



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

División Académica de Ciencias Básicas



“Nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt soportadas en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ preparadas por recarga”

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

M. EN C. CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

PRESENTA:

Luis Enrique García Hernández

Directores:

Dra. Dora María Frías Márquez

Dr. José Gilberto Torres Torres

Cunduacán, Tabasco, 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

7 de agosto de 2018

Ing. Luis Enrique García Hernández

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: **"Nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt soportadas en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ preparadas por recarga"** 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: "Nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt soportadas en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ preparadas por recarga" de la cual soy autor y titular de los derechos.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 30 días del mes de julio del año 2018.

Autorizó:
Luis Enrique García Hernández
152A16008

Dedicatoria

A Dios:

Por siempre estar conmigo siendo guía en mi camino y mis decisiones a tomar, fortaleciéndome en los momentos que llegue a menguar, por recibir su inspiración para ver realizada una meta más en mi vida, le agradezco por todas las personas que puso en mi camino y me apoyaron durante mis estudios.

A mis Padres:

Mi madre, por darme la vida, por su amor, apoyo y estar pendiente de mi en todo momento cuando lo necesite, a mi padre por ser el ejemplo de firmeza, persistencia y perseverancia para cumplir los sueños, los amo y se que son el mejor regalo de Dios me ha dado.

A mis maestros

Por sus enseñanzas y motivación, para la terminación de mis estudios profesionales, así como la elaboración de esta tesis, al Dr. José Gilberto Torres Torres por el tiempo compartido y la dedicación para mi desarrollo profesional; a la Dra. Dora María Frías por su apoyo y por creer en mí.

A mis Amigos

Por el apoyo y compañía que recibí de cada uno de ellos durante nuestra etapa de formación, por compartir el conocimiento y estar ahí cuando más los necesité y ser ese impulso a seguir esforzándonos y ser un equipo genial, Adib, Nayi, Adrián, Juan Carlos, Zenayda, Héctor, Gerardo, Marcela, Leidy, Fidelio, Dulce, Ammy, Ricardo, muchas gracias por su sincera amistad.

Agradecimientos

Al **Dr. José Gilberto Torres Torres** y a la **Dra. Dora María Frías Márquez**, muchas gracias por compartir sus conocimientos, orientando mi crecimiento profesional, por toda su aportación incondicional a este trabajo y su contribución a la realización del mismo. Por tener siempre la disposición para brindar su tiempo en la dirección de este proyecto.

A la **comisión revisora**

Dr. José Gilberto Torres Torres

Dra. Hermicenda Pérez Vidal

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Dr. Adrián Cervantes Uribe

Dra. Alejandra Espinosa de los Monteros Reyna

Quienes dedicaron su tiempo a la revisión de este trabajo de investigación y contribuyeron con sus valiosas observaciones.

Al Dr. Ciro Márquez de la UNAM por su valiosa colaboración en la parte de caracterización de ICP, a Nayi Cristell Castillo G. por su apoyo en los equipos de Fisisorción, HPLC y UV-Vis, realizados en el CICTA de la UJAT, y cada uno de los que aportaron a este proyecto.

⁶
Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante estos dos años de estudios de maestría para la realización de este proyecto. A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por ser mi máxima casa de estudios y a la División Académica de Ciencias Básicas por recibirme y permitirme realizar el Posgrado en Ciencias con Orientación en Materiales.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la influencia de la síntesis de nanopartículas bimetálicas soportados en un óxido mixto por el método de la "recarga" y su aplicación en el proceso de oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH) en la degradación del 2-Clorofenol (2-Cp). Los catalizadores utilizados en este proyecto de investigación para la reacción de oxidación fueron: $(\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2)$, $\text{Cu}(5\%)/(\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2)$, $\text{Cu}(10\%)/(\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2)$, $\text{Cu}(5\%)\text{-Pt}/(\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2)$, $\text{Cu}(10\%)\text{-Pt}/(\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ con una relación molar 1/0.25 respectivamente.

La síntesis del soporte se realizó por medio del método de Sol-Gel, reconocido por su gran eficiencia en la obtención de materiales eficientes como los óxidos, los precursores para esta síntesis fueron el ter-butóxido de Titanio (IV) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, butóxido de Circonio $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, y Nitrato de Cerio (III) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, para obtener el óxido mixto $(\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2)$. La síntesis de los catalizadores monometálicos se realizaron por el método de impregnación, donde el primer metal en este caso el Cu es impregnado sobre el soporte, con una relación al 5% y 10% de Cu respectivamente y, utilizando como precursor el Nitrato de Cobre (II) hemi (pentahidratado) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. La síntesis de los catalizadores bimetálicos, se realizó por el método de la recarga también conocido como reacción redox para el depósito del segundo metal Pt usando como precursor el ácido hexacloroplatínico $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]$, con una relación molar 1:0.25, con respecto al primer metal.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por medio de métodos fisicoquímicos como: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Vis (DRS), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Fisisorción de Nitrógeno por el método BET, Absorción atómica y plasma inducido por acoplamiento (ICP-OES. Por sus siglas en inglés).

La oxidación catalítica por vía húmeda se llevó a cabo en un reactor Parr- de 600 ml a una temperatura de 160°C y una presión de oxígeno de 15 bar, con una disolución

de 1000 ppm de 2-Cp y el catalizador a una relación de 1 g/L de disolución. Se recolectaron muestras a distintos tiempos de retención y se analizaron por las técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y carbón orgánico total (COT). De acuerdo a la evaluación realizada se pudo determinar que los catalizadores bimetálicos tenían la mayor capacidad de conversión y los resultados mostraron que el mejor catalizador obtuvo una conversión del 98.42% de 2-Cp en 3 horas y en estos mismos materiales está presente el catalizador que mostro un mayor abatimiento de Carbón orgánico total de 91.19%.

INDICE

Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos	iv
RESUMEN	1
INDICE	3
Índice de figuras.....	5
Índice de tablas.....	7
INTRODUCCIÓN	8
OBJETIVOS.....	11
Objetivo general	11
Objetivo específico	11
JUSTIFICACIÓN	12
Capítulo I	17
Antecedentes	17
1.1 Oxidación por vía húmeda.....	18
1.1.1 Oxidación húmeda no catalítica.....	18
1.1.2 Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH).....	19
1.2 Catalizadores utilizados para la OCVH	20
Capítulo II	23
Parte Experimental	23
2.1 Metodología y preparación de soportes y catalizadores.....	24
2.1.1 Preparación de soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ por el método Sol-Gel.....	24
2.1.2 Preparación de catalizadores	25
2.2 Caracterización de Soporte y catalizadores	29
2.2.1 Método BET (Área específica, Diámetro de Poro y Volumen de poro).....	29
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.2.3 Espectrofotometría UV-Vis.....	29
2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)	30
2.2.6 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	30
2.2.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	31
2.2.8 Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS)	31

2.3 Evaluación Catalítica	32
2.3.1 Cromatografía en fase líquida a alta resolución (HPLC)	32
2.3.2 Carbón orgánico total (TOC)	33
Capítulo III	34
Resultados y Discusión	34
3.1 Fisisorción de N_2 de soporte y de catalizadores por el método BET	35
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
3.3 Espectrofotometría UV-Vis	45
3.4 Difracción de Rayos X (DRX)	47
3.7 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	49
3.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	51
3.9 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	54
3.10 Evaluación de la actividad Catalítica	61
3.10.1 Estudio de la degradación del 2-corofenol	61
3.10.2 Análisis de Carbón Orgánico Total (COT)	64
CONCLUSIONES	67
REFERENCIAS	69
ANEXOS	76

Índice de figuras

Figura 1. Estructura Química del 2-Clorofenol	13
Figura 2. Proceso de síntesis por el método sol-Gel, a) Representa el proceso de hidrólisis y condensación. B) proceso de envejecimiento y calcinación.	25
Figura 3 Síntesis del catalizador monometálico de Cu / $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	26
Figura 4. Proceso de síntesis de catalizador bimetalico a partir del método de la recarga	27
Figura 5. Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores Bimetálicos Cu-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de la recarga.	28
Figura 6 Reactor Batch de acero inoxidable de 600 mL	32
Figura 7 Isotermas de IV de soporte y catalizadores	36
Figura 8 Distribución de poros de los soportes y catalizadores monometálicos y bimetalicos respectivamente	37
Figura 9. Micrografías y EDS por MEB del soporte y EDS del $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$	38
Figura 10 . Micrografías y EDS por MEB de Cu al 5% con soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$	39
Figura 11. Micrografías y EDS por MEB de Cu al 10% con soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$	40
Figura 12 . Micrografías y EDS por MEB de Cu al 5% - Pt con soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$	41
Figura 13 . Micrografías y EDS por MEB de Cu al 10% - Pt con soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$	42
Figura 14. Espectro UV-Vis de Soporte y Catalizadores monometálicos y bimetalicos	45
Figura 15. Difractogramas de Soporte ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) y Catalizadores monometálicos (Cu) y bimetalicos (Cu-Pt)	48
Figura 16 . Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	51
Figura 17 . b) Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ de otro punto de la muestra.	52

Figura 18 . Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Cu(10%)-Pt/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	53
Figura 19 . Espectro XPS de Ti 2p, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂ . B) Cu(10%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂	56
Figura 20 . Espectro de alta resolución de XPS de O1s, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂ . B) Cu(10%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂	57
Figura 21 . Espectro de alta resolución de XPS de Ce 3d, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂ . B) Cu(10%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂	58
Figura 22 . Espectro de alta resolución de XPS del Zr 3p, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂ . B) Cu(10%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂	59
Figura 23 . Espectro de alta resolución de XPS del Pt 4f, de los catalizadores Bimetálicos. Cu(5%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂	60
Figura 24 . Espectro de alta resolución de XPS del Pt 4f, de los catalizadores Bimetálicos. Cu(5%)-Pt/TiO ₂ CeO ₂ -ZrO ₂	60
Figura 25 Porcentaje de degradación de 2-Cp por CWAO	61
Figura 26 . Porcentaje delta COT de la reacción de 2-clorofenol por OCVH.....	64

Índice de tablas

Tabla 1 Agentes catalíticos más frecuentemente utilizados.....	21
Tabla 2 Área específica, diámetro promedio de poro y volumen promedio de poro del soporte y catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método BET	37
Tabla 3 Elementos encontrados en los diferentes catalizadores	49
Tabla 4 Porcentaje de los elementos químicos encontrados en los catalizadores analizados, antes y después de la reacción.....	49
Tabla 5. Estado de Oxidación de los catalizadores bimetalico elaborados por el método de la recarga.....	61
Tabla 6. Conversión del 2-Cp (2-clorofenol), Abatimiento (% ΔTOC) en 3 h de reacción, a 160° C. Contenido de Cu y Pt (% peso).	63

INTRODUCCIÓN

Debido al crecimiento de población en nuestro planeta, existen diversas áreas que han sido descuidadas y ocasionan fuertes problemas a los seres vivos, siendo la contaminación ambiental una de las principales, esta es generada primordialmente por la mayoría de las industrias. Una de las afectaciones más severas es la contaminación del agua, en su gran mayoría son ocasionadas por las industrias petroleras, textiles y de pesticidas, por mencionar algunas. Se han presentado diversas propuestas para la solución de dichos problemas, e incentivar a su estudio y proporcionar soluciones a esta problemática. El tratamiento de las aguas contaminadas es de vital importancia, pues la vida de todos los seres humanos depende de una buena calidad de agua. [1].

Los clorofenoles son utilizados ampliamente como agentes conservadores de madera, pinturas y fibras vegetales, desinfectantes e intermedios, ahora son conocidos como un grupo de contaminantes tóxicos superiores [2]. Son difícilmente biodegradables y muy difícil de eliminar en el medio ambiente. Estos son grupos de sustancias químicas que se forman al agregar cloros (entre uno y cinco) al fenol. El fenol es un compuesto aromático derivado del benceno, el hidrocarburo aromático más simple, que se forma al agregar un grupo hidróxido a un carbono para reemplazar un hidrógeno [3].

Existen 5 grupos en los que se clasifican los compuestos orgánicos a estudiar, denominados como: mono-clorofenoles; el 2-clorofenol es un líquido a temperatura ambiente, y el 4-clorofenol ha sido usado como antisépticos. En su mayoría tienen un olor fuerte, presentan un sabor a medicina o un sabor desagradable a pescado, la principal aplicación de estos es en pesticidas que se utilizan para repeler, atraer, o regular el crecimiento de plagas, que después pasan a los mantos acuíferos y terminan contaminando, en esta investigación se trabajó con; el 2-clorofenol con la intención de poder degradarlo de una manera total y efectiva.

Para la protección del medio ambiente se han desarrollado diversas técnicas de tratamiento, para el caso específico de la degradación de los CP, existen procesos con los que se han tratado los CP; como la biodegradación convencional, ya que es

un proceso económico, pero es sensible a las cargas de choque y requiere un largo tiempo de retención hidráulica [4]. Usando tecnologías físicas y químicas, como es la adsorción de carbón activado, lo que simplemente realiza es pasar de una fase a otra los CP, resolviendo el problema parcialmente [5] [6]. Otro método que se ha presentado es el de procesos de oxidación avanzados que ha sido motivo de considerables estudios durante los últimos años para la degradación de los compuestos orgánicos.

Dentro de los procesos que se han desarrollado para el tratamiento de contaminantes orgánicos se encuentra la oxidación en aire húmedo u oxidación vía húmedo OVH (WAO por sus siglas en inglés), este es un proceso en el que la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto que procede de aire o corrientes gaseosas acaudaladas en oxígeno. La química del proceso ocurre por vía radical, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica sin embargo; es realizado bajo altas presiones (5-17.5MP) y altas temperaturas (200°C-325°C), con estas condiciones es posible que puedan surgir severos problemas de corrosión causados por el HCl producido durante el proceso de descomposición [4].

En investigaciones recientes realizadas al tratamiento de compuestos organoclorados se ha observado un interés ascendente en su estudio, es por tal motivo que se proyecta la elaboración de catalizadores capaces de poder eliminar los compuestos de CP y sus precursores a su formación como los fenoles, siendo estas sustancias muy estables, de igual forma dañan considerablemente. Actualmente, se han comenzado a emplear los llamados procesos avanzados de oxidación, cuya efectividad parece ser superior a la oxidación clásica [7]

La Oxidación Catalítica en Vía Húmeda (OCVH) se basa en realizar la oxidación con oxígeno molecular en la fase líquida a temperaturas y presiones más bajas, según las investigaciones se ha reportado que las presiones utilizadas oscilan entre 20 y 200 bares, y la temperatura entre 150°C y 350°C, haciendo de esto un proceso más eficiente, al evitar la formación de HCl que origina la corrosión del sistema. Para resolver este problema, se deben encontrar algunos catalizadores altamente

activos. En los últimos años, se han desarrollado diversos catalizadores para la oxidación catalítica de aire húmedo (OCVH) de CP. Por ejemplo, *Chang et al.* comparó las actividades de CuSO_4 , MnO_2 y Co_2O_3 en el OCVH del 4-CP en el rango de temperatura 423-473 K. Se encontró que CuSO_4 es el catalizador más eficaz y que las condiciones alcalinas favorecen la degradación del 4-CP. [7]

Para hacer que el proceso de oxidación avanzada sea eficiente para la degradación de compuestos orgánicos, es necesario utilizar catalizadores que ayuden a que las condiciones de reacción sean bajas, en temperatura y presión a las utilizadas en otros procesos [8]. Dentro de las propuestas como catalizadores metálicos para ser utilizados se encuentran el Pt, Ag, Au, Ru, Rh entre otros, soportados en óxidos que proveen diversas características al catalizador (CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . etc.), permitiendo una degradación parcial o total en los compuestos orgánicos en medio acuoso, en condiciones suaves de presión (0.5Mpa a 10Mpa) y de temperaturas (100°C a 200°C) [9]

Por tal motivo en el presente proyecto de investigación se propone sintetizar catalizadores de nanopartículas bimetalicas de Cu-Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ adicionando el segundo metal en este caso el Pt, por el método de la recarga este método es muy prometedor para obtener mayor superficie metálica activa para posteriormente analizar y evaluar el desempeño obtenido de la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH). Esta investigación pretende mostrar los beneficios de la unión de Cu-Pt en relación molar, como catalizador para la OCVH.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt soportadas en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$; correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica en reacciones en fase líquida del 2-clorofenol por Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH).

Objetivo específico

1. Preparar el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ con 5 % de Ce, 45 % de Zr y 50 % de Ti por el método sol-gel.
2. Sintetizar catalizadores de Cu soportados en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de impregnación.
3. Sintetizar los catalizadores bimetálicos Cu-Pt con relación molar 1/0.25 soportados en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de recarga.
4. Caracterizar los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Espectrofotometría UV-Vis (DRS), Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Fisisorción de Nitrógeno por el método BET, Absorción atómica y plasma inducido por acoplamiento (ICP)
5. Estudiar los efectos de la relación molar Cu/Pt de los catalizadores bimetálicos, en la OCVH del 2-clorofenol.

JUSTIFICACIÓN

El agua es uno de los recursos más valiosos con los que cuenta el ser humano, desafortunadamente por la falta de conocimiento y de cultura en su cuidado no se tiene un uso adecuado de ella, generando que se contamine de diversas maneras, ocasionando daños que no se pueden solucionar de una manera simple. La mayoría de las afectaciones son generadas por las industrias, enfocándose en aquellas que por lo general no cuentan con una norma propia de seguridad, al no contar con tratamientos adecuados en sus procesos y sin un control adecuado provocan severos daños en los caudales que son vertidos. Uno de los tipos de contaminantes más agresivos con el agua son los compuestos orgánicos, estos son difíciles de degradar en especial los aromáticos que son anillos con una estructura muy complicada de romper y si a esto se le agrega cloro, se convierte en un compuesto altamente contaminante. A este tipo de compuesto se les denomina clorofenoles, los cuales se clasifican en 5 grupos y en ello se encuentra uno específico a tratar en este trabajo el 2-clorofenol (2-Cp).

Los daños ocasionados por el 2-clorofenol en el medio ambiente, son muy notables en los mantos acuíferos, ya que estos son quienes presentan las afectaciones más severas y directas. Los problemas generados por la contaminación dañan en gran manera la salud de los seres vivos que están expuestos a él y es casi imposible poder identificarlo de una manera visual si está presente el 2-Cp en el agua que se utiliza, de esta forma es muy fácil poder estar afectado por el 2-Cp [10]. Dependiendo de la concentración a la que se encuentre expuesto será el grado de afectación, y esto va desde algo muy simple como: irritaciones en ojos y piel, mareo, vomito, hasta casos severos; pues en algunos se ha presentado cáncer en las personas expuestas, pero aún no se comprueba en su totalidad. En ciertos casos se han realizado estudios que puedan demostrar que este compuesto ocasiona mutaciones en algunos seres vivos que están en un contacto continuo según la EPA. [10], [11].

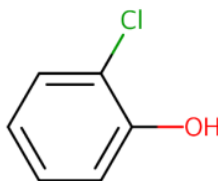


Figura 1. Estructura Química del 2-Clorofenol

Para dar una alternativa a la solución de este problema en esta investigación se propone sintetizar catalizadores con la capacidad de disminuir y oxidar en mayor proporción las concentraciones del 2-clorofenol presentes en él agua. Ya que las grandes concentraciones que se puedan encontrar afectan al tener un contacto cercano con el 2-CP o estar cerca de un medio donde se pueda tener riesgo de contacto.

Entre las diferentes técnicas aplicadas para la eliminación del 2-Cp, se presenta: la degradación fotocatalítica [12], [13], la oxidación de agua supercrítica [14], el proceso de Fenton [15], la ozonización [16], la irradiación de microondas [17], la degradación sonoquímica [18], etc., la oxidación por aire húmedo (OVH) está atrayendo cada vez más interés [19]. Y los procesos de oxidación avanzados como la OCVH, está presente como una alternativa capaz de reducir costos y tiempo en la conversión de los compuestos orgánicos.

Existen algunas propuestas para el tratamiento en la degradación de esta molécula por diversos métodos presentados, tal como es el caso de los catalizadores heterogéneos. Estos deben estar soportados en un material que proporcione las características necesarias para su aplicación, al igual que el método de síntesis que se utiliza define características en el catalizador, la propuesta más sobresaliente que existe es en el método de la recarga, pues este método permite una iteración mayor entre los dos metales, cabe mencionar que esto se lleva en base a los potenciales de energía presentes en cada uno de los elementos, generando mayor

actividad, selectividad y estabilidad. Es posible mencionar el claro ejemplo del Au-Pt pues los sitios activos del Pt son modificados con la adición del segundo metal. Se ha reportado en investigaciones posteriores que los metales nobles tales como Pd, Ru, Rh, Pt, Au e Ir junto con metales de Fe, Cu, Co y Ni, poseen un desempeño catalítico eficiente y necesario en la reacción [20].

En literatura se encuentran ejemplos de la aplicación de catalizadores monometálicos; tal es el caso en el que empleando un catalizador de $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ preparado por el método de sol-gel, en condiciones de diferentes temperaturas y a una presión de un bar, por los resultados se obtienen se presenta a este sistema como una opción viable para la oxidación de clorofenoles [22], ya que se obtuvieron conversiones superiores al 85% y un buen desempeño cinético, lo cual permite afirmar que los catalizadores de aluminato de cobre son activos y estables para la oxidación de los clorofenoles en fase acuosa.

Además, se han presentado distintos sistemas bimetálicos como Ru/Ce, Mn/Ce, Co/Bi, siendo ocupados para la degradación de compuestos orgánicos en los mantos acuíferos, dando resultados prometedores [21].

Jile Fu et al, [22] dan evidencias del trabajo con catalizadores bimetálicos, en su caso, los catalizadores Ru/C, Cu/C y bimetálicos Ru-Cu/C se preparan mediante métodos de reducción química y se investigan para la oxidación catalítica en húmedo de amoníaco acuoso a nitrógeno. Siendo más activo y selectivos en su reacción con el amoníaco. Sus resultados muestran que el catalizador bimetalico Ru-Cu/C es el más eficiente y estable que los correspondientes catalizadores monometálicos de Ru/C y Cu/C, que indican el efecto sinérgico de Cu y Ru. De igual manera se han utilizado catalizadores trimetálicos soportados en óxidos de hierro, cobre y manganeso, sintetizados por el método de coprecipitación, demostrando ser muy activos en compuestos orgánicos [23].

Uno de los métodos que se presentan como eficientes en la preparación de catalizadores bimetálicos y para la degradación de compuestos orgánicos es el método de la recarga o también conocido como reacción redox. Pues este es un método que proporciona una mayor interacción entre el primer metal y el segundo metal [24], [25], [26]. Para crear una mejor interacción entre los dos metales, es necesario que el segundo metal se deposite a través de una reacción selectiva, que se produce inicialmente en las partículas monometálicas presentes en el soporte. Esta modificación es posible realizarla por medio de reacciones redox superficiales en la fase líquida, entre el catalizador monometálico químicamente pre-reducido o con hidrógeno adsorbido y la forma oxidada del modificador [27], [28]. Un ejemplo de ello es la síntesis de catalizadores bimetálicos Pt-Au soportados en alúmina, depositando Au en Pt de AuCl_4 con hidrógeno adsorbido. [29]

Los catalizadores heterogéneos también son conocidos por la eficiencia que presentan en la degradación de contaminantes y una de las técnicas que es más prometedora es la Oxidación catalítica de aire húmedo (OCVH), pues se conoce como un proceso de oxidación más económico en las condiciones en que se realiza la reacción y ecológico [30]. Presentado como una tecnología prometedora para el tratamiento de contaminantes orgánicos refractarios en aguas residuales. Para la mejora de la OCVH se ha realizado un amplio estudio sobre catalizadores heterogéneos, que incluye a los metales nobles como: Ru, Rh, Pd, Ir y Pt también como óxidos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Ce se aplicaron como catalizadores heterogéneos, y tomándose como contaminantes modelos están los fenólicos, ácidos carboxílicos y compuestos que contienen nitrógeno [31].

Los avances en la investigación sobre el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de la OCVH se resumen en aspectos de investigación de mecanismos de reacción, estudio de cinética de reacción y desarrollo de catalizadores. Se señala que se debe considerar en la síntesis de estos catalizadores que sean activos y estables ya que son características principales para que se lleve a cabo la reacción, la investigación de los mecanismos de reacción y el estudio de los modelos de

cinética de reacción son muy importantes para la promoción de la aplicación de la OCVH [32].

El conocer adecuadamente el mecanismo de reacción de las reacciones catalíticas, es fundamental para la optimización del catalizador y el desarrollo del proceso [33], [31], pues el proceso de la OCVH es por naturaleza multifacético, de diversos fenómenos físicos y químicos, que intervienen en la actividad y la selectividad de los catalizadores sólidos [34]. Según *Francesco Arena et al*, [35], la reacción de manera general incluye la fase líquida, para obtener información sobre la conversión de sustrato-TOC, selectividad y lixiviación de metales; (ii) la fase gaseosa, para investigar la formación de especies gaseosas (es decir, CO_2 , COV); y (iii) la fase sólida, para monitorear el estado y las modificaciones del sistema catalítico durante y después del proceso de OCVH [36], [37], [38]. Estudios recientes muestran como clave el papel la adsorción de superficie en el mecanismo de trabajo de catalizadores heterogéneos.

En base a lo anterior, en este trabajo de investigación se propuso el estudio sobre catalizadores de nanopartículas bimetálicas de cobre-platino (Cu-Pt) soportadas en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados por el método de la recarga para la oxidación del 2-clorofenol por medio de la OCVH y así poder determinar las concentraciones eficientes de la síntesis del material.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Oxidación por vía húmeda

1.1.1 Oxidación húmeda no catalítica

Un proceso clásico es la oxidación húmeda aplicada como un tratamiento con uso desde hace aproximadamente cincuenta años. También conocida como oxidación vía húmeda (OVH) se ha demostrado como una de las tecnologías eficientes para eliminar compuestos orgánicos altamente tóxicos y peligrosos como CO_2 , H_2O y otros productos finales inocuos a alta temperatura y alta presión utilizando oxígeno como oxidante y sin las emisiones de NO_x , SO_2 , HCl , dioxinas, furanos y cenizas volantes [39].

La OVH es una técnica muy útil para el tratamiento de aguas residuales que están demasiado contaminadas con sustancias tóxicas. Sin embargo, las severas condiciones de operación y los altos costos limitan su aplicación en el tratamiento de compuestos orgánicos presentes en el agua.

Este es un proceso el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con una corriente de oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. La química del proceso transcurre por vía radical, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica [36]. Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como no catalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica que las define es la implicación de radicales hidroxilos como agentes oxidantes.

En este punto se puede conservar el termino, sin embargo, la denominación de avanzados para los procesos basados es específicamente en la promoción de radicales hidroxilos. Los demás, que pueden incluir hidroxilos entre las especies oxidantes, pero cuyo diseño no está determinado por su generación, se han catalogado como procesos de oxidación directa. Una característica esencial de los procesos de oxidación húmeda no catalítica es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden a los ácidos fórmico, acético y oxálico [39]. La proporción de estos compuestos es

variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero típicamente representan el 5-10% del carbono orgánico total (Total Organic Carbon, TOC por sus siglas en inglés) del efluente de partida [40].

Al analizar algunos casos, cuando se trata de compuestos biodegradables es posible limitar la extensión de la oxidación comprendiendo que se trata de compuestos que no presentan problemas de toxicidad en depuradoras. Si por el contrario, las concentraciones de contaminante son bajas no es posible utilizar la oxidación como pretratamiento antes de un sistema de depuración biológica y es necesario utilizar catalizadores con el fin de evitar temperaturas que dentro de proceso se consideren prohibitivas [41]. La temperatura de tratamiento de los procesos de oxidación húmeda es función de la naturaleza de los compuestos que se deben degradar, pero en general se encuentra entre 150 y 350°C con una presión de operación entre 20 y 200 bar, dependiendo esencialmente de la temperatura.

Diversos trabajos permiten comparar si los efluentes de OVH son adecuados para una planta convencional de lodo activado con biomasa no aclimatada. Además, los resultados fueron comparados con los obtenidos de un estudio previo para los mismos compuestos modelo, esto siendo aplicado para degradación de 2-Cp y determinar qué tan efectivo fueron las condiciones y en base a los comparativos de los resultados de reacción, para determinar las condiciones óptimas [42].

1.1.2 Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH)

Cuando se requiere alcanzar una alta mineralización, en el proceso de oxidación húmeda se puede optimizar con la presencia de catalizadores con el propósito de acelerar la velocidad de la reacción en la degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH) es capaz de mineralizar en la totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. La OCVH genera la oxidación de un contaminante orgánico acuoso a temperatura suave y bajo presión de oxígeno o aire. [43].

3 El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejora el ser factible a uso por lo económico del proceso. El principal inconveniente de OCVH es la baja solubilidad del oxígeno en los medios de reacción. El factor clave es mejorar la eficiencia de este proceso utilizando catalizadores con altas capacidades de almacenamiento de oxígeno [44].

Diferentes catalizadores heterogéneos han sido probados, ofreciendo la ventaja de ser fácilmente recuperables y reutilizables, 2 los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos 1 [45]. Se han propuesto para la OCVH óxidos metálicos de transición (Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Sn y muchos otros óxidos en diversas combinaciones) y metales nobles soportados (Pt, Pd, Ru y Rh). Para óxidos heterogéneos de metales de transición, se ha observado una lixiviación parcial de los metales durante la reacción y es necesario un paso de recuperación. Los catalizadores de metales nobles han demostrado su eficacia para la OCVH de una amplia gama de contaminantes, incluidos los ácidos carboxílicos, el fenol y los compuestos de nitrógeno [46].

4 La oxidación húmeda catalítica permite realizar la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (en cualquier caso, superior a la presión de vapor del agua y en general en el intervalo 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, que es en función esencialmente del tipo de catalizador. Dando como resultado conversiones en un cien por ciento y además en menor tiempo y son recuperable los catalizadores, pues al momento de que se considera su síntesis se analiza que el carbón no los inhabilite. [31]

1.2 Catalizadores utilizados para la OCVH

2 Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de un catalizador en las reacciones de oxidación húmeda, genera una notable mejora en la actividad del proceso de degradación de los contaminantes orgánicos. Al añadir catalizadores 2

mejora el proceso de oxidación permitiendo el empleo de temperaturas y presiones más moderadas (70-200°C y 5-50 bar en función del catalizador) y, reduciendo los tiempos de residencia [47].

Existen diversas ventajas con la presencia de un catalizador en una reacción, no sólo se incrementa el grado de conversión de los contaminantes en el tratamiento de mezclas complejas y mejora el costo económico del proceso, sino que también origina que el proceso de oxidación transcurra a través de determinados mecanismos de reacción, permitiendo controlar los compuestos intermedios que se forman durante la reacción [44]. Los catalizadores empleados en los tratamientos OCVH, deben cumplir una serie de requisitos para considerarse funcionales y estar catalogados para la técnica, puntualizados a continuación:

- Presentar elevadas velocidades de oxidación.
- Presentar una actividad elevada con el fin de favorecer la oxidación total a CO_2 y H_2O .
- Presentar una buena estabilidad (física y química) y durabilidad.
- Ser poco sensibles a los venenos o condiciones que puedan existir en el medio.
- Ser fácilmente recuperables.

Los agentes catalíticos más frecuentemente utilizados en los procesos de OCVH se presentan en la Tabla 1.

Catalizador	Ventajas	Inconvenientes
Metales nobles, Ru, Pt, Pd, Rh	Alta actividad en la oxidación y en la Mineralización	Coste económico. Desactivación fácil por ensuciamiento.
Óxidos metálicos soportados CuO, CoO, Cr_2O_3 , NiO, MnO_2 , Fe_2O_3	Alta actividad en la Oxidación. Baratos.	Lixiviación de la fase activa.
Carbón Activo.	Alta actividad en la Oxidación. Baratos.	Posible combustión.

Tabla 1 Agentes catalíticos más frecuentemente utilizados

En los laboratorios se han tratado numerosos compuestos modelos y efluentes reales, tanto por OVH como OCVH. La elección de estos compuestos suele basarse en el hecho de que se encuentran frecuentemente en efluentes reales o son parte de los productos intermedios que se forman durante la degradación de compuestos más complejos. Los compuestos que más frecuentemente aparecen en bibliografía son el fenol y sus compuestos sustituidos [40], Existen diversos catalizadores empleados en la OCVH para la degradación del 2-Cp como Ru, Pt, Ag, Au, etc. por mencionar algunos.

Capítulo II

Parte Experimental

Se sintetizaron catalizadores de Cu-Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ al 5 %, teniendo como precursores los siguientes reactivos: para el caso del soporte, nitrato de cerio(III) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, ter-butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ y butóxido de circonio $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Para los catalizadores monometálicos se utilizó el Nitrato de cobre(II) hemi (pentahidratado) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y en el caso de los catalizadores bimetalicos el ácido hexacloroplatínico $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]$. Las síntesis se describen de manera general a continuación.

2.1 Metodología y preparación de soportes y catalizadores

2.1.1 Preparación de soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ por el método Sol-Gel.

Este es un proceso que se basa en reacciones químicas simultáneas que son hidrólisis y condensación, La hidrólisis del alcóxido puede ser catalizada por un ácido o una base donde se obtiene los soles. El gel se forma en el tiempo de secado denominado envejecimiento [48].

Se realizo la síntesis en un medio acuoso que produjo una hidrólisis entre el ter-butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, el butóxido de circonio $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, y el agua, para este proceso se utilizó como solvente el butanol, utilizando las reacciones molares entre los reactivos:

$$\text{Alcóxido/Agua} = 1/16 \text{ y } \text{Agua/Alcohol} = 1/8.$$

El nitrato de Cerio(III) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ se mezcló con agua que representaba tres veces el volumen del precursor, fue goteado lentamente, después se adicionaron 5 gotas Hidróxido de Amonio NH_4OH , como catalizador de hidrólisis.

Posteriormente se depositó en un rotavapor para secar, el soporte se introdujo a una estufa a una temperatura de 120°C para completar el proceso de envejecimiento, luego se calcino con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ por 24 h hasta alcanzar los 500°C , se realizó en un equipo "Tuve Furnace 21100 Bamstead Thermolyne", este proceso favorece y permite la formación de los cristales. Después se pulverizo para sus respectivas caracterizaciones y para la

síntesis de los catalizadores monometálicos, el proceso sol-gel está representado en la Figura 2.

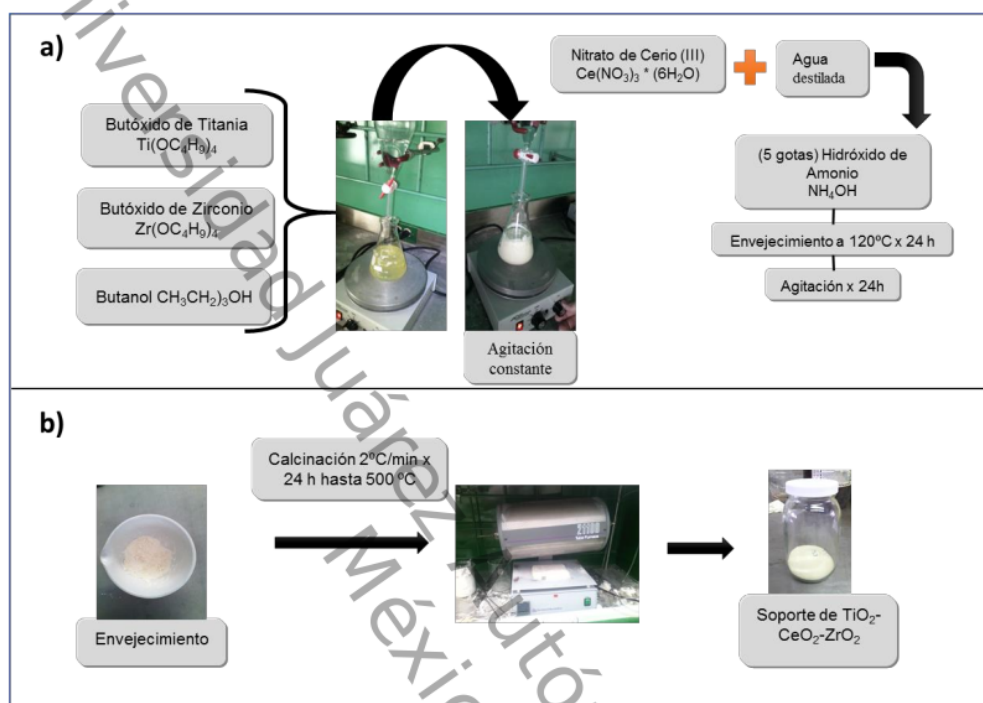


Figura 2 Proceso de síntesis por el método sol-Gel, a) Representa el proceso de hidrólisis y condensación. B) proceso de envejecimiento y calcinación.

2.1.2 Preparación de catalizadores

Teniendo el soporte, se procede a la síntesis de los catalizadores monometálicos por el método de impregnación y después para la elaboración del catalizador bimetalico se prepara en una relación de 1/0.25 Cu/Pt en la relación existente del catalizador bimetalico.

2.1.2.1 Catalizador Monometálico Cu

La síntesis del catalizador monometálico, se elaboró por el método de impregnación el cual consiste en la impregnación de una sal metálica sobre un soporte, en este

caso el precursor del monometálico fue el nitrato de cobre (II) hemi (pentahidratado) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, se mezcla con H_2O (a triple volumen en función de la cantidad del soporte usado), manteniéndose con una agitación constante y a una temperatura ambiente para que se lleve a cabo la reacción de impregnación.

Posteriormente se introdujo en un rotavapor como un proceso de secado para que sea extraído el líquido presente. Se deposita en una estufa a una temperatura de 120°C durante 24 horas para secar totalmente y quitar todos los residuos orgánicos que pueda tener la muestra. Para su oxidación es calcinado en un equipo "Tuve Furnace 21100 Bamstead Thermolyne" con una rampa de calentamiento de 2°C por min hasta alcanzar la temperatura de 400°C [49]. Todo el proceso antes mencionado de impregnación de Cu en el soporte mixto es representado en la siguiente Figura 3.

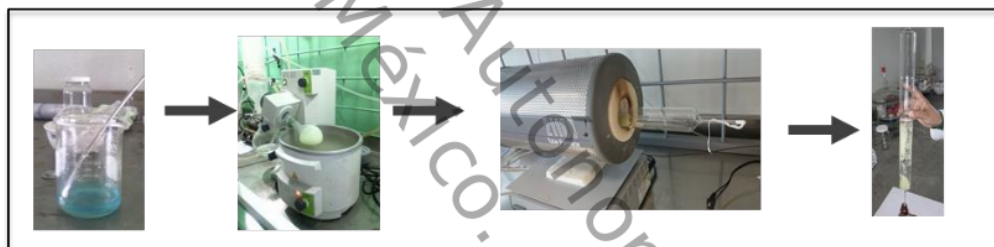


Figura 3 Síntesis del catalizador monometálico de $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

2.1.2.1 Catalizador Bimetálico Cu-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$

La preparación del ¹catalizador bimetalico se realizó por el método de la recarga, que provee una interacción más fuerte entre los dos metales, para esto se utilizó como precursor el ácido hexacloroplatínico $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 (\text{H}_2\text{O})_6]$. Este método es llevado en un sistema compuesto que muestra la Figura 4.

La técnica para este proceso se desarrolló en un sistema específico para el método de la recarga, mostrado en la Figura 5. La síntesis del método de la recarga se describe de la siguiente manera.

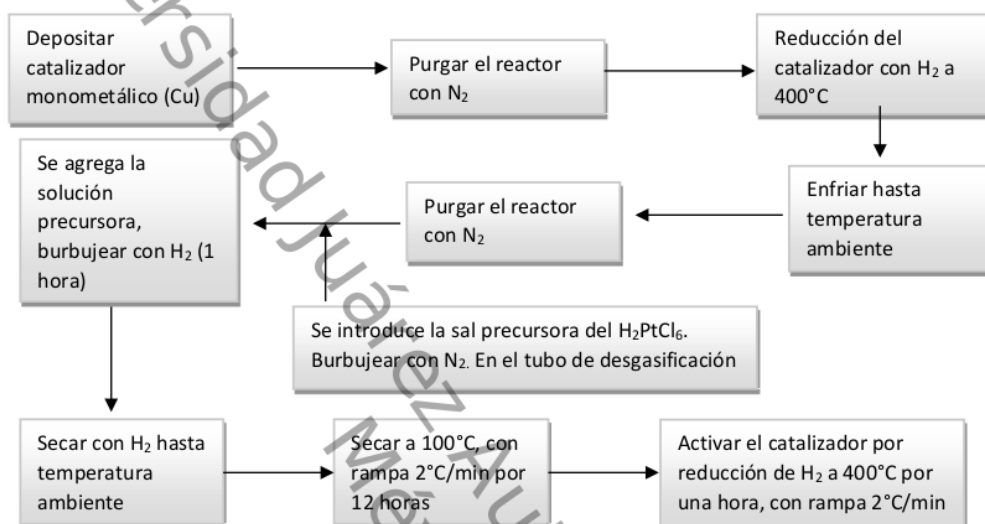


Figura 4. Proceso de síntesis de catalizador bimetalico a partir del método de la recarga

- Se depositaron 2 gramos del catalizador monometálico ($\text{Cu} / \text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) en el área del reactor, para que un flujo de nitrógeno purgara durante 10 minutos a temperatura ambiente.
- El catalizador se redujo con un flujo de Hidrogeno por 1 hora a 400°C , terminada la reducción se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se purgo el reactor con Nitrógeno durante 30 minutos.
- La sal del platino el ácido hexacloroplatínico $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 (\text{H}_2\text{O})_6]$ se introdujo en el área de desgasificación del sistema para pasar un flujo de nitrógeno durante 30 minutos para eliminar las trazas de oxígeno que puedan estar presentes.

- Se vertió la sal precursora del segundo metal dentro del reactor donde ya se encontraba el catalizador monometálico y se burbujeo con Nitrógeno durante una hora para que se pueda llevar a cabo la reacción.
- Terminada la reacción el catalizador bimetálico se mantuvo con flujo de Hidrogeno hasta llegar a temperatura ambiente, para después ser llevado a una temperatura de 120°C con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ por 12 hrs.
- El último paso fue la activación del catalizador por reducción de hidrogeno a una temperatura de 400°C por 4 hrs utilizando la misma rampa de calentamiento descrita anteriormente. Este proceso se representa en la Figura 4.

Seguidamente se presenta el diagrama del reactor donde se llevará a cabo la síntesis del catalizador bimetálico.

- 1.- Área de desgasificación
- 2.- Reactor
- 3.- Trampa de agua
- 4.- Mufla de calentamiento (cilíndrica)
- 5.- Entrada de la solución (H_2PtCl_6)
- 6.- Entrada de N_2
- 7.- Salida de N_2
- 8.- Entrada de H_2
- 9.- Entrada de N_2

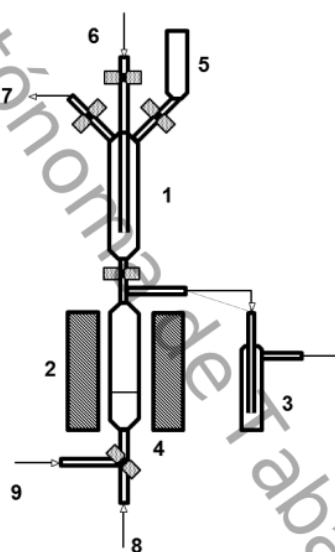


Figura 5. Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores Bimetálicos Cu-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de la recarga.

2.2 Caracterización de Soporte y catalizadores

2.2.1 Método BET (Área específica, Diámetro de Poro y Volumen de poro)

La técnica de fisisorción de nitrógeno aplicada al método BET, determina el área específica, diámetro de poro y volumen de poro del soporte y de los catalizadores, llevándose a cabo en un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos, de la marca MICROMERITICS TRISTAR 3020 II a 77 K (-196°C). Para los análisis se pesó una muestra de 0.2 g y se desgasificó durante 2 horas a 300°C a fin de eliminar impurezas obteniendo el peso neto de la muestra.

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de proporcionar un variado rango de informaciones originadas de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que se desea analizar, y en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores. Las condiciones con las que se utilizó fue un voltaje de aceleración de 20kV, distancia de trabajo de 10 mm, spot size de 55, usando ambos detectores, las muestras son colocadas sobre una cinta de carbón de doble cara sobre un porta muestra de acero y son analizadas en el SEM.

2.2.3 Espectrofotometría UV-Vis

La caracterización por UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varían Modelo Cary 300, el cual tiene un intervalo de 900 a 190 nm con accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración acoplada). El compuesto que se utilizó como referencia fue el BaSO_4 con el 100% de reflectividad, y así corroborar los plasmones de cada uno de los compuestos y poder determinar en qué estado se encuentran presentes, ya sea óxido o metal. Como, en este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este tipo de muestra.

Es posible definir ³ la reflectancia difusa como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO_4) [47].

2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

¹ Los patrones de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro BRUKER modelo D-8, con una radiación de $\text{CuK } \alpha$, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$; 40kV, 30 mA. Con esto ¹ conocer la fase cristalina del material, tamaño de los cristalitas de las fases y determinar si se obtendrá el material esperado.

2.2.6 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Con la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica de plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) se procedió a realizar los estudios de los elementos utilizados en la elaboración de los soporte y catalizadores, como el Ti, Zr, Ce, Cu y Pt, en un equipo marca Perkin Elmer Optima 43 DV, en el cual se utilizó el argón como gas transportador de la muestra. En esta técnica la muestra se alimenta en forma líquida.

Cuando el Argón fluye entre los tubos concéntricos de cuarzo, se convierte en un conductor al impulso de una fuente de poder de alto voltaje, creando así una brecha de iones y electrones, dando paso a la producción de plasma. Las partículas cargadas (iones y electrones) son obligadas a fluir en un camino cerrado dentro del campo magnético inducido, produciendo un calentamiento ($9,727^\circ\text{C}$) y una ionización adicional, haciendo que el plasma se extienda a su dimensión total de manera instantánea.

Por la forma de dona que adopta el plasma es inyectada la muestra como un aerosol y el ICP confina la muestra a una pequeña región delimitada, proveyendo de una

emisión óptica angosta y atmosfera química. Esto genera un rango dinámico e interacción química mínima en su análisis.

2.2.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Microscopia electrónica de transmisión (MET) en alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Se realizó en un JEOL JEM2100 STEM. equipado con un JEOL JED2300 analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). Las muestras se molieron, se suspendieron en etanol a temperatura ambiente y, se dispersaron con agitación en un baño ultrasónico durante 15 min, a continuación, se tomó una alícuota de la solución y se pasó a través de una rejilla de cobre de carbono.

2.2.8 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los datos obtenidos del equipo XPS en este proyecto de investigación se realizaron a cabo con un espectrómetro de fotoelectrones KRATOS Axis ULTRA de rayos X, incorporado a un analizador de energía de electrones semiesférico de 165 mm. La radiación incidente ocupada fue monocromática Al K α rayos X (1486.6 eV) a 225 W (15 KV, 15 mA). La presión que se utilizó de base en la cámara de análisis de las muestras de 1.0×10^{-8} Torr. Los datos obtenidos se analizaron con el programa Casa XPS utilizando la versión del Software 2.3.14 y utilizando como referencia el carbono a 285.0 eV para que se ajusten los picos de las especies estudiadas en esta investigación.

2.3 Evaluación Catalítica

Los experimentos de oxidación por vía húmeda del 2-Cp se realizaron en un reactor Parr de acero inoxidable de 600 mL. Las pruebas se realizaron a 160°C y una presión parcial de 15 bar, utilizando oxígeno como agente oxidante, además de una agitación vigorosa a 1000 rpm para evitar problemas de difusión externa durante el periodo de reacción. Se alimentó una solución de 150 mL a una concentración de 1000 ppm y utilizando una relación de catalizador de 1 g/L de solución acuosa y se tomaron muestras a diferentes tiempos.



Figura 6 Reactor Batch de acero inoxidable de 600 mL

2.3.1 Cromatografía en fase líquida a alta resolución (HPLC)

La degradación del 2-Cp y la formación de intermediarios de la reacción, se analizó por cromatografía líquida a alta resolución. Para ello se utilizó un Cromatógrafo Shimadzu Prominence HPLC con una columna Bio-Rad modelo Aminex HPX-87H fabricada en acero inoxidable con unas medidas de 300 mm de altura y 7.8 mm de diámetro interno. Con un detector de índice de refracción (RID-10A). Se realizaron las curvas de calibración del 2-Cp

2.3.2 Carbón orgánico total (TOC)

El TOC es un parámetro global que permite evaluar la eliminación de contaminantes en las aguas. Para determinar este parámetro se ha empleado un analizador Shimadzu TOC-VCHS, modelo TOC-LCSN. Tiene la capacidad de medir Carbón Total (CT), Carbón Inorgánico (CI), Carbono Orgánico Total (COT= CT-CI) y medición de Carbono Orgánico No Purgable (CONP). Utiliza un flujo de Aire y Oxígeno de ultra alta pureza de grado 5.0 y libre de hidrocarburos. Además, emplea un detector de infrarrojos no dispersivo para analizar cuantitativamente el dióxido de carbono originado por la muestra.

Capítulo III

Resultados y Discusión

3.1 Fisisorción de N_2 de soporte y de catalizadores por el método BET

Los resultados obtenidos de la técnica de fisisorción de N_2 se describen a continuación, esta proporciona las propiedades texturales (área específica, diámetro de poro y volumen de poro) del soporte y catalizadores monometálicos y bimetalicos, sintetizados en esta investigación.

En las isotermas de adsorción de nitrógeno del soporte y de los catalizadores monometálicos y bimetalicos obtenidas, se muestran en las figura 7, se observa que todos los materiales son de tipo IV, esto es característico de los sólidos mesoporosos, con un lazo de histéresis tipo H2 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC que determina la geometría del poro [36], este tipo de histéresis H2 está asociado con poros en forma de tintero (una cavidad amplia rodeada de estrecheces o cuellos) y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros. Debido a esto surge la percolación (cavitación) de la fase vapor representado por la caída abrupta de la rama de adsorción. [53]. En un inicio de este tipo de isoterma se atribuye a la parte inicial de la adsorción en la monocapa-multicapa.

En la Figura 8 se muestran las distribuciones de tamaños de poros del soporte y de los catalizadores, se puede observar un comportamiento bimodal, corroborado con los picos obtenidos en el resultado, en el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, se obtuvo un promedio de diámetro de poro de 56 Å, y promedio de volumen de poro de 0.57 cm^3/g , esto varía en función de la carga metálica con la que se dopa.

Las isotermas observadas del soporte y catalizadores son características de tipo IV, con un marcado incremento en el volumen adsorbido de Nitrógeno a presiones relativas (P/P_0) de 0.5-0.8, la forma de histéresis observa por el tipo de poros que se encuentran en el material.

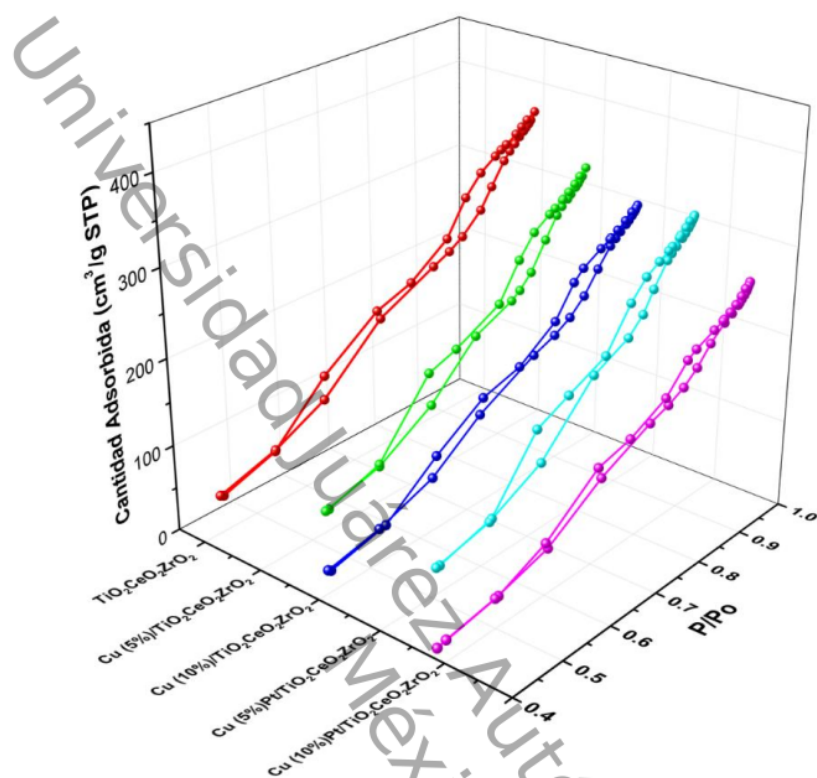


Figura 7 Isothermas de tipo IV de soporte y catalizadores

Los valores texturales como el área específica se determinaron por el método BET, para el Cu al 5% fue de $203 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro promedio de poro de, 66 Å y el volumen promedio de poro $0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$, los resultados para Cu 10% no son cambios significativos. Pero cuando se incorpora el segundo metal el Pt, como en el Cu(5%)-Pt/TiO₂-CeO₂-ZrO₂, se pueden observar cambios en el área específica que fue de $192 \text{ m}^2/\text{g}$, promedio de diámetro de volumen de poro de 68 Å y el promedio del volumen de poro fue de $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para el caso de Cu(10%)-Pt/TiO₂-CeO₂-ZrO₂, se obtuvo un área específica de $179 \text{ m}^2/\text{g}$, un promedio de diámetro de volumen de poro de 60 Å , y el promedio de volumen de poro fue de $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$, todos siendo calculados por los mismos métodos.

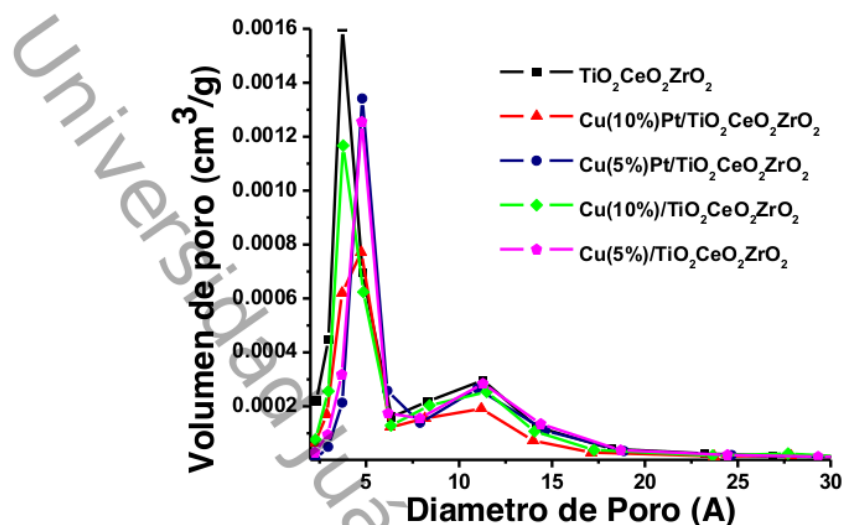


Figura 8 Distribución de poros de los soportes y catalizadores monometálicos y bimetálicos respectivamente

En la tabla 2 se presentan las características generales que se obtuvieron del soporte y de los catalizadores, obteniendo de la mayor área superficial el monometálico Cu 5%, promedio de diámetro de poro el Bimetálico Cu (5%)-Pt, y el promedio de volumen de poro lo obtuvo el monometálico de Cu 5%. Esto es característico a lo reportado con antelación referente a este tipo de materiales de esta investigación.

Tabla 2 Área específica, diámetro promedio de poro y volumen promedio de poro del soporte y catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método BET

Catalizador	Área Superficial específica	Promedio de diámetro de Poro	Promedio de Volumen de poro
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	291 m^2/g	56 Å	0.57 cm^3/g
5 Cu%/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	203 m^2/g	66 Å	0.47 cm^3/g
10 Cu%/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	220 m^2/g	60 Å	0.45 cm^3/g
5 % Cu-Pt/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	192 m^2/g	68 Å	0.46 cm^3/g
10 % Cu-Pt/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	179 m^2/g	60 Å	0.37 cm^3/g

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la técnica de microscopia electrónica de barrido MEB (SEM, por sus siglas en inglés) se puede observar las características superficiales de los materiales, proporcionando información morfológica del material analizado. El análisis de EDS de muestra la abundancia de cada uno de los elementos presentes en las muestras analizadas.

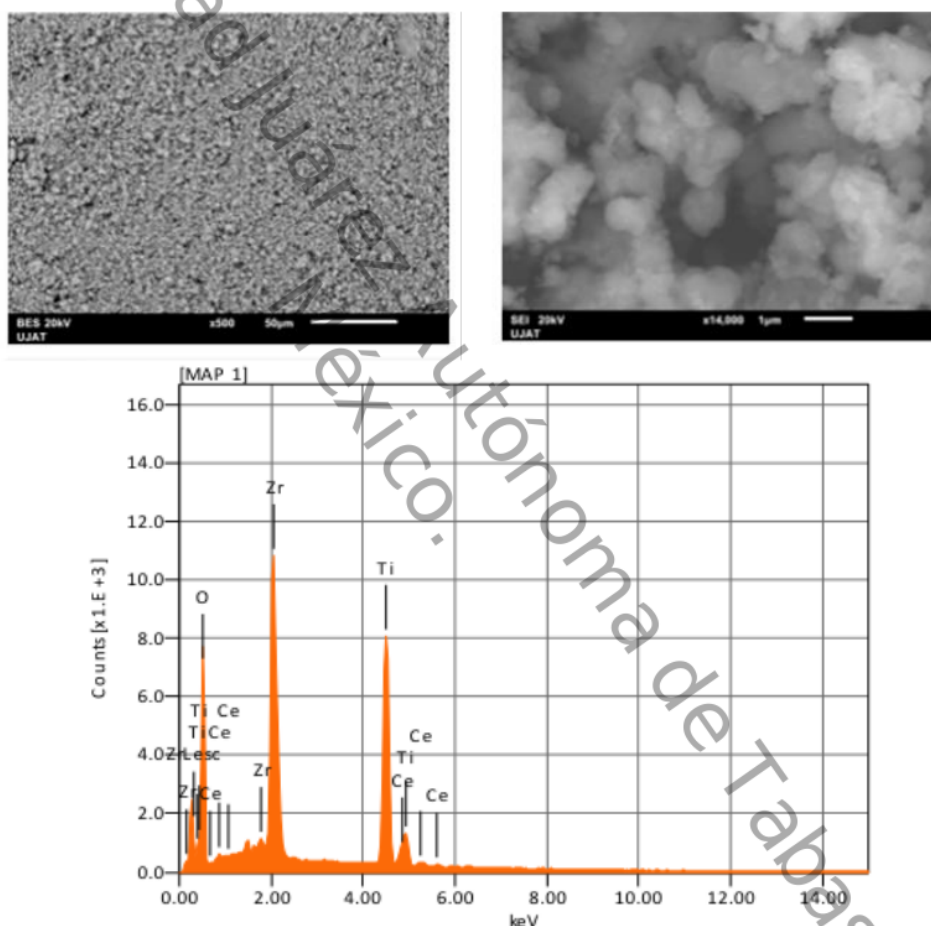


Figura 9. Micrografías y EDS por MEB del soporte y EDS del $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$

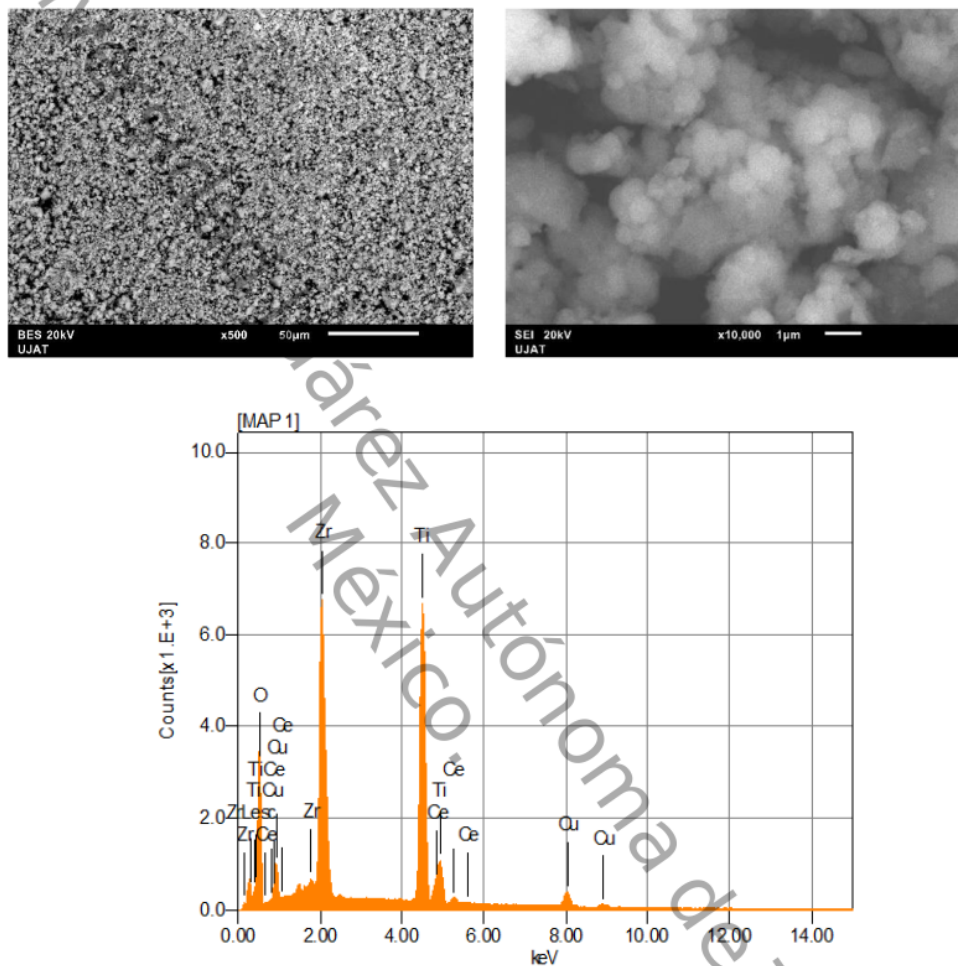


Figura 10 . Micrografías y EDS por MEB de Cu al 5% con soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

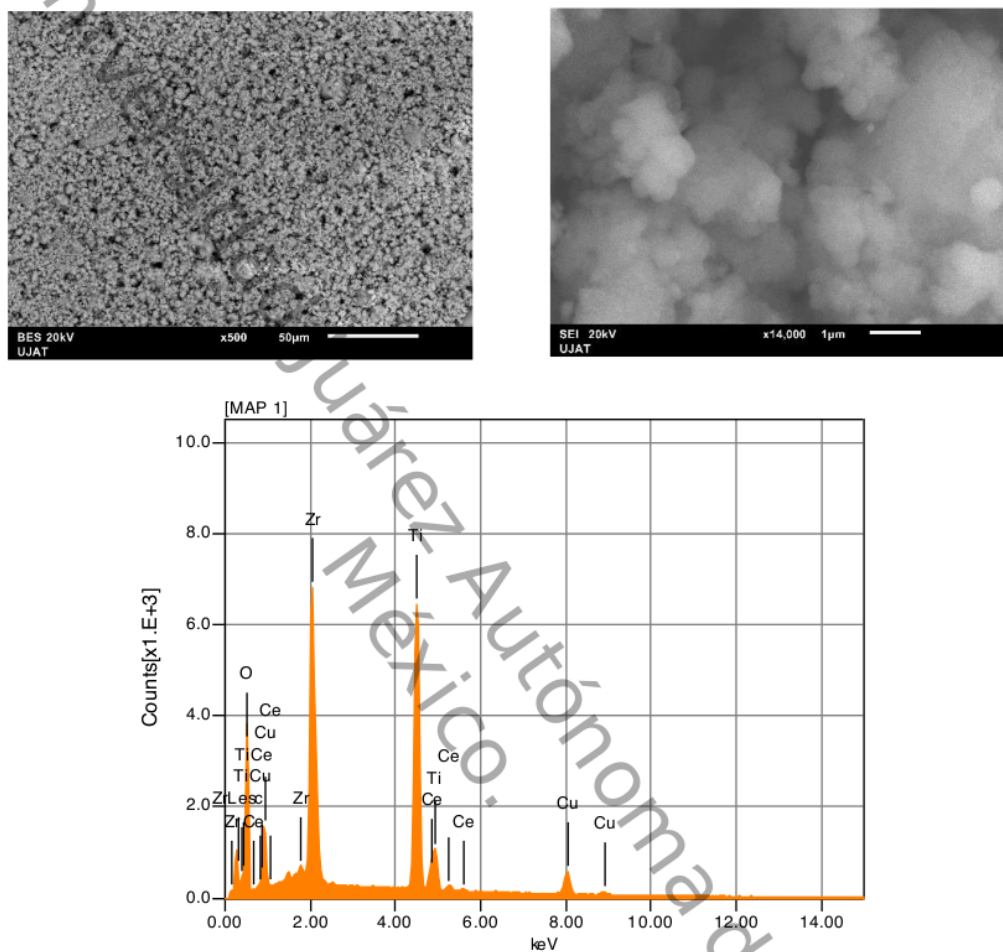


Figura 11. Micrografías y EDS por MEB de Cu al 10% con soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

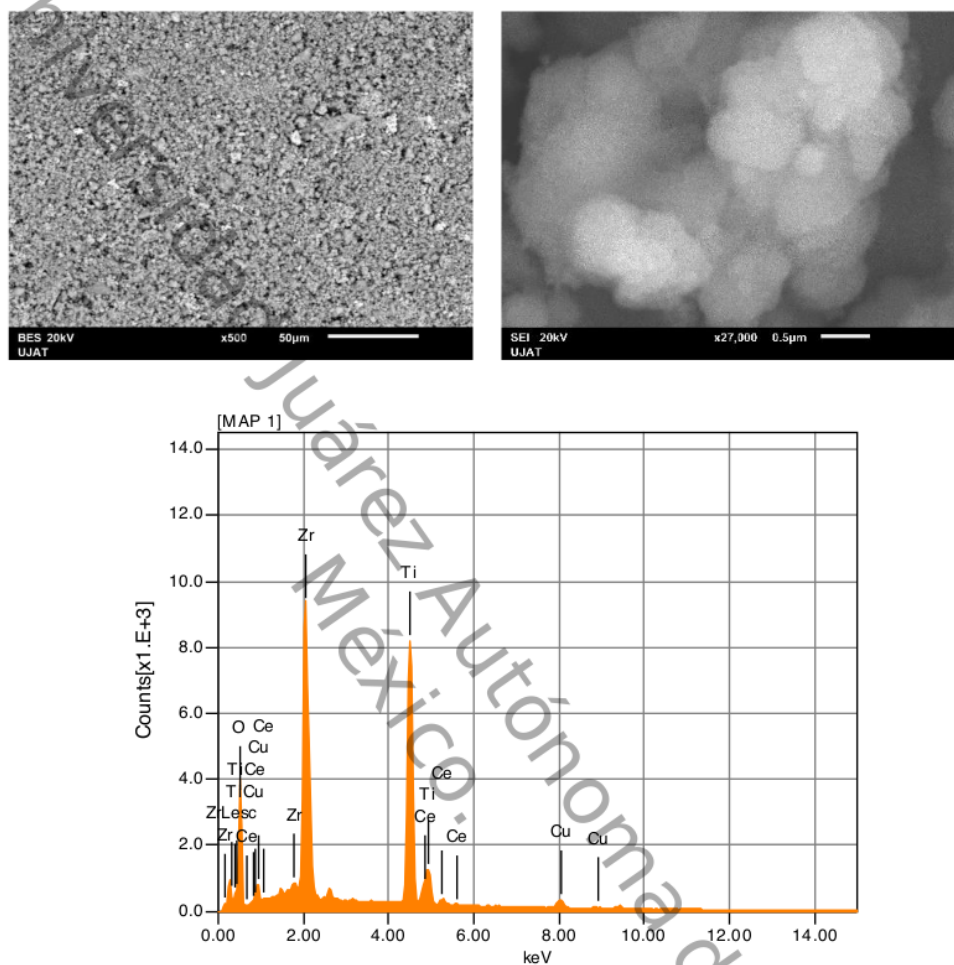


Figura 12. Micrografías y EDS por MEB de Cu al 5% - Pt con soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

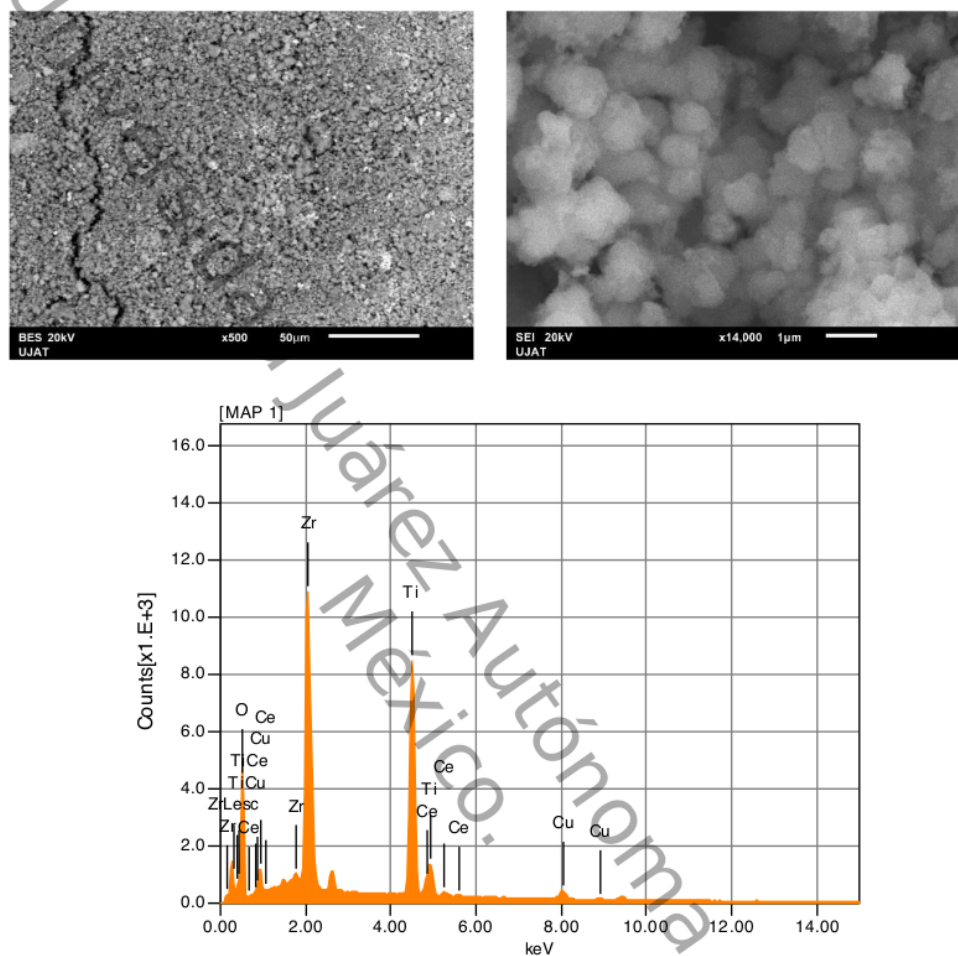


Figura 13 . Micrografías y EDS por MEB de Cu al 10% - Pt con soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

En las Figuras 10, 11, 12, 13 y 14, es posible apreciar los distintos tipos de señales que se generan desde un área seleccionada de la muestra y se utilizó para observar sus características respecto a los átomos presentes en el material, generando imágenes de microscopia electrónica de barrido e imágenes obtenidas por Dispersión de energía de rayos X (EDS). de los materiales $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Cu(5\%)/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Cu(10\%)/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Cu(5\%)-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{Cu(10\%)-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, respectivamente obtenidos por los métodos que se plantearon en la síntesis de casa uno de los materiales, podemos observar el porcentaje de cada uno de los elementos del material, además que de manera general se observan materiales amorfos en su totalidad, originado por el método de síntesis.

En la tabla 7, de manera general se presenta los porcentajes de abundancia de la composición química elemental de los elementos en cada uno de los materiales sintetizados obtenida por la dispersión de energía de rayos X (EDS).

Tabla 7. Composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los materiales $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, $\text{Cu(5\%)/TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, $\text{Cu(10\%)/TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, $\text{Cu(5\%)-Pt/TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ y $\text{Cu(10\%)-Pt/TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$.

$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$		$\text{Cu(5\%)/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$		$\text{Cu(10\%)/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$		$\text{Cu(5\%)-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$		$\text{Cu(10\%)-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	
Elemento	%masa	Elemento	%masa	Elemento	%masa	Elemento	%masa	Elemento	%masa
O	45.25	O	41.24	O	34.17	O	32.85	O	34.02
Ti	22.19	Ti	25.51	Ti	26.80	Ti	28.17	Ti	25.94
Zr	29.83	Zr	28.59	Zr	28.09	Zr	32.77	Zr	33.60
Ce	2.73	Ce	3.06	Ce	3.74	Ce	3.48	Ce	2.83
Total	100	Cu	3.59	Cu	7.19	Cu	2.73	Cu	3.61
		Total	100	Total	100	Total	100	Total	100

Los resultados que provee la caracterización, en el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, se encontró que las zonas estudiadas, es ligeramente menor a la cantidad teórica calculada, y con el EDS es posible ver que sus porcentajes de masa disminuyen un poco en Ti, Ce y Zr. Esto es como resultado de la síntesis del material para obtener un área superficial mayor del soporte. En la adición del primer metal de Cu al 5% y Cu 10% en peso del metal, por el método impregnación es posible observar que la dispersión del metal se aproxima a lo planteado en los cálculos demostrando que el método de impregnación fue capaz de poder hacer que el Cu se depositara sobre el soporte. Por EDS se observa que es inferior 3.59 % en Cu(5 %) y 7.19 en Cu(10 %), demostrando con esto que el método de preparación de los materiales dio como resultado que el Cu se dispersara de manera heterogénea en los catalizadores monometálicos como se aprecia en las micrografías correspondientes.

Con respecto a la caracterización realizada a los catalizadores bimetálicos Cu-Pt con una relación molar 1/0.25, no es posible identificarlos pues son concentraciones muy pequeñas que el equipo no puede identificar. Es importante mencionar que se ve un cambio en las concentraciones del Cu, pues disminuyen puede ser que por el método de recarga se presente alguna lixiviación y que al momento de la síntesis del bimetalico se formaron aleaciones Cu-Pt observándose una morfología heterogénea de los materiales esto es justificado por la técnica de DRX más adelante y que el cobre pueda estar cubriendo al platino [54].

En cuanto a la morfología de cada uno de los diferentes materiales sintetizados estás presentan morfologías amorfas heterogéneamente, esto se debe a la cantidad diversos materiales que se han introducido, como en el caso se los óxidos que proporcionan esas formas de aglomeraciones esféricas, el método de síntesis también interviene en la morfología y la formación de las partículas en el material, La inclusión del Cu y Pt, al soporte amorfo no intervienen de manera significativa en el acomodo amorfo que presenta, ya que este orden que presenta es necesario para los procesos de catálisis heterogénea.

3.3 Espectrofotometría UV-Vis

En esta parte se muestran los resultados de los plasmones de resonancia superficial de los soportes y catalizadores de este proyecto de investigación

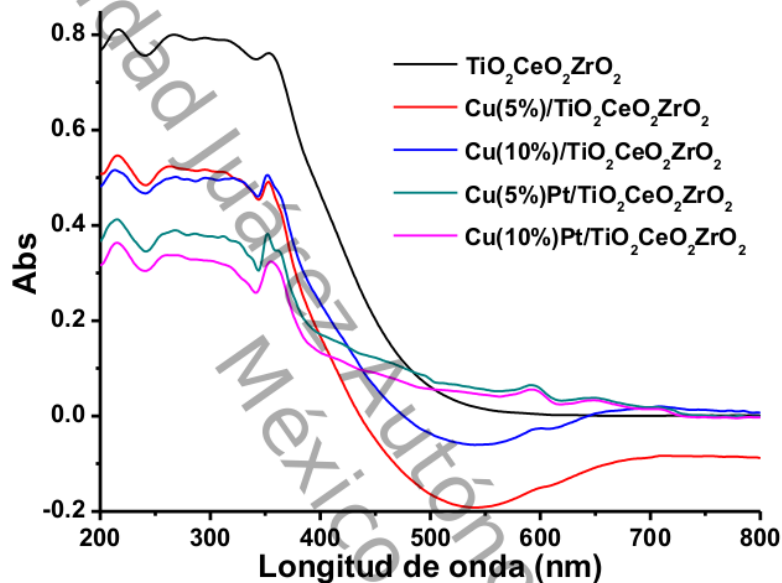


Figura 14. Espectro UV-Vis de Soporte y Catalizadores monometálicos y bimetálicos

En la Figura 14 se puede apreciar los resultados que se obtuvieron la técnica de Uv-Vis donde se muestran de manera general de todos los materiales, el análisis de las muestras en el intervalo de 200-800 nm.

Según investigaciones sobre el TiO_2 sobre su identificación presenta una longitud de onda de 407 nm, 3.05 eV, [48] en esta región está presente el óxido como se aprecia en los resultados, en las muestras se ve que se desplaza la señal un poco atrás a la longitud de onda 375 nm debido a la presencia de diversos óxidos. Para el caso del Zr presenta una longitud de onda de 230 nm, es muy clara su presencia

por el pico bien definido, normalmente las fases cristalinas que presenta son dos tetragonal y monoclinica, esto se confirma con artículos [49].

Para el caso del Ce este se presenta en un rango amplio, además de una coexistencia de Ce^{4+} y Ce^{3+} , en lo que facilita la degradación de los compuestos orgánicos, La ceria es conocida por presentar una fuerte absorbancia en el rango ultravioleta donde se pueden mostrar dos tipos de bandas características a 250 y 297 nm y el espectro reflejado se puede apreciar claramente, además de que es un semiconductor tipo *n* con una banda de energía prohibida (Bandgap) de 3.1 eV.

El Cu presenta a una longitud de onda de 605 nm, como se observa es una señal que no es muy alta, pero es característica de este metal como lo menciona *Chun He* [50]. El caso del Pt no se puede apreciar donde normalmente la sal de platino se identifica a 256 nm, La desaparición y la presencia de una sola resonancia de plasmón claramente significa la formación de una estructura de aleación en lugar de una mezcla física o núcleo segregado sistema bimetalico y es reflejado con una protuberancia en la misma zona de 600 a 680 nm aproximadamente [51]

3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica fue aplicada al soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y al catalizador monometálico Cu/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en concentraciones de 5% y 10% para identificar la fase cristalina de las señales de los materiales antes ya mencionado y analizar los cambios posibles respecto a las concentraciones del metal, es preciso decir que estas muestras se realizan cuando el catalizador esta reducido a una temperatura de 400°C para que se realizaran las caracterizaciones de DRX.

Es importante mencionar que según ¹ *Mohammad Hossein* 2014 en 37 a 40 de 2 θ , se encuentran los picos representativos del Cu y es notorio que están presentes en nuestro compuesto sobre todo en el material que tiene una concentración de 10% en el de 5% no es posible apreciarlo, aunque el equipo puede apreciar desde 3% esto puede ser posible debido a un traslape [52].

Los picos que representan al óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ no es posible apreciarlos de una manera definida ya que solo son apreciable los micro-picos en la Figura 15, pero se observa algo en las ubicaciones donde son representados cada uno de los óxidos haciendo un solo pico, según ¹ *D. Mendoza*, esto puede deberse a que los óxidos estén en una sola red y se aprecie de esta manera en las gráficas por tanto no existe alguna fase cristalina [53].

Se aplico a los catalizadores bimetálicos Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y Cu(10%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, donde las señales del soporte siguen sin cambio alguno, y las del cobre se observa modificada por la presencia del platino y como está ¹ en esa área parece un pequeño pico que según el equipo de análisis representa una aleación, Cu-Pt consiguiéndose el objetivo de una iteración fuerte entre los dos metales, en la región de 45 a 50 de 2 θ , se puede apreciar picos definidos y en 70 y 85 de 2 θ , se puede corroborar la presencia de la aleación de los dos metales debido a la síntesis de este catalizador..

Esta caracterización confirma que están presente todos los materiales que se deseaban sintetizar que no hubo gran lixiviación en el momento de prepararlos y

que contara con las características necesarias para los procesos de OCVH en donde se aplicó para degradar el compuesto orgánico 2-Cp. Esto se pudo verificar en la figura 15 que muestra todos los resultados de DRX.

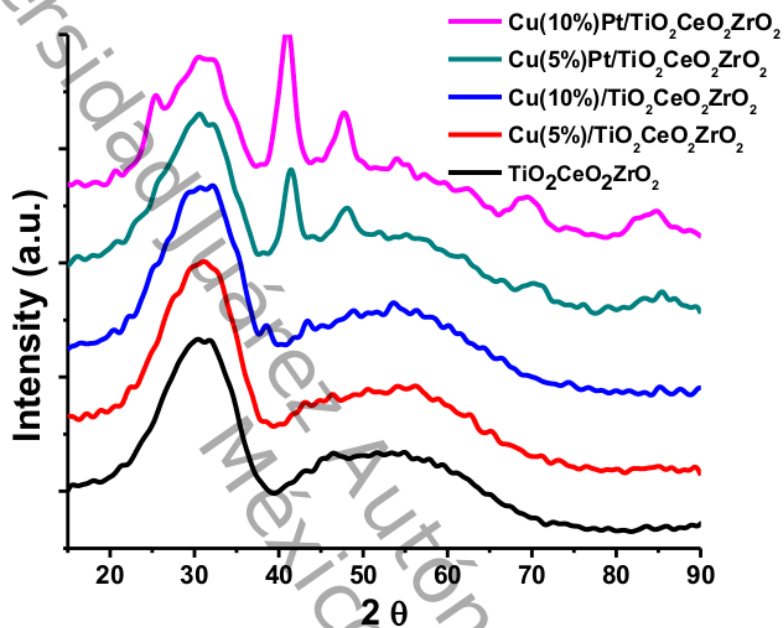


Figura 15. Difractogramas de Soporte ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) y Catalizadores monometálicos (Cu) y bimetalicos (Cu-Pt)

3.7 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

A fin de determinar el contenido los materiales, se realizó en cada uno de los catalizadores la técnica ICP, para conocer el porcentaje de los elementos, mostrándose que los contenidos obtenidos concuerdan con lo depositado como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3 Elementos encontrados en los diferentes catalizadores

Elemento	Símbolo
Titanio	Ti
Cerio	Ce
Circonio	Zr
Cobre	Cu
Platino	Pt

Al realizar el análisis sobre el soporte y los diferentes catalizadores se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4 Porcentaje de los elementos químicos encontrados en los catalizadores analizados.

Catalizador	Elementos (%)				
	Ti	Ce	Zr	Cu	Pt
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	51.46	3.21	39.29	----	----
Cu (5%) / $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	45.74	4.58	39.26	4.89	----
Cu (10%) / $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	46.39	7.82	36.42	7.35	----
Cu (5%) - Pt / $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	43.18	3.89	38.93	3.56	2.35
Cu (10%) – Pt / $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	43.06	3.75	39.01	6.13	2.16

Con el equipo de Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), fue posible determinar la composición química de cada uno de los materiales analizados, se observa que los resultados del soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, la composición de los compuestos es firme en respecto a lo deseado a sintetizar, para después ser utilizado como base para los catalizadores monometálicos y bimetálicos, el porcentaje en el catalizador monometálico de Cu(5%) se observó que cuenta con un aproximado al deseado. En el catalizador de Cu (10%) se observa que pudo haber una posible lixiviación del material impregnado. En los catalizadores bimetálicos que contiene Pt se aprecia que la cantidad del segundo metal que se deposita cumple con el porcentaje de impregnación alcanza a ser depositado. Demostrando con esto la eficiencia de la síntesis de los catalizadores, y pueden funcionar adecuadamente para la OCVH.

3.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Como complemento del estudio por el método convencional de MEB, se realizó el estudio de MET en alta resolución (HRTEM por sus siglas en ingles), con esta técnica se obtuvieron micrografías, esta técnica permite observar el ordenamiento del material, así como las distancias Inter planares por el programa Gatan.

La HRTEM de la figura 16 permite visualizar la morfología del material de la muestra de Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ donde no es posible determinar una estructura a simple vista, pues es un material amorfo y presenta aglomeraciones, pero con el estudio se pudo encontrar que está presente el Cu (220) $d=1.30$ Å, Cu(200) $d=1.84$, 138 Å. También está presente el platino con Pt (220) $d=1.38$ Å y 1.96 . esto es en cierta región donde se confirma la aleación de los metales Cu-Pt, de $d=1.36$ y 1.88 Å. se observa igual que algunas veces se encuentra individualmente cada uno de los metales como el Pt (222) $d=1.13$ Å, y el Cu (311) $d=1.11$ Å, esto es debido al método de síntesis y a la dispersión del Cu al 5% en el área superficial que presenta el soporte . En una región distinta es posible encontrar los metales Cu (111) $d=2.13$ y Pt (111) $d=2.26$ de manera general la aleación da $d=2.20$ Å.

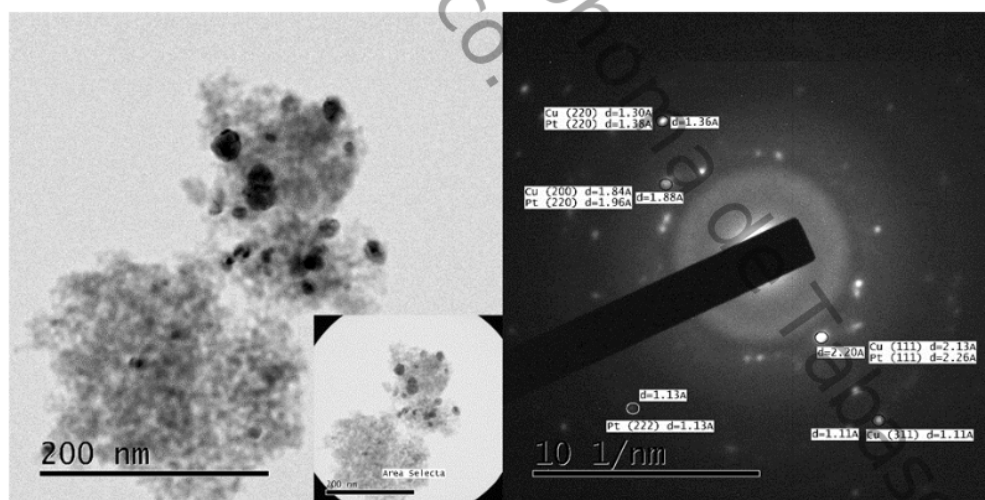


Figura 16 . Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

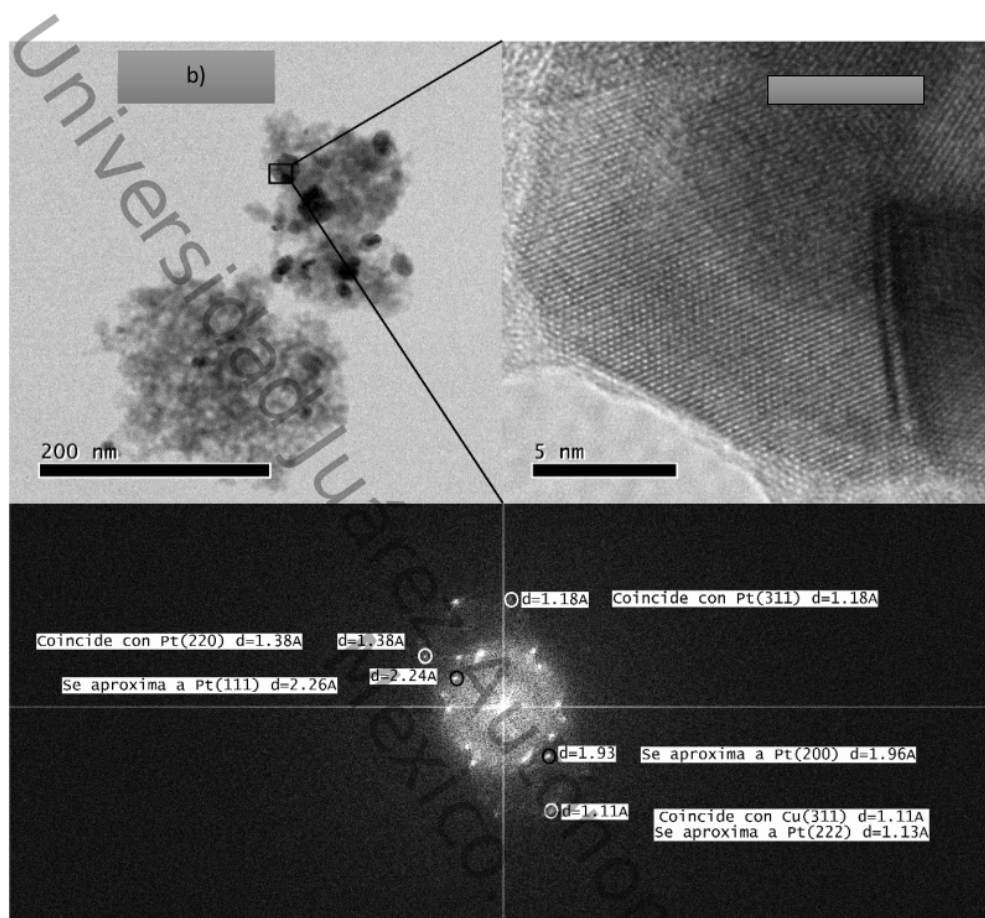


Figura 17 . b) Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ de otro punto de la muestra.

En el campo obscuro extraído de la micrografía de la Figura 17 en otra región es posible observar, la presencia del Cu-Pt, corroborando los planos cristalinos de cada uno de los elementos presentes en la Figura 16.

Con Respecto al catalizador bimetalico Cu(10%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. en la Figura 18 se ha determinado como en la del Cu al 5%, se generan micrografías de 50 nm

y de un cierto punto de allí mismo a 10nm para poder observar la presencia de los metales así como sus estructuras que muestra cada elemento En este caso se enfoca sobre el Pt para saber si había algún cambio y se presentan estructuras Pt (111) $d=2.26$ Å, (220) $d=1.96$ Å, (222) $d=1.13$ Å, siendo las mismos planos cuando está en diferentes porcentajes del Cu respectivamente., Esta técnica confirma lo que DRX generó en sus resultados estando la presencia del Cu-Pt y las aleaciones que presentan estos dos metales identificadas en los picos característicos de esta técnica. Estos resultados se obtuvieron directamente del equipo de HRTEM, estando acorde con las demás caracterizaciones que se confirman en este estudio.

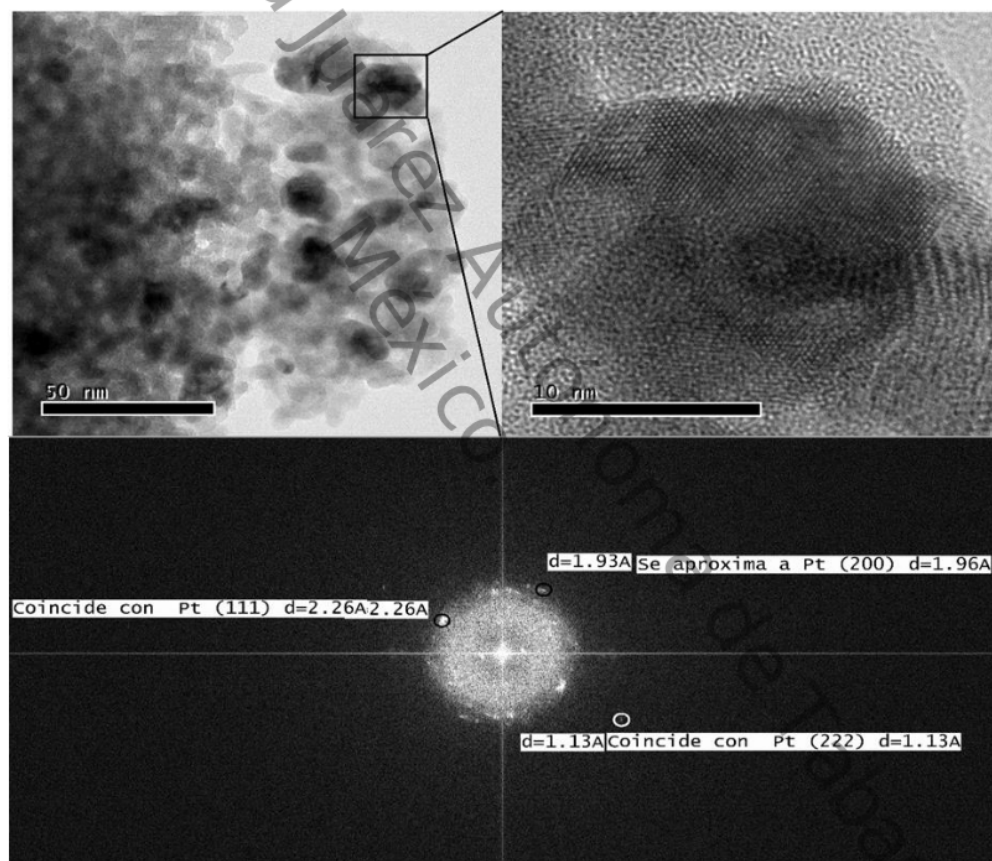


Figura 18 . Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra $\text{Cu}(10\%)\text{-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

3.9 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por el análisis por XPS de alta resolución, esta técnica proporciona la información acerca de la composición superficial y los estados químicos de los elementos presentes en los catalizadores de estudio.

En la Figura 19 se observan los espectros XPS de alta resolución deconvolucionados de los catalizadores bimetálicos Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y Cu(10%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Preparados por el método de la recarga, a) y b) respectivamente. Se pueden identificar 2 picos $\text{Ti}2p_{3/2}$ a una energía de unión 459.0 eV que hace referencia al Ti^{3+} y energía de unión 464.0 eV. [54] Ocasionado por la división en la órbita de giro. Estos picos son consistentes con Ti^{4+} en retícula de TiO_2 , esto indica que el TiO_2 está presente en ambas fases en los catalizadores bimetálicos [55].

En la Figura 20 se muestran los Oxígenos O1s, presentes en los óxidos para para los catalizadores bimetálicos en sus concentraciones respectivas, se presentan dos picos representativos de los óxidos. Los picos de energías de enlace 529.9 eV y 531.3. esto muestra la coexistencia entre el oxígeno quimisorbido (adsorbido, O'') y el oxígeno de la superficie (O'). Para la distinción de los dos tipos de oxígeno los espectros están numéricamente equipados con dos características Gaussian-Lorenz de acuerdo con la literatura previa. Los porcentajes relativos de estas dos especies de oxígeno se cuantifican en función de las relaciones de área de O'' al pico de O' [56].

Los estados de oxidación del Ce se analizaron ajustando las curvas de los espectros Ce 3d, en dos niveles de energía los cuales son Ce $3d_{3/2}$ y Ce $3d_{5/2}$ obtenidos a partir de mediciones de alta resolución de XPS. La presencia de las especies reducidas Ce^{3+} están asociadas con la generación de vacancias de oxígeno debido a una compensación de cargas, además de estar presentes en los óxidos mixtos. Los espectros que se observan de Ce $3d_{5/2}$ y Ce $3d_{3/2}$ para los catalizadores bimetálicos indicaron la presencia de dos estados de oxidación Ce^{3+} y Ce^{4+} como se

muestra en la figura 21, se puede deducir que el Ce presenta una interacción metal-soporte. Los tamaños de Cristal son muy importantes, con esto se puede deducir que al disminuir el tamaño del cristal aumenta la abundancia del Ce^{3+} por los defectos cristalinos que se provocan por la sustitución del catión del Ce^{4+} que tiene un mayor tamaño que el catión Zr^{4+} que da lugar a dichos defectos electrónicos. Las relaciones de área de $\text{Ce}^{4+} 3d_{5/2}$ de $(v, v'' \text{ y } v''')/\text{Ce}^{3+} 3d_{5/2} (v')$, y las abundancias relativas obtenidas para el Ce fueron de 74% para Ce^{4+} y 26% del Ce^{3+} en el catalizador bimetalico de Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Para el caso del catalizador bimetalico al de Cu al 10% las abundancias relativas obtenidas para el Ce fueron de 15.96% para el Ce^{3+} y 84.05 del Ce^{4+} ,

Las energías de enlace del doblete Zr 3p, en la figura 22 detectado a energías de 348.5 y 335 eV que son características para ZrO_2 . El doblete Zr3p se desplaza hacia 345 y 331.5 eV; la aparición del doblete es muy claro esto puede ser debido a la adición de los metales, pero es comprobando que no existió ningún cambio de estado al incorporar el Cu y Pt.

Para poder determinar los estados de oxidación del Cu-Pt, se tiene que la composición del bimetalico no es muy rica en Pt como se menciona en la literatura poniendo como ejemplo a las nanodendritas CuPt. Las figura 23 y 24 muestran los XPS para catalizadores bimetalicos, ellos se identifican los picos de Pt 4f $_{7/2}$ (71.23 eV), Pt puro (71.2 eV) considerando que la superficie Pt eran átomos metálicos puros, en la literatura es también posible encontrar referencia a la aleación CuPt, que da lugar a un pico de Cu 2p $_{3/2}$ a 932.4 eV dirigiéndose a una energía de unión inferior en comparación con los datos de Cu puro (932.7 eV), indicando la expansión de la distancia atómica debido a la formación de la aleación con átomos de Pt, como ha sido corroborado con las diversas características así lo confirma *Xuwei Du et al* [57] con sus investigaciones corroborando los resultados obtenidos en este trabajo, para este caso se pudo determinar el cálculo de la abundancia relativa utilizando las áreas deconvolucionadas en el nivel de Pt 4f, donde se obtuvieron las abundancias relativas de 59.86% de Pt $_{7/2}$ y 40.15% de Pt $_{5/2}$ del catalizador bimetalico de Cu al 5% respectivamente. Para el caso del Catalizador bimetalico

con Cu al 10% se obtuvieron las abundancias relativas de 57.24% de $\text{Pt}_{7/2}$ y 42.77% del $\text{Pt}_{5/2}$ respectivamente. Es importante mencionar que el incremento del porcentaje de Cu en los catalizadores promueve a elevar el porcentaje de $\text{Pt}_{7/2}$, debido a las diferentes interacciones de los metales.

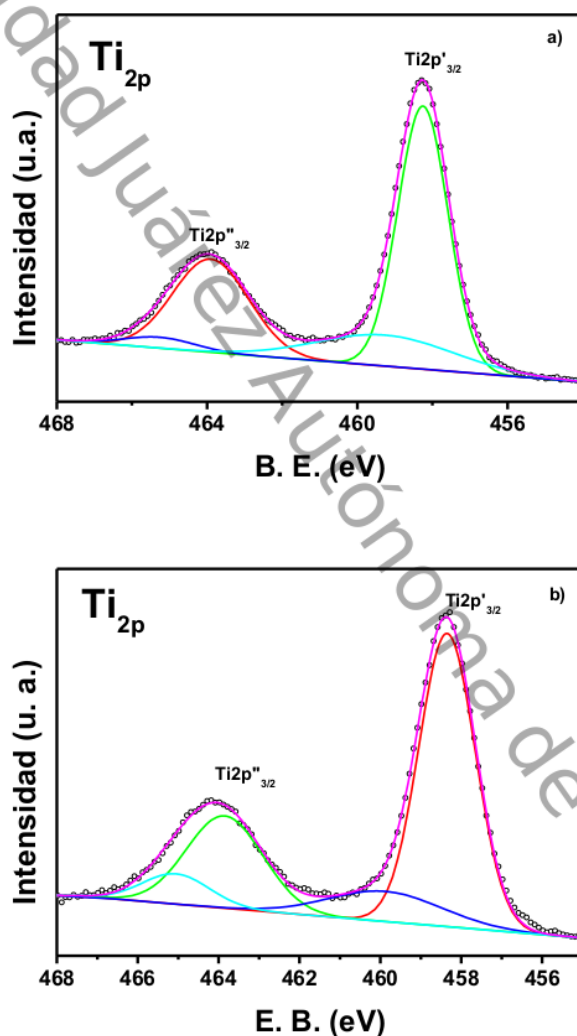


Figura 19. Espectro XPS de Ti 2p, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. B) Cu(10%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

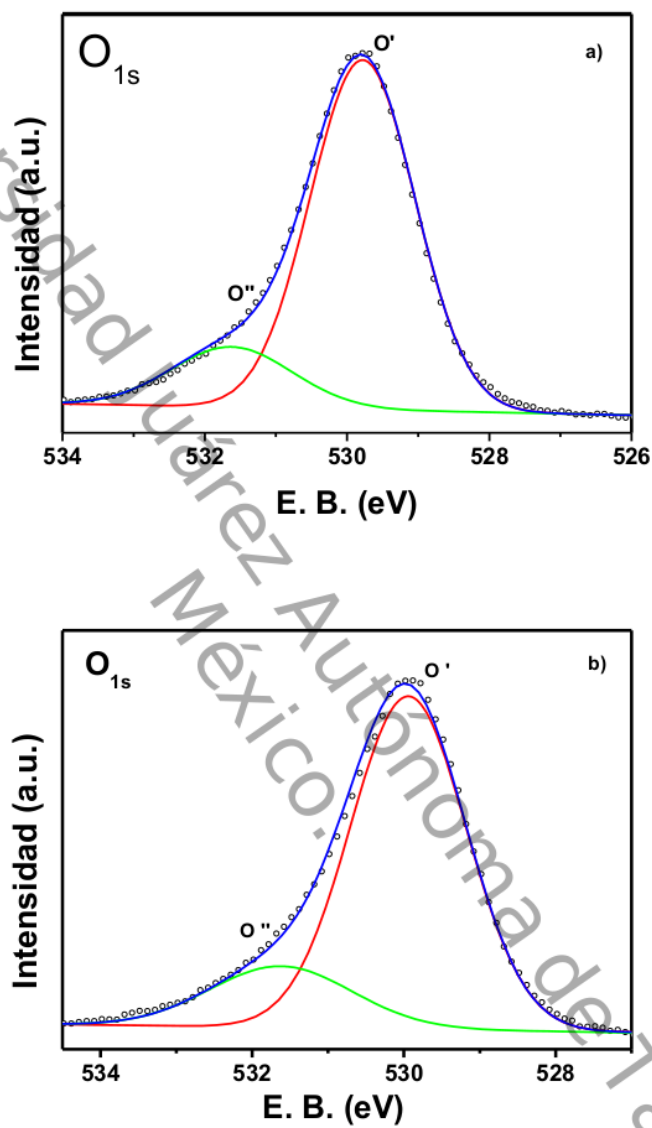


Figura 20 . Espectro de alta resolución de XPS de O1s, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/TiO₂CeO₂-ZrO₂. B) Cu(10%)-Pt/TiO₂CeO₂-ZrO₂

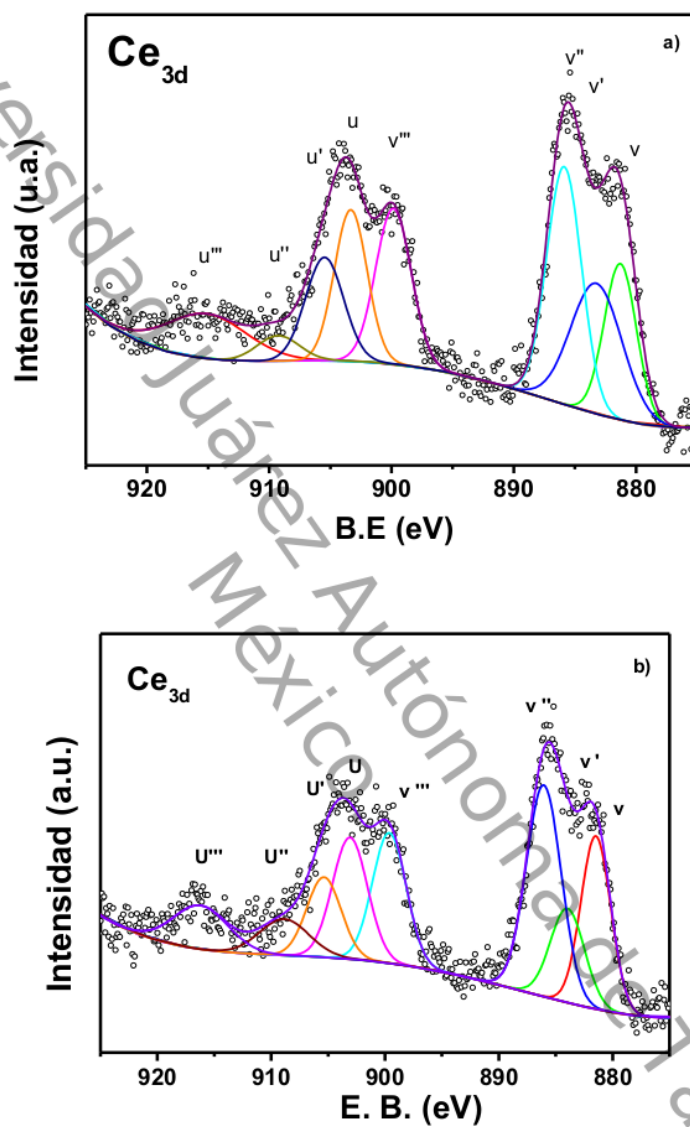


Figura 21 . Espectro de alta resolución de XPS de Ce 3d, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. B) Cu(10%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

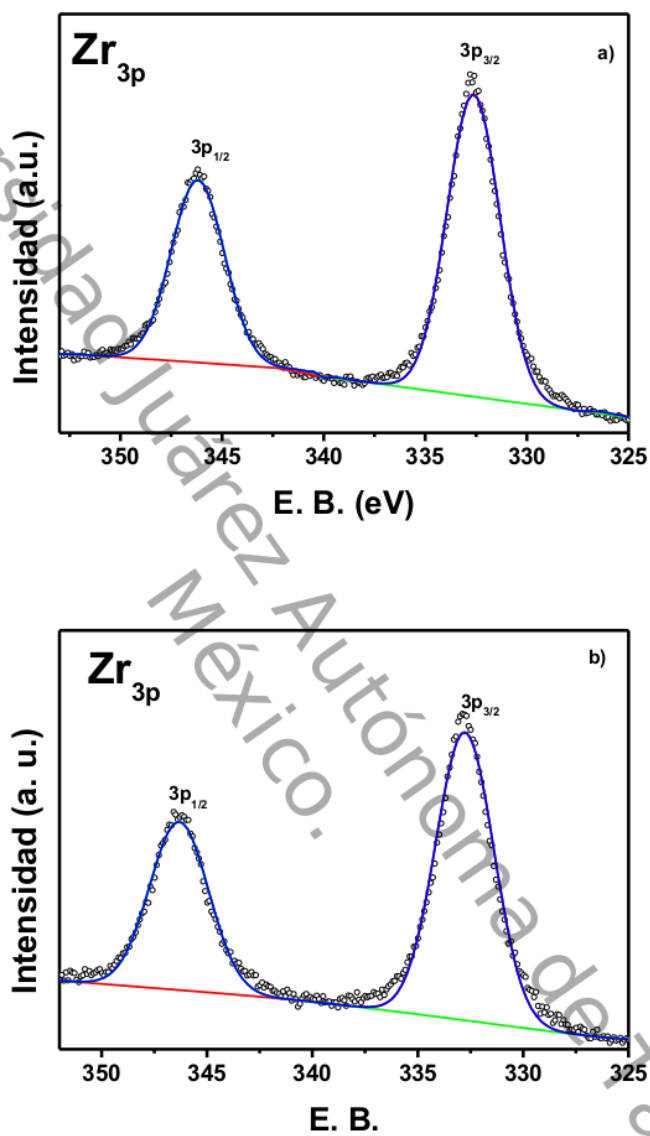


Figura 22 . Espectro de alta resolución de XPS del Zr 3p, de los catalizadores Bimetálicos. a) Cu(5%)-Pt/TiO₂CeO₂-ZrO₂. B) Cu(10%)-Pt/TiO₂CeO₂-ZrO₂

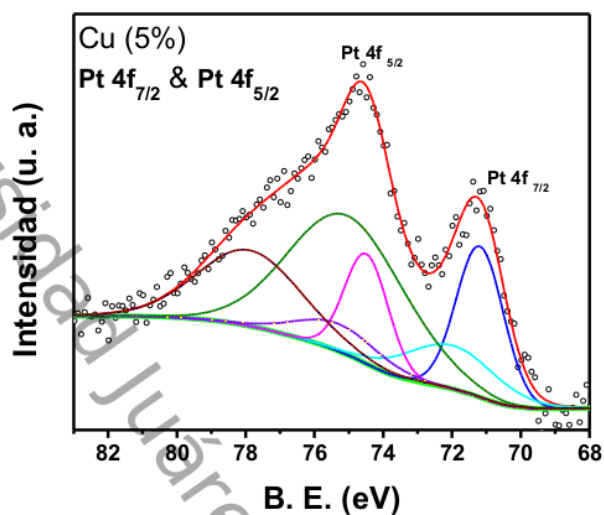


Figura 23. Espectro de alta resolución de XPS del Pt 4f, de los catalizadores Bimetálicos. Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

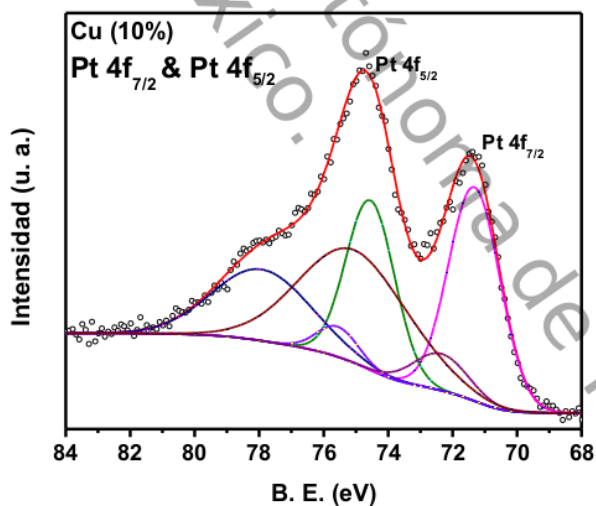


Figura 24 . Espectro de alta resolución de XPS del Pt 4f, de los catalizadores Bimetálicos. Cu(5%)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Tabla 5. Estado de Oxidación de los catalizadores bimetalico elaborados por el método de la recarga

Catalizador	Estados de oxidación							
	Zr (3p _{3/2})	Ti (2p _{3/2})		O 1s		Ce (3d _{5/2})		Pt (4f _{5/2})
	Zr ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	O1s red	O1s ads	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Pt _{7/2} Pt _{5/2}
Cu(5%)-Pt/TiO ₂ - CeO ₂ -ZrO ₂	332.63	5.93	94.08	83.41	16.60	26	74	59.86 40.15
Cu(10%)-Pt/TiO ₂ - CeO ₂ -ZrO ₂	332.77	8.15	91.86	81.59	18.42	15.96	84.05	57.24 42.77

3.10 Evaluación de la actividad Catalítica

3.10.1 Estudio de la degradación del 2-corofenol

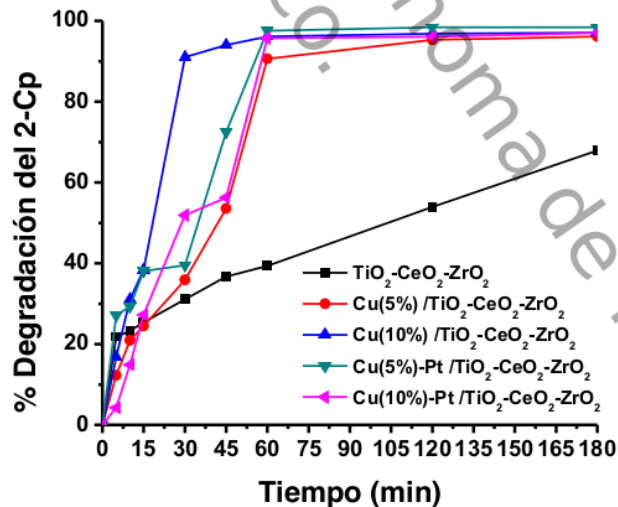


Figura 25 Degradación (%) del 2-Cp por OCVH a 160°C y 15 bar.

1 En este apartado se presentan las evaluaciones de reacción de la oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH), realizadas en los distintos tiempos de reacción determinados para el estudio del 2-Cp. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Parr (Batch) de 600 ml, que contenía 150 mL de una solución acuosa de 1000ppm de fenol a una temperatura de 160° C, una presión parcial de oxígeno de 15 bar y 150 mg de catalizador (1 g/L). La reacción fue analizada durante un tiempo de reacción de 3 horas, para tomar muestras en tiempos determinados

En la figura 25 se muestran el porcentaje de degradación de la molécula del 2-Cp en fase acuosa usando los materiales sintetizados. Los resultados muestran las diferencias que presenta el soporte, los catalizadores monometálicos y bimetálicos respecto a la degradación del 2-Cp. Como se puede observar el soporte compuesto por los óxidos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) presenta un porcentaje bajo de degradación de 67.97%, a 3 horas de reacción.

En el caso de los catalizadores monometálicos El Cu al 5% y al Cu al 10% en su síntesis, se presenta una degradación de 96.13% y 97.03% respectivamente y los catalizadores bimetálicos Cu(5%)-Pt y Cu(10%)-Pt, muestran una degradación de 2-Cp de 97.23%, y 98.42% respectivamente. El segundo metal dopante al parecer no interviene de manera significativa, en la modificación del material y esto se debe al bajo porcentaje que se depositó.

Es considerable que gran parte de la degradación que se llevó a cabo dentro de la reacción se debe al Cu presente en el catalizador, es claro que el catalizador bimetálico de Cu(5%)-Pt, no presenta una gran diferencia en el porcentaje de degradación del Cu(10%)-Pt, es pertinente pensar que es porque hay menor cantidad de Cu y el segundo metal Pt no es cubierto por el primero y tiende a reaccionar mejor al momento de la degradación, además de que puede existir un mayor transporte de oxígeno por medio del cerio pues no se encuentran tan aglomerado en el área superficial del material.

Aunado a esto también es importante reconocer las características que presenta el soporte para los metales, uno de los más significativos es el Ce, pues este favorece el flujo de oxígeno dentro de la reacción lo que la hace más eficiente en la

degradación del 2-Cp, pues en las caracterizaciones por XPS se pudo determinar que existe un buen porcentaje de Ce^{4+} , explicando de esta manera el rendimiento óptimo aunado a los catalizadores que contienen metales.

El oxígeno que está presente en la red O1s red, es mayor en los dos catalizadores bimetálicos, y este ayuda a que la reacción de oxidación del contaminante sea más eficaz, aunque hay una pequeña disminución en su porcentaje al aumentar el Cu, y esto puede hacer que sea un poco más lenta la oxidación del 2-Cp.

Se presenta la tabla 5 donde se muestra el análisis de la reacción antes mencionadas de cada uno de los elementos presentes dentro de la reacción del 2-Cp.

Tabla 6. Conversión del 2-Cp (2-clorofenol), Abatimiento (% ΔTOC) en 3 h de reacción, a 160°C . Contenido de Cu y Pt (% peso).

Catalizador	Análisis de la reacción				
	% Cu	%Pt	%2-Cp	% ΔCOT	% SCO_2
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	0	0	67.97	44.90	66.05
$\text{Cu(5\%)/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	5	0	96.13	82.53	85.85
$\text{Cu(10\%)/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	10	0	97.03	89.10	91.82
$\text{Cu(5\%)Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	5	0.25	97.23	84.91	87.32
$\text{Cu(10\%)Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	10	0.25	98.42	91.19	92.65

En la tabla anterior se puede analizar con respecto al porcentaje de degradación del 2-Cp (%2-clorofenol) de los catalizadores monometálicos que obtienen una degradación máxima de 97.03% para el catalizador que presenta Cu(10%). Con respecto a los catalizadores bimetálicos, al depositar el platino en la superficie del catalizador monometálico modifica las propiedades electrónicas y mejora la conversión de 2-Cp hasta casi alcanzar 100% con el catalizador bimetálico alcanzando una conversión de 98.42% en el bimetálico Cu(10 %)Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, considerándose que presenta mayor degradación, a cada uno de los materiales que se evaluaron por medio de la reacción de OCVH, se les hizo el

análisis de COT, donde se determinó el porcentaje de la mineralización de cada uno de los materiales sintetizados en este proyecto de investigación.

3.10.2 Análisis de Carbón Orgánico Total (COT)

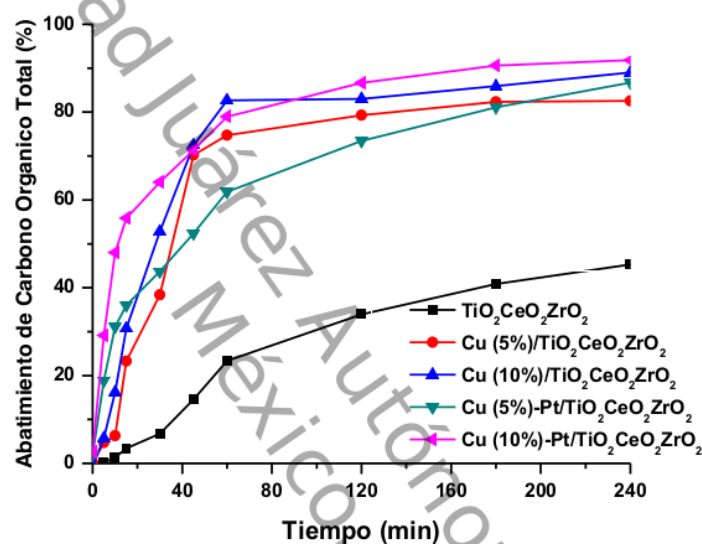


Figura 26. Abatimiento del Carbono Orgánico Total (% ΔCOT) de la reacción de 2-clorofenol por OCVH a 160 °C y 15 bar.

En la figura 26 se muestra el comportamiento del abatimiento de Carbono Orgánico total (% ΔCOT), En este proceso se aprecia fuertemente el efecto de la concentración del primer metal Cu en las reacciones del catalizador monometálico, y la adición del segundo metal Pt que genera un efecto distinto, pero hacia el mismo sentido. En los resultados se muestra que el soporte no es eficiente en la mineralización, pues tiene el abatimiento de carbón más bajo respecto a las demás reacciones de 44.90% ΔCOT y un 66.05% SCO_2 a pesar de que tiene un buen promotor de oxígeno en la reacción que es el Ce.

Es importante lo que sucede con el Cu en los catalizadores monometálicos ya que, en sus respectivos porcentajes, se puede observar que tiene capacidad más alta de mineralizar que el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, esto es debido a las concentraciones de cobre, que promueven una mayor oxidación en el 2-C. El Cu monometálico sintetizado al 10% alcanza un porcentaje de 89.01% ΔCOT y 91.82% SCO_2 siendo el de mayor mineralización mientras que el catalizador al 5% de Cu presenta un 82.53% ΔCOT y 85.85% SCO_2 siendo más bajo su rendimiento relativamente pues es muy pequeño el incremento que presenta el de 10% Cu. Algo característico que se identificó fue el hecho que después de pasar los cuarenta y cinco minutos de reacción tenían un gran porcentaje de abatimiento.

En las evaluaciones realizadas a los catalizadores bimetálicos se observa que es muy similar el abatimiento de carbón en la reacción pero mayor a la de los catalizadores monometálicos, Dentro de estos el catalizadores quien se mostró con un poco menor de eficiencia fue el Cu al 5%-Pt, representando un 84.91 % ΔCOT y 87.32% SCO_2 en la mineralización total de la reacción, esto puede ser a la poca concentración que hay del segundo metal y que en este catalizador el oxígeno de la red O1s red, disminuye de porcentaje, pero en comparación con el catalizador monometálico de Cu al 5% se ve un incremento en la mineralización del 2-Cp.

Se puede considerar que la relación que existe en el catalizador bimetálico favorece la oxidación del 2-Cp, alcanzando un porcentaje de degradación 91.19 % ΔCOT y 92.65% SCO_2 en el catalizador bimetálico Cu(10%)Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Esto puede explicarse debido a que la adición del segundo metal provee una mayor cantidad de metal ocasionando que pueda gestionar un mayor porcentaje de mineralización, ya que está presente como aleación según el estudio de HRTEM confirmando con el análisis de DRX sobre los catalizadores bimetálicos favoreciendo la oxidación del 2-Cp en la reacción.

El cerio está presente en todos los materiales pero se ve un mayor desempeño al estar presente los metales promoviendo un mayor flujo de oxígeno que se comprueba con el XPS, pues aumenta el O1s en la red, pero al aumentar la concentración de Cu, se observa que este cubre al Ce y genera que reduzca su

desempeño y su capacidad como agente oxidante ya que se observa que el O1s red disminuye al depositarse un mayor porcentaje de metal, provocando que la reacción sea afectada de manera discreta en su rendimiento esperado, esto se puede observar en la Tabla 5..

CONCLUSIONES

En el caso de área específica de los soportes y catalizadores, se obtuvo que al incorporarse Cu al 5% en la superficie del soporte disminuye el área específica de $291 \text{ m}^2/\text{g}$ a $203 \text{ m}^2/\text{g}$ y al aumentar la concentración de cobre, se genera un incremento en el área específica hasta $220 \text{ m}^2/\text{g}$, por dicho comportamiento se puede concluir que el método de Sol-Gel demuestra ser un método eficaz en la síntesis de óxidos mixtos ¹ pues provee una mayor área superficial que cuando se agrega el primer metal y es conveniente para las reacciones de oxidación avanzada como lo es la OCVH. Además, el incorporar el Ce al soporte, junto al TiO_2 y ZrO_2 , provee propiedades estructurales que mejora el área superficial específica, en los catalizadores las propiedades electrónicas proveen un significativo cambio como es observado en las técnicas de Uv-Vis y XPS, en la facilidad que tiene el cerio para el transporte de oxígeno y pasar de Ce^{3+} a Ce^{4+} . Favorece también el estado metálico para el Pt.

El método de impregnación, genera una buena dispersión del primer metal el Cu, esto se comprueba por la caracterización del SEM, Fisisorción de Nitrógeno y TEM. Pues no se observan un cambio significativo en el área específica y el volumen de poro. En el método para la obtención de los catalizadores bimetálicos que fue por el método de la recarga, demostró ser una técnica que proporciona fuerte interacciones entre los metales, en este caso el cobre con la plata, comprobado por los análisis de Uv-Vis, DRX, TEM y XPS, al identificarse las señales de las aleaciones de estos metales, además de mostrar un efecto sobre saliente en la degradación del 2-Cp.

En el proceso de la reacción de oxidación catalítica por vía húmeda en condiciones de 160°C y 15 bar, denoto una conversión alta y un abatimiento de COT con los catalizadores bimetálicos, esto muestra entonces que la adición del segundo metal junto a las propiedades que tiene el Ce es eficiente en la oxidación del 2-Cp, con los resultados obtenidos se comprueba la tendencia que tiene según la literatura respecto a estos materiales aplicados a los procesos de oxidación avanzados.

En las reacciones de oxidación del 2 Cp el catalizador que logro degradar más en un tiempo de residencia de 3 horas con un 98.42 % fue el catalizador bimetalico de Cu(10 %)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en su tiempo respectivo de reacción, debido a la presencia de un mayor porcentaje de Cu y existiera más interacción entre el segundo metal Pt y esto a pesar de que disminuyo el oxígeno de la red.

En el caso del COT el que tuvo mayor porcentaje de conversión fue el Cu(10 %)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Con un porcentaje del 91.19 % de conversión, esto lo posiciona como el más sobresaliente y que puede ser las concentraciones optimas de este catalizador para la eliminación del 2-Cp.

El bimetalico que obtuvo menor conversión en el COT fue el Cu(5 %)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, ya que solo presento una conversión del 84.91 %, no quedando tan distante al más eficiente, aunque de igual manera muestra en su proceso partes donde la velocidad es mayor que la del que obtuvo un mayor porcentaje hasta llegar a una parte lenta donde es superado por el catalizador bimetalico de Cu(10 %)-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Aunque se observa que está presente el Ce^{+4} en mayor abundancia, pero el porcentaje de Cu ayuda a un mejor desempeño en la reacción

Los resultados que se obtuvieron en el presente proyecto son buenos y dan pie a trabajos posteriores, así como a utilizar estos catalizadores para la eliminación de otros contaminantes orgánicos por las técnicas de oxidación avanzada, haciendo estudios respecto a la adición de segundos metales diferentes, con los porcentajes ya elaborados en este trabajo y de esta manera sintetizar e identificar mejores materiales y propiedades, de igual modo poder determinar a manera experimental las condiciones para un menor tiempo en la degradación de los compuestos clorados.

REFERENCIAS

- [1] Y. H. W. L. L. Q. S. Y. Z. J. X. J. B. S. J Li, «Efficient oxidative degradation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol over supported CuO-based catalysts,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 20, p. 493–497, 2011.
- [2] Y. W. L. L. Q. Y. Z. Jingjing Li, «Efficient oxidative degradation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol over supported CuO-based catalysts,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, p. 493–497, 2011.
- [3] C. D. M. B. Ning Li, «Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, p. 262–270, 2007.
- [4] Y. H. W. L. L. S. Q. S. Y. Z. J. X. J. W. B. S. Jingjing Li, «Efficient oxidative degradation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol over supported CuO-based catalysts,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 20, p. 493–497, 2011.
- [5] L. Z. J. W. Yunzheng Pi, «The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, p. 707–712, 2007.
- [6] R. J. B. A. E. C. Orlando M. Alfano, «Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 82, p. 209–218, 2001.
- [7] J. F. A. E. M. P. M. E. S. A. F. C. B. A. F. F. Stüber, «Chemical Wet Oxidation for the Abatement of Refractory Non-Biodegradable Organic Wastewater Pollutants,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 83, pp. 371–380, 2005.
- [8] C. D. M. B. Ning Li, «Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, p. 262–270, 2007.
- [9] L. B. J. D. D. G. A. B. B. & R. Oliviero, «Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C Catalysts,» *Applied Catalysis B Environmental*, pp. 267–275, 2000.
- [10] W. Z. J. W. Z. C. Shaoxia Yang, «Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, n° 3, pp. 1248–1253, 2008.

- [11] M. A. I. K. Dimitris Vlastos, «Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells,» *Science of the Total Environment*, Vols. %1 de %2551-552, p. 649–655, 2016.
- [12] S. d. S. P. DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., «Resumen salud pública clorofenoles CAS#95-57-8,» *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*, 1999.
- [13] J. M. J. D. C. G. J. L. Jean-Marie Herrmann, «Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension,» *Catalysis Today*, vol. 54, p. 255–265, 1999.
- [14] M. Czaplicka, «Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. B134, p. 45–59, 2006.
- [15] T. N. Y. M. K. Y. G. Lee, «Comparison of the effects of the addition of NaOH on the decomposition of 2-chlorophenol and phenol in supercritical water and under supercritical water oxidation conditions,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 24, p. 239/250, 2002.
- [16] A. V. Vorontsov, «Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design,» *Journal of Hazardous Materials*, 2018.
- [17] C. C. J. Ni, «Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst,» *Water Science and Technology*, vol. 43, pp. 213-220, 2001.
- [18] Y. P. L. X. Ai Zihui, «Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes,» *Chemosphere*, vol. 60, p. 824–827, 2005.
- [19] Y. C. M. W. ., H. W. Y. Y. Z. L. Hongwei Hao, «Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound,» *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 11, p. 43–46, 2004.
- [20] S. Imamura*, «Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation,» *American Chemical Society*, vol. 38, pp. 1743-1753, 1999.
- [21] A. K. R. S. D. G. N. R. ., S. G. P. D. Lipeeka Rout a, «Bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles on reduced graphene oxide support: Synthesis, catalytic activity and investigation of synergistic effect by DFT analysis,» *Applied Catalysis A: General*, p. 107–122, 2017.
- [22] J. D. Real-Olvera, R. Cortés-García, R. Bravo-Garzón y L. Viveros-Ferrando, «Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante

- oxidación catalítica por vía húmeda,» *Tecnología, Ciencia, Educación*, vol. 232, pp. 62-68, 2008.
- [23] S. Imamura y A. Fukuda, «Wet oxidation catalyzed by ruthenium supported on cerium (IV) oxides,» *Industrial. Engineering Chemical. Research*, p. 721, 1988.
- [24] K. Y. C. M. N. Z. H. G. J. Z. B. H. C. Jile Fu, «Bimetallic Ru-Cu as a highly active, selective and stable catalyst for catalytic wet oxidation of aqueous ammonia to nitrogen,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 184, p. 216–222, 2016.
- [25] M. M. Ito y K. Akita, «Wet Oxidation of Oxygen-Containing and Nitrogen-Contain Organic Compounds Catalysed By Cobalt (III) Oxide,» *Industrial. Engineering. Chemical. Research*, pp. 894-899, 1989.
- [26] P. M. G. D. A. P. B. J. B. B. D. J. D. S. G. E. J. Barbier, «Preparation of platinum-gold bimetallic catalysts by redox reactions,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 116, pp. 179-186, 1994.
- [27] G. D. Á. G. T.-T. A. C. A. V. A. A. J. B. M. A. Lunagómez Rocha, «Effect of the Pt oxidation state and $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio on the Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ catalysts in the phenol degradation by catalytic wet air oxidation (CWAO),» *Catalysis Today*, vol. 250, p. 145–154, 2015.
- [28] H. T. M. K. Y. Y. S. Y. Siwaruk Chotiwan, «Particle size effect of redox reactions for Co species supported on silica,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 241, p. 212–218, 2016.
- [29] G. D. A. V. B. M. V. J. B. R. Mélandrez, «Selective hydrogenation of carvone and o-xylene on Pd-Cu catalysts prepared by surface redox reaction,» vol. 157, p. 143–149, 2000.
- [30] N. L. T. B. M. A. R. J. Kevin Bakhmutsky, «A thermodynamic study of the redox properties of supported Co particles,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 397, nº 1-2, pp. 266-271, 2011.
- [31] G. D. A. J. B. P. B. V. L. D. A. G. Espinosa, «Catalytic behavior and active sites structure of PtAu/ Al_2O_3 bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 164, p. 253–262, 2000.
- [32] S.-K. I. Kyoung-Hun Kim, «Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 16-34, 2011.

- [33] S.-K. I. Kyoung-Hun Kim, «Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, p. 16–34, 2011.
- [34] M. L. T. C. Guolin Jing, «Progress of catalytic wet air oxidation technology,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, p. S1208–S1213, 2016.
- [35] S. Imamura, «Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation,» *American Chemical Society*, vol. 38, pp. 1743-1753, 1999.
- [36] J. B. J. a. D. D. Sylvain Keav, «Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts,» *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, p. 342–353, 2011.
- [37] R. D. C. ., B. G. ., L. S. ., G. T. Francesco Arena, «Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters,» *Inorganica Chimica Acta*, vol. 431, p. 101–109, 2015.
- [38] A. S. a. F. L. Syed Tajammul Hussain, «Novel K-Doped Mn–Ce–O Wet Oxidation Catalysts with Enhanced Stability,» *Journal of Catalysis*, vol. 201, p. 153–15, 2001.
- [39] C. I. A. R. C. S. Francesco Arena, «Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, p. 321–328, 2010.
- [40] «Improved MnCeOx Systems for the Catalytic Wet Oxidation (CWO) of Phenol in Wastewater Streams,» *American Chemical Society*, vol. 46, pp. 6724-6731, 2007.
- [41] G. D. A. G. T. V. B. I. Cuauhtémoc, «Catalytic wet air oxidation of gasoline oxygenates using Rh/g- Al_2O_3 and Rh/g- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ catalysts,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2133-135, p. 588–593, 2008.
- [42] G. Z. K. Jie Fu, «Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades,» *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 1–7, vol. 35, p. 1–7, 2014.
- [43] D. B.-D. C. P. M. M. C.-G. Antonio Colmenar-Santos, «Water consumption in solar parabolic trough plants: review and analysis of the southern Spain case,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 34, pp. 565-577, 2014.
- [44] J. C. I. S. M. J. F. M. Eugenia Suarez-Ojeda, «Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of

- the WAO intermediates,» *Chemical Engineering Journal* , vol. 144, p. 205–212, 2008.
- [45] K. Y. C. M. N. Z. H. G. J. Z. B. H. C. Jile Fu, «Bimetallic Ru–Cu as a highly active, selective and stable catalyst for catalytic wet oxidation of aqueous ammonia to nitrogen,» *Applied Catalysis B: Environmental* , vol. 184, p. 216–222, 2016.
- [46] G. L. A. C. G. D. A. J. B. J. T. A. Espinosa de los Monteros, «Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ oxides,» *Catalysis Today* , vol. 258, p. 564–569, 2015.
- [47] C. D. ,. M. B. Ning Li, «Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental* , vol. 71, p. 262–270, 2007.
- [48] G. D. Á. G. T.-T. A. C. A. V. A. A. J. B. M. A. Lunagómez Rocha, «Effect of the Pt oxidation state and $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio on the Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ catalysts in the phenol degradation by catalytic wet air oxidation (CWAO),» *Catalysis Today* , vol. 250, p. 145–154, 2015.
- [49] H. C. C. D. H. Z. Y. X. Linbi Zhou, «Wet air oxidation of indole, benzopyrazole, and benzotriazole: Effects of operating conditions and reaction mechanisms,» *Chemical Engineering Journal* , vol. 338, pp. 496-503, 2018.
- [50] R. H. A. G. E. A. y. G. H. P. María Teresa Ramírez Palma, «Estado del arte del proceso sol-gel en México,» *Ciencia Ergo Sum* , Vols. %1 de %217-2, pp. 183-188, 2010.
- [51] X. R. M. W. Q. H. L. C. W. B. Yurong Dong, «Effect of impregnation methods on sorbents made from lignite for desulfurization at middle temperature,» *Journal of Energy Chemistry* , vol. 22, pp. 783-789, 2013.
- [52] N. G. Cerezo, «Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$,» CSIC, Madrid, 2013, 2013.
- [53] L. C. C. Martha Leticia Hernández Pichardo, Caracterización de catalizadores, Mexico: Academia de Catálisis de México, 2014.
- [54] J. J. A. D. F. M. ,. J. F. N. Barrabé's, «Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor The effect of copper nanoparticles,» *Applied Catalysis B: Environmental* , vol. 62, pp. 77-85, 2006.

- [55] L. A. G. S. B. H. Z. S. J. M. Hernández Enríquez, «Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa,» *Superficies y Vacío*, vol. 21, n° 4, pp. 1-5, 2008.
- [56] L. O.-T. J. A.-N. M. B.-S. A. M. S.-E. T. R.-M. D. Molina-Pérez, «Determinación de las Propiedades Dosimétricas de ZrO₂:Cu y su Empleo en la Dosimetría de la Radiación Ultravioleta,» de *First American IRPA Congress 2006*, Cancún, Q.R., México, 2006.
- [57] D. S. M. S. D. X. M. A. A. L. L. Y. X. Chun He, «Photocatalytic activity of metal (Pt, Ag, and Cu)-deposited TiO₂ photoelectrodes for degradation of organic pollutants in aqueous solution,» *Desalination*, vol. 253, p. 88–93, 2010.
- [58] H. P. S. T. D. S. Henam Sylvia Devi, «Green synthesized urchin like Pt/Cu bimetallic photonanocatalysts: Understanding composition effect,» *Materials Research Bulletin*, vol. 86, p. 277–286, 2017.
- [59] S. Nobar, «Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies studies,» *Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies*. S. Najafi Nobar Faculty of Mechanical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran highlights □ Cu-BTC was reported as a potential candidate for CO₂ capture and concentr, pp. 343-351, 2018.
- [60] F. G. F.E.Ghodsí, «Electrochromic properties of heat-treated thin films of CeO₂-TiO₂-ZrO₂ prepared by sol-gel route,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, p. 234–239, 2008.
- [61] P. M. S. Y. Y. Q. X. T. K. Benjaram M. Reddy, «Surface characterization of sulfate, molybdate, and tungstate promoted TiO₂-ZrO₂ solid acid catalysts by XPS and other techniques,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 228, p. 269–278, 2002.
- [62] S. K. H.-N. L. & R. K. Bandna Bharti1, «Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment,» *Scientific Reports*, pp. 1-12, 2016.
- [63] J. F. D. W. Rui Ran, «Microstructure and oxygen storage capacity of Sr-modified Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, n° 1, p. 7–14, 2012.
- [64] S. L. H. D. M. T. X. H. a. P. K. S. Xuewei Du, «Monodisperse and self-assembled Pt-Cu nanoparticles as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 00, pp. 1-8, 2013.

- [65] C. Z. W. L. X. Z. L. C. Xiaoyue Duan, «Fabrication of a novel PbO_2 electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol,» *Electrochimica Acta*, vol. 240, p. 424–436, 2017.

ANEXOS

Síntesis de catalizadores bimetálicos

Este método denominado en la literatura como método de la recarga o reacción redox de superficie. Se fundamenta en la reacción de óxido-reducción en la superficie de los dos metales involucrados, controlando las interacciones metal-metal, con esto permitiendo direccionar las partículas metálicas selectivamente del segundo metal (Pt) sobre los sitios activos del metal base (Cu). Para que se pueda llevar a cabo esta interacción metálica el potencial electroquímico estándar del metal modificador debe ser necesariamente mayor.

Oxidante 1 + $n\text{e}^- \rightarrow$ forma reducida del Oxidante 1 (reducción)

Reductor 2 $\rightarrow n\text{e}^-$ + forma oxidante del Reductor 2 (oxidación)

Nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt soportadas en TiO₂-CeO₂ ZrO₂ preparadas por recarga

INFORME DE ORIGINALIDAD

8%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	ri.ujat.mx Internet	566 palabras — 4%
2	docplayer.es Internet	361 palabras — 3%
3	hdl.handle.net Internet	115 palabras — 1%
4	1library.co Internet	45 palabras — < 1%
5	www.researchgate.net Internet	44 palabras — < 1%
6	repositorio.uach.mx Internet	29 palabras — < 1%
7	iydt.files.wordpress.com Internet	22 palabras — < 1%
8	tesis.ipn.mx Internet	21 palabras — < 1%

EXCLUIR CITAS ACTIVADO
EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES DESACTIVADO
EXCLUIR COINCIDENCIAS < 18 PALABRAS