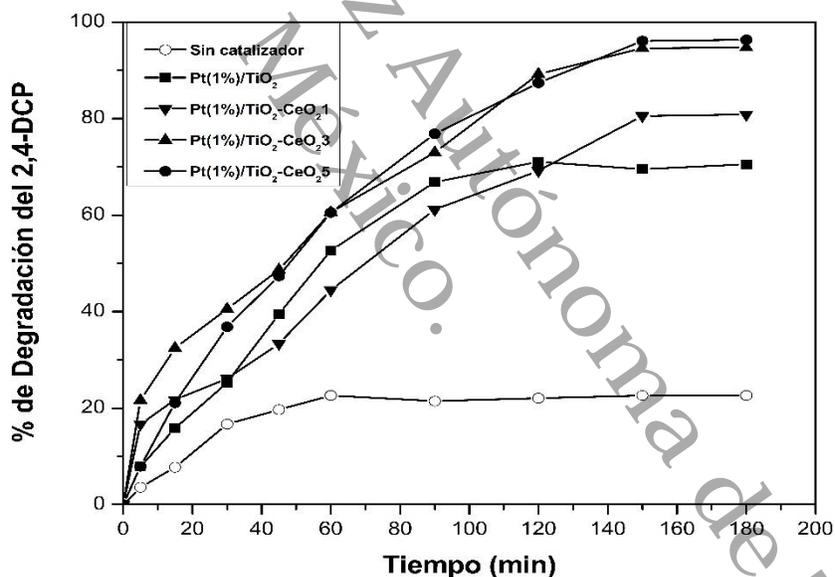
Catalizador	Contenido de Pt (% en peso)
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>	0.98
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2.1</sub>	1.02
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2.3</sub>	1.05
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2.5</sub>	0.99

#### 4.4. Evaluación catalítica de los catalizadores de Pt al 1 %

##### 4.4.1. Reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 1 %

Las reacciones de OCVH del 2,4-DCP se llevaron a cabo con las mismas condiciones con las que se evaluaron los soportes.

Los resultados de la reacción de OCVH del 2,4-DCP con la serie de catalizadores de Pt al 1 %, se muestran en la **Figura 20**, estos catalizadores tuvieron un efecto que se pudo observar a los 150 minutos de reacción, tiempo en el que los catalizadores alcanzaron un máximo de degradación del 2,4-DCP. Por otro lado, se pudo observar que los catalizadores que presentaron mayor degradación del 2,4-DCP fueron los siguientes catalizadores Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3 y Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5, ya que con esos porcentajes de CeO<sub>2</sub> se obtuvo mejores áreas superficiales y menores tamaños de cristalito.



**Figura 20.** Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 1 %.

En la **Tabla 10**, se muestran los resultados de las degradaciones de los catalizadores evaluados en la reacción de OCVH en 150 minutos de reacción.

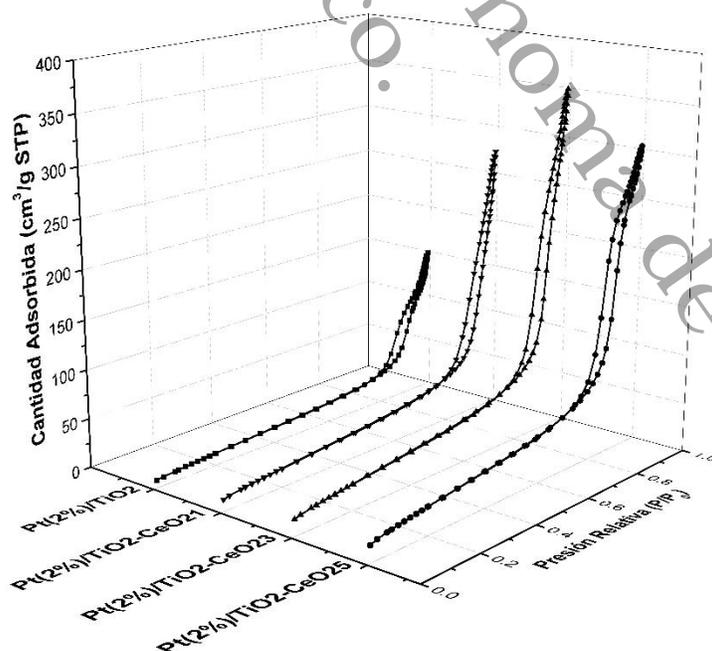
**Tabla 10.** Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 1 %.

Catalizador	% de Degradación del 2,4-DCP
Sin Catalizador	23
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub>	71
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	81
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	94
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	96

#### 4.5. Caracterización de los catalizadores de Pt al 2 %

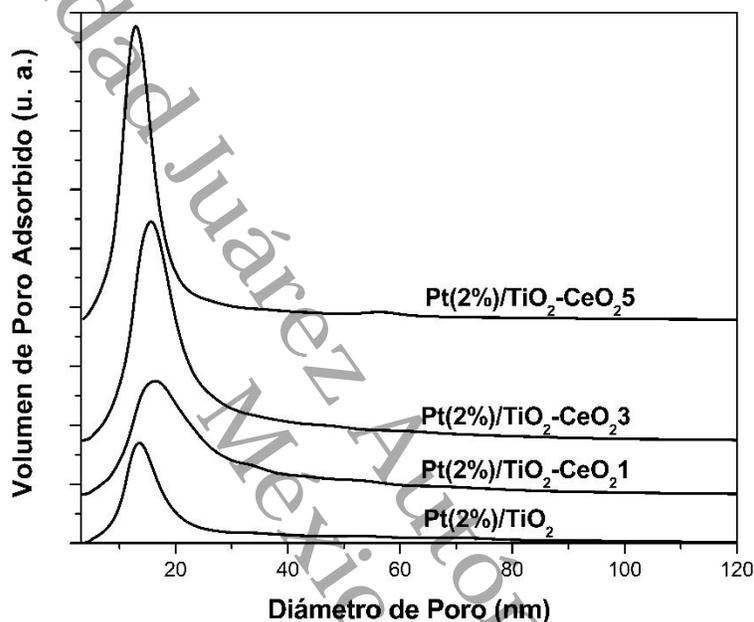
##### 4.5.1. Fisisorción de N<sub>2</sub>

En la **Figura 21**, se muestran las isotermas de adsorción-desorción obtenidas del análisis de Fisisorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores de Pt al 2%, se pudo observar que se las isotermas son del tipo IV, que corresponde a materiales mesoporosos, un lazo de histéresis H3, característico de poros en formas de placas paralelas. El tipo de isotermas y el lazo de histéresis se mantuvo desde los soportes y los catalizadores de Pt al 1 %.



**Figura 21.** Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Pt al 2 %.

En la **Figura 22**, se presenta la distribución del diámetro de poros de los catalizadores de Pt al 2 %, se pudo observar que los catalizadores tuvieron una distribución de diámetro de poros unimodal. Los catalizadores de Pt al 2 % obtuvieron diámetros de poros más grandes, en comparación con los soportes y los catalizadores de Pt al 1 %. El catalizador que obtuvo el mayor diámetro de poro fue Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>1 con 16 nm.



**Figura 22.** Distribución de diámetro de poros de los catalizadores de Pt al 2 %.

En la **Tabla 11**, se muestran los resultados obtenidos de fisisorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores de Pt al 2 %, donde el catalizador de referencia Pt(2%)/TiO<sub>2</sub> tiene un área superficial específica de 42 m<sup>2</sup>/g y el catalizador con mayor área superficial específica fue Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 con 102 m<sup>2</sup>/g, debido a la cantidad de Pt impregnada provocó posiblemente el bloqueo de poros y por lo tanto la reducción en cuanto al área superficial específica comparada con los catalizadores que fueron impregnados con Pt al 1 %.

**Tabla 11.** Resultados obtenidos de la fisisorción de  $N_2$  para los catalizadores de Pt al 2 %.

Catalizador	Área Superficial Específica ( $m^2/g$ )	Volumen de Poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro de Poro (nm)
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub>	42	0.2	14
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	70	0.4	16
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	96	0.5	15
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	102	0.5	13

#### 4.5.2. Difracción de Rayos X (DRXs)

Se realizaron las determinaciones de las fases cristalinas de los compuestos de los catalizadores sintetizados por el método de impregnación con las tarjetas JCPDS mencionadas en el apartado 4.3.2, como se observó en los patrones de difracción de rayos X de los soportes, no se identificó ninguna fase del CeO<sub>2</sub>.

En la **Figura 23**, se presentan las DRXs de los catalizadores de Pt al 2 %, en los cuales se identificó claramente en aproximadamente  $2\theta = 40^\circ$  un pico correspondiente al Pt metálico, que está indexado al plano (111), presente en los planos de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Kumar et al, 2018; Liu et al., 2018). Por otro lado, se pudo identificar en los catalizadores de Pt al 2 % la fase anatasa.

Se observó una disminución de las intensidades de los picos de la fase anatasa al ir incrementando el contenido de CeO<sub>2</sub>, lo que nos indica una pérdida de cristalinidad.

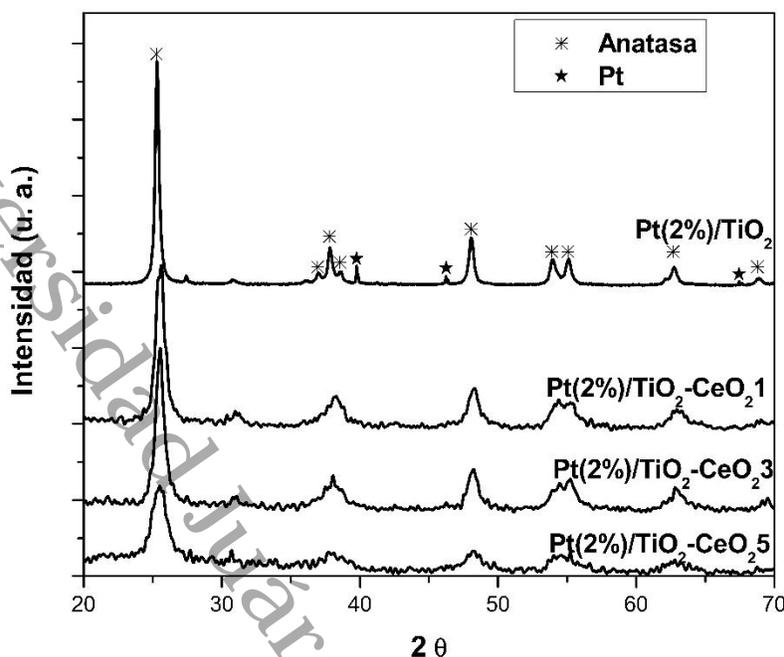


Figura 23. DRXs de los catalizadores de Pt al 2 %.

Con los resultados presentados en la **Tabla 12**, se comprobó lo mencionado anteriormente, la adición de CeO<sub>2</sub> disminuye los tamaños de cristalitas promedio de la fase anatasa, se pudo observar que a menor anchura y mayor intensidad de los picos es mayor el tamaño de cristalito y cuando mayor es la anchura y la intensidad es baja el tamaño de cristalito es menor. El catalizador de referencia Pt(2%)/TiO<sub>2</sub> tuvo el tamaño de cristalito más grande con 24 nm y el que mostró el tamaño de cristalito más pequeño fue Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 con 7 nm.

**Tabla 12.** Tamaño de cristalito de los catalizadores de Pt al 2 %.

Catalizador	Tamaño de Cristalito Promedio (nm)
Pt(2%)TiO <sub>2</sub>	24
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	10
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	10
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	7

### 4.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los resultados de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores de Pt al 2 % y los análisis de Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) se presentan a continuación.

En los mapeos elementales realizados a los catalizadores de Pt al 2 % se pueden observar una buena dispersión del Pt en los soportes y en los análisis por EDS se puede ver que en todos los catalizadores se encuentra un porcentaje másico del Pt de aproximadamente 2 %.

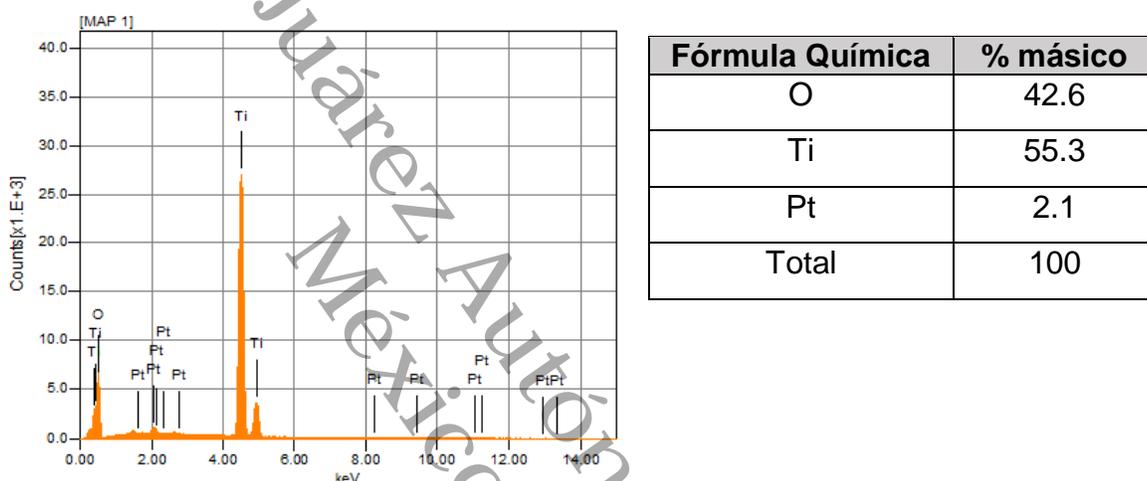


Figura 24. Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 25 al ser los catalizadores con mayor porcentaje másico de Pt (2 % en peso), en los mapeos elementales realizados se apreciaron las partículas de Pt de mayor tamaño que en los catalizadores de Pt al 1 %. Por lo que en las DRXs del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub> si se lograron observar las señales características del Pt.

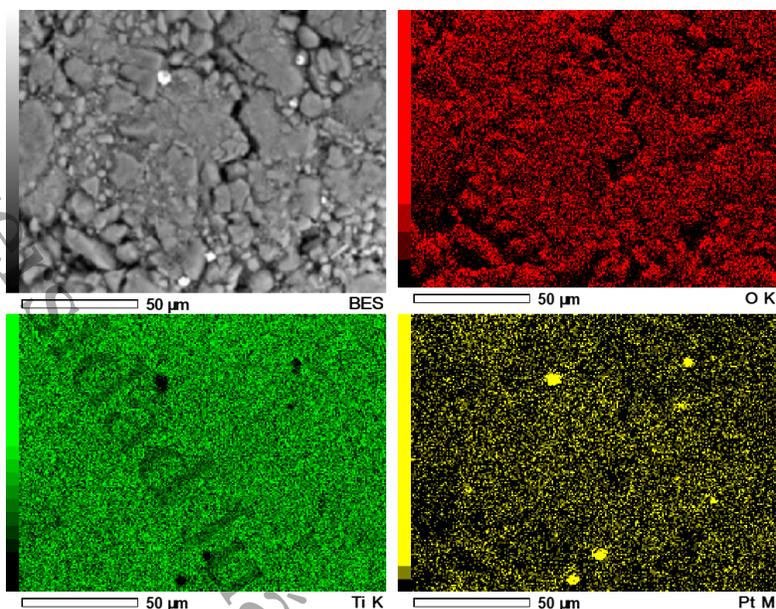
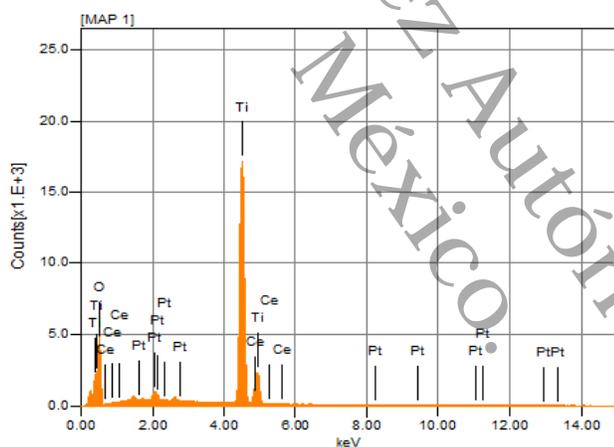


Figura 25. Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>.



Fórmula Química	% másico
O	44.7
Ti	52.3
Ce	0.9
Pt	2.1
Total	100

Figura 26. Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

En la **Figura 27**, se observó que con la adición de CeO<sub>2</sub> hubo una mayor concentración de especies de O y una mejor dispersión de las partículas de Pt, por lo que no fue posible observar las señales del Pt en las DRXs de este catalizador.

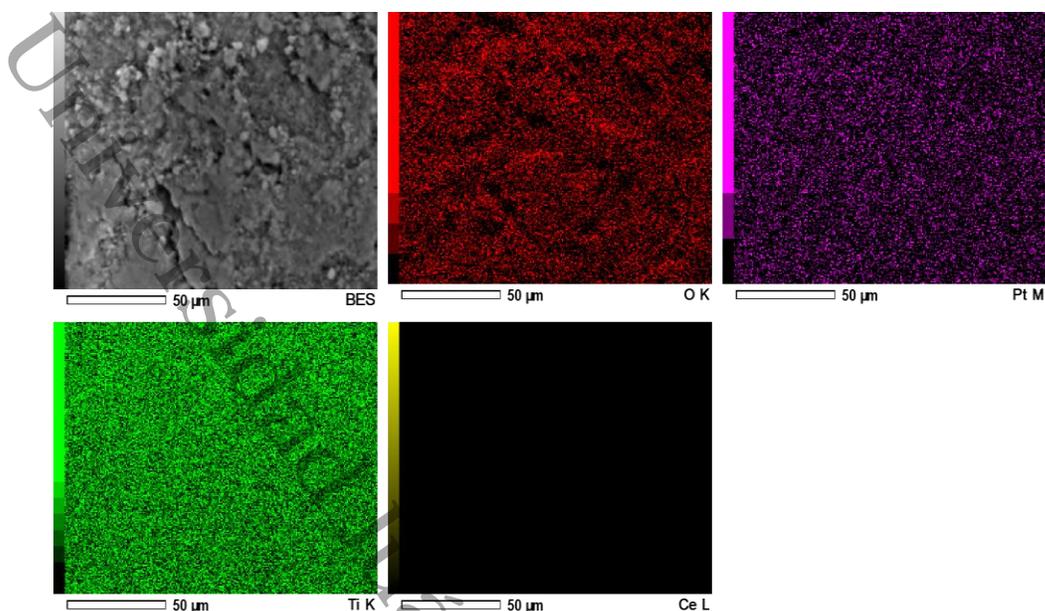
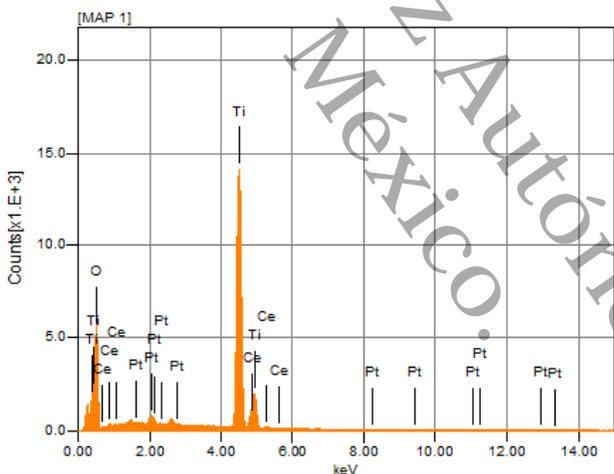


Figura 27. Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>1.



Fórmula Química	% másico
O	50.3
Ti	45.2
Ce	2.1
Pt	2.4
Total	100

Figura 28. Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3.

En la **Figura 29**, se observó que al aumentar la concentración de CeO<sub>2</sub> también aumentó la concentración de especies de O, lo cual se comprobó con el análisis por EDS.

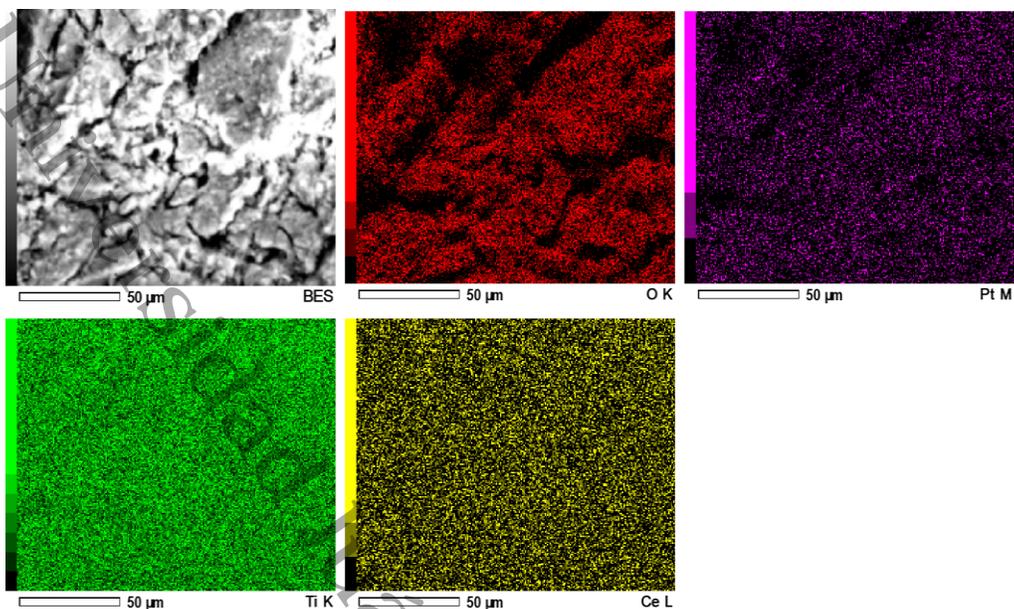
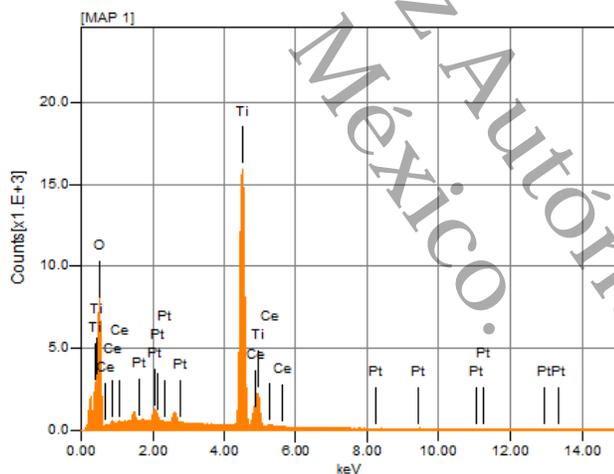


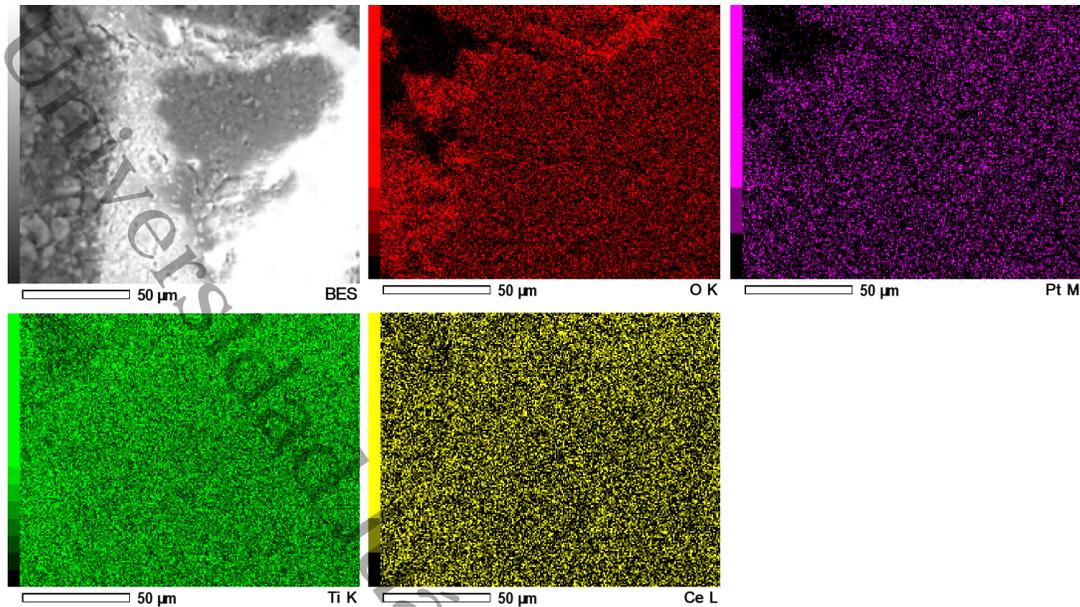
Figura 29. Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.3</sub>.



Fórmula Química	% másico
O	53.2
Ti	41.5
Ce	3.2
Pt	2.1
Total	100

Figura 30. Análisis por EDS del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>.

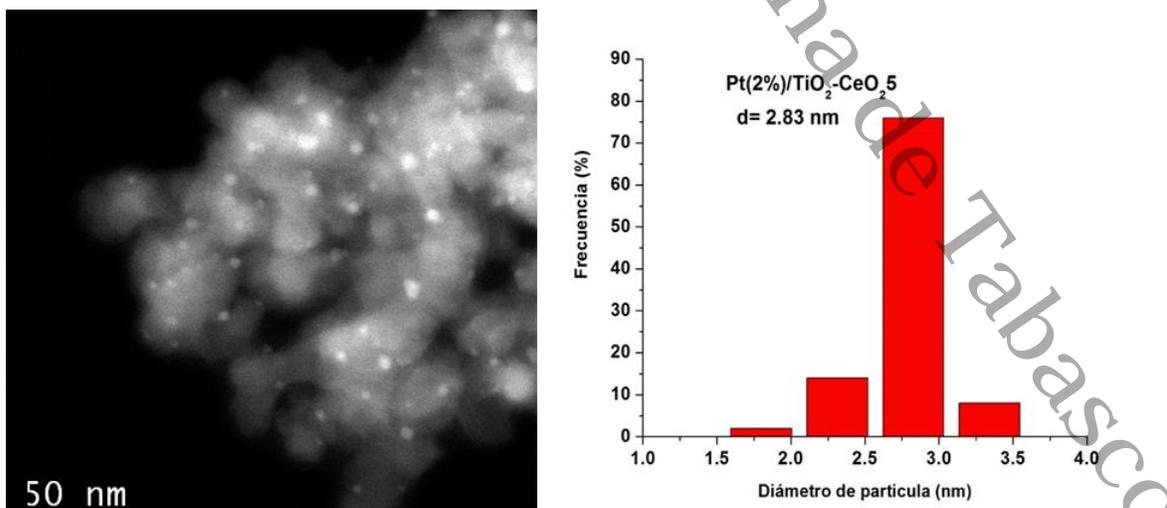
En la **Figura 31**, no se observaron aglomeraciones de las partículas de Pt, por lo que en las DRXs no se lograron ver sus señales, esto se le atribuyó a la adición de CeO<sub>2</sub>, que favoreció la dispersión de las partículas metálicas.



**Figura 31.** Mapeo elemental del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>.

#### 4.5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

En la **Figura 32**, se presenta la imagen obtenida por HR-TEM del catalizador de Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>, la micrografía mostró que el tamaño promedio de partícula metálica para el catalizador seleccionado fue de 2.83 nm. Al igual que en otros trabajos se observó que al aumentar la cantidad del Pt aumenta el diámetro promedio de partícula metálica (Bailón-García et al., 2016; Takenaka et al., 2018).



**Figura 32.** Diámetro promedio de partícula del catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub>.

#### 4.5.5. Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Para corroborar los resultados de EDS realizados en los catalizadores de Pt al 2 %, se analizaron por ICP-OES, para tener el valor de la carga metálica real en los catalizadores sintetizados.

En la **Tabla 13**, se presenta el porcentaje en peso del Pt, que está alrededor del 2 %, que es un valor cercano al teórico, por lo cual se deduce que la impregnación del metal se llevó a cabo de manera eficiente.

**Tabla 13.** Resultado del análisis ICP-OES de los catalizadores de Pt al 2 %.

Catalizador	Pt (% en peso)
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub>	2.01
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1	2.03
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	2.02
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	2.02

#### 4.6. Evaluación catalítica de los catalizadores de Pt al 2 %

##### 4.6.1. Reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 2 %

Las reacciones de OCVH del 2,4-DCP se llevaron a cabo con las mismas condiciones con las que se evaluaron los soportes y los catalizadores de Pt al 1 %.

Los resultados de la reacción de OCVH del 2,4-DCP se pueden observar en la **Figura 33**. Se pudo ver un efecto en estos catalizadores en los 120 minutos de reacción, donde los catalizadores que presentan la mayor degradación (Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>3 y Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 con un porcentaje de degradación del 2,4-DCP de 98 y 99 %, respectivamente) alcanzan un máximo en ese tiempo, en cuanto al valor de degradación del 2,4-DCP.

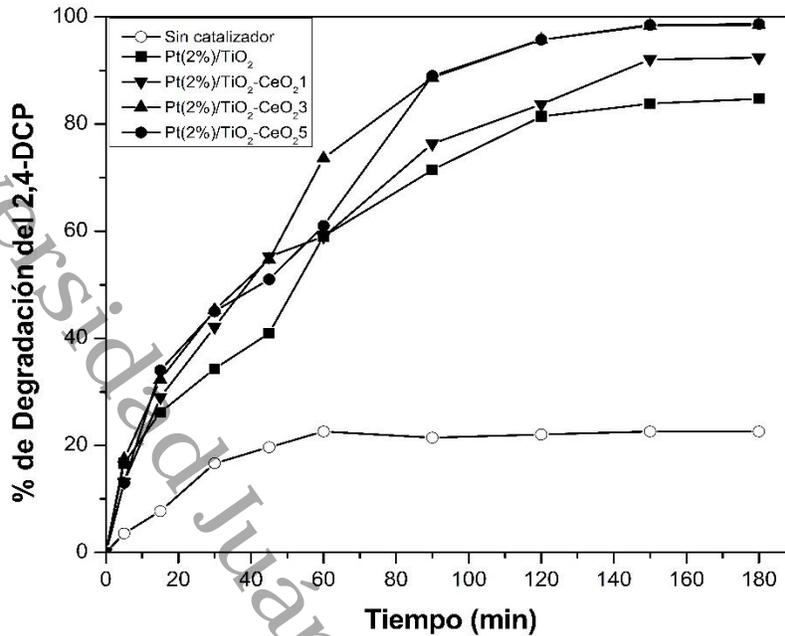


Figura 33. Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 2 %.

En la **Tabla 14**, se presentan los porcentajes de degradación del 2,4-DCP obtenidos con los catalizadores de Pt al 2 %.

**Tabla 14.** Resultados de la reacción de OCVH de los catalizadores de Pt al 2 %.

Catalizador	% de Degradación del 2,4-DCP
Sin Catalizador	23
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub>	85
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .1	92
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .3	98
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .5	99

#### 4.7. Conversión del Carbón Orgánico Total (TOC)

En la **Tabla 15**, se muestran los resultados del TOC normalizado en función del tiempo para los catalizadores seleccionados a los 180 minutos de la reacción, se observa que el catalizador Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.5 fue el que presentó el mayor

porcentaje abatimiento del TOC con un 75 %, lo que nos indica la formación de algunos subproductos e intermediarios durante la reacción de OCVH.

**Tabla 15.** Actividad y abatimiento de TOC en los catalizadores seleccionados.

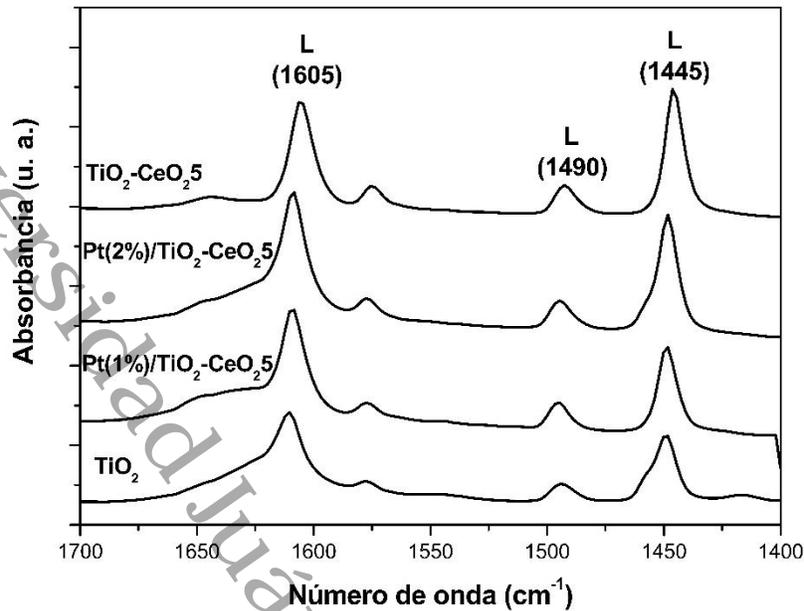
Catalizador	% de Degradación*	% de Abatimiento de COT*	-r <sub>i</sub> (mmol/h·m <sub>cat</sub> )*	Selectividad a CO <sub>2</sub> ** (%)
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	94	50	254	65
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	96	69	304	75
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	98	70	309	83
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	99	75	319	90

\*Calculado a 180 minutos de reacción

\*\*Calculado a los 150 minutos de reacción

#### 4.8. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR-piridina)

Los resultados de los análisis de FTIR-piridina realizado a los soportes TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 y a los catalizadores Pt(1%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 y Pt(2%)/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>5 se presentan en la **Figura 34**. Para los soportes seleccionados, las bandas características en 1445 y en 1600 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a sitios tipo Lewis (L); la banda en 1490 cm<sup>-1</sup> es asignada a ambos sitios Lewis y Brönsted (L+B) y la banda en 1545 cm<sup>-1</sup> es asignada a sitios Brönsted. Las bandas que aparecen en 1576 cm<sup>-1</sup> se asignan a sitios Lewis débiles que con el aumento de la temperatura que tienden a desaparecer. En los soportes solo se observaron los sitios Lewis. De igual manera para los catalizadores seleccionados para el análisis FTIR-piridina, se observan dos bandas en 1445 cm<sup>-1</sup> y en 1605 cm<sup>-1</sup> asignadas a la piridina coordinada en los sitios de ácido Lewis (L) y la banda en 1490 cm<sup>-1</sup> asociada a la piridina con sitios Lewis y Brönsted (L+B). La banda de sitios ácidos Brönsted (1545 cm<sup>-1</sup>) no está presente en estos catalizadores.



**Figura 34.** FTIR-piridina para soportes y catalizadores seleccionados.

En la **Tabla 16**, se puede observar que el soporte TiO<sub>2</sub> presentó la menor concentración de sitios ácidos de Lewis, y el soporte TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2.5</sub> fue el que mostró la mayor concentración de sitios ácidos de Lewis. Por lo que se deduce que el CeO<sub>2</sub> es el responsable de generar los sitios ácidos.

**Tabla 16.** Cuantificación de los sitios ácidos de Lewis.

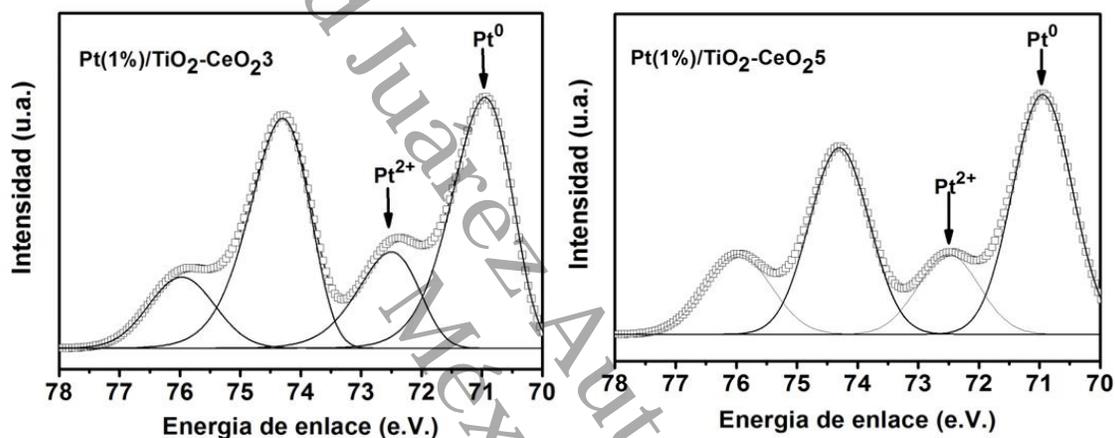
Catalizadores y Soportes	Lewis (μmol/g)
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2.5</sub>	220
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2.5</sub>	164
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2.5</sub>	158
TiO <sub>2</sub>	100

#### 4.9. Análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

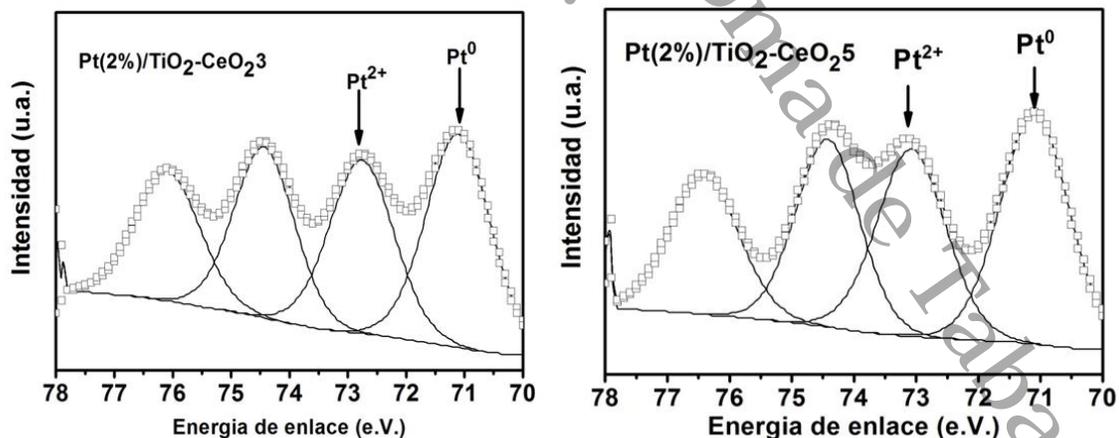
La caracterización química superficial de los catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, se emplea para determinar el estado químico y electrónico del platino superficial y en consecuencia para elucidar la contribución del estado de oxidación del platino, titanio y cerio a la actividad en la reacción de OCVH.

En la **Figura 35** y **Figura 36**, se muestran los espectros de XPS realizados a los catalizadores de Pt al 1 y 2 %, respectivamente, en ambos casos se pueden apreciar señales del Pt 4f, atribuidos al Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup> (Tran et al., 2018).

La presencia de ambas señales (para las especies de Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup>) se debe a la temperatura de calcinación, ya que para obtener solo especies de Pt<sup>0</sup> es necesario calcinar a temperaturas mayores a 500 °C, porque se ha encontrado que la especie menos estable térmicamente es Pt<sup>2+</sup> (Ono et al., 2011).



**Figura 35.** Espectros de XPS para los catalizadores de Pt al 1 %.



**Figura 36.** Espectros de XPS para los catalizadores de Pt al 2 %.

Las energías de enlaces correspondientes a las señales de Pt 4f<sub>7/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ce 3d<sub>5/2</sub>, se presentan en la **Tabla 17**. Los valores de estas energías de enlace para el Pt 4f<sub>7/2</sub>, fueron alrededor de los 70.95, 72.5 eV para Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>+2</sup> respectivamente de acuerdo con trabajos reportados (Smirnov et al., 2018; B. Wang et al., 2018).

Los resultados obtenidos para el Ti 2p de los componentes spin-orbita (2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>), en la deconvolución de los picos con una energía de enlace aproximadamente en 459-457 eV respectivamente indican que el Ti se encuentra con más abundancia en el estado de oxidación Ti<sup>4+</sup>. Estos valores están reportados en la literatura (Filip et al., 2018).

Además, se puede observar que, para el estado de oxidación del Ce, el más abundante es el Ce<sup>3+</sup> con una abundancia de entre 60-70 % y estas señales aparecen entre 880-903 eV de acuerdo con lo reportado en la literatura (Guerra-Que et al., 2017).

La adición de más contenido de Pt provocó que la relación de los estados de oxidación de este, fuera de aproximadamente 1:1 para Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup>, lo que provoca que el Ti se encuentre únicamente con estado de oxidación de 4+; lo cual favoreció en la degradación del 2,4-DCP en las reacciones de OCVH.

**Tabla 17.** Tabla de abundancia de los catalizadores de Pt.

Catalizadores	BE (eV)			Abundancia relativa (%)		
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Pt <sup>0</sup> -Pt <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup> -Ti <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup> -Ce <sup>4+</sup>
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	70.95	458.7	881.5	73-27	89-11	60-40
	72.5	457.2	900.1			
Pt(1%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	70.95	458.7	881.4	71-29	84-16	64-36
	72.5	457.2	900.1			
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 3	70.95	458.7	881.5	53-47	100-0	70-30
	72.4	457.2	900.1			
Pt(2%)/TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 5	70.95	458.7	881.4	51-49	100-0	62-38
	72.4	457.2	900.1			

## Capítulo V. Conclusiones

Se apreciaron modificaciones en los soportes de  $\text{TiO}_2$  al adicionar  $\text{CeO}_2$ , se observó un aumento en el área superficial específica que es proporcional al aumento en el contenido de  $\text{CeO}_2$ . El soporte que tuvo la mayor área superficial específica fue  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_23$  y hay una ligera disminución en el soporte  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_25$  debido a que el  $\text{CeO}_2$  en mayor concentración bloquea los poros del  $\text{TiO}_2$ .

En las DRXs se observa que la fase anatasa es la que prevalece en el soporte, sin embargo, el  $\text{CeO}_2$  inhibe la formación de la fase anatasa lo que se corrobora en la disminución de las intensidades de los picos característicos de la fase anatasa en los soportes con  $\text{CeO}_2$ .

También se observó el efecto de la adición de  $\text{CeO}_2$  en el incremento de las concentraciones de los sitios ácidos de Lewis, ya que el soporte de  $\text{TiO}_2$  tiene menor concentración en comparación con el soporte  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_25$ .

En la reacción de OCVH se evaluaron los soportes  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_23$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_25$  ya que fueron los que presentaron mayor área superficial específica y menor tamaño de cristalito promedio, los soportes evaluados alcanzaron un porcentaje de degradación de 53 y 52 %, respectivamente.

En los catalizadores de Pt se observó la misma tendencia que siguieron los soportes en cuanto al aumento del área superficial específica y la disminución del tamaño de cristalito promedio con la adición del  $\text{CeO}_2$ . Sin embargo, el área superficial específica de los catalizadores de Pt al 2 % es menor en comparación con los catalizadores de Pt al 1 %, debido a que el Pt se depositó en los poros del soporte.

En las DRXs de los catalizadores de Pt se observa que sigue predominando la fase anatasa, y en comparación con los soportes el tamaño de cristalito promedio aumentó debido a las interacciones metal-soporte. Las señales características del Pt solo se apreciaron en el catalizador  $\text{Pt}(2\%)/\text{TiO}_2$ .

En los análisis de XPS realizado a los catalizadores seleccionados, se identificaron las especies de  $\text{Pt}^0$  y  $\text{Pt}^{2+}$ , una relación porcentual respectivamente de 51-49 para

$Pt^0$ - $Pt^{2+}$  se encontró para el catalizador  $Pt(2\%)/TiO_2-CeO_2$ , siendo esta relación la que favoreció la degradación del 2,4-DCP en la reacción de OCVH, por otro lado, los catalizadores presentan una mayor abundancia del estado de oxidación  $Ce^{3+}$  y  $Ti^{4+}$ .

Con el análisis de ICP-OES se comprobó que el método de impregnación para la síntesis de los catalizadores resultó ser muy eficiente, ya que las cargas metálicas obtenidas son muy cercanas a las cargas metálicas teóricas propuestas.

De las micrografías obtenidas por HR-TEM se determinó la distribución del tamaño de partícula metálica de los catalizadores  $Pt(1\%)/TiO_2-CeO_2$  y  $Pt(2\%)/TiO_2-CeO_2$  con valores de 1.28 y 2.83 nm, respectivamente. Siendo este último el tamaño de partícula metálica que favoreció la degradación del 2,4-DCP.

De la reacción de OCVH para degradar el 2,4-DCP, se observó que los catalizadores  $Pt(1\%)/TiO_2-CeO_2$  y  $Pt(2\%)/TiO_2-CeO_2$  alcanzaron porcentajes de degradación de 96 y 99 %, respectivamente. Siendo estos catalizadores los que presentaron menor tamaño de cristalito en comparación con los demás catalizadores y una elevada concentración de sitios ácidos de Lewis, ya que la concentración de los sitios ácidos de Lewis se favoreció proporcionalmente con la adición de  $CeO_2$ .

Sin embargo, de acuerdo a lo obtenido por XPS y por HR-TEM se puede atribuir la mayor degradación del 2,4-DCP en la reacción de OCVH al catalizador  $Pt(2\%)/TiO_2-CeO_2$  ya que hay una relación porcentual de 51-49 para  $Pt^0$ - $Pt^{2+}$ , respectivamente y con una distribución de tamaño de partícula metálica de 2.83 nm, ya que tamaños de partículas menores a 2 nm disminuyen la actividad de los catalizadores en las reacciones de OCVH, debido a su afinidad con el oxígeno.

La carga del Pt favoreció la mineralización, ya que con el catalizador  $Pt(2\%)/TiO_2-CeO_2$  se logró un 75 % de abatimiento de TOC a diferencia del catalizador  $Pt(1\%)/TiO_2-CeO_2$  que presentó un 69 %.

De igual manera, la carga del Pt favoreció la velocidad de reacción, ya que los catalizadores de Pt al 2 % presentaron mayor velocidad inicial de reacción en

comparación con los catalizadores de Pt al 1 %. Además se correlaciona con la mayor selectividad a CO<sub>2</sub> del 90%.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo VI. Referencias

Abazari, R., & Mahjoub, A. R. (2018). Ultrasound-assisted synthesis of Zinc(II)-based metal organic framework nanoparticles in the presence of modulator for adsorption enhancement of 2,4-dichlorophenol and amoxicillin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42(December 2017), 577–584. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.027>

Abazari, R., Salehi, G., & Mahjoub, A. R. (2018). Ultrasound-assisted preparation of a nanostructured zinc(II) amine pillar metal-organic framework as a potential sorbent for 2,4-dichlorophenol adsorption from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 46(February), 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.001>

Abdullah, H., Khan, M. R., Pudukudy, M., Yaakob, Z., & Ismail, N. A. (2015). CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol, 33(11), 1155–1161. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60540-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60540-8)

Arena, F., Di Chio, R., Gumina, B., Spadaro, L., & Trunfio, G. (2015). Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters. *Inorganica Chimica Acta*, 431(2015), 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.017>

Bailón-García, E., Carrasco-Marín, F., Pérez-Cadenas, A. F., & Maldonado-Hódar, F. J. (2016). Influence of the Pt-particle size on the performance of carbon supported catalysts used in the hydrogenation of citral. *Catalysis Communications*, 82, 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.04.014>

Barge, A. S., & Vaidya, P. D. (2018). Wet air oxidation of cresylic spent caustic – A model compound study over graphene oxide (GO) and ruthenium/GO catalysts. *Journal of Environmental Management*, 212, 479–489. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.066>

- Barik, A. J., & Gogate, P. R. (2017). Degradation of 2,4-dichlorophenol using combined approach based on ultrasound, ozone and catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.017>
- Beckers, L. M., Busch, W., Krauss, M., Schulze, T., & Brack, W. (2018). Characterization and risk assessment of seasonal and weather dynamics in organic pollutant mixtures from discharge of a separate sewer system. *Water Research*, 135, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.002>
- Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 109, 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>
- Caballero, M., Angel, G. Del, Rangel-vázquez, I., & Huerta, L. (2018). Hydrogen production by methane decomposition on Pt/ $\gamma$ -alumina doped with neodymium catalysts and its kinetic study, (May).
- Cervantes, A., Del Angel, G., Torres, G., Lafaye, G., Barbier, J., Beltramini, J. N., ... Espinosa De Los Monteros, A. (2013). Degradation of methyl tert-butyl ether by catalytic wet air oxidation over Rh/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 212, 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.021>
- Chaliha, S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41, 139, 575–588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.006>
- Cheremisinoff, N. P. (1996). Elemental and structural characterization tests. In *Polymer Characterization* (pp. 43–81). <https://doi.org/10.1016/B978-081551403-9.50006-6>
- Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H., & Kam, S. K. (2005). A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1–3), 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.019>

Deng, Y., Tang, L., Zeng, G., Zhu, Z., Yan, M., Zhou, Y., ... Wang, J. (2017). Insight into highly efficient simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and 2,4-dichlorophenol under visible light irradiation by phosphorus doped porous ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets from aqueous media: Performance and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.046>

Departamento de salud y servicios para personas mayores de new Jersey. (2003). (METHANE) Efectos agudos sobre la salud, efectos crónicos sobre la salud, riesgo de cáncer, riesgo para la reproducción, otros efectos a largo plazo y exámenes médicos, 1971, 6. Retrieved from <http://www2.udec.cl/matpel/sustanciaspdf/m/METANO.pdf>

Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 141, 347–354.

Filip, M., Todorova, S., Shopska, M., Ciobanu, M., Papa, F., Somacescu, S., ... Parvulescu, V. (2018). Effects of Ti loading on activity and redox behavior of metals in PtCeTi/KIT-6 catalysts for CH<sub>4</sub> and CO oxidation. *Catalysis Today*, 306, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.013>

Freeman, A. I., Surridge, B. W. J., Matthews, M., Stewart, M., & Haygarth, P. M. (2018). New approaches to enhance pollutant removal in artificially aerated wastewater treatment systems. *Science of the Total Environment*, 627, 1182–1194. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.261>

Fu, W., Wang, K., Lv, X., Fu, H., Dong, X., Chen, L., ... Jiang, G. (2018). Palladium nanoparticles assembled on titanium nitride for enhanced electrochemical hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol in water. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(4), 693–700. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62937-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62937-1)

Gan, L., Li, B., Guo, M., Weng, X., Wang, T., & Chen, Z. (2018). Mechanism for removing 2,4-dichlorophenol via adsorption and Fenton-like oxidation using iron-

- based nanoparticles. *Chemosphere*, 206, 168–174.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.162>
- Go, A., Rojas, S., Pe, R., & Mariscal, R. (2005). SCR of NO by CH<sub>4</sub> on Pt/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel catalysts, 108, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.080>
- Gregor, Ž., Kaplan, R., & Pintar, A. (2018). Journal of Environmental Chemical Engineering Catalytic wet air oxidation of bisphenol A aqueous solution in trickle-bed reactor over single TiO<sub>2</sub> polymorphs and their mixtures, 6(March), 2148–2158. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.024>
- Guerra-Que, Z., Torres-Torres, G., Pérez-Vidal, H., Cuauhtémoc-López, I., Espinosa de Los Monteros, A., Beltramini, J. N., & Frías-Márquez, D. M. (2017). Silver nanoparticles supported on zirconia-ceria for the catalytic wet air oxidation of methyl tert-butyl ether. *RSC Advances*, 7(6), 3599–3610. <https://doi.org/10.1039/C6RA25684H>
- Haider, J., Anbari, A.-, Corre, O. Le, & Ferrão, P. (2017). Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Energy Procedia*, 119, 332–345. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>
- Hama Aziz, K. H., Miessner, H., Mueller, S., Mahyar, A., Kalass, D., Moeller, D., ... Rashid, M. A. M. (2018). Comparative study on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.025>
- Hao, C., Li, J., Zhang, Z., Ji, Y., Zhan, H., Xiao, F., ... Su, F. (2015). Enhancement of photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with CeO<sub>2</sub> and supported on SiO<sub>2</sub> for phenol degradation. *Applied Surface Science*, 331, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.069>
- Imelik, B., & Védrine, J. C. (1994). *Catalyst characterization : physical techniques for solid materials*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9589-9>

Jing, G., Luan, M., & Chen, T. (2016). Progress of catalytic wet air oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1208–S1213. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.001>

Jun, L. I. U., Liang-liang, W., Zhao-yang, F. E. I., Xian, C., Ji-hai, T., Mi-fen, C. U. I., & Xu, Q. (2016). Structure and properties of amorphous CeO<sub>2</sub> @ TiO<sub>2</sub> catalyst and its performance in the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(8), 954–960. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(16\)30043-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(16)30043-3)

K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, et al. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

Keav, S., de los Monteros, A. E., Barbier, J., & Duprez, D. (2014). Wet Air Oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.028>

Kim, K. H., & Ihm, S. K. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 16–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011>

Korovchenko, P., Donze, C., Gallezot, P., & Besson, M. (2007). Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids. *Catalysis Today*, 121(1–2), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.11.007>

Kumar, P., Bansal, V., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2018). Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 62, 130–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051>

Kumar, P., Kim, K. H., & Deep, A. (2015). Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides.

*Biosensors and Bioelectronics*, 70, 469–481.  
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.066>

Kumar, P., Kumar, R., & Upadhyayula, S. (2018). Acetic acid hydrogenation to ethanol over supported Pt-Sn catalyst: Effect of Bronsted acidity on product selectivity. *Molecular Catalysis*, 448(December 2017), 78–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.030>

Kurian, M., Remya, V. R., & Kunjachan, C. (2017). Catalytic wet oxidation of chlorinated organics at mild conditions over iron doped nanoceria. *Catalysis Communications*, 99(May), 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.028>

Lapertot, M., Pulgarín, C., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Pérez-Estrada, L., Oller, I., ... Malato, S. (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 40(5), 1086–1094.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.002>

Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., & Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510–521.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>

Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today*, 124(3–4), 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>

Li, R., Gao, Y., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2015). Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 438, 87–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.082>

Li, R., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. (2015). Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 264, 587–594.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.128>

Liu, H., Yu, Q., Fu, H., Wan, Y., Qu, X., Xu, Z., & Yin, D. (2018). Applied Catalysis B: Environmental Pt supported on ordered microporous carbon as highly active catalyst for catalytic hydrodeiodination of iodinated X-ray contrast media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 222(July 2017), 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.006>

López-Doval, J. C., Montagner, C. C., de Albuquerque, A. F., Moschini-Carlos, V., Umbuzeiro, G., & Pompeo, M. (2017). Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 575, 1307–1324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.210>

Luan, M., Jing, G., Piao, Y., Liu, D., & Jin, L. (2017). Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S769–S776. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.003>

Luck, F. (1999). Wet air oxidation: Past, present and future. *Catalysis Today*, 53(1), 81–91. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00112-1)

Nair, R. R., Arulraj, J., & Devi, K. R. S. (2016). Ceria doped titania nano particles: Synthesis and photocatalytic activity. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1643–1649. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.054>

Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>

Ono, L. K., Croy, J. R., Heinrich, H., & Roldan Cuenya, B. (2011). Oxygen chemisorption, formation, and thermal stability of Pt oxides on Pt nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>/Si(001): Size effects. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), 16856–16866. <https://doi.org/10.1021/jp204743q>

Ortiz-Martínez, K., Reddy, P., Cabrera-Lafaurie, W. A., Román, F. R., & Hernández-Maldonado, A. J. (2016). Single and multi-component adsorptive removal of

bisphenol A and 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions with transition metal modified inorganic-organic pillared clay composites: Effect of pH and presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.073>

Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)

Pizzutilo, E., Heinzl, C., & Beetz, M. (2017). Accelerated fuel cell tests of anodic Pt/Ru catalyst via identical location TEM: New aspects of degradation behavior, 2. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.108>

Quintanilla, A., Fraile, A. F., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2007). Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.060>

Rocha, M. A. L., Ángel, G. Del, Torres-torres, G., Cervantes, A., Vázquez, A., Arrieta, A., & Beltramini, J. N. (2015). Effect of the Pt oxidation state and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio on the Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts in the phenol degradation by catalytic wet air oxidation (CWAO). *Catalysis Today*, 250, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.016>

S. Keave, Jr. Barbier, D. D. (2011). Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 1(3). <https://doi.org/10.1039/c0cy00085j>

Salazar, M., Becker, R., & Grünert, W. (2018). A close-up to the promoting effect of tungsten in Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Molecular Catalysis*, 451, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.032>

Sasikala, R., Shirole, A. R., Sudarsan, V., Kamble, V. S., Sudakar, C., Naik, R., ... Bharadwaj, S. R. (2010). Role of support on the photocatalytic activity of titanium

oxide. *Applied Catalysis A: General*, 390(1–2), 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.016>

Semiz, L., Abdullayeva, N., & Sankir, M. (2018). Nanoporous Pt and Ru catalysts by chemical dealloying of Pt-Al and Ru-Al alloys for ultrafast hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.082>

Shahrnoy, A. A., Mahjoub, A. R., Morsali, A., Dusek, M., & Eigner, V. (2018). Sonochemical synthesis of polyoxometalate based of ionic crystal nanostructure: A photocatalyst for degradation of 2,4-dichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40(July 2017), 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.018>

Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marías, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>

Sivagami, K., Sakthivel, K. P., & Nambi, I. M. (2016). Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3656–3663. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.004>

Smirnov, M. Y., Kalinkin, A. V., Vovk, E. I., Simonov, P. A., Gerasimov, E. Y., Sorokin, A. M., & Bukhtiyarov, V. I. (2018). Comparative XPS study of interaction of model and real Pt/C catalysts with NO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 428, 972–976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.205>

Sola, A. C., Ramírez, P., Piscina, D., & Homs, N. (2018). Behaviour of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts with different morphological and structural characteristics in the photocatalytic conversion of ethanol aqueous solutions. *Catalysis Today*, (April), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.017>

Takenaka, S., Kaji, R., Sugiyama, K., & Ida, R. (2018). Preparation of composite catalysts composed of Pt nanoparticles and metal oxide nanosheets: Preferential formation of Pt/metal oxide interfaces. *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.021>

- Tran, L. T., Nguyen, Q. M., Nguyen, M. D., Thi Le, H. N., Nguyen, T. T., & Thi Vu, T. H. (2018). Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.049>
- Vedprakash S. Mishra, V. Mahajani, and J. B. Joshi. (1995). Wet Air Oxidation. *Perspectives in Biology and Medicine*, 34(3), 2–48. <https://doi.org/10.1353/pbm.0.0094>
- Wang, B., Chen, B., Sun, Y., Xiao, H., Xu, X., Fu, M., ... Ye, D. (2018). Effects of dielectric barrier discharge plasma on the catalytic activity of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238(March), 328–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.044>
- Wang, H., & Wang, J. L. (2009). Electrochemical degradation of pentachlorophenol on a palladium modified gas-diffusion electrode. *Water Science and Technology*, 59(9), 1759–1767. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.176>
- Wang, H., Zhao, Y., Su, Y., Li, T., Yao, M., & Qin, C. (2017). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using calcium peroxide particles: performance and mechanisms. *RSC Advances*, 7(8), 4563–4571. <https://doi.org/10.1039/C6RA26754H>
- Wei, Y., Wu, Q., Xiong, J., Li, J., Liu, J., Zhao, Z., & Hao, S. (2018). Efficient catalysts of supported PtPd nanoparticles on 3D ordered macroporous TiO<sub>2</sub> for soot combustion: Synergic effect of Pt-Pd binary components, (January). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.026>
- Y. Lara-López, G. G.-R., & Jiménez-Becerril, J. (2017). Synthesis and characterization of carbon-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composites and their applications in phenol degradation, 35(6), 551–558. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60947-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60947-5)
- Yang, S., Zhu, W., Wang, J., & Chen, Z. (2008). Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor, 153, 1248–1253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.084>

Yu, S., Lee, P. K., Yun, S. T., Hwang, S. Il, & Chae, G. (2017). Comparison of volatile organic compounds in stormwater and groundwater in Seoul metropolitan city, South Korea. *Environmental Earth Sciences*, 76(9), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6666-x>

Zapata, A., Oller, I., Sirtori, C., Rodríguez, A., Sánchez-Pérez, J. A., López, A., ... Malato, S. (2010). Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 447–456. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.042>

Zhang, S., Xia, Z., Ni, T., Zhang, Z., Ma, Y., & Qu, Y. (2018). Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO<sub>2</sub> enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature. *Journal of Catalysis*, 359, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.004>

Zhou, R., Zhao, J., Shen, N., Ma, T., Su, Y., & Ren, H. (2018). Efficient degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by peroxymonosulfate activated with magnetic spinel FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Chemosphere*, 197, 670–679. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.079>

## Anexos

## Anexo A. Cálculos para la síntesis de los soportes por el método sol-gel

Para el soporte TiO<sub>2</sub>

Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Butóxido de Titanio IV (Sigma-Aldrich)	340.36	97	0.998
Agua	18	100	1
1-Butanol	74.12	99.4	0.775

Para 5 g de soporte

P. M. del TiO<sub>2</sub> = 79.9 g/mol

$$\frac{5 \text{ g} = 79.9 \text{ (P. M. TiO}_2\text{)}}{x = 340.36 \text{ (P. M. butóxido)}} \therefore x = 21.2991 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{21.2991 \text{ g} = 97\% \text{ (pureza)}}{x = 100 \%} \therefore x = 21.9578 \text{ g de butóxido}$$

Volumen del butóxido

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{21.9578 \text{ g}}{0.998 \text{ g/cm}^3} = 22.0018 \text{ mL}$$

Moles del butóxido

$$\text{moles} = \frac{\text{masa}}{\text{P. M.}} = \frac{21.9578 \text{ g}}{340.36 \text{ g/mol}} = 0.0645 \text{ mol}$$

Por la relación 1:16 butóxido:agua

$$0.0645 \text{ mol} \times 16 = 1.032 \text{ mol de agua}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times \text{P. M.} = 1.032 \text{ mol} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18.576 \text{ g de agua}$$

Volumen del agua

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{18.576 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18.576 \text{ mL}$$

Por la relación 1:8 butóxido:alcohol

$$0.0645 \text{ mol} \times 8 = 0.516 \text{ mol de alcohol}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times P.M. = 0.516 \text{ mol} \times 74.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 38.2459 \text{ g de agua}$$

Volumen de alcohol

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{34.2459 \text{ g}}{0.775 \text{ g/cm}^3} = 49.3495 \text{ mL}$$

Para los soportes  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (1 % en peso del  $\text{CeO}_2$ )

Reactivos	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Butóxido de Titanio IV (Sigma-Aldrich)	340.36	97	0.998
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.22	99	1.05
Agua	18	100	1
1-Butanol	74.12	99.4	0.775

Para 5 g de soporte

$$\frac{5 \text{ g} = 100 \%}{x = 99 \%} \therefore x = 4.95 \text{ g de TiO}_2$$

$$\frac{4.95 \text{ g} = 79.9 (P.M. \text{TiO}_2)}{x = 340.36 (P.M. \text{butóxido})} \therefore x = 21.0861 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{21.0861 \text{ g} = 97 \% (\text{pureza})}{x = 100 \%} \therefore x = 21.7382 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{0.05 \text{ g} = 140.12 (P.M. \text{CeO}_2)}{x = 434.22 (P.M. \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \therefore x = 0.1549 \text{ g de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Volumen del butóxido

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{21.7382 \text{ g}}{0.998 \text{ g/cm}^3} = 21.7817 \text{ mL}$$

Moles del butóxido

$$\text{moles} = \frac{\text{masa}}{P.M.} = \frac{21.7382 \text{ g}}{340.36 \text{ g/mol}} = 0.0638 \text{ mol}$$

Por la relación 1:16 butóxido:agua

$$0.0638 \text{ mol} \times 16 = 1.0208 \text{ mol de agua}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times P.M. = 1.0208 \text{ mol} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18.3744 \text{ g de agua}$$

Volumen del agua

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{18.3744 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18.3744 \text{ mL}$$

Por la relación 1:8 butóxido:alcohol

$$0.0638 \text{ mol} \times 8 = 0.5104 \text{ mol de alcohol}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times P.M. = 0.5104 \text{ mol} \times 74.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 37.8308 \text{ g de alcohol}$$

Volumen de alcohol

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{37.8308 \text{ g}}{0.775 \text{ g/cm}^3} = 48.8139 \text{ mL}$$

Para los soportes  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (3 % en peso del  $\text{CeO}_2$ )

Reactivos	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Butóxido de Titanio IV (Sigma-Aldrich)	340.36	97	0.998
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.22	99	1.05
Agua	18	100	1
1-Butanol	74.12	99.4	0.775

Para 5 g de soporte

$$\frac{5 \text{ g} = 100\%}{x = 97\%} \therefore x = 4.85 \text{ g de TiO}_2$$

$$\frac{4.85 \text{ g} = 79.9 \text{ (P.M. TiO}_2\text{)}}{x = 340.36 \text{ (P.M. butóxido)}} \therefore x = 20.6601 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{20.6601 \text{ g} = 97 \% \text{ (pureza)}}{x = 100 \%} \therefore x = 21.2990 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{0.15 \text{ g} = 140.12 \text{ (P.M. CeO}_2\text{)}}{x = 434.22 \text{ (P.M. Ce(NO}_3\text{)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}} \therefore x = 0.4648 \text{ g de Ce(NO}_3\text{)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Volumen del butóxido

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{21.2990 \text{ g}}{0.998 \text{ g/cm}^3} = 21.3416 \text{ mL}$$

Moles del butóxido

$$\text{moles} = \frac{\text{masa}}{\text{P.M.}} = \frac{21.2990 \text{ g}}{340.36 \text{ g/mol}} = 0.0625 \text{ mol}$$

**Por la relación 1:16 butóxido:agua**

$$0.0625 \text{ mol} \times 16 = 1 \text{ mol de agua}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times \text{P.M.} = 1 \text{ mol} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18 \text{ g de agua}$$

Volumen del agua

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18 \text{ mL}$$

**Por la relación 1:8 butóxido:alcohol**

$$0.0625 \text{ mol} \times 8 = 0.5 \text{ mol de alcohol}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times \text{P.M.} = 0.5 \text{ mol} \times 74.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 37.06 \text{ g de alcohol}$$

Volumen de alcohol

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{37.06 \text{ g}}{0.775 \text{ g/cm}^3} = 47.8193 \text{ mL}$$

**Para los soportes TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (5 % en peso del CeO<sub>2</sub>)**

Reactivos	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Butóxido de Titanio IV (Sigma-Aldrich)	340.36	97	0.998
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	434.22	99	1.05
Agua	18	100	1
1-Butanol	74.12	99.4	0.775

Para 5 g de soporte

$$\frac{5 \text{ g} = 100 \%}{x = 95 \%} \therefore x = 4.75 \text{ g de TiO}_2$$

$$\frac{4.75 \text{ g} = 79.9 \text{ (P.M. TiO}_2\text{)}}{x = 340.36 \text{ (P.M. butóxido)}} \therefore x = 20.2341 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{20.2341 \text{ g} = 97 \% \text{ (pureza)}}{x = 100 \%} \therefore x = 20.8488 \text{ g de butóxido}$$

$$\frac{0.25 \text{ g} = 140.12 \text{ (P.M. CeO}_2\text{)}}{x = 434.22 \text{ (P.M. Ce(NO}_3\text{))}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}} \therefore x = 0.7747 \text{ g de Ce(NO}_3\text{))}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}$$

Volumen del butóxido

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{20.8488 \text{ g}}{0.998 \text{ g/cm}^3} = 20.8905 \text{ mL}$$

Moles del butóxido

$$\text{moles} = \frac{\text{masa}}{\text{P.M.}} = \frac{20.8488 \text{ g}}{340.36 \text{ g/mol}} = 0.0612 \text{ mol}$$

Por la relación 1:16 butóxido:agua

$$0.0612 \text{ mol} \times 16 = 0.9792 \text{ mol de agua}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times \text{P.M.} = 0.9792 \text{ mol} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 17.6256 \text{ g de agua}$$

Volumen del agua

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{17.6256 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 17.6256 \text{ mL}$$

Por la relación 1:8 butóxido:alcohol

$$0.0612 \text{ mol} \times 8 = 0.4896 \text{ mol de alcohol}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \times P.M. = 0.4896 \text{ mol} \times 74.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 36.2891 \text{ g de alcohol}$$

Volumen de alcohol

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{36.2891 \text{ g}}{0.775 \text{ g/cm}^3} = 46.8246 \text{ mL}$$

## Anexo B. Cálculos para la síntesis de los catalizadores por el método de impregnación

Para los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (1 % en peso de Pt)

Reactivo	Peso Molecular (g/mol)
H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt·6H <sub>2</sub> O	517.90

$$\frac{5 \text{ g} = 100 \%}{x = 1 \%} \therefore x = 0.05 \text{ g de } H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$$

$$\frac{P.M.Pt}{P.M.H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O} = \frac{195.08}{517.90} = 0.3766$$

$$\frac{0.05 \text{ g}}{0.3766} = 0.1327 \text{ g de } H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$$

$$5 \text{ g} - 0.1327 \text{ g} = 4.8673 \text{ g de soporte}$$

Para los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (2 % en peso de Pt)

Reactivo	Peso Molecular (g/mol)
H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt·6H <sub>2</sub> O	517.90

$$\frac{5 \text{ g} = 100 \%}{x = 2 \%} \therefore x = 0.1 \text{ g de } H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$$

$$\frac{P.M.Pt}{P.M.H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O} = \frac{195.08}{517.90} = 0.3766$$

$$\frac{0.1 \text{ g}}{0.3766} = 0.2655 \text{ g de } H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$$

$$5 \text{ g} - 0.2655 \text{ g} = 4.7345 \text{ g de soporte}$$

## Anexo C. Técnicas de caracterización

### Fisisorción de N<sub>2</sub>

Cuando un vapor (denominado adsorbible o adsorbato) tiene contacto con la superficie de un sólido (denominado adsorbente), se dice que el vapor se pega o se adsorbe sobre el sólido debido a las fuerzas de atracción de tipo van der Waals existente entre las moléculas del vapor y el conjunto de átomos de iones que componen la matriz sólida. Específicamente si el vapor que se utiliza es nitrógeno (N<sub>2</sub>), entonces a dicho proceso se le conoce como adsorción de N<sub>2</sub>. Dicho proceso de adsorción continúa hasta alcanzar el estado de equilibrio en el sistema en el cual la presión (p) y la temperatura (T) permanecen constantes.

Por otro lado, en el proceso de desorción de N<sub>2</sub> las moléculas de adsorbible se desprenden de la superficie del adsorbente hasta alcanzar el equilibrio a T y P constantes. Cuando ambos procesos se llevan a cabo en un sistema se dice que se realiza la fisisorción de N<sub>2</sub> y se considera como una de las principales técnicas de caracterización de la textura de los materiales porosos.

Las isotermas de adsorción sirven para obtener información sobre la morfología y la topología de la estructura porosa de los materiales en fase sólida.

En la **Figura 37**, se muestran los seis tipos de clasificaciones que adopta la IUPAC para las isotermas de adsorción:

Tipo I: son características de los sólidos microporosos. Generalmente el incremento de la presión no causa un aumento apreciable en la cantidad adsorbida.

Tipo II: están asociadas con materiales cuyos poros son más anchos que profundos, por lo cual se consideran “no porosos” o macroporosos; la característica principal de este tipo de isotermas es la formación de lo que se denomina monocapa.

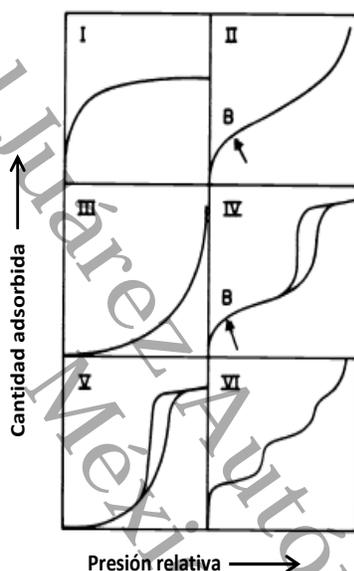
Tipo III: la característica más relevante de este tipo de isotermas es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles (liofóbicas).

Tipo IV: están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos

irreversibles de condensación y evaporación capilar dentro de los poros del adsorbente.

Tipo V: es poco frecuente, se parece al tipo III en que la interacción adsorbente/adsorbato es débil.

Tipo VI: aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles del tipo gas noble.



**Figura 37.** Clasificación de la IUPAC para los tipos de isothermas de adsorción.

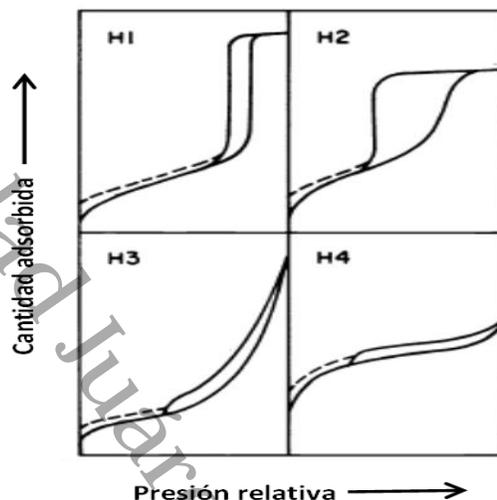
En la **Figura 38**, se muestran los tipos de ciclos de histéresis que adopta la IUPAC, son cuatro tipos, los cuales son identificados de acuerdo con el carácter de la inclinación de las curvas límite ascendente y descendente.

El tipo H1: está asociado con sólidos constituidos por glóbulos aglomerados uniformes en cuanto al tamaño de estos.

El tipo H2: está asociado con poros en forma de tintero y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros.

El Tipo H3: pertenece al tipo de sólidos constituidos por partícula en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas.

El tipo H4: es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, muchas veces en forma de poros entre ranuras.



**Figura 38.** Clasificación de la IUPAC para los ciclos de histéresis.

El método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La ecuación BET puede describirse en la **Ecuación (1)** (K. S. W. et al., 1985):

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

Dónde; n: cantidad de gas adsorbida en equilibrio con una presión P,  $n_m$ : cantidad de gas adsorbida por una monocapa,  $P_0$ : presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción, C: constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato.

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

La distribución del tamaño de poro se calculó utilizando la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, aplicando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), suponiendo un modelo de poro cilíndrico.

El área superficial BET fue medida en un equipo de adsorción de nitrógeno en un Micromeritics Tristar II. El procedimiento consistió en introducir una cantidad de la muestra en un reactor donde se desgasificó a 350 °C durante 4 horas. Posteriormente la muestra en el equipo se enfrió hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido. En seguida se introduce nitrógeno en fase gas y el consumo de nitrógeno es monitoreando con ayuda de un detector. Los datos de las áreas superficiales se obtienen de las isotermas de adsorción del nitrógeno (K. S. W. et al., 1985).

### **Difracción de Rayos X (DRXs)**

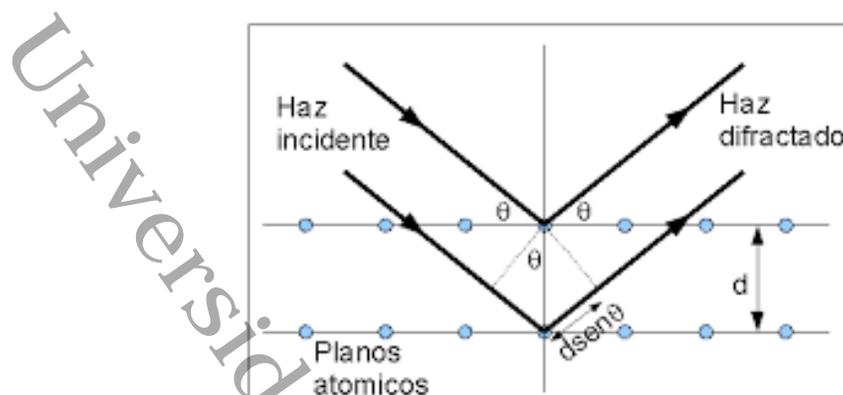
El estudio de la estructura de un sólido se lleva a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, la cual permite determinar ciertos parámetros como la cristalinidad, composición de las fases cristalinas y el tamaño de las partículas metálicas, a partir de los patrones de difracción originados por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

Para que se difracten los rayos X se debe cumplir la ley de Bragg, **Ecuación (2)**, expresión formulada en 1913 por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, la cual establece que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción y que la diferencia de camino óptico recorrido por el haz incidente y el haz difractado es igual a un número entero de longitud de onda.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Dónde; n es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo X incidente.

En la **Figura 39**, se muestra un corte de un cristal que tiene planos atómicos con una distancia interplanar  $d_{hkl}$  siendo  $hkl$  los índices de Miller del plano cristalino.



**Figura 39.** Esquema de difracción de un haz de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las diferentes fases en los catalizadores, fueron identificados en un equipo BRUKER modelo D-2 PHASER adaptado con un monocromador de grafito de haz secundario con radiación de  $\text{Cu } K\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$ ), con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ , 40 kV y 30 mA. Las determinaciones se realizaron con referencia a las tarjetas 21-1272, 04-0593 y 04-0802 que corresponden al óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), al óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y al Pt metálico, según archivo JCPDS. El tamaño del cristal se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer, **Ecuación (3)**.

$$t = \frac{K\lambda_{K\alpha}}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Dónde;  $t$  es el tamaño de cristalito promedio,  $K$  es una constante que depende de la forma del pico (generalmente su valor es 0.9),  $\lambda_{K\alpha}$  es la longitud de onda del rayo X,  $\beta$  es el ancho de la altura media del pico de difracción de la muestra o por las siglas en inglés FWHM (full width at half maximum) y  $\theta$  es el ángulo (en grados  $^\circ$ ) del pico de difracción.

### **Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR-piridina)**

La quimisorción de moléculas se usa como prueba para determinar las propiedades de las superficies de óxidos metálicos. La determinación del tipo de sitios ácidos se obtuvo mediante Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida, la información que proporciona son las propiedades ácido base, la

presencia y naturaleza de los sitios ácidos Brönsted y Lewis. La acidez en la superficie de un catalizador juega un papel importante en el logro de varias transformaciones orgánicas, la determinación de la acidez Brönsted y acidez Lewis en el sólido se hace por medio de la adsorción de un compuesto que adquiere comportamiento anfótero, es decir, ácido o base según el medio en el que se encuentre, por lo general se utiliza la piridina para determinar acidez total. Los sitios Brönsted se encuentran en los números de onda: 1,540, y 1,635  $\text{cm}^{-1}$ , y los sitios Lewis absorben cerca de 1,445, 1,490, y 1,610 a 1,625  $\text{cm}^{-1}$  (Sasikala et al., 2010). La concentración de sitios ácidos de Lewis por unidad de peso de la muestra ( $q_H = \text{mol/g}$ ) se ha calculado utilizando la **Ecuación (4)** (Emeis, 1993)

$$q_H = \frac{A_i R^2}{W \epsilon} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde  $A_i$  es el área de la banda a 1445  $\text{cm}^{-1}$  calculado a partir de los espectros de la muestra antes y después del tratamiento de la piridina después de la corrección de la línea de base,  $R$  (cm) es el radio de la pastilla de la muestra,  $W$  es el peso de la muestra seca y  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción. El valor de  $\epsilon$  se toma como 2.22  $\text{cm/mol}$  de la referencia para Lewis para la banda de absorción en 1445  $\text{cm}^{-1}$ .

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

La muestra pulverizada se colocó en una porta muestra de acero inoxidable, aplicando presión para obtener pastillas autosoportadas, las cuales son colocadas en una celda de vidrio con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con un termopar tipo K para medir la temperatura. Posteriormente, se le da un pretratamiento en vacío ( $1 \times 10^{-6}$  torr) a una temperatura de 400 °C. En seguida, la adsorción de la piridina se llevó a cabo en la celda a 25 °C. Finalmente, la piridina se desorbe con vacío a una temperatura de 400 °C en intervalos de 100 °C.

#### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

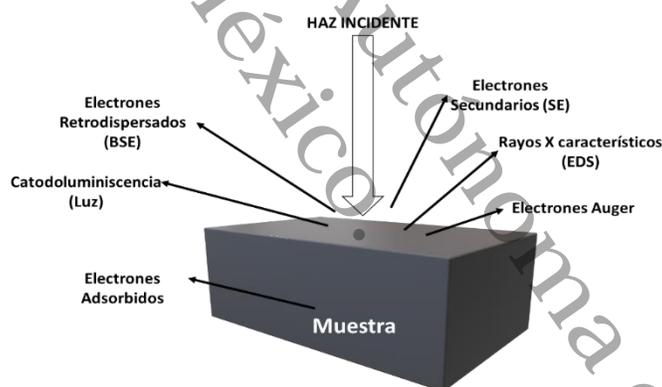
La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de análisis que interactúa con la muestra a una profundidad de 1  $\mu\text{m}$ , consiste en hacer incidir sobre

un material sólido un haz fino de electrones, con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV.

La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, emisión de rayos X característicos), como se aprecia en la **Figura 40**, que son recogidas por distintos detectores. Esto permite la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Un microscopio electrónico de barrido funciona a partir de un haz de electrones producidos por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano o un cañón de emisión de campo FEG por sus siglas en inglés (Field Emission Gun).

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6010 LA con un voltaje de aceleración de 20 kV, con magnificaciones de 500X, 2500X y 10000X.



**Figura 40.** Señales que se desprenden en la interacción de haz de electrones con la muestra.

### Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

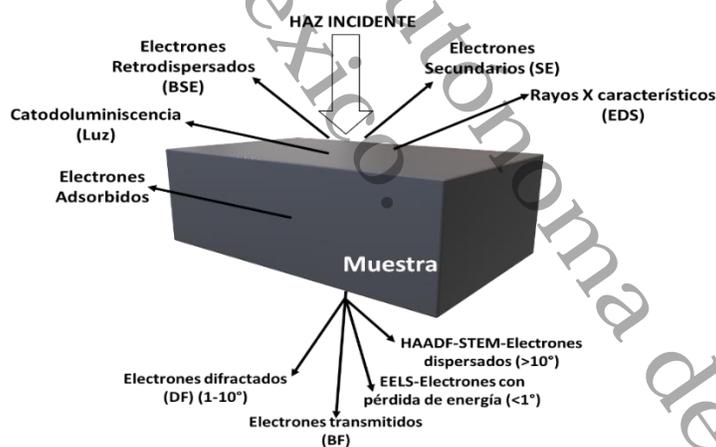
La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que proporciona información muy variada sobre la estructura, morfología, composición química, estados de oxidación, cristalinidad, entre otras propiedades de materiales catalíticos, desde niveles de micras hasta niveles de sub-Angstrom. Esa gran versatilidad proviene de la interacción de los electrones con la materia, en la que ocurren varios procesos que se muestran en la **Figura 41**. Las señales (fotones, electrones, rayos X característicos, electrones con pérdida de energía, etc.)

proporcionando toda una gama de parámetros físicos y fisicoquímicos acerca del material observado.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET), se realizaron en un equipo JEOL 2100 microscopio de emisión de campo equipado con una pieza polar de ultra-alta resolución (coeficiente de aberración esférica,  $C_s=0.5$  mm) que funciona a 200kV. Las muestras solidas se dispersaron en una solución con agua y n-propanol, las gotas del líquido sobrenadante se depositaron en rejilla holey de cobre con carbono (malla 300). El tamaño medio de partícula ( $ds$ ) para el Pt fue calculado por la **Ecuación (5)**:

$$(ds) = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde;  $d_i$  es el diámetro medido directamente de las micrografías y  $n_i$  es el número de partícula que tiene el diámetro  $d_i$  (Cervantes et al., 2013).



**Figura 41.** Señales que se desprenden en la interacción electrón-materia.

### Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

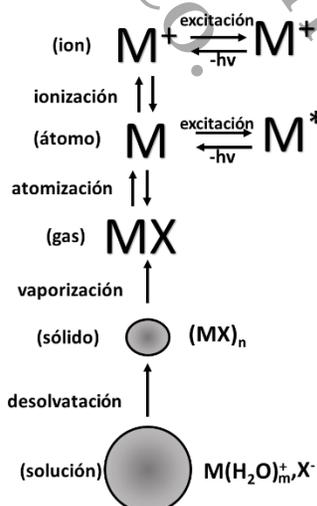
Esta técnica es utilizada, por su alta sensibilidad; para cuantificar los contenidos de los metales con concentraciones muy bajas.

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

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

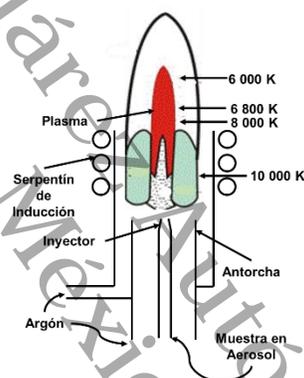
El ICP necesita estrictamente que las muestras a analizar estén en disolución, por lo cual se somete a las muestras a digestión ácida antes de proceder a su atomización.

La inyección de la muestra es introducida dentro de la antorcha mediante un flujo de argón de 0.3 a 1.5 ml/min a través del flujo central de cuarzo ver **Figura 42**. Los dispositivos más utilizados para la inyección de la muestra son los nebulizadores. La muestra se nebuliza mediante un flujo cruzado con una corriente de argón y las gotas resultantes se introducen dentro del plasma.



**Figura 42.** Proceso de la muestra durante el proceso PAI.

La atomización es un punto importante en la determinación de la concentración metálica, la temperatura es un factor determinante la **Figura 43**, muestra la temperatura en varias zonas de la antorcha. En el momento en que los átomos de las muestras alcanzan el punto de observación habrán permanecido unos dos minutos a temperatura comprendida entre 6000 y 8000 K. En consecuencia, la atomización es más completa y hay menos problemas de interferencias químicas o inexistentes, posiblemente la gran concentración de electrones provenientes de la ionización de argón mantiene la concentración de electrones provenientes de la ionización de argón, conservando la concentración más o menos constante de electrones en el plasma (Cheremisinoff, 1996).



**Figura 43.** Temperatura en las zonas de la antorcha.

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

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

Se preparan soluciones estándares con concentraciones conocidas de los elementos a cuantificar para realizar curvas de calibración. Es decir, la cantidad del elemento que se encuentra en la muestra se puede lograr usando la intensidad de

emisión frente a la concentración de las curvas de calibración. Las soluciones estándares con concentraciones conocidas de los elementos de interés, se introducen en el ICP y la intensidad de la emisión característica para cada elemento se mide.

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

### Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de XPS se encuentra fundamentada en la fotoemisión o efecto fotoeléctrico que consiste en la emisión de electrones por un material cuando este es expuesto a la luz o un haz electromagnético de frecuencia suficientemente elevada, como se aprecia en la **Figura 44**.



**Figura 44.** Representación esquemática de la emisión de un fotoelectrón.

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

cuantitativo, ya que la intensidad de los picos es función del número de átomos presentes en la superficie de la muestra (Imelik & Védrine, 1994).

El principio de XPS está dado por la **Ecuación (6)**:

$$h\nu = E_b + E_k \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde;  $h\nu$ : es la energía del fotón incidente,  $E_b$ : es la energía de enlace del electrón (energía de fotoionización),  $E_k$ : es la energía cinética (medida en el espectrómetro) de los electrones que escapan de los átomos del sólido.

En general, se calculan las cantidades relativas de los distintos elementos en la superficie de acuerdo con la **Ecuación (7)**:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\sigma_a \lambda_a S_a}{\sigma_b \lambda_b S_b} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Dónde;  $\sigma$ : es la sección de fotoionización, que indica la eficiencia de la fotoionización y depende del elemento analizado, de los rayos X incidentes y del orbital atómico. Los valores que han sido calculados principalmente por Scofield se encuentran tabulados,  $\lambda$ : es el camino libre medio de los electrones (calculados por Penn y tabulados),  $S$ : es una función instrumental que depende del espectrómetro y que se calcula a través de una relación que provee cada equipo.

El análisis de XPS, se realizó en un equipo Kratos con Espectrómetro de fotoelectrones con eje ULTRA de rayos X con un analizador de energía de electrón semiesférica de 165 mm. La radiación incidente se produjo a partir de los rayos X de Al monocromáticos (1486.6 eV) a 225 W (15 kV, 15 mA). El estudio (extendido) se tomó con un analizador a un pase de energía de 160 eV y multiplex (angosto) con escaneos de alta resolución con pase de energía de 20 eV. El escaneo se llevó a cabo con energía de enlace gama 1200-0 eV con pasos de 1,0 eV y tiempo de permanencia de 100 ms. Las exploraciones de alta resolución se realizaron con 0,05 eV y 250 ms tiempo de permanencia. La presión base en el cámara de análisis fue de  $1,0 \times 10^{-9}$  Torr y durante el análisis de la muestra fue de  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr. Las concentraciones atómicas fueron calculadas utilizando el software Casa XPS con línea de base.

### Anexo D. Equilibrio Líquido-Vapor

En la reacción de OCVH es necesario que el 2,4-DCP se encuentre en estado líquido en las condiciones en las que opera el reactor. Para favorecer el estado líquido de la mezcla 2,4-DCP-Agua, es necesario conocer las temperaturas en las que el líquido y el vapor coexisten. Para este fin, se realizó un diagrama líquido-vapor con la ecuación de Wilson:

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{vi} - RT) \quad \text{Ecuación ( 8)}$$

Dónde;  $\lambda_{ii}$ : es un parámetro de la energía que caracteriza la interacción entre dos moléculas,  $\beta$ : es un factor de proporcionalidad y  $\Delta H_{vi}$ : es la entalpía de vaporización del compuesto  $i$  puro a la temperatura  $T$ .

De acuerdo con lo mostrado en la **Figura 45**, por debajo de la línea de burbuja cualquier mezcla se encuentra en fase líquida. En el área contenida entre ambas curvas coexiste el vapor y el líquido, con una composición molar de 0.9, la mezcla es azeotrópica. La temperatura de reacción fue de 160 °C con una presión de 10 bar, bajo estas condiciones cualquier composición de una mezcla 2,4-diclorfenol-Agua se mantendrá por debajo de la línea de burbuja y el estado físico predominante será líquido.

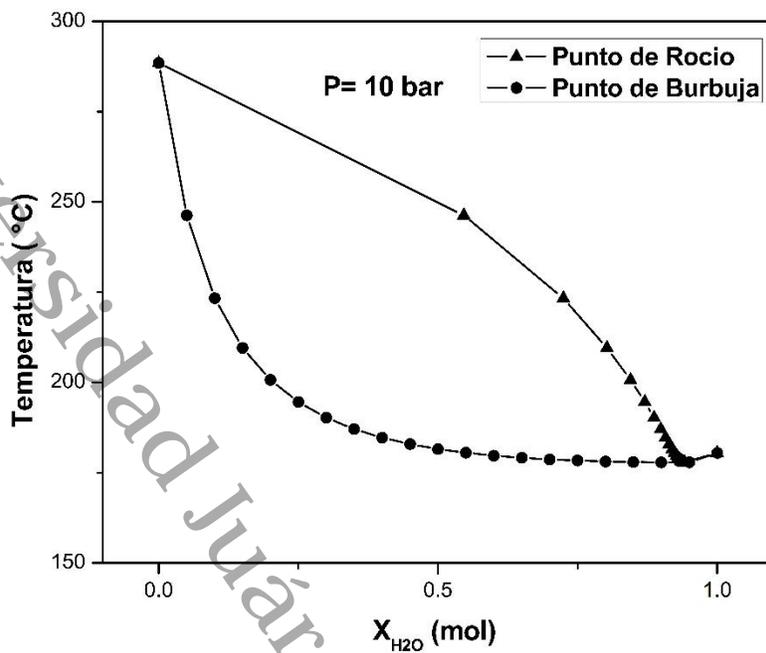


Figura 45. Equilibrio Líquido-Vapor para la mezcla 2,4-DCP-Agua.

## Anexo E. Evaluación Catalítica

### Pruebas de actividad catalítica en la reacción de OCVH del 2,4-DCP

Las reacciones de OCVH del 2,4-DCP se realizaron en un reactor de alta presión (reactor PARR 4843) de 300 mL, el volumen de la solución del 2,4-DCP con una concentración de 1000 ppm utilizado fue de 250 mL, la carga del catalizador se fijó en 2.5 mg (relación 1:1). Se calentó el sistema hasta 160 °C, con una velocidad de agitación de 1000 rpm, cuando el sistema alcanzó esta temperatura se presurizó con 10 bar de O<sub>2</sub> (agente oxidante) y se realizó la primera toma de muestra (tiempo 0), se realizaron tomas de muestra cada 15 minutos para su posterior análisis por Cromatografía de Gases (CG) (Rocha et al., 2015).

### Análisis de la degradación del 2,4-DCP por Cromatografía de Gases (CG)

La degradación del 2,4-DCP se siguió por Cromatografía de Gases (CG), utilizando un equipo Perkin-Elmer Clarus 580 y una columna capilar VF-1ms, 30m 0.32mm 1µm; con las siguientes condiciones: Temperatura del inyector a 200 °C, temperatura del horno a 180 °C, la temperatura del detector a 275 °C, flujo del H<sub>2</sub>= 25 mL/min y flujo del aire= 250 mL/min.

### Análisis del Carbón Orgánico Total (COT)

Se utilizó un analizador de carbono orgánico total (TOC) Shimadzu TOC-L Total Organic Carbon Analyzer, que mide el contenido de carbono de las sustancias orgánicas en el agua. El equipo Shimadzu TOC-L utiliza un método único de oxidación de combustión catalítica a 680 °C y un detector de infrarrojo no dispersivo que permite realizar mediciones de todas las muestras, desde agua ultra pura hasta agua altamente contaminada. (El rango de medición es de 4 µg/L a 25000 mg/L).

El análisis de TOC nos proporciona la información directa de la cantidad de carbono que se transforma a CO<sub>2</sub>, la conversión de TOC fue calculada con la siguiente ecuación:

$$X_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_{180}}{TOC_0} \times 100 \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde;  $X_{TOC}$  es el porcentaje de conversión de TOC,  $TOC_0$  es la lectura del tiempo inicial de la reacción y  $TOC_{180}$  es la lectura del tiempo final de la reacción.

La velocidad inicial de la reacción de la OCVH (en  $mmol/hg_{cat}$ ) fue calculada utilizando **Ecuación (9)**:

$$-r_i = \left( \frac{\Delta TOC (\%)}{\Delta t} \right) ([2,4 - DCP]_i X m_{cat}) \quad \text{Ecuación (10)}$$

Dónde;  $(\Delta TOC (\%)/\Delta t)$  es la pendiente inicial obtenida en el TOC en función de las curvas del tiempo,  $[2,4-DCP]$  es la concentración inicial del 2,4-DCP y  $m_{cat}$  es la masa del catalizador.

La selectividad a  $CO_2$  se calculó a partir de la **Ecuación (10)**:

$$S_{CO_2} = \frac{X_{TOC}}{X_{2,4-DCP}} \times 100 \quad \text{Ecuación (11)}$$

Dónde;  $S_{CO_2}$  es la selectividad a  $CO_2$  en porcentaje,  $X_{TOC}$  es el porcentaje de conversión del Carbón Orgánico Total y  $X_{2,4-DCP}$  es el porcentaje de conversión del 2,4-DCP.