

**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA  
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

*“Ozonación catalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético  
en solución acuosa mediante catalizadores de níquel soportados”*

**TESIS DOCTORAL**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

**JULIA LILIANA RODRÍGUEZ SANTILLÁN**

DIRECTORES:

**DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA**

**DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA**



México, D.F. a 30 de Agosto del 2012



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 17:00 horas del día 09 del mes de Agosto del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"OZONACIÓN CATALÍTICA DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS"

Presentada por el alumno:

RODRÍGUEZ SANTILLÁN JULIA LILIANA  
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro:

A	0	9	0	2	1	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


  
DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

  
DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA

  
DR. JIN AN WANG

  
DR. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ

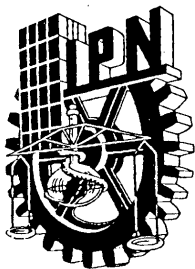
  
DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO OJEDA

  
DR. JOSÉ G. SALMONES BLÁSQUEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 30 del mes Agosto del año 2012, el (la) que suscribe Julia Liliana Rodríguez Santillán alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro A090212, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Tatiana Timoshina Lukianova y el Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata y cede los derechos del trabajo intitulado "Ozonación catalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en solución acuosa mediante catalizadores de níquel soportados", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección ozliliana@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Rodríguez Santillán Julia Liliana  
Nombre y firma



## RESUMEN

El presente trabajo de investigación comprende la síntesis fotoquímica de catalizadores de níquel soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; la caracterización que se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR), oxidación y reducción a temperatura programada (TPO y TPR), quimisorción de hidrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de fotoelectrones inducidos con rayos-X (XPS) y la determinación del punto isoeléctrico; para finalmente evaluar los sólidos obtenidos en la ozonación del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) en medio ácido. Se utilizó el método de foto-depósito en fase líquida para obtener  $\text{Ni}^0$  a partir del acetyl – acetato de níquel ( $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ni}$  o  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) y se estudiaron las variables que afectan su descomposición: longitud de onda, concentración del precursor y tipo de sensibilizador; así como los posibles efectos en la interacción soporte-fase activa.

Se demostró que, en presencia de  $\text{TiO}_2$  se alcanzó la mayor conversión del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  obteniendo un tamaño de partícula de Ni (7 – 15 nm), por lo que al método se le llamó reducción fotocatalítica. En todos los catalizadores se detectó una mayor proporción de NiO respecto al Ni, debido a la inestabilidad de las nanopartículas metálicas que fácilmente se oxidaron al contacto con el aire. El mismo efecto se observó con los preparados por impregnación (catalizadores de referencia).

La adsorción del 2,4-D en los soportes ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se ajustó a isothermas de tipo Freundlich, ambas con una forma de tipo S. Los cuales mostraron una relación entre el número de sitios del adsorbente y el grado de adsorción; existiendo una competencia entre las moléculas del agua y del herbicida. En la adsorción dinámica ningún soporte influyó significativamente en la eliminación del 2,4-D ya que lo máximo que se adsorbió fue el 12% de la concentración inicial.

---



Con relación al proceso de ozonación, el porcentaje de descomposición de ozono en ausencia de materia orgánica reveló la siguiente tendencia:  $\text{TiO}_2$  (4%) <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.4 %) <  $\text{SiO}_2$  (19%) <  $\text{NiO}$  (27%), indicando que la cantidad de radicales OH generados en el sistema catalítico no fue significativo, no obstante están presentes en el sistema.

La evaluación de los catalizadores demostró que el proceso de ozonación con óxidos metálicos ( $\text{MeO} = \text{TiO}_2, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$ ) tiene un comportamiento similar a los perfiles de concentración del herbicida, ambos lograron eliminar un 94% durante 16 min. La presencia de la fase activa de níquel en el proceso ozono-catalizador aumentó ligeramente el grado de eliminación del herbicida. La técnica de XPS mostró diversas especies que se generaron después del proceso de ozonación que podrían ser responsables de llevar a cabo la eliminación del herbicida.

Los subproductos identificados mediante HPLC fueron: 2,4-diclorofenol y los ácidos maléico, fumárico y oxálico, donde con excepción de éste último, todos lograron eliminarse en el transcurso de la ozonación. Por lo que la mineralización parcial (30%) se obtuvo en los procesos de ozono – MeO. En general, el mejor catalizador con posibilidad para un desarrollo a otra escala fue el  $\text{NiO}$  porque su presencia en el sistema de ozonación aumentó 2 veces el grado de mineralización comparado con el resto de los óxidos metálicos (no soportados) empleados, debido a la combinación de mecanismos que se presentaron durante la descomposición del 2,4-D: directo (con ozono molecular), indirecto (radicales OH) y por la formación de un posible complejo con el ácido oxálico. Éste último se logró evidenciar por medio de la técnica de XPS. Finalmente, para explicar el comportamiento de los catalizadores se proponen algunas rutas de reacción para la eliminación del herbicida en el proceso de ozonación catalítica.

---

---



## ABSTRACT

The present research involved the photochemical synthesis of nickel catalysts supported on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the characterization was performed using different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), oxidation and temperature programmed reduction (TPO and TPR), hydrogen chemisorption, transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and determination of the isoelectric point; finally the catalysts were evaluated in the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) ozonation in acid medium. Liquid phase photodeposition method was employed for the reduction of the nickel acetylacetonate ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) and the variables affecting the photochemical decomposition: wavelength, concentration of precursor and type of sensitizer, also the possible interaction between the support and active phase.

The highest precursor conversion was obtained in presence of  $\text{TiO}_2$ , in which nickel particle size was about 7 - 15 nm, whereby the method was named photocatalytic reduction. In all catalysts systems and due to the instability of the metal nanoparticles, which were easily oxidized by contact with air, a greater proportion of  $\text{NiO}$  was obtained respect to  $\text{Ni}$ . Same effect was observed in those prepared by impregnating (reference catalysts).

Freundlich type adsorption isotherm was used to adjust the contaminant adsorption onto  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports. The S-like shape of both isotherms indicates a correlation between the number of sites in the adsorbent and the adsorption degree. This last, denotes that a competition between the water molecules and herbicide occur. Since the maximum absorption was 12% with respect to the initial concentration during the dynamic adsorption, it can be said that the 2,4-D elimination was not influence significantly by the support.

---



In what regards the ozonation process, the ozone decomposition grade in the absence of organic compound has indicated the following trend:  $\text{TiO}_2$  (4%) <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.4%) <  $\text{SiO}_2$  (19%) <  $\text{NiO}$  (27%), indicating that the number of OH radicals generated in the catalyst system was irrelevantly, however they were presents in the system.

The evaluation of the catalysts shows that the ozonation process with metal oxides (MeO =  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiO}$ ) had a similar behavior to the herbicide concentration profiles, which achieved an elimination of 94% during 16 min. The presence of nickel active phase in the ozone-catalyst process slightly increased the herbicide decomposition. The generation of diverse species after the ozonation process, as was evidenced by the XPS technique, could be responsible for carrying out the removal of the herbicide.

The byproducts identification was carried out by HPLC, where were observed the presence of: 2,4-dichlorophenol, maleic, fumaric and oxalic acids, with the exception of the last one, all the compounds could be removed through ozonation. Therefore, partial mineralization (30%) was obtained in the ozone – MeO process. Generally, the best catalyst with potential for development to use at industrial level was  $\text{NiO}$ , because their presence in the ozonation system increase 2 times the degree of mineralization compared with other metal oxides (unsupported), which indicated a mechanisms combination: direct (molecular ozone), indirect (radical OH) and the formation of possible complex with oxalic acid during the decomposition of 2,4-D. The interaction with the byproducts formed (mainly oxalic acid) was observed by XPS. Finally, to explain the behavior of the catalysts were proposed some reaction pathways for the elimination of the herbicide in the catalytic ozonation process.

---

---



## AGRADECIMIENTOS

A la ESIQIE-IPN por la oportunidad recibida al realizar mis estudios de posgrado.

A la Dra. Tatiana Timoshina Lukianova y al Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata por confiar en mí y apoyarme durante el desarrollo del trabajo realizado.

A los Doctores Ma. Elena Navarro Clemente, Isaías Hernández Pérez, José Salmenes y Jin-An Wang por sus valiosos comentarios que contribuyeron, en gran medida al mejoramiento de la presente tesis.

Agradezco las facilidades proporcionadas del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en Ensenada, B.C., por haberme permitido realizar los análisis de XPS y TEM de los diversos catalizadores, muy particularmente al **Dr. Hugo Tizando** por su contribución al enriquecimiento del trabajo, así como la asesoría que me impartió.

Un agradecimiento especial al **Dr. Luis Lartundo** por apoyarme constantemente en la mejora de la tesis y por compartir sus conocimientos conmigo.

Al Dr. Francisco Pola por la gran ayuda en los análisis de TEM y por las consultas técnicas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico proporcionado durante la estancia de mis estudios de doctorado.

Finalmente agradezco a todos aquellos que de alguna manera se involucraron en la realización de éste proyecto.

---





# ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS .....	I
ÍNDICE DE FIGURAS .....	III
NOMENCLATURA .....	X
INTRODUCCIÓN .....	XI
OBJETIVOS .....	XIII

## CAPÍTULO 1 ESTADO DEL ARTE

1.1 Generalidades .....	2
1.1.1    Aplicaciones de ozono para descomponer la materia orgánica en agua .....	2
1.1.2    Procesos de oxidación avanzada (POAs) .....	4
1.2 Antecedentes .....	6
1.2.1    Ozonación catalítica en solución acuosa .....	6
1.2.2    Métodos de síntesis de catalizadores .....	18
1.2.3    Métodos de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético .....	20
1.3 Referencias .....	24

## CAPITULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales, equipos y condiciones de reacción .....	33
2.1.1    Reactivos .....	33
2.1.2    Equipos para la síntesis de los catalizadores por foto-depósito en fase líquida .	34
2.1.3    Equipos para la ozonación .....	35
2.1.4    Experimentos con ozono .....	36
2.1.5    Experimentación de adsorción .....	37



2.2	Métodos analíticos .....	38
2.2.1	Análisis por espectroscopia UV-Vis .....	38
2.2.2	Cromatografía de líquidos .....	39
2.2.3	Carbón orgánico total .....	39
2.3	Técnicas de caracterización de los catalizadores .....	40
2.3.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	40
2.3.2	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	40
2.3.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	41
2.3.4	Oxidación y reducción a temperatura programada (TPO y TPR) .....	41
2.3.5	Quimisorción de H <sub>2</sub> .....	41
2.3.6	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) .....	42
2.3.7	Potencial $\zeta$ .....	43
2.4	Metodología experimental .....	44
2.5	Referencias .....	48

### CAPITULO 3 ELIMINACIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D EN SOLUCIÓN ACUOSA APLICANDO LA OZONACIÓN CATALÍTICA CON NANOPARTÍCULAS DE Ni SOBRE TiO<sub>2</sub> SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE FOTO-DEPÓSITO E IMPREGNACIÓN

3.1	Síntesis del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> por el método de fotocatalisis .....	51
3.1.1	Estudio cinético de la reacción fotoquímica del Ni(acac) <sub>2</sub> .....	51
3.1.2	Método de reducción fotocatalítico para la obtención del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> ...	58
3.2	Caracterización de los catalizadores Ni/TiO <sub>2</sub> .....	64
3.2.1	Difracción de rayos-X (DRX) .....	64
3.2.2	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	65
3.2.3	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos con rayos-X (XPS) .....	67
3.3	Evaluación de los catalizadores Ni/TiO <sub>2</sub> .....	71
3.3.1	Efecto que produce el ozono en el punto isoeléctrico de los catalizadores .....	71
3.3.2	Isoterma de adsorción del 2,4-D con TiO <sub>2</sub> .....	73



3.3.3	Degradación del 2,4-D e identificación de los subproductos originados durante la ozonación convencional y catalítica en solución acuosa .....	74
3.3.4	Efecto del ozono sobre la composición superficial de los catalizadores Ni/TiO <sub>2</sub> ..	78
3.3.5	Esquemas de reacción propuestos en la ozonación catalítica del 2,4-D en solución acuosa .....	82
3.4	Conclusiones .....	86
3.5	Referencias .....	88

#### **CAPITULO 4 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ni/SiO<sub>2</sub> Y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA ELIMINACIÓN DEL 2,4-D POR MEDIO DE OZONO**

4.1	Síntesis de los catalizadores Ni/SiO <sub>2</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de foto-depósito en presencia de sensibilizadores en fase líquida .....	92
4.2	Caracterización de los catalizadores Ni/SiO <sub>2</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
4.2.1	Resultados de XPS, EDS y TEM de los catalizadores Ni/SiO <sub>2</sub> .....	96
4.2.2	Resultados de XPS, EDS y TEM de los catalizadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	103
4.3	Evaluación de los catalizadores Ni/SiO <sub>2</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	111
4.3.1	Influencia del ozono en el punto isoeléctrico de los catalizadores .....	111
4.3.2	Identificación de los subproductos originados durante la eliminación del herbicida por medio de ozonación convencional y catalítica en solución acuosa .....	114
4.3.3	Efecto del ozono sobre la superficie de los catalizadores Ni/SiO <sub>2</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	122
4.4	Conclusiones .....	127
4.5	Referencias .....	128

#### **CAPITULO 5 COMPARACIÓN DEL NiO CON LOS DIVERSOS CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA OZONACIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D EN SOLUCIÓN ACUOSA. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

5.1	Caracterización del catalizador NiO .....	131
5.2	Evaluación del catalizador NiO en la eliminación del 2,4-D .....	132
5.2.1	Efecto de la concentración del NiO .....	132



5.2.2	Estabilidad del catalizador NiO .....	135
5.3	Comparación de los óxidos metálicos empleados en la ozonación catalítica para la degradación del herbicida en solución acuosa .....	137
5.4	Análisis por XPS del NiO en la ozonación catalítica del 2,4-D en solución acuosa .....	138
5.5	Diferencias entre los esquemas de reacción propuestos en la ozonación catalítica del 2,4-D en solución acuosa con NiO y con los catalizadores de óxido de níquel soportado .....	142
5.6	Determinación de las constantes de velocidad de reacción.....	145
5.7	Discusión de resultados .....	150
5.8	Conclusiones .....	156
5.9	Referencias .....	158
<b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS .....</b>		<b>160</b>
<b>PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN.....</b>		<b>162</b>
<b>ANEXO A .....</b>		<b>164</b>
<b>ANEXO B .....</b>		<b>168</b>
<b>ANEXO C .....</b>		<b>182</b>
<b>ANEXO D .....</b>		<b>189</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Potenciales relativos de oxidación de algunas especies oxidantes	2
Tabla 1.2	Ventajas y desventajas del proceso de ozonación	3
Tabla 1.3	Ventajas y desventajas del proceso de ozono-catalizador	4
Tabla 1.4	Límites máximos permisibles del 2,4-D en agua potable	20
Tabla 2.1	Reactivos empleados en el desarrollo del trabajo experimental	33
Tabla 2.2	Condiciones de separación en HPLC para el 2,4-D	39
Tabla 3.1	Características de textura de los catalizadores a base $\text{TiO}_2$	65
Tabla 3.2	Resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich a la isoterma de adsorción del 2,4-D	74
Tabla 3.3	Grado de descomposición de ozono disuelto y velocidades iniciales en los diferentes procesos con $\text{TiO}_2$	76
Tabla 3.4	Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de los catalizadores $\text{Ni/TiO}_2$ (I) y $\text{Ni/TiO}_2$ (F), antes y después de la ozonación del 2,4-D en solución acuosa	81
Tabla 4.1	Características de textura de los catalizadores de $\text{SiO}_2$ y $\text{Ni/SiO}_2$	103
Tabla 4.2	Características texturales de los catalizadores con base al $\text{Al}_2\text{O}_3$	110
Tabla 4.3	Grado de descomposición de ozono disuelto y velocidades iniciales en los procesos con $\text{SiO}_2$	115
Tabla 4.4	Parámetros obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich a la isoterma de adsorción del 2,4-D con $\text{Al}_2\text{O}_3$	120
Tabla 4.5	Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de los catalizadores $\text{Ni/SiO}_2$ (I) y $\text{Ni/SiO}_2$ (F), antes y después de la ozonación del 2,4-D en solución acuosa	122
Tabla 4.6	Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de los catalizadores $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (I) y $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (F), antes y después de la ozonación del 2,4-D en solución acuosa	124
Tabla 5.1	Constantes cinéticas reportadas en la ozonación del herbicida en solución acuosa	146
Tabla 5.2	Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de los catalizadores que emplean el $\text{TiO}_2$	148
Tabla 5.3	Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de los catalizadores que emplean el $\text{SiO}_2$	148



Tabla 5.4	Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de los catalizadores que emplean el $\text{Al}_2\text{O}_3$	148
Tabla 5.5	Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de NiO como catalizador	149



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Análisis histórico del número de publicaciones anuales relacionadas con el proceso de ozonación catalítica. Los datos provienen de ScienceDirect, y la palabra de búsqueda fue “catalytic ozonation”	5
Figura 1.2	Esquema que ilustra el posible mecanismo en el proceso de ozonación en presencia de un metal soportado (Me-óxido metálico)	8
Figura 1.3	Mecanismo de generación de $\bullet\text{OH}$ por medio de $\text{FeOOH}$ propuesto por Zhang T. y col.	10
Figura 1.4	Esquema que ilustra el posible mecanismo en el proceso de ozonación en presencia de un óxido metálico soportado (MeO-óxido metálico)	13
Figura 1.5	Mecanismo de ozonación catalítica del ácido oxálico con MWCNT (R – ácido oxálico; $\bullet\text{O}_{(s)}$ – superficie química oxigenada; $\text{R}_s$ – ácido oxálico adsorbido)	17
Figura 1.6	Relación del porcentaje de publicaciones respecto al método aplicado para la eliminación del 2,4-D. Los datos provienen de ScienceDirect y la palabra de búsqueda fue “elimination 2,4-D acid in water”	21
Figura 2.1	Carcasa de la lámpara Newport	34
Figura 2.2	Equipo utilizado para las reacciones fotoquímicas marca LuzChem	35
Figura 2.3	Esquema experimental de ozonación a nivel laboratorio	36
Figura 2.4	Equipo utilizado para la obtención del potencial $\zeta$ de los catalizadores	43
Figura 2.5	Esquema experimental de la reacción fotoquímica del precursor	44
Figura 2.6	Procedimiento que ilustra la síntesis del catalizador $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ por el método fotocatalítico utilizando como precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$	46
Figura 2.7	Procedimiento que ilustra la síntesis del catalizador $\text{Ni}/\text{MeO}$ por el método de impregnación utilizando como precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$	47
Figura 3.1	Espectros de UV del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en etanol a diversos tiempos de irradiación. <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 10^{-4} \text{ M}$ , $\lambda = 254 \text{ nm}$	52
Figura 3.2	Espectros de UV del $\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{AC}$ en etanol a diversos tiempos de irradiación. <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 10^{-4} \text{ M}$ , $[\text{AC}] = 0.2 \text{ M}$ , $\lambda = 254 \text{ nm}$	54



Figura 3.3	Constantes cinéticas obtenidas de la foto-reducción del Ni <sup>2+</sup> en función del tiempo de irradiación. <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-4</sup> M, [AC]= 0.2 M, λ = 254 nm	56
Figura 3.4	Efecto de la longitud de onda de la lámpara durante la fotólisis del Ni(acac) <sub>2</sub> -AC. <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-4</sup> M, [AC]= 0.2 M, λ = 254, 365 nm	56
Figura 3.5	A) Foto-descomposición del Ni(acac) <sub>2</sub> en etanol y B) ajuste cinético de primer orden con respecto al tiempo de irradiación. <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, [AC]= 0.2 M, [BF]= 10 <sup>-3</sup> M, λ = 365 nm	58
Figura 3.6	Efecto del sensibilizador en el proceso foto- catalítico. En el inserto: Espectros de UV-Vis de la acetona (0.2 M) y de la benzofenona (10 <sup>-3</sup> M) en etanol. <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, [TiO <sub>2</sub> ]= 1.075 g L <sup>-1</sup> , λ = 365 nm	59
Figura 3.7	Efecto de la intensidad de la lámpara durante la reducción fotocatalítica del Ni(acac) <sub>2</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, [TiO <sub>2</sub> ]= 1.075 g L <sup>-1</sup> , λ = 365 nm, tiempo= 3 hr	60
Figura 3.8	Perfiles de concentración del Ni(acac) <sub>2</sub> en función del tiempo de irradiación, sujeto a diversas intensidades de luz. <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, [TiO <sub>2</sub> ]= 1.075 g L <sup>-1</sup> , λ = 365 nm	61
Figura 3.9	Efecto de la concentración de TiO <sub>2</sub> en la foto-reducción del Ni(acac) <sub>2</sub> . En el inserto: La velocidad de reacción inicial en función de la concentración de TiO <sub>2</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, [TiO <sub>2</sub> ]=0 - 1.4 g L <sup>-1</sup> , λ = 365 nm, tiempo = 3 hr	63
Figura 3.10	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni/TiO <sub>2</sub> sintetizados por fotocatalisis e impregnación	64
Figura 3.11	Micrografías de TEM del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> sintetizado por fotocatalisis: a) y b) imágenes a alta magnificación; c) baja magnificación	66
Figura 3.12	Micrografías de TEM del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> (I) a) y b) a alta magnificación	67
Figura 3.13	Espectro de alta resolución del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> (F) correspondiente a las regiones: a) Ti2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p, obtenido por espectroscopia de fotoelectrones	68
Figura 3.14	Espectro de alta resolución del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> (I) correspondiente a las regiones de: a) Ti2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p, obtenido por espectroscopia de fotoelectrones	70
Figura 3.15	Cambio en el punto isoeléctrico de los catalizadores por efecto de la ozonación: a) TiO <sub>2</sub> , b) Ni/TiO <sub>2</sub> (F), c) Ni/TiO <sub>2</sub> (I). <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ]= 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup>	71





Figura 3.16	Isoterma de adsorción del 2,4-D en presencia de TiO <sub>2</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D] = 200 - 80 mg L <sup>-1</sup> , pH = 3.1	73
Figura 3.17	Perfiles de concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación para los procesos: adsorción (TiO <sub>2</sub> y Ni/TiO <sub>2</sub> (F)), ozonación convencional y catalítica (TiO <sub>2</sub> , Ni/TiO <sub>2</sub> (F e I)). <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ] = 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D] = 80 mg L <sup>-1</sup> , pH = 3.1	75
Figura 3.18	Variación de la concentración de: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido fumárico, c) ácido maléico y d) ácido oxálico, en función del tiempo de ozonación para los procesos en ausencia y presencia de catalizador. <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ] = 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D] = 80 mg L <sup>-1</sup> , pH = 3.1	77
Figura 3.19	Espectros de alta resolución del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> (F) antes (a–c) y después de la ozonación (d–f) obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones	79
Figura 3.20	Espectros de alta resolución del catalizador Ni/TiO <sub>2</sub> (I) antes (a–c) y después de la ozonación (d–f) obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones	80
Figura 3.21	Probable esquema de reacción de Ni/TiO <sub>2</sub> (F) y el 2,4-D en el proceso de ozonación catalítica en solución acuosa	83
Figura 3.22	Esquema de reacción propuesto para la eliminación del herbicida por medio del proceso de ozonación catalítica en presencia de Ni/TiO <sub>2</sub>	85
Figura 4.1	Esquema de las rutas de síntesis fotoquímica empleadas	93
Figura 4.2	Mecanismo de sensibilización del sistema cetona/donador de hidrógeno 1: R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> ; 2: R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = Ph	93
Figura 4.3	Efecto de los sensibilizadores durante la foto-reducción del Ni(acac) <sub>2</sub> en etanol, en presencia de (A) SiO <sub>2</sub> y (B) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con respecto al tiempo de irradiación <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, λ = 365 nm, [AC] = 0.2 M, [BF] = 10 <sup>-3</sup> M, [SiO <sub>2</sub> ] = [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] = 1.075 g L <sup>-1</sup>	94
Figura 4.4	Constantes cinéticas obtenidas en la foto-reducción del Ni(acac) <sub>2</sub> en etanol, en presencia de acetona como sensibilizador y de los soporte SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [Ni(acac) <sub>2</sub> ] = 10 <sup>-3</sup> M, λ = 365 nm, [AC] = 0.2 M, [SiO <sub>2</sub> ] = [TiO <sub>2</sub> ] = 1.075 g L <sup>-1</sup>	95
Figura 4.5	Espectro de alta resolución del sistema Ni/SiO <sub>2</sub> (F) correspondientes a las regiones de: a) Si2p, b) C1s y c) O1s obtenido por espectroscopia de fotoelectrones	97
Figura 4.6	Micrografías del catalizador Ni/SiO <sub>2</sub> (F) a una magnificación de a) y b) 300kX, c) distribución del tamaño de partícula de la micrografía b y en d) se muestra el espectro obtenido por EDS así como la zona de análisis	99



Figura 4.7	Espectro de alta resolución obtenido por XPS del catalizador Ni/SiO <sub>2</sub> (I) correspondiente a las regiones de: a) Si2p, b) C1s, c) O1s, d) Ni2p y e) Ni2p <sub>3/2</sub>	100
Figura 4.8	Micrografías del catalizador Ni/SiO <sub>2</sub> (I) a dos magnificaciones: a) 300 kX, y b) 185kX, c) distribución del tamaño de partícula de la micrografía b y en d) se muestra el espectro obtenido por EDS	102
Figura 4.9	Espectro de alta resolución del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) correspondiente a las señales: a) Al2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p <sub>3/2</sub> obtenido por espectroscopia con fotoelectrones	104
Figura 4.10	Micrografías del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) a dos magnificaciones: a) 185 kX y b) 300 kX, en c) se muestra el espectro obtenidos por EDS y la micrografía correspondiente a la zona de análisis	106
Figura 4.11	Espectro de alta resolución del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I) obtenido por XPS relacionado con las regiones de: a) Al2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p <sub>3/2</sub>	107
Figura 4.12	Microscopias del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I) a dos magnificaciones: a) y b) 185 kX, c) 300 kX	109
Figura 4.13	Imagen STEM y análisis elemental mediante espectroscopia dispersa de energía del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	110
Figura 4.14	Curvas de potencial $\zeta$ que ilustran las regiones de estabilidad e inestabilidad asociadas con el valor de pH para los catalizadores antes y después, del proceso de ozonación: a) SiO <sub>2</sub> , b) Ni/SiO <sub>2</sub> (F) y c) Ni/SiO <sub>2</sub> (I). <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ]= 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup>	112
Figura 4.15	Curvas de potencial $\zeta$ que ilustran el efecto de la ozonación en los puntos isoeléctricos de los catalizadores: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F), c) Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I). <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ]= 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup>	113
Figura 4.16	Perfiles de concentración del 2,4-D por ozonación convencional y catalítica con SiO <sub>2</sub> y Ni/SiO <sub>2</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ]= 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D]= 80 mg L <sup>-1</sup> , pH =3.1	115
Figura 4.17	Perfiles de concentración de: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido fumárico, c) ácido maléico y d) ácido oxálico durante la eliminación del 2,4-D en presencia de SiO <sub>2</sub> y Ni/SiO <sub>2</sub> (F e I). <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ]= 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D]= 80 mg L <sup>-1</sup> , pH =3.1	117
Figura 4.18	Perfiles de concentración del 2,4-D por ozonación convencional y catalítica con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [O <sub>3</sub> ]= 25 mg L <sup>-1</sup> , [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D]= 80 mg L <sup>-1</sup> , pH =3.1	118
Figura 4.19	Isoterma de adsorción del 2,4-D con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <i>Condiciones experimentales:</i> [catalizador] = 0.1 g L <sup>-1</sup> , [2,4-D]= 200 - 80 mg L <sup>-1</sup> , pH =3.1	119



Figura 4.20	Perfiles de concentración de: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido fumárico, c) ácido maléico y d) ácido oxálico; durante la eliminación del 2,4-D en presencia de $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{2,4-D}]= 80 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}=3.1$	121
Figura 4.21	Espectros de alta resolución del catalizador $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ (I) obtenido por espectroscopia de fotoelectrones antes (a–c) y después (d–f) de la ozonación del herbicida	123
Figura 4.22	Espectro de alta resolución de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (I) obtenido por la técnica de XPS, correspondiente al catalizador previo (a–c) y posterior (d–f) a la ozonación del herbicida	125
Figura 5.1	Espectro de alta resolución del catalizador $\text{NiO}$ , considerando las regiones de: a) $\text{Ni}2\text{p}$ , b) $\text{O}1\text{s}$ y d) $\text{C}1\text{s}$ obtenido por la técnica de XPS	132
Figura 5.2	Perfiles de concentración del herbicida con respecto al tiempo de ozonación en función de la concentración del catalizador. Además la figura insertada relaciona la variable anterior con la velocidad inicial. <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $[\text{catalizador}] = 0.1\text{--}0.5 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{2,4-D}]= 80 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 3.1$	133
Figura 5.3	Perfiles de concentración del: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido maléico y c) ácido oxálico; en función del tiempo de ozonación del 2,4-D en presencia de diversas concentraciones del $\text{NiO}$ . <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $[\text{catalizador}] = 0.1\text{--}0.5 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{2,4-D}]= 80 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}=3.1$	134
Figura 5.4	Perfiles de concentración del: a) 2,4-D, b) 2,4-diclorofenol, c) ácido maléico y d) ácido oxálico; en función del tiempo de ozonación durante la eliminación del 2,4-D empleando tres ciclos de reutilización del $\text{NiO}$ . <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{2,4-D}]= 80 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}=3.1$	136
Figura 5.5	Perfiles adimensionales de carbón orgánico total en ausencia y presencia de diversos óxidos metálicos con respecto al tiempo de ozonación. <i>Condiciones experimentales:</i> $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{2,4-D}]= 80 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}=3.1$	137
Figura 5.6	Espectro de alta resolución correspondiente a las regiones a) $\text{C}1\text{s}$ , b) $\text{O}1\text{s}$ , c) $\text{Ni}2\text{p}$ y d) $\text{Cl}2\text{p}$ del catalizador $\text{NiO}$ en la eliminación del 2,4-D durante 2 min de ozonación obtenido por la técnica de XPS	139
Figura 5.7	Espectro de alta resolución correspondiente a las regiones: a) $\text{C}1\text{s}$ , b) $\text{O}1\text{s}$ , c) $\text{Ni}2\text{p}$ y d) $\text{Cl}2\text{p}$ del catalizador de $\text{NiO}$ empleando en la eliminación del 2,4-D durante 1 hr de ozonación	141



Figura 5.8	Ruta de reacción general propuesta para la descomposición del 2,4-D en los procesos de ozonación convencional y catalítica en solución acuosa. La figura insertada muestra los perfiles de concentración del 2,4-D y de los subproductos identificados en la ozonación catalítica con Ni/TiO <sub>2</sub>	143
Figura 5.9	Ruta de reacción propuesta para la ozonación del 2,4-D empleando NiO	144
Figura 5.10	Esquema del complejo bidentado de níquel	152
Figura 5.11	Mecanismo de formación y descomposición del complejo de níquel por medio de ozono	152
Figura A.1	Curva de calibración del 2,4-D	165
Figura A.2	Curva de calibración del 2,4-DCF	166
Figura A.3	Curva de calibración del ácido fumárico	166
Figura A.4	Curva de calibración del ácido maléico	167
Figura A.5	Curva de calibración del ácido oxálico	167
Figura B.1	Espectros generales obtenidos por XPS de los catalizadores: (a) Ni/TiO <sub>2</sub> (F) y (b) Ni/TiO <sub>2</sub> (I)	168
Figura B.2	Espectros generales obtenidos por XPS del catalizador Ni/SiO <sub>2</sub> sintetizado por: (a) foto-depósito e (b) impregnación	169
Figura B.3	Espectros generales obtenidos por XPS de los catalizadores: (a) Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) y (b) Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	169
Figura B.4	Espectro general de XPS del catalizador NiO: (a) comercial y (b) ozonado por 2 min durante la eliminación del herbicida	170
Figura B.5	Difractogramas de los catalizadores de SiO <sub>2</sub> y Ni/SiO <sub>2</sub> sintetizado por foto-depósito e impregnación	171
Figura B.6	Difractogramas de los catalizadores de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado por el método de foto-depósito e impregnación	172
Figura B.7	Imagen STEM y análisis elemental de Ni, Al, O, C y Cu, mediante EDS del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	173
Figura B.8	Espectros de IR de: a) TiO <sub>2</sub> A. Inicial, B. O <sub>3</sub> – 15 min y C. O <sub>3</sub> – 120 min; b) región de absorción de los grupos OH del TiO <sub>2</sub>	174
Figura B.9	Espectros de IR de: a) SiO <sub>2</sub> A. Inicial, B. O <sub>3</sub> – 15 min y C. O <sub>3</sub> – 120 min; b) región de absorción de los grupos OH del SiO <sub>2</sub>	175
Figura B.10	Espectros de IR de: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A. Inicial, B. O <sub>3</sub> – 15 min y C. O <sub>3</sub> – 120 min; b) región de absorción de los grupos OH del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	176
Figura B.11	Puntos isoeléctricos de los catalizadores empleados antes y después del proceso de ozonación en ausencia de materia orgánica	177



Figura B.12	Espectro de alta resolución obtenido por la técnica de XPS correspondientes al catalizador Ni/SiO <sub>2</sub> (F) antes (a–c) y después (d–f) de la ozonación del 2,4-D	178
Figura B.13	Espectros de alta resolución obtenidos por la técnica de XPS correspondientes al catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) antes (a–c) y después (d–f) de la ozonación del 2,4-D	180
Figura B.14	Espectro de alta resolución para la región de Ni2p <sub>3/2</sub> del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) después de la ozonación del herbicida	180
Figura C.1	Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub>	182
Figura C.2	Aplicación de la ecuación de Freundlich para el cálculo de los parámetros: constante específica y empírica relacionada con la intensidad de adsorción para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub>	182
Figura C.3	Perfiles de concentración del 2,4-D relacionados con el tiempo de ozonación, evaluado a través de los procesos de: adsorción, ozonación convencional y combinación con O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	183
Figura C.4	Perfiles de concentración del 2,4-D relacionados con el tiempo de ozonación, evaluado a través de los procesos de: adsorción, ozonación convencional y combinación de O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	184
Figura C.5	Perfiles adimensionales de la concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación empleando los catalizadores NiO, Ni/TiO <sub>2</sub> (F e I)	185
Figura C.6	Perfiles adimensionales de la concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación empleado los catalizadores NiO, Ni/SiO <sub>2</sub> (F e I)	185
Figura C.7	Perfiles adimensionales de la concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación empleando los catalizadores NiO, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F e I)	186
Figura C.8	Perfiles de concentración del 2,4-diclorofenol durante la ozonación en presencia de los catalizadores NiO, Ni/TiO <sub>2</sub> (F e I)	187
Figura C.9	Perfiles de concentración del ácido maléico durante la ozonación en presencia de los catalizadores NiO, Ni/TiO <sub>2</sub> (F e I)	187
Figura C.10	Perfiles de concentración del ácido oxálico durante la ozonación en presencia de los catalizadores NiO, Ni/TiO <sub>2</sub> (F e I)	188



## NOMENCLATURA

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
2,4-DCF	2,4-Diclorofenol
AC	Acetona
BET	Área de superficie obtenida por el método de Brunauer, Emmet y Teller
BF	Benzofenona
CA	Carbón activado
COT	Carbón orgánico total
$d_p$	Diámetro de partícula
DQO	Demanda química de oxígeno
EDS	Espectroscopia de energía dispersa
FTIR	Espectroscopia IR con transformada de Fourier
FWHM	Ancho del pico a la altura media (por sus siglas en inglés)
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia (por sus siglas en inglés)
MeO	Óxido metálico
MWCNT	Nanotubos de carbón de multi-paredes (por sus siglas en inglés)
$pH_{pcz}$	pH donde se tiene el punto de carga cero o punto isoeléctrico
POA's	Procesos de oxidación avanzada
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TPO	Temperatura programada de oxidación con $O_2$
TPR	Temperatura programada de reducción con $H_2$
UV	Radiación ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos con rayos X
XRD	Difracción de rayos X



## INTRODUCCION

La contaminación del agua es un problema que se ha incrementado día con día, por lo que se originan diversos procesos que permiten tratarla y poder reutilizarla. Entre los diferentes procesos existentes se encuentra la oxidación, que puede ser biológica, química o electroquímica. La oxidación biológica tiene la ventaja de ser económica, pero no se puede aplicar en algunos contaminantes ya que puede ser dañina para los microorganismos. Por tal motivo, el gran inconveniente de éste proceso es la selección y acondicionamiento del microorganismo, que en algunos casos no es factible<sup>(1)</sup>. En la oxidación química se utilizan diferentes oxidantes tales como: ozono, peróxido de hidrógeno, cloro o dióxido de cloro. La principal desventaja del proceso anterior es que no se logra la mineralización total, originando subproductos algunas veces más tóxicos que el compuesto inicial<sup>(2,3)</sup>. Con relación a la oxidación electroquímica resulta ser una técnica prometedora sin embargo, los costos de operación son elevados.

El ozono es un oxidante fuerte que se utiliza en el tratamiento de agua potable y residual para degradar la materia orgánica y compuestos inorgánicos, con el objetivo de mejorar su sabor, color y reducir la concentración del contaminante. Sin embargo, presenta el inconveniente de tener baja solubilidad y estabilidad en el agua, requiere altos costos para su producción y es altamente selectivo<sup>(4,5)</sup>. Es decir, con algunos compuestos aromáticos (como benceno) y alifáticos, el ozono reacciona de manera lenta y sólo oxida de manera parcial los compuestos orgánicos presentes en el agua con la formación de materia orgánica biodegradable y no tóxica (grupos carboxílicos, compuestos carbonilo, etc.).

Por lo anterior, han surgido nuevas alternativas para incrementar el grado de mineralización empleando ozono. Una de ellas es la ozonación catalítica, que combina el poder de oxidación del ozono conjuntamente con la presencia de un óxido metálico u óxido metálico soportado. Actualmente, los investigadores<sup>(6)</sup> sugieren dos maneras de llevar a cabo la ozonación catalítica, por (1) descomposición de ozono en la superficie del catalizador y generación de radicales OH y



(2) la ozonación directa con la formación de complejos metal-compuesto orgánico en la superficie. La gran mayoría de artículos publicados coinciden que la primera opción es la que rige al proceso. Una parte fundamental para comprender el mecanismo de ozonación catalítica son los cambios superficiales que suceden en el catalizador durante y después del proceso de ozonación, sin embargo hay pocas investigaciones relacionados con el tema.

Por lo tanto, éste trabajo de tesis se enfoca al estudio de los cambios superficiales que presenta el catalizador por efecto del ozono, empleando como herramienta fundamental la técnica de XPS, debido a que proporciona entre otras cosas, información acerca del ambiente químico que rodea al catalizador. Se seleccionó para la evaluación el herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando dos grupos de catalizadores: óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$ ) y  $\text{Ni/NiO}$  soportado ( $\text{Ni/TiO}_2$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  y  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ). La síntesis de los catalizadores se realizó por los métodos de foto-depósito e impregnación para determinar el efecto que tiene la interacción entre el ozono y el catalizador.

El contenido de esta tesis se presenta en 5 capítulos. En el primero, se revisan las ventajas y desventajas que presenta el ozono para su aplicación en los tratamientos de agua, así como los procesos de oxidación avanzada (POAs). Además del análisis de varias investigaciones involucradas en la ozonación catalítica heterogénea para la eliminación de una amplia gama de compuestos orgánicos, incluyendo los diversos mecanismos propuestos en el proceso. El capítulo 2 está dedicado a describir la metodología experimental desarrollada en la síntesis de los catalizadores de níquel soportado, los métodos instrumentales y los esquemas experimentales empleados. En los siguientes dos capítulos se presentan y analizan los resultados de caracterización y evaluación de los diferentes materiales sintetizados. En particular, en el capítulo 3 se reportan las diversas variables que afectan al método de foto-depósito en fase líquida del níquel en presencia de  $\text{TiO}_2$ , la evaluación de los catalizadores con ozonación catalítica del herbicida, profundizando en la caracterización de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni/TiO}_2$  (F) y  $\text{Ni/TiO}_2$  (I) para observar probables cambios en su superficie después del proceso de ozonación. En el capítulo 4, se analiza el efecto del ozono sobre los catalizadores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de níquel soportado durante la eliminación del 2,4-D, así como la síntesis mediante foto-depósito con sensibilizadores (acetona,





benzofenona) e impregnación. En el capítulo 5, se comparan los resultados obtenidos en la evaluación del herbicida con NiO comercial, donde se analiza de igual manera los efectos que el ozono produce en el catalizador. Además se proponen dos mecanismos para la ozonación catalítica y finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas de la investigación desarrollada.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Conocer y comprender los factores que intervienen en el proceso de ozonación catalítica del 2,4-D empleando óxidos metálicos y Ni soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### Objetivos específicos

1. Establecer una metodología de síntesis para los catalizadores de Ni/ $\text{TiO}_2$ , Ni/ $\text{SiO}_2$  y Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando los métodos de foto-depósito en fase líquida y de impregnación.
2. Empleando la espectroscopia de fotoelectrones XPS, identificar las especies químicas formadas antes y después del proceso de ozonación y con base en ello determinar su estabilidad química.
3. Identificar y determinar la distribución de los subproductos y productos de la descomposición del herbicida por ozonación molecular, así como por el proceso ozono-catalizador.
4. Determinar las posibles trayectorias y mecanismos de reacción de la ozonación catalítica del 2,4 – D.



# CAPITULO 1

## “Estado del arte”



# CAPITULO 1

## Estado del arte

En éste capítulo se describen las generalidades de la ozonación como método de eliminación de compuestos tóxicos en agua. Además de un análisis detallado de los antecedentes publicados acerca de la ozonación catalítica heterogénea, de acuerdo al tipo de catalizador empleado y al mecanismo propuesto por diversos investigadores. Para finalizar con las características principales del herbicida considerado como compuesto modelo, así como los estudios realizados para su eliminación.

### 1.1 Generalidades

#### 1.1.1 Aplicaciones del ozono para descomponer la materia orgánica en agua

El ozono es un oxidante ampliamente utilizado para la degradación de compuestos orgánicos (pesticidas, fenol, aminas, etc.<sup>(4)</sup>) e inorgánicos en agua, debido a su poder de oxidación y carácter electrofílico. En la Tabla 1.1 se presentan los potenciales de oxidación de diferentes especies incluyendo el radical OH y el ozono que se ubican en la segunda y cuarta posición, respectivamente.

**Tabla 1.1** Potenciales relativos de oxidación de algunas especies oxidantes<sup>(7)</sup>

<i>Especie oxidante</i>	<i>Potencial relativo de oxidación (eV)</i>
Flúor	3.03
Radical OH	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Acido hipocloroso	1.49



El tratamiento de agua mediante ozonación presenta una serie de ventajas y desventajas que se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas del proceso de ozonación

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>• La producción de ozono se puede llevar a cabo desde aire u oxígeno por descargas eléctricas.</li><li>• Facilidad de reacción de algunos compuestos orgánicos (aminas, fenoles, hidrocarburos insaturados, etc.) debido a su alta reactividad y su potencial de reducción.</li><li>• El ozono disminuye la concentración de carbón orgánico total (COT), el color, el olor y la turbidez del agua tratada.</li><li>• Oxida hierro, manganeso y sulfuros.</li><li>• Es uno de los desinfectantes químicos más eficientes, ya que sólo requiere poco tiempo de contacto.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• El ozono es altamente corrosivo y tóxico.</li><li>• Presenta baja solubilidad en agua (<math>0.57 \text{ kgm}^{-3}</math> a <math>20^\circ\text{C}</math>), la cual disminuye al aumentar la temperatura<sup>(8, 9)</sup>.</li><li>• El costo inicial del equipo es alto y los generadores requieren de abundante energía.</li><li>• El ozono debe ser generado "in situ" debido a problemas con su almacenamiento y transporte.</li><li>• Son necesarios filtros de carbón activado para la descomposición del ozono residual.</li></ul>

El ozono ataca a la materia orgánica en solución acuosa por 2 mecanismos diferentes<sup>(10)</sup> dependiendo de las condiciones de reacción:

- Reacción directa entre el compuesto y la molécula de ozono.
- Oxidación indirecta del compuesto con radicales OH producidos por la descomposición del ozono.

Al combinarse el ozono con agua se descompone bajo ciertas condiciones de pH y temperatura, por un mecanismo complejo se generan algunos radicales libres como lo proponen Beltrán F. y Staehelin J., entre otros investigadores<sup>(4, 11)</sup>. Los radicales OH son más oxidantes que el ozono en agua, cuando su concentración se encuentra entre  $10^{-10} - 10^{-12} \text{ M}^{(12)}$  se tienen velocidades de reacción de  $10^8 - 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Este tipo de radicales disponen de una vida media del orden de microsegundos. Una de las ventajas de ésta clase de radicales es que no son selectivos, es decir atacan a los compuestos orgánicos sin considerar la complejidad de su estructura química.



Lo contrario ocurre con el ozono ya que ataca la posición donde se tiene una alta densidad electrónica en la molécula, para formar quinonas o subproductos alifáticos con los grupos funcionales carbonilo y carboxilo, como suceden con los compuestos aromáticos (benceno, hidrocarburos aromáticos policíclicos <sup>(13)</sup>, etc.). Por lo tanto:

- Bajo condiciones ácidas se favorece la oxidación directa con ozono.
- Los radicales OH en solución acuosa se generan cuando se tiene: un pH básico en el proceso con ozono, por medio de la exposición a luz UV, al agregar peróxido de hidrógeno o un catalizador<sup>(14)</sup> y las diversas combinaciones presentes entre los anteriores.

#### 1.1.2 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) involucran la generación de especies altamente reactivas (especialmente radicales OH), a temperatura y presión ambiente. La versatilidad de los POAs surge al emplear varios agentes como el peróxido de hidrógeno, el ultrasonido, la radiación UV y algunos catalizadores con el propósito de formar radicales OH.

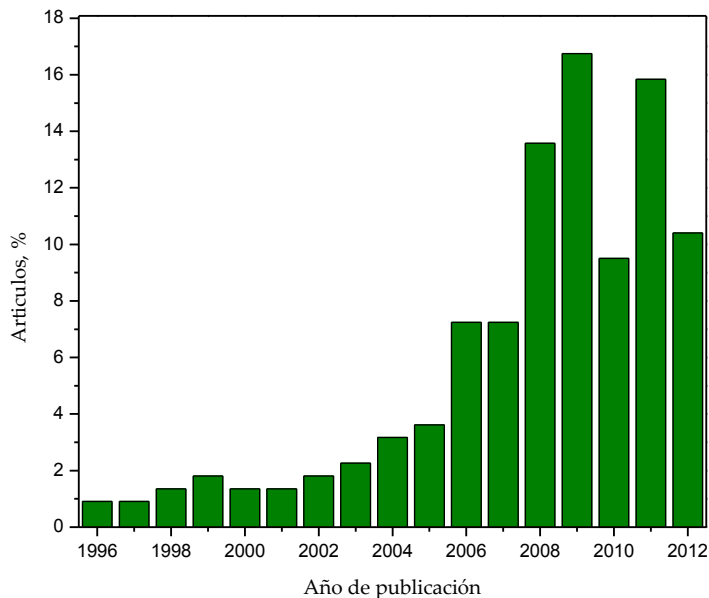
La ozonación catalítica se considera como un POA, su campo de aplicación es en la eliminación de subproductos y productos generados durante la ozonación convencional, que por lo general requieren de largos tiempos de exposición con ozono (> 2 hr) para lograr la mineralización total. Algunas de las ventajas y desventajas del proceso O<sub>3</sub>-catalizador se presentan en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3** Ventajas y desventajas del proceso de ozono-catalizador

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Reacciona directamente con compuestos orgánicos en agua.</li><li>• Descompone compuestos que son recalcitrantes.</li><li>• Aumenta el grado de mineralización comparado con los procesos convencionales.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Formación de lixiviados del metal.</li><li>• Desactivación parcial o total del catalizador.</li></ul>



Actualmente, el número de publicaciones relacionadas con el proceso de ozonación catalítica se ha incrementado considerablemente como se puede ver en la Figura 1.1.



**Figura 1.1** Análisis histórico del número de publicaciones anuales relacionadas con el proceso de ozonación catalítica. Los datos provienen de ScienceDirect, y la palabra de búsqueda fue “catalytic ozonation”

En la Figura 1.1 se observa el análisis histórico de las publicaciones relacionadas con ozonación catalítica desde el año de 1996 a la fecha, de acuerdo a la página de “Science direct”. En el gráfico se muestra que después del año 2006 se presentó un crecimiento del 50% en el número de evaluaciones de diversos catalizadores con ozono, lo que demuestra que el proceso aplicado a nivel laboratorio se desarrolló de manera lenta a mediados de los años 90’s. Hoy en día, se continúa en la búsqueda de catalizadores que satisfagan los requerimientos de una eliminación total de compuestos tóxicos, sin llegar a obtener lixiviados del metal.

El mecanismo que se lleva a cabo en el proceso de ozonación catalítica aún no están bien establecido, debido a que la mayoría de las investigaciones<sup>(15,16)</sup> se enfocaron sólo en la evaluación de los catalizadores por medio del seguimiento de parámetros como: la reducción del carbón orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO). Sin embargo, se consideran clave las siguientes reacciones:



- La formación de radicales OH en solución acuosa, por la descomposición de ozono en presencia del catalizador<sup>(17,18)</sup>.
- La formación de complejos contaminantes-metal (Co(II), Mn(IV) o Ti (III)) que se descomponen más rápido con ozono comparado con el compuesto original<sup>(19,20)</sup>.
- La adsorción simultánea del contaminante y del ozono sobre la superficie del catalizador y subsecuente interacción entre las especies quimisorbidas<sup>(21)</sup>.

No obstante, sigue existiendo una gran controversia sobre cuál es el mecanismo que gobierna la ozonación catalítica en el sistema de reacción. La mayoría de los investigadores formularon que los radicales OH se generaron en el proceso catalítico y lo demostraron agregando al sistema inhibidores de radicales (alcohol t-butílico y/o carbonatos) o por medio de la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Ozonación catalítica en solución acuosa

La ozonación catalítica tiene como objetivo la eliminación de compuestos recalcitrantes en agua tales como: ácidos orgánicos de cadena corta, cetonas, aldehídos, etc.; que se forman en un proceso de ozonación convencional como productos finales evitando la mineralización total de la materia orgánica.

Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden clasificar en: catálisis homogénea en la cual se emplean sales metálicas que se disuelven fácilmente en la solución acuosa y catálisis heterogénea donde el catalizador se presenta en forma de polvo o granular, lo que permite la fácil separación después del proceso de reacción. A continuación se describen cada uno de estos procesos.



## Ozonación catalítica homogénea

La ozonación catalítica homogénea se produce cuando reacciona el ozono molecular con las especies iónicas de los metales de transición (cationes) en su estado de oxidación más bajo produciendo radicales OH en solución acuosa. De acuerdo a lo reportado en este tema, se tiene un énfasis hacia el uso de sales de Mn(II) o Fe(II), sin embargo hay algunos trabajos en los que se emplea el Co(II).

Cortés S. y col.<sup>(22)</sup> utilizaron como catalizadores Fe(II), Fe(III) y Mn(II) y compararon el proceso catalítico con la simple ozonación a pH neutro, para la eliminación de clorobenzenos en una solución modelo y en una agua industrial. La reducción de la demanda química de oxígeno después de 20 min en la solución patrón fue del 18% con O<sub>3</sub>, 55% con O<sub>3</sub>/Fe(II), 66% con O<sub>3</sub>/Mn(II) y sólo el 12% con ozono/Fe(III). El efecto catalítico de los iones Mn(II) y Fe(II) incrementó significativamente la eliminación de clorobenzenos tanto en la solución modelo como en el agua real. Además, los subproductos identificados se presentaron en menores concentraciones comparados con la ozonación simple.

El cobalto disuelto en agua (CoSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O) catalizó la descomposición de ozono y experimentó una cinética aparente de primer orden con respecto a la concentración del ión metálico, como lo reportaron en su trabajo Rivas F. y col.<sup>(23)</sup>, donde el mecanismo que se llevó a cabo es por radicales OH. El pH influyó de manera positiva en el intervalo de 1.6 a 7.1, ya que se logró una descomposición de ozono del 60% en 10 min para un pH=7.1, sin embargo a pH mayores se obtuvo una inhibición en el grado de descomposición de ozono. Esto resultó de la precipitación de la especie Co(OH)<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>3</sub> que se formó durante la reacción.

La presencia de especies metálicas independientemente de su tipo son susceptibles a ser oxidadas en el proceso de ozonación, lo que indica su capacidad para actuar como agentes iniciadores /promotores del proceso de descomposición de ozono en radicales OH. A pesar de tener buenos resultados en la eliminación de compuestos orgánicos presentes en agua, la necesidad de añadir especies metálicas al sistema aumenta las dificultades para la depuración de residuos líquidos. Con el fin de solucionar los inconvenientes derivados del uso de catalizadores disueltos en el





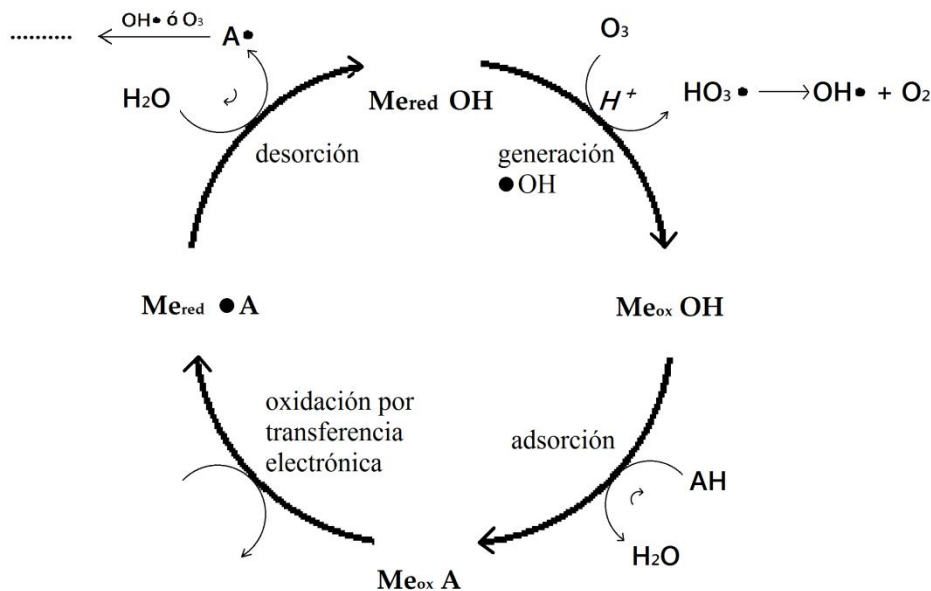
agua, se ha propuesto la utilización de catalizadores sólidos, de forma que sea más sencillo recuperarlos del efluente.

### Ozonación catalítica heterogénea

Los trabajos relacionados con la ozonación en solución acuosa en presencia de catalizadores sólidos emplean como compuestos orgánicos: pesticidas, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos clorados, etc., en soluciones modelo o en agua real. De manera general, los catalizadores utilizados se pueden clasificar en: metales soportados, óxidos metálicos, óxidos metálicos soportados, minerales y carbones activados.

#### 1) Metales soportados

A finales de los años 90's, Heinig C. y col.<sup>(24)</sup> publicaron los primeros resultados con respecto al uso de metales soportados. En la actualidad existe incertidumbre acerca del mecanismo involucrado y de la influencia de las diversas variables operacionales en el proceso. Sin embargo, Legube B. y col.<sup>(25)</sup> propusieron un esquema de reacción que explico el papel del metal ( $Me_{red}$ ) sobre la superficie del óxido metálico en el proceso de ozonación catalítica en agua (Figura 1.2).



**Figura 1.2** Esquema que ilustra el posible mecanismo en el proceso de ozonación en presencia de un metal soportado ( $Me$ -óxido metálico)<sup>(25)</sup>



En el esquema previo, se muestra que la reacción se inicia con el metal reducido, donde el ozono lo oxida para formar radicales OH. El compuesto orgánico se adsorbe sobre el catalizador oxidado y se lleva a cabo una reacción de transferencia electrónica, dando lugar nuevamente a un catalizador reducido ( $Me_{red} \bullet A$ ). La especie radical orgánica ( $\bullet A$ ) se desorbe del catalizador y se oxida en la solución por medio de la combinación de radicales OH ( $\bullet OH$ ) y  $O_3$ .

Con relación a las variables que influyen en la ozonación catalítica heterogénea, Karpel N. y col.<sup>(26)</sup> indicaron que la estructura de la molécula, la capacidad de adsorción y el método de síntesis del catalizador, están relacionados directamente con la eficiencia del proceso catalítico. En sus trabajos correspondientes con la ozonación catalítica heterogénea utilizó como fase activa Ru soportado en  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $CeO_2-TiO_2$ , para la eliminación de ácido succínico<sup>(25,26)</sup>, dimetil-ftalato<sup>(27)</sup> y ácido cloro-acético<sup>(28)</sup> respectivamente. La presencia del catalizador incrementó el grado de mineralización al compararse con la ozonación convencional, mismos resultados los obtuvieron Qu J. y col.<sup>(29)</sup> utilizando  $Cu/Al_2O_3$  para la eliminación de alacloro, confirmando la presencia de radicales OH en el proceso catalítico por medio de experimentos con EPR.

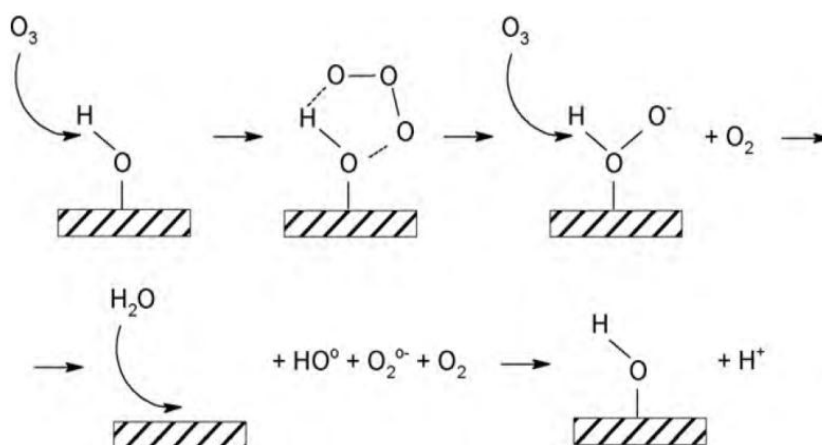
## 2) Óxidos metálicos

Los catalizadores ampliamente utilizados en ozonación catalítica heterogénea son los óxidos metálicos ( $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeOOH$ , entre otros), debido a que un óxido presenta quimisorción de grupos hidroxilos provenientes de moléculas de agua que se disocian por los iones de la superficie. La cantidad y las propiedades de los grupos hidroxilo formados dependen de las características químicas del óxido metálico. Algunos investigadores<sup>(17, 30)</sup> proponen que los grupos hidroxilo quimisorbidos pueden reaccionar con el ozono iniciando una reacción en cadena que produce radicales OH sobre la superficie del catalizador.

Otra de las razones para emplear los óxidos en ozonación es por su estabilidad química, sin embargo el parámetro más importante que determina su efectividad es su acidez o basicidad. Es decir, aquellos grupos que actúan como ácidos de Lewis serán los centros activos de la superficie del catalizador, lo que está condicionado en gran medida por el pH de solución<sup>(21)</sup>.



Zhao L. y Zhang T. evaluaron los catalizadores cerámicos de tipo “panal de abeja”<sup>(31,32)</sup> y  $\text{FeOOH}$ <sup>(33)</sup> para la eliminación de nitrobenzeno por medio de ozonación variando algunos parámetros como: el pH inicial de la solución, la cantidad del catalizador y la temperatura. La variable más significativa fue el pH ya que modificó la superficie de los grupos hidroxilo provocando su protonación o desprotonación, dependiendo de la cercanía entre el pH y el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) del catalizador. Por medio de la técnica de EPR cuantificaron la cantidad de radicales OH producidos en el proceso. Zhang T. y col.<sup>(34)</sup> propusieron que el mecanismo ocurría por la vía de radicales, a causa de la interacción entre el ozono y los grupos hidroxilo presentes en la superficie del  $\text{FeOOH}$ , generando radicales OH (ver Figura 1.3).



**Figura 1.3** Mecanismo de generación de  $\bullet\text{OH}$  por medio de  $\text{FeOOH}$  propuesto por Zhang T. y col. <sup>(34)</sup>

El mecanismo sugiere que la molécula de ozono produce un anillo con el grupo hidroxilo el cual se descompone para generar oxígeno y el grupo  $\text{Fe}-\text{OH}(\bullet\text{O})$ , que posteriormente reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$  formando  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y radicales OH. Como se puede apreciar en la Figura 1.3, la generación de los radicales se realiza a condiciones donde los grupos hidroxilo permanecen neutros. Tal reacción es confusa debido al rompimiento de enlaces fuertes entre el Fe y el oxígeno, ya que los grupos hidroxilos se encuentran fuertemente hidratados con las moléculas de agua.



El mismo grupo de investigadores probaron su hipótesis eliminando materia orgánica con el mismo catalizador  $\text{FeOOH}$ <sup>(35)</sup>. Sin embargo, Jong-Sup P. y col.<sup>(36)</sup> publicaron que los radicales OH se formaron en la superficie del catalizador y reaccionaron directamente con el ácido p-cloro benzoico, ya que cuando agregaron t-butanol los perfiles de degradación no cambiaron. La diferencia entre ambos trabajos que efectúan su experimentación con  $\text{FeOOH}$  radica en que los radicales OH no necesariamente se generaron en el seno del líquido si no en la superficie del catalizador. El Fe también se utilizó en las fases de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para la eliminación del ácido p-clorobenzoico<sup>(37,38)</sup> donde mostraron que el método de síntesis fue importante en la ozonación catalítica, sin embargo no propusieron alguna relación entre las características del catalizador y los resultados de evaluación.

En diversas investigaciones, el  $\text{TiO}_2$  fue el catalizador comúnmente empleado para la eliminación de compuestos farmacéuticos (naproxeno y carbamazepina)<sup>(39)</sup> donde su presencia promovió la descomposición de ozono bajo condiciones ácidas, mientras que a pH neutro el proceso de adsorción de los subproductos empezó a ser significativo en el proceso de ozonación.

Para el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(40)</sup> la máxima formación de radicales OH se favoreció cuando el pH de la solución fue aproximadamente igual al  $\text{pH}_{\text{pez}}$  de los catalizadores, debido a que en éstas condiciones no se afectaron los grupos hidroxilos quimisorbidos en la superficie. Asimismo Qi F. y col.<sup>(40)</sup> demostraron que el número de grupos hidroxilo presentes en la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron proporcionales a la actividad del catalizador. Desafortunadamente, las mediciones de la cantidad de grupos hidroxilos se realizaron con un método no confiable (Grignard) y con las muestras pre-tratadas a una temperatura  $70^\circ\text{C}$  donde es poco probable remover el agua adsorbida. La presencia de aniones inorgánicos bloquearon los sitios activos sobre los catalizadores reduciendo la descomposición de ozono, ya que las alúminas presentan un comportamiento de intercambio iónico. Finalmente concluyeron que los grupos hidroxilo pueden actuar tanto como centros de adsorción y sitios reactivos en el proceso de ozonación, proponiendo un esquema de reacción para la eliminación del 2-metil-isoborneol<sup>(41)</sup>. No obstante, Lin J. y col.<sup>(42)</sup> contradicen lo previamente descrito ya que reportaron que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no descompone el ozono en solución.



Una de las desventajas que produce la ozonación catalítica es la formación de lixiviados. Dong Y. y col.<sup>(43)</sup> reportaron la presencia de iones manganeso en solución acuosa hasta de 51 mg L<sup>-1</sup> durante la eliminación de fenol con nanotubos  $\beta$  - MnO<sub>2</sub>, lo que representó contaminación por metales en el medio de reacción. Sin embargo, Muruganandham M. y col.<sup>(44)</sup> demostraron que el  $\alpha$ -FeOOH como catalizador formó radicales OH a partir de la descomposición de ozono y los precipitados originados de Fe en todos los experimentos fueron < 1 ppm. Un factor clave para reducir la lixiviación de metales es el pH como lo publicó Rivas F. y col.<sup>(45)</sup> durante la ozonación catalítica del ácido pirúvico con perovskita (LaTi<sub>0.15</sub>Cu<sub>0.85</sub>O<sub>3</sub>).

La lixiviación de los metales presentes en el catalizador, afecta directamente su funcionalidad evitando la reutilización del mismo. Por lo que, las condiciones de síntesis son fundamentales para tener un catalizador estable químicamente en el proceso de ozonación. Carbajo M. y col.<sup>(46)</sup> probaron la estabilidad de la perovskita durante 3 ciclos de ozonación de 6 hr donde el porcentaje de eliminación del compuesto se mantiene constante sin afectación por los subproductos acumulados durante el proceso, resultados similares se obtuvieron por Muruganandham M. y col.<sup>(47)</sup> durante la descomposición de ozono con una mezcla de óxidos metálicos (lodo).

La morfología de los catalizadores es otro parámetro que influye en el proceso de ozonación catalítica como lo demostraron Orge C. y col.<sup>(48)</sup> durante la eliminación del ácido oxálico y anilina por medio de materiales nanoestructurados de CeO<sub>2</sub>. Sus resultados demostraron que los catalizadores compuestos por nanopartículas y nanotubos fueron lo más apropiados para eliminar el ácido oxálico, comprobando que el mecanismo predominante fue por radicales OH. Mientras que la anilina se degrada fácilmente después de 30 min por ozonación convencional y catalítica.

Las publicaciones previamente descritas, muestran resultados contradictorios, sin poder concluir si los óxidos metálicos generan radicales OH provenientes de la descomposición de ozono y/o si una de las condiciones favorables para realizar la ozonación se presenta cuando el pH  $\approx$  pH<sub>pcz</sub>. Por lo que, es necesario estandarizar la metodología de evaluación de ozonación catalítica con el fin de comparar y normalizar el comportamiento obtenido.



### 3) Óxidos metálicos soportados

El ozono puede reaccionar como un dipolo, un agente nucleófilo o electrófilo, debido a su estructura de resonancia. El átomo de oxígeno con alta densidad electrónica tiene un comportamiento básico por lo que muestra una afinidad por los sitios ácidos de Lewis que se encuentran en la superficie de los catalizadores. Este principio lo consideraron Zhao L. y col.<sup>(49-52)</sup> para proponer algunos mecanismos de descomposición de ozono en solución acuosa en presencia de óxidos metálicos soportados. Por el método de impregnación diversas fases activas (CuO, MnO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se soportaron en cerámicos de tipo “panal de abeja” para la eliminación de nitrobenceno. Sus resultados presentaron una relación lineal entre la densidad de los grupos hidroxilo del catalizador y la intensidad de los radicales OH generados durante la ozonación. El mecanismo general que proponen se muestra en la Figura 1.4.

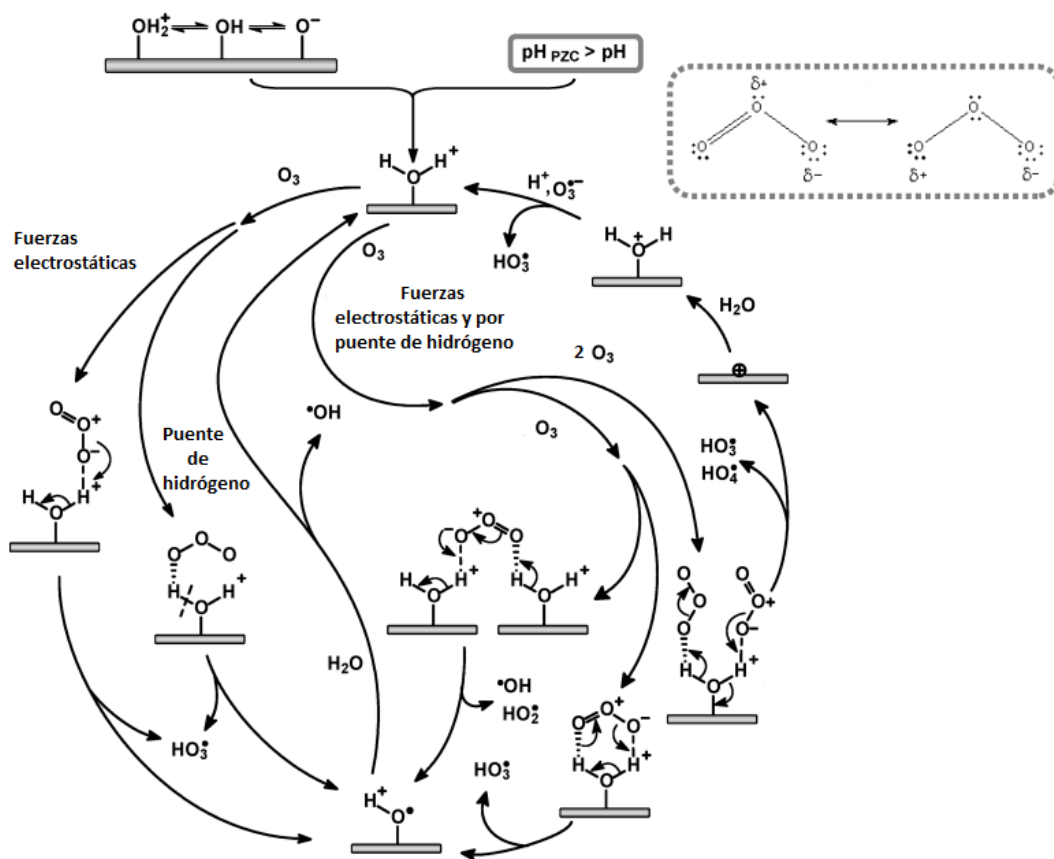


Figura 1.4 Esquema que ilustra el posible mecanismo en el proceso de ozonación en presencia de un óxido metálico soportado (MeO-óxido metálico)<sup>(52)</sup>



En general, el mecanismo involucra tanto al ozono disuelto como al catalizador interactuando por medio de dos fuerzas de atracción básicas: electrostáticas y de puente de hidrógeno. La transferencia electrónica libera una diversa gama de radicales ( $\bullet\text{HO}_3$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{OH}_2$ ,  $\bullet\text{O}_3^-$ ) a la solución, los cuales son los responsables de reaccionar con el compuesto orgánico y lograr su descomposición. En la Figura 1.4 se puede apreciar como la interacción del ozono y el catalizador puede realizarse por una o por dos moléculas de ozono, conduciendo ambas rutas de manera independiente a la formación de radicales.

Aún no se establece la verdadera función de la fase activa dentro del proceso de ozonación. Según el mecanismo anterior, sólo aluden que su presencia incrementa la densidad de los grupos hidroxilo en el catalizador, sin embargo no se ha estudiado ampliamente.

A diferencia de la ozonación con óxidos metálicos, la superficie del catalizador soportado puede estar protonada favoreciendo la formación de radicales cuando el  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  (superficie- $\text{OH}_2^+$ ). Yang L. y col.<sup>(53)</sup> lo evidenciaron de manera directa por medio de estudios in situ con FTIR, donde la interacción de los sitios ácidos de Lewis con  $\text{O}_3$ , se realizó con  $\text{D}_2\text{O}$  en lugar de  $\text{H}_2\text{O}$  para evitar ruido por los grupos OH. La aparición de la banda ubicada en  $1380 \text{ cm}^{-1}$  la atribuyó a especies oxidadas, con lo cual confirmó la descomposición de  $\text{O}_3$  por el contacto con la superficie del catalizador<sup>(54)</sup>. Además, los sitios ácidos fuertes de Lewis promovieron la quimisorción del agua aumentando la interacción con el ozono y provocando una mayor reactividad catalítica en el proceso de ozonación.

La investigación anterior es una de las pocas que estudio los efectos que causa el ozono en el catalizador, aspecto que es importante para entender el proceso, ya que en realidad sigue existiendo una gran controversia con el mecanismo de reacción.

Una gran variedad de publicaciones emplean  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte. Por mencionar un ejemplo se tiene la eliminación de compuestos farmacéuticos con ozono en presencia de  $\beta\text{-FeOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(53)</sup> y  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(55)</sup>, mostrando que en ambos casos los catalizadores disminuyeron notablemente el COT, donde el mecanismo se realizó por formación de radicales OH, de igual manera Tong S. y col.<sup>(56)</sup> lo confirmaron con el catalizador de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Beltrán F. y col.<sup>(20,57)</sup> utilizaron los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para la mineralización del ácido oxálico (compuesto altamente recalcitrante) con ozono, la generación de complejos del metal-compuesto se formaron como precipitados (oxalatos). El proceso de ozonación catalítica logró un alto grado de mineralización (80% en 3 hr) que no procedió a través de radicales OH, ya que utilizaron el ácido fosfórico como inhibidor y no cambiaron los perfiles de degradación del compuesto con y sin el ácido. Álvarez P. y col.<sup>(58)</sup> obtuvieron resultados análogos en la eliminación del ácido pirúvico con  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (calcinado a  $500^\circ\text{C}$  con aire) cuando emplearon el inhibidor de radicales, además de la lixiviación del cobalto (0.12%).

Sui M. y col.<sup>(59)</sup> afirmaron que en el proceso de ozonación catalítica no se puede descartar la formación de radicales OH, sólo con el perfil de degradación del compuesto orgánico en presencia de un inhibidor, como lo es el t-butanol es necesario realizar el análisis por EPR. La influencia del inhibidor (bicarbonato) en el proceso combinado de ozono y catalizador lo estudiaron Zhao L. y col.<sup>(60)</sup>, sus resultados mostraron que a bajas concentraciones (25 – 50  $\text{mg L}^{-1}$ ) del inhibidor actuó como un promotor, mientras que a altas concentraciones (50 – 250  $\text{mg L}^{-1}$ ) realizó la verdadera función de inhibir los radicales OH. El mismo grupo de investigadores<sup>(61)</sup> reportaron que cuando la temperatura aumento de  $278^\circ\text{K}$  –  $328^\circ\text{K}$  se presentó un incremento en tres parámetros importantes: la eficiencia de degradación, la mineralización y la formación de radicales hidroxilo.

Los lixiviados en el proceso de ozonación manifiestan un problema de contaminación, Avramescu S. y col.<sup>(62)</sup> indicaron que una de las variables que logró reducirlos fue la temperatura de calcinación ya que sintetizo catalizadores de Ni soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 550, 750 y  $950^\circ\text{C}$  evaluados durante la eliminación del ácido oxálico. Los resultados mostraron una reducción en la actividad del catalizador conforme aumento la temperatura de calcinación, debido a que la fase predominante fue  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y a la disminución en el área superficial. Sin embargo, los lixiviados disminuyeron conforme aumento la temperatura de calcinación Ni( $550^\circ\text{C}$ )  $1.25 \text{ mg L}^{-1}$ , Ni( $750^\circ\text{C}$ )  $1 \text{ mg L}^{-1}$  y Ni( $950^\circ\text{C}$ )  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  en 1 hr de  $\text{O}_3$ . Otro parámetro que influyo en la formación de lixiviados de manera inversa fue el pH.





En resumen, el mecanismo de ozonación catalítica heterogénea en presencia de metales soportados difiere del propuesto para óxidos metálicos y óxidos metálicos soportados, ya que en el primer caso no se observa la formación de radicales OH en el seno de la solución, en su lugar se produce una reacción en la superficie del catalizador. Por otra parte, con óxidos metálicos soportados hay discrepancias entre los resultados, ya que algunos reportan que la descomposición de ozono genera radicales OH que posteriormente son los que reaccionan con los compuestos orgánicos, mientras otros publican que la formación de complejos son los responsables del efecto catalítico.

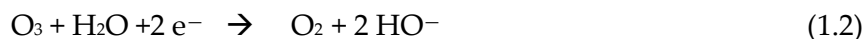
#### 4) Carbones activados

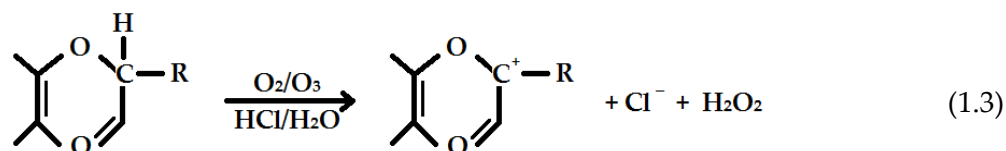
La textura porosa y la naturaleza química de los carbones activados los convierten en materiales idóneos para utilizarlos como adsorbentes, no obstante también realizan el papel de catalizadores. El uso combinado de ozono y carbón activado es una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos. Jans U. y col.<sup>(63)</sup> demostraron que tanto el carbón negro como el carbón activado catalizaron la descomposición de ozono en fase acuosa. Ambos tipos de carbón iniciaron una reacción en cadena de tipo radical que transformo el O<sub>3</sub> en radicales OH en fase acuosa.

La estabilidad del ozono en agua disminuyó drásticamente debido a los grupos superficiales que contiene del carbón activado, como lo manifestó Zaror C.<sup>(64)</sup>. También estableció que los carbones con mayores características básicas (electrones  $\pi$  en sus planos basales) actuaron como bases de Lewis, promoviendo la oxidación indirecta (reacción 1.1).



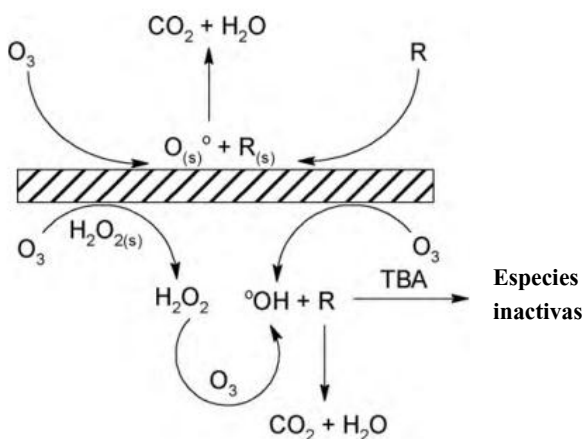
Rivera U. y col.<sup>(65-68)</sup> profundizaron sobre el estudio del sistema ozono/carbón activado y demostraron que la química superficial del carbón activado junto con sus características texturales fueron importantes parámetros en el proceso de descomposición de ozono, así como los grupos básicos oxigenados (tipo pirona y cromeno, reacción 1.2 y 1.3).





Faria C. y col.<sup>(69)</sup> modificaron las propiedades del carbón activado (CA) sometándolo a diversos agentes químicos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{Co}$ ) con la finalidad de obtener una serie de carbones con características de textura similares y diferentes propiedades químicas (acidez, basicidad y  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) y viceversa. La influencia de la superficie química de los CA para la descomposición de ozono fue:  $\text{CA}(\text{HNO}_3) < \text{CA}_{\text{inicial}} < \text{CA}(\text{H}_2)$ , indicando que se tiene mejores resultados para generar radicales OH con carbones básicos. En el caso de la serie de carbones que tienen distintas propiedades de textura (área superficial y volumen de microporo), la descomposición de ozono fue proporcional al aumento del área superficial del carbón debido a fenómenos superficiales.

Para la eliminación de una extensa gama de compuestos orgánicos se emplearon metales u óxidos metálicos soportados en carbón activado<sup>(70,71)</sup> así como en nanotubos de carbón<sup>(72)</sup>. En la Figura 1.5 se muestra un ejemplo del mecanismo propuesto por Liu Z. y col.<sup>(73)</sup> para la ozonación del ácido oxálico con nanotubos de carbón de multi-paredes (MWCNT). El mecanismo asume reacciones de tipo radical, de igual manera que en los trabajos de Faria C. y col.<sup>(69)</sup>.



**Figura 1.5** Mecanismo de ozonación catalítica del ácido oxálico con MWCNT (R – ácido oxálico;  $\bullet\text{O}_{(s)}$  – superficie química oxigenada;  $\text{R}_{(s)}$  – ácido oxálico adsorbido)<sup>(73)</sup>



De acuerdo al mecanismo,  $\bullet\text{O}_{(s)}$  representa a alguna especie activa que contiene oxígeno (tal como radicales OH); que se forma sobre la superficie del catalizador como resultado de la descomposición de ozono y que posteriormente reacciona con moléculas orgánicas adsorbidas.

Sin embargo, las reacciones de oxidación también pueden llevarse a cabo en el seno de la solución. Por lo tanto, los radicales libres se podrían generar por dos maneras: en la primera el MWCNT actúa como iniciador para transformar el ozono en especies activas (radicales OH) en solución y en la segunda el ozono reacciona con los grupos superficiales del MCWNT para genera peróxido de hidrógeno adsorbido, que posteriormente se difunde en la solución para reaccionar con ozono y producir los radicales OH<sup>(73)</sup>.

Los resultados de las diversas investigaciones indican que en la ozonación catalítica con carbón activado también divergen los mecanismos propuestos. Algunos reportan que se inicia por un proceso de tipo radical, mientras otros manifiestan que la actividad catalítica del carbón no depende de su capacidad para generar radicales OH. Sin embargo, independientemente del mecanismo que gobierne la ozonación catalítica ya sea homogénea o heterogénea, con metales soportados, con óxidos metálicos o con carbón activado, se tienen excelentes resultados para obtener un mayor grado de mineralización que la ozonación convencional.

### 1.2.2 Método de síntesis de catalizadores

#### Método de impregnación

Diversas investigaciones<sup>(26,37,38,62,74)</sup> reportaron que la etapa de síntesis influyo en gran medida la actividad de los catalizadores en el proceso de ozonación para la eliminación de compuestos orgánicos en solución acuosa.

En ozonación catalítica heterogénea el método de síntesis más utilizado para catalizadores soportados fue el de impregnación<sup>(25-29,49-52)</sup> que consta de un precursor (fase activa) que se encuentra en un volumen de solución y mediante agitación continua se pone en contacto con el soporte sólido. Posteriormente se remueve el solvente por medio de filtración o se somete a



secado durante cierto tiempo. Se pueden distinguir dos métodos de impregnación: húmeda e incipiente<sup>(75)</sup>. En la impregnación húmeda el exceso de la solución después de cierto tiempo se elimina por secado. En la impregnación incipiente el volumen empleado de solución (a una concentración conocida) es igual o un poco menor al volumen de poro del soporte.

### Método de foto-depósito en fase líquida

Un método que aún no se ha empleado para la síntesis de catalizadores evaluados en ozonación catalítica es el de foto-depósito, que permite la directa depositación de especies metálicas activas (no protegidas) sobre el soporte desde la fase líquida, a temperatura ambiente, por medio de equipos simples y económicos<sup>(76)</sup>. Generalmente, el método ocurre cuando un cromóforo de un complejo metálico, absorbe luz produciendo un estado excitado lo que provoca la descomposición del compuesto por una reacción de oxidación-reducción formando un cúmulo metálico distribuido en la superficie del sustrato<sup>(77)</sup>. Las principales ventajas del método son: su alta reproducibilidad, utiliza la luz como agente reductor, por consecuencia la reacción se detiene cuando la fuente de irradiación es interrumpida, no requiere cambios de temperatura para iniciar la reacción y es posible seguir la fotoreducción del complejo por medios espectrofotométricos.

Cuando un semiconductor forma parte de la solución inicial, al método se le conoce como “*reducción fotocatalítica*”. El caso más común es emplear  $\text{TiO}_2$  para aumentar la actividad de reducción del ion metálico conduciendo a una interacción soporte-metal. El proceso fotocatalítico es ampliamente utilizado para la eliminación de diversos compuestos orgánicos. Sin embargo, una de las vertientes es emplearlo para el foto-depósito de metales directamente sobre el  $\text{TiO}_2$  ya sea en polvo o en película<sup>(78-80)</sup>, para lo cual el electrón debe ser excitado dentro de la banda de conducción (BC) y transferirlo al ion metálico (M) en solución, la energía del electrón debe ser más negativa que potencial redox  $E^0$  del par  $\text{M}^+/\text{M}$ .

Scirè S. y col.<sup>(81-84)</sup> realizaron el foto-depósito directo de Pd, Pt y Ag sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  obteniendo tamaños de partículas en promedio entre 2 – 4 nm con una distribución uniforme del metal sobre el soporte (independientemente de su naturaleza).



No obstante, la foto-reducción directa se dificulta con metales como el níquel que tiene un potencial redox negativo ( $E^0 = -0.23 \text{ V}$ ), por lo que se requiere de mayor cantidad de energía<sup>(85)</sup>. Es necesario introducir al sistema una molécula diferente (sensibilizador), que al absorber luz sea capaz de reducir al complejo a través de un mecanismo de transferencia de carga o energía, o bien utilizar un semiconductor con un valor muy negativo en la banda de conducción tal como el ZnS (-1.9 eV).

Giuffrida S. y col.<sup>(82,86)</sup> utilizaron el método de foto-depósito sensibilizado con acetona para la obtención de nanopartículas de Pd y Ni en solución alcohólica (isopropanol). La síntesis requirió un menor tiempo de irradiación para lograr la foto-reducción del metal. Conjuntamente, se obtuvo una mayor conversión para la oxidación de metanol a bajas temperaturas (<100°C) debido a que la distribución de tamaños de partículas fue simétrica centrada en 4 nm (diámetro de partícula) y con un porcentaje de dispersión de 14.8% para el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con base a lo anterior el proceso de ozonación catalítica heterogénea se realizó por medio de catalizadores sintetizados por los métodos de foto-depósito (sensibilizado con acetona y benzofenona) y de impregnación, para finalmente evaluarlos en la ozonación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en solución acuosa.

### *1.2.3 Métodos de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético*

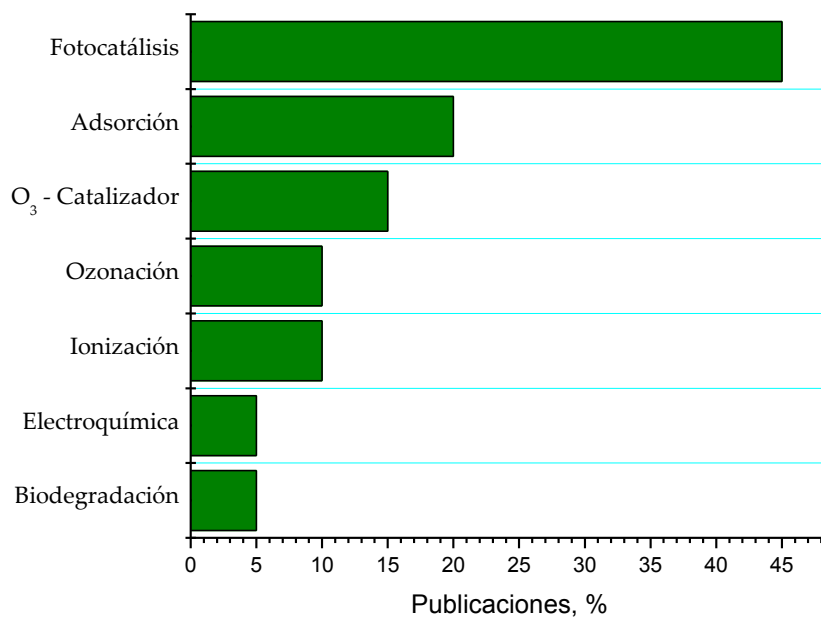
Actualmente la contaminación de los recursos hidráulicos por la presencia de herbicidas en ríos y lagunas ocasiona un grave problema ambiental en aguas subterráneas debido al escurrimiento superficial del agua, al lechado vertical y a la permeación a través de suelos<sup>(87-89)</sup>. En México existe el manejo excesivo de algunos agroquímicos que contienen al herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) como compuesto activo. El 2,4-D es de uso común para el control de maleza de hoja ancha en el sector agrícola principalmente en cultivos de maíz, trigo, arroz, caña de azúcar y cebada. El herbicida es barato y tiene buena selectividad, no obstante la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)<sup>(90)</sup> lo considera moderadamente tóxico. Por lo que, diversas organizaciones han establecido límites de concentración permisible en agua, como se puede ver en la Tabla 1.4.



**Tabla 1.4** Límites máximos permisibles del 2,4-D en agua potable <sup>(91)</sup>

Organismo	Límite máximo permisible, mg/L
Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994	0.03
EPA 815-F-00-007 abril del 2000	0.07
Organización Mundial de la Salud en el 2003	0.03

Existen varios métodos aplicados en la eliminación del 2,4-D en agua, tales como: biodegradación<sup>(92)</sup>, adsorción<sup>(93)</sup>, ozonación<sup>(94,95)</sup> y fotocátalisis<sup>(96,97)</sup>. La Figura 1.6 muestra el porcentaje de artículos publicados relacionados con el método de degradación del 2,4-D, es claro observar que la fotocátalisis es el proceso que predomina para la degradación del herbicida.



**Figura 1.6** Relación del porcentaje de publicaciones respecto al método aplicado para la eliminación del 2,4-D. Los datos provienen de ScienceDirect y la palabra de búsqueda fue “elimination 2,4-D acid in water”

Por las características fisicoquímicas del herbicida su biodegradación requiere de largos periodos de tiempos (alrededor de 107 días), además puede producir metabolitos más tóxicos y altamente persistentes en el agua<sup>(92)</sup>.



La adsorción es un proceso físico y algunas veces químico, que se utiliza para la eliminación de compuestos orgánicos presentes en agua, sin embargo sólo se traslada el compuesto a la superficie del adsorbente (dependiendo de la interacción entre ambos) sin logran su destrucción. El carbón activado, magadiita y Zn-Al-Cl por mencionar algunos, se emplearon para la adsorción del 2,4-D en agua, presentando niveles de remoción alrededor del 98%<sup>(98)</sup>.

Giri R. y col.<sup>(96,97)</sup> estudiaron la eliminación del 2,4-D a bajas concentraciones (45  $\mu\text{M}$ ) en solución acuosa, usando los sistemas de  $\text{O}_3$ , UV/ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ . Sus resultados indicaron que el proceso de ozonación fotocatalítica logró eliminar el 100% del herbicida y disminuyó el COT al 55% en 100 min. Los compuestos que identificaron fueron: 2,4-diclorofenol, alcohol bencílico, ácido maléico, ácido glioxílico, ácido glicólico y ácido oxálico. Similares subproductos reportaron Brillas E. y col.<sup>(99)</sup> en la degradación del 2,4-D con  $\text{Fe}^{+2}/\text{UVA}/\text{O}_3$ .

Los procesos de oxidación con luz UV y  $\text{H}_2\text{O}_2$  los adaptaron Kwan C. y col.<sup>(95, 100, 101)</sup> de manera individual y en conjunto con sales o complejos de oxalato de hierro, con la finalidad de promover la velocidad de eliminación del herbicida. El mecanismo de descomposición se desarrolló principalmente por la generación de radicales OH, donde la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  influyó directamente en su formación y por consecuencia en la degradación del 2,4-D. Badellino C. y col.<sup>(102)</sup> publicaron los beneficios de producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de la reducción de  $\text{O}_2$  por métodos electroquímicos, favorecieron la reducción de COT (69%) en medio ácido, con el proceso  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})$ .

De acuerdo al número de artículos publicados, la degradación del herbicida por fotocátalisis fue el sistema más utilizado en presencia de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, debido a su estabilidad y bajo costo. Sin embargo, nuevos materiales han surgido con el propósito de mejorar la actividad fotocatalítica. Álvarez M. y col.<sup>(103)</sup> efectuaron la eliminación del 2,4-D al 60% con criptomelano durante 150 min, también evaluaron el ZrO impregnado con metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni y Cu) donde el catalizador de Mn/ZrO resultó con mayor actividad catalítica, ya que logró un 70% de degradación del herbicida en 1 hr, mientras que sólo el 30% se obtuvo con ozonación convencional<sup>(104)</sup>.



De acuerdo al análisis de los artículos descritos en la ozonación catalítica no hay resultados claros que demuestren si la acidez y el estado de oxidación de los metales originan la descomposición de ozono y si realmente, el ozono no modifica las propiedades del catalizador. Además, de las contradicciones que hay respecto al mecanismo que gobierna la ozonación catalítica heterogénea. Lo verdaderamente cierto es que las características químicas y de textura que tenga el catalizador empleado y el compuesto orgánico elegido como modelo para la evaluación son factores que influyen en el proceso combinado de ozono-catalizador.

El presente trabajo se orientó al estudio del sistema ozono-catalizador. Los catalizadores se sintetizaron por dos métodos (impregnación y foto-depósito) y la evaluación se realizó en la eliminación del herbicida 2,4-D en solución acuosa. Lo novedoso de la investigación fue que por medio de la caracterización antes y después del proceso de ozonación se comprendió como el ozono interacciona con los diversos catalizadores empleados, para tal motivo, se utilizó la técnica de espectroscopia de fotoelectrones inducidos con rayos X (XPS), además del punto isoeléctrico. Finalmente, se propuso una posible ruta de reacción del 2,4-D en el proceso de ozonación, con base a la identificación de los subproductos y productos originados en la reacción cuando se utilizó NiO y níquel como fase activa soportada en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .





### 1.3 Referencias

---

1. Jochimsen J.C., Jekel M.R. Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of the separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 35 (1997) 337 – 345
2. Park J.S., Choi H., Ann K.H. The reaction mechanism of catalytic oxidation with hydrogen peroxide and ozone in aqueous solution. *Wat. Sci. Tech.* 47 (2002) 179 – 184
3. Kepa U., Stanczyk M.E., Stepniak L. The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide form water. *Desalination* 223 (2008) 187 – 193
4. Beltran F.J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Lewis publishers. (2004) 113 – 129
5. Rivera U.J., Mendez D.J., Sanchez P.M., Ferro G.M., Bautista T.I. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzene sulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: comparison with systems based on O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Wat. Res.* 40 (2006) 1717 – 1725
6. Zhang T., Weiwei L., Croué J-P. Catalytic ozonation of oxalate with a cerium supported palladium oxide: an efficient degradation not relying on hydroxyl radical oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9339 – 9346
7. EPA Guidance Manual. Alternative Disinfectants and Oxidants. 3 (1999) 1-42
8. Razumovskii S.D. y Zaikov, G.E. Ozone and its reactions with organic compound. Pub. Elsevier Tokio. (1984) 5 – 9
9. Beltrán F.J., González M., Álvarez P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada. *Revista de Ing. Quim.* 25 (1997) 165-169
10. Langlais B., Reckhow D., Brink L. AWWA (American Waters Works Association). Reserch foundation & Compagnie Générale des Eaux. Ozone in water treatment application and engineering cooperative research report. Ed. Lewis Publishers (1991)
11. Staehelin J., Hoigne J. Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676 – 681
12. Montaser Y. G., Härtel G., Mayer R. and Haseneder R. Aromatic compounds degradation in water by using ozone and AOPs. *Ozone Sci. & Eng.* 23 (2001) 127 – 138
13. Rodríguez S.J.L. Eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)e en agua por medio de ozono Tesis para grado de M. en C. en Ing. Química. E.S.I.Q.I.E. – I.P.N. (2006)
14. Munter R. Advanced oxidations processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 50 (2001) 59 – 80



15. Zhang T., Lu J., Ma J., Qiang Z. Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation. *Chemosphere*. 71 (2008) 911 – 921
16. Balcioglu I.A., Tarlan E., Kivilcimdan C., Türker S.M. Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal treatment of pulp and paper mill effluents. *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 918 – 926
17. Ma J., Graham N.J.D. Degradation of atrazine by manganese – catalyzed ozonation – influence of radical scavengers. *Water Res.* 34 (2000) 3822 – 3828
18. Lim H.N., Choi H., Hwang T.M., Kang J.W. Characterization of ozone decomposition in soil slurry: kinetics and mechanism. *Water Res.* 36 (2001) 219 – 229
19. Park J.S., Choi H.C., Cho J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (PCBA) during catalytic ozonation. *Water Res.* 38 (2004a) 2285 – 2292
20. Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res.* 39 (2005) 3553 – 3564
21. Kasprzyk H. B., Ziólek M., Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. Review. *Appl. Catal., B.* 46 (2003) 639-669
22. Cortés S., Sarasa J., Ormand P., Gracia R., Ovelleiro J.L. Comparative efficiency of the systems O<sub>3</sub>/high pH and O<sub>3</sub>/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water. *Ozone Sci. & Eng.* 22 (2000) 415- 426
23. Rivas F.J., Beltrán F.J., Carbajo M., Gimeno O. Homogeneous catalyzed ozone decomposition in the presence of Co(II). *Ozone Sci. & Eng.* 25 (2003) 261- 271
24. Heinig C.F. Jr., Ozone or O<sub>2</sub> and Ag: a new catalyst technology for aqueous phase sanitation. *Ozone: Sci. & Eng.* 15 (1993) 533-546
25. Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation. A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal. Today.* 53 (1999) 61-72
26. Karpel Vel Leitner N., Delanöe F., Acedo B., Legube B. Reactivity of various Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions. *New. J. Chem.* 25 (2000) 229-233
27. Yunrui Z., Wanpeng Z., Fudong L., Jianbing W., Shaoxia Y. Catalytic activity of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution. *Chemosphere.* 66 (2007) 145-150
28. Karpel Vel Leitner N., Fu H. pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts. *Top. Catal.* 33 (2005) 1-4
29. Qu J., Li H., He H. Ozonation of alachlor catalyzed by Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water. *Catal. Today.* 90 (2004) 291 – 296
30. Ernst M., Lurot F., Schrotter J.C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Appl. Catal. B.* 47 (2004) 15 – 25



31. Zhao L., Ma J., Sun Z., Liu Z., Yang Y. Experimental study on oxidative decomposition of nitrobenzene in aqueous solution by honeycomb ceramic – catalyzed ozonation. *Front. Environ. Sci. Engin. China.* 2 (2008) 44 – 50
32. Zhao L., Ma J., Sun Z., Zhai X. Mechanism of influence of initial pH on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4002 – 4007
33. Zhang T., Li C., Ma J., Tian H., Qiang Z. Surface hydroxyl groups of synthetic  $\alpha$ -FeOOH in promoting  $\bullet$ OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship. *Appl. Catal. B.* 82 (2008) 131 – 137
34. Zhang T., Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite *J. Mol. Cat. A: Chem.* 279 (2008) 82 – 89
35. Zhang T., Lu J., Ma J., Qiang Z. Comparative study of ozonation and synthetic goethite – catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from filtered river water. *Water Res.* 42 (2008) 1563 – 1570
36. Jong-Sup P., Heechul C., Jaewon C. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation. *Water Res.* 38 (2004) 2285 – 2292
37. Jung H., Kim J.W., Choi H., Lee J.H., Hur H.G. Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation. *Appl. Catal. B.* 83(2008) 208 – 213
38. Jung H., Park H., Kim J., Lee J.H., Hur H.G., Myung N.V., Choi H. Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4741 – 4747
39. Rosal A., Rodríguez A., Gonzalo M.S., Garcia- Calvo. Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium oxide. *Appl. Catal. B.* 84 (2008) 48 – 57
40. Qi F., Chen Z., Xu B., Shen J., Ma J., Joll C., Heitz A. Influence of surface texture and acid – base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides. *Appl. Catal. B.* 84 (2008) 684- 690
41. Qi F., Bingbing X., Chen Z., Zhang L., Zhang P., Sun D. Mechanism investigation of catalysed ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water over aluminum (hydroxyl) oxides: Role of surface hydroxyl group. *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 490 – 499
42. Lin J. Kawai A. Nakajima T. Effective catalyst for decomposition of aqueous ozone. *Appl. Catal. B. Environ.* 39 (2002) 157 – 165
43. Dong Y., Yang H., He K., Song S., Zhang A.  $\beta$  – MnO<sub>2</sub> nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment. *Appl. Catal. B.* 85 (2009) 155 – 161
44. Muruganandham M., Wu J.J. Granular  $\alpha$ -FeOOH – A stable and efficient catalyst for the decomposition of dissolved ozone in water. *Catal. Commun.* 8 (2007) 668 – 672



45. Rivas F.J., Carbajo M., Beltrán F.J., Acedo B., Gimeno O. Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water. Operating conditions influence and kinetics. *Appl. Catal. B.* 62 (2006) 93 – 103
46. Carbajo M., Beltrán F.J., Gimeno O., Aced B., Rivas F.J. Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst. *Appl. Catal. B.* 74 (2007) 203-210
47. Muruganandham M., Wu J.J. Evaluation of water treatment sludge as a catalyst for aqueous ozone decomposition. *Catal. Commun.* 8 (2007) 1609 – 1614
48. Orge C.C., Orfão J.J.M., Pereira M.F.R., Duarte de Farias A.M., Rabelo R.C., Fraga M.A. Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides. *Appl. Catal. B.* 103 (2011) 190 – 199
49. Zhao L, Sun Z., Ma J., Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite – supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2047 – 2053
50. Zhao L., Ma J., Sun Z, Zhai X. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl. Catal. B.* 83 (2008) 256 – 264
51. Zhao L., Ma J., Sun Z., Liu H. Mechanism of heterogeneous ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb. *Appl. Catal. B.* 89 (2009) 326 – 334
52. Zhao L., Sun Z., Ma J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation an surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4157 – 4163
53. Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J. Surface acidity and reactivity of  $\beta$ -FeOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pharmaceutical degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies *Appl. Catal. B.* 97 (2010) 340 – 346
54. Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina – supported manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2325 – 2329
55. Pocostales P., Alvarez P., Beltrán F.J. Catalytic ozonation promoted by alumina – based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1289 – 1295
56. Tong S.P., Shi R., Zhang H., Ma C. Kinetics of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic ozonation of the herbicide 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid. *J. Hazard. Mat.* 185 (2011) 162 – 167
57. Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa. A TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. *Appl. Catal. B.* 47 (2004) 101 – 109
58. Álvares P.M., Beltrán F.J., Pocostales J.P., Masa F.J. Preparation and structural characterization of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the ozonation of pyruvic acid. *Appl. Catal. B.* 72 (2007) 322 – 330



59. Sui M., Liu J., Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxide (MnO<sub>x</sub>/MCM-41) catalytic ozonation of nitrobenzene in water. *Appl. Catal. B.* 106 (2011) 195 – 203
60. Zhao L., Sun Z., Ma J., Liu H. Influencing mechanism of bicarbonate on the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb supported manganese. *J. Mol. Catal. A:Chem.* 322 (2010) 26 – 32
61. Zhao L., Ma J., Sun Z., Liu H. Influencing mechanism temperature on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation. *J. Hazard. Mat.* 167 (2009) 1119 – 1125
62. Avramescu S.M., Bradu C., Udrea I., Mihalache N., Ruta F. Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal. Comm.* 9 (2008) 2386 – 2391
63. Jans U., Hoigen J. Activated carbon a carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH radicals. *Ozone Sci. & Eng.* 20 (1998) 67 – 89
64. Zaror C.A. Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70 (1997) 21 – 28
65. Rivera U. J., Sanchez P.M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalyzed by activated carbon in aqueous solution. *Appl. Catal. B.* 39 (2002) 319 – 329
66. Sanchez P.M., Von Gunten U., Rivera U.J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into •OH radicals: Influence of operation parameters. *Water Res.* 39 (2005) 3189 – 3198
67. Sanchez P.M., Leyva R.R., Rivera U.J. Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon. *Carbon.* 43 (2005) 962 – 969
68. Rivera U.J., Sanchez P.M., Mondaca M.A., Zaror C.A. Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 883 – 890
69. Faria C.C. P., Orfão J.J.M., Fernando R.P.M. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbón: influence of chemical and textural properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2715 – 2721
70. Yamamoto Y., Kim S.I., Chaichanawong J., Apiluck E.U. Ohmori T. Removal of aqueous organic pollutants by adsorption-catalytic process using mesoporous carbon beads loaded with metal oxides *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 455 – 461
71. Orge C.A., Orfão J.J.M., Pereira M.F.R. Catalytic ozonation of organic pollutants in the presence of cerium oxide carbon composites. *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 539 – 546
72. Liu Z.Q., Ma J., Cui Y.H., Zao L., Zhang B.P. Influence of different heat treatments on the surface properties and catalytic performance of carbon nanotube in ozonation. *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 74 – 80
73. Liu Z.Q., Ma J., Cui Y.H., Zhang B.P. Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotube. *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 301 – 306



74. Pugazhenthiran N., Sathishjumar P., Murugesan S., Anandan S. Effective degradation of acid orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1227 – 1233
75. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts *Catal. Today.* 77 (2003) 299 – 314
76. Smirnova N.V., Boitsova T.B., Gorbunova V.V., Alekseeva L.V., Pronin V.P., Kon'uhov G.S. Nickel films: Nonselective and selective photochemical deposition and properties. *Thin Solid Films.* 513 (2006) 25 – 30
77. Peled A., Mirchin N. Liquid phase photodeposition processes from colloid solution. Photo-Excited Processes diagnostics and applications. Kluwer academic publishers. Printed in Netherlands (2003) 251-280
78. Morrison E., Gutierrez T.D., Domingo C., Vigil E. Ayllon J.A. One step room temperature photodeposition of Cu/TiO<sub>2</sub> composite films and its conversion to CuO/TiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5621 – 5624
79. Liping W., Baoshun L., Chao L., Xiujian Z. Preparation, characterization and photocatalytic property of Ag-loaded TiO<sub>2</sub> powders using photodeposition method. *J. Wuhan. Uni. Technol.* 24(2) (2009) 258– 263
80. Zhang F. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catal. Today.* 645 (2004) 93 – 95
81. Scirè S., Crisafulli C., Giuffrida S., Ventimiglia G., Bongiorno C., Spinella C. Preparation of ceria and Titania supported Pt catalyst through liquid phase photo-deposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 333 (2010) 100 – 108
82. Scirè S., Giuffrida S., Crisafulli C., Riccobene P.M., Pistone A. Direct and sensitized liquid phase photodeposition for the preparation of alumina supported Pd nanoparticles for applications to heterogeneous catalysis. *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3217 – 3228
83. Scirè S., Giuffrida S., Crisafulli C., Riccobene P.M., Pistone A. Liquid phase photo-deposition in the presence of unmodified β-cyclodextrin: A new approach for the preparation of supported Pd catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 353 (2012) 87 – 94
84. Scirè S., Crisafulli C., Giuffrida S., Mazza C., Riccobene P.M., Pistone A., Ventimiglia G., Bongiorno C., Spinella C. Supported silver catalysts prepared by deposition in aqueous solution of Ag nanoparticles obtained through a photochemical approach. *Appl. Catal. A: General* 367 (2009) 138 – 145
85. Litter M.I. Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B.* 23 (1999) 89 – 114
86. Giuffrida S., Condorelli F.F., Costanzo L.L., Ventimiglia G. Nickel nanostructured materials from liquid phase photodeposition. *J. Nanoparticles Res.* 19 (2007) 611 – 619



87. Farré M.J., Franch M.I, Malato S., Ayllón J.A, Peral J., Doménech X. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*. 58 (2005) 1127 – 1133
88. Wu J., Luan T., Lan C., Wai H.L.T, Yuk S.C.G. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. *Food control*. 18 (2007) 466 – 472
89. Maldonado M.I., Malato S., Perez-Estrada L.A., Gernjak W., Oller I., Doménech X, Peral J. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *J. Hazardous. Mat. B*. 138 (2006) 363 – 369
90. [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov) (visitada en octubre 2008)
91. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/24dsum.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/24dsum.pdf) (visitada en 2012)
92. Chin H., Elefsiniotis P, Singhal N. Biodegradation of 2,4 - dichlorophenoxyacetic acid using an acidogenic anaerobic sequencing batch reactor. *J. Environ. Eng. Sci*. 4 (2005) 57 – 63
93. Hamed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J. Haz. Mat*. 163 (2009) 121 – 126
94. Ikehata K. Gamal El –Din M. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone – based advanced oxidation process. A review (part I) *Ozone Sci.& Eng*. 27 (2005) 83 – 114
95. Chu S., Chan K.H., Kwan C.Y. Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach. *Chemosphere*. 55 (2004) 647-652
96. Giri R.R., Ozaki H., Takanami R., Taniguchi S. Heterogeneous photocatalytic ozonation of 2,4-D in dilute aqueous solution with TiO<sub>2</sub> fiber. *Water Sci. Tech*. 58 (2008) 207 – 216
97. Giri R.R., Ozaki H., Taniguchi S., Takanami R. Photocatalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO<sub>2</sub> fiber. *Int. J. Environ. Sci. Tech*. 5 (2008) 17-26
98. Nunes A.R., Moura A.O, Prado A.G.S. Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2,4-D, diuron and atrazine on a magadiite surface. *J. Therm. Anal. Calorim*. 106 (2011) 445 – 452
99. Brillas E., Calpe J.C., Cabot P.L. Degradation of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe<sup>+2</sup> and UVA light. *Appl. Catal. B*. 46(2003) 381-391
100. Kwan C.Y., Chu W. A study of the reaction mechanism of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation. *Water Res*. 38 (2004) 4213 – 4221
101. Kwan C.Y., Chu W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. *Water Res*. 37 (2003) 4405 – 4412
102. Badellino C., Arruda C., Bertazzol R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Hazard. Mater. B*. 137 (2006) 856 – 864



103. Álvarez M., Lopez T., Recillas S., Frias D.M., Montes M., Delgado J. J., Centeno H.A., Odriozola J. A. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 28 (2008) 107 – 112
104. Álvarez M., López T., Odriozola J.A., Centeno H.A., Domínguez M.S., Montes M., Quintana P., Aguilar D.H., González R.D. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an  $M^{n+}/ZrO_2$  photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization. *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 34 – 41





# CAPITULO 2

## “Metodología experimental”



# CAPITULO 2

## Metodología experimental

En éste capítulo se presentan los materiales que se utilizaron así como las condiciones requeridas para la síntesis de los catalizadores de níquel soportados, por los métodos de impregnación y foto-depósito en fase líquida. También se describen las técnicas analíticas, de caracterización y los equipos empleados para la evaluación de los catalizadores comerciales y sintetizados en el proceso de ozonación.

### 2.1 Materiales, equipos y condiciones de reacción

Para la realización de los experimentos los reactivos y equipos empleados se mencionan a continuación.

#### 2.1.1 Reactivos

En la Tabla 2.1 se enlistan algunas características químicas y físicas de los reactivos utilizados para la síntesis y evaluación de los diferentes catalizadores.

**Tabla 2.1** Reactivos empleados en el desarrollo del trabajo experimental

<i>Reactivo</i>	<i>Peso molecular g/mol</i>	<i>Pureza%</i>	<i>Numero CAS</i>	<i>Compañía</i>
Acetil acetato de níquel Ni(acac) <sub>2</sub>	256.91	99	3264 – 82 – 2	Aldrich
Acetona	58.08	99.9	67 – 64 – 1	Bayer
Benzofenona	182.2	99	119 – 61 – 9	Aldrich
Etanol anhidro absoluto	46.1	99	64 – 17 – 5	Mallinckrodt
Óxido de titanio P25 (TiO <sub>2</sub> )	79.87	99.5	13463 – 67 – 7	Degussa
Óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	101.96	99.5	1344 – 28 – 1	Sigma – Aldrich
Óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )	60.08	95	112945 – 52 – 5	Cab – o – sil
Óxido de níquel (NiO)	74.71	99	1313-99-1	Sigma – Aldrich
2,4-D	221	98	94 – 75 – 7	Alfa Aesar



Tabla 2.1 Reactivos empleados en el desarrollo del trabajo experimental (Continuación)

Reactivo	Peso molecular g/mol	Pureza%	Numero CAS	Compañía
Acetonitrilo	41.05	Grado HPLC	27 - 07 - 17	Sigma - Aldrich J.T. Baker
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136.09	Reactivo analítico	77 - 64 - 1	Sigma - Aldrich
2,4 - Diclorofenol	163	99	120 - 83 - 2	Sigma - Aldrich
Ácido maléico	116.1	99	110 - 16 - 7	Sigma - Aldrich
Ácido fumárico	116.1	99	110 - 17 - 8	Sigma - Aldrich
Ácido glicólico	76.05	99	79 - 14 - 1	Sigma - Aldrich
Ácido oxálico	90.04	99	144 - 62 - 7	Sigma - Aldrich

### 2.1.2 Equipos para la síntesis de los catalizadores por foto-depósito en fase líquida

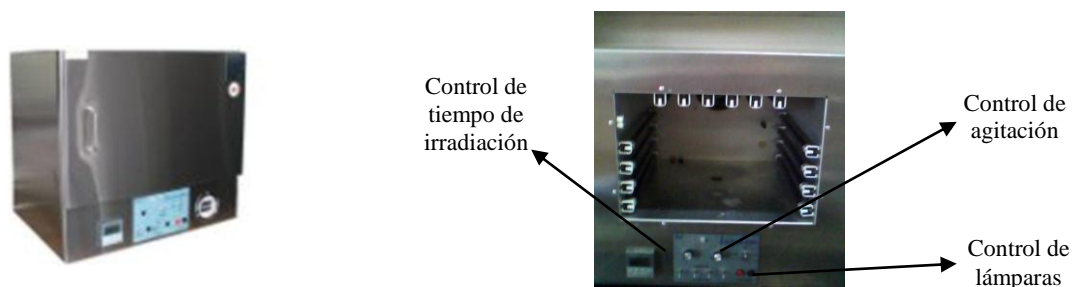
Para llevar a cabo las reacciones fotoquímicas se empleó una lámpara de Xe-Hg marca Newport modelo 6292 de 200 W que cuenta con una fuente que permite controlar la potencia en un intervalo de 50 a 200 W (ver Figura 2.1), tiene un sistema óptico que se encarga de concentrar la luz emitida y permite un ajuste en la posición vertical y horizontal. La irradiación se realizó en celdas de cuarzo de 3 ml de capacidad, marca Perkin Elmer.



Figura 2.1 Carcasa de la lámpara Newport



También se utilizó un equipo fotoquímico marca LuzChem con 14 lámparas de Hg con una emisión máxima comprendida entre 335 y 380 nm (ver Figura 2.2). La potencia lumínica de las lámparas se midió con un radiómetro marca UVP modelo UVX. El volumen de la muestra irradiada fue de 100 ml de capacidad, utilizando un matraz de 250 ml de vidrio.



**Figura 2.2** Equipo utilizado para las reacciones fotoquímicas marca LuzChem

### 2.1.3 Equipos para la ozonación

#### Generación de ozono

El ozono se generó con un equipo AZCOZON Modelo HTU 500G (Azco Industries Limited) con un flujo máximo de mezcla ozono-oxígeno de  $500 \text{ mL min}^{-1}$  produciendo  $0.9 \text{ g hr}^{-1}$  de ozono aproximadamente. El generador se alimentó con oxígeno seco con una pureza de 99.5% “Infra”. La concentración de ozono utilizada en la eliminación del herbicida en presencia y ausencia de catalizador, así como en la descomposición de ozono fue de  $25 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### Medición de ozono disuelto y en fase gas

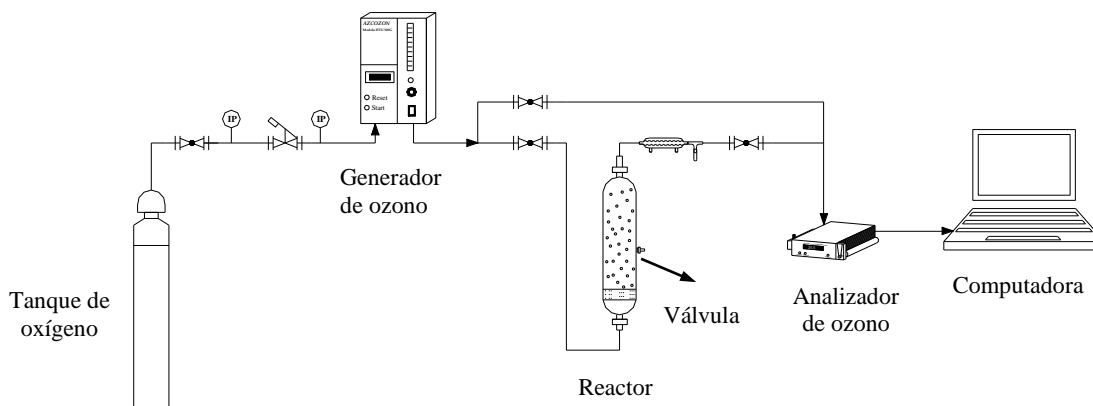
El ozono disuelto se determinó por el equipo Dissolved Ozone Analyzer (DOA, LEPSE, Rusia) empleando celdas de cuarzo. Una muestra de la solución acuosa en ausencia de materia orgánica se extrajo a los 15 min de ozonación y se midió la cantidad de ozono disuelto. En el caso, cuando el sistema tenía la presencia de catalizadores, previamente a la medición se realizó un filtrado de la muestra (Microdisc  $0.2 \mu\text{m}$  con un diámetro de 47 mm, Perkin Elmer).



Con el equipo Ozone Analyzer BMT 963 con detector UV se analizó el ozono en fase gaseosa a la salida del reactor, que permitió obtener el perfil de concentraciones de ozono conforme se degradó el compuesto orgánico y los subproductos que se generaron a raíz de su eliminación. A esta representación gráfica se le conoce como “*ozonograma*” y se adquiere información importante acerca del consumo global de ozono y de la cinética de reacción.

#### 2.1.4 Experimentos con ozono

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, en un reactor de vidrio (capacidad máxima 500 ml) de alimentación semi-continua. El reactor está constituido de una entrada por donde se inyecta la mezcla  $O_2-O_3$ , mediante un difusor de placa cerámica ubicado en la parte inferior del reactor que permite una distribución uniforme del ozono en la fase líquida. En la salida del reactor se conecta el analizador de ozono que por medio de una interfaz, se establece la comunicación entre el analizador y un equipo de cómputo, encargado de adquirir y suministrar los datos generados a un algoritmo asociado al programa Matlab. Durante la experimentación se tomaron alícuotas de la solución a tiempos específicos, para su posterior análisis (ver Figura 2.3).



**Figura 2.3** Esquema experimental de ozonación a nivel laboratorio



### 2.1.5 Experimentación de adsorción

Las isothermas se obtuvieron por lotes (método del bote)<sup>(1)</sup> en viales que contenían un volumen de 20 ml de la solución de 2,4-D a una concentración conocida (10 – 120 mg L<sup>-1</sup>) con 0.002 g del soporte utilizado (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>). Las muestras se agitaron durante 5 días para asegurar el equilibrio en la adsorción<sup>(2)</sup>.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir permite determinar la interacción del adsorbato y el adsorbente basándose principalmente, en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals)<sup>(2,3)</sup>. Algunas características que considera son: i) la adsorción ocurren en lugares específicos de la superficie del adsorbente, ii) cada molécula ocupa un lugar sin que pueda ocurrir posteriormente otra adsorción en ese mismo sitio, y sin que existan interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes, iii) en cada sitio ocupado la energía de adsorción es igual. La isoterma de Langmuir puede ser representada por la ecuación 2.1.

$$q_e = \frac{bQ_0C_e}{1+bC_e} \quad (2.1)$$

donde,  $q_e$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg g<sup>-1</sup>) a una concentración de equilibrio  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>),  $Q_0$  representa la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa (mg g<sup>-1</sup>) y  $b$  es una constante relacionada con la variación de la energía libre del proceso de adsorción (L mg<sup>-1</sup>). El producto  $bQ_0$  (L g<sup>-1</sup>) proporciona información acerca de la afinidad relativa del adsorbato por la superficie del adsorbente. De manera lineal se puede representar por la ecuación 2.2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0b} + \left(\frac{1}{Q_0}\right) C_e \quad (2.2)$$

Con relación a la ecuación de Freundlich es una expresión empírica de tipo exponencial, que relaciona la cantidad de soluto adsorbido  $q_e$  y la concentración de equilibrio  $C_e$  como se representa en la ecuación 2.3.



$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

donde,  $K_F$  es la constante de equilibrio ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{(1/n)} \text{g}^{-1}$ ) y  $n$  es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. La representación de manera lineal se expresa en la ecuación 2.4.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

El modelo de Freundlich considera que: i) la superficie del adsorbente es heterogénea, ii) los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose en primer lugar las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto y iii) de la misma manera que en el caso del modelo de Langmuir, asume que la adsorción es de tipo físico<sup>(2,3)</sup>.

Para la adsorción dinámica, la concentración del herbicida y del catalizador se mantuvieron constantes ( $80 \text{ mg L}^{-1}$  y  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ), tomando muestras para su análisis por espectroscopia UV y HPLC durante cada 10 min durante 1 hr. Las condiciones empleadas por las técnicas analíticas se detallan en el apartado 2.2.

## 2.2 Métodos analíticos

### 2.2.1 *Análisis por espectroscopia UV-Vis*

Se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer "Lambda 2S" en un intervalo de longitud de onda de 190 a 400 nm, con una velocidad de barrido de  $240 \text{ nm min}^{-1}$ , con la finalidad de dar seguimiento a la descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . A través de su espectro de absorción de las muestras a diferentes tiempos de irradiación, se realizó el estudio cinético teniendo como referencia la disminución de la banda característica del precursor.

Bajo las mismas condiciones, se realizaron los experimentos de descomposición del 2,4-D en los procesos de adsorción, ozonación convencional y catalítica. Cuando se empleó el catalizador para la eliminación del 2,4-D las muestras se filtraron previamente al análisis de espectroscopia de UV.



### 2.2.2 Cromatografía de líquidos

Para determinar la dinámica de descomposición del 2,4-D y la formación de subproductos se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en ingles), marca Perkin Elmer serie 200, equipado con un automuestreador, bomba isocrática y con un detector ultravioleta-visible serie 200. Se realizaron diversos experimentos para establecer las condiciones óptimas de separación las cuales se enlistan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Condiciones de separación en HPLC para el 2,4-D

<i>Compuestos</i>	<i>Columna</i>	<i>Fase móvil</i>	<i>Detector</i>
Ácidos orgánicos de cadena corta	Prevail Organic	25 mM de solución buffer (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) Ajustada a un pH 2.6 con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	UV 210 nm
2,4-D 2,4-Diclorofenol	Acid	60:40 (25 mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> a pH 2.6 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : Acetonitrilo)	UV 228 nm

El espectro UV del 2,4-D exhibió dos picos de absorción máxima en longitudes de onda de 228 y 285 nm; siendo el primero más intenso. Similar espectro se tiene con el 2,4-Diclorofenol ya que la primera banda se localizó en 225 nm con un  $\epsilon = 6099$  y en 284 nm de  $\epsilon = 2062$ . Por lo que, la longitud de onda seleccionada para el análisis por HPLC corresponde a la longitud de onda de máxima absorción para ambos compuestos. Para el análisis de ácidos orgánicos de cadena corta la longitud de onda elegida corresponde a una transición  $n - \pi^*$  que absorbe alrededor de los 210 nm<sup>(4)</sup>. Las curvas de calibración de los compuestos orgánicos obtenidas mediante HPLC se muestran en el Anexo A.

### 2.2.3 Carbón orgánico total

Para la determinación del contenido de carbón orgánico total se utilizó un equipo Shimadzu TOC-5000 A, en el que se llevó a cabo la oxidación total de los componentes orgánicos a dióxido de carbón y agua. El análisis requirió de 3 ml de cada muestra.





## 2.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja (FTIR), oxidación y reducción a temperatura programada (TPO y TPR), quimisorción de H<sub>2</sub>, espectroscopia de fotoelectrones inducidos con rayos X (XPS) y determinación del punto isoeléctrico (pH<sub>pcz</sub>).

### 2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas, tamaño y orientación de las partículas metálicas de los catalizadores se identificaron mediante DRX, utilizando un difractómetro Bruker D8 AXS, el cual está equipado con un cañón de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) operado a 35 kV y 25 mA. La adquisición de los difractogramas se realizó en el intervalo de 37 – 50 grados con una velocidad de 2° min<sup>-1</sup>. La interpretación de los mismos se efectuó por comparación con las cartas cristalográficas PDF.

### 2.3.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para las observaciones y el análisis de microscopia electrónica de transmisión se usó un equipo JEOL-JEM-2000FXII operado a 200 kV. La observación y toma de imágenes por TEM incluyeron las técnicas convencionales de campo claro y campo oscuro, además mediante las micrografías se determinó la morfología y tamaño de partícula del níquel. Las muestras se prepararon por dispersión en metanol por medio de ultrasonido (5 min), después se colocaron en rejillas de Cu recubiertas de carbón Lacey (300 mesh) y el secado fue a temperatura ambiente. Sin embargo, los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no pudieron prepararse por el método anterior (modificación del material) y para ello se realizó la dispersión en seco de los polvos sobre las rejillas de Cu.

El análisis de espectroscopia por dispersión de rayos X (EDS) de los elementos presentes en los catalizadores se realizó en un equipo Tecnai G2 F30, con un voltaje de trabajo de 300 kV.



### 2.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Por esta técnica se observaron cambios en los soportes y catalizadores después de ser sometidos a ozonación durante cierto tiempo en solución acuosa. El equipo utilizado fue Nicolet NEXUS 470 FTIR y el método de análisis fue por medio de pastillas con bromuro de potasio (KBr).

### 2.3.4 Oxidación y reducción a temperatura programada (TPO y TPR)

El tratamiento de TPO y TPR es una técnica de caracterización química de sólidos que permite seguir el perfil de especies oxidadas y/o reductoras presentes en el material<sup>(5,6)</sup>. Los análisis se llevaron a cabo en un sistema de flujo empleando un equipo Micromeritis Autochem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD).

La muestra (50 mg) se colocó en un microreactor tubular de cuarzo para su pre-tratamiento con Ar durante 1 hr a 350°C. Posteriormente, se realizó el tratamiento de temperatura programada con oxígeno (TPO) por medio de una mezcla de 10%v O<sub>2</sub> y 90%v He, desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una rampa lineal de 3 °C min<sup>-1</sup> durante 2 hr. Mientras, que los análisis de TPR se llevaron a cabo con un flujo de hidrógeno (30%v H<sub>2</sub> y 70%v Ar) considerando como inicio la temperatura ambiente hasta 500°C durante 1 hr con una rampa lineal de 5 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.3.5 Quimisorción de H<sub>2</sub>

Este método de análisis se empleó para la determinación de la dispersión metálica (%) y la cuantificación del diámetro promedio de partícula<sup>(7)</sup>. El equipo fue el mismo que donde se realizó el estudio por TPR, la diferencia radica en que la muestra se expone a pulsos de H<sub>2</sub> a quimisorber. Las medidas de quimisorción se efectuaron en el equipo Micromeritics Autochem, donde la muestra (50 mg) se colocó en el microreactor tubular de cuarzo en forma de U, y se expone el absorbato a pulsos de H<sub>2</sub>. Los valores del diámetro promedio de partícula y dispersión de Ni, se calcularon a partir de las ecuaciones 2.5 y 2.6 asumiendo que las partículas de Ni son esféricas.

$$PS = \frac{6}{\rho \left( \frac{w}{GMW} \right) (6.023 \times 10^{23}) SA} \quad (2.5)$$



$$D = \left( \frac{V \cdot SF}{22414 \cdot SW} \right) GMW * 100 \quad (2.6)$$

donde: PS es el tamaño de la partícula (nm),  $\rho$  la densidad del metal ( $\text{g cm}^{-3}$ ), w el peso de la muestra (g), SA el área superficial específica (por gramo de metal), GMW el peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ ), D el porcentaje de dispersión, V es el volumen adsorbido ( $\text{cm}^3$ ), SF es un factor estequiométrico y SW es el peso de la muestra (g).

### 2.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

Por medio de este método se determinó el estado de oxidación del níquel para los diversos catalizadores sintetizados, además de su ambiente químico. Los espectros de XPS para los catalizadores de Ni soportado se adquirieron en un espectrofotómetro Riber LDM-32 que consta de una cámara de análisis con bombas iónicas y un analizador (Mac - 3) de energía del electrón, además de una fuente dual iónica y un ánodo de rayos X. La fuente de rayos X fue de Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ). El analizador de energía permaneció en modo constante. Los espectros de alta resolución para cada elemento se obtuvieron empleando una energía de paso de 0.1 eV (en el caso de Ni para los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> fue de 0.5 eV), mientras que para los espectros generales se usó 1 eV con una resolución de 3 eV.

El catalizador de NiO comercial se analizó por un espectrómetro de fotoelectrones modelo K-Alpha de ThermoFisher Scientific, que está equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al  $K\alpha$  (1487 eV). Los análisis se realizaron empleando un diámetro o tamaño de haz de 400 micras. La energía de paso, a la cual se tomaron los espectros de alta resolución fue de 50 eV. La presión de base en la cámara de análisis fue de  $10^{-8}$  mbar y ésta asegurada por un sistema de bombas secas, que evitan la presencia de carbono asociado a vapores de aceite. Debido a los efectos de acumulación de carga fue necesario hacer uso del sistema de compensación o neutralización de carga.

En todos los espectros se realizó un análisis por deconvolución con la finalidad de identificar las especies químicas que contribuían a cada uno de los elementos estudiando, por lo que se consideró en el ajusté, curvas de tipo Gaussiana- Lorentziana, empleando el procedimiento de



mínimos cuadrados con el software XPSPEAK 4.1. Las energías de enlace y el ancho del pico a la altura media (FWHM) se determinaron después de ajustar la línea base tipo Shirley. Después de la deconvolución se consideraron tanto el área del pico como los factores de Scofield para determinar la composición superficial de las muestras, tomando como base la ecuación 2.7.

$$\%n_i = \frac{\frac{I_{ij}}{\sigma_{ij}KE^{0.7}}}{\sum \frac{I_{ij}}{\sigma_{ij}KE^{0.7}}} \quad (2.7)$$

donde  $I_{ij}$  representa el área del pico  $j$  del elemento  $i$  (u.a.),  $\sigma_{ij}$  es el factor de Scofield y  $KE$  es la energía cinética del elemento (eV).

### 2.3.7 Potencial $\zeta$

La técnica que se utilizó para medir indirectamente el potencial  $\zeta$  fue la de *velocimetría de láser doppler*, que consiste en poner la muestra en una celda de medición que contiene electrodos, a través de los cuales se aplica un potencial eléctrico, por lo que las partículas cargadas se mueven hacia los electrodos con carga opuesta a cierta velocidad<sup>(8)</sup>. La velocidad se mide mediante la dispersión de luz que producen las partículas al moverse dentro de la celda, conjuntamente con un haz de luz de referencia.

El potencial  $\zeta$  de los catalizadores se determinó con el equipo Nano ZetaSizer (Figura 2.4).

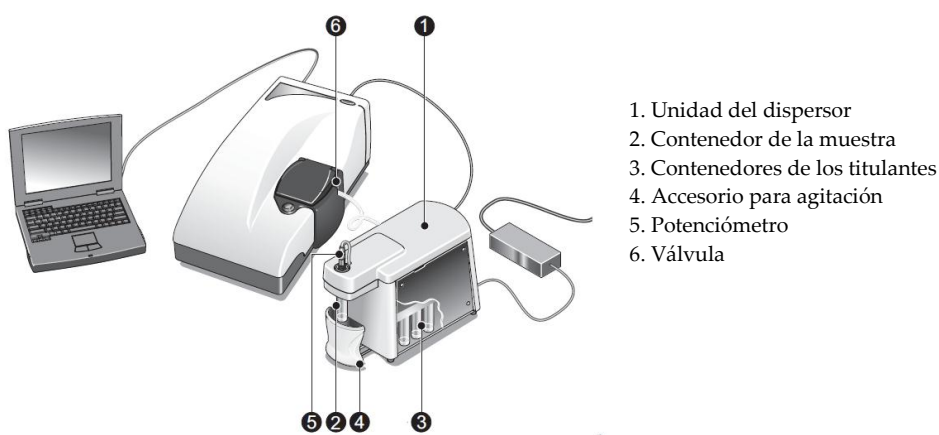


Figura 2.4 Equipo utilizado para la obtención del potencial  $\zeta$  de los catalizadores



El método de análisis fue el de titulación (MPT 2), utilizando soluciones de NaOH y HCl a concentraciones de 0.01 y 0.1 M como electrólitos. Para las experimentaciones, los catalizadores se dispersaron en agua a una concentración de 0.18 % wt/v, las muestras se desgasificaron antes de realizar las mediciones.

## 2.4 Metodología experimental

La parte experimental se dividió en 3 etapas: síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores de níquel soportados, en la descomposición del 2,4-D en solución acuosa. En la evaluación también se consideraron los catalizadores comerciales ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$ ), con la finalidad de aseverar el papel que desempeña el óxido metálico en la ozonación catalítica, así como la probable relación del grado de mineralización y la descomposición de ozono.

Como etapa previa a la síntesis, se realizaron experimentos fotoquímicos para determinar las condiciones adecuadas para llevar a cabo la preparación de los catalizadores, donde los parámetros estudiados fueron: la presencia de sensibilizadores, concentración del precursor y cambio en la longitud de onda de las lámparas, como se ilustra en la Figura 2.5.

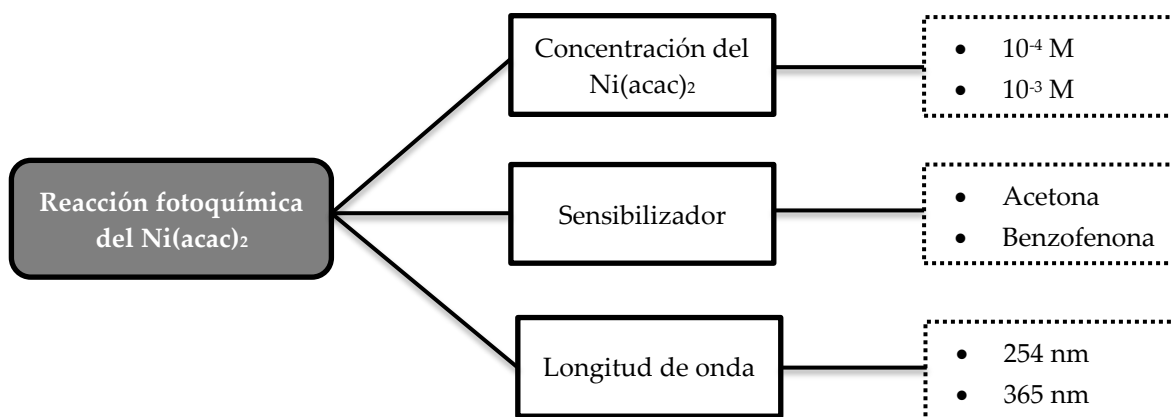


Figura 2.5 Esquema experimental de la reacción fotoquímica del precursor



Un sensibilizador es un compuesto orgánico que es capaz de absorber luz y participar en reacciones fotoquímicas, como es el caso de la acetona y benzofenona. La finalidad de haber agregado un sensibilizador en el presente trabajo fue para favorecer las reacciones de reducción<sup>(9-11)</sup>, mientras que la concentración del precursor y la longitud de onda fueron variables indispensables en el proceso fotoquímico<sup>(12)</sup>.

La reacción fotoquímica del precursor se realizó preparando una solución del Ni(acac)<sub>2</sub> en etanol anhidro a una concentración de 10<sup>-3</sup> o 10<sup>-4</sup> M, en ausencia o presencia de un sensibilizador tal como acetona (AC 0.2 M) o benzofenona (BP 10<sup>-3</sup> M). El matraz que contenía la solución (100 ml) se sometió a un baño ultrasónico para eliminar el oxígeno disuelto y posteriormente, se le inyectó nitrógeno para tener una atmósfera inerte. Finalmente, se realizó la irradiación de la solución mientras, ésta se mantenía en agitación continua. Así mismo, diversas muestras se tomaron a tiempos específicos, a fin de poder efectuar un estudio cinético de la descomposición del Ni(acac)<sub>2</sub>.

Para la síntesis de los catalizadores a base níquel/óxido metálico se utilizaron 3 soportes (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) empleando 2 metodologías:

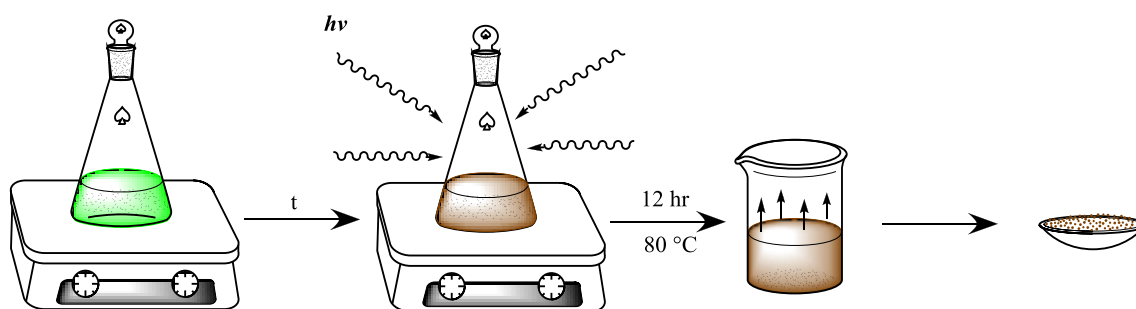
1. *El foto-depósito en fase líquida*, considerado como un método fácil, que no requiere de tratamientos térmicos para lograr la reducción del metal<sup>(13-16)</sup>. Las maneras de realizarlo fueron: (i) *directa* en presencia del complejo de níquel y el soporte y (ii) *sensibilizada*, en el que además de los elementos anteriores, se adicionó un agente sensibilizador como lo es la acetona y la benzofenona.
2. *La impregnación* como un método convencional y tradicional, que tiene la desventaja de que las partículas del metal presentan una distribución de tamaño heterogénea<sup>(17-18)</sup>.

Cuando la síntesis de foto-depósito se efectuó en presencia de TiO<sub>2</sub> al estudio se le llamo *reducción fotocatalítica* ya que contaba con los requisitos necesarios para poder llevarla cabo, como son: el semiconductor (TiO<sub>2</sub>), disolvente (etanol), una especie que se oxida (etanol, agente de



sacrificio), otra que se reduce ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) y luz de longitud de onda adecuada para lograr la excitación del semiconductor<sup>(12,19,20)</sup>. La presencia de un sensibilizador, la intensidad luminosa y la concentración del  $\text{TiO}_2$  se consideraron como variables importantes que afectan la síntesis fotocatalítica.

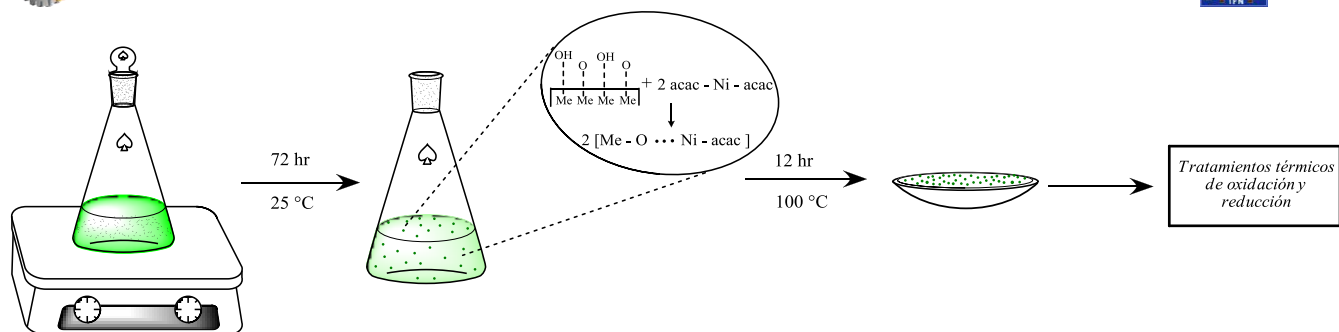
En la Figura 2.6 se muestra el esquema de síntesis, donde se utilizó una solución de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en etanol (100 ml) preparada de manera semejante a los experimentos fotoquímicos, pero además se agregó 0.1 g de  $\text{TiO}_2$  antes de someterla a irradiación. Posteriormente se procedió a la separación del catalizador eliminando la solución por evaporación en la estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 12 hr.



**Figura 2.6** Procedimiento que ilustra la síntesis del catalizador  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  por el método fotocatalítico utilizando como precursor  $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Para la síntesis de los catalizadores  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  por foto-depósito se utilizó el mismo método que para el  $\text{TiO}_2$ . La diferencia radicó que para  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  es fundamental la presencia de los sensibilizadores, ya que los óxidos metálicos que sirven de soporte no absorben luz a 365 nm. Las condiciones utilizadas para realizar la síntesis por el *método de foto-depósito sensibilizado* son las que se describieron en el método fotocatalítico.

Para el método de impregnación se utilizó una solución del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en etanol anhidro a una concentración de  $10^{-3}$  M, en presencia de un óxido metálico ( $\text{MeO} = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ ), la solución se sometió a agitación durante 72 hr, y después se eliminó el exceso de solución por evaporación. Finalmente con el equipo Micromeritis se efectuó la oxidación y reducción del precursor (ver Sección 2.4.3). El esquema de síntesis se puede observar en la Figura 2.7.



**Figura 2.7** Procedimiento que ilustra la síntesis del catalizador Ni/MeO por el método de impregnación utilizando como precursor  $\text{Ni}(\text{acac})_2^{(21)}$

La parte de caracterización fue fundamental ya que por medio de las diversas técnicas empleadas, se propusieron probables esquemas que permitieron interpretar lo que sucedió en el proceso de ozonación catalítica con el 2,4-D.

Finalmente, el proceso de evaluación se realizó en presencia del herbicida, donde las condiciones experimentales para la eliminación del 2,4-D<sup>(22,23)</sup> fueron: pH =3.1, volumen = 400 ml,  $[\text{O}_3^0] = 25 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ , flujo= 500 ml min<sup>-1</sup>, [catalizador]= 0.1 g L<sup>-1</sup> y [2,4-D]= 80 mg L<sup>-1</sup>.





## 2.5 Referencias

---

1. Aksu Z., Kabasakal E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Sep. Purf. Technol.* 35 (2004) 223 – 240
2. Hameed B.H., Salma J.M., Ahmad A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 121 – 126
3. Myers D. *Surfaces, interfaces and colloids*. Principles and applications. Wiley-VCH (1999) 193 – 204
4. Wade L.G. *Química orgánica*. Prentice Hall (1993) 960 – 961
5. Niemantsverdriet J.W. *Spectroscopy in catalysis*. Wiley-VCH (2007) 11 – 21
6. Chorkendorff I. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH (2003) 154 – 155
7. Anderson J.A., Fernández G. M. *Supported metals in catalysis*. Imperial college press. (2005) 130 – 148
8. Adawson A.W., Gast A.P. *Physical chemistry of surface*. John Wiley & Sons (1997) 182 – 192
9. Scirè S., Giuffrida S., Crisafulli C., Riccobene P.M., Pistone A. Direct and sensitized liquid phase photodeposition for the preparation of alumina supported Pd nanoparticles for applications to heterogeneous catalysis. *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3217 – 3228
10. Giuffrida S., Condorelli G.G., Costanzo L.L., Ventimiglia G. Nickel nanostructured materials from liquid phase photodeposition. *J. Nanopart. Res.* 9 (2007) 611 – 619
11. Sato T., Onaka H., Yonezawa Y. Sensitized photoreduction of silver ions in the presence of acetophenone. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 127 (1999) 83 – 87
12. Herrmann J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 461 – 468
13. Peled A., Mirchin N. Liquid phase photodeposition processes from colloid solution. Photo-Excited Processes diagnostics and applications. Kluwer academic publishers. Printed in Netherlands (2003) 251-280
14. Giuffrida S., Costanzo L.L., Ventimiglia G., Bongiorno C. Photochemical synthesis of copper nanoparticles incorporated in poly(vinyl pyrrolidone). *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 1183 – 1192
15. Crisafulli C., Scirè S., Giuffrida S., Ventimiglia G., Lo Nigro R. An investigation on the use of liquid phase photo-deposition for the preparation of supported Pt catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 306 (2006) 51 – 57
16. Sakamoto M., Fujistuka M., Majima T. Light as a construction tool of metal nanoparticle: synthesis and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 10 (2009) 33 – 56
17. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal. Today* 77 (2003) 299–314



18. Krijin P. J. *Synthesis of solid catalysts*. Wiley-VCH (2009) 59 – 78
19. De Lasa H., Serrano B., Salaices M. *Photocatalytic reaction engineering*. Springer (2004) 1 – 12
20. Linsebigler A.L., Guangquan L., Yates J.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735 – 758
21. Molina R., Centeno M.A., Poncelet G.  $\alpha$ -Alumina-supported nickel catalysts prepared with nickel acetylacetonate. 1. Adsorption in the liquid phase. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6036 – 6046
22. Hu C., Xing S., Qu J., He H. Catalytic ozonation of herbicide 2,4-D over cobalt oxide supported on mesoporous zirconia. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 5978-5983
23. Xing S., Hu C., Qu J., He H., Yang M. Characterization and reactivity of MnO supported on mesoporous zirconia for herbicide 2,4-D mineralization with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3363 – 3368



# CAPITULO 3

## “Catalizador Ni/TiO<sub>2</sub>”



# CAPITULO 3

## Eliminación del herbicida 2,4-D en solución acuosa aplicando la ozonación catalítica con nanopartículas de Ni sobre TiO<sub>2</sub> sintetizadas por el método de fotocátalisis e impregnación

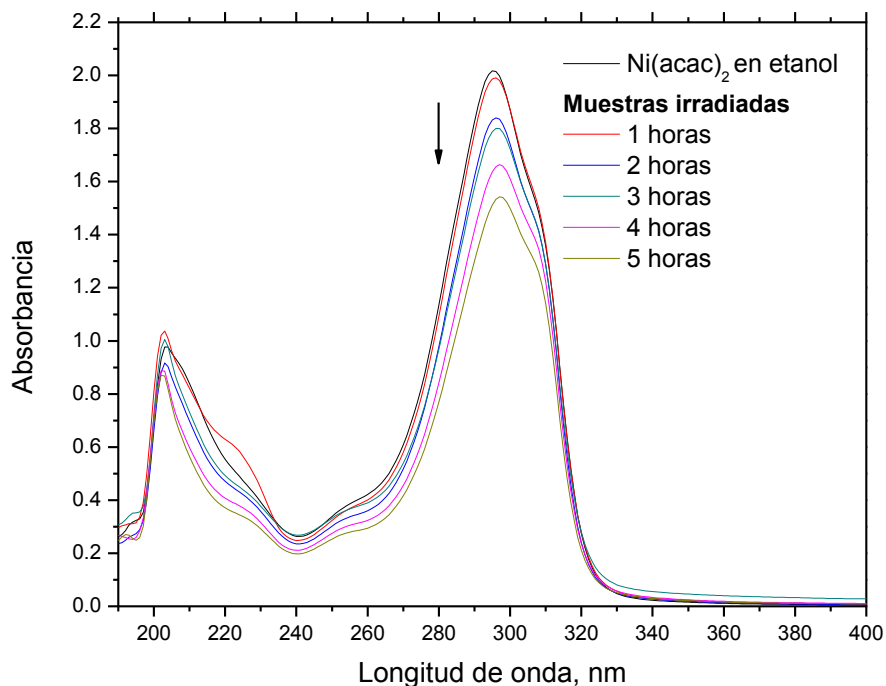
En éste capítulo se muestran los resultados de la síntesis del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> por el método de reducción fotocatalítico, considerando el efecto del sensibilizador, la intensidad de luz y la concentración del TiO<sub>2</sub>. Además de la caracterización de los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> sintetizados por fotocátalisis como por impregnación, empleando técnicas de DRX, TEM-EDS y XPS. Para finalmente, discutir los resultados de evaluación en la eliminación del 2,4-D por medio de la ozonación catalítica y culminando con una propuesta de esquema de reacción con Ni/TiO<sub>2</sub>.

### 3.1 Síntesis del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> por el método de fotocátalisis

Previo a la síntesis del catalizador se realizó un estudio cinético de la foto-reducción del precursor acetil-acetonato de níquel (Ni(acac)<sub>2</sub>) en etanol, el cual desempeña dos papeles importantes como: disolvente y agente de sacrificio ya que donó sus electrones durante la reacción. El estudio fotoquímico sirvió de base para determinar las constantes cinéticas al irradiar con dos tipos de lámparas de longitudes de onda de 254 nm y 365 nm, además de analizar el efecto que se produce al introducir agentes sensibilizadores (acetona y benzofenona). Después de establecer las condiciones óptimas de foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub>, se adicionó al sistema TiO<sub>2</sub> para obtener el catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (F).

#### 3.1.1 Estudio cinético de la reacción fotoquímica del Ni(acac)<sub>2</sub>

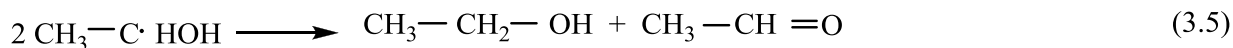
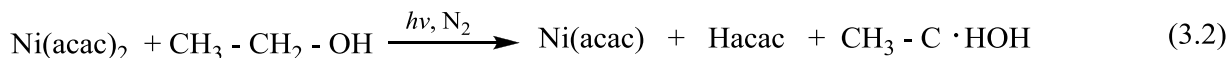
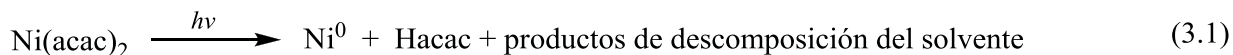
La Figura 3.1 muestra los espectros de absorción UV del Ni(acac)<sub>2</sub> sujeto a diversos tiempos de irradiación empleando la lámpara de 254 nm. Como se puede observar la banda característica que presenta el máximo coeficiente de absorbancia ( $\epsilon = 20,000$ ) se encuentra en 295 nm asignada a transiciones  $\pi - \pi^*$ , los dos hombros en 260 nm ( $\epsilon = 4100$ ) y 224 nm ( $\epsilon = 4800$ ) se atribuyen a las transiciones  $\sigma - d^{(1)}$ .



**Figura 3.1** Espectros de UV del Ni(acac)<sub>2</sub> en etanol a diversos tiempos de irradiación.  
Condiciones experimentales: [Ni(acac)<sub>2</sub>] = 10<sup>-4</sup> M, λ = 254 nm

Para determinar la cinética de foto-descomposición del Ni(acac)<sub>2</sub> en etanol se seleccionó la banda de 295 nm, que comienza a disminuir lentamente conforme aumenta el tiempo de irradiación, alcanzando un 30% de descomposición de Ni(acac)<sub>2</sub> después de 5 hr. Lo que significa, que bajo estas condiciones experimentales la reducción de Ni<sup>2+</sup> → Ni<sup>0</sup> es un proceso fotoquímico lento.

De manera general, el proceso de foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub> comprende 5 etapas según Chow Y. y col.<sup>(2)</sup> que se representan por las ecuaciones 3.1 – 3.5.



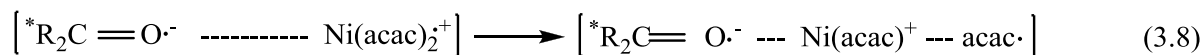
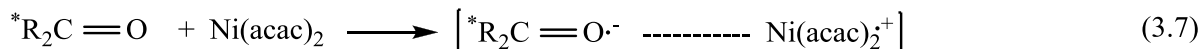
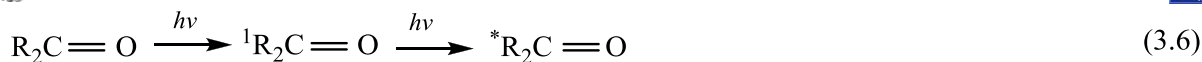


De acuerdo a la literatura<sup>(2)</sup> el mecanismo muestra la foto-reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  con la liberación del ligante Hacac. La reacción directa involucra el rompimiento del enlace Ni-O de manera homolítica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  con la formación de  $\text{Ni}(\text{acac})$  y el radical acetil-acetonilo que abstrae un átomo de hidrógeno del disolvente (etanol). En la tercera reacción el intermediario de  $\text{Ni}^{+1}$  sufre una rápida disociación homolítica para dar  $\text{Ni}^0$  y otro radical acetil-acetonilo, el cual vuelve a tomar un átomo de hidrogeno a expensas del disolvente. La inhibición de los radicales causa la oxidación del etanol a formaldehído considerado como producto originado de la descomposición del disolvente. En el mecanismo anterior Chow Y. y col. representaron al  $\text{Ni}(\text{acac})$  como un complejo transitorio de Ni(I) sin conocer el estado de asociación que se tenga con otros ligantes.

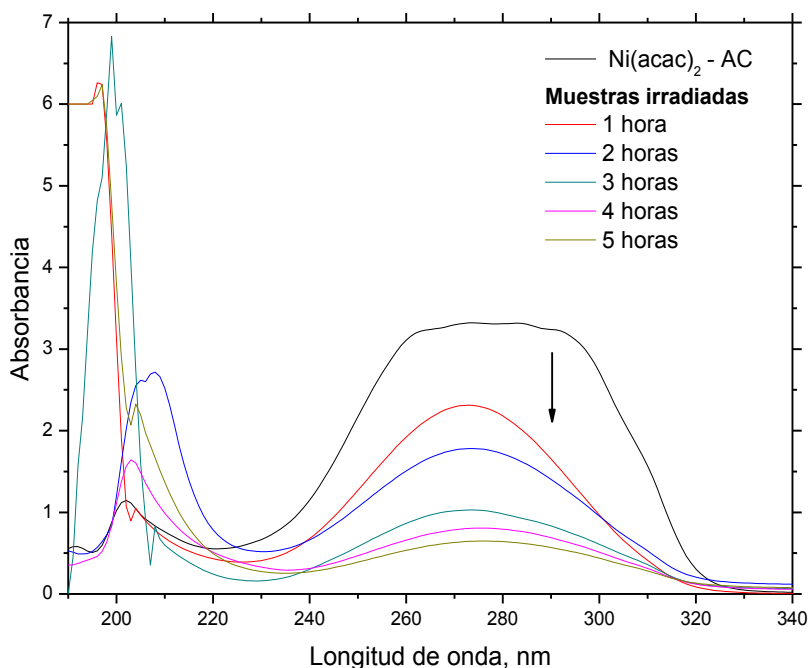
Este proceso también logró ser monitoreado por el cambio de color que se percibió al aumentar el tiempo de irradiación, de verde esmeralda a café claro indicando de manera indirecta la presencia de níquel metálico  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{0(1)}$ . El tiempo necesario para obtener el cambio de coloración, depende de la concentración del precursor utilizado, así como de la intensidad de la luz y la longitud de onda de los fotones.

Algunos investigadores<sup>(3-5)</sup> emplearon el “*método acetona*” con la finalidad de disminuir el tiempo de formación de nanopartículas (plata) utilizando técnicas fotoquímicas. Chow Y. y col.<sup>(2)</sup> estudiaron el efecto que produce la presencia de sensibilizadores (“*método foto-sensibilizador*”) como las cetonas aromáticas (benzofenona, acetofenona y xantona) para la foto-reducción de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  utilizando metanol, etanol, benceno y acetonitrilo como disolventes. Sin embargo, cuando se emplearon benceno y acetonitrilo, se inhibió la reacción foto-sensibilizada ya que no realizaron la función de donadores de átomos de hidrógeno. Con base a sus resultados propusieron un mecanismo de transferencia de carga para la foto-reducción del acetil-acetonato de níquel a níquel metálico en solución alcohólica, según las reacciones 3.6 – 3.12.

La etapa clave en el mecanismo de reacción es la transferencia electrónica del compuesto de coordinación de níquel al estado triplete excitado de la cetona (producida por la absorción de la luz), con la subsecuente formación de un complejo excitado (reacción 3.7). El mecanismo anterior también puntualiza la presencia de un compuesto donador de hidrógeno, tal como el etanol que es esencial para permitir la foto-reducción del complejo.



De acuerdo a los resultados preliminares (Figura 3.1) se observó, que la foto-reducción del  $Ni(acac)_2$  en etanol necesitó de largos tiempos de irradiación para la formación de nanopartículas. Por tal motivo, se empleó el método foto-sensibilizador agregando 0.2 M de acetona en la solución (ver Figura 3.2). Se puede apreciar que la presencia de acetona (AC) originó cambios notables en el espectro de UV de la muestra inicial, ya que se produjo una banda muy ancha que cubrió la región de 260 a 280 nm. Pero, cuando se sometió a irradiación la banda se recorrió hacia la región de alta energía en el espectro, por lo que el pico principal se ubicó en 274 nm.



**Figura 3.2** Espectros de UV del  $Ni(acac)_2 - AC$  en etanol a diversos tiempos de irradiación.  
Condiciones experimentales:  $[Ni(acac)_2] = 10^{-4} M$ ,  $[AC] = 0.2 M$ ,  $\lambda = 254 nm$



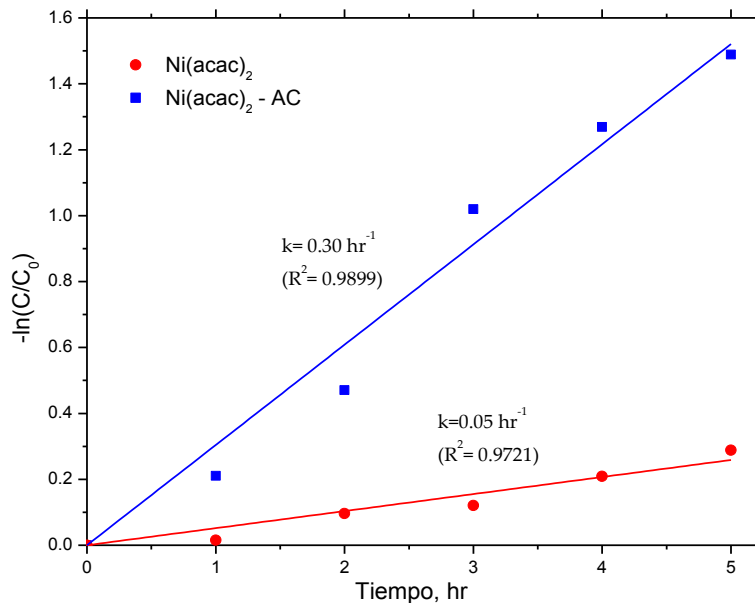
Giuffrida S. y col.<sup>(1)</sup> reportaron que a 274 nm absorbe el acetyl-acetonato (Hacac), que proviene de la formación del radical acetyl-acetonilo y un átomo de hidrógeno del solvente, como consecuencia del rompimiento del enlace entre el níquel y el acetyl-acetonato. Al someter la muestra a irradiación, la banda característica disminuyó hasta en un 80% con respecto a la absorbancia inicial durante 5 hr. Mientras, que la banda ubicada en 200 nm presentó un comportamiento de disminución-aumento, y viceversa. Probablemente, por la generación y descomposición de algunos de los subproductos que adsorben en dicha longitud de onda. De igual manera que en el método fotoquímico, se logró apreciar un cambio de coloración en la solución, pasando de una tonalidad de verde esmeralda a café oscuro. El cambio cromático observado se puede asociar a una posible reducción del níquel.

A partir de los espectros de absorción de las Figuras 3.1 y 3.2, se analizó la evolución de la banda de absorción en 295 nm para el método fotoquímico y en 280 nm en presencia del sensibilizador (acetona) conforme transcurrió el tiempo de irradiación. Los comportamientos anteriores permitieron obtener las constantes cinéticas de la foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub>. En la Figura 3.3 se muestra la variación del  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de irradiación de la foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub>, ajustando los datos a una cinética de primer orden. El valor de la constante cinética se obtuvo a partir de la pendiente de la recta ( $\ln(C/C_0) = kt$ ).

Se puede percibir que cuando la acetona está presente en el sistema de reacción, la foto-reducción del níquel se incrementó, por lo que el proceso fue más eficiente al reducir los tiempos de irradiación. Lo anterior se vio reflejado en el valor de la constante de cinética que fue 6 veces más grande con AC ( $k=0.30 \text{ hr}^{-1}$ ) que en ausencia del sensibilizador ( $k=0.05 \text{ hr}^{-1}$ ).

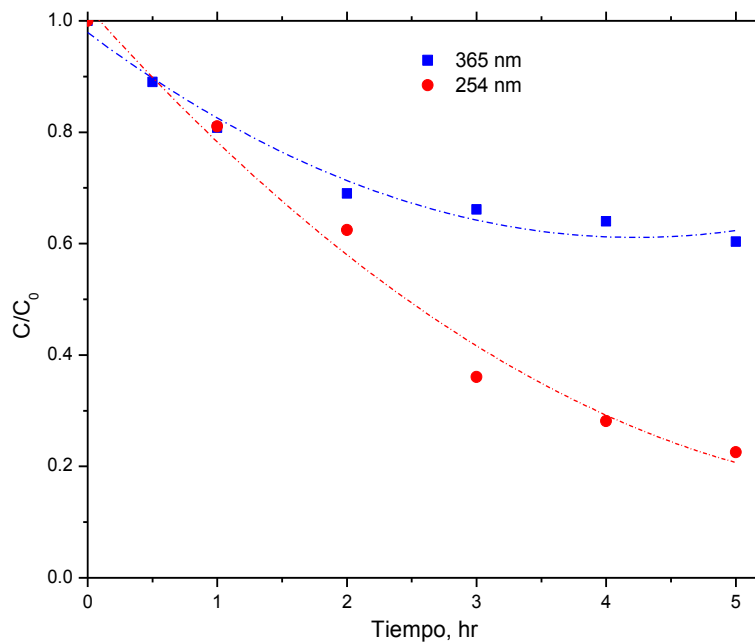
Un parámetro importante es la fuente que se utiliza para la irradiación ya que puede modificar la velocidad de foto-descomposición del compuesto, por lo que se realizaron experimentos empleando dos lámparas, la primera de ellas con longitud de onda de 254 y la segunda con 365 nm. En la Figura 3.4 se observa que con ambos tipos de lámparas se obtiene fotólisis del Ni(acac)<sub>2</sub>, sin embargo cuando se utilizó la fuente de radiación de 254 nm la acetona favoreció el efecto sensibilizador debido a que el fenómeno de absorción de fotones se encuentra situado en un valor  $\leq 270 \text{ nm}$ .





**Figura 3.3** Constantes cinéticas obtenidas de la foto-reducción del Ni<sup>2+</sup> en función del tiempo de irradiación. *Condiciones experimentales:* [Ni(acac)<sub>2</sub>] = 10<sup>-4</sup> M, [AC] = 0.2 M, λ = 254 nm

El resultado coincide con lo reportado por Sato T. y col.<sup>(3)</sup> quienes indicaron que la acetona absorbe en la región de ultravioleta a 253.7 nm, mientras que cuando se utiliza una lámpara con λ = 355 – 365 nm se recomienda utilizar como sensibilizadores acetofenona o benzofenona.



**Figura 3.4** Efecto de la longitud de onda de la lámpara durante la fotólisis del Ni(acac)<sub>2</sub>-AC. *Condiciones experimentales:* [Ni(acac)<sub>2</sub>] = 10<sup>-4</sup> M, [AC] = 0.2 M, λ = 254, 365 nm

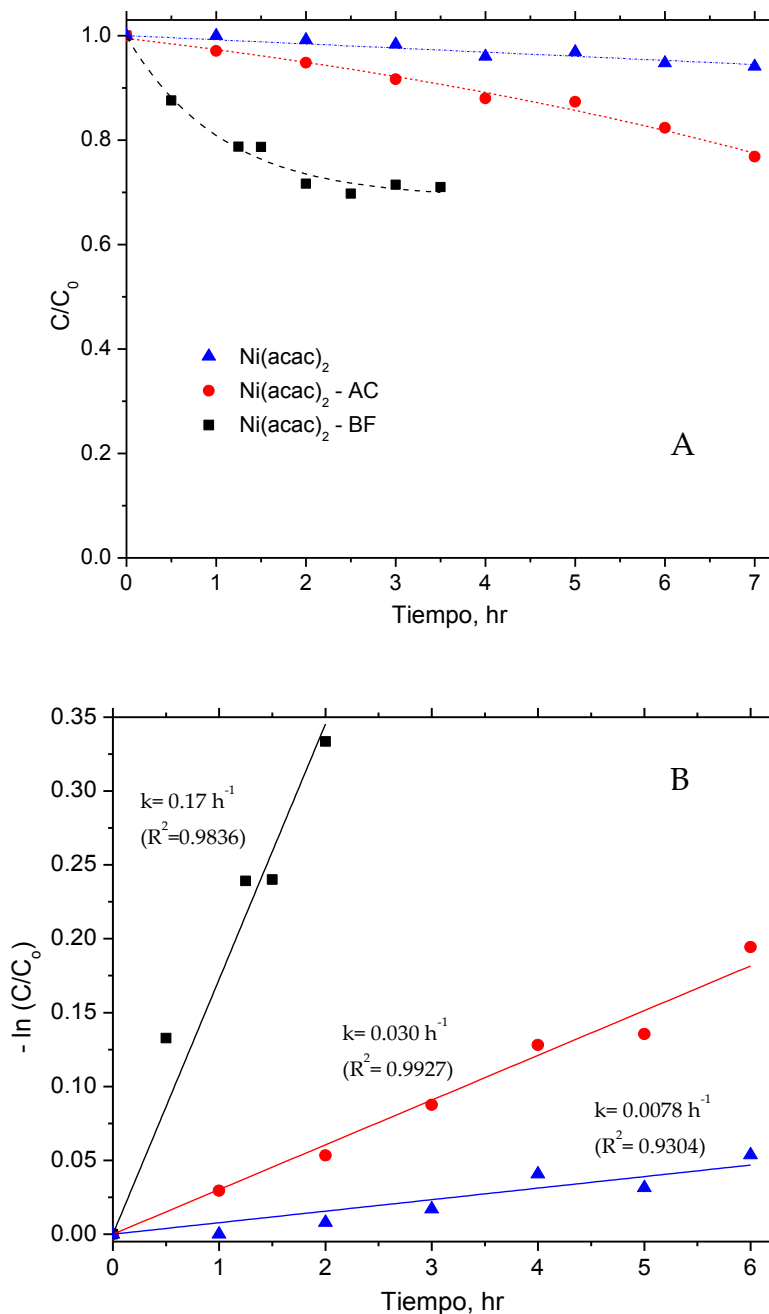


A pesar de que la lámpara de 254 nm logró descomponer el 80% de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en 5 hr en presencia de acetona, se seleccionó para los siguientes experimentos la lámpara de 365 nm, ya que las condiciones de operación son menos severas, por ejemplo: el equipo sujeto a irradiación puede ser de vidrio, la exposición de la luz no causa ceguera ni daños en la piel y además se puede extrapolar a volúmenes mayores, en el momento de realizar la síntesis del catalizador.

Por tal motivo, el agente sensibilizador que se empleó con la lámpara de 365 nm fue la benzofenona (BF) ya que absorbe fotones en dicha región. Una de las ventajas del método fotosensibilizador es que la longitud de onda de la lámpara no es primordial en el sistema, pero sí el sensibilizador porque es el compuesto que directamente absorbe los fotones para llevar a cabo la reducción del metal.

Otra variable significativa en cuestiones fotoquímicas es la concentración del precursor. En la Figura 3.5A se ilustra los perfiles de foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en función del tiempo de irradiación con lámparas de 365 nm en ausencia o presencia de sensibilizadores (AC o BF). Como se puede apreciar la benzofenona presentó la mayor rapidez inicial de descomposición del  $\text{Ni}^{+2}$ , pero después de 3 hr tiende a estabilizarse, lo cual no ocurrió con la acetona. Es probable que el resultado anterior esté relacionado con la turbiedad de la solución irradiada, por la formación de intermediarios y productos laterales de la reacción, lo que representa una desventaja al utilizar métodos con sensibilizador. No obstante, la benzofenona logró obtener mayor descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (30%) en un menor tiempo de irradiación que la acetona.

En la Figura 3.5B se muestran las constantes cinéticas de foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en presencia o ausencia de AC o BF como sensibilizadores respecto al tiempo de irradiación. Los datos experimentales se ajustaron a una cinética de primer orden. Se observa claramente una diferencia de un orden de magnitud entre la descomposición fotoquímica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y con la presencia de sensibilizadores. De acuerdo a la literatura<sup>(2)</sup>, las reacciones presentadas anteriormente (3.6–3.12) explican el mecanismo de descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  así como el papel de los sensibilizadores en el sistema de reacción.



**Figura 3.5** A) Foto-descomposición del  $Ni(acac)_2$  en etanol y B) ajuste cinético de primer orden con respecto al tiempo de irradiación. *Condiciones experimentales:*  $[Ni(acac)_2] = 10^{-3} M$ ,  $[AC] = 0.2 M$ ,  $[BF] = 10^{-3} M$ ,  $\lambda = 365 nm$

### 3.1.2 Método de reducción fotocatalítico para la obtención del catalizador $Ni/TiO_2$

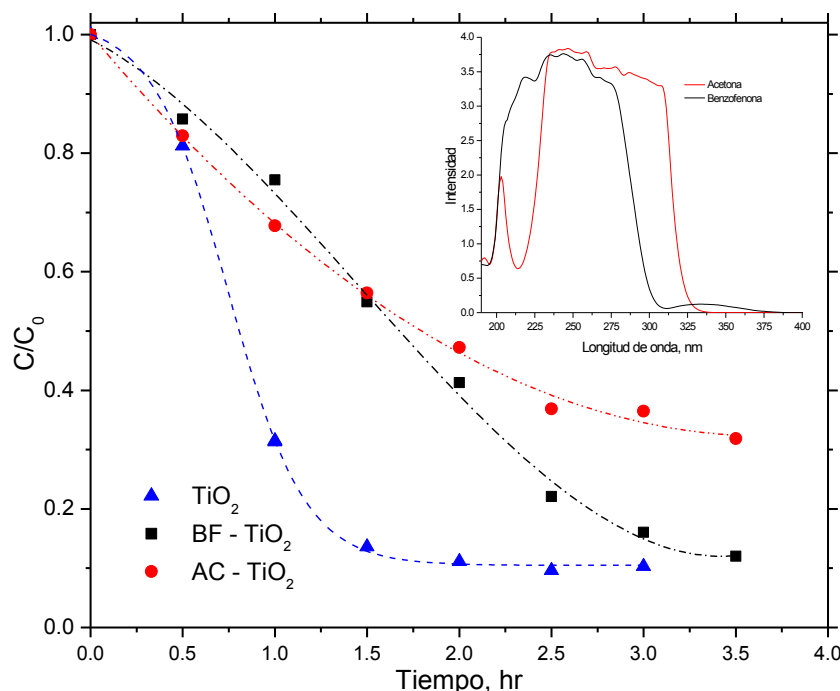
La fotocatalisis es un proceso actualmente utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos en aire y agua. Una de las nuevas vertientes de éste proceso es en la síntesis y



preparación de nuevos materiales y catalizadores<sup>(6,7)</sup>. Los resultados expuestos en la sección anterior sirvieron de base para depositar nanopartículas de níquel sobre  $\text{TiO}_2$  por el proceso de reducción fotocatalítica variando parámetros como: el sensibilizador, la intensidad luminosa y la concentración de  $\text{TiO}_2$ .

### Efecto del sensibilizador

La Figura 3.6 muestra el efecto del sensibilizador con  $\text{TiO}_2$  para la foto-descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . La presencia del semiconductor sin sensibilizador contribuyó notablemente a la foto-reducción del níquel ya que en 1.5 hr logró el 90% de reducción del  $\text{Ni}^{2+}$ . Sin embargo, cuando estuvieron presentes los sensibilizadores en el sistema, la reacción fue más lenta durante las primeras 2 hr, debido a la competencia entre la reacción fotocatalítica por la presencia de  $\text{TiO}_2$  y la reacción fotoquímica sensibilizada por la benzofenona o acetona, ya que las tres especies absorben luz como se demuestra en los espectros de UV-Vis (ver inserto de la Figura 3.6).



**Figura 3.6** Efecto del sensibilizador en el proceso foto- catalítico. En el inserto: Espectros de UV-Vis de la acetona (0.2 M) y de la benzofenona ( $10^{-3}\text{M}$ ) en etanol.

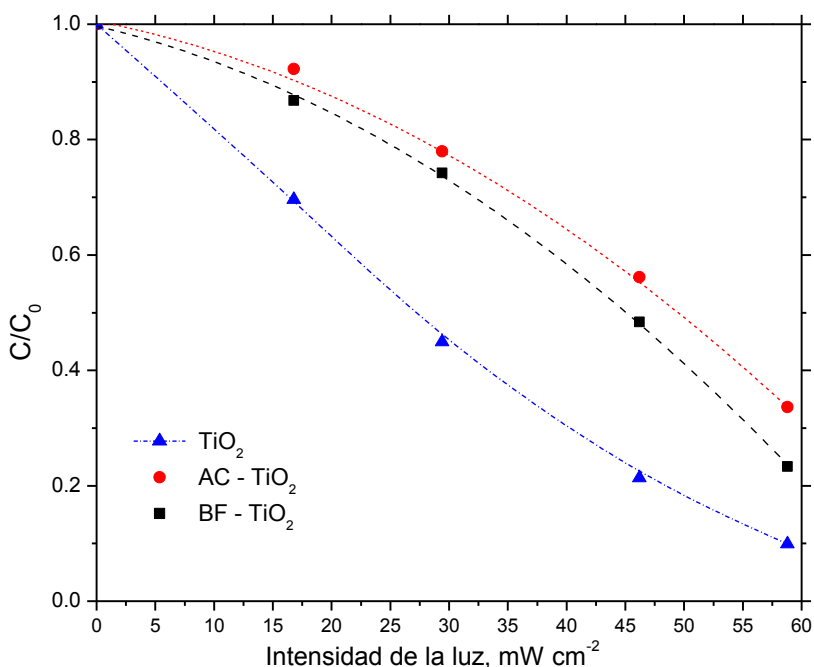
Condiciones experimentales:  $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1.075 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$



La presencia de benzofenona según los estudios de Chow Y. y col.<sup>(2)</sup> implica un mecanismo de transferencia de carga por la formación de un complejo excitado que incluye al sensibilizador y al precursor. Es decir, la foto-reducción a níquel metálico en presencia del sensibilizador no se llevó a cabo de forma directa. A pesar de esto, la benzofenona logró después de 3.5 hr obtener el mismo grado de reducción de níquel que en el proceso fotocatalítico.

### Efecto de la intensidad luminosa

Los resultados del efecto de la intensidad luminosa sobre la reducción fotocatalítica del precursor del Ni se muestran en la Figura 3.7. Los perfiles adimensionales de concentración con o sin sensibilizador exhibieron un efecto positivo al incrementar la intensidad de luz. Prácticamente con  $\text{TiO}_2$  se presentó una tendencia lineal entre 0 a  $30 \text{ mW cm}^{-2}$  y posteriormente se observó un efecto retardador conforme la cantidad de fotones que intervinieron en el sistema de foto-reducción del  $\text{Ni}^{2+}$  se incrementó, es decir la linealidad entre las variables dejó de mantenerse.

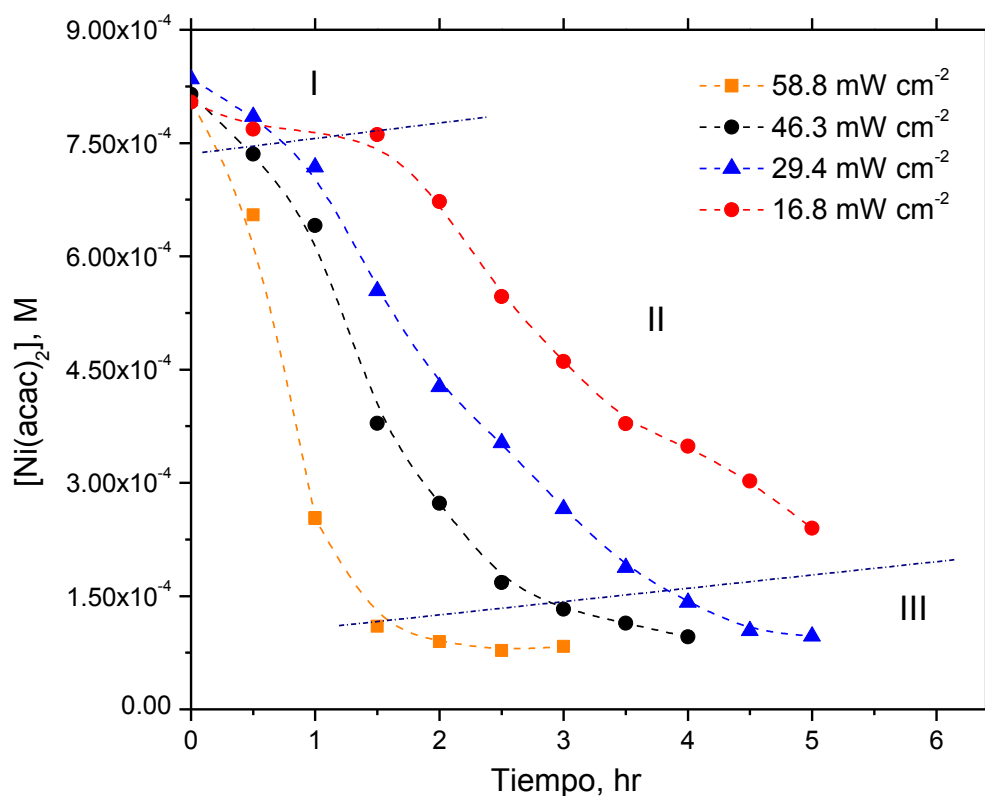


**Figura 3.7** Efecto de la intensidad de la lámpara durante la reducción fotocatalítica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .  
Condiciones experimentales:  $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1.075 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , tiempo = 3 hr



Mientras que la conducta fue diferente en presencia de sensibilizadores donde se observó un comportamiento exponencial desde el inicio de la reacción. Los perfiles adimensionales correspondientes a los sensibilizadores no mostraron cambios muy significativos y tienen tendencias similares. Sin embargo, la reducción fotocatalítica fue la mejor opción para obtener nanopartículas de Ni, debido a que la longitud de onda de lámpara (365 nm) empleada en los experimentos favoreció la absorción mayoritaria de fotones comparada con la reacción fotosensibilizada. Por lo que a partir de los resultados anteriores (el efecto del sensibilizador y de la intensidad luminosa) se desprende que no hace falta el sensibilizador cuando se emplea  $\text{TiO}_2$  pues se reduce el tiempo de foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

El perfil de concentraciones del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en función del tiempo de irradiación a diversas intensidades de luz empleando sólo  $\text{TiO}_2$  se muestra en la Figura 3.8.



**Figura 3.8** Perfiles de concentración del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en función del tiempo de irradiación, sujeto a diversas intensidades de luz.  
Condiciones experimentales:  $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1.075 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$



Las curvas tiene la forma de una S invertida con tres zonas bien definidas. La sección I que corresponde a un periodo de inducción donde se presentaron pequeños cambios en la concentración del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  conforme aumentó el tiempo de irradiación. La longitud del periodo es inversamente proporcional a la intensidad de la luz y durante éste tiempo se inicia la foto-reducción del complejo de  $\text{Ni}^{2+}$  a especies intermediarias como  $\text{Ni}^{1+}$  y  $\text{Ni}^0$ . El efecto de inducción fue muy evidente cuando se empleó la intensidad de  $16.8 \text{ mW cm}^{-2}$ .

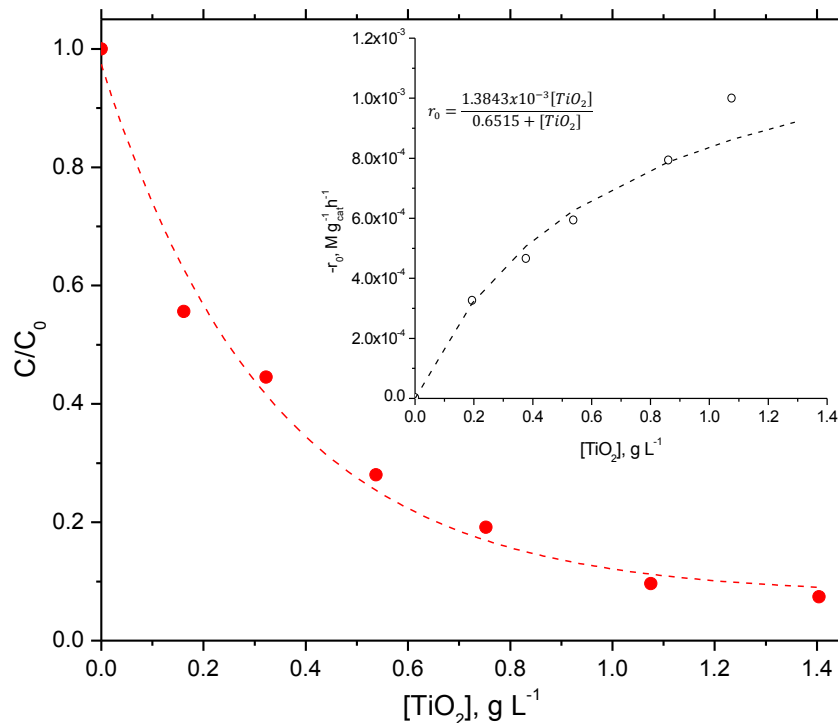
Posteriormente, se tiene un cambio significativo en el perfil de foto-descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (sección II) donde la mayor reducción del  $\text{Ni}^{2+}$  se adsorbe sobre el  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, la tendencia en la curva de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  alcanza un valor casi constante en la sección III, que significa que la concentración del compuesto de  $\text{Ni}^{2+}$  es muy pequeña, alcanzando un límite de reducción alrededor de 5 hr para  $46.3$  y  $29.4 \text{ mW cm}^{-2}$ , mientras que con  $58.8 \text{ mW cm}^{-2}$  sólo requirió de 2 hr.

Es evidente, que la velocidad de reacción se incrementó linealmente al aumentar la intensidad de la luz, lo cual es un indicativo que predominan las reacciones de formación de portadores ( $e^-$  y  $h^+$ ) responsables del proceso redox, en comparación con el proceso indeseable de recombinación de cargas. Por tal motivo, los resultados de las Figuras 3.7 y 3.8 ilustran la ventaja de utilizar la reducción fotocatalítica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  bajo intensidades de luz UV cercanos a los  $60 \text{ mW cm}^{-2}$  con tiempos relativamente cortos de reacción (2hr).

#### Efecto de la concentración del $\text{TiO}_2$

De acuerdo a los resultados anteriores, el proceso fotocatalítico con sensibilizador retardó la foto-reducción del níquel posiblemente por los subproductos laterales de la descomposición del sensibilizador que afectaron la actividad del  $\text{TiO}_2$ , razón por la cual se decidió seguir la experimentación sin AC o BF. El efecto de la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en etanol se presenta en la Figura 3.9.

Como se puede apreciar a medida que se aumenta la concentración del catalizador se tiene mayor grado de descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , obteniendo una concentración óptima de  $\text{TiO}_2$  de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , posteriormente se tiene una estabilización en el sistema.



**Figura 3.9** Efecto de la concentración de  $TiO_2$  en la foto-reducción del  $Ni(acac)_2$ . En el inserto: La velocidad de reacción inicial en función de la concentración de  $TiO_2$ .

*Condiciones experimentales:*  $[Ni(acac)_2] = 10^{-3} M$ ,  $[TiO_2] = 0 - 1.4 g L^{-1}$ ,  $\lambda = 365 nm$ , tiempo = 3 hr

Algunos investigadores<sup>(8)</sup> reportaron que las velocidades de degradación aumentan cuando la carga del catalizador se encuentra entre  $0.4 - 0.5 g L^{-1}$ . Este comportamiento puede ser explicado en términos de la viabilidad de los sitios activos en la superficie de  $TiO_2$  y de la penetración de la luz en la suspensión. Además, hay un límite en la carga del catalizador en donde los fenómenos de aglomeración y sedimentación dominan el sistema, de tal manera que se dificulta la absorción de fotones.

La carga óptima del proceso fotocatalítico depende también de la geometría del reactor, el tipo de la lámpara UV, de las condiciones operacionales del reactor y de la concentración inicial del compuesto<sup>(9)</sup>. De acuerdo a la Figura 3.9, la concentración de  $0.1 g L^{-1}$  se consideró como la óptima para la obtención del catalizador  $Ni/TiO_2$  (F). En el inserto de la Figura 3.9 se presenta la velocidad de reacción inicial en función de la carga de  $TiO_2$  ajustada a una ecuación de la forma de Michaelis – Menten.





### 3.2 Caracterización de los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub>

Los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> se sintetizaron por dos métodos: fotocátalisis (F) e impregnación (I). El primero se discutió detalladamente en la sección 3.1, ya que es un método novedoso que se propone para depositar nanopartículas de níquel sobre un soporte, sin utilizar tratamientos térmicos; mientras que el segundo es uno de los más utilizados para obtener catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub>. Por tal motivo, no se requirió un estudio exhaustivo del método de síntesis por impregnación, pero sí la caracterización para ambos catalizadores.

#### 3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

En la Figura 3.10 se presentan los resultados de DRX de las catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método de fotocátalisis e impregnación. Se puede apreciar que ambos catalizadores tienen picos bien definidos que corresponden a las fases cristalinas de anatasa y rutilo con estructura tetragonal, identificadas por medio de las cartas PDF (73–1232) y (84–1284), respectivamente.

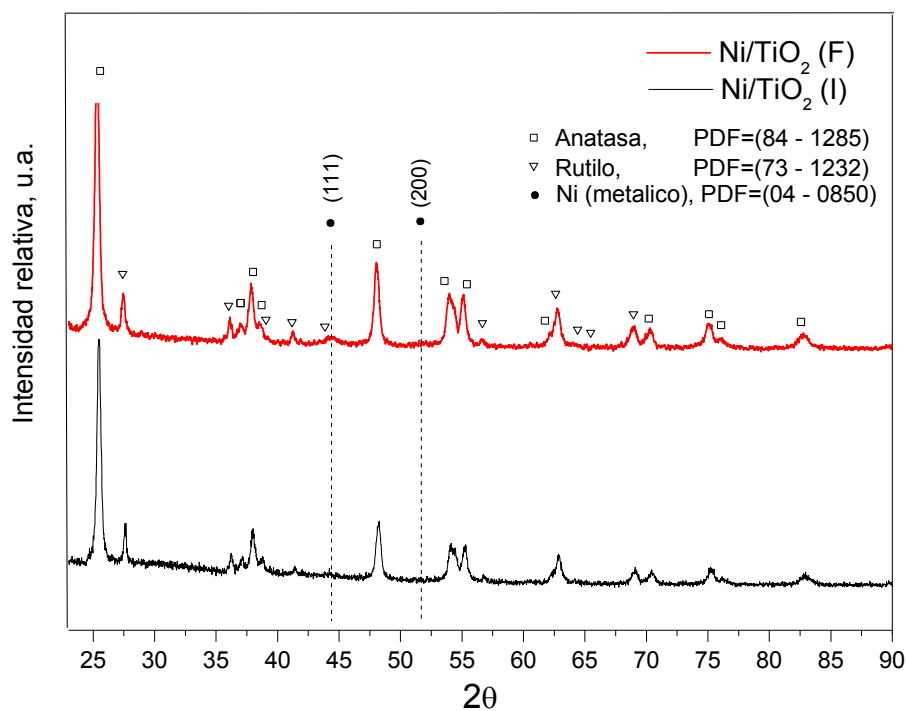


Figura 3.10 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub> sintetizados por fotocátalisis e impregnación



El espectro de DRX del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (F) evidenció el plano *hkl* (1 1 1) con un pico de baja intensidad y ancho ( $2\theta = 44.34^\circ$ ) que corresponde a una estructura cubica del níquel metálico, identificado por medio de la carta PDF (04-0850). Para el catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (I) no se pudo detectar éste pico a pesar de que ambos catalizadores se conservó la misma cantidad nominal de Ni (4%). Probablemente la ausencia de la señal en el catalizador sintetizado por impregnación corresponda a una interacción entre el níquel y el soporte por los tratamientos térmicos, o que los tamaños de partículas del metal sean pequeños. El porcentaje de dispersión obtenido en el catalizador es un reflejo de la aseveración anterior, como se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Características de textura de los catalizadores a base TiO<sub>2</sub>

<i>Catalizadores</i>	<i>Área específica BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>Dispersión de Ni (%)</i>	<i>pH<sub>pcz</sub></i>
TiO <sub>2</sub>	44	0.022	-----	6.5
Ni/TiO <sub>2</sub> (F)	33	0.017	6.5	8.2
Ni/TiO <sub>2</sub> (I)	33	0.015	1.6	7.0

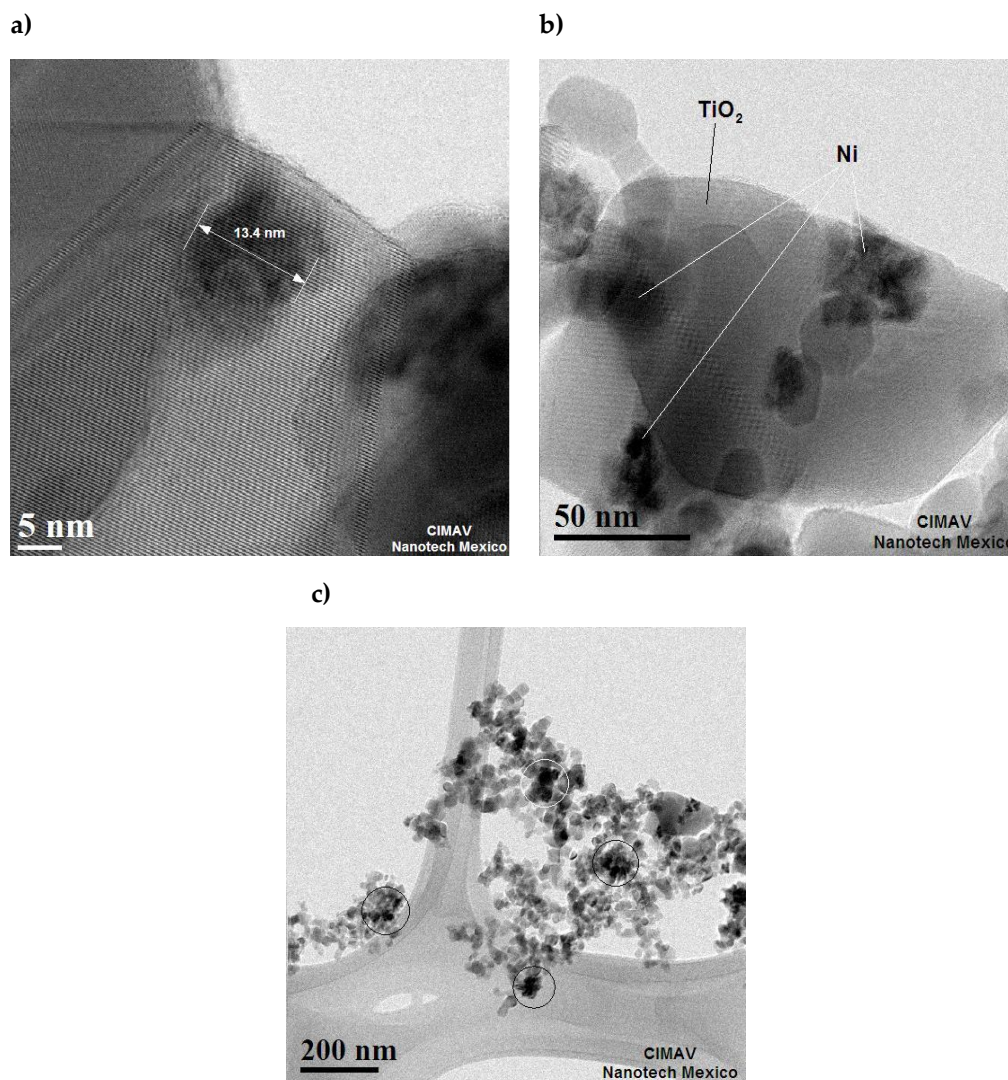
El valor del pH del punto de carga cero se modificó por la presencia del níquel y por el método de síntesis a pesar de que el porcentaje de metal impregnado fue de sólo el ~4%. Además, el volumen de poro y el área específica disminuyeron su valor al agregar el níquel en el catalizador, seguramente porque el metal bloqueó los poros del sistema reduciendo ambas variables.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Figura 3.11 muestra las micrografías de Ni/TiO<sub>2</sub> (F) a diferentes magnificaciones. En las Figuras 3.11a y b se pueden apreciar el tamaño de las partículas de níquel sobre TiO<sub>2</sub>. Dichas partículas tienen un tamaño comprendido en el intervalo de 7 a 15 nm, aunque no presentaron alguna forma geométrica bien definida. Además, se observan agregados de nanopartículas de níquel que posiblemente, se formaron durante la foto-reducción del precursor, ya que una de las aplicaciones de éste método es en la elaboración de películas<sup>(1)</sup>.



Otra posibilidad es que los agregados se originaron por pequeñas nanopartículas de níquel que se encontraban bien dispersas en el medio alcohólico de reacción, pero cuando se realizó la evaporación del disolvente, se sedimentaron en forma de agregados sobre  $\text{TiO}_2$ . Por lo que, la distribución de las partículas de níquel sobre la superficie del semiconductor no fue homogénea, como se puede observar en la micrografía de la Figura 3.11c donde se tienen regiones con una alta concentración de níquel.



**Figura 3.11** Micrografías de TEM del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> sintetizado por fotocatalisis: a) y b) imágenes a alta magnificación; c) baja magnificación



Las micrografías del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> sintetizado por impregnación se presentan en la Figura 3.12. Como se puede apreciar en la Figura 3.12a no se tiene una morfología definida de las partículas de níquel y su tamaño es de 2 a 8 nm. Además se tienen agregados de níquel que se encuentran en algunos sitios del soporte, probablemente originados por los tratamientos térmicos a los que se sometió el catalizador. La Figura 3.12b muestra que la distribución de las partículas no es de manera homogénea sobre el soporte, ya que hay zonas de alta densidad.

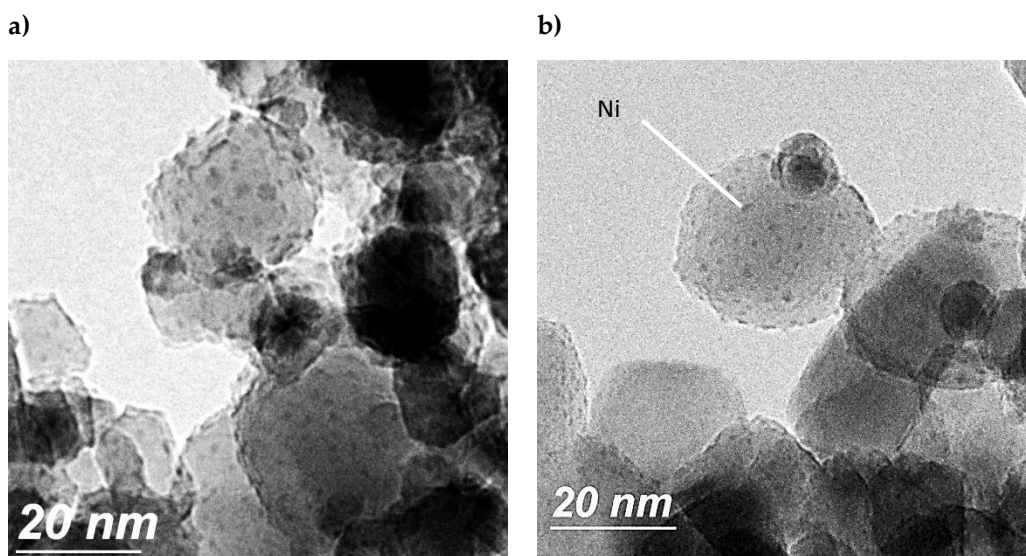


Figura 3.12 Micrografías de TEM del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (I) a) y b) a alta magnificación

### 3.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos con rayos-X (XPS)

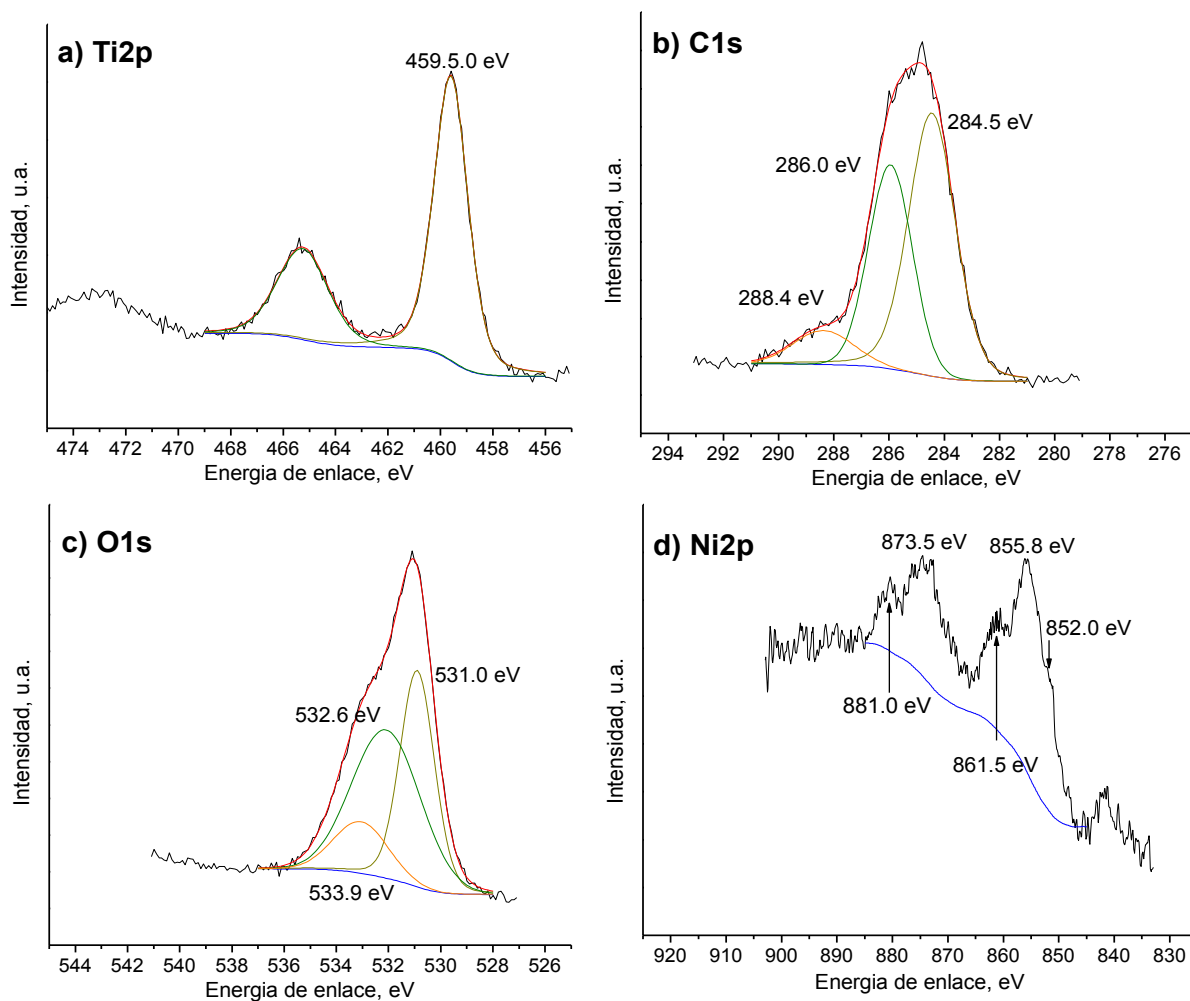
Por medio del análisis de resultados obtenidos con XPS se determinó la composición superficial de los catalizadores. Los espectros se corrigieron con el pico de Ti2p<sub>3/2</sub> como base (459.5 eV para TiO<sub>2</sub>)<sup>(40)</sup>, debido a que fue el compuesto de mayor concentración y adicionalmente porque la señal de C1s la componen varios picos. El espectro general de Ni/TiO<sub>2</sub> (F) mostró las señales de Ni, O, Ti y C como se esperaba (ver Anexo B, Figura B.1a). Los espectros de alta resolución que presentan las regiones de interés se muestran en la Figura 3.13.

La región de Ti2p<sub>3/2</sub> se ajustó a un sólo pico (FWHM 1.6 eV), asociado con Ti<sup>+4</sup> como única especie química (ver Figura 3.13a). En la Figura 3.13b el C1s se representó con 3 señales, la primera en 284.5 eV se asignó a carbón elemental (ambiente), las dos restantes se ubicaron en 286 y 288.4 eV



que corresponden a carbón orgánico con un grado creciente de oxidación<sup>(11-13)</sup>. La presencia de éste carbón indica que los subproductos originados en la síntesis no se eliminaron por completo después del secado de la muestra y/o que la descomposición del precursor de Ni fue incompleta.

El 38% de la región O1s está constituida por la especie O<sup>2-</sup> del TiO<sub>2</sub> con una contribución en 531 eV, la fracción restante se ajustó con dos picos anchos (FWHW 3 y 2.5) en 532.6 y 533.9 eV que corresponden a O<sup>-</sup> (OH<sup>-</sup>) y H<sub>2</sub>O adsorbida en la superficie, respectivamente. Las señales anteriores son típicas para el óxido de titanio<sup>(10)</sup> (ver Figura 3.13c). Es evidente que se podrían proponer más contribuciones de oxígeno sin embargo, debido a la baja resolución de los espectros no fue posible asignar más posiciones de picos con enlaces de Ni o de carbón orgánico.



**Figura 3.13** Espectro de alta resolución del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (F) correspondiente a las regiones: a) Ti2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p, obtenido por espectroscopia de fotoelectrones



Pese a que el espectro de alta resolución del Ni2p se obtuvo después de un periodo de adquisición largo, la calidad y la relación señal/ruido de la región espectral fue baja. En consecuencia, la atribución de especies químicas que la constituyen no es muy confiable. Por lo que, se optó por incrementar la energía de paso a fin de conseguir un espectro con mayor intensidad (ver Figura 3.13d). Como resultado, se tienen dos picos principales en 855.5 y 873.5 eV en la región de Ni2p que corresponden a Ni2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente.

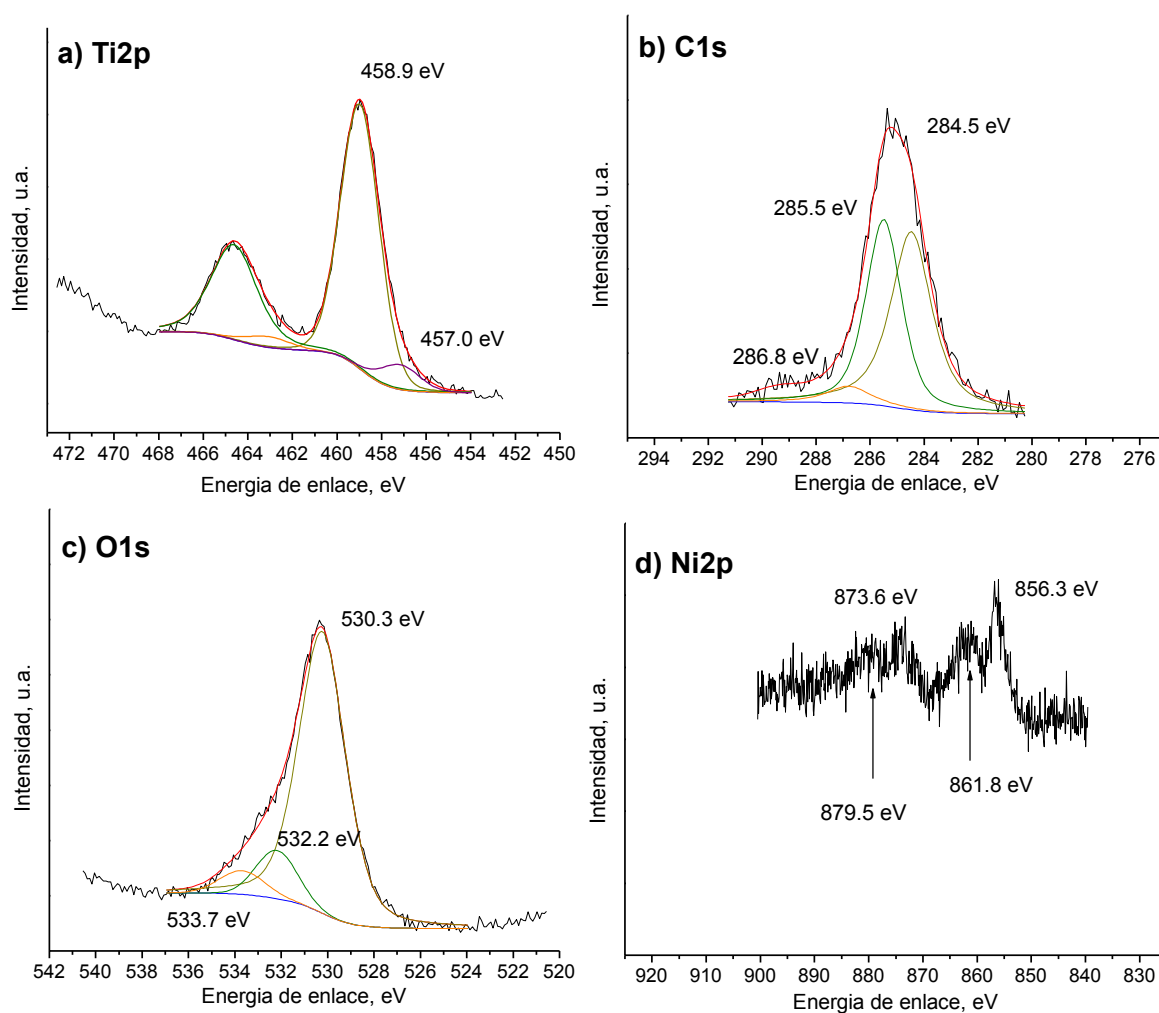
Para cada pico principal se tiene un satélite (aproximadamente en 861.5 y 881 eV) ubicado en la región de alta energía que es una de las características que distingue al óxido de níquel (NiO)<sup>(14-16)</sup>. La presencia del óxido significa que no se logró la foto-reducción total del metal y/o que la exposición del catalizador al ambiente favoreció la oxidación hacia la forma más estable del níquel (NiO). Sin embargo, se puede ver un pequeño hombro aproximadamente a 852 eV correspondiente a Ni metálico. Como la región 2p del óxido de níquel es compleja (por la presencia de 2 satélites que es la forma no simétrica) y dada la falta de resolución espectral, se consideró poco pertinente realizar la atribución de señales a especies adicionales. Por consecuencia, no fue posible determinar el porcentaje atómico de NiO y Ni<sup>0</sup>. No obstante, al considerar sólo las intensidades observadas en el espectro, el principal componente de la muestra fue el NiO, con una concentración alrededor del 4% atómico con respecto al TiO<sub>2</sub>.

En lo que respecta al catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (I) el espectro general se encuentra en el Anexo B (Figura B.1b) y los resultados de alta resolución se muestran en la Figura 3.14. La región de Ti2p<sub>3/2</sub> se asignó con un pico amplio a Ti<sup>+4</sup> (FWHM 2.1 eV) y uno pequeño en 457 eV a la especie Ti<sup>+3</sup> (Figura 3.14a). Es común, que el TiO<sub>2</sub> sea parcialmente reducido a elevadas temperatura o por tratamientos químicos<sup>(17,18)</sup>. La región de C1s se ajustó con señales de -C-C y -CH de intensidad similar y una menor contribución de -CO y -COO (Figura 3.14b). Para el O1s se asignó a O<sup>-2</sup> que corresponde al TiO<sub>2</sub> (530 ± 0.3 eV), -OH (532.2 ± 0.2 eV) y H<sub>2</sub>O adsorbida en el TiO<sub>2</sub> (533.7 ± 0.2 eV)<sup>(10, 19, 20)</sup>. El oxígeno proveniente del NiO se reporta en 529.3 eV, mientras que el hidróxido y oxi-hidróxido de níquel se encuentran en 531.1 y 530.8 eV, respectivamente<sup>(21)</sup>. Sin embargo, debido al bajo porcentaje de níquel en el catalizador no fue posible realizar alguna contribución con el oxígeno en la región del O1s.



Por lo tanto, la región de O1s para Ni/TiO<sub>2</sub> (I) se atribuyó a señales de O<sup>2-</sup> (FWHM 2.4 eV), grupos hidroxilo y H<sub>2</sub>O adsorbida, éstos últimos con una baja contribución, debido al tratamiento de 500°C a la que se sometió la muestra (Figura 3.14c).

De manera similar que el catalizador Ni/TiO<sub>2</sub>(F), la región correspondiente de Ni2p la conforman 2 picos principales en 856.3 eV y 861.8 eV, cada uno con su correspondiente satélite, como se demuestra en la Figura 3.14d. El pico de Ni2p presentó el estado de oxidación +2, a pesar de que la muestra se sometió a tratamientos de reducción con hidrógeno a 500°C quizás, la exposición del catalizador con aire fue responsable de éste efecto<sup>(22)</sup>.



**Figura 3.14** Espectro de alta resolución del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (I) correspondiente a las regiones de: a) Ti2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p, obtenido por espectroscopia de fotoelectrones

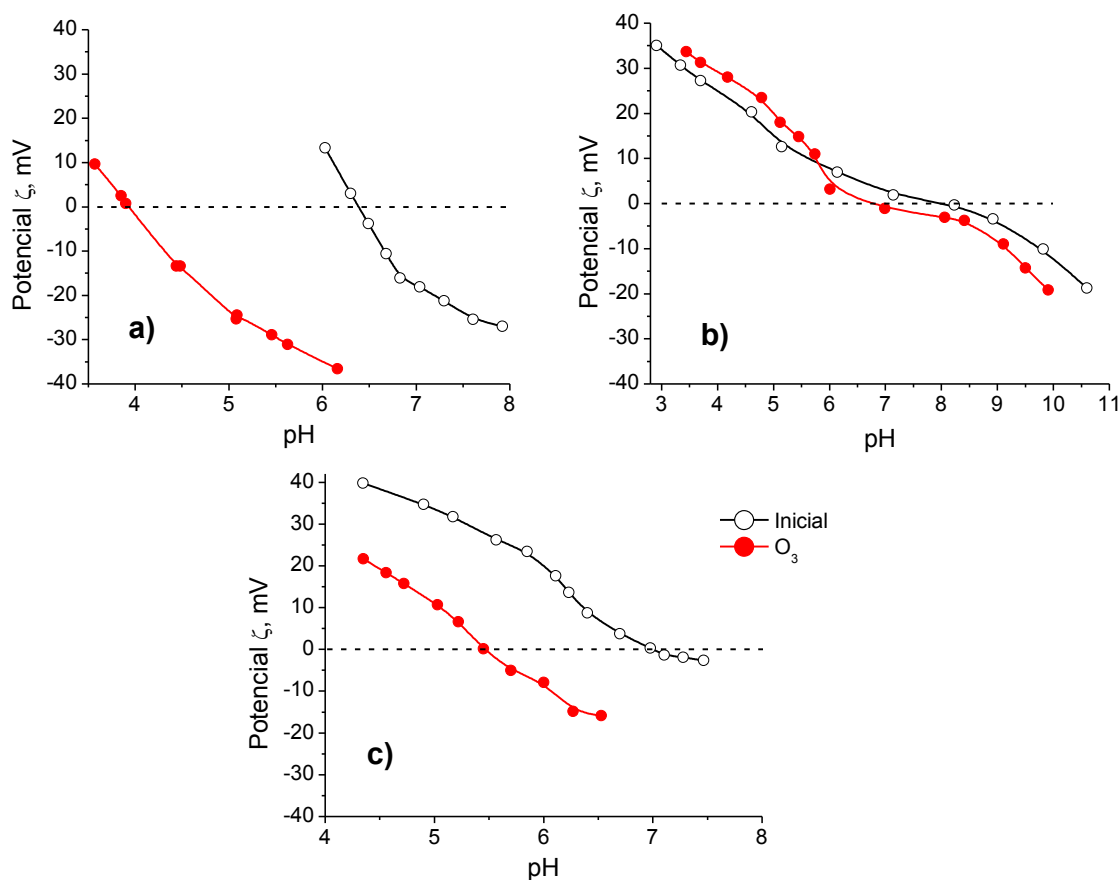


### 3.3 Evaluación de los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub>

Para indagar en el estudio de la ozonación catalítica se inició con el TiO<sub>2</sub> que se sometió a diversos tiempos de ozonación en solución acuosa, para determinar si por medio de la técnica de espectroscopia IR surgían nuevas bandas inducidas por el ozono. Pero, no se presentaron cambios en los espectros (ver Anexo B, Figura B.8).

#### 3.3.1 Efecto que produce el ozono en el punto isoeléctrico de los catalizadores

La determinación del punto isoeléctrico de los catalizadores antes y después de ser sometidos al contacto con ozono en solución acuosa, fue fundamental para entender el proceso de ozonación catalítica. Los experimentos se realizaron sin herbicida y los resultados se muestran en la Figura 3.15.



**Figura 3.15** Cambio en el punto isoeléctrico de los catalizadores por efecto de la ozonación: a) TiO<sub>2</sub>, b) Ni/TiO<sub>2</sub> (F), c) Ni/TiO<sub>2</sub> (I). Condiciones experimentales: [O<sub>3</sub>]= 25 mg L<sup>-1</sup>, [catalizador] = 0.1 g L<sup>-1</sup>





El valor del punto isoelectrico de  $\text{TiO}_2$  fue aproximadamente de 6.45, que coincidió con los reportados en la literatura<sup>(23,24)</sup> (ver Figura 3.15a). Al sintetizar los catalizadores soportados con níquel se modificó el punto isoelectrico (por causa del metal) desplazando el pH a la izquierda considerando como referencia al del  $\text{TiO}_2$ , por lo que para  $\text{Ni/TiO}_2$  (F) y  $\text{Ni/TiO}_2$  (I) el punto isoelectrico fue de 8.2 y 7, respectivamente (Figuras 3.15b y c). Es evidente que hay una diferencia significativa entre los puntos isoelectricos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ni/TiO}_2$  (F), probablemente por la materia orgánica remanente que no se logró eliminar durante la síntesis. En cambio, el catalizador sintetizado por el método de impregnación, presenta una diferencia menor del 9% respecto al del  $\text{TiO}_2$ , probablemente por la presencia de  $\text{Ni/NiO}$  (~ 4%).

Cuando los catalizadores se someten a ozonación durante 15 min todos presentaron una disminución en su punto isoelectrico, desplazándolos hacia la región ácida. Después de la ozonación, el punto isoelectrico del  $\text{TiO}_2$  fue de 4, mientras que los catalizadores de  $\text{Ni/TiO}_2$  reportaron valores de 6.8 y 5.5 para el método fotocatalítico e impregnación, respectivamente. Las variables que afectan de manera directa al punto isoelectrico de un óxido metálico son: el estado de oxidación, la forma cristalográfica, el estado de hidratación y la adsorción de alguna especie orgánica e/o inorgánica<sup>(25)</sup>. Como los catalizadores se pusieron en contacto con el  $\text{O}_3$  en solución acuosa algunas probables explicaciones que ayudan a interpretar el desplazamiento del punto isoelectrico son: (1) el aumento en el grado de hidratación de la muestra, (2) se agregan oxígenos provenientes del ozono en los defectos que tenga la red de  $\text{TiO}_2$  y (3) el cambio en el estado de oxidación del níquel metálico a óxido de níquel.

De acuerdo a las mediciones de potencial  $\zeta$  realizadas por Kataoka S y col.<sup>(26)</sup> el punto isoelectrico fue de 5.5 para  $\text{Ti-OH}$  por la hidroxilación del  $\text{TiO}_2$ , que podría relacionarse con nuestro caso para los catalizadores soportados. Sin embargo, Rosal R. y col.<sup>(27)</sup> reportaron que el catalizador de  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  en contacto con ozono modificó el punto isoelectrico a un valor de 3, debido a el ozono promovió al Mn hacia su estado de oxidación más alto. De igual manera, podría acontecer que el níquel metálico presente en los catalizadores sufrió un proceso de oxidación como resultado de la interacción con el ozono, dando lugar a un corrimiento en el valor de su punto isoelectrico.

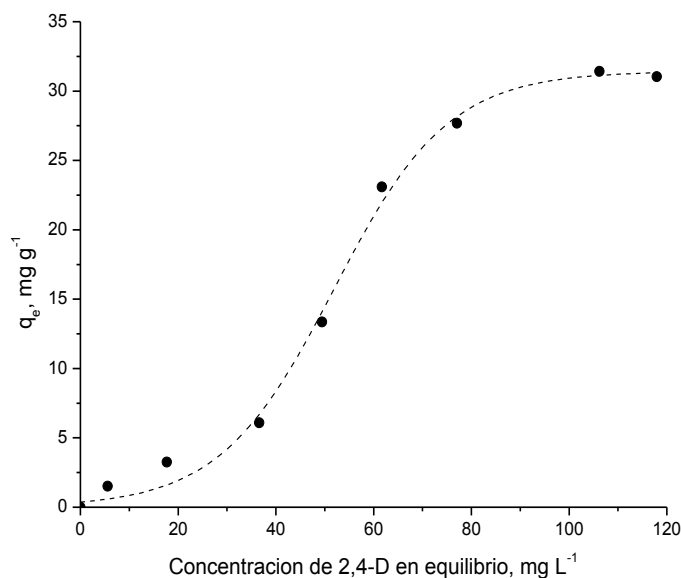


### 3.3.2 Isoterma de adsorción del 2,4-D con $\text{TiO}_2$

Cuando se emplea la ozonación catalítica durante la eliminación de compuestos orgánicos se requiere de una serie de reacciones complejas debido a la combinación de los procesos de: adsorción, ozonación convencional y ozonación con catalizador. Especialmente cuando el mecanismo de reacción es controlado por la adsorción en la superficie. Por tal motivo se realizaron experimentos de adsorción del herbicida sobre el  $\text{TiO}_2$ .

El herbicida 2,4-D es ampliamente utilizado en el mundo ocupando el tercer lugar en norte América, para el control de maleza en cultivos de trigo. Asimismo más de 1500 productos pesticidas y herbicidas contienen al 2,4-D como ingrediente activo<sup>(28)</sup>, el cual se considera como moderadamente tóxico.

La isoterma de adsorción del 2,4-D con  $\text{TiO}_2$  se analizó por medio de dos modelos comúnmente aplicados: Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir tiene como finalidad estimar la capacidad de adsorción del  $\text{TiO}_2$  y el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. El modelo de Freundlich consta de una expresión matemática de tipo exponencial, que depende de la cantidad de soluto adsorbido  $q_e$  y la concentración de equilibrio  $C_e$ . Los datos experimentales obtenidos para la isoterma de adsorción del 2,4-D con  $\text{TiO}_2$  se presentan en la Figura 3.16.



**Figura 3.16** Isoterma de adsorción del 2,4-D en presencia de  $\text{TiO}_2$ .  
Condiciones experimentales: [catalizador] =  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ , [2,4-D] =  $200 - 80 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 3.1



Como se puede observar la isoterma corresponde al tipo S de la clasificación de Giles<sup>(29)</sup>. Lo que significa que al aumentar el número de sitios del adsorbente, se incrementa progresivamente el grado de adsorción de nuevas moléculas del adsorbato. Además, se presenta una competencia por los sitios de adsorción entre el disolvente y las moléculas de soluto.

Los parámetros obtenidos al aplicar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a los datos de adsorción se enlistan en la Tabla 3.2 (ver Anexo C, Figuras C.1 y C.2).

**Tabla 3.2** Resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich a la isoterma de adsorción del 2,4-D

<i>Modelo de adsorción</i>	<i>Parámetros</i>		
<i>Langmuir</i>	R <sup>2</sup>	Q <sup>0</sup> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>0</sub> b (L g <sup>-1</sup> )
	0.9353	50.0751	0.7422
<i>Freundlich</i>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>
	0.9547	0.8703	0.1704

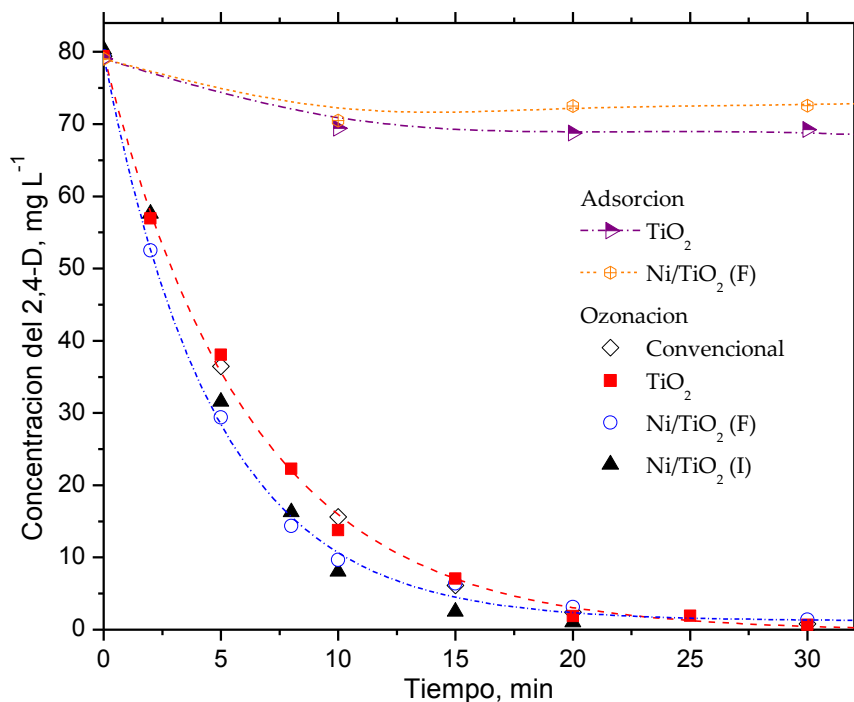
Los resultados de la Tabla 3.2 indican que el modelo de Freundlich se ajustó mejor a los resultados experimentales que el modelo de Langmuir, ya que el valor de R<sup>2</sup> fue de 0.95 además el comportamiento de los datos coincide con el perfil propuesto por Freundlich. Es importante destacar que el valor del parámetro *n* obtenido fue inferior a la unidad lo que indica que el proceso de adsorción no es favorable bajo la condiciones experimentales utilizadas, probablemente por la competencia por los sitios de adsorción con el disolvente (agua).

### 3.3.3 Degradación del 2,4-D e identificación de los subproductos originados durante la ozonación convencional y catalítica en solución acuosa

La descomposición del herbicida se realizó considerando 3 experimentos fundamentales: adsorción dinámica, ozonación convencional y catalítica, los resultados se muestran en la Figura 3.17. Con relación al primer proceso se aprecia que sobre el TiO<sub>2</sub> se adsorbió ligeramente mayor concentración del 2,4-D que con el catalizador que contiene níquel. Sin embargo, éste proceso fue poco significativo para la eliminación del herbicida, ya que sólo se adsorbió el 15% de la concentración inicial del 2,4-D.



En cuanto a la ozonación convencional y catalítica del 2,4-D en presencia del  $\text{TiO}_2$ , se tienen dinámicas de descomposición del herbicida con comportamientos parecidos, no obstante el mecanismo de reacción podría ser diferente. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, la ozonación se desarrolló en un pH ácido (3.1) predominando el mecanismo directo, donde el ozono es el único agente oxidante, mientras que con  $\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se esperaría una combinación de  $\text{O}_3$  y radicales OH formados por la descomposición de ozono promovida por la presencia del óxido. Sin embargo, sólo se logró un 4% de descomposición de ozono con  $\text{TiO}_2$  lo que coincidió con los resultados obtenidos por Lin J. y col.<sup>(30)</sup> (ver Tabla 3.3). Por lo que, el  $\text{TiO}_2$  no fue un catalizador eficiente para favorecer un mecanismo indirecto con ozono, en consecuencia el valor de la velocidad inicial y los perfiles de degradación del 2,4-D con  $\text{O}_3\text{-TiO}_2$  resultaron similares que con ozonación convencional.



**Figura 3.17** Perfiles de concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación para los procesos: adsorción ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ni/TiO}_2$  (F)), ozonación convencional y catalítica ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni/TiO}_2$  (F e I)).  
Condiciones experimentales:  $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{2,4-D}] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.1$



Con las mediciones de ozono disuelto se determinó de manera indirecta el grado de descomposición de ozono por efecto del catalizador. En la Tabla 3.3 se enlistan los diversos procesos empleados, con su respectivo porcentaje de descomposición de ozono y con la velocidad inicial obtenida a partir de los perfiles de concentración del herbicida. Los valores reportados en la tabla anterior permiten evidenciar que la presencia del níquel soportado en el TiO<sub>2</sub> provocó un incremento en el grado de descomposición del ozono del 14% y del 19% para el catalizador sintetizado por el método fotocatalítico y por impregnación, respectivamente. Éste resultado es poco significativo si se compara con el efecto que produce un carbón activado<sup>(31)</sup>.

El incremento en el grado de descomposición de ozono con los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub> (F e I) se reflejó en la eliminación del herbicida ya que logró un 64% de reducción de su concentración inicial durante los primeros 5 min de ozonación. El método de síntesis no influyó en la dinámica de degradación del 2,4-D mostrando perfiles similares de concentración durante el tiempo de ozonación. Por consecuencia, los valores de las velocidades iniciales de los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> no presentan una discrepancia relevante, como se aprecia en la Tabla 3.3.

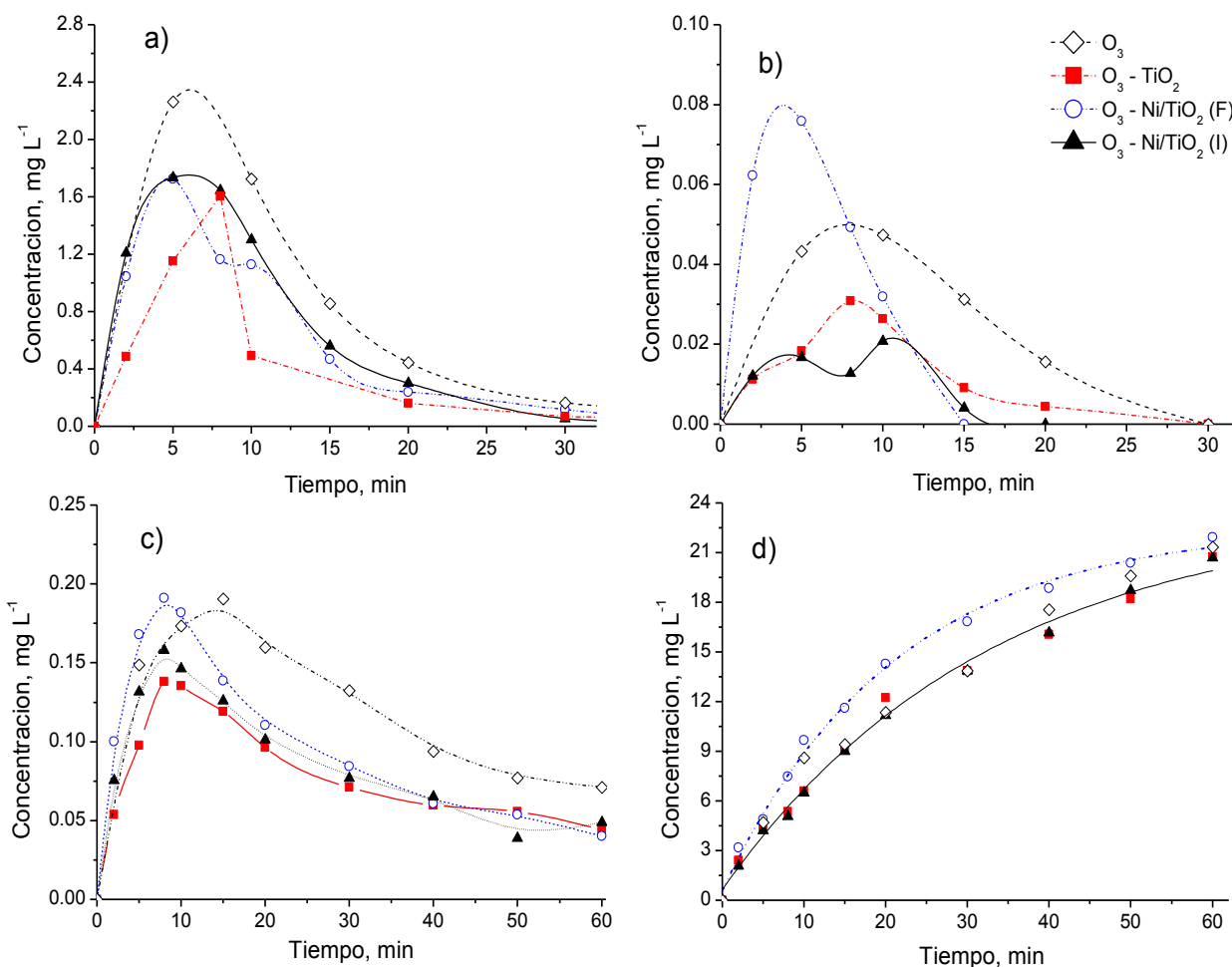
**Tabla 3.3** Grado de descomposición de ozono disuelto y velocidades iniciales en los diferentes procesos con TiO<sub>2</sub>

<i>Proceso</i>	<i>Descomposición de ozono, %</i>	<i>r<sub>0</sub> mol gr<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></i>
O <sub>3</sub>	0	5.8*10 <sup>-4</sup>
O <sub>3</sub> – TiO <sub>2</sub>	4	5.8*10 <sup>-4</sup>
O <sub>3</sub> – Ni/TiO <sub>2</sub> (F)	19	7.55*10 <sup>-4</sup>
O <sub>3</sub> – Ni/TiO <sub>2</sub> (I)	14	7.35*10 <sup>-4</sup>

Los perfiles de concentración de los subproductos y productos identificados durante la ozonación del 2,4-D se muestran en la Figura 3.18. La dinámica de formación y eliminación del 2,4-diclorofenol se presenta en la Figura 3.18a, en donde se observa que durante los primeros 5 min de ozonación se acumula el subproducto aromático, alcanzando concentraciones máximas que van desde 1.8 a 2.4 mg L<sup>-1</sup>, para su posterior eliminación en un tiempo de 30 min.



En la Figura 3.18b se muestran las curvas asociadas a los perfiles de concentración del ácido fumárico con respecto al tiempo. En cada una de ellas, se puede apreciar el valor de la concentración máxima que alcanza el ácido fumárico para los cuatro procesos. El comportamiento que manifiesta los perfiles de concentración del ácido fueron similares a los que se tienen con el 2,4-diclorofenol, las diferencias radican en que el ácido se obtiene a nivel de trazas y el proceso  $O_3$ -Ni/TiO<sub>2</sub> (F) lo eliminó en 15 min de ozonación. Los ácidos fumárico y maléico provienen probablemente del rompimiento de subproductos que contienen anillo aromático (enlace C – C).



**Figura 3.18** Variación de la concentración de: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido fumárico, c) ácido maléico y d) ácido oxálico, en función del tiempo de ozonación para los procesos en ausencia y presencia de catalizador. Condiciones experimentales:  $[O_3] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[2,4\text{-D}] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.1$



El ácido maléico presentó un comportamiento de formación durante 10 min en el caso de los procesos catalíticos, mientras que para el obtenido por ozonación convencional el tiempo fue de 15 min, posteriormente su concentración disminuyó como resultado del proceso de degradación (ver Figura 3.18c). Tanto el ácido fumárico como el maléico originaron la formación del ácido oxálico que mostró un comportamiento de acumulación para todos los sistemas (ver Figura 3.18d), alcanzando una concentración máxima situada alrededor de 21 mg L<sup>-1</sup>. Se puede apreciar, que el incremento en la concentración del ácido oxálico se favoreció en el intervalo de 10 a 50 min durante la ozonación en presencia de Ni/TiO<sub>2</sub> (F), que puede ser atribuido a la descomposición de intermediarios no identificados.

### 3.3.4 Efecto del ozono sobre la composición superficial de los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub>

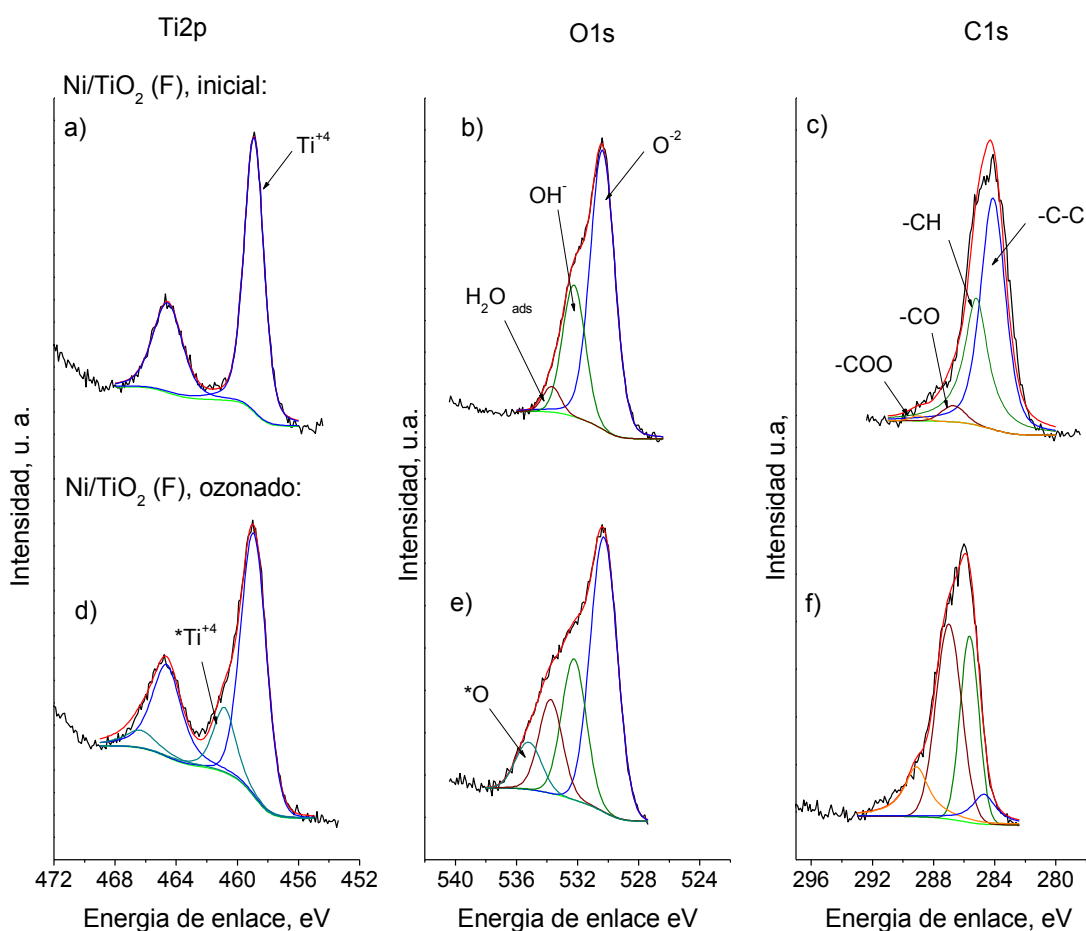
La calidad e intensidad del espectro de alta resolución para el Ni2p fue pobre y en algunos casos no fue posible resolverla (muestras ozonadas). Por esta razón el análisis químico se realizó aumentando la energía de paso, con la finalidad de incrementar la intensidad del espectro para la región de Ni, el cual se encontró principalmente en estado oxidado (NiO) para todas las muestras. Sin embargo, una parte del níquel se identificó en forma metálica como se demostró en los resultados de DRX (Figura 3.10) y XPS (Figura 3.13d) para Ni/TiO<sub>2</sub> (F).

El Ti<sup>+4</sup> contiene un sólo pico cuando el catalizador está fresco (Figura 3.19a), después del proceso de ozonación se tiene un pequeño coejo localizado en la región de alta energía del pico principal Ti<sup>+4</sup> (FWHM 2.0 eV). Probablemente corresponda a una especie modificada del TiO<sub>2</sub> ubicada en 460.8 eV que se representó como \*Ti<sup>+4</sup> (Figura 3.19d), se desconoce la naturaleza química exacta de la especie \*Ti<sup>+4</sup>, aunque se consideró que no es estable y se originó por las condiciones de oxidación de la reacción con ozono. Además, el pico principal Ti<sup>+4</sup> posterior a la ozonación se hizo más ancho, lo que indica que la superficie fue menos homogénea.

Las contribuciones de O<sup>-2</sup> fueron similares antes y después de la reacción con ozono (FWHM 2.0 y 1.9 eV, respectivamente), mismo comportamiento lo reveló la señal de -OH (FWHM 1.8 y 1.9 eV) (Figura 3.19b). La diferencia radica en que: a) la intensidad de la contribución por H<sub>2</sub>O se incrementó y b) una nueva señal representada como \*O ubicada en 534.2 eV provocó el



ensanchamiento del pico global del O1s (Figura 3.19e). La intensidad de la contribución por H<sub>2</sub>O resultó de la hidratación durante la reacción. Mientras que la nueva señal de oxígeno no se relacionó con el níquel, ya que no se ha reportado a 534.2 eV interacciones níquel-oxígeno, además de la baja concentración del metal en el catalizador. Por lo tanto, Ni/TiO<sub>2</sub> (F) se modificó durante la ozonación, por la aparición de \*Ti<sup>+4</sup> y \*O.



**Figura 3.19** Espectros de alta resolución del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (F) antes (a – c) y después de la ozonación (d – f) obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones

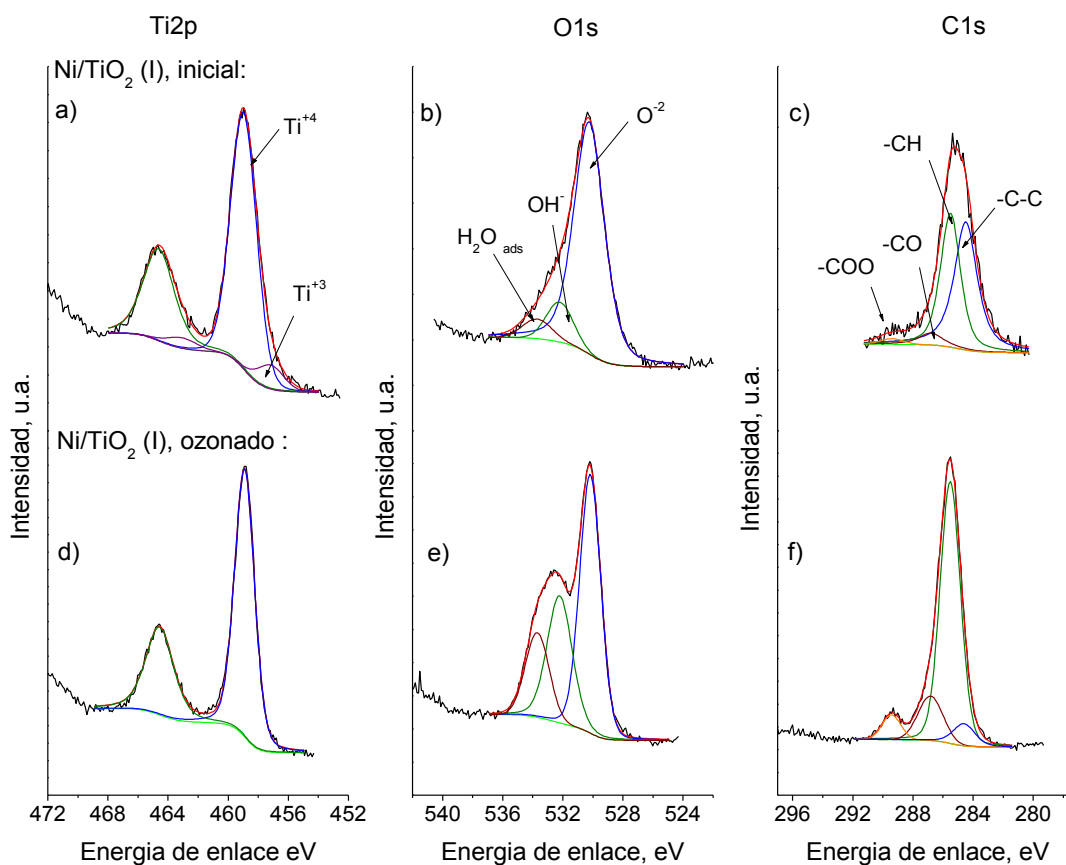
La forma de C1s podría ser asimétrica y tener satélites, sin embargo no se conoce exactamente el tipo de compuestos que puedan estar presentes en la superficie de la muestra, por lo que las posiciones de las contribuciones representaron solo grupos funcionales utilizados como una guía general para destacar los principales cambios químicos que sucedieron en la superficie del catalizador.





La Figura 3.19c muestra el pico de C1s del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (F) donde se tienen 2 señales principales atribuidas a -C-C y -CH (FWHM 1.9 y 1.8 eV, respectivamente). Pero, después de la ozonación la naturaleza química del C1s fue diferente, ya que se presentaron contribuciones mayores de las especies -CO y -COO al compararlo con el catalizador original (Figura 3.19f). La presencia de éstas especies puntualizan un carácter oxidante fuerte de la superficie Ni/TiO<sub>2</sub> (F), lo que puede explicar la aparición de la nueva señal en 534.2 eV de \*O.

En lo que respecta al catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (I) sin tratamiento de O<sub>3</sub> la región Ti2p<sub>3/2</sub> se ajustó con dos contribuciones correspondientes a Ti<sup>+4</sup> y Ti<sup>+3</sup> (Figura 3.20a). Posterior a la ozonación, la superficie de TiO<sub>2</sub> sufrió una re-oxidación y la señal de Ti<sup>+3</sup> desapareció, mientras que la de Ti<sup>+4</sup> hizo más aguda y estrecha. Lo que significa, la presencia mayoritaria de la especie de Ti<sup>+4</sup> (FWHM 1.6 eV) en el catalizador (Figura 3.20d).



**Figura 3.20** Espectros de alta resolución del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (I) antes (a – c) y después de la ozonación (d – f) obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones



El O1s se representó con 3 señales correspondientes a O<sup>2-</sup> del TiO<sub>2</sub>, -OH y H<sub>2</sub>O adsorbida (Figura 3.20b). Después del proceso de ozonación 2 principales diferencias se mostraron: a) la contribución de O<sup>2-</sup> se hizo más estrecha (FWHM 1.7 eV) y b) se incrementó la intensidad de las señales del -OH y H<sub>2</sub>O (Figura 3.20e). La forma de los picos O<sup>2-</sup> y Ti<sup>4+</sup> indicó un aumento en la homogeneidad química de la superficie del óxido de titanio posterior a la ozonación. Además, como la reacción se realizó en solución acuosa, la superficie se rehidrató, por consiguiente se incrementó la intensidad de la señal (H<sub>2</sub>O).

El pico de C1s para Ni/TiO<sub>2</sub> (I) sin ozonar presentó cuatro contribuciones: -C-C y -CH con intensidades parecidas y -CO y -COO de menor altura (Figura 3.20c), la gran mayoría del carbón es adventicio. Cuando el catalizador se sometió al proceso de ozonación, el pico principal del C1s se hizo más estrecho y se ajustó con una señal de -CH (FWHM 1.6 eV), mientras que las demás contribuciones (-C-C, -CO y -COO) disminuyeron (Figura 3.20f). Este tipo de carbón se formó como resultado de las reacciones de ozonación con el herbicida y probablemente cubrió al níquel.

La Tabla 3.4 enlista las concentraciones superficiales determinadas por los resultados de XPS de los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub> (I) y Ni/TiO<sub>2</sub> (F) antes y después del proceso de ozonación del herbicida.

**Tabla 3.4** Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de los catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub> (I) y Ni/TiO<sub>2</sub> (F), antes y después de la ozonación del 2,4-D en solución acuosa

<b>Catalizadores</b>	<b>%Ni [Ni/Ti]</b>	<b>%Ti [Ti/Ti]</b>	<b>%O [O/Ti]</b>	<b>%C [C/Ti]</b>
Ni/TiO <sub>2</sub> (F) inicial	0.2 [0.02]	9.8 [1]	56.2[5.8]	33.9 [3.5]
Ni/TiO <sub>2</sub> (F) con O <sub>3</sub>	0.4 [0.03]	14.6 [1]	60.8 [4.2]	24.2 [1.7]
Ni/TiO <sub>2</sub> (I) Inicial	0.6 [0.04]	17.3 [1]	61.3 [3.5]	20.8 [1.2]
Ni/TiO <sub>2</sub> (I) con O <sub>3</sub>	0 [0]*	12.0 [1]	55.2 [4.6]	32.8 [2.7]

\* Por debajo del límite de detección del instrumento

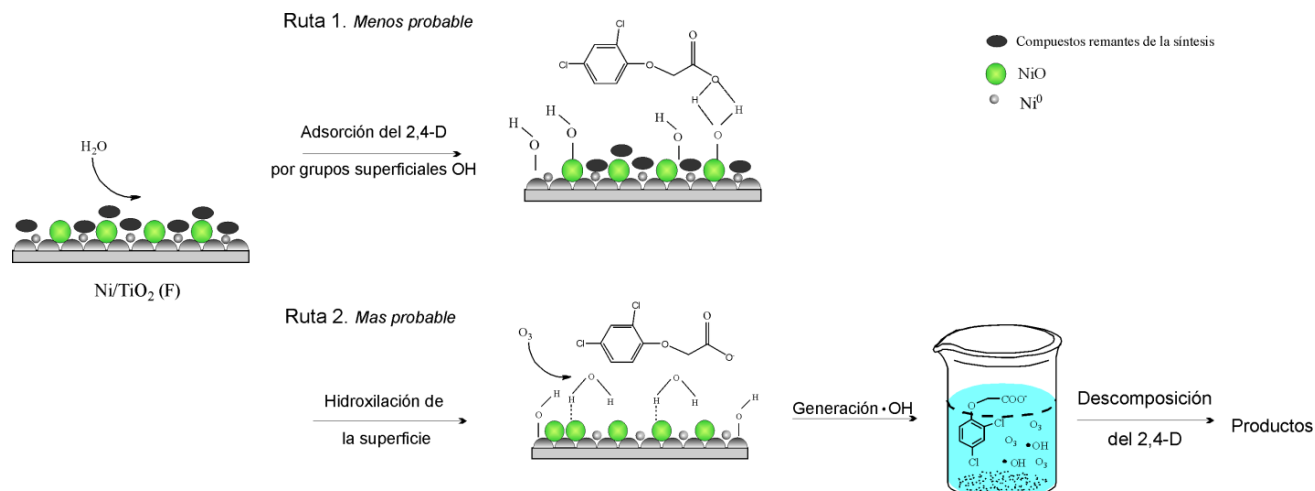


Se puede observar que con Ni/TiO<sub>2</sub> (I) la relación Ni/Ti disminuyó de 0.04 a 0 (no se detectó señal) después del contacto con ozono, mientras que O/Ti y C/Ti aumentó la relación un 31 y 100%, respectivamente. En el caso del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> (F) la relación Ni/Ti se incrementó en un 50% después de la ozonación, mientras que O/Ti y C/Ti disminuyó un 28 y 51%, respectivamente. Estos resultados indicaron que durante la ozonación, la materia orgánica (subproductos) se adsorbió sobre la superficie de Ni/TiO<sub>2</sub> (I), ocultando el níquel. Mientras que para el catalizador sintetizado por el proceso fotocatalítico, se removió el C (materia orgánica remanente de la síntesis) permitiendo al Ni tener contacto con el ozono. Por esta razón, al inicio de la ozonación catalítica (5 min) con Ni/TiO<sub>2</sub> (F) se presentó un ligero aumento en la descomposición del herbicida que no se observó con Ni/TiO<sub>2</sub> (I).

### 3.3.5 Esquemas de reacción propuestos en la ozonación catalítica del 2,4-D en solución acuosa

La descomposición de ozono en presencia del catalizador sólo puede ser explicada por la formación de grupos OH en la superficie del óxido metálico provenientes de la adsorción (disociativa) del H<sub>2</sub>O, que actúan como centros activos para el ozono. Durante la descomposición de ozono, una gran gama de especies se pueden formar entre ellas se encuentran los radicales OH. La cantidad de radicales OH que se generan depende de los enlaces hidroxilo y la interacción (adsorción) del ozono y el catalizador, de acuerdo a lo reportado por Zhao L y col.<sup>(32)</sup>.

Para el caso de Ni/TiO<sub>2</sub> (F) el perfil de eliminación del 2,4-D presentó ligeras diferencia con respecto a la ozonación convencional por el grado de descomposición de ozono, como se discutió en la sección 3.3.3. Por otra parte, la adsorción dinámica del 2,4-D con Ni/TiO<sub>2</sub> (F) fue menor a 10 mg L<sup>-1</sup> (Figura 3.17), por lo que se puede asumir que la ruta 1 de la Figura 3.21 es poco probable que se lleve a cabo en el proceso de ozonación catalítica del 2,4-D. La ruta predominante para la eliminación del herbicida se realiza en la solución y no en la superficie del catalizador, además los agentes oxidantes fueron una mezcla de O<sub>3</sub> y radicales OH (ver Figura 3.21 ruta 2).



**Figura 3.21** Probable esquema de reacción de Ni/TiO<sub>2</sub> (F) y el 2,4-D en el proceso de ozonación catalítica en solución acuosa

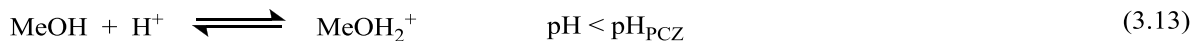
En general, con base a los resultados obtenidos por las diversas técnicas se propone un esquema de descomposición del 2,4-D con ozonación en presencia de los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> (ver Figura 3.22).

Los espectros de XPS mostraron que el catalizador de Ni/TiO<sub>2</sub> (F) contiene especies químicas que provienen de los residuos de la síntesis, por lo que al contacto con ozono se eliminó la materia orgánica, dejando expuestas las fases activas de Ni<sup>0</sup> y NiO. Dicho comportamiento no lo presentó Ni/TiO<sub>2</sub> (I) debido a que se sometió a tratamientos térmicos, además la exposición del catalizador al aire posiblemente modificó la fase activa formando una coraza de NiO que encapsuló el Ni<sup>0</sup> (NiO-Ni<sup>0</sup>). Desafortunadamente no se evidenció el resultado con las técnicas empleadas en el presente trabajo.

Sin embargo, independientemente de la forma en que se encontró el Ni/NiO en los catalizadores, ambos presentaron las mismas etapas durante la eliminación del 2,4-D, las cuales fueron: (1) la hidroxilación en la superficie y (2) la oxidación del níquel metálico. Cuando el óxido metálico entró en contacto con la solución acuosa, las moléculas de agua se adsorbieron sobre la superficie efectuando su disociación en OH<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>. Posteriormente, la formación de grupos hidroxilo se



realizó tanto con los cationes de la superficie como con los aniones de oxígeno. A lo largo de la ozonación, los grupos hidroxilo estaban protonados (ver ecuación 3.13) porque una de las condiciones experimentales que no se varió fue que el  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ .



Zhao L. y col.<sup>(32)</sup> demostraron que el ozono interaccionó con la superficie  $\text{Me}-\text{OH}_2^+$  por medio de dos fuerzas básicas de atracción: electrostáticas y de puente de hidrógeno, formando diversas especies de radicales entre los cuales destacaron los radicales OH. Al entrar en contacto el ozono con el  $\text{Ni}^0$  y  $\text{NiO}-\text{Ni}^0$  que se encontraron en los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  se oxidaron, lo que provocó que la fase predominante fuera  $\text{NiO}$ . El  $\text{NiO}$  fue capaz de formar de radicales OH provenientes de la descomposición de ozono como lo reportaron Zhang X. y col.<sup>(33)</sup>.

Por otra parte, el grupo carboxílico de la estructura molecular del 2,4-D puede formar especies coordinadas con  $\text{Ni}^{(34)}$ . Sin embargo, la generación de complejos metal-compuesto orgánico depende en gran medida del acomodo geométrico y de que el níquel esté libre de materia orgánica. Por las técnicas empleadas no se logró evidenciar la formación del complejo con el compuesto inicial, ya que la dinámica de eliminación con ozono fue rápida. Por lo que, se consideró poco probable que la combinación de complejos metal-compuesto orgánico, esté implicada en la eliminación del herbicida por el proceso de ozonación catalítica bajo las condiciones experimentales del presente trabajo.

Es probable que los subproductos mayoritarios de la ozonación se quimisorban fuertemente sobre la superficie de los catalizadores, tal y como se mostró con los resultados de XPS, con lo cual se reduce su actividad con varios ciclos de operación.



# CATALIZADORES

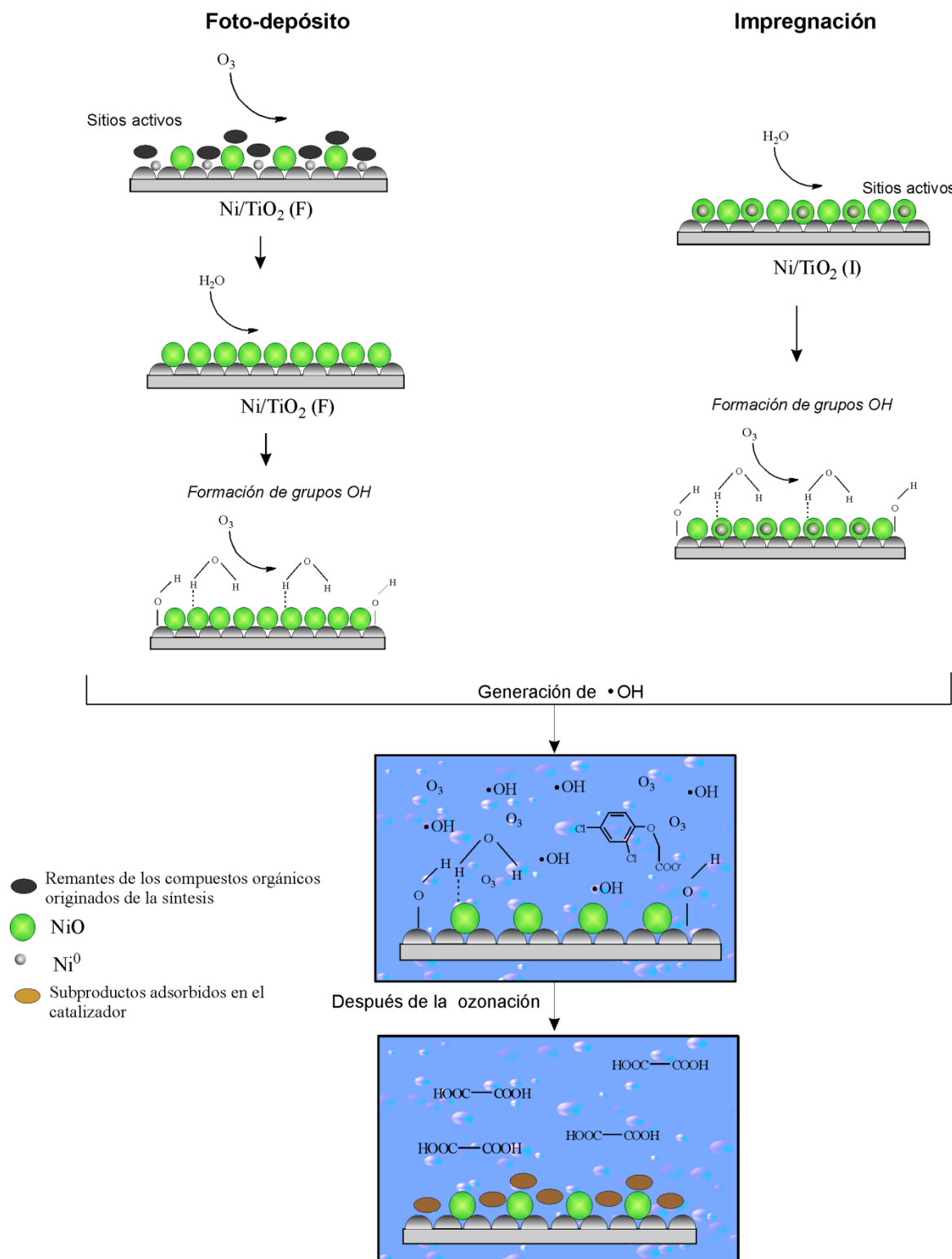


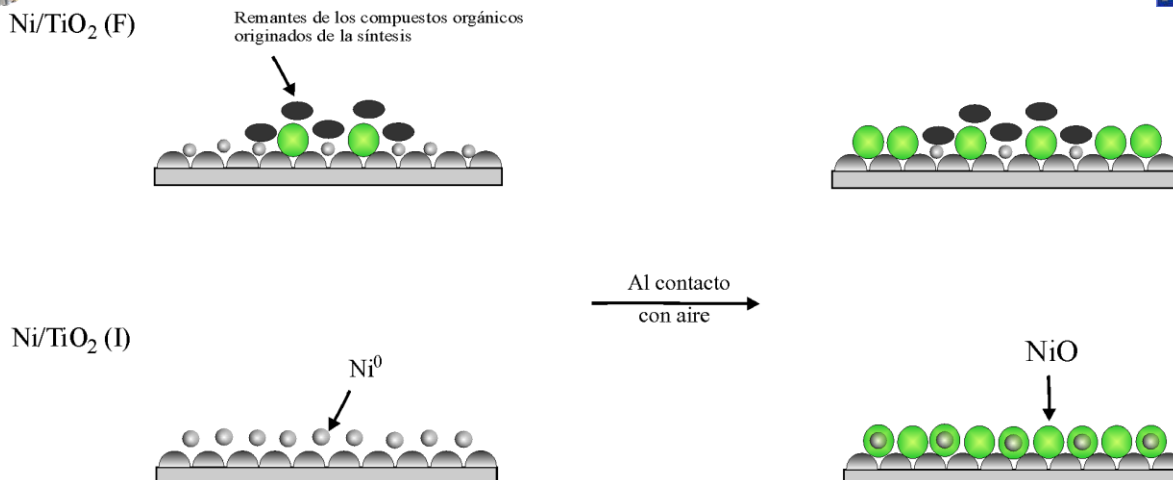
Figura 3.22 Esquema de reacción propuesto para la eliminación del herbicida por medio del proceso de ozonación catalítica en presencia de Ni/TiO<sub>2</sub>



### 3.4 Conclusiones

Las conclusiones obtenidas del presente capítulo fueron:

- La descomposición fotoquímica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  mostró una cinética de primer orden con respecto a su concentración, el valor de la constante cinética fue de  $k=0.05 \text{ hr}^{-1}$ . La presencia de acetona como sensibilizador logró reducir los tiempos de irradiación, además de incrementar el valor de la constante cinética 6 veces ( $k= 0.3 \text{ hr}^{-1}$ ) obteniendo un 80% de reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , cuando se utilizó una lámpara de 254 nm.
- A una longitud de onda de 254 nm se encontró que el mejor sensibilizador fue la acetona, para la descomposición fotoquímica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  mientras que a 365 nm fue la benzofenona. Los resultados del estudio cinético de la reacción fotoquímica del precursor a 365 nm mostró una constante de  $k= 0.17 \text{ hr}^{-1}$  con benzofenona y en presencia de acetona de  $k= 0.03 \text{ hr}^{-1}$ .
- Para la fotoquímica del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  se estudiaron las variables: longitud de onda de la lámpara, concentración del precursor, la presencia de sensibilizador y del soporte, donde la presencia del  $\text{TiO}_2$  fue la que más influyó en la reducción del níquel, debido a sus características de semiconductor.
- Los resultados de XPS, DRX y TEM mostraron que el método de reducción fotocatalítico forma partículas de níquel metálico con un tamaño alrededor de 7 a 15 nm, presentando agregados en algunos sitios del  $\text{TiO}_2$ . Además, se identificó materia orgánica remanente del precursor debido a que la foto-reducción no fue completa.
- Las partículas de níquel metálico originadas con ambos métodos de síntesis se oxidaron fácilmente al contacto con el aire, no obstante la materia orgánica en el catalizador  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  (F) cubrió algunas de ellas, por esta razón se detectaron por XPS y DRX. Mientras, que las obtenidas por impregnación posiblemente formaron una coraza de  $\text{NiO}$ , ya que por los tratamientos térmicos estuvieron más expuestas las partículas de  $\text{Ni}^0$ .



- De acuerdo a los valores de las velocidades iniciales para la eliminación del herbicida los catalizadores presentaron el siguiente orden  $O_3\text{-Ni/TiO}_2\text{ (F)} \approx O_3\text{-Ni/TiO}_2\text{ (I)} > O_3\text{-TiO}_2 \approx O_3$ . Lo que indicó que la fase activa de níquel ya sea como metal u óxido fue favorable para la ozonación catalítica.
- La ozonación catalítica con Ni/TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo por medio de una combinación de los mecanismos directo e indirecto. Las diferencias en los perfiles de degradación se relacionaron con el grado de descomposición de ozono y la accesibilidad para interactuar con el níquel.
- Los resultados de XPS evidenciaron cambios en el estado de oxidación de Ni<sup>0</sup> a Ni<sup>+2</sup> por el proceso de ozonación con el catalizador de Ni/TiO<sub>2</sub> (F) durante la eliminación del 2,4-D en solución acuosa.
- La técnica de XPS mostró cambios en las regiones de Ti2p, O1s y C1s después de la ozonación con Ni/TiO<sub>2</sub> (F) por la presencia de dos nuevas especies (\*O, \*Ti<sup>+4</sup>). El efecto de las nuevas especies podrían afectar la actividad del catalizador para la eliminación del herbicida con ciclos consecutivos.





### 3.1 Referencias

---

1. Giuffrida S., Condorelli F.F., Costanza L.L., Ventimiglia G. Nickel nanostructured materials from liquid phase photodeposition. *J. Nanoparticles Res.* 19 (2007) 611-619
2. Chow Y.L., Buono – Core G.E., Lee. C.W.B, Scaiano J.C. Sensitized photoreduction of bis(acetylacetonate) nickel II by triplet state aromatic ketones. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7620 – 7627
3. Sato T., Onaka H., Yonezawa Y. Sensitized photoreduction of silver ions in the presence of acetophenone. *J. Photoch. Photobio. A.* 127 (1999) 83 – 87
4. Yonezawa Y., Sato T., Kuroda S. Photochemical formation of colloidal silver: peptizing action of acetone ketyl radical. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (12) (1991) 1905 – 1910
5. Sato T., Ito T. Iwabuchi H., Yonezawa Y. Photochemical deposition of noble metal ultrafine particles onto liposomes. *J. Mater. Chem.* 7(9) (1997) 1837 – 1840
6. Kozlova E.A., Vorontsov A.V. Influence of mesoporous and platinum modified titanium dioxide preparation methods on photocatalytic activity in liquid and gas phase. *Appl. Catal. B. Environ.* 77 (2007) 35 – 45
7. Lopez M. M., Aguado J., Van G.R., Marugán J. Simultaneous photocatalytic reduction of silver and oxidation of cyanide form dicyanoargentate solutions and spent plating baths. *Appl. Catal. B. Environ.* 86 (2008) 53 – 62
8. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B. Environ.* 49 (2004) 1 – 14
9. Avramescu S.M., Bradu C., Udrea I., Mihalache N., Rurta F. Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal. Comm.* 9 (2008) 2386 – 2391
10. Kruse N., Chenakin S. XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects. *Appl. Catal. A. General* 391 (2011) 367–376
11. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *M. NanoLett.* 3 (2003) 929 – 933
12. Suzuki S., Watanabe Y., Ogino T., Heun S., Gregoratti L., Barinov A., Kaulich B., Kiskinova M., Zhu W., Bower C., Zhou O. Electronic structure of carbon nanotubes studied by photoelectron spectromicroscopy. *Phys. Rev. B* 66 (2002) 035414 – 035418
13. Ago H., Kugler T., Cacialli F., Salaneck W. R., Shaffer M. S. P., Windle A. H., Friend R. H. Work Functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8116 – 8121



14. Preda I., Soriano L., Alvarez L., Mendez J., Yubero F., Gutierrez A., Sanz J.M. Study of the morphology of NiO nanostructures grown on highly ordered pyrolytic graphite, by the Tougaard method and atomic force microscopy: a comparative study. *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 869 – 873
15. Soriano L., Preda I., Gutiérrez A., Palacín S., Abbate M., Vollmer A. Surface effects in the Ni 2p x-ray photoemission spectra of NiO. *Phys. Rev. B* 75 (2007) 233417
16. Gonzalez-Elipse A. R., Holgado J. P., Alvarez R., Munuera G. Use of factor analysis and XPS to study defective nickel oxide. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3080 – 3086
17. Yao J., Shao J., He H., Fan Z. Optical and electrical properties of TiO<sub>x</sub> thin films deposited by electron beam evaporation. *Vacuum* 81 (2007) 1023 – 1028
18. Larichev Y.V., Netskina O.V., Komova O.V., Simagina V.I. Comparative XPS study of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> as catalysts for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energ.* 35 (2010) 6501 – 6507
19. McCafferty E., Wightman J.P. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. *Appl. Surf. Sci.* 143 (1999) 92–100
20. Veith G. M., Lupini A. R., Dudney N. J. Role of pH in the formation of structurally stable and catalytically active TiO<sub>2</sub>-supported gold catalysts. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 269–280
21. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour. *J. Electron Spectros.* 175 (2009) 55–65
22. Ji. J. Z., Chang J.L., Yue P.Z. Control of the metal–support interface of NiO-loaded photocatalysts via cold plasma treatment. *Langmuir* 22 (2006) 2334 – 2339
23. Fierro J.L.G. Metal oxides. Chemistry and Applications. Ed. Taylor & Francis (2006) 1 – 7
24. Suttiponparnit K., Jiang J., Sahu M., Suvachittanont S., Charinpanitkul T., Biswas P. Role of surface area , primary particle size and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle. Dispersion properties. *Nanoscale. Res. Lett.* 6 (2011) 1 – 8
25. Stumm W. Chemistry of the solid – water interface. J. Wiley (1992) 43 – 56
26. Kataoka S, Gurau M.C., Albertorio F., Holden M.A., Lim S., Yang R. D., Cremer P. S. Investigation of water structure at the TiO<sub>2</sub>/aqueous interface. *Langmuir* 20 (2004) 1662 – 1666
27. Rosal R., Gonzalo M. S., Rodríguez A., García – Calvo E. Catalytic ozonation of febrofibracido over alumina – supported manganese oxide. *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 271 – 278
28. Hameed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 121 – 126
29. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* (1960) 3973 – 3993



30. Zhao L., Ma J., Sun Z., Liu H. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb. *Appl. Cat. B. Environ.* 89 (2009) 326 – 334
31. Álvarez P.M., García A.J.F., Beltrán F.J., Giráldez I., Jaramillo J., Gómez S.V. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon* 44 (2006) 3102 – 3112
32. Zhao L., Sun Z., Ma J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation an surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4157 – 4163
33. Zhang X., Li X., Qin W. Investigation of the catalytic activity for ozonation on the surface of NiO nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 479 (2009) 310 – 315
34. Ptaszynsky B., Zwolinska A. Ni(II) and Co(II) complexes with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-(2,4-dichlorophenoxy)-propionic acid. *J. Thermal. Anal. Calor.* 74 (2003) 237 – 250



# CAPITULO 4

## “Catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”



# CAPITULO 4

## Síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la eliminación del 2,4-D por medio de ozono

En el presente capítulo se muestran los resultados de la síntesis de los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de foto-depósito sensibilizado y por impregnación, además de su caracterización por medio de DRX, TEM-EDS y XPS. También se discuten los resultados de evaluación, haciendo un especial énfasis en la utilidad que mostró la técnica de XPS, para entender los fenómenos superficiales que se llevaron a cabo antes y después del proceso de ozonación catalítica del herbicida.

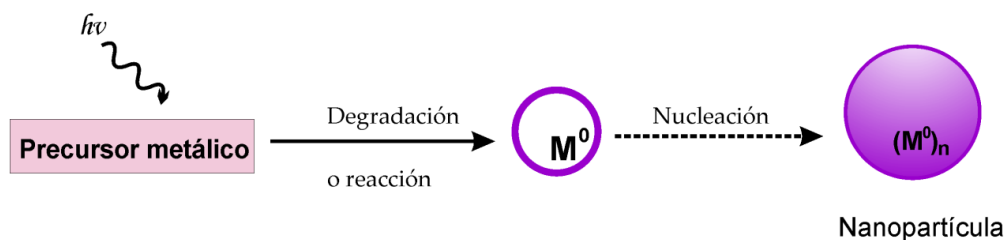
### 4.1 Síntesis de los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de foto-depósito en presencia de sensibilizadores en fase líquida

Como se demostró en el capítulo 3 (sección 3.1) la irradiación directa del Ni(acac)<sub>2</sub> en solución alcohólica con lámparas de longitud de onda mayores a 254 nm resultó ser lenta. Sin embargo, la foto-reducción a Ni metálico se realizó en presencia de acetona, que actuó como sensibilizador absorbiendo luz incidente para conducir a la reducción del Ni(acac)<sub>2</sub><sup>(1)</sup>. La acetona es un interesante sensibilizador (triplete) debido a su volatilidad, característica que la hace adecuada para varias aplicaciones por ejemplo en foto-CVD<sup>(2)</sup>. Mientras, que la benzofenona como sensibilizador empleando lámparas con longitud de onda al UV cercano ( $\lambda = 355\text{--}365\text{ nm}$ ) se logró la formación de nanopartículas de Ag y Au<sup>(3,4)</sup>.

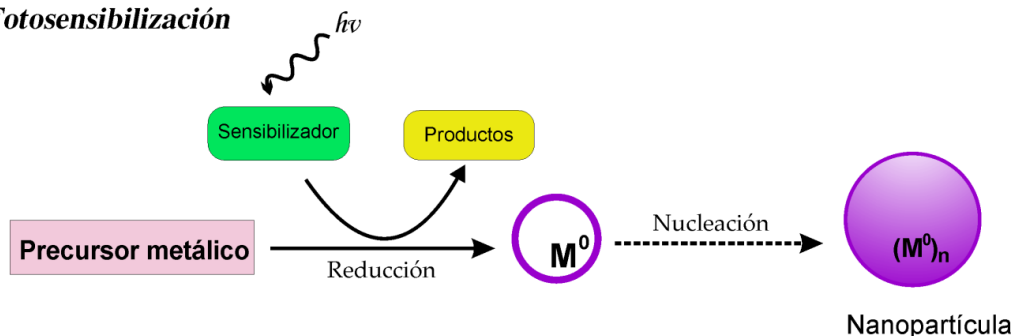
Una de las ventajas de emplear el método foto-sensibilizador es la rápida y eficiente formación de nanopartículas de metal. Además de la flexibilidad para seleccionar la longitud de onda de excitación (lámpara) de acuerdo al sensibilizador que se empleará, sin importar el precursor metálico (ver Figura 4.1).



### 1. Fotólisis directa

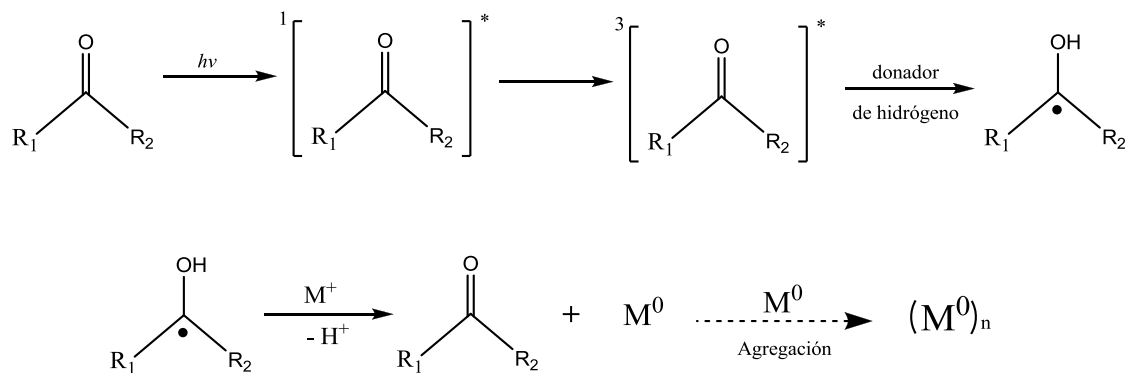


### 2. Fotosensibilización



**Figura 4.1** Esquema de las rutas de síntesis fotoquímica empleadas<sup>(5)</sup>

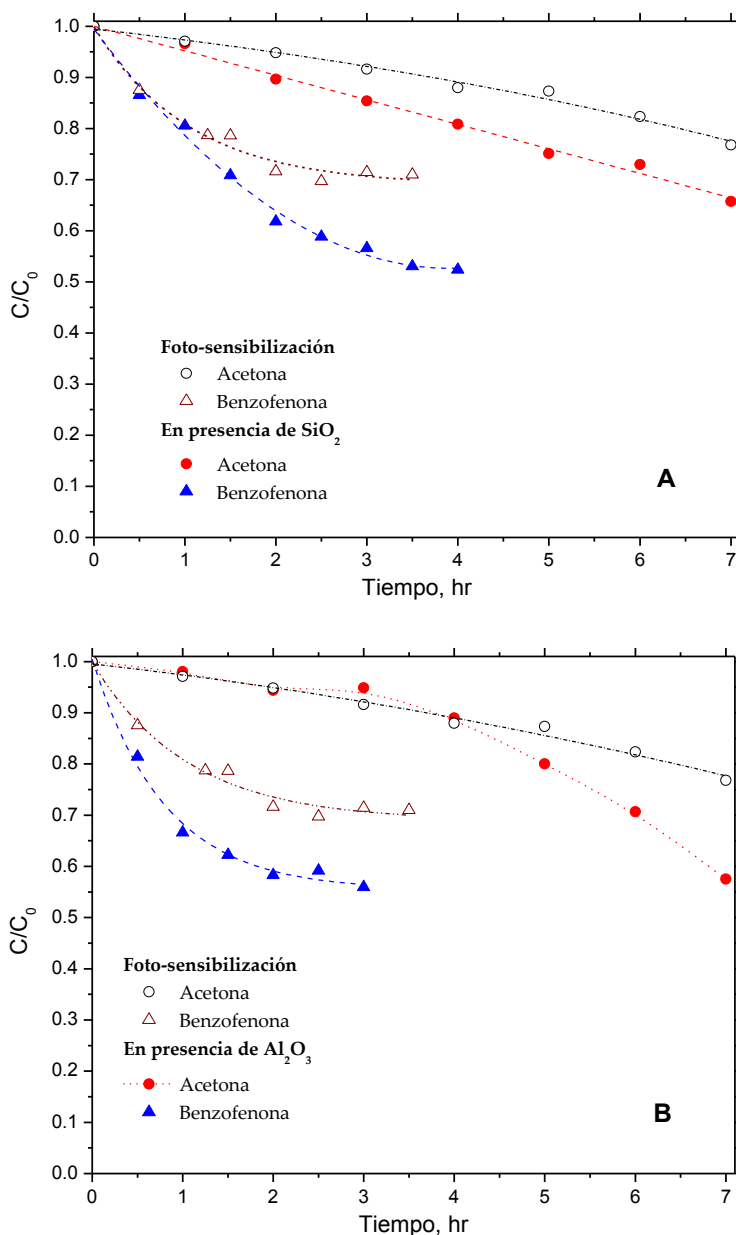
Para la síntesis de los catalizadores  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la presencia de sensibilizadores es esencial para la foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , ya que los soportes no contribuyen en la reacción fotoquímica del precursor, por lo que el método se le llamó “*foto-depósito sensibilizado*”. De acuerdo a Sakamoto M. y col.<sup>(5)</sup> el mecanismo de foto-sensibilización se inicia con la abstracción de un átomo de hidrógeno desde un donador, la pareja más común en el sistema sensibilizador/disolvente son los derivados de cetonas/ $\alpha$ -alcohol (ver Figura 4.2). El  $\alpha$ -alcohol funciona como disolvente, donador de hidrógeno y precursor de radicales oxidativos.



**Figura 4.2** Mecanismo de sensibilización del sistema cetona/donador de hidrógeno  
1:  $R_1, R_2 = \text{CH}_3$ ; 2:  $R_1, R_2 = \text{Ph}$



Durante la irradiación con luz, las cetonas son excitadas a un estado singulete y posteriormente decaen a un estado triplete. Los derivados de cetonas en el estado triplete excitado abstraen hidrógeno desde un donador para generar el radical cetil y radicales derivados del alcohol. Estos radicales reducen a la fuente metálica para generar nanopartículas. La Figura 4.3 muestra los resultados obtenidos para la síntesis de los catalizadores con  $\text{SiO}_2$  (A) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) en presencia de los dos sensibilizadores benzofenona y acetona.

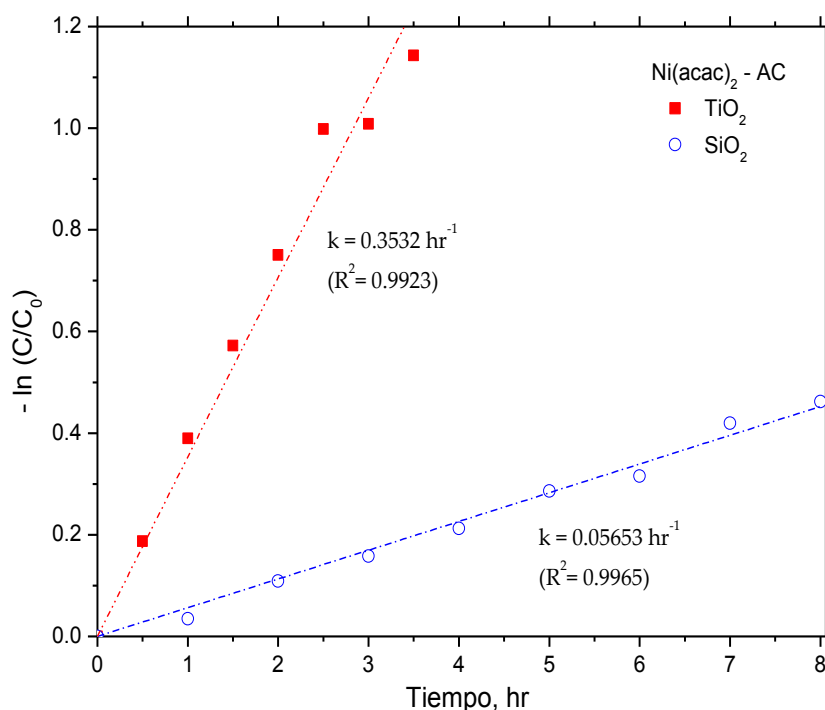


**Figura 4.3** Efecto de los sensibilizadores durante la foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en etanol, en presencia de (A)  $\text{SiO}_2$  y (B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto al tiempo de irradiación. *Condiciones experimentales:*  $[\text{Ni}(\text{acac})_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $[\text{AC}] = 0.2 \text{ M}$ ,  $[\text{BF}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{SiO}_2] = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1.075 \text{ g L}^{-1}$



Se puede observar en la Figura 4.3A, que el proceso de foto-sensibilización con benzofenona logró reducir al níquel en un 30% durante 3 hr, mientras la acetona sólo un 10% en el mismo tiempo. Una de las desventajas del proceso con sensibilizador fue la turbidez en la solución probablemente, por la formación de intermediarios y productos laterales en la reacción con níquel. En la Figura 4.3A se muestran comportamientos semejantes en el perfil del Ni(acac)<sub>2</sub> con y sin SiO<sub>2</sub>, aunque en presencia del soporte se tiene un 40% de aumento en la foto-descomposición del Ni(acac)<sub>2</sub> con benzofenona y del 15% con acetona durante 3 hr. Lo anterior puede ser debido a que la presencia del SiO<sub>2</sub> disminuyó el grado de turbidez porque menos nanopartículas se dispersaron en el medio alcohólico ya que se depositaron directamente en el soporte, provocando un aumento en la foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub>.

Con la finalidad de observar el efecto que produce el soporte en la foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub>, los perfiles de concentración del precursor obtenidos con TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> se ajustaron a una cinética de primer orden, utilizando acetona como sensibilizador (ver Figura 4.4).



**Figura 4.4** Constantes cinéticas obtenidas en la foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub> en etanol, en presencia de acetona como sensibilizador y de los soporte SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. *Condiciones experimentales:* [Ni(acac)<sub>2</sub>] = 10<sup>-3</sup> M, λ = 365 nm, [AC] = 0.2 M, [SiO<sub>2</sub>] = [TiO<sub>2</sub>] = 1.075 g L<sup>-1</sup>





Se aprecia notablemente que la presencia de  $\text{TiO}_2$  incrementó en 6 veces la constante cinética ( $k=0.3532 \text{ hr}^{-1}$ ), al compararse con el  $\text{SiO}_2$ . Esto significa, que el  $\text{TiO}_2$  absorbió fotones lo que le permitió participar directamente en la foto-reducción del níquel, mientras que el  $\text{SiO}_2$  sólo actuó como soporte para las nanopartículas formadas.

La Figura 4.3B presenta los resultados del perfil adimensional del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de los dos sensibilizadores empleados. Como puede constatar, la foto-reducción del níquel no se llevó a cabo de manera completa si no parcial y, el mejor sensibilizador bajo las condiciones experimentales utilizadas fue la benzofenona, porque requirió de un menor tiempo para lograr la fotodescomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , con respecto al de la acetona. Por tal razón, los catalizadores considerados para las etapas de caracterización y evaluación del herbicida fueron los que se prepararon en presencia de benzofenona como sensibilizador.

## 4.2 Caracterización de los catalizadores $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ y $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los catalizadores sujetos a caracterización fueron los sintetizados por la ruta de foto-depósito sensibilizado y por impregnación, las técnicas que se emplearon fueron principalmente XPS, DRX y TEM. Aunque no se realizó un estudio detallado del método de impregnación su caracterización fue vital, para poder entender la influencia del método de síntesis en el proceso de ozonación catalítica.

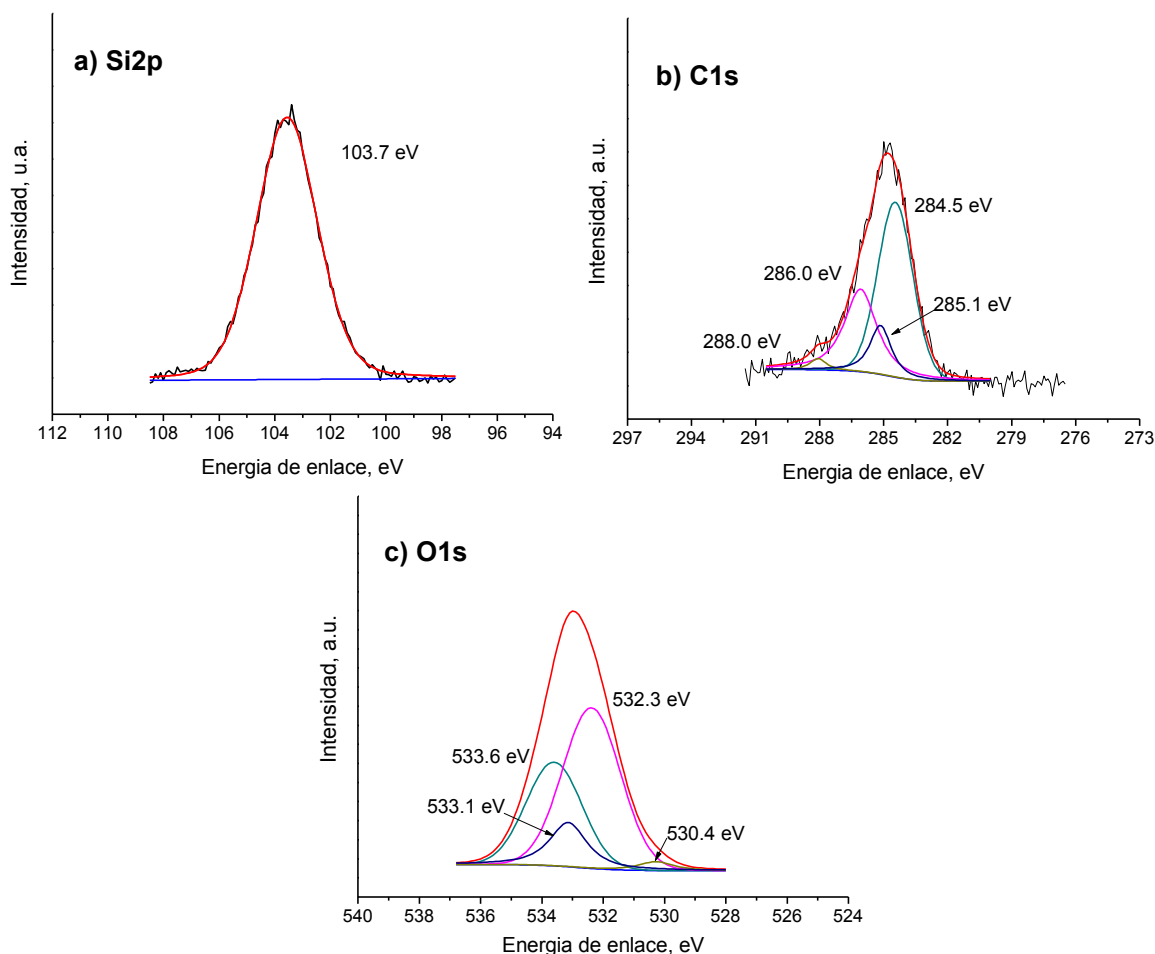
### 4.2.1 Resultados de XPS, EDS y TEM de los catalizadores $\text{Ni}/\text{SiO}_2$

#### Catalizador sintetizado por el método de foto-depósito con sensibilizadores

La naturaleza química del catalizador de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  sintetizado por foto-depósito se estudió por XPS. El espectro general para el sistema  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F) permite, por un lado, constatar la presencia de señales asociadas con el  $\text{Si}2\text{p}$ ,  $\text{C}1\text{s}$  y  $\text{O}1\text{s}$ , que son las especies químicas que constituyen al catalizador mientras que, por el otro, la presencia del pico asociado al  $\text{Ni}2\text{p}$  no se logró evidenciar. Probablemente la causa esté relacionada con una baja concentración del metal, en la superficie (ver Anexo B, Figura B.2a). Las regiones de emisión para cada uno los elementos antes



citados se muestran en la Figura 4.5 que corresponden a los llamados espectros de alta resolución.



**Figura 4.5** Espectro de alta resolución del sistema Ni/SiO<sub>2</sub> (F) correspondientes a las regiones de: a) Si2p, b) C1s y c) O1s obtenido por espectroscopia de fotoelectrones

La región de Si2p se ajustó con un pico (FMHM 2.2 eV) que representa la especie química del SiO<sub>2</sub><sup>(6)</sup> (ver Figura 4.5a), mientras el C1s mostró 4 contribuciones como se aprecia en la Figura 4.5b. Las dos primeras se atribuyeron a las especies de C–C y C–H, en lo que respecta a los ubicados en 286 y 288 eV se asignaron a C–O y C=O<sup>(7-9)</sup>. En la región anterior se tienen diversos ambientes químicos por la síntesis del catalizador, ya que únicamente se empleó la evaporación del solvente a una temperatura aproximada de 100 °C, que no fue capaz de remover completamente los subproductos originados en la reacción. Además, como se demostró en la sección previa, sólo se logró descomponer un 30% de la concentración inicial del Ni(acac)<sub>2</sub>

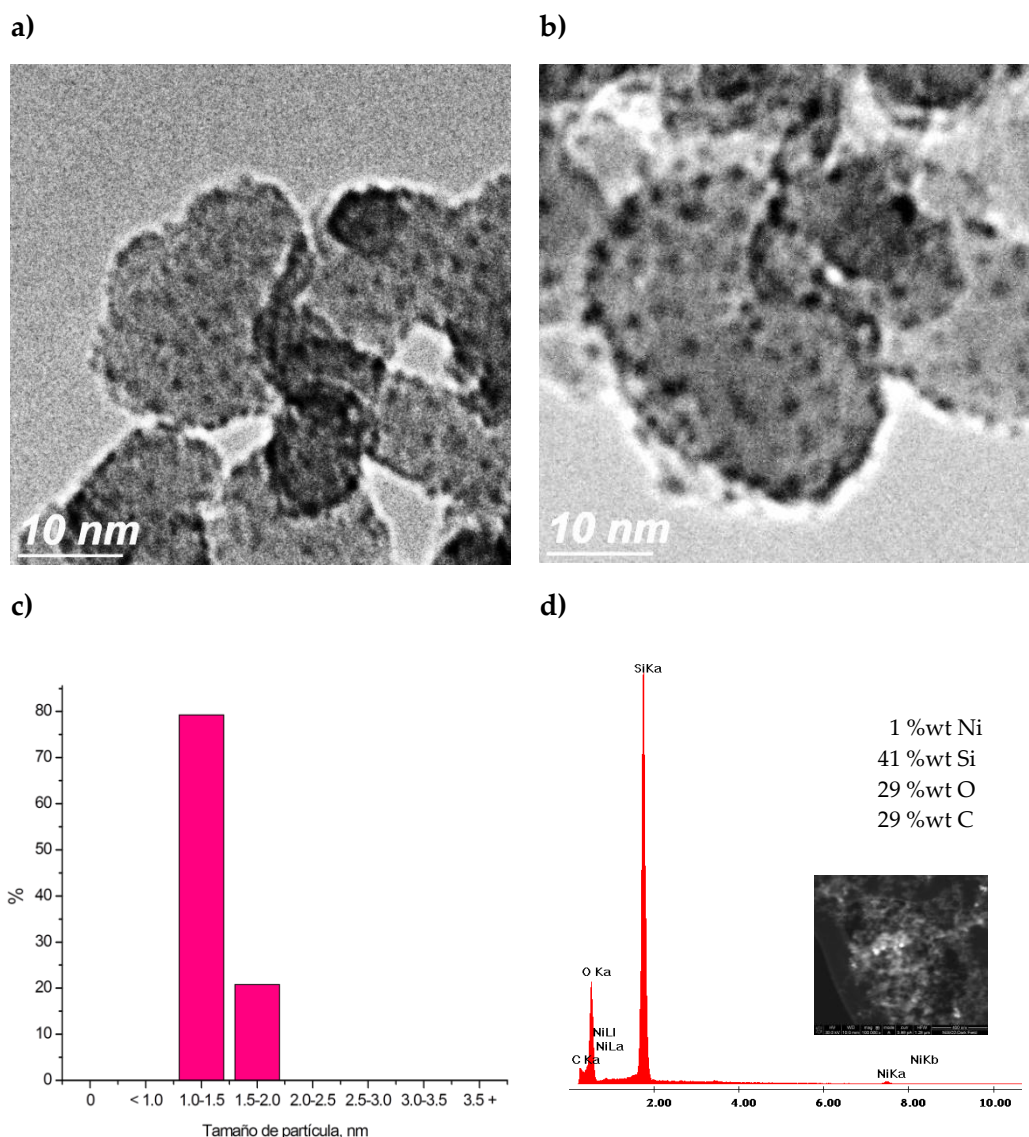


durante la síntesis del catalizador con  $\text{SiO}_2$ . Por lo tanto, la presencia de los señales de  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{O}$  se podrían asociar con el precursor, como lo reportaron Molina R y col.<sup>(10)</sup>.

La Figura 4.5c presenta cuatro señales involucradas en la región de O1s donde la más intensa se ubica en 532.3 eV adjudicada a  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^{(9)}$ , mientras que la de 530.4 eV a  $\text{O}^{2-}$ . Hay evidencia de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida sobre el catalizador por la contribución en 533.1 eV, y finalmente en 533.6 eV se asignó al  $\text{C}-\text{O}$  de los remanentes provenientes de la síntesis del catalizador. En los espectros tanto general como el de alta resolución, no se detectó algún pico atribuido a Ni, probablemente por la baja cantidad en la que se encuentra en el catalizador, por consecuencia de una ineficiente foto-reducción del precursor.

La morfología de las partículas de níquel y su distribución sobre el  $\text{SiO}_2$  se observa en la Figura 4.6 por medio de micrografías a 300 kX de magnificación. Las partículas del  $\text{SiO}_2$  son aquellas que presentan un tamaño mayor a 20 nm y además son amorfas, mientras que las de níquel se representan con puntos negros. En las Figuras 4.6a y b se observan agregados de nanopartículas sobre el soporte, que parecen presentar una geométrica semiesférica con un tamaño que se encuentra en un intervalo de 1–2 nm. Los agregados se generaron probablemente durante la foto-reducción del precursor en el medio alcohólico y la evaporación del solvente también contribuyó en su formación, ya que las partículas que no lograron impregnarse se sedimentaron sobre el soporte. Vale la pena mencionar que las micrografías están fuera de foco de manera intencional, ya que bajo éstas condiciones se alcanzaron a observar las partículas de níquel. Con relación a la distribución del tamaño de partículas de Ni sobre la superficie del  $\text{SiO}_2$  se puede apreciar en el histograma de la Figura 4.6c, que exclusivamente hay partículas de tamaño entre 1 – 1.5 en la mayoría del soporte ya que se tiene una distribución bastante estrecha.

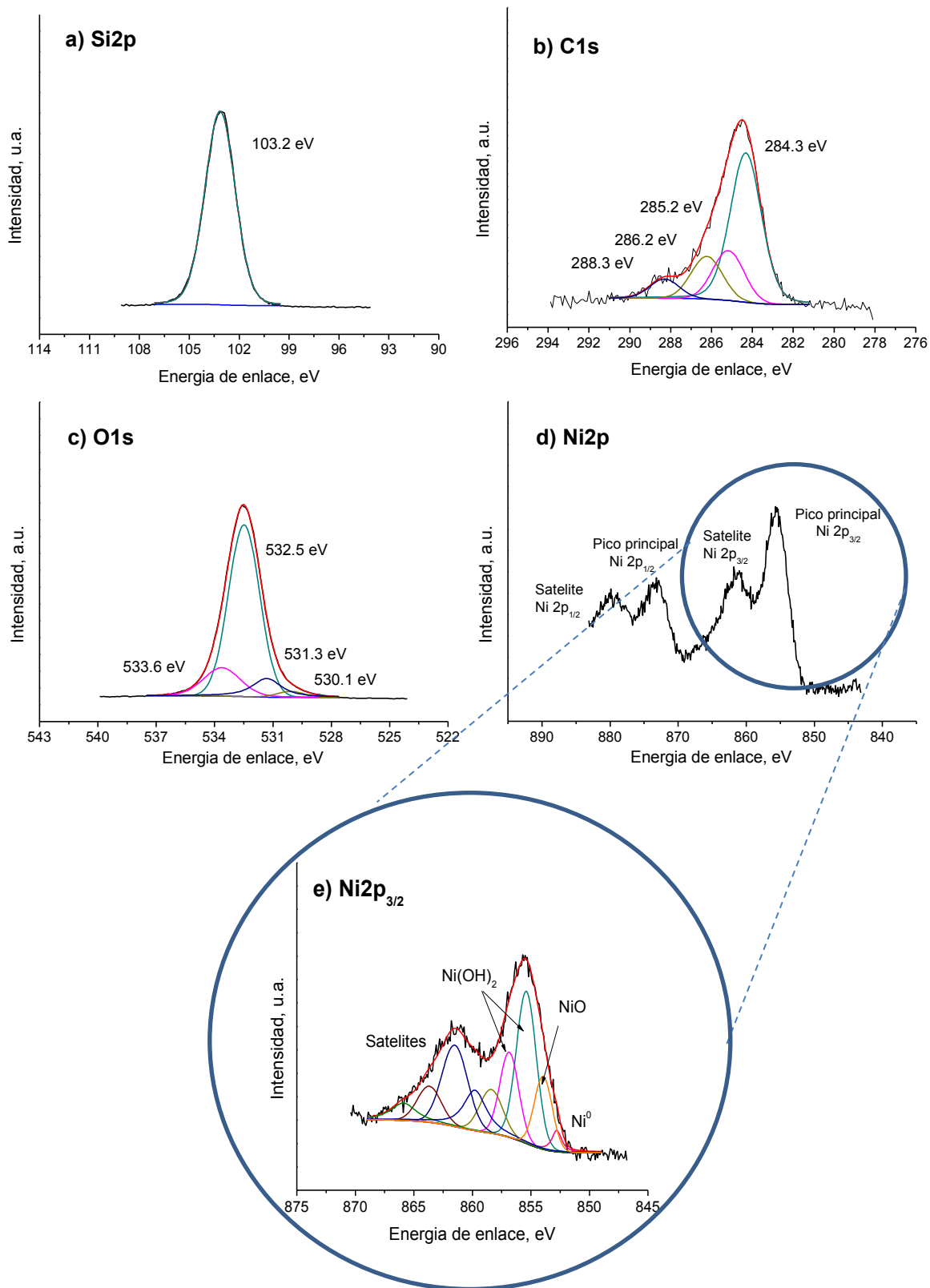
Por la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDS) (ver Figura 4.6d) se evidenció la presencia de níquel en el soporte. La distribución de los elementos en la muestra se determinó por medio de un mapeo, que indicó una menor cantidad de níquel del que se esperaba nominalmente (5 %wt), resultado que fue razonable ya que solo se logró una reducción parcial del precursor (ver Sección 4.1). Por otra parte, la presencia de carbón en el análisis elemental de EDS confirmó los resultados discutidos en XPS.



**Figura 4.6** Micrografías del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (F) a una magnificación de a) y b) 300kX, c) distribución del tamaño de partícula de la micrografía b) y en d) se muestra el espectro obtenido por EDS así como la zona de análisis

### Catalizador sintetizado por impregnación

La caracterización del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (I) se realizó mediante el uso de técnicas de DRX, XPS y TEM. Los difractogramas de rayos X no mostraron señales de níquel para el catalizador sintetizado por foto-depósito como para el de impregnación (ver Anexo B Figura B.5). Sin embargo, por la técnica de XPS se observó el níquel y sus constituyentes principales en el espectro general (ver Anexo B, Figura B.2b). En la Figura 4.7 se presentan los espectros de alta resolución para las regiones asociadas al Si2p, C1s, O1s y Ni2p obtenidos por la técnica de XPS.



**Figura 4.7** Espectro de alta resolución obtenido por XPS del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (I) correspondiente a las regiones de: a) Si2p, b) C1s, c) O1s, d) Ni2p y e) Ni2p<sub>3/2</sub>



La Figura 4.7a presenta la región de Si2p que se ajustó a una sola contribución, indicando que su composición fue el SiO<sub>2</sub>, su pico correspondiente de O1s en 532.5 eV tiene la mayor intensidad (ver Figura 4.7c). La región de C1s mostró una gran diversidad de ambientes químicos como se aprecia en la Figura 4.7b. El 60% se atribuyó a C–C mientras que el resto se asignó entre el C–H, C–O y C=O, ubicados de acuerdo al incremento en la energía de enlace. Los tratamientos térmicos a los que se sometió el catalizador provocaron una oxidación-reducción del precursor no obstante, Ni/SiO<sub>2</sub> (I) mostró residuos de carbón en los espectros de XPS, probablemente se trate de un carbón adventicio o contaminación por el propio instrumento.

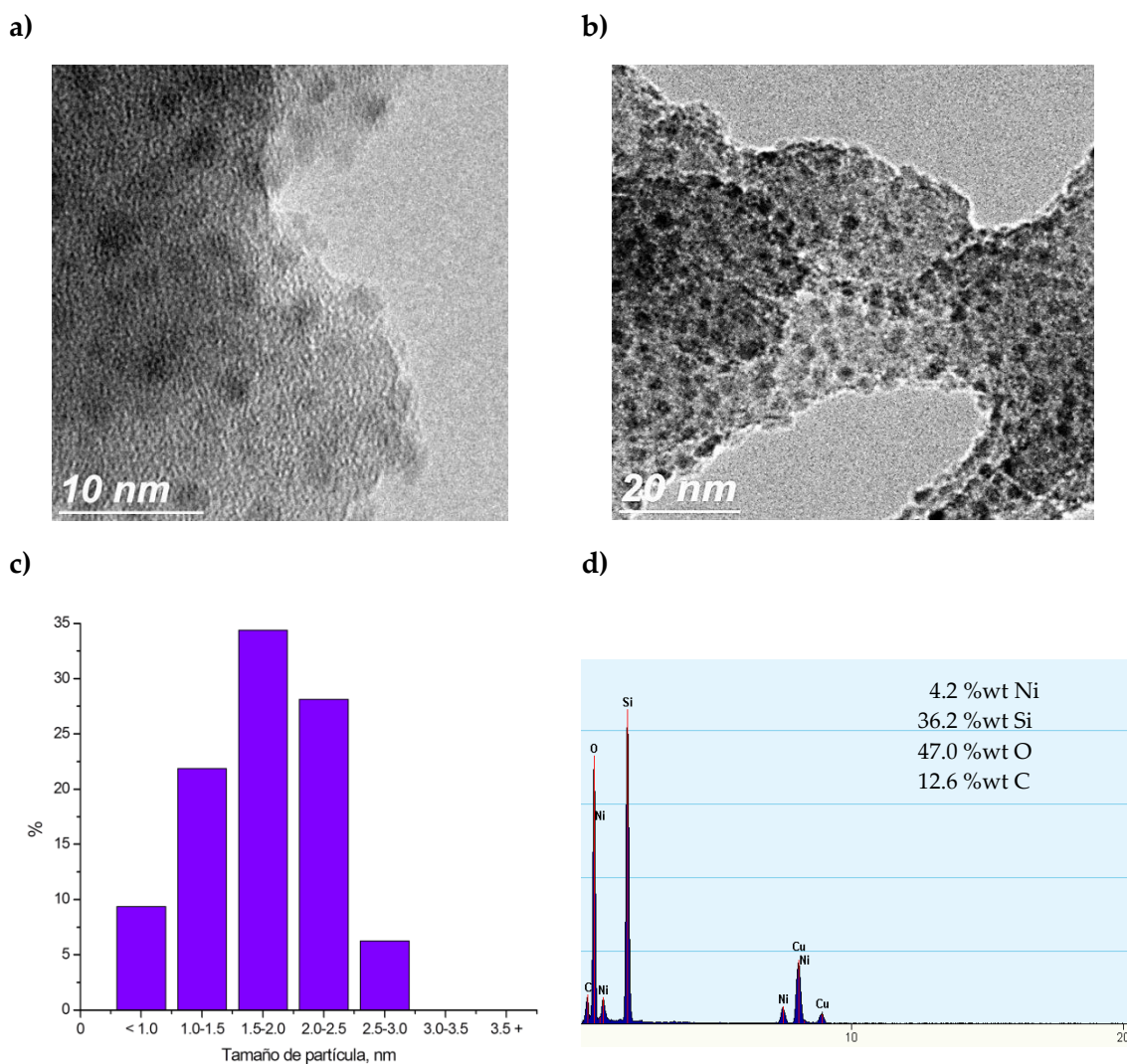
Aparte la señal asociada con el entorno químico Si–O–Si, la Figura 4.7c muestra tres contribuciones adicionales: en 530.1 eV asociada con Ni–O que incluye a todos los átomos de Ni independientemente de su estado de oxidación enlazados a un oxígeno, el pico ubicado en 531.3 eV que se asignó a –OH y en 533.6 eV provocado por agua adsorbida sobre el catalizador. El análisis del níquel se observa en la Figura 4.7d, donde hay un desdoblamiento de dos largo picos (Ni2p<sub>3/2</sub> y Ni2p<sub>1/2</sub>), acompañados de sus respectivos satélites ubicados a energías de enlace mayores que los picos principales. Generalmente, éste tipo de espectros lo presentan los átomos que tienen electrones desapareados, como es el caso del níquel. La distancia de separación del doblete es aproximadamente de 17.8 eV. La parte más enriquecedora es en la zona de Ni2p<sub>3/2</sub> porque es donde se presentan las contribuciones con otros elementos. Por lo que, para cada uno de los catalizadores empleados en el presente trabajo el análisis por deconvolución se realizó en dicha región.

El ajuste de curvas en el espectro de XPS del Ni2p<sub>3/2</sub> evidenció diferentes estados químicos con energías de enlace en 852.8 eV, 854.3 eV, 855.7 eV y 856.9 eV que se asignaron a Ni metálico, NiO y dos contribuciones a Ni(OH)<sub>2</sub>, respectivamente<sup>(12)</sup> (ver Figura 4.7e). A pesar de que una de las etapas durante la síntesis del catalizador es la reducción del metal, únicamente se logró un 4.2% de Ni<sup>0</sup> de la señal global de Ni2p<sub>3/2</sub>, ya que la mayor parte la representó el hidróxido de níquel.

Las micrografías en la Figura 4.8a y b no están bien enfocadas, pero pese a ello, se puede apreciar que se trata de partículas con un tamaño alrededor de 1 a 3 nm con una morfología bien definida



(esférica) sin presentar agregados en el soporte. Además, se tiene una distribución del tamaño de partícula de níquel sobre  $\text{SiO}_2$ , menos estrecha que la obtenida por foto-depósito (ver Figura 4.8c).



**Figura 4.8** Micrografías del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (I) a dos magnificaciones: a) 300 kX y b) 185kX, c) distribución del tamaño de partícula de la micrografía b y en d) se muestra el espectro obtenido por EDS

El análisis de EDS confirmó la presencia del Ni en el catalizador y, adicionalmente, mostró un porcentaje en peso de 4.2 %wt, que fue muy cercano al valor nominal (ver Figura 4.8d). Debido a que no es posible establecer cuanto de éste porcentaje corresponde a los diferentes estados de oxidación del Ni es que, se usó la técnica de XPS. La cual además de confirmar la presencia de los elementos químicos constituyentes del sistema Ni/SiO<sub>2</sub> evidenciados por EDS, nos permitió establecer el número y contenido de las especies químicas asociadas a cada uno de ellos.



La presencia de Cu en el espectro de EDS es por el material de la rejilla que se utilizó para el depósito de la muestra. Las características de textura de los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> sintetizados por ambos métodos se resumen en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Características de textura de los catalizadores de SiO<sub>2</sub> y Ni/ SiO<sub>2</sub>

<i>Catalizadores</i>	<i>Área específica BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</i>
SiO <sub>2</sub>	179	0.0901
Ni/SiO <sub>2</sub> (F)	147	0.0741
Ni/SiO <sub>2</sub> (I)	176	0.0810

El catalizador sintetizado por foto-depósito sensibilizado presentó una reducción considerable en el área específica al compáralo con el SiO<sub>2</sub>, probablemente por las partículas de níquel que se observaron en las micrografías y a los subproductos que se adsorbieron en el catalizador debido a la descomposición parcial del precursor (30%). Mientras que Ni/SiO<sub>2</sub> (I) no mostró una reducción significativa de sus características con respecto al soporte.

#### 4.2.2 Resultados de XPS, EDS y TEM de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### Catalizador sintetizado por foto-depósito

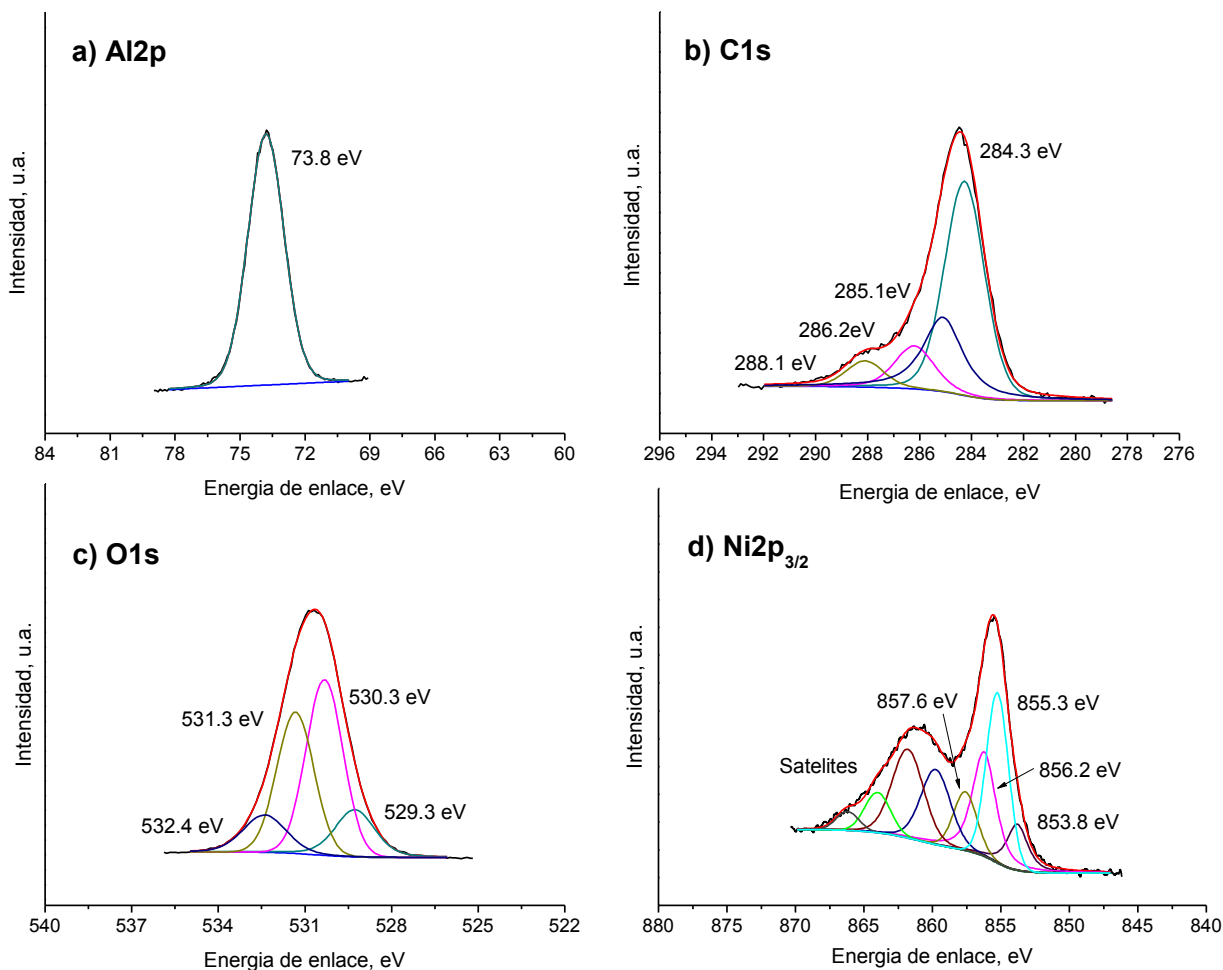
En el Anexo B, Figura B.3a, se presenta el espectro general para el sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F), donde se puede apreciar, las señales correspondientes a Al2p, C1s, O1s y Ni2p. Los espectros de alta resolución asociados a dichas señales se exhiben en la Figura 4.9

Un ambiente químico homogéneo se tienen en la región de Al2p, ya que se ajustó con un pico ubicado en 73.8 eV correspondiente a Al<sup>3+</sup> (ver Figura 4.9a). El espectro del C1s se representó con 4 contribuciones como se puede ver en la Figura 4.9b. El carbón elemental se ubicó en 284.2 ±0.3 eV, el C-H posicionado en 285.2 eV, y los relacionados con C–O y C=O en 286.2 y 288.1 eV, respectivamente. Las señales de mayor energía pertenecen al precursor empleado durante la síntesis de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a que no se logró la reducción total con la irradiación, lo que originó contaminación de carbón en el catalizador.





Las contribuciones de O1s que se localizan en 529.4 y 531.3 eV corresponden a los enlaces Ni-O y Al-O (ver Figura 4.9c). La señal en 530.3 eV ( $-O^2$ ) puede ser provocada por Ni-OH o por los enlaces  $-C-O$  y  $C=O$ , y la última asignación se atribuyó a  $H_2O$  adsorbida (FMHM 1.5 eV) que es una característica común en el soporte.



**Figura 4.9** Espectro de alta resolución del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) correspondiente a las señales: a) Al2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p<sub>3/2</sub> obtenido por espectroscopia con fotoelectrones

En la Figura 4.9d se tiene el espectro de XPS del Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) para la región de Ni2p<sub>3/2</sub> que contiene cuatro señales principales con energía de enlace alrededor de 853.8, 855.4, 856.2 y 857.6 eV indicando la variedad de ambientes químicos en los sitios de Ni sobre el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

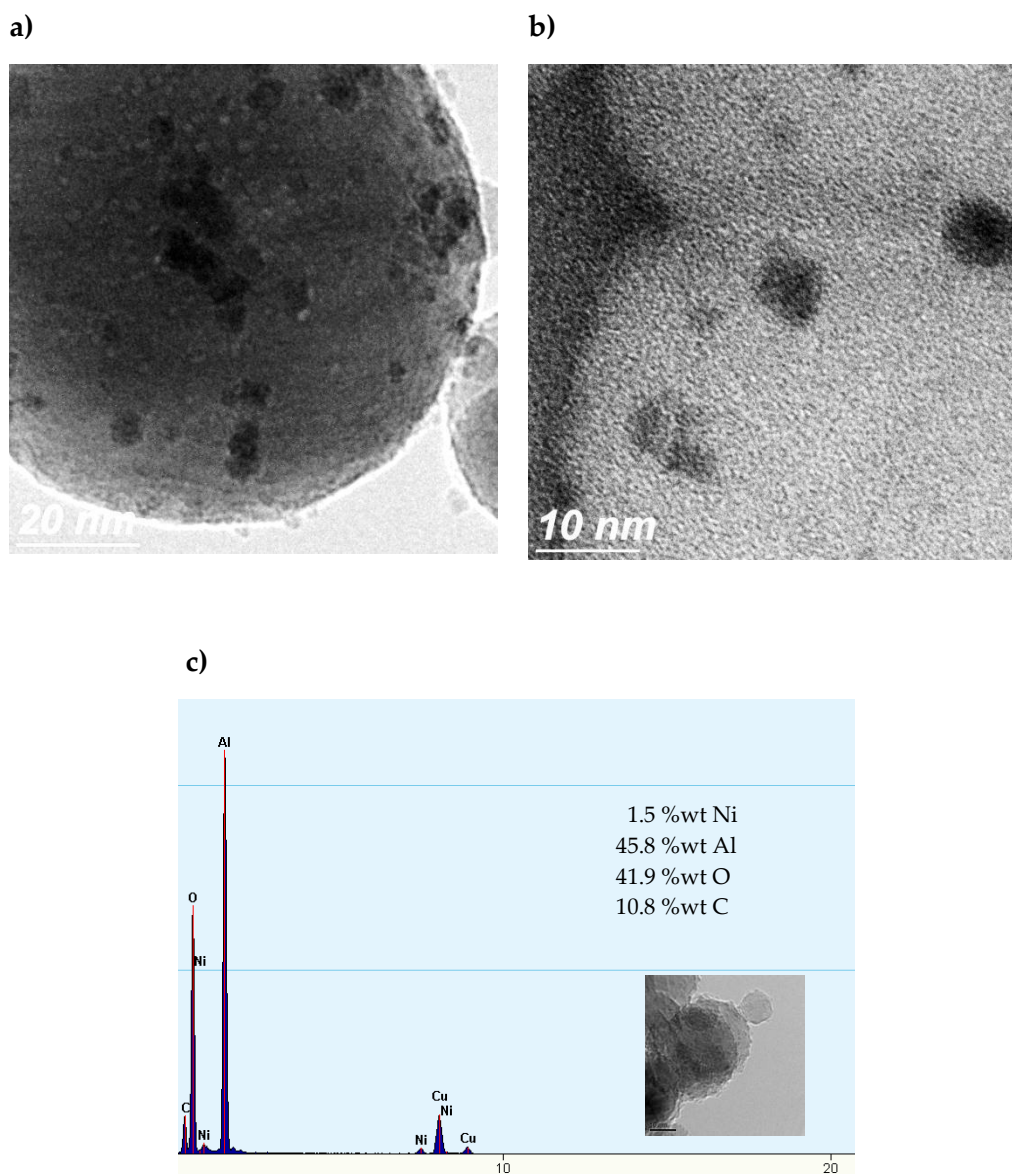


Una de las señales se ubicó en la energía de enlace del NiO (853.8 eV), su contribución con O1s se asignó en  $529.3 \pm 0.2$  eV. Al buscar y comparar las señales de Ni-O identificadas en la región del Ni2p con las reportadas con O1s es posible, confirmar la presencia de especies, aun cuando su concentración es relativamente baja. Al oxígeno de  $530.3 \pm 0.1$  eV se le asoció con el hidróxido ( $855.4 \pm 0.2$  eV) y con el oxi-hidroxido (857.6 eV) de níquel.

A pesar de la fuente de irradiación empleada durante la síntesis del catalizador, el pico en 855.4 eV<sup>(10)</sup> asignado al precursor representó la mayor intensidad en la región de Ni2p<sub>3/2</sub>. Adyacente al pico principal de 2p<sub>2/3</sub> con energía de enlace más alta se tiene la zona de satélites, provocados por diversas aportaciones como el NiO ( $857.6 - 860.6 \pm 0.3$  eV) y Ni(OH)<sub>2</sub> ( $861.5 \pm 0.3$  eV)<sup>(12)</sup>, las dos últimas contribuciones (864 y 866.2 eV) no se asignaron a un tipo de enlace en específico, sin embargo Grosvenor A. y col.<sup>(13)</sup> también las consideró en la deconvolución del NiO.

Después de conocer el ambiente químico de los principales elementos que conformaron el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) se realizó un análisis por TEM, con la finalidad de observar el aspecto, tamaño y distribución de las partículas de níquel en el soporte. Los resultados se presentan en la Figura 4.10. Las micrografías muestran que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una forma esférica con un tamaño mayor a 20 nm, que sirvió de soporte para depositar las nanopartículas de níquel representadas por las zonas más oscuras en la Figura 4.13a. Se puede considerar que la distribución no fue uniforme sobre todo el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además, se tienen agregados de níquel probablemente por el proceso de evaporación incluido en la síntesis. La morfología de las nanopartículas de níquel tiende a ser semi-esférica y el intervalo en el que se encuentra el tamaño de partícula es de 2 a 10 nm (ver Figura 4.10b).

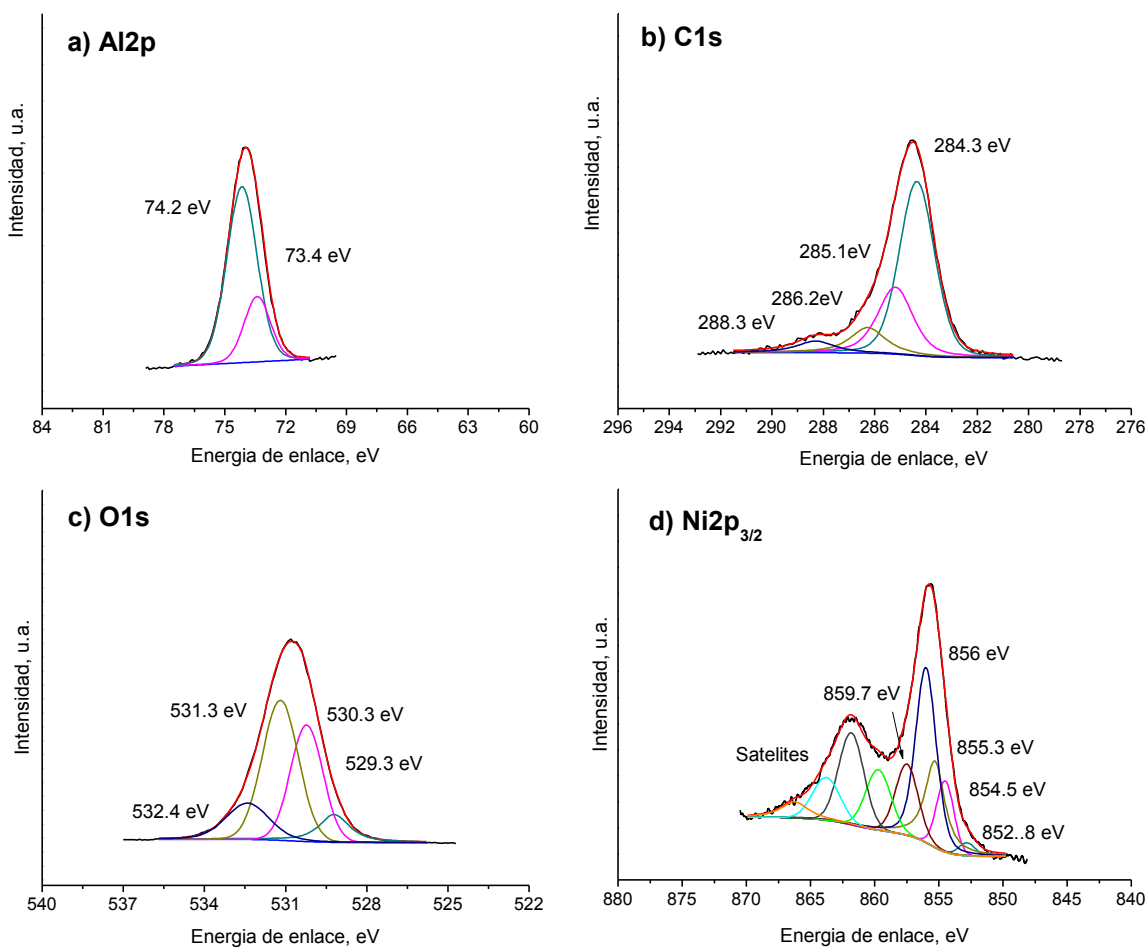
Para conocer el contenido aproximado de Ni se realizó un análisis por la técnica de EDS en el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F). En la Figura 4.10c se observa que el porcentaje en peso del Ni fue de 1.5 que representa el 30% del valor nominal. El resultado es razonable ya que durante la etapa de síntesis se observó que la foto-reducción del precursor con sensibilizador no fue completa. Además, la cantidad de carbón (10.8 %wt) que reporta el espectro, confirmó la presencia de especies orgánica en el catalizador, como se demostró por la técnica de XPS.



**Figura 4.10** Micrograffías del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) a dos magnificaciones: a) 185 kX y b) 300 kX, en c) se muestra el espectro obtenidos por EDS y la micrografía correspondiente a la zona de análisis

### Catalizador sintetizado por impregnación

La técnica de DRX no evidenció picos atribuibles a níquel para los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Anexo B, Figura B.6). Sin embargo, por medio de XPS se logró demostrar la presencia no sólo del Ni, sino también de los principales elementos que constituyen al catalizador, como se puede ver en el espectro general del Anexo B (Figura B.3b). Las regiones de alta resolución de Al<sub>2</sub>p, C<sub>1</sub>s, O<sub>1</sub>s y Ni<sub>2</sub>p se muestran en la Figura 4.11.



**Figura 4.11** Espectro de alta resolución del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) obtenido por XPS relacionado con las regiones de: a) Al2p, b) C1s, c) O1s y d) Ni2p<sub>3/2</sub>

El Al2p presentó diferentes ambientes químicos ya que se ajustó a dos señales (ver Figura 4.11a), que indicaron los estados de coordinación, octaédricos ( $74.4 \pm 0.2$  eV) y tetraédricos ( $73.2 \pm 0.2$  eV) que generalmente se encuentran en el catalizador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(14)</sup>. El 70% de los iones de aluminio lo ocuparon los intersticios octaédricos en la estructura cúbica centrada en las caras y el resto, los sitios tetraédricos. Por lo que, el Al en forma octaédrica persiste en el soporte por tener la mayor intensidad en el espectro. Algunos autores<sup>(14)</sup> reportaron que el Ni<sup>+2</sup> (NiO) podría ocupar los sitios octaédricos del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y que los tratamientos térmicos tienen una importante influencia sobre la distribución del níquel en los sitios de coordinación, de tal manera que cuando se incrementa la temperatura de calcinación causan que los iones de níquel se difunda de los sitios octaédricos a los tetraédricos. Cabe aclarar que en el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) no se logró diferenciar el estado de coordinación de Al debido, a que no se sometió a tratamientos térmicos.



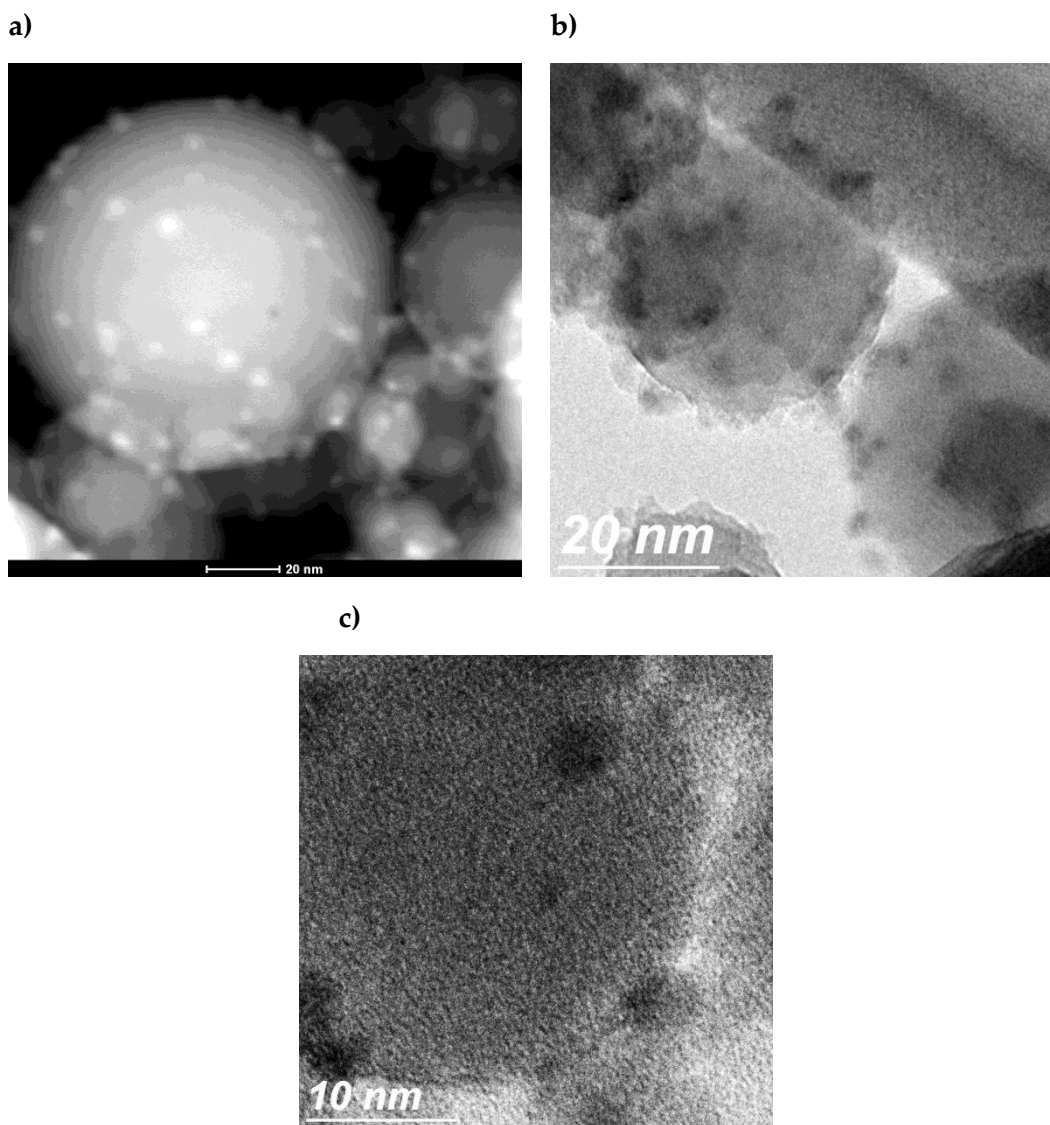
En la región de C1s se muestran cuatro contribuciones, que de acuerdo al incremento en su energía de enlace se asignaron a C–C, C–H, C–O y C=O (ver Figura 4.11b). Los dos últimos presentaron menores intensidades al compararlos con el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F), sin embargo siguen representando contaminación para el catalizador sintetizado por impregnación. Las impurezas por carbón se originan por reacciones inevitables en la superficie del catalizador (fresco) con el CO<sub>2</sub> que se encuentra en el ambiente o con otros contaminantes durante el proceso de oxidación. En la Figura 4.11c se tienen las señales localizadas en 529.3 y 531.3 eV que corresponden a los enlaces Ni–O y Al–O, mientras que en 530.3 eV se asocia al –O<sup>2</sup> y finalmente en 532.4 eV se atribuye a H<sub>2</sub>O adsorbida.

La región de alta resolución del Ni2p<sub>3/2</sub> contiene cinco señales principales (852.8, 854.5, 855.3, 856 y 857.5 eV), por lo que una gama de ambientes químicos están involucrados con el Ni sobre el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 4.11d). La primera señal fue la menos intensa atribuida a Ni<sup>0</sup> (852.8 ± 0.1 eV) obtenido a partir de la foto-reducción del Ni(acac)<sub>2</sub>. Después se localiza la energía de enlace del Ni<sup>+2</sup> (NiO) disperso sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (854.5 ± 0.1 eV)<sup>(15)</sup> con su correspondiente oxígeno ubicado en 529.4 ± 0.2 eV. La tercera señal se debe a Ni(OH)<sub>2</sub> (855.5 eV ± 0.2 eV) que se le asocia el oxígeno de 530.9 ± 0.1 eV, que también puede ser relacionado con el oxi-hidróxido de níquel (857.3 ± 0.1 eV). Por lo general, se favorece la formación de éstas dos especies de níquel bajo condiciones de pH alcalinas, no obstante durante la síntesis se sometió el catalizador a tratamientos de oxidación – reducción, que posiblemente provocó algunos residuos de Ni(OH)<sub>2</sub> y NiOOH. Finalmente, la especie dominante en el catalizador fue NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (856 eV) que se puede formar a bajas temperaturas (350°C) como resultado de la interacción entre el aluminio y los cristales del NiO<sup>(16)</sup>. El pico adyacente al de Ni2p<sub>3/2</sub> con energía de enlace más alta representa la región de satélites, provocado por las aportaciones del NiO (860.6 ± 0.3 eV), Ni(OH)<sub>2</sub> (861.5 ± 0.3 eV) y NiOOH (863.5 ± 0.3 eV)<sup>(12,13)</sup>.

La Figura 4.12a muestra la morfología de las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene forma esférica y además está rodeada de pequeños gránulos de un tamaño alrededor de 8 nm o menos. En la Figura 4.12b las regiones más oscuras representan las nanopartículas de níquel soportadas en el



$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se puede observar que la distribución del Ni no fue homogénea ya que hay regiones en donde se localizan agregados. Las partículas de Ni observadas no se encuentran bien facetadas y presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 8 nm (ver Figura 4.12c).

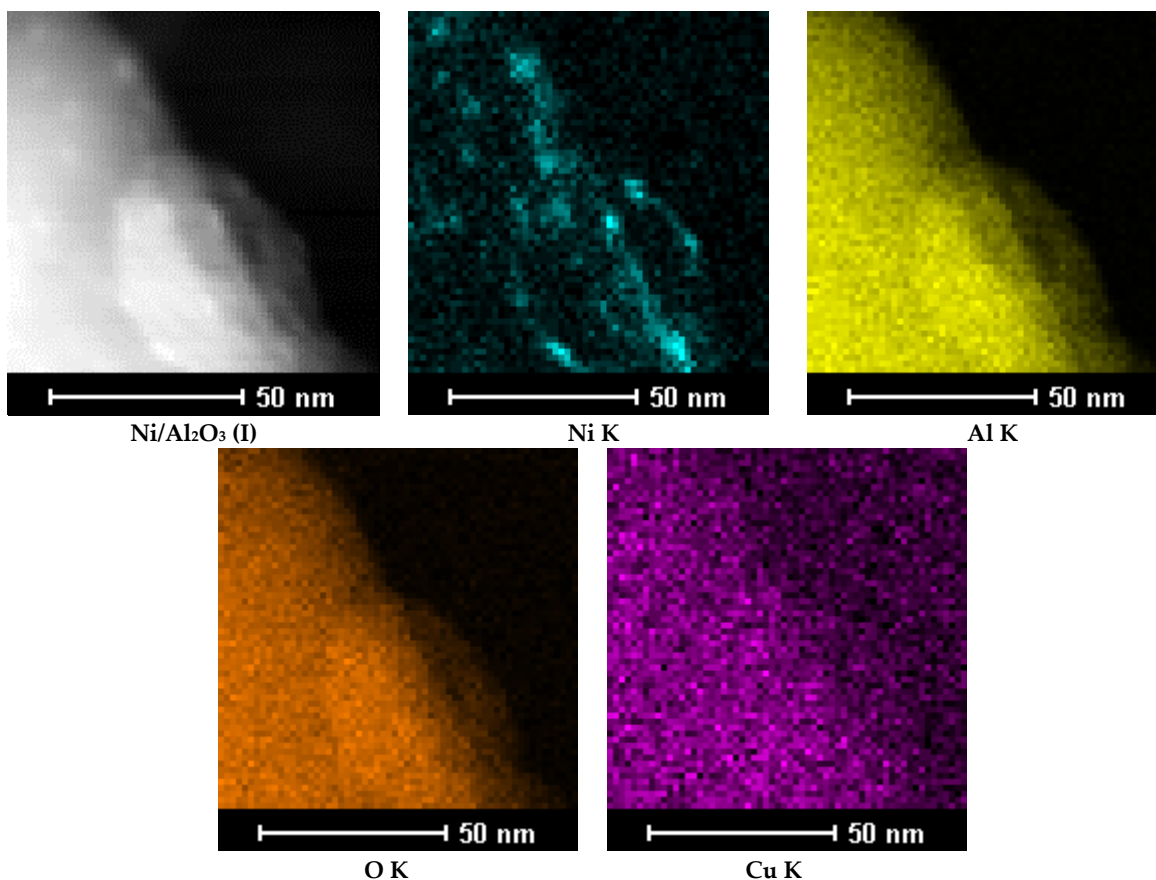


**Figura 4.12** Microscopias del catalizador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I) a dos magnificaciones: a) y b) 185 kX, c) 300 kX

Con la técnica de EDS se generó una imagen de mapeo elemental para determinar la distribución espacial del Ni, Al y O en la muestra Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I). En la Figura 4.13 se muestra una imagen de STEM de la zona que seleccionó para hacer el análisis en donde las distribuciones del Ni, Al y O corresponden a los elementos principales que componen la muestra. El cobre detectado está



asociado a la lámina utilizada que soporta al catalizador. En esta región no se realizó un mapeo de C sin embargo, en otra zona de la muestra si se consideró (ver Anexo B, Figura B.7).



**Figura 4.13** Imagen STEM y análisis elemental mediante espectroscopia dispersa de energía del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)

Las características de textura de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados por ambos métodos se resumen en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Características texturales de los catalizadores con base al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<i>Catalizadores</i>	<i>Área específica BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>Dispersión de Ni (%)</i>	<i>dp<sub>Ni</sub> (nm)</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	0.0126	---	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F)	16	0.0079	4.9	21
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	13	0.0061	10.13	10



Al introducir el níquel en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hay una disminución correspondiente con su área específica aproximadamente del 36% y 48% para el sintetizado por foto-depósito e impregnación respectivamente, de igual manera en el volumen de poro lo que indica que las nanopartículas bloquearon los poros del soporte.

### 4.3 Evaluación de los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La técnica de FTIR es ampliamente utilizada por diversos investigadores para demostrar la formación de nuevos picos atribuidos a la ozonación. Por lo que, se realizaron algunos estudios preliminares por medio de FTIR, con la finalidad de observar probables modificaciones en las bandas asignadas a los grupos funcionales de los soportes, al interactuar con el ozono. Sin embargo, bajo las condiciones experimentales los espectros de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no mostraron cambios antes y después del contacto con ozono, como se aprecia en el Anexo B (Figuras B.9 y B.10). Por consiguiente, se aplicaron otras técnicas para el estudio del ozono con los soportes y con los catalizadores soportados tales como: el potencial  $\zeta$  y el análisis por XPS.

#### 4.3.1 Influencia del ozono en el punto isoeléctrico de los catalizadores

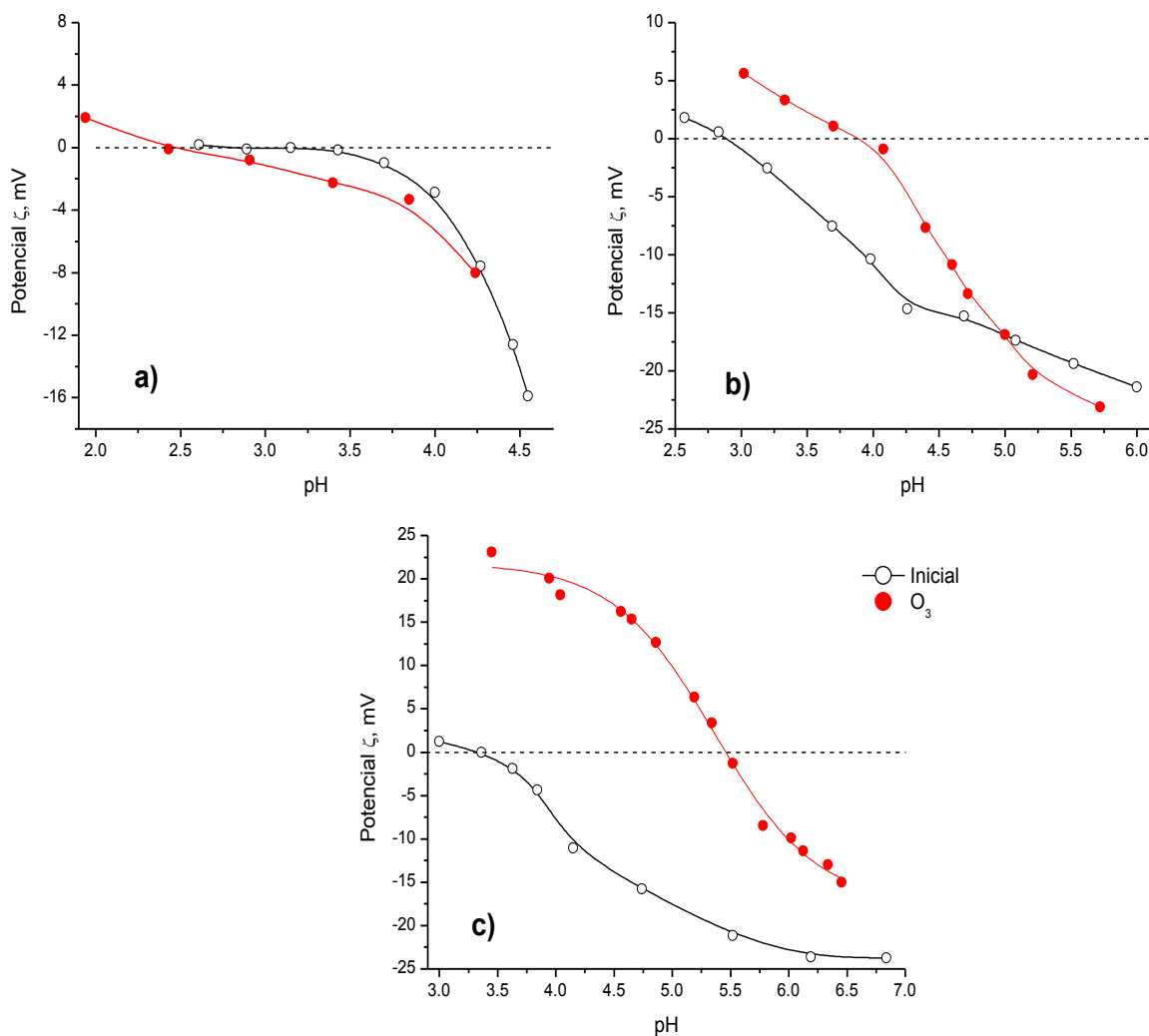
La Figura 4.14a muestra el carácter ácido del SiO<sub>2</sub> por medio de su punto isoeléctrico que resultó de  $\text{pH}_{\text{pe}} = 2.8$ , también se puede apreciar que las mediciones de potencial  $\zeta$  fueron negativas durante el intervalo de pH investigado (2.5 – 4.5), presentando una meseta conforme el pH se acercaba a 2.5. Cuando el soporte se sometió a ozonación el punto isoeléctrico se mantuvo prácticamente sin variación ( $\approx 2.4$ ), mostrando estabilidad al contacto con ozono.

Con relación a los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> se observó un ligero incremento en su punto isoeléctrico comparado con el SiO<sub>2</sub> por la presencia de níquel, obteniendo valores de 2.9 y 3.3 para el sintetizado por foto-depósito e impregnación, respectivamente (Figura 4.14b y c). Con un comportamiento similar al del soporte, predominaron los potenciales  $\zeta$  negativos en el intervalo de pH estudiado. Sin embargo, el comportamiento se modificó cuando los catalizadores soportados se expusieron con ozono en solución acuosa.





El catalizador sintetizado por foto-depósito después de la ozonación, mostró valores de potencial  $\zeta$  positivos a  $\text{pH} < 4$  mientras que el sintetizado por impregnación en  $\text{pH} < 5.3$ ; es decir los puntos isoeléctricos se ubicaron a  $\text{pH}$ 's mayores que los iniciales. La modificación del punto isoeléctrico de los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  a  $\text{pH}$  menos ácidos se debe probablemente a la ozonación y la hidratación, efecto que es contrario al observado previamente con  $\text{TiO}_2$ .

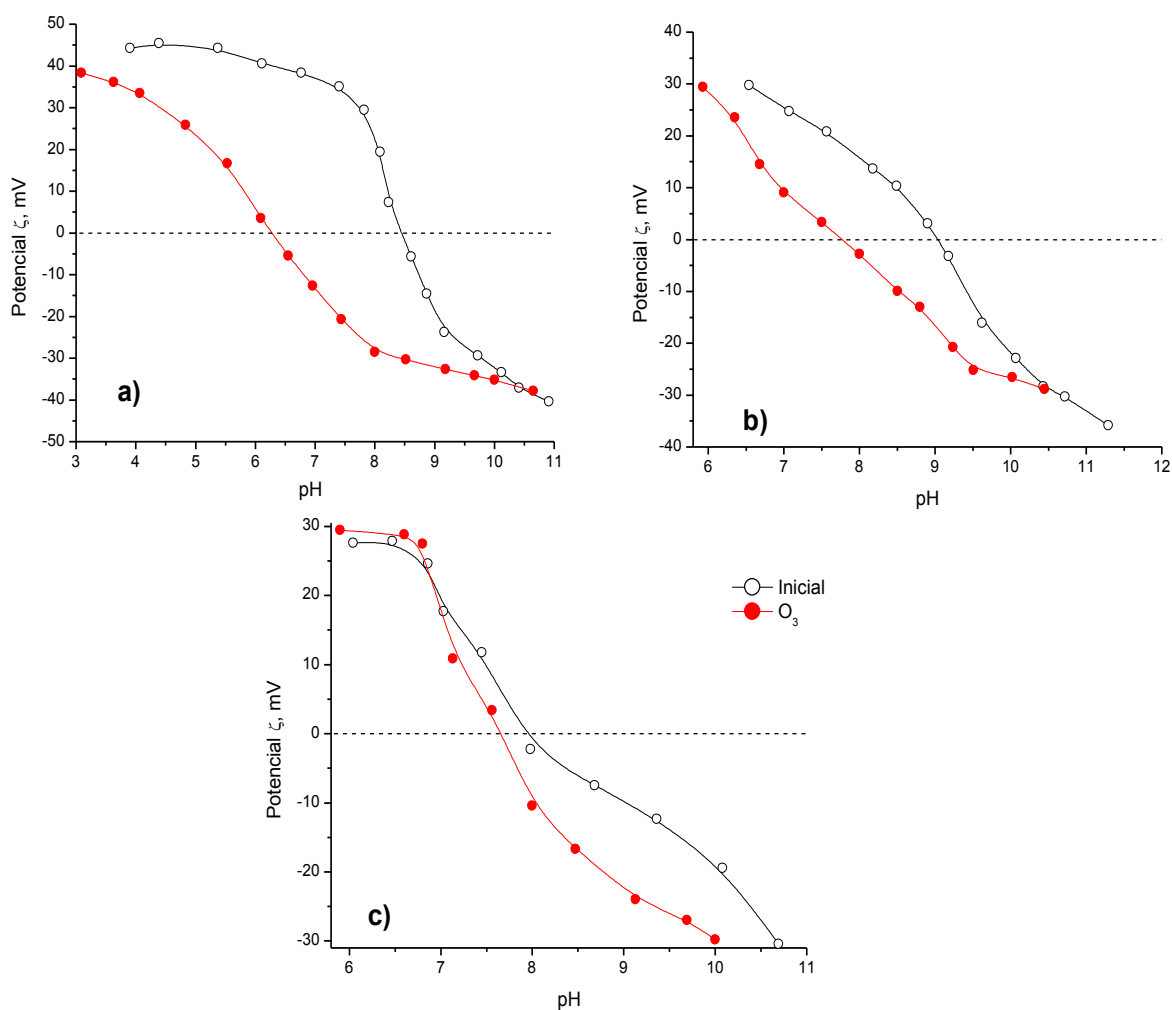


**Figura 4.14** Curvas de potencial  $\zeta$  que ilustran las regiones de estabilidad e inestabilidad asociadas con el valor de  $\text{pH}$  para los catalizadores antes y después, del proceso de ozonación: a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F) y c)  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (I). Condiciones experimentales:  $[\text{O}_3] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$



Para el caso particular del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los resultados fueron afines a los de  $\text{TiO}_2$  como se aprecia en la Figura 4.14. El punto isoeléctrico del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue de 8.5 (ver Figura 4.15a), lo que coincide con el intervalo de  $8 < \text{pH} < 10$  reportado por diversas investigaciones<sup>(17,18)</sup>.

Al incorporar el níquel al soporte por ambos métodos de síntesis, los catalizadores mantuvieron su punto isoeléctrico entre 8 – 9 sin mostrar una diferencia significativa con respecto al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, después de haber sido sometidos al proceso de ozonación, los puntos isoeléctricos se desplazaron a la derecha es decir, a la región de pH 7.7 y 6.3 para los catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (F e I) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente (Figura 4.15b y c).



**Figura 4.15** Curvas de potencial  $\zeta$  que ilustran el efecto de la ozonación en los puntos isoeléctricos de los catalizadores: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (F), c)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (I).

*Condiciones experimentales:*  $[\text{O}_3] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$



Cabe señalar que pese a las modificaciones en los puntos isoelectrónicos de los diversos catalizadores, sus perfiles se mostraron equivalentes. El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) prácticamente no sufrió cambios significativos en su punto isoelectrónico, dicho efecto se puede explicar considerando la fase predominante del catalizador que fue el NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

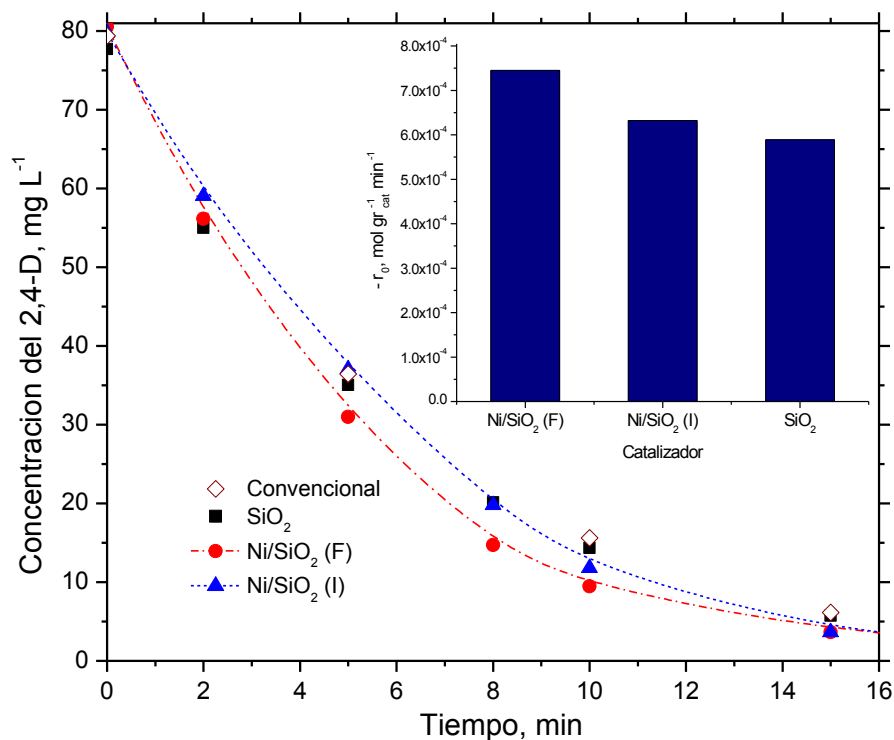
De acuerdo con los resultados de Avramescu S. y col.<sup>(19)</sup> en la eliminación del ácido oxálico, la fase de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fue estable durante la ozonación ya que evitó la lixiviación del níquel, sin embargo disminuyó su actividad durante la degradación del ácido. Por lo tanto, el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) mostró cierta estabilidad al ozono por la presencia del NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Los resultados globales obtenidos con relación a los puntos isoelectrónicos después del proceso de ozonación permanecieron en el intervalo de pH de: 7 – 4 para el grupo de catalizadores base TiO<sub>2</sub>, 8 – 6 para los sistemas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3 – 5.5 con los de Ni/SiO<sub>2</sub>, la excepción fue el SiO<sub>2</sub> que continuó invariable ante el O<sub>3</sub> debido a su estabilidad (ver Anexo B, Figura B.11). Por lo tanto, la tendencia de los sistemas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> fue hacia la región de pH neutro mientras que la TiO<sub>2</sub> fue hacia la zona ácida. El análisis anterior permitió discernir sobre el tipo de cargas superficiales predominantes en el medio de reacción cuando se realizó la eliminación del herbicida utilizando cada uno de los catalizadores.

#### *4.3.2 Identificación de los subproductos originados durante la eliminación del herbicida por medio de ozonación convencional y catalítica en solución acuosa*

##### Ozonación en presencia de catalizadores con SiO<sub>2</sub>

Los perfiles de degradación del herbicida por ozonación convencional y catalítica en presencia de SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> se puede ver en la Figura 4.16. Para todos los sistemas estudiados el 94% de la concentración inicial del 2,4-D se eliminó durante 15 min, sin embargo se tienen algunas diferencias en las velocidades iniciales de reacción. En la figura insertada se observa que cuando Ni/SiO<sub>2</sub> (F) se empleó el valor de la velocidad inicial fue de  $7.45 \times 10^{-4}$  mol (gr<sub>cat</sub> min)<sup>-1</sup> que corresponde a 1.2 veces mayor que el obtenido con SiO<sub>2</sub> y con Ni/SiO<sub>2</sub> (I). El resultado anterior no mostró alguna dependencia entre el grado de eliminación del herbicida y la carga metálica que contiene el catalizador, ya que Ni/SiO<sub>2</sub> (I) tiene 4 veces más níquel que Ni/SiO<sub>2</sub> (F).



**Figura 4.16** Perfiles de concentración del 2,4-D por ozonación convencional y catalítica con SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub>.  
Condiciones experimentales: [O<sub>3</sub>]= 25 mg L<sup>-1</sup>, [catalizador] = 0.1 g L<sup>-1</sup>, [2,4-D]= 80 mg L<sup>-1</sup>, pH =3.1

Cuando el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (F) entra en contacto con el ozono, además de la degradación del herbicida también se elimina la materia orgánica remanente de la síntesis. En consecuencia, el níquel queda expuesto y reacciona con el ozono, con lo cual se promueve su descomposición. No obstante, no se presenta alguna relación entre la eliminación del 2,4-D y el grado de descomposición de ozono, ya que los valores fueron muy cercanos entre sí (ver Tabla 4.3). Por lo que es lógico que los resultados no muestren cambios muy relevantes.

**Tabla 4.3** Grado de descomposición de ozono disuelto y velocidades iniciales en los procesos con SiO<sub>2</sub>

Proceso	Descomposición de ozono, %	r <sub>0</sub> mol gr <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub>	15	5.8x10 <sup>-4</sup>
O <sub>3</sub> – Ni/SiO <sub>2</sub> (F)	15	7.45x10 <sup>-4</sup>
O <sub>3</sub> – Ni/SiO <sub>2</sub> (I)	20	6.35x10 <sup>-4</sup>

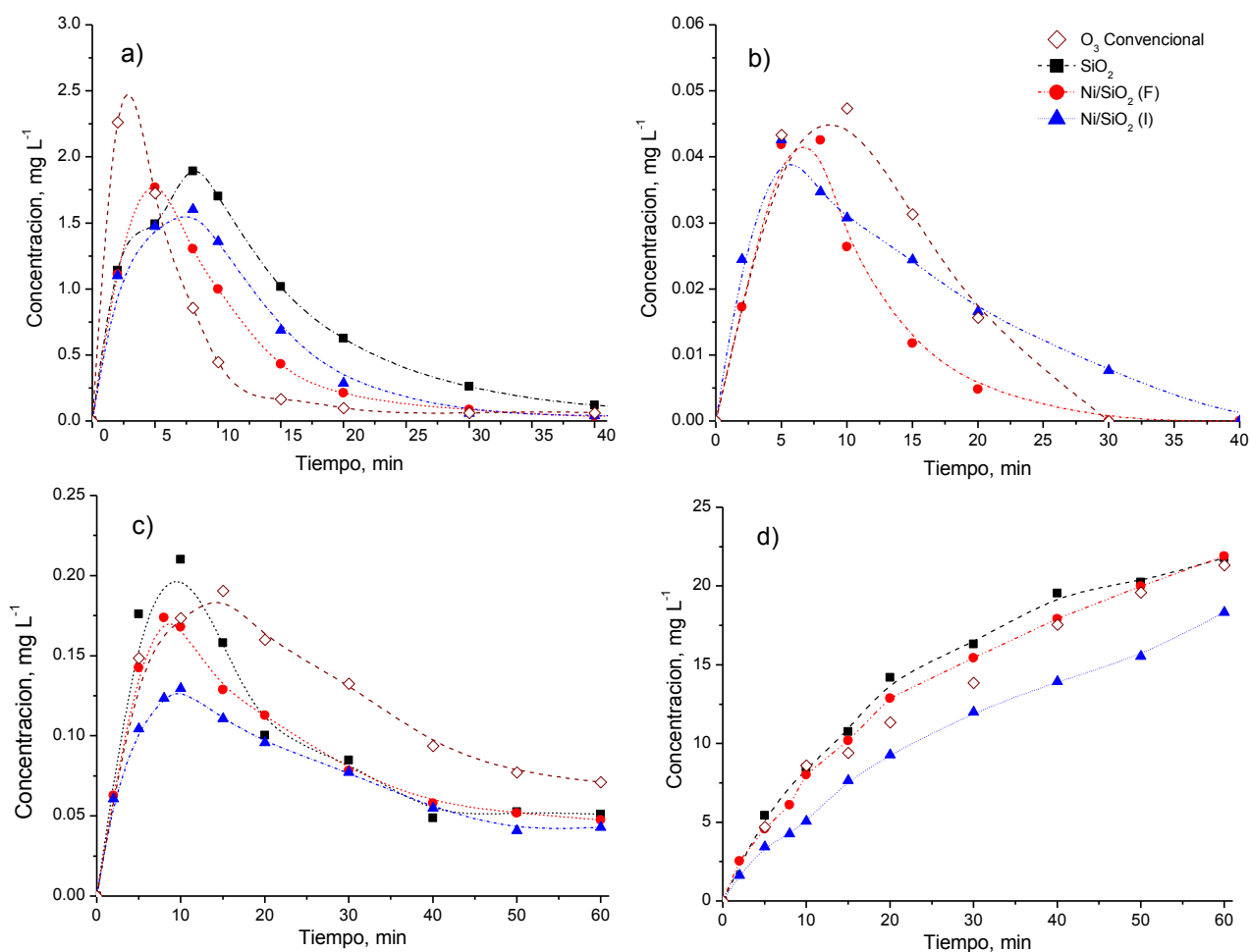


La Tabla 4.3 presenta los valores asociados al grado de descomposición de ozono así como, las velocidades iniciales de los procesos involucrados con  $\text{SiO}_2$ . El porcentaje de descomposición de ozono disuelto indica de manera indirecta la posible formación de radicales OH, que de la misma manera que el ozono, actúa como agente oxidante en la eliminación de compuestos orgánicos.

Por otra parte, el proceso de adsorción fue poco significativo con  $\text{SiO}_2$  obteniendo después de un periodo de 40 min una disminución del 10% de la concentración inicial del herbicida, durante éste tiempo el proceso catalítico logró eliminar el 99% del 2,4-D (ver Anexo C Figura C.3). No se realizó la adsorción con los catalizadores de  $\text{Ni/SiO}_2$  ya que los comportamientos serian similares al del soporte, debido a que los puntos isoeléctricos presentaron un ligero cambio con la presencia de níquel, como se discutió en la sección 4.3.1.

Los subproductos identificados en los sistemas con los catalizadores de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Ni/SiO}_2$  (F e I) fueron: 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) y los ácidos maléico, fumárico y oxálico; sus perfiles de concentración se presentan en la Figura 4.17. Para el caso del 2,4-diclorofenol (ver Figura 4.17a) la dinámica presentó un comportamiento de formación-descomposición, donde el tiempo de máxima concentración varía dependiendo del sistema, 3 min se necesitaron para el  $\text{O}_3$  ( $2.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) mientras que de 5 a 8 min para aquellos que emplearon catalizadores ( $1.5\text{--}1.8 \text{ mg L}^{-1}$ ). A pesar de la diferencia en los tiempos y en los perfiles de concentración, con todos los procesos estudiados se degradó el 2,4-DCF.

Los ácidos fumárico y maléico mostraron comportamientos similares al del 2,4-DCF, pero las concentraciones de ambos fueron a nivel de trazas (ver Figuras 4.17b y c). La eliminación del ácido maléico con ozonación catalítica consiguió un 75% de la concentración generada durante 60 min, mientras que con la ozonación convencional se degradó un 63% en el mismo tiempo. A diferencia de los anteriores subproductos identificados, el ácido oxálico es el único compuesto que se incrementó durante la ozonación (Figura 4.17d). La concentración máxima formada fue de  $21 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3\text{-SiO}_2$  y  $\text{O}_3\text{-Ni/SiO}_2$  (F); mientras que  $17 \text{ mg L}^{-1}$  se cuantificó para el catalizador sintetizado por impregnación en 60 min de reacción, demostrando que ninguno de los procesos logró obtener la mineralización total bajo las condiciones experimentales utilizadas.



**Figura 4.17** Perfiles de concentración de: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido fumárico, c) ácido maléico y d) ácido oxálico durante la eliminación del 2,4-D en presencia de SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> (F e I). *Condiciones experimentales:* [O<sub>3</sub>]= 25 mg L<sup>-1</sup>, [catalizador] = 0.1 g L<sup>-1</sup>, [2,4-D]= 80 mg L<sup>-1</sup>, pH =3.1

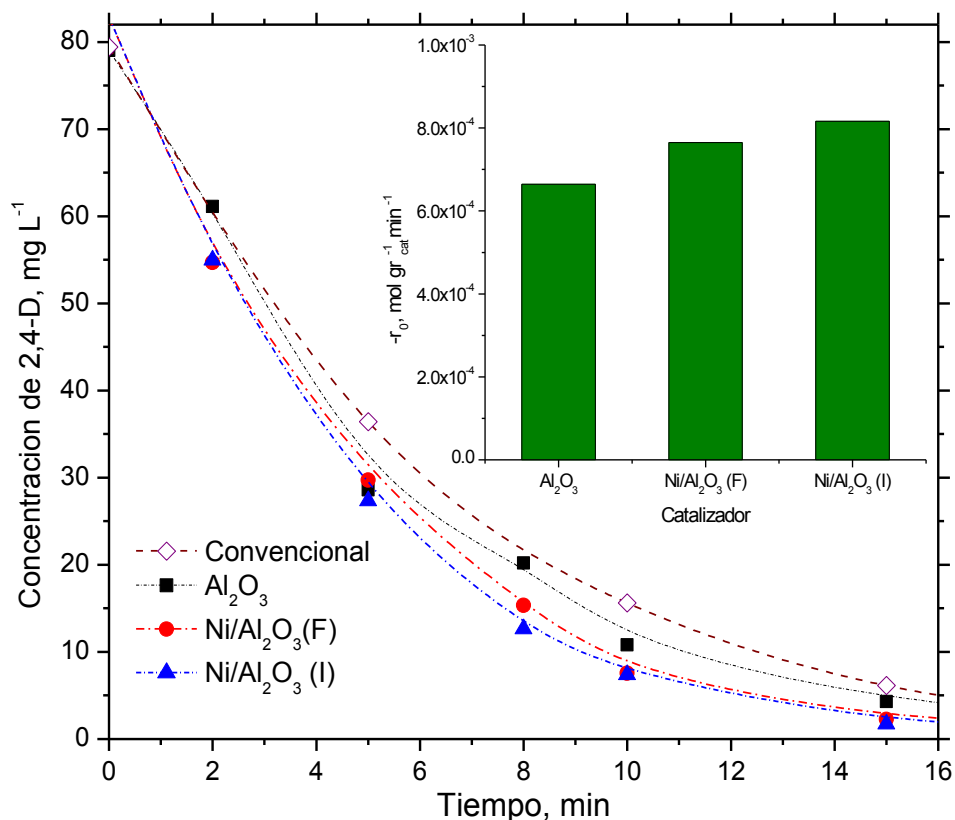
Cabe señalar que algunos subproductos no se identificaron, no obstante la mayoría de ellos presentaron dinámicas de eliminación. Para su posible identificación se requieren emplear otras técnicas analíticas.

#### Ozonación en presencia de catalizadores con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Uno de los catalizadores más ampliamente utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos en solución acuosa es el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(20,21)</sup>. La literatura reportó que la actividad catalítica del óxido de aluminio se debe a su capacidad de adsorción de ozono para su posterior



descomposición en radicales libres<sup>(22,23)</sup>, donde los centros activos son los grupos hidroxilo que contiene la alúmina. Para la eliminación del herbicida se emplearon catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizados por el método de foto-depósito e impregnación, los resultados se presentan en la Figura 4.18.



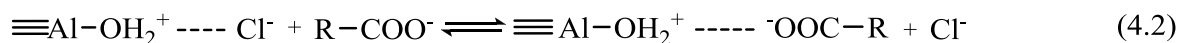
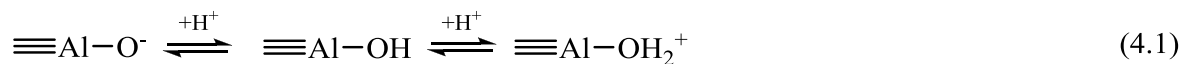
**Figura 4.18** Perfiles de concentración del 2,4-D por ozonación convencional y catalítica con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Condiciones experimentales:  $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{2,4-D}] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.1$

La Figura 4.18 indica que la eliminación del herbicida se llevó a cabo durante 15 min de ozonación, mostrando ligeras diferencias en las dinámicas de concentración del 2,4-D en presencia de los catalizadores de acuerdo al siguiente orden  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (F)} < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (I)}$ . Cuando se introduce un catalizador de níquel soportado en el proceso de ozonación se aumentó el valor de las velocidades iniciales del herbicida (ver figura insertada), lo cual coincide con los resultados de Avramescu S. y col.<sup>(19)</sup> para la degradación del ácido oxálico empleando catalizadores de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a diversas temperaturas de calcinación.

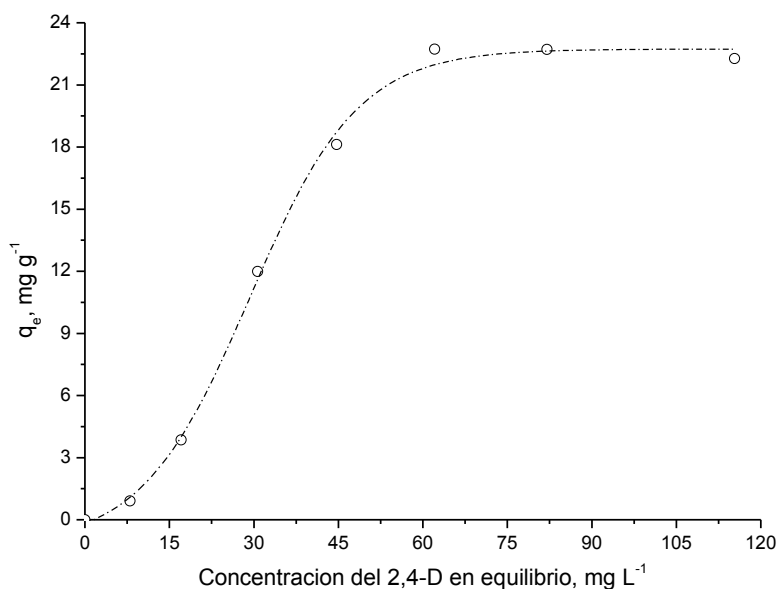


Con el fin de descartar que el proceso de adsorción fuese el responsable de la eliminación del herbicida cuando se empleó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se realizaron pruebas que demostraron que durante 40 min de contacto entre el 2,4-D y el soporte se disminuyó el 12% de su concentración inicial (ver Anexo C Figura C.4). El mecanismo de adsorción del herbicida en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podría ser explicado por intercambio de ligantes<sup>(24)</sup> que involucra una serie de reacciones de equilibrio en la superficie.

Sin embargo, Goyne K. y col.<sup>(25)</sup> reportaron que la adsorción del 2,4-D sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se lleva a cabo por interacción electrostática a pH 6. Por las condiciones experimentales, el  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  del soporte fue mayor que el pH de la solución, por lo que el óxido de aluminio abstrae un  $\text{H}^+$  del agua para producir  $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2^+$  (forma predominante). La ecuación 4.1 muestra el equilibrio ácido – base de los grupos superficiales del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; mientras que la reacción 4.2 representa la adsorción del 2,4-D sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  considerada por Goyne K. y col.



Para determinar la máxima concentración del herbicida se procedió a obtener la isoterma de adsorción que se representa en la Figura 4.19.



**Figura 4.19** Isotherma de adsorción del 2,4-D con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Condiciones experimentales: [catalizador] =  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ , [2,4-D] =  $200 - 80 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 3.1





Los datos experimentales se ajustaron a una curva S de acuerdo a la clasificación de Giles, lo que significa que al aumentar la concentración del soporte se favorece el grado de adsorción del herbicida, hasta alcanzar un punto de saturación, donde se mantiene constante. Los modelos de Langmuir y Freundlich se aplicaron a los datos con la finalidad de estudiar la capacidad de adsorción y el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Los parámetros obtenidos se registran en la Tabla 4.4 (ver Anexo C Figuras C.1 y C.2).

**Tabla 4.4** Parámetros obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich a la isoterma de adsorción del 2,4-D con  $\text{Al}_2\text{O}_3$

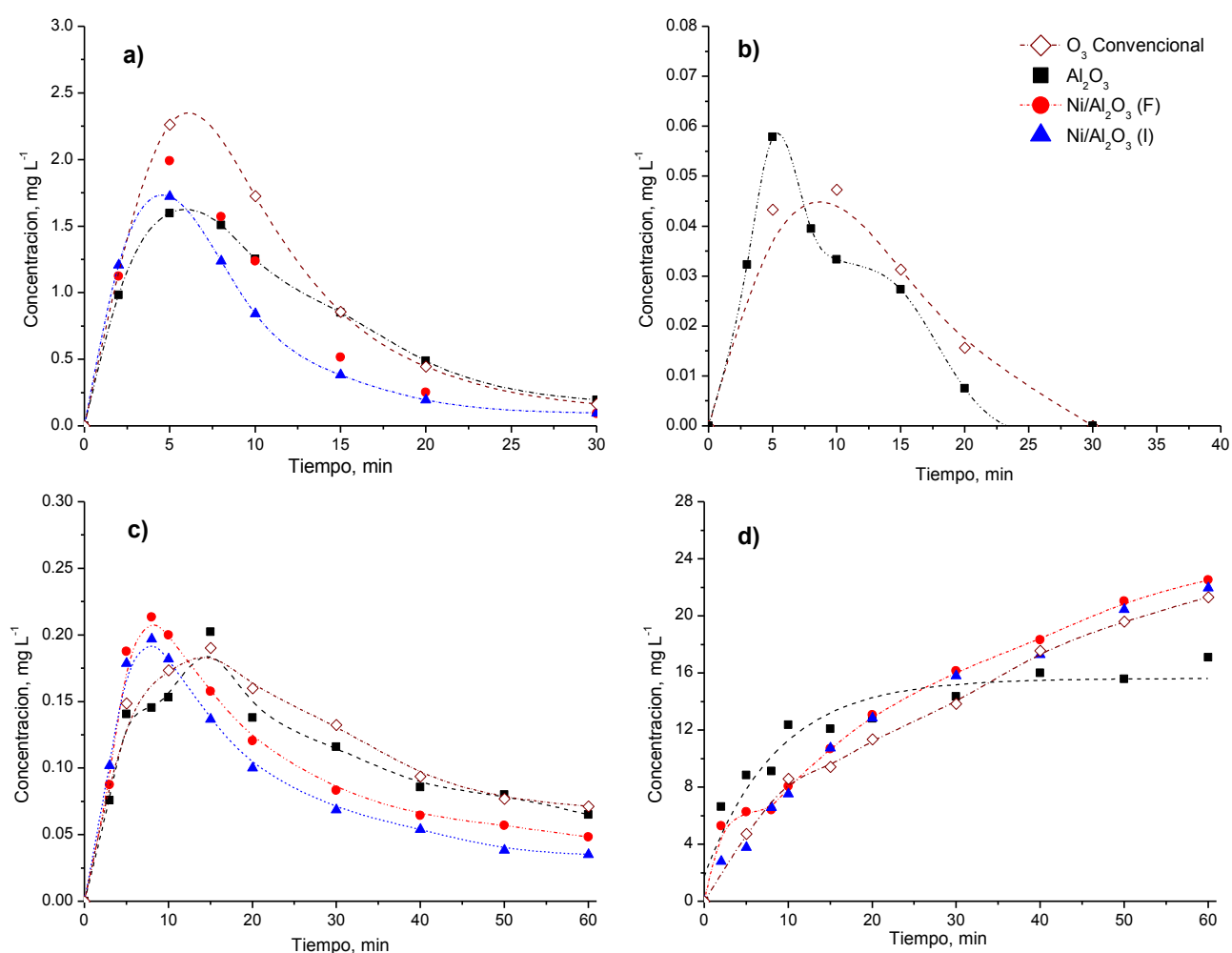
<i>Modelo de adsorción</i>	<i>Parámetros</i>		
<i>Langmuir</i>	$R^2$	$Q^0$ (mg/g)	$Q_0 b$
	0.9596	25.1193	2.1250
<i>Freundlich</i>	$R^2$	n	$K_F$
	0.9706	0.6166	0.0360

El modelo que mejor se ajustó a los datos fue el de Freundlich, por lo que el proceso de adsorción no fue favorable bajo las condiciones experimentales utilizadas, por presentar competencia por los sitios de adsorción con el agua.

Por otra parte, los subproductos identificados durante la eliminación del herbicida en presencia de los catalizadores a base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron iguales que los de  $\text{SiO}_2$ , como se puede ver en la Figura 4.20. Los perfiles de concentración de formación-descomposición se observaron durante los procesos de ozonación convencional y catalítica para el 2,4-diclorofenol (Figura 4.20a) y para los ácidos maléico y fumárico (Figura 4.20b y c). Con el catalizador sintetizado por impregnación se logró formar la menor concentración de los subproductos y la mayor eliminación de los mismos. Sin embargo, no fue capaz de eliminar el ácido oxálico (compuesto recalcitrante) simplemente lo acumuló durante todo el proceso hasta alcanzar una concentración de  $23 \text{ mg L}^{-1}$ , de igual manera que en los sistemas de ozono convencional y en presencia de  $\text{Ni/TiO}_2$  (F). La excepción se presentó con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que permaneció invariable a una concentración  $15 \text{ mg L}^{-1}$  desde los 30 min de ozonación (Figura 4.20d).



Con la combinación de ozono y los catalizadores con base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se logró obtener la mineralización total durante la eliminación del herbicida, ya que el único compuesto recalcitrante que permaneció a lo largo de la reacción fue el ácido oxálico. La causa probable se debe a la ineficiente cantidad de radicales OH que se generó empleando dichos catalizadores. Además que ninguno de ellos formó complejos con compuestos orgánicos, que quizás favorecerían la mineralización en el sistema.



**Figura 4.20** Perfiles de concentración de: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido fumárico, c) ácido maléico y d) ácido oxálico; durante la eliminación del 2,4-D en presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ . Condiciones experimentales:  $[\text{O}_3]=25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}]=0.1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{2,4-D}]=80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3.1$



### 4.3.3 Efecto del ozono sobre la superficie de los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub>

La técnica de XPS es una poderosa herramienta que se consideró como base, para comprender el mecanismo de reacción del proceso de ozonación catalítica, además por medio del análisis matemático de deconvolución se asignaron algunas contribuciones asociadas a los posibles grupos funcionales o especies químicas que podrían conformar a la superficie del catalizador. Por lo que, se procedió a realizar un estudio empleando XPS posterior a la ozonación del herbicida, a fin de observar los cambios asociados a la formación de especies químicas en la superficie del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (F), principalmente para las regiones de C y O.

Los resultados globales de los valores de concentración superficial obtenidos por XPS de los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> sintetizados por foto-depósito e impregnación antes y después de la ozonación del 2,4-D se presentan en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> (I) y Ni/SiO<sub>2</sub> (F), antes y después de la ozonación del 2,4-D en solución acuosa

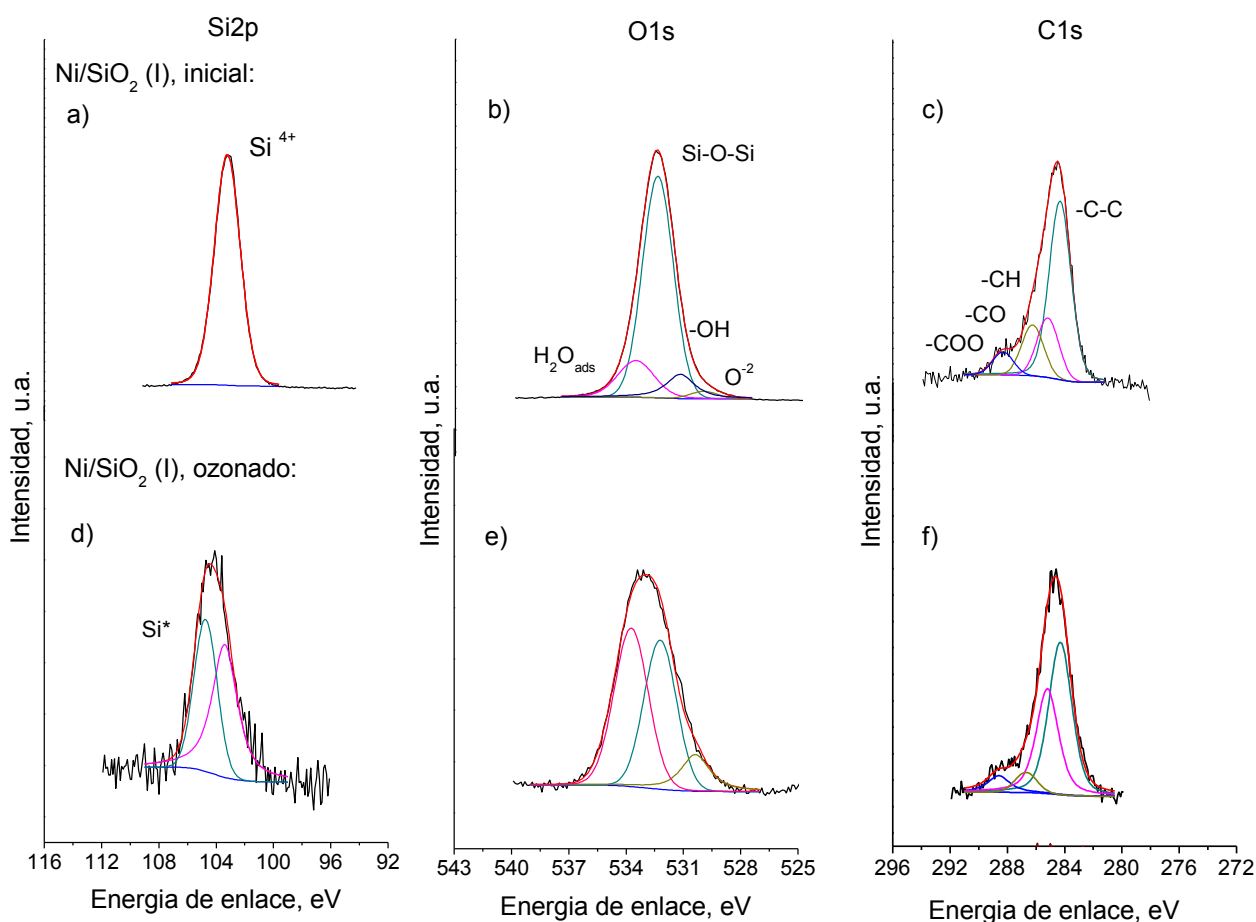
<i>Catalizadores</i>	<i>%Ni [Ni/Si]</i>	<i>%Si [Si/Si]</i>	<i>%O [O/Si]</i>	<i>%C [C/Si]</i>
Ni/SiO <sub>2</sub> (F) inicial	0 [0] *	45.4 [1]	48.2 [1.06]	6.4 [0.14]
Ni/SiO <sub>2</sub> (F) con O <sub>3</sub>	0 [0]*	30.7 [1]	59.1 [1.92]	10.2 [0.33]
Ni/SiO <sub>2</sub> (I) Inicial	1.4 [0.03]	42.7 [1]	51.3 [1.20]	4.6 [0.11]
Ni/SiO <sub>2</sub> (I) con O <sub>3</sub>	0 [0]*	20.7 [1]	55.9 [2.70]	23.5 [1.13]

\* Por debajo del límite de detección del instrumento

En la Tabla 4.5 se puede apreciar que las relaciones de O/Si y C/Si para el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (F) aumentaron aproximadamente el doble de su valor inicial después de la ozonación. Dicho efecto se puede atribuir al incremento de las señales de -C-O, -C-H y O<sup>2-</sup>, por los subproductos que se adsorben en la superficie del catalizador (ver Anexo B, Figura B.12). Por otra parte, la señal de níquel presentó ruido de fondo por lo tanto, no fue posible realizar un análisis confiable con el espectro.



En el caso del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (I) se tiene una apreciable descenso del contenido de níquel después del proceso de ozonación de 0.03 a 0 (no se logró detectar), mientras que la relación de O/Si y C/Si se incrementó el doble y diez veces más su valor inicial, respectivamente. El resultado anterior es consecuencia de la aparición de una nueva señal ubicada en 104.7 eV (FWHM 2.1) en la región de Si2p representada como Si\*, donde la naturaleza química exacta de la especie no se logró conocer, aunque se consideró que el ozono promovió su formación debido a su poder de oxidación (ver Figura 4.21a y d). También se relacionó con al aumento en la mayoría de las contribuciones de O1s (Figura 4.21b y e), provocado por la hidratación del catalizador y por la adsorción de subproductos generados durante la ozonación del 2,4-D (ver Figura 4.21c y f).



**Figura 4.21** Espectros de alta resolución del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> (I) obtenido por espectroscopia de fotoelectrones antes (a–c) y después (d–f) de la ozonación del herbicida



En general, cuando el catalizador de foto-depósito está fresco mostró mayor cantidad de carbón comparado con el de impregnación por las condiciones de síntesis. Sin embargo, después del proceso de ozonación ambos catalizadores incrementaron su contenido de materia orgánica como se apreció en las relaciones de C/Si y O/Si. En consecuencia, para el catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub> (I) la presencia de los compuestos orgánicos adsorbidos provocó el bloqueo del níquel, por lo tanto no se detectó la señal posterior a la ozonación.

Finalmente, al relacionar los % atómicos (%at) para el níquel por XPS (1.4 %at) y EDS (1.35 %at) se obtiene una correlación aceptable ya que la diferencia entre las dos técnicas de análisis fue del 3.6%.

### Catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Tabla 4.6 presenta las concentraciones superficiales determinadas por los resultados de XPS de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) antes y después del proceso de ozonación del herbicida.

**Tabla 4.6** Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) y Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F), antes y después de la ozonación del 2,4-D en solución acuosa

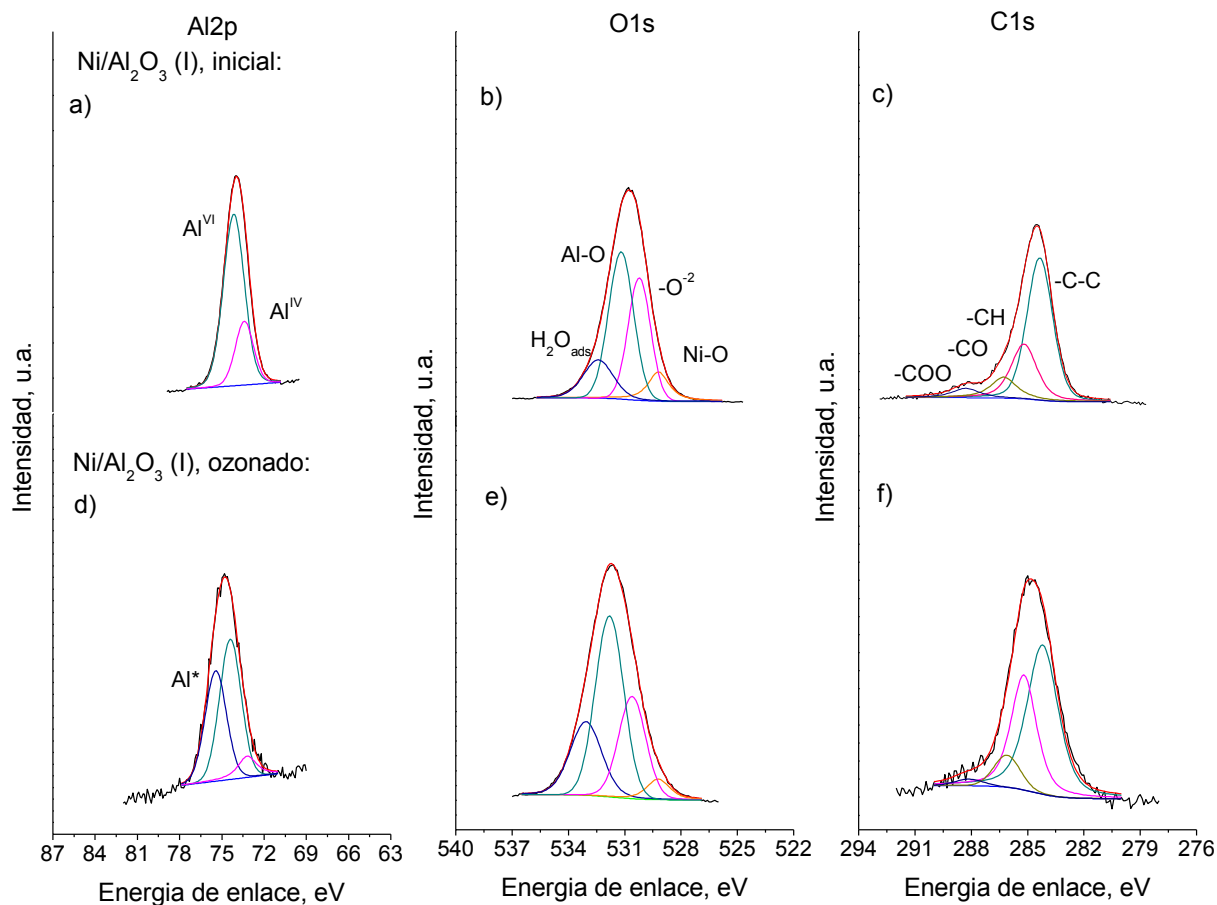
<b><i>Catalizadores</i></b>	<b><i>%Ni [Ni/Al]</i></b>	<b><i>%Al [Al/Al]</i></b>	<b><i>%O [O/Al]</i></b>	<b><i>%C [C/Al]</i></b>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) inicial	2.6 [0.07]	39.3 [1]	40.6 [1.03]	17.5 [0.44]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F) con O <sub>3</sub>	1.6 [0.06]	25.9 [1]	52.0 [2.01]	20.5 [0.79]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I) Inicial	3.1 [0.07]	42.0 [1]	41.4 [0.99]	13.5 [0.32]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I) con O <sub>3</sub>	3.6 [0.11]	31.3 [1]	54.8 [1.75]	10.4 [0.33]

Las relaciones atómicas de ambos catalizadores libres de ozono mostraron valores muy cercanos, excepto para el C/Al donde la síntesis por foto-depósito tiene mayor cantidad de materia orgánica (17.9%), ya que no se logró descomponer el precursor totalmente con la irradiación. Cuando se estableció contacto entre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) y el ozono se incrementaron las



relaciones atómicas de O/Al y C/Al, lo cual fue lógico debido a la producción de subproductos originados durante la eliminación del herbicida, que lograron adsorberse sobre la superficie del catalizador obstruyendo al níquel (ver Anexo B, Figuras B.13 y B.14).

Para el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) las relaciones O/Al y Ni/Al aumentaron después del proceso de ozonación, debido principalmente a tres causas como se puede ver en la Figura 4.22.



**Figura 4.22** Espectro de alta resolución de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) obtenido por la técnica de XPS, correspondiente al catalizador previo (a-c) y posterior (d-f) a la ozonación del herbicida

La primera es por la identificación de una nueva especie de Al\* en 75.4 eV que provocó el ensanchamiento de la señal global del Al2p que podría relacionarse con Al(OH)<sub>3</sub> por la oxidación del níquel con ozono (Figura 4.22a y d), la segunda por el aumento en la intensidad de los picos correspondiente a Al-O y H<sub>2</sub>O (Figura 4.22b y e) y finalmente porque en la región de C1s se incrementaron las señales de C-H y -CO.



En resumen, cuando se utilizaron los catalizadores de níquel soportados en  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se manifestaron ligeras diferencias entre los perfiles de degradación del herbicida, dichas fluctuaciones se lograron evidenciar mediante el análisis por XPS.

De acuerdo a los resultados globales discutidos anteriormente, las diversas especies químicas que conformaron a los catalizadores sufrieron cambios después de la ozonación del 2,4-D, generando en algunos casos nuevas especies en su superficie, como se demostró por la técnica de XPS para  $\text{Ni/TiO}_2$  (F),  $\text{Ni/SiO}_2$  (I) y  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  (I).

No todos los catalizadores sintetizados presentaron contribuciones extras por el contacto con ozono, es decir el método de síntesis influyó para llevar a cabo las interacciones ozono-metal/óxido metálico. Lo anterior se reflejó en el cálculo de las velocidades iniciales para la descomposición del herbicida. Por otra parte, el mecanismo para el proceso catalítico fue principalmente por ozonación convencional, ya que no se logró obtener la mineralización total y el grado de descomposición de ozono obtenido no fue significativo con los catalizadores empleados.



#### 4.4 Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos y discutidos previamente es que se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- El método de foto-depósito sensibilizado con benzofenona utilizando como soportes  $\text{SiO}_2$  logró obtener tamaños de partículas entre 1 a 2 nm, mientras que con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtuvieron de 2 a 10 nm. La presencia de aglomerados por efecto de la evaporación del solvente y por las características propias de la reacción foto-química del precursor, se hizo más evidente con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- A pesar de introducir la benzofenona como sensibilizador en la foto-reducción del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  sólo se logró obtener el 30% de descomposición del precursor. Por consecuencia, el porcentaje de carga metálica (Ni) de los catalizadores fue menor al 5 %wt nominal, como se demostró por la técnica de EDS obteniendo el 1 %wt para  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F) y el 1.5 %wt de Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Los resultados de XPS mostraron una diversidad de ambientes químicos en la región de  $\text{Ni}2p$ , sin embargo que el NiO fue la fase activa más abundante en los catalizadores sintetizados por foto-depósito empleando al  $\text{SiO}_2$  como soporte.
- El catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado por impregnación presentó como fase activa predominante el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por efecto de los tratamientos térmicos a los que se sometió.
- La presencia de níquel en los catalizadores incrementó las velocidades iniciales en la descomposición del herbicida de acuerdo al siguiente orden:  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) <  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (I) y  $\text{SiO}_2 < \text{Ni}/\text{SiO}_2$  (I) <  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F). Sin embargo, no se presentó alguna relación con el grado de descomposición de ozono ni con la carga metálica del catalizador.
- El ozono modificó el ambiente químico superficial de los catalizadores creando nuevas especies de  $\text{Si}^*$  y  $\text{Al}^*$  en los catalizadores sintetizados por impregnación. No obstante, la naturaleza química exacta se desconoce de igual manera que las repercusiones que se tendrían en la actividad catalítica.





## 4.5 Referencias

---

1. Giuffrida S., Condorelli G.G., Costanzano L.L., Ventimiglia G. Nickel nanostructured materials from liquid phase photodeposition. *J. Nanopart. Res.* 19 (2007) 611-619
2. Scirè S., Giuffrida S., Crisafulli C., Riccobene P.M., Pistone A. Direct and sensitized liquid phase photodeposition for the preparation of alumina supported Pd nanoparticles for applications to heterogeneous catalysis. *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3217 – 3228
3. Kometani N., Doi H., Asami K., Yonezawa Y. Laser flash photolysis study of the photochemical formation of colloidal Ag nanoparticles in the presence of benzophenone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5142 – 5147
4. Krylova G. V., Eremenko A. M., Smirnova N.P., Eustis S. Photogeneration of nanosized gold on the surface of mesoporous silica modified by benzophenone. *Theor. Exp. Chem.* 41 (2005) 365 – 370
5. Sakamoto M., Fujistuka M., Majima T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C* 10 (2009) 33 – 56
6. He J.W., Xu X., Corneille J.S., Goodman D.W. X-ray photoelectron spectroscopic characterization of ultra-thin silicon oxide films on a Mo(100) surface. *Surface Sci.* 279 (1992) 119 – 126
7. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan. M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection *NanoLett.* 3 (2003) 929 – 933
8. Suzuki S., Watanabe Y., Ogino T., Heun S., Gregoratti L., Barinov A., Kaulich B., Kiskinova M., Zhu W., Bower C., Zhou O. Electronic structure of carbon nanotubes studied by photoelectron spectromicroscopy. *Phys. Rev. B* 66 (2002) 035414 – 035418
9. Ago H., Kugler T., Cacialli F., Salaneck W. R., Shaffer M. S. P., Windle A. H., Friend R. H. Functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8116 – 8121
10. Molina R., Centeno M.A., Poncelet G.  $\alpha$ -Alumina-supported nickel catalysts prepared with nickel acetylacetonate. 1. Adsorption in the liquid phase. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6036 – 6046
11. La Parola V., Deganello G., Tewell C.R., Venezia A.M. Structural characterization of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques. *Appl. Catal. A: General* 235 (2002) 171 – 180
12. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A. P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717 – 2730



13. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R., Stewart N. New interpretation of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771 – 1779
14. Molina R., Poncelet G.  $\alpha$ -Alumina-supported nickel catalysts prepared with nickel acetylacetonate. 2. A study of the thermolysis of the metal precursor. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 11290–11296
15. Jun J., Dhayal M., Shin J. H., Han Y.H., Getoff N. Surface chemistry and catalytic activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiated with high-energy electron beam. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4557 – 4564
16. Salagre P., Fierro J. L. G., Medina F., Sueiras J. E. Characterization of nickel species on several  $\gamma$ -alumina supported nickel samples. *J. Mol. Catal.* 106 (1996) 125 - 134
17. Franks G.V., Gan Y. Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. *J. Am. Ceramic. Soc.* 90 (2007) 3373 – 3388
18. Garrison S. The environmental chemistry of aluminum. Lewis Publishers 2<sup>nd</sup> ed. (1996) 282 – 293
19. Avramescu S.M., Bradu C., Udrea I., Mihalache N., Rita F. Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal. Commun.* 9 (2008) 2386 – 2391
20. Pocostales P., Álvarez P., Beltran F.J. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1289 – 1293
21. Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J. Surface acidity and reactivity of  $\beta$ - FeOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies. *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 340 – 346
22. Ernst M., Lurot F., Schrotter J.C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminium oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 15 – 25
23. Qi F., Chen Z., Xu B., Shen J., Ma. J., Joll C., Heitz A. Influence of surface texture and acid – base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminium (hydroxyl) oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 684 – 690
24. Álvarez P.M., Beltrán F.J., Pocostales J.P., Masa F.J. Preparation and structural characterization of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the ozonation of pyruvic acid. *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 322 – 330
25. Goyne K.W., Chorover J., Zimmerman A.R., Komarneni S., Brantley S.L. Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica. *J. Colloid. Interface. Sci.* 272 (2004) 10 – 20



# CAPITULO 5

## “Catalizador NiO”



# CAPITULO 5

## Comparación del NiO con los diversos catalizadores empleados en la ozonación del herbicida 2,4-D en solución acuosa. Discusión de resultados

---

En el presente capítulo se muestran los resultados de caracterización del NiO comercial empleando la técnica de XPS, así como la evaluación en la eliminación del herbicida variando parámetros como: la concentración del NiO y los ciclos de reutilización del catalizador. Además de evidenciar la formación del complejo por medio de XPS, el análisis por dicha técnica sirvió como base para proponer dos mecanismos de reacción empleando los catalizadores de níquel soportados y NiO. Finalmente se presentan las constantes calculadas de reacción obtenidas del 2,4-D y de los subproductos formados en la ozonación catalítica.

### 5.1 Caracterización del catalizador NiO

El espectro general de XPS del catalizador NiO antes y después del proceso de ozonación mostró los elementos esperados (Ni, O y C), sin embargo aparece también una pequeña señal de Fe probablemente se trate de un impurezas que contiene el catalizador (2%) (ver Anexo B, Figura B.4a). Los espectros de alta resolución para cada región que contiene el NiO se observan en la Figura 5.1, la excepción fue el Fe ya que su espectro presentó ruido de fondo.

El Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> mostró una variedad de bandas asignadas principalmente a la combinación de dos especies el NiO y Ni(OH)<sub>2</sub>, con sus respectivos satélites ubicados a mayores energías de enlace (Figura 5.1a). En la Figura 5.1b se presentan las asignaciones comunes de Ni-O, Ni(OH)<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O adsorbida, además un 36.6% que corresponde a la contribución -CO, que indica que a parte de las impurezas de Fe identificado en el espectro general, una cantidad considerable de carbón se encuentra en el catalizador original. La Figura 5.1c ratifica la presencia de diversas especies asignadas a carbón que contienen el NiO comercial.

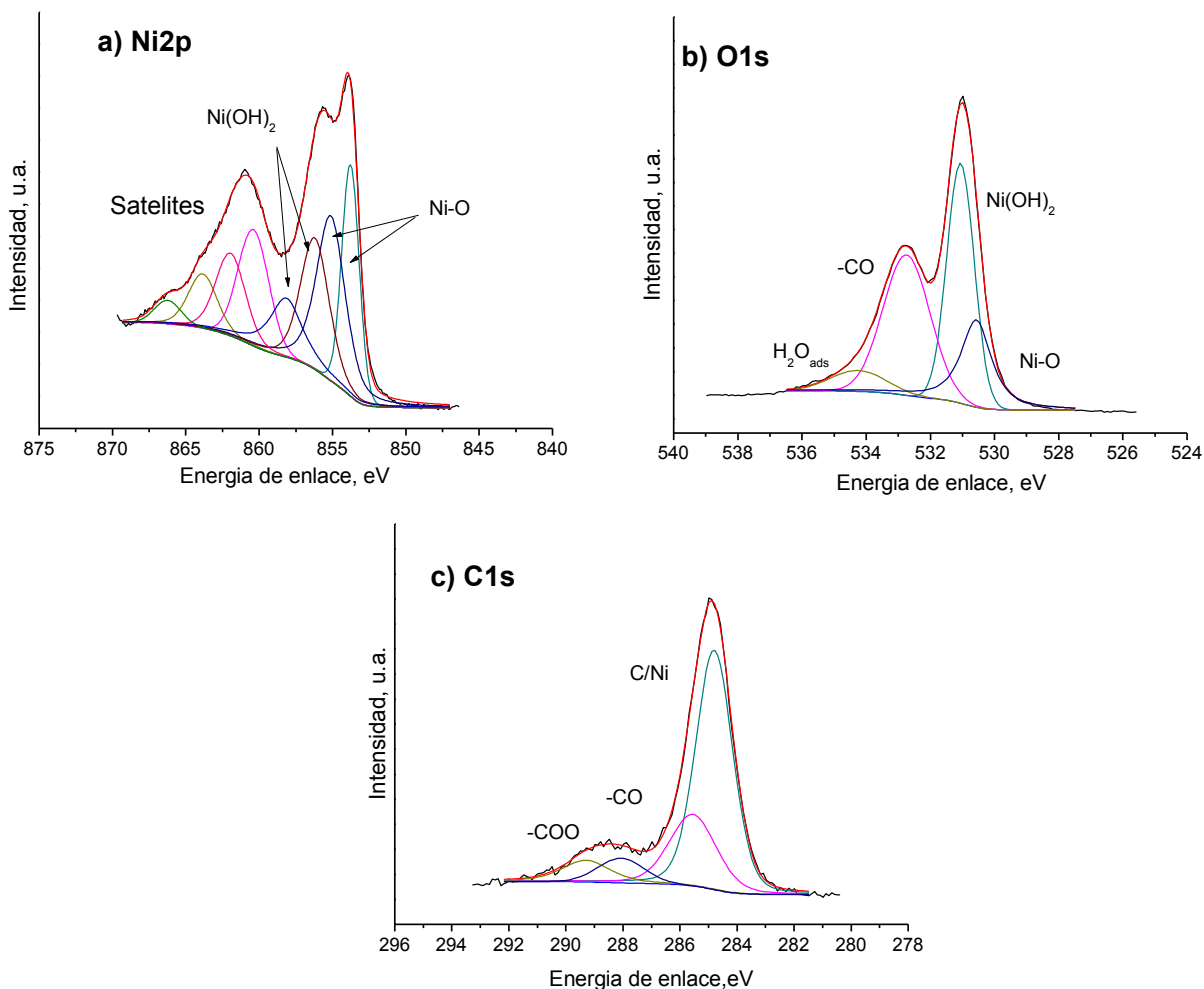


Figura 5.1 Espectro de alta resolución del catalizador NiO, considerando las regiones de: a) Ni2p, b) O1s y d) C1s obtenido por la técnica de XPS

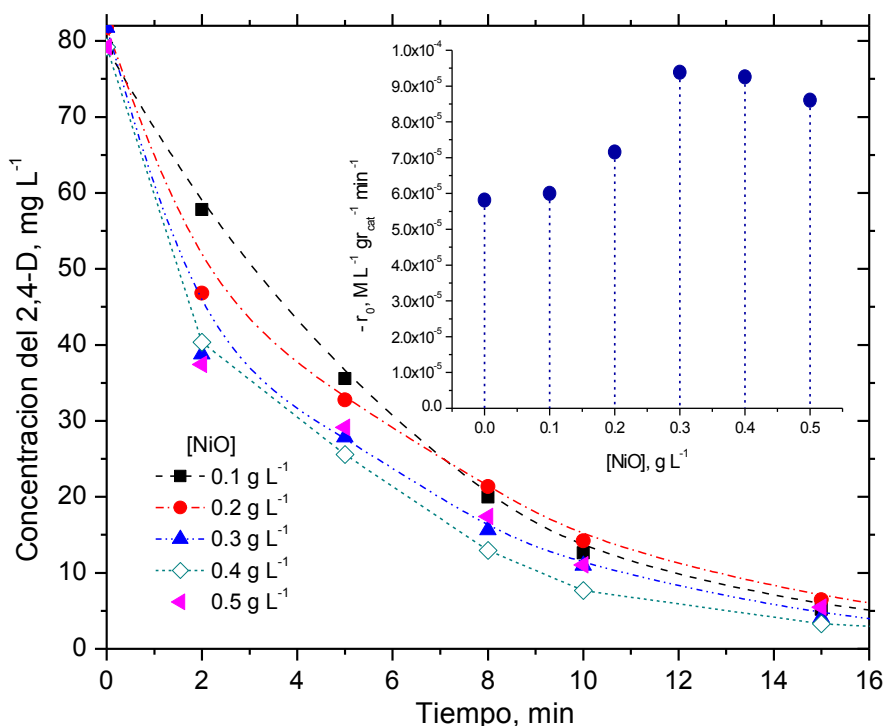
## 5.2 Evaluación del catalizador NiO en la eliminación del 2,4-D

### 5.2.1 Efecto de la concentración del NiO

En el proceso de ozonación catalítica heterogénea la descomposición de ozono se inicia cuando el catalizador se introduce en la reacción generando radicales OH. Por lo tanto, el papel que desarrolla la concentración del catalizador es vital en la ozonación catalítica, porque se relaciona con la cantidad de radicales OH. Además, en aplicaciones prácticas es razonable explorar el efecto que tiene la dosis del catalizador en la eficiencia de degradación de diversos compuestos orgánicos.



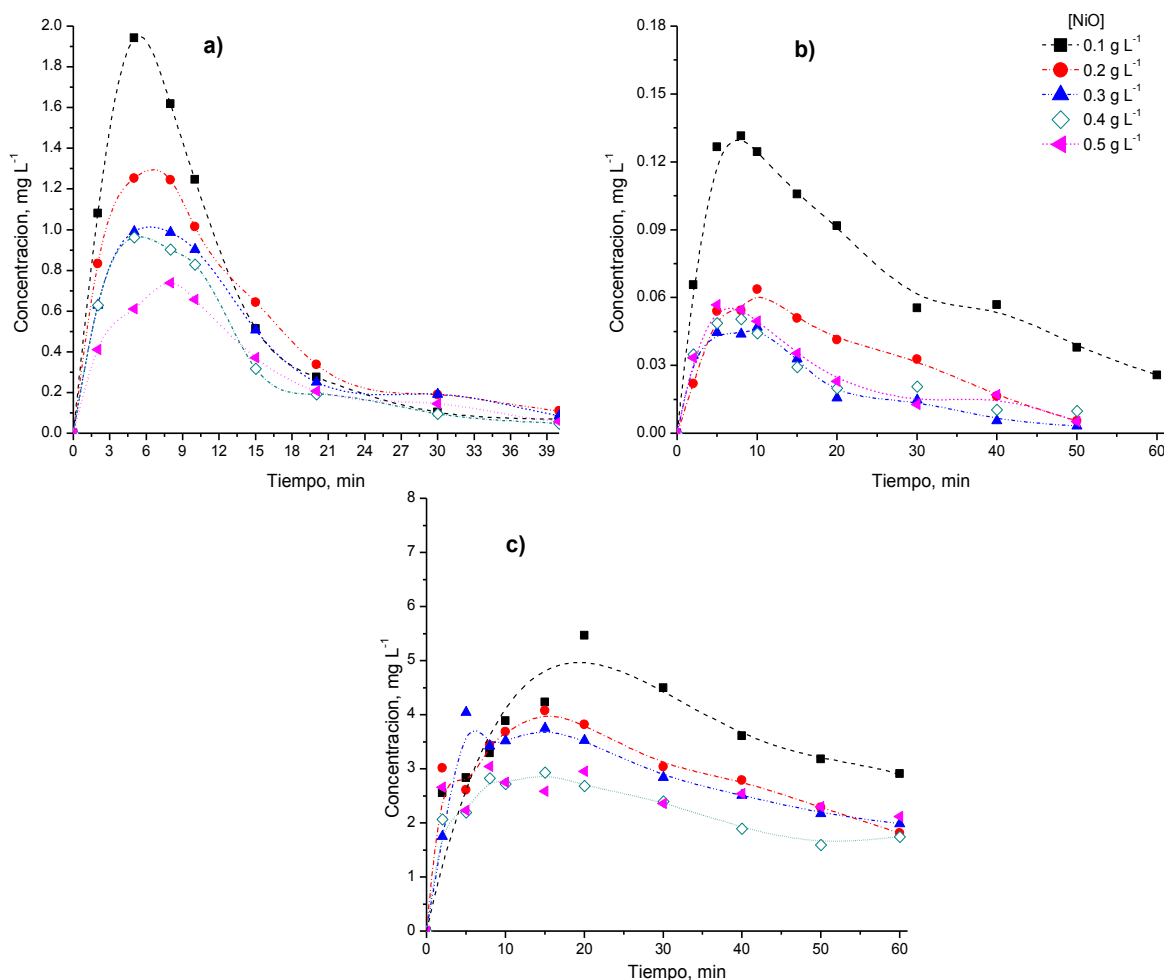
En la Figura 5.2 se presentan los resultados obtenidos en la degradación del herbicida por medio de la combinación  $O_3$  y NiO a diversas concentraciones de catalizador en un intervalo comprendido entre 0.1 a 0.5  $g L^{-1}$ . Se aprecia que la dosis del NiO tiene una ligera influencia positiva sobre la degradación del 2,4-D (28%), cuando la concentración se incrementó de 0.1 a 0.3  $g L^{-1}$  durante 5 min de ozonación. Algunos investigadores reportaron que el aumento en la concentración del catalizador benefició la degradación de diversos contaminantes orgánicos<sup>(1,2)</sup>, a causa del incremento en la superficie catalítica generando mayor cantidad de radicales OH en la reacción. Sin embargo, se observó una dosis óptima de catalizador (0.3  $g L^{-1}$  relacionada con la concentración del 2,4-D) ya que cuando la concentración del catalizador fue 0.5  $g L^{-1}$  el grado de eliminación del herbicida disminuyó ligeramente, éste resultado se reflejó en las velocidades iniciales (ver la figura insertada). Dicho efecto se atribuyó al exceso de sitios activos que provocaron un consumo de radicales OH por adsorción, en lugar de promover su producción.



**Figura 5.2** Perfiles de concentración del herbicida con respecto al tiempo de ozonación en función de la concentración del catalizador. Además la figura insertada relaciona la variable anterior con la velocidad inicial. *Condiciones experimentales:*  $[O_3] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1\text{--}0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[2,4\text{-D}] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.1$



Los perfiles de concentración de los subproductos identificados en el proceso de ozonación a diversas dosis del NiO son mostradas en la Figura 5.3.



**Figura 5.3** Perfiles de concentración del: a) 2,4-diclorofenol, b) ácido maléico y c) ácido oxálico; en función del tiempo de ozonación del 2,4-D en presencia de diversas concentraciones del NiO. *Condiciones experimentales:* [O<sub>3</sub>]= 25 mg L<sup>-1</sup>, [catalizador] = 0.1–0.5 g L<sup>-1</sup>, [2,4-D]= 80 mg L<sup>-1</sup>, pH =3.1

Se puede observar que las dinámicas de los intermediarios siguieron tendencias similares de formación-descomposición. En el caso del 2,4-diclorofenol, la mayor concentración se formó a los 5 min de ozonación (≈ 2 ppm), después disminuyó hasta lograr la degradación completa durante 40 min de reacción. Conforme aumentó la dosis del catalizador hasta 0.5 g L<sup>-1</sup> se produce menor cantidad del 2,4-diclorofenol (0.7 ppm), probablemente porque a mayor concentración del NiO se favorece la adsorción de éste subproducto (ver Figura 5.3a). Se observaron resultados similares en las distribuciones de los ácidos maléico y oxálico (ver Figuras 5.3b y c).



La combinación  $O_3$ -NiO logró eliminar un 33% de la concentración máxima formada del ácido oxálico durante 60 min de ozonación. El resultado anterior fue un indicativo de que el proceso de ozonación catalítica en presencia de NiO degradó un compuesto recalcitrante como lo es el ácido oxálico, a diferencia de los demás catalizadores evaluados que sólo lo acumularon. Por lo que se esperaba que el grado de mineralización sea mayor en el sistema con NiO comparado con la ozonación convencional.

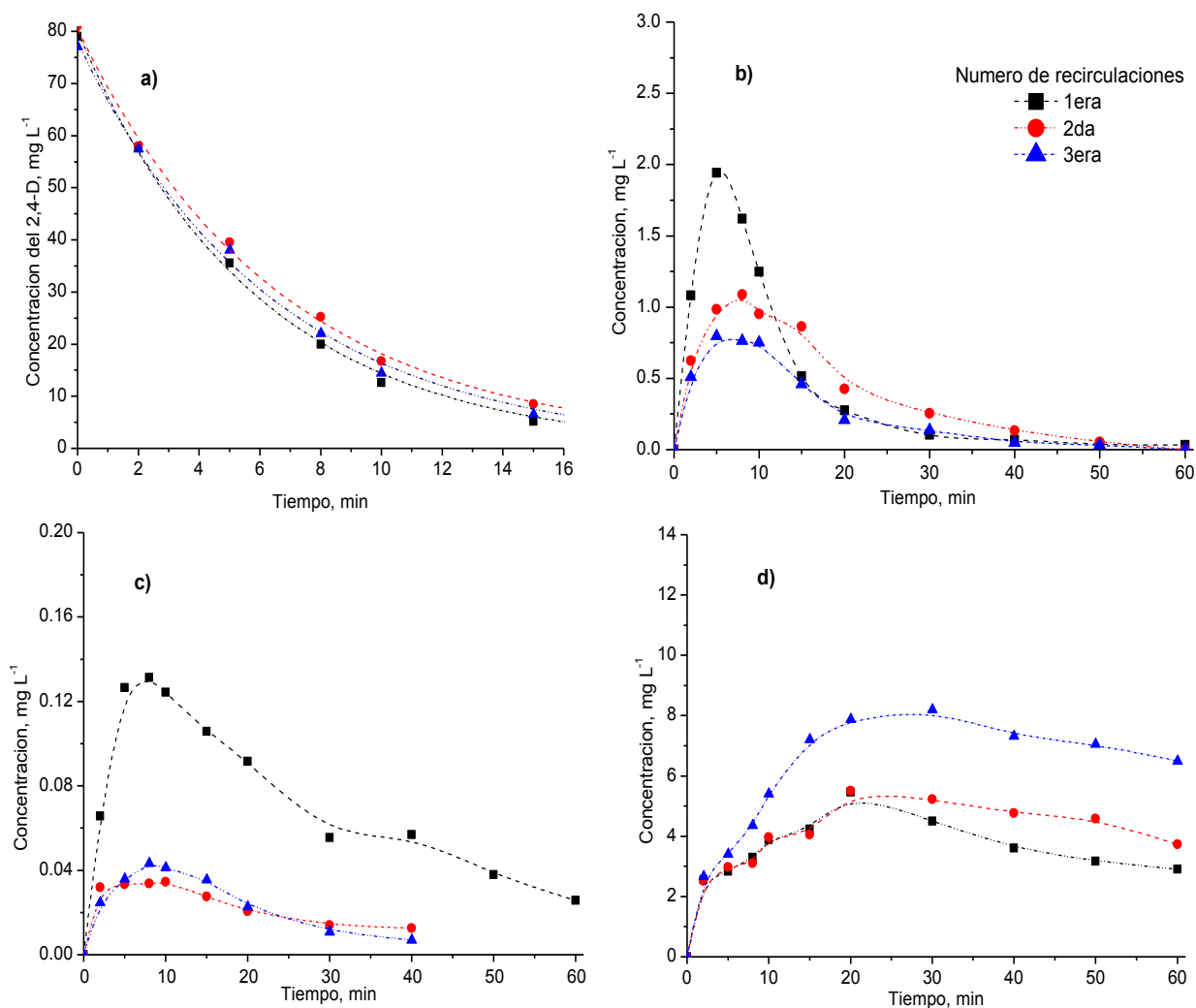
### 5.2.2 Estabilidad del catalizador NiO

La desactivación de los catalizadores es un factor importante que regularmente tiene lugar durante una reacción catalítica; ya que por envenenamiento de los sitios activos causa una disminución en su actividad. En el proceso de ozonación catalítica generalmente la lixiviación de metales en la fase líquida es uno de los principales problemas de desactivación, además de ser fuente de contaminación. Por lo tanto, se estudió la estabilidad del NiO en la eliminación del 2,4-D realizando tres procesos de ozonación consecutivos. Es decir, se empleó el catalizador previamente usado sin lavarlos con soluciones nuevas del herbicida.

En la Figura 5.4a se puede ver el perfil de concentración del herbicida durante los tres ciclos de reutilización. Los resultados demuestran que la dinámica de eliminación del 2,4-D permaneció casi invariable, lo que indica que el catalizador no cambió su actividad durante la ozonación. Sin embargo, los perfiles de concentración de los intermediarios mostraron variaciones con el número de ciclos de reutilización del catalizador.

Las máximas concentraciones generadas para el 2,4-diclorofenol y el ácido maléico fueron de 2 y 0.13 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente en 5 min de ozonación del primer ciclo de uso del catalizador (ver Figura 5.4b y c). Cuando se empleó el catalizador por segunda y tercera vez se disminuyó la concentración del 2,4-DCF y del ácido maléico entre un 50 y 66%. Es decir, el catalizador usado mejoró su desempeño en la eliminación de intermediarios al compararlo con el NiO fresco. Esto puede ser asociado a la formación de especies altamente oxidantes, como resultado de la interacción entre el ozono y el NiO, y que posteriormente reaccionaron con los compuestos orgánicos.





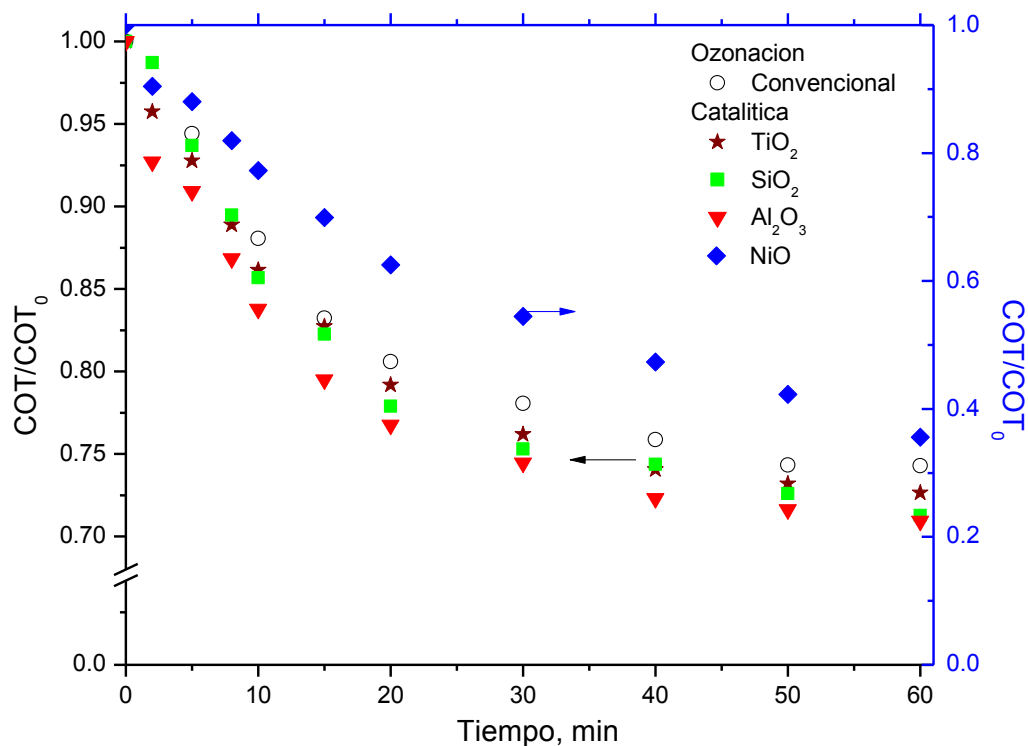
**Figura 5.4** Perfiles de concentración del: a) 2,4-D, b) 2,4-diclorofenol, c) ácido maléico y d) ácido oxálico; en función del tiempo de ozonación durante la eliminación del 2,4-D empleando tres ciclos de reutilización del NiO. Condiciones experimentales:  $[O_3] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[2,4-D] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.1$

En cambio una relación inversa se observó con el ácido oxálico ya que presentó un aumento de su concentración con el número de ciclos de reutilización del NiO (ver Figura 5.4d). Lo anterior podría reducir el grado de mineralización conforme el catalizador se reutiliza, como lo reportó Bradu C. y col.<sup>(3)</sup> en la eliminación del colorante negro 5 donde la concentración del compuesto orgánico no sufrió cambios durante los 3 ciclos de reutilización del catalizador aunque, disminuyó la relación de carbón orgánico total.



### 5.3 Comparación de los óxidos metálicos empleados en la ozonación catalítica para la degradación del herbicida en solución acuosa

El mecanismo de ozonación catalítica con óxidos metálicos se ha reportado que inicia con los grupos hidroxilo quimisorbidos sobre la superficie del catalizador, que al entrar en contacto con el ozono dan lugar a reacciones en cadena, generando radicales OH. Por lo que, a mayor cantidad de grupos hidroxilo se tendría un aumento proporcional en la formación de radicales OH, y por ende una mayor conversión del compuesto orgánico en el medio. Para comprobarlo se compararon los resultados obtenidos en la eliminación del herbicida con ozono en presencia y ausencia de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  (ver Figura 5.5).



**Figura 5.5** Perfiles adimensionales de carbono orgánico total en ausencia y presencia de diversos óxidos metálicos con respecto al tiempo de ozonación. *Condiciones experimentales:*  $[\text{O}_3]= 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{2,4-D}] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.1$



Se puede apreciar que la presencia de los óxidos metálicos aumentó el grado de mineralización comparando con la ozonación convencional, de acuerdo al siguiente orden:  $\text{TiO}_2 < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 \ll \text{NiO}$ , que se relaciona con la descomposición de ozono y a su vez con la densidad de sitios hidroxilos reportados en la literatura<sup>(4,5)</sup>. La tendencia de los catalizadores de acuerdo con el grado de descomposición de ozono fue similar que la obtenida con el COT, es decir:  $\text{TiO}_2$  (4%) <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.4 %) <  $\text{SiO}_2$  (19%) <  $\text{NiO}$  (27%). La diferencia se presentó entre las posiciones que ocupan el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , que podría relacionarse con su capacidad de adsorción para los subproductos originados durante la ozonación del herbicida.

Por las condiciones experimentales se tiene que el  $\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH}$  de la solución, para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por lo que se encuentra como  $\text{AlOH}_2^+$  y la adsorción de algunas especies (aniones) se favorece por medio del mecanismo de intercambio vía ligantes como lo reportaron Álvarez P.M. y col.<sup>(6)</sup> en la ozonación del ácido pirúvico. Mientras que el  $\text{SiO}_2$  tiene pocas posibilidades de adsorción debido a la repulsión electrostática, ya que su punto isoeléctrico fue de 2.4.

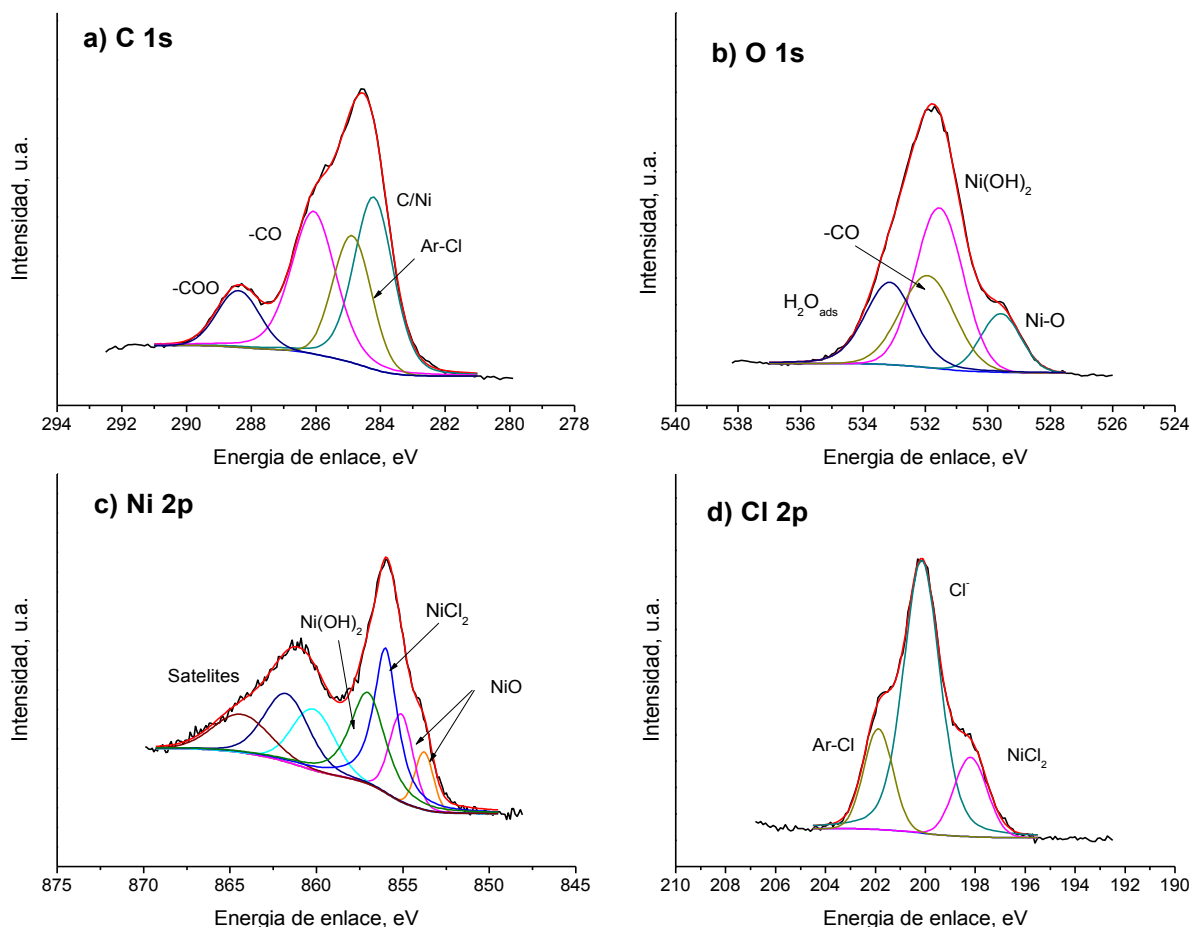
#### **5.4 Análisis por XPS del NiO en la ozonación catalítica del 2,4-D en solución acuosa**

Los resultados previos demostraron que los perfiles de descomposición del compuesto inicial con los catalizadores sintetizados (foto-depósito e impregnación) y el NiO (ver Anexo C Figuras C.5 – C.7) fueron semejantes, no obstante la diferencia se manifestó con el ácido oxálico ya que sólo el NiO logró descomponerlo. Lo que significa que la presencia de níquel en el catalizador favoreció la descomposición de ozono y formación de radicales OH, que actuaron como agentes oxidantes conjuntamente con el ozono, para llevar a cabo la eliminación del compuesto inicial.

Sin embargo, el NiO debe ser asistido por más de un mecanismo de reacción para llevar a cabo la degradación de los subproductos. Lo anterior se propone con base, a que el grado de descomposición de ozono fue del 27%, y no puede ser el único factor responsable de causar un grado de mineralización del 2,4-D mayor del 60% en 1 hr de ozonación. Por lo tanto, se empleó la técnica de XPS para analizar el catalizador de NiO durante 2 min de ozonación, con la finalidad de observar la posible formación de complejos en la superficie del catalizador. El espectro general se muestra en el Anexo B (Figura B.4b).



En la Figura 5.6 se tienen los espectros de alta resolución así como la deconvolución de las especies de C1s, O1s, Ni2p y Cl2p.



**Figura 5.6** Espectro de alta resolución correspondiente a las regiones a) C1s, b) O1s, c) Ni2p y d) Cl2p del catalizador NiO en la eliminación del 2,4-D durante 2 min de ozonación obtenido por la técnica de XPS

La región de C1s presentó cinco contribuciones como se puede ver en la Figura 5.6a. La primera se relacionó con el carbón elemental asociado al níquel, que de igual manera se encontró en el catalizador original (Figura 5.1c), después la presencia de Ar-Cl que representó un compuesto aromático unido al cloro, como tercera y cuarta señal se asignaron a los grupos funcionales de -CO y -COO, respectivamente. Cabe señalar que el pico global que representó la región de C1s fue intenso, por lo que es posible que el compuesto inicial y/o los subproductos se adsorbieron en la superficie del NiO.



El O1s mostró las contribuciones esperadas con níquel ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ), además de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida (ver Figura 5.6b). La señal asociada al enlace  $-\text{CO}$  ratificó su presencia en la región de C1s. Con relación a  $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$  se presentó una contribución originada por  $\text{NiCl}_2$ , indicando que una de las etapas fue la de cloración en la descomposición del herbicida (ver Figura 5.6c). Sin embargo, que el catalizador y el cloro interactúen en la superficie, resulta insatisfactorio ya que afecta directamente su actividad catalítica. Éste efecto se puede relacionar con las recirculaciones ya que los perfiles del ácido oxálico disminuyeron conforme aumentó el número de ciclos de reutilización del catalizador, (ver Figura 5.4d) pero al herbicida y a los subproductos no les afectó la presencia del  $\text{NiCl}_2$  en el catalizador. El ácido oxálico puede formar complejos con el níquel<sup>(7)</sup> por lo que si se reduce el número de sitios activos de Ni en el catalizador disminuirá su grado de eliminación.

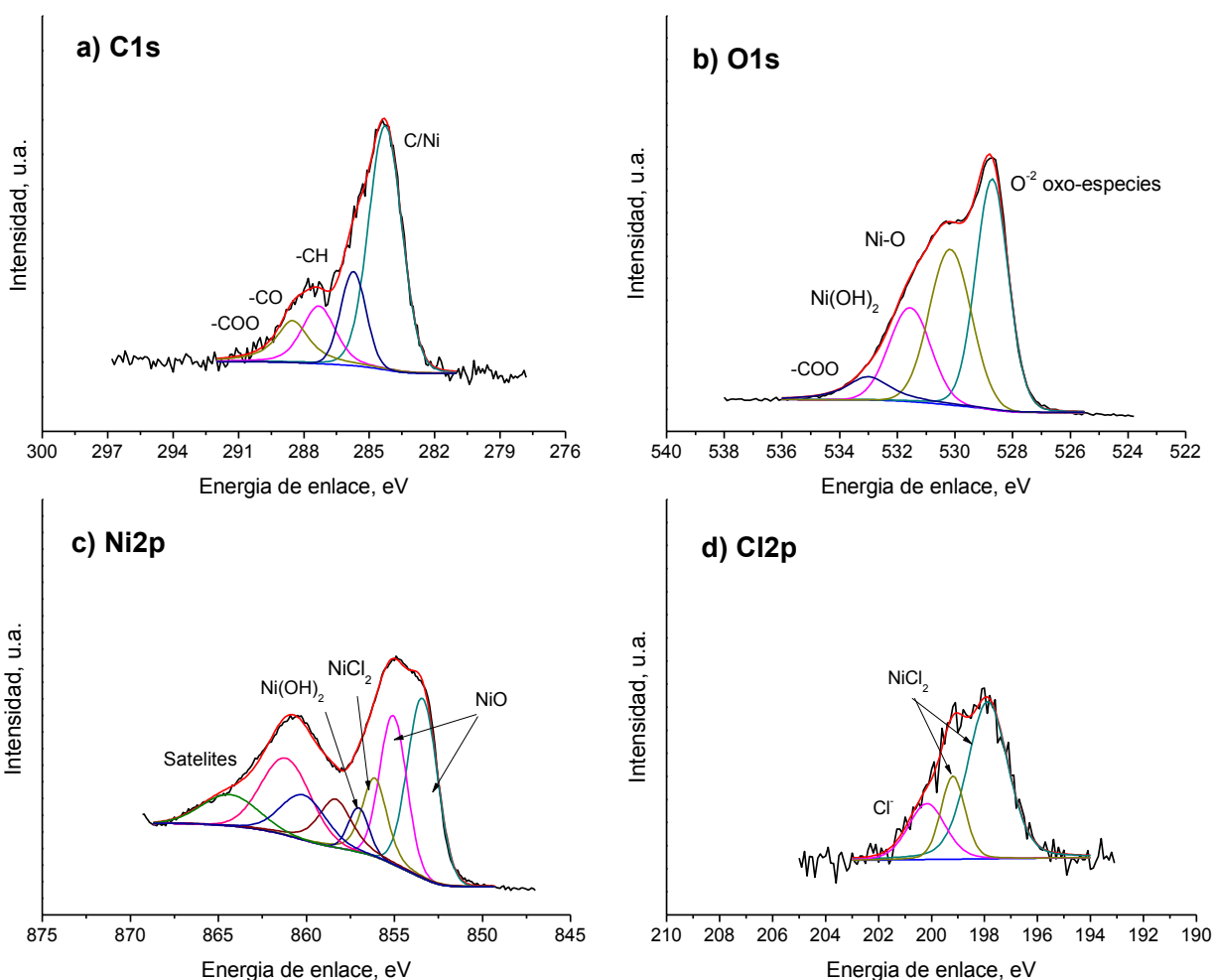
El análisis del espectro de alta resolución correspondiente al  $\text{Cl}2\text{p}_{3/2}$  se presenta en la Figura 5.6d donde, se tienen tres contribuciones asignadas a  $\text{NiCl}_2$  (198.2 eV),  $\text{Ar-Cl}$  (201.9 eV) y al ión cloro (200 eV). Es necesario mencionar, que la señal de Cl sólo apareció con el  $\text{NiO}$  comercial, ya que en ninguno de los espectros generales de toda la gama de catalizadores estudiados se identificó. Tal efecto manifiesta que el mecanismo para lograr la eliminación del 2,4-D empleando  $\text{NiO}$  no sólo se realizó por la descomposición de ozono, muy probablemente involucró la combinación de dos mecanismos durante la ozonación catalítica.

El catalizador de  $\text{NiO}$  también se analizó por XPS, después de someterlo a un ciclo de ozonación de 1 hr, con la finalidad de observar los cambios superficiales en las regiones anteriores (ver Figura 5.7). Como se aprecia en la Figura 5.7a al incrementar el tiempo de ozonación la materia orgánica adsorbida sobre la superficie se eliminó reduciendo las contribuciones en la región de C1s. La señal más intensa corresponde a carbón elemental (284.3 eV) y las restantes a grupos funcionales de  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CO}$  y  $-\text{COO}$ . A éste último se le puede asociar con el grupo oxalato como lo reportaron Rajagopalan R. y col.<sup>(8)</sup>



La región de O1s también se relacionó con el grupo oxalato en las posiciones 531.5 eV y 533 eV debido a la presencia de  $\text{O}-\text{C}=\underline{\text{O}}$  y  $\underline{\text{O}}-\text{C}=\text{O}$ , respectivamente (ver Figura 5.7b). Sin embargo, la primera señal también se atribuyó al oxígeno correspondiente del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . La señal en 528.7 eV corresponde a especies relacionadas con  $\text{O}^{2-}$ .

Es interesante notar que en ambas regiones (C1s y O1s) se tienen especies altamente oxidantes, es decir, prácticamente los compuestos intermediarios se eliminaron en el proceso de ozonación.



**Figura 5.7** Espectro de alta resolución correspondiente a las regiones: a) C1s, b) O1s, c) Ni2p y d) Cl2p del catalizador de NiO empleando en la eliminación del 2,4-D durante 1 hr de ozonación



La Figura 5.7c representa la región de Ni2p y contiene las mismas bandas que la Figura 5.6c, la diferencia se centró en la relación de intensidades. El incremento de la señal de NiO posiblemente se pueda correlacionar con la formación del oxalato de níquel. Finalmente, la región de Cl2p sólo mostró contribuciones por NiCl<sub>2</sub> y el ión cloro, sin tener la presencia de compuestos aromáticos clorados. Por lo que, la eliminación de la mayoría de los intermediarios logró eliminarse y sólo algunos compuesto altamente oxidantes interaccionaron en la superficie del catalizador (grupo oxalato).

### **5.5 Diferencias entre los esquemas de reacción propuestos en la ozonación catalítica del 2,4-D en solución acuosa con NiO y con los catalizadores de óxido de níquel soportado**

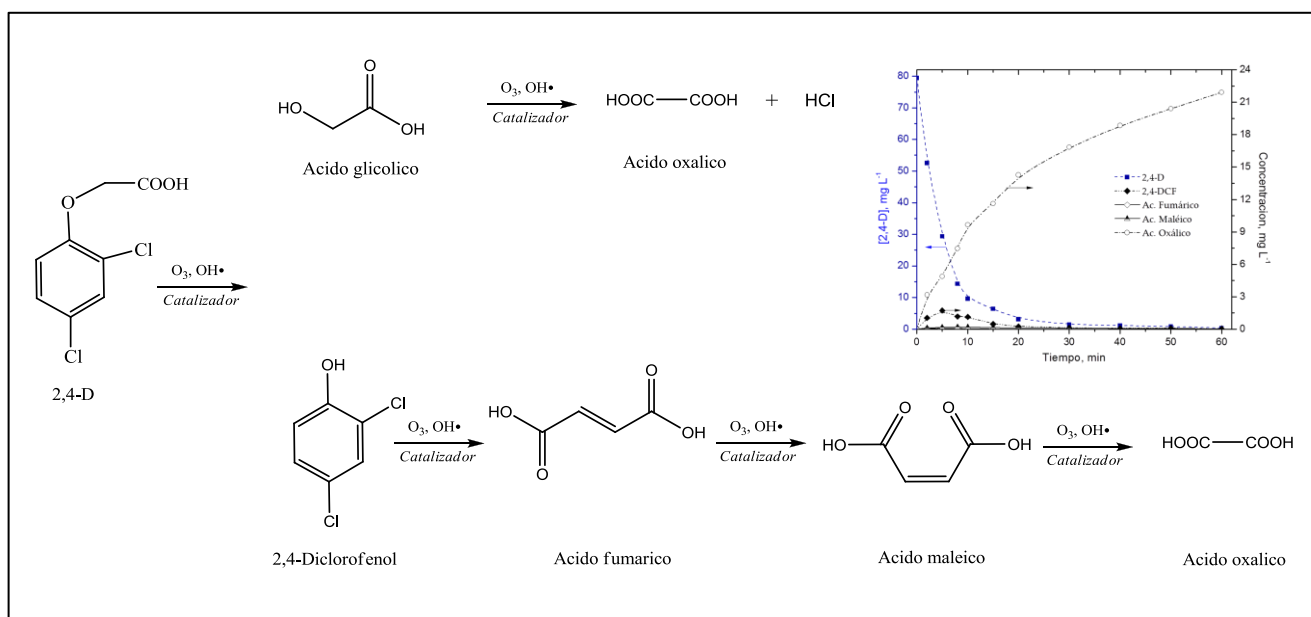
De acuerdo a los resultados obtenidos con los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como con los de níquel soportado, en la eliminación del 2,4-D se identificaron diversos subproductos entre los que destaca el ácido oxálico. Con todos los catalizadores evaluados el perfil de concentraciones del ácido oxálico presentó acumulación hasta de 21 mg L<sup>-1</sup>, por lo que no se logró la mineralización total con el sistema catalítico. Éste resultado puede ser consecuencia, de que no se generó la suficiente cantidad de radicales OH para la descomposición de subproductos y productos recalcitrantes formados durante la ozonación del herbicida. Además, en la mayoría de los catalizadores de níquel soportado se adsorbió materia orgánica que bloqueó los sitios del Ni, por consecuencia la interacción entre la fase activa y el ozono fue ineficiente. También los compuestos orgánicos adsorbidos impidieron la formación de complejos de metal.

Con los compuestos identificados fue posible sugerir una ruta general de reacción para la eliminación del 2,4-D en los procesos con ozono (Figura 5.8). El principal agente oxidante para la ozonación convencional fue el O<sub>3</sub>, mientras que para el proceso catalítico existió la combinación de O<sub>3</sub> y radicales OH (involucrado de manera no muy significativa). La secuencia involucró la eliminación del 2,4-D hasta el ácido oxálico como último compuesto generado de la descomposición de ácidos carboxílicos.



El proceso se inició por el ataque del ozono y/o los radicales OH sobre el enlace C(1) – O del anillo aromático del herbicida produciendo 2,4-diclorofenol y ácido glicólico. En este estudio no se detectaron otros compuestos aromáticos como lo reportó Brillas E. y col.<sup>(9)</sup>. No obstante, los intermediarios no identificados lograron descomponerse conforme aumentó el tiempo de ozonación. Posteriormente, se formaron los ácidos maléico y fumárico, que se oxidaron hasta generar ácido oxálico. Éste ácido también se generó de una reacción paralela por la descomposición del ácido glicólico. El ácido oxálico permaneció estable en todos los sistemas estudiados (ver el inserto de la Figura 5.8 para el caso de Ni/TiO<sub>2</sub> (F)), excepto con el NiO.

Por otra parte, se tiene la formación de HCl aunque no se logró identificar de manera indirecta, se cree que es el responsable de modificar el pH final de la solución a un valor de 2.6 conjuntamente con los ácidos orgánicos formados de la descomposición del herbicida.



**Figura 5.8** Ruta de reacción general propuesta para la descomposición del 2,4-D en los procesos de ozonación convencional y catalítica en solución acuosa. La figura insertada muestra los perfiles de concentración del 2,4-D y de los subproductos identificados en la ozonación catalítica con Ni/TiO<sub>2</sub>

Cuando se empleó el NiO en la ozonación catalítica la ruta de reacción se modificó, ya que además de tener radicales OH como agentes oxidantes, se favoreció la generación de complejos como el oxalato de níquel que fue más fácil de degradar comparando con el ácido oxálico, debido





al cambio en su densidad electrónica. El complejo se formó con el NiO ya que la cantidad de sitios activos rebasa considerablemente el 5%wt (o menos) nominal de níquel en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunado a la poca accesibilidad del ácido oxálico con los sitios de Ni por los intermediarios adsorbidos. Por tal razón, la ruta de reacción planteada para la ozonación del herbicida en presencia del catalizador NiO se presenta en la Figura 5.9.

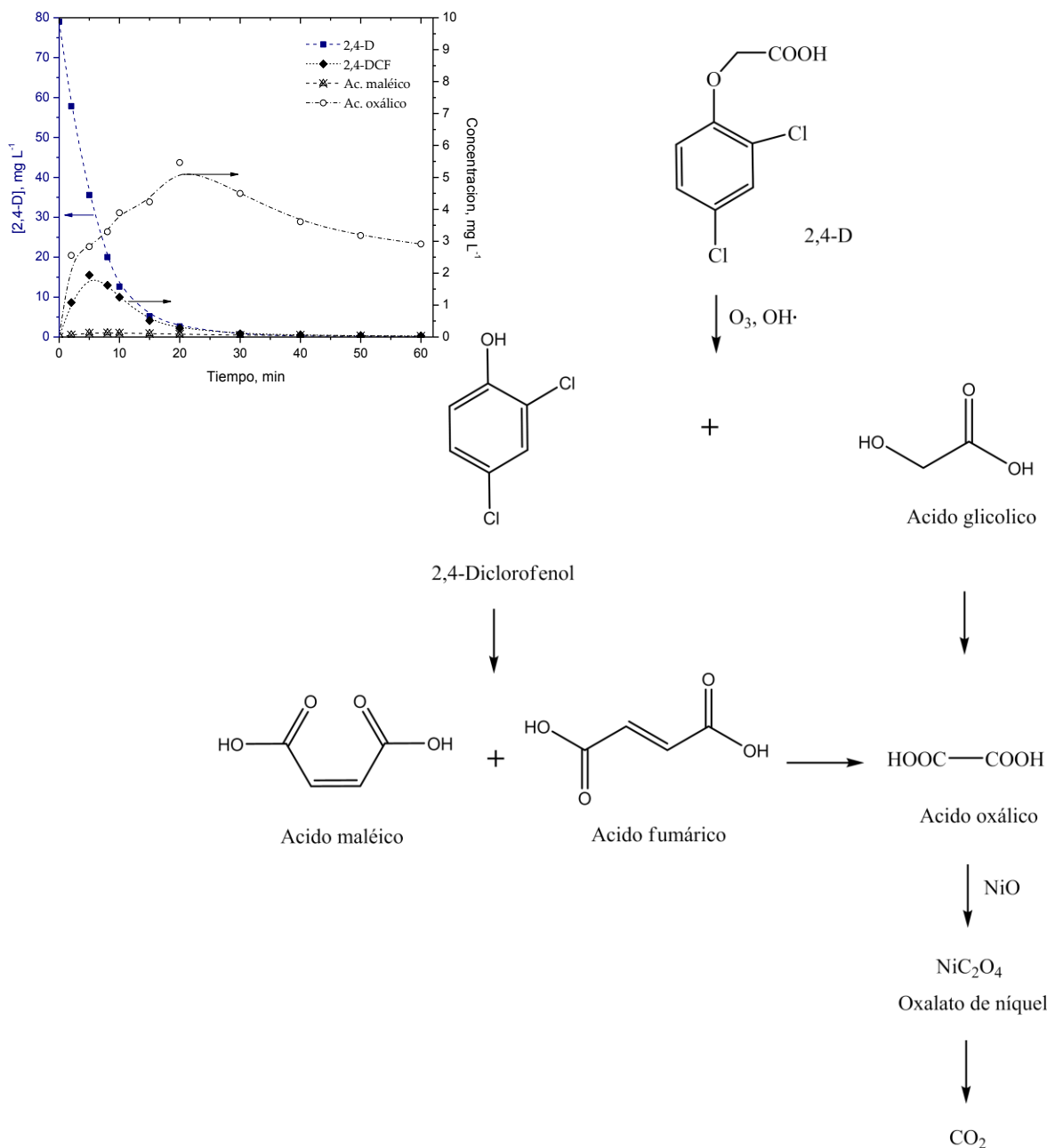


Figura 5.9 Ruta de reacción propuesta para la ozonación del 2,4-D empleando NiO



Al comparar los perfiles de concentración de los subproductos en común, de los catalizadores sintetizados por foto-depósito e impregnación con los del NiO, se observó que no hay gran diferencia entre ellos, excepto para el ácido oxálico (ver Anexo C Figuras C.8 – C.10). Lo que ratifica que la interacción entre el NiO y el ácido oxálico permitió eliminarlo y aumentar el grado de mineralización en el sistema hasta el 63%. Además se formó NiCl<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, como se demostró por los resultados de XPS, en lugar del HCl, ya que el pH final de la solución fue de 6.2.

Ambos esquemas mostrados en las Figuras 5.8 y 5.9 se presentan como reacciones en serie y paralelo, a pesar de que los perfiles de concentración de los intermediarios inician desde los primeros minutos de reacción, lo que indicaría que las reacciones se llevan a cabo únicamente de manera paralela. Sin embargo, esto no es totalmente cierto, ya que las constantes cinéticas de descomposición de los intermediarios son altas (ver sección 5.6), por lo que se promueve la formación del producto final en éste caso el ácido oxálico.

Se puede ver en el inserto de la Figura 5.8, que prácticamente el 2,4-DCF y los ácidos fumárico y maléico se eliminaron en al comienzo de la reacción, la suma de ambos originó un incremento en la concentración del ácido oxálico. Por lo que, las rutas de reacción propuestas son del tipo serie-paralelo.

## 5.6 Determinación de las constantes de velocidad de reacción

El estudio cinético de la ozonación del herbicida del 2,4-D se ha reportado en diversas publicaciones. La Tabla 5.1 presenta un resumen de las constantes de velocidad de reacción obtenidas por algunos investigadores además de las condiciones a las que se calcularon.

Como se puede observar en la Tabla 5.1 las constantes cinéticas del herbicida no presentaron coincidencia entre ellas, a pesar de que en todos los casos se consideró la ozonación del 2,4-D de pseudo primer orden.



**Tabla 5.1** Constantes cinéticas reportadas en la ozonación del herbicida en solución acuosa

<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Concentración inicial del 2,4-D</i>	<i>k</i>	<i>Referencia</i>
Reactor semicontínuo Flujo = 1.3 g h <sup>-1</sup> T = 25°C pH 3	230 mg L <sup>-1</sup>	6.3x10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	Brillas E. y col. <sup>(9)</sup>
Reactor semicontínuo Flujo = 1 L min <sup>-1</sup> pH 2.98	400 mg L <sup>-1</sup>	2.3x10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	Chu W. y col. <sup>(10)</sup>
Reactor semicontínuo Flujo = 1 L min <sup>-1</sup> pH 4.36	45 µM	0.89 h <sup>-1</sup>	Giri R.R y col. <sup>(11)</sup>

En el presente trabajo de investigación las constantes de reacción de la ozonación del 2,4-D se determinaron en medio ácido considerando el orden de reacción global como de segundo grado, es decir que dependen de las concentraciones de ozono (fase gas a la salida del reactor) y del herbicida (ver ecuación 5.1).

$$-\frac{dC_{2,4-D}}{dt} = kC_{2,4-D}C_{O_3} \quad (5.1)$$

El cálculo de las constantes bimoleculares se realizó en base a las curvas experimentales de la concentración de ozono disuelto y en fase gas, además de los perfiles de concentración del 2,4-D y de los subproductos, con la ayuda de un modelo desarrollado por Poznyak T. y col.<sup>(12)</sup>. La justificación del uso del presente modelo es porque se demostró una adecuada correlación en la degradación del herbicida. El modelo en general considera la dinámica del herbicida ( $C_{2,4-D}$ ), el ozono disuelto ( $C_{O_3}$ ), los radicales libres ( $C_{\bullet OH}$ ) y los subproductos obtenidos en la reacción ( $C_{Pi}$ ).

En particular, en la velocidad de descomposición del herbicida se consideraron dos efectos, la degradación del herbicida por un mecanismo con ozono molecular (modelado como una reacción bimolecular) y el mecanismo indirecto con formación de radicales OH. La ecuación 5.2 relaciona a los dos efectos anteriormente mencionados.

$$\frac{dC_{2,4-D}}{dt} = -k_1C_{2,4-D}C_{O_3} - k_2C_{2,4-D}C_{\bullet OH} \quad (5.2)$$

donde  $k_1$  expresa la constante de reacción entre el ozono y el herbicida (mol L<sup>-1</sup>), mientras que  $k_2$  representa la constante de reacción entre el 2,4-D y los radicales OH (mol L<sup>-1</sup>).



Con relación a la variación de la concentración de ozono se consideran las contribuciones debido a: la eliminación del 2,4-D por efecto del ozono convencional, la descomposición de ozono por la presencia del catalizador, la auto-descomposición del ozono y finalmente por la eliminación de los subproductos (ver ecuación 5.3).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k_1 C_{2,4-D} C_{O_3} - k_3 C_{cat} C_{O_3} - k_4 C_{O_3} - C_{O_3} \sum_{i=1}^n k_{pi} P_i \quad (5.3)$$

donde  $k_3$  es la constante de reacción entre la concentración del catalizador y el ozono,  $k_4$  es la constante de auto-descomposición de ozono mientras que  $k_{pi}$  representa las constantes de velocidad de reacción basadas en la degradación de los subproductos, todas ellas expresadas en mol L<sup>-1</sup>.

La ecuación 5.4 indica la variación de la concentración de los radicales OH generados a partir del efecto que tiene el catalizador sobre la descomposición del ozono, así como el consumo para llevar a cabo la eliminación del herbicida y de los subproductos formados, considerando que también existe un fenómeno de recombinación de los radicales OH.

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_3 C_{cat} C_{O_3} - k_2 C_{2,4-D} C_{OH} - C_{OH} \sum_{i=1}^n k_{qi} P_i - k_5 C_{OH} \quad (5.4)$$

donde  $k_5$  es la constante respecto a la recombinación de radicales OH mientras,  $k_{qi}$  ésta relacionada con la descomposición de los subproductos por los radicales OH (mol L<sup>-1</sup>).

Finalmente, la ecuación 5.5 representa la velocidad de reacción de descomposición de los subproductos originados en el proceso de ozonación catalítica.

$$\sum_{i=1}^n \frac{dP_i}{dt} = C_{O_3} \sum_{i=1}^n k_{fi} C_{2,4-D} - C_{O_3} \sum_{i=1}^n k_{pi} P_i - \sum_{i=1}^n k_{qi} C_{OH} P_i \quad (5.5)$$

El primer parámetro es representativo de la formación de subproductos, a partir de la descomposición del 2,4-D, el segundo factor es debido a la descomposición de los mismos por la ozonación convencional y el último por la interacción con los radicales OH.



El método numérico utilizado para el cálculo de las constantes se describe en el Anexo D. En la Tabla 5.2 se muestran las constantes calculadas del herbicida y de los subproductos en presencia del TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 5.2** Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de los catalizadores que emplean el TiO<sub>2</sub>

<i>Compuesto orgánico</i>	<i>Constantes cinéticas k, L mol<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup></i>		
	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>Ni/TiO<sub>2</sub> (F)</i>	<i>Ni/TiO<sub>2</sub> (I)</i>
2,4-D	16.7x10 <sup>3</sup>	21.3x10 <sup>3</sup>	20.8x10 <sup>3</sup>
2,4-DCF	0.83x10 <sup>3</sup>	1.26x10 <sup>3</sup>	1.08x10 <sup>3</sup>
Ácido fumárico	0.15x10 <sup>3</sup>	0.07x10 <sup>3</sup>	0.42x10 <sup>3</sup>
Ácido maléico	0.33x10 <sup>3</sup>	0.54x10 <sup>3</sup>	0.34x10 <sup>3</sup>
Ácido oxálico	0.08x10 <sup>3</sup>	0.20x10 <sup>3</sup>	0.12x10 <sup>3</sup>

En la Tabla 5.3 se presentan las constantes obtenidas con los catalizadores a base SiO<sub>2</sub>, mientras que en la Tabla 5.4 las que emplearon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 5.3** Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de los catalizadores que emplean el SiO<sub>2</sub>

<i>Compuesto orgánico</i>	<i>Constantes cinéticas k, L mol<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup></i>		
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Ni/SiO<sub>2</sub> (F)</i>	<i>Ni/SiO<sub>2</sub> (I)</i>
2,4-D	23.4x10 <sup>3</sup>	31.5x10 <sup>3</sup>	41.7x10 <sup>3</sup>
2,4-DCF	0.91x10 <sup>3</sup>	1.64x10 <sup>3</sup>	1.90x10 <sup>3</sup>
Ácido fumárico	0.17x10 <sup>3</sup>	0.65x10 <sup>3</sup>	0.62x10 <sup>3</sup>
Ácido maléico	0.31x10 <sup>3</sup>	0.18x10 <sup>3</sup>	0.22x10 <sup>3</sup>
Ácido oxálico	0.32x10 <sup>3</sup>	0.31x10 <sup>3</sup>	0.16x10 <sup>3</sup>

**Tabla 5.4** Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de los catalizadores que emplean el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<i>Compuesto orgánico</i>	<i>Constantes cinéticas k, L mol<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup></i>		
	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F)</i>	<i>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)</i>
2,4-D	28.4x10 <sup>3</sup>	27.4x10 <sup>3</sup>	29.2x10 <sup>3</sup>
2,4-DCF	0.97x10 <sup>3</sup>	1.18x10 <sup>3</sup>	2.60 x10 <sup>3</sup>
Ácido fumárico	0.12 x10 <sup>3</sup>	---	---
Ácido maléico	0.03 x10 <sup>3</sup>	0.02 x10 <sup>3</sup>	0.04x10 <sup>3</sup>
Ácido oxálico	0.48 x10 <sup>3</sup>	0.67 x10 <sup>3</sup>	0.48 x10 <sup>3</sup>



Cabe aclarar, que para todos los compuestos de los sistemas  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las constantes cinéticas representan descomposición a excepción, del ácido oxálico que es una constante de formación. De manera general, las constantes cinéticas calculadas para la eliminación del herbicida son semejantes cuando se empleó  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que con  $\text{TiO}_2$  se tiene un valor por debajo de las constantes anteriores, lo que se reflejó en los perfiles de concentración del 2,4-D provocado por la diferencia en la descomposición de ozono.

En el caso del 2,4-DCF el valor de la constante de descomposición tiene una cierta concordancia con resultados previamente publicados<sup>(12)</sup> empleando el mismo modelo matemático con un sistema diferente de reacción. Finalmente, las constantes calculadas de descomposición del 2,4-D y de los intermediarios empleando el catalizador de NiO se presentan en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5** Constantes cinéticas obtenidas con el modelo en presencia de NiO como catalizador

<i>Compuesto orgánico</i>	<i>k, L mol<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup></i>
2,4-D	21.1x10 <sup>3</sup>
2,4-DCF	1.54x10 <sup>3</sup>
Ácido fumárico	----
Ácido maléico	0.05 x10 <sup>3</sup>
Ácido oxálico	0.13 x10 <sup>3</sup>

En la tabla anterior, se puede observar que se tiene una descomposición del ácido oxálico provocada por efecto del NiO, correspondiente al aumentó en el grado de mineralización. Éste catalizador fue el único que eliminó el ácido oxálico, provocado por el complejo formado durante la reacción catalítica como se demostró en la sección 5.4.

De manera general, al comparar los valores de las constantes cinéticas de descomposición del 2,4-D con ozono en presencia de los diversos catalizadores se aprecia, que la diferencia sólo se presentó con el  $\text{TiO}_2$  y con los catalizadores de níquel soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es decir, la mayoría de los catalizadores no afectaron considerablemente las dinámicas de descomposición del herbicida, sino sólo se favoreció la eliminación de los subproductos, como consecuencia de su capacidad por descomponer el ozono.



## 5.7 Discusión general

Con base a los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede decir que el método de foto-depósito en fase líquida es prometedor para la formación de nanopartículas de óxido de níquel soportadas. La ventaja de emplearlo radica en que no se necesitan tratamientos térmicos, evitando interacciones entre el soporte y el precursor como se demostró con la aparición de picos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por XPS para el catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado por el método tradicional de impregnación. Sin embargo, el método de foto-depósito presentó el inconveniente de contener entre un 10 – 35% de carbón en la superficie del soporte debido a una reducción ineficiente del precursor o de los subproductos generados durante la foto-reacción.

Para lograr la mayor conversión del precursor, el soporte debe intervenir directamente en su foto-reducción, como fue el caso del  $\text{TiO}_2$ . Es decir, las propiedades semiconductoras del material que sirve de soporte influyen en la reducción del precursor, al menos bajo las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo.

El impacto del ozono sobre los diversos catalizadores empleados en ausencia del herbicida resultó en la modificación de los puntos isoeléctricos, lo que indica un cambio en la acidez de los diversos óxidos metálicos empleados. Suriye K. y col.<sup>(13)</sup> reportaron la presencia de vacancias de oxígeno en átomos de  $\text{Ti}^{+3}$  en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , tanto en la fase anatasa como rutilo. Las moléculas de ozono y/o agua se ubican en las vacancias de oxígeno del  $\text{TiO}_2$ , se disocian y forman átomos de oxígeno en la superficie y grupos OH, que posteriormente reaccionan con el ozono generando especies oxidantes inestables ya sea en solución o en la superficie, que son las que provocan la descomposición de moléculas orgánicas no quimisorbidas<sup>(14)</sup>. La concentración de los grupos superficiales OH depende del número de vacancias de oxígeno, donde la fase rutilo tiene mayor cantidad comparada con los de anatasa.

Para el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el grado de hidratación altera la composición química superficial, ya que dos grupos podrían existir ( $\equiv\text{AlOH}$ ,  $\equiv\text{Al}_2\text{OH}$ ) provocando cambios en su acidez, reflejado en la disminución del punto isoeléctrico. Además, la formación de grupo hidroxilo de acuerdo a Yang L. y col.<sup>(15)</sup> favorece la interacción del catalizador con ozono en solución acuosa.



Por lo que, los grupos hidroxilo de la superficie modificaron la reactividad del óxido y la acidez de Brönsted, razón por la que los catalizadores a base  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cambiaron su punto isoeléctrico con el contacto con el ozono. Sin embargo, el  $\text{SiO}_2$  no mostró ésta diferencia al reaccionar con ozono ya que permaneció inalterable su punto isoeléctrico, debido principalmente a que tanto el  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Ti}^{+4}$  en solución acuosa son susceptibles a formar óxidos e hidróxidos, no obstante  $\text{Si}^{+4}$  forma poliácidos. Cuando los catalizadores se encuentran soportados empleando como fase activa Ni también se tiene una contribución del níquel para la formación de grupos hidroxilo después del contacto con ozono.

Los catalizadores empleados se clasificaron en dos grupos: óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y NiO) y níquel soportado en óxidos metálicos. Todos ellos se evaluaron en la eliminación del 2,4-D en solución acuosa. La velocidad de degradación del herbicida fue similar en ausencia o en presencia de los catalizadores que constituyen al primer grupo, debido a que su eliminación se realizó fácilmente por la vía de ozonación directa. Con relación a los subproductos identificados se obtuvieron también perfiles de concentración parecidos bajo los sistemas anteriormente señalados, la diferencia se reflejó con el ácido oxálico en presencia de NiO que lo descompone después de 20 min de ozonación, cuando con los restantes catalizadores lo acumularon durante todo el proceso. En consecuencia, el grado de mineralización en presencia de NiO aumentó un 50% comparado con los demás óxidos metálicos estudiados.

Lo anterior indicó, que el NiO fue capaz de interactuar con el ácido oxálico probablemente formando un complejo, ya que el ácido se encontró totalmente desprotonado  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  como lo muestran sus constantes de acidez  $\text{p}K_{a1}=1.27$  y  $\text{p}K_{a2}= 4.28^{(16)}$ . Además, bajo las condiciones experimentales predeterminadas el  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$  por lo que los grupos hidroxilo de superficie del NiO podrían encontrarse como  $\text{NiOH}_2^+$ , favoreciendo la quimisorción del ión oxalato y estableciendo un complejo bidentado en superficie, como lo propusieron Figueroa C. y col.<sup>(7)</sup> (ver Figura 5.10).



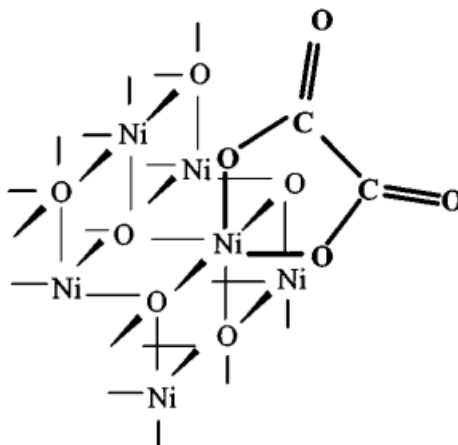


Figura 5.10 Esquema del complejo bidentado de níquel<sup>(7)</sup>

Los oxalatos son capaces de formar fuertes complejos ácidos con iones de metales de transición, donde la configuración electrónica de los iones influye en la constante de estabilidad del complejo de acuerdo a la siguiente secuencia  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  <sup>(17)</sup>. El logaritmo de la constante de estabilidad del complejo  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_3)$  es de  $\log K = 4.1$ , por lo que el ácido oxálico es un efectivo competidor de ligantes. No obstante, el ácido es una sustancia difícil de oxidar con ozono, donde la constante de reacción en medio ácido es  $k \leq 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  <sup>(18)</sup>.

El mecanismo de reacción entre el ozono y el complejo metal-oxalato involucra la generación de radicales OH, debido a la transferencia de un electrón desde el ozono al complejo para formar un radical ozónido, el cual es protonado y descompuesto en radicales OH y oxígeno molecular. Asumiendo lo anterior se tiene el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.11.

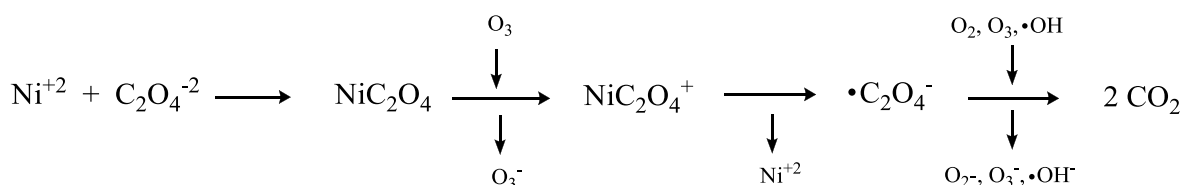


Figura 5.11 Mecanismo de formación y descomposición del complejo de níquel por medio de ozono<sup>(19)</sup>



A pesar de que el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podrían formar complejos, el pH de la solución se volvió más ácido conforme se sometió a ozonación (2.3) por lo que el ión oxalato sólo está monoprotonado, generando probablemente un complejo monodentado, que fue inactivo con ozono. Se obtuvieron resultados similares reportados por Zhang T y col.<sup>(20)</sup> durante la eliminación del complejo de oxalato de  $\text{Cu(II)}$ . Los perfiles de formación del ácido oxálico durante la ozonación del herbicida en presencia de  $\text{TiO}_2$  fueron semejantes a la ozonación convencional, mientras que con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiende a estabilizarse, por lo que el proceso de adsorción fue significativo con este último.

Los catalizadores que integraron el segundo grupo mostraron ligeras diferencias en los perfiles de eliminación del herbicida con respecto a la ozonación convencional; indicando que el mecanismo principal fue por medio de ozono molecular. No obstante, la mayor de descomposición de ozono se produce en presencia de los catalizadores de níquel soportado, que podrían formar algunos radicales OH y ser los responsables de las fluctuaciones observadas en los perfiles de concentración del herbicida y de los subproductos identificados. Sin embargo, no se logró obtener el grado de mineralización alcanzado con el NiO, debido a que superficialmente se tiene menos del 5% nominal de Ni soportado, comparado con el 33% del NiO comercial.

Los resultados revelaron que la ruta química de eliminación del herbicida fue igual para todos los catalizadores empleados en el presente trabajo conduciendo hacia el ácido oxálico como producto final y que la especie oxidante principal fue el ozono. La única excepción fue el NiO comercial ya que logró descomponerlo por la formación del complejo de oxalato de níquel obteniendo la mineralización parcial (60%).

Los investigadores Zhang T.<sup>(20)</sup> y Yang L.<sup>(21)</sup> emplearon ATR-FTIR para identificar especies activas que se originaron durante la ozonación catalítica, mostrando algunas bandas atribuidas a óxidos de superficie. La desventaja que se tiene con la técnica es la aparición de las bandas asignadas a la adsorción del agua, que enmascaran los resultados. En el presente trabajo de investigación y como una de sus aportaciones se empleó la herramienta de XPS, para evidenciar la actividad de los catalizadores de Ni soportado con ozono, revelando importantes resultados dependiendo del método de preparación del catalizador.



La aparición de especies de  $Ti^*$ ,  $Al^*$ ,  $Si^*$  y  $O^*$  supone que el ozono se adsorbió en la superficie de los catalizadores provocando que se formaran nuevas especies, de las cuales no se conoció su naturaleza química exacta. Sin embargo, su presencia indicó que el ozono modificó el ambiente químico de los soportes junto con la materia orgánica (subproductos) y el agua adsorbida. Con respecto al níquel se observaron cambios en su estado de oxidación al contacto con el ozono. No obstante, de acuerdo a la evaluación del herbicida, el NiO resultó ser una fase activa para lograr la mineralización.

En la superficie del catalizador se identificó la presencia de  $NiCl_2$ , indicando que una de las etapas iniciales fue la de cloración del 2,4-D en la ozonación. La sal formada no afectó el perfil de concentraciones del herbicida debido a que, como se mencionó previamente, la ozonación convencional predominó en el proceso. No obstante, la dinámica de formación-descomposición del ácido oxálico resultó perjudicada, probablemente porque disminuyeron los sitios activos del níquel reduciendo la formación del complejo.

La selección del catalizador en el sistema de ozonación es crucial para obtener resultados favorables, pero se debe considerar una gama de variables que influyen directamente en el proceso. Con base a los resultados anteriores, se pueden asumir algunos criterios:

- ❖ Los soportes  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  no descomponen significativamente el ozono, por lo que no se recomienda emplearlos en sistemas donde el mecanismo indirecto es esencial para lograr la mineralización de los compuestos (ácidos orgánicos de cadena corta).
- ❖ La formación de complejos se ve favorecida usando metales de transición que tengan parcialmente ocupado su nivel d. Para el caso del ión oxalato se recomienda emplear  $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Fe^{+2} > Mn^{+2}$ , posicionados de acuerdo al grado de estabilidad del complejo<sup>(17)</sup>.
- ❖ Si la estructura inicial del compuesto orgánico considerado como modelo, contiene el grupo carboxílico y una correcta geometría se pueden formar complejos iniciales con los metales de transición. La cantidad de grupos carboxílicos en la estructura química del



compuesto provocaría la generación de más ácido oxálico por medio de la ozonación, donde el mecanismo de formación del complejo podría ser una ruta confiable para lograr la mineralización en el sistema.

- ❖ La presencia de cloro podría ser perjudicial en los resultados de COT, ya que con los metales de transición como el níquel formaría sales en la superficie del catalizador, obviamente las cargas superficiales influyen para su generación.



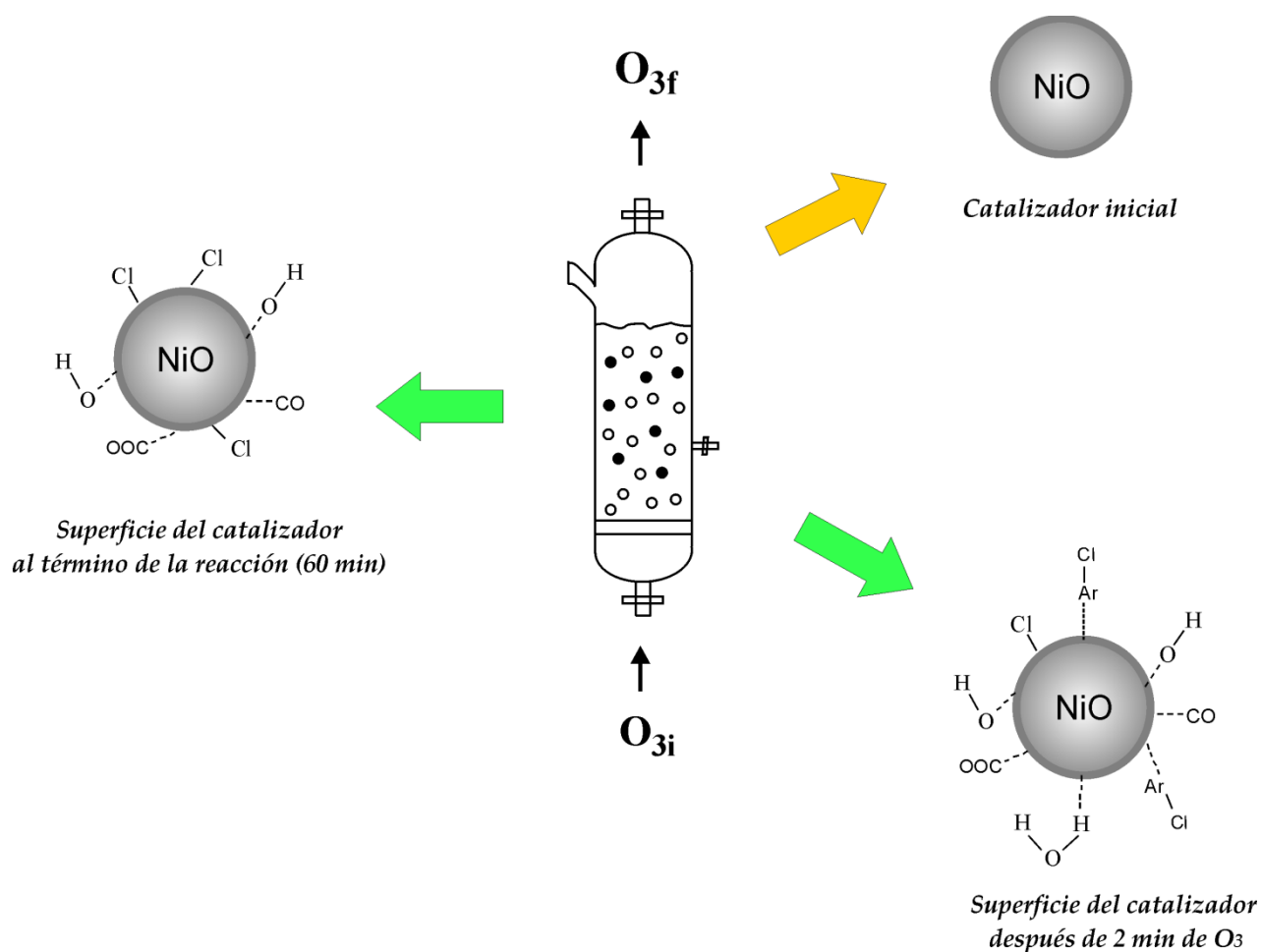
## 5.8 Conclusiones

Los resultados del presente capítulo permitieron formular las siguientes conclusiones:

- Entre los óxidos metálicos empleados en el estudio el NiO fue el catalizador que alcanzó mayor grado de descomposición de ozono (27%), probablemente porque tiene la capacidad de adsorber una considerable cantidad de grupos hidroxilo.
- Los perfiles de concentración del herbicida fueron similares en presencia de NiO y de los catalizadores de níquel soportado, lo que significó que el compuesto inicial prácticamente se eliminó por ozonación convencional; ya que no se presentó una relación proporcional con el aumento en el grado de descomposición de ozono.
- La presencia del NiO aumentó significativamente el grado de mineralización ( $1-COT/COT_0$ ) durante la eliminación del 2,4-D comparada con la ozonación convencional y catalítica en presencia de diversos óxidos ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), debido a que se presentó una combinación de tres mecanismos durante la eliminación: ozonación directa, indirecta y formación de complejo metal – compuesto.
- La comparación de los perfiles de concentración de los intermediarios identificados entre el NiO y los óxidos metálicos fueron parecidas, excepto para el ácido oxálico. El cual se eliminó por el proceso  $O_3$ -NiO, mientras que en los sistemas restantes sólo se acumuló conforme aumentó el tiempo de ozonación. La formación del oxalato de níquel fue el responsable de favorecer su descomposición con ozono en presencia de NiO.
- El incremento de la concentración del catalizador permitió obtener una mayor eliminación del compuesto inicial, obteniendo una concentración óptima bajo las condiciones experimentales empleadas entre  $0.3 - 0.4 \text{ g L}^{-1}$ .
- El perfil de concentración del herbicida permaneció prácticamente igual, que con el catalizador fresco durante los tres ciclos de reutilización. Sin embargo, se afectó la composición de los subproductos identificados sobre todo el del ácido oxálico, debido a la materia orgánica que se adsorbió sobre la superficie del NiO.



- Los resultados de XPS evidenciaron la presencia de  $\text{NiCl}_2$  que resultó ser un veneno para el catalizador. No obstante, su identificación permitió conocer que una de las etapas en la descomposición del 2,4-D fue la de cloración, con lo cual se refuerza el esquema de reacción propuesto. Además, la presencia de compuestos clorados indicó que la reacción se realizó sobre la superficie del catalizador.





## 5.9 Referencias

---

1. Jung H. Y., Choi H. C. Catalytic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO. *Appl. Catal. B: Environ.* 66(2006)288–294
2. Sanchez P. M., Rivera U. J. Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke. *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 113–120
3. Tamura H., Mita K., Tanaka A., Ito M. Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces. *J. Colloid. Interf. Sci.* 243 (2001) 202 – 207
4. Tamura H., Tanaka A., Mita K., Firuichi R. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. *J. Colloid. Interf. Sci.* 209 (1999) 225 – 231
5. Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.M., Neata M., Udrea I. Removal of reactive black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 548–556
6. Álvarez P.M., Beltrán F.J., Pocostales J.P., Masa F.J. Preparation and structural characterization of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the ozonation of pyruvic acid. *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 322 – 330
7. Figueroa C.A., Sileo E. E., Morando P. J., Blesa M. A. Dissolution of nickel oxide in oxalic acid aqueous solutions. *J. Colloid. Interf. Sci.* 244 (2001) 353 – 358
8. Rajagopalan R., Iroh J.O. Characterization of polyaniline – polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 58 – 69
9. Brillas E., Calpe J.C., Cabot P.L. Degradation of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe<sup>+2</sup> and UVA light. *Appl. Catal. B: Environ.* 46(2003) 381-391
10. Chu W., Chan K.H., Kwan C.Y. Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach. *Chemosphere* 55 (2004) 647 – 652
11. Giri R.R, Ozaki H., Taniguchi S., Takanami R. Photocatalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO<sub>2</sub> fiber. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5 (2008) 17 – 26
12. Poznyak T., Chairez I., Poznyak A. Application of a neural observer to phenols ozonation in water: Simulation and kinetic parameters identification *Water Res.* 39 (2005) 2611 – 2620
13. Suriye K., Jongsomijit B., Satayaprasert C., Praserttham P. Surface defect (Ti<sup>3+</sup>) controlling in the first step on the anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystal by using sol-gel technique. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2759 – 2766



14. Song S., Liu Z., He Z., Zhang A., Chen J. Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2010, 3913 – 3918
15. Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2325 – 2329
16. Wade L.G. Jr. Química Orgánica. Prentice Hall 2da. Edición (1993) 948 – 951
17. Stumm W. Chemistry of the solid-water interface. Wiley J. (1992) 30 – 32
18. Zhang T., Weiwei L., Croué J-P. Catalytic ozonation of oxalate with a cerium supported palladium oxide: an efficient degradation not relying on hydroxyl radical oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9339 – 9346
19. Pines D.S., Reckhow D.A. Solid phase catalytic ozonation process for the destruction of a model pollutant. *Ozone Sci. & Eng.* 25 (2003) 25 – 39
20. Zhang T., Weiwei L., Croué J-P. A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical-related catalytic ozonation with ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water. *Appl. Catal. B: Environ.* 121 – 122 (2012) 88 – 94
21. Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J. Surface acidity and reactivity of  $\beta$ -FeOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pharmaceutical degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 340 – 346





## CONCLUSIONES GENERALES

- La reducción fotoquímica del precursor  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en solución alcohólica se alcanzó con tiempos de irradiación mayores de 5 hr. Al introducir un sensibilizador (benzofenona y acetona) en el medio, se favoreció la formación de níquel metálico en tiempos relativamente cortos ( $> 3$  hr), donde la lámpara de 254 nm fue la más adecuada para la acetona obteniendo mayor grado de descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , mientras que para el caso de la benzofenona fue en 365 nm.
- La naturaleza de los soportes influyó directamente en el método de síntesis por foto-depósito, logrando la mayor formación de nanopartículas de níquel con  $\text{TiO}_2$ , donde se obtuvieron tamaños de partículas alrededor de 7 a 15 nm, con agregados en algunos sitios del soporte. Además, por las técnicas de DRX y XPS se evidenció la presencia de níquel metálico sin embargo, las partículas fueron susceptibles a oxidación al entrar en contacto con el aire, por lo que la fase predominante en el catalizador  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  (F) fue el  $\text{NiO}$ . El  $\text{NiO}$  resultó tener actividad para la degradación del herbicida mostrando una ligera disminución en el perfil de concentración al compararlo con la ozonación convencional.
- Para el método de foto-depósito empleando como soportes al  $\text{SiO}_2$  y al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se requirió la presencia de benzofenona como sensibilizador. El catalizador  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F) presentó tamaños de partículas de 1 a 2 nm, con morfología casi esférica, no obstante en algunos lugares de los soportes se observaron aglomerados de níquel. La ozonación del 2,4-D en presencia de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F) y  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) incrementó ligeramente la velocidad inicial de descomposición del herbicida.
- La presencia de  $\text{NiO}$  en el sistema de ozonación del 2,4-D resultó en un aumento en el grado de mineralización al compararlo con el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por la técnica de XPS se identificó la presencia de compuestos clorados en las regiones de  $\text{C}1s$  y  $\text{Cl}2p$ , indicando que la reacción de ozonación catalítica con  $\text{NiO}$  se realizó en la superficie.



- El mecanismo que gobernó la ozonación catalítica con óxidos metálicos para la eliminación del 2,4-D fue principalmente por ozonación convencional, ya que el grado de descomposición de ozono en la mayoría de los catalizadores empleados fue menor al 27%, lo que representó que la contribución de los radicales OH en el proceso fuera insignificante. Por lo anterior, los perfiles de concentración del 2,4-D no cambiaron para los óxidos metálicos y la ozonación convencional.
- Los subproductos identificados fueron los mismos en todos los sistemas estudiados, mostrando cierta similitud entre las dinámicas de formación-descomposición. La diferencia se centró en el ácido oxálico en presencia del NiO ya que logró descomponerlo después de 20 min de ozonación, mientras que con el resto de los catalizadores sólo se acumuló hasta una concentración aproximada de 23 mg L<sup>-1</sup>. La presencia del complejo de oxalato de níquel posiblemente fue el responsable de modificar el comportamiento del ácido, ya que las condiciones experimentales favorecían su formación.
- El proceso de ozonación modificó el ambiente químico de algunos de los catalizadores (Ni/TiO<sub>2</sub> (F), Ni/SiO<sub>2</sub> (I) y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(I)), apareciendo nuevas especies con una asignación desconocida.

*Las perspectivas de este trabajo son:*

- Emplear agentes protectores (PVP) en la síntesis de foto-depósito para estabilizar las nanopartículas de metal, además de emplear otros semiconductores y solventes para aumentar el grado de reducción del precursor.
- Utilizar catalizadores que favorezcan la formación de complejos, principalmente oxalatos de metal, con la finalidad de aumentar el grado de mineralización global en el sistema.
- Realizar estudios de ozonación donde el catalizador se introduzca en una etapa intermedia, por ejemplo: donde se obtenga la máxima concentración de compuestos recalcitrantes con ozono.



- Sintetizar catalizadores en forma de películas para facilitar la separación del sólido- líquido y evitar la etapa de filtrado o centrifugado que se empleó con catalizadores en polvo.
- Introducir lámparas de luz visible o LED's al sistema de ozonación catalítica con la finalidad de estudiar la sinergia que se presenta entre los dos métodos.

## PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Los resultados obtenidos en éste trabajo han dado los siguientes productos de investigación: 3 participaciones en congresos nacionales y 6 presentaciones a nivel internacional; la dirección de dos tesis de licenciatura así como dos publicaciones internacionales una en revista y la otra en un libro de proceeding.

### Congresos internacionales

1. Rodríguez S. J. L., Poznyak T., Tiznado H, Valenzuela M. A., Magallanes D. Catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water using Ni/SiO<sub>2</sub>. *2<sup>nd</sup> North American Conference on ozone Ultraviolet & Advanced Oxidation Technologies*. Toronto, Canada (2011)
2. Rodríguez S. J. L., Poznyak T., Valenzuela M. A., Tiznado H. Influence of catalyst synthesis method of Ni/TiO<sub>2</sub> on the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid decomposition by ozone in water. *20<sup>th</sup> IOA World Congress- 6<sup>th</sup> IUIVA World Congress*. Paris, France (2011)
3. Rodríguez S. J. L., Valenzuela M. A., Timoshina T. Photochemical and Photocatalytic synthesis of Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts. *IMRC XIX International Materials Research Congress*. Cancún, Quintana Roo (2010)
4. Rodríguez S. J. L., Ruiz C. B., Valenzuela M. A., González H. R. G., Poznyak T. Nanoparticles of Pt/C and Ni/C obtained by photo-chemical for fuel cells applications. *IMRC XIX International Materials Research Congress*. Cancún, Quintana Roo (2010)
5. Rodríguez S. J. L., Poznyak T., Valenzuela M. A. Effect of Active Phase of Nickel and Nickel Oxide on the Decomposition Dynamics of 2,4Dichlorophenoxyacetic Acid in Water. *CNIC 15<sup>th</sup> International Scientific Congress*. La Habana, Cuba (2010)



- Rodríguez S. J. L., Poznyak T., Valenzuela M. A. Effect of the Catalyst Synthesis Method on the Efficiency of the Catalytic Ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Water. *International Ozone Association. Pan American Group*. Seattle, Washington (2010)

### Congresos nacionales

- Magallanes D., Rodríguez S. J. L., Poznyak T., Valenzuela M. A. Degradación del herbicida 2,4-D mediante ozonación catalítica con NiO, SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub>. *46 Congreso mexicano de química*. Queretaro, Qro (2011)
- Rodríguez S. J. L., Valenzuela M. A., Poznyak T. Ozonación catalítica de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> en solución acuosa. *XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ*. Huatulco, Oaxaca (2010)
- Rodríguez S. J. L., Valenzuela M.A., Timoshina L. T. *Estudio de la fotodescomposición del acetyl acetato de níquel Ni(acac)<sub>2</sub> en fase líquida*. I Semana Nacional y XXII Semana de la Docencia e Investigación en Química. UAM-Azcapotzalco (2009)

### Tesis de licenciatura

Estudio comparativo de la descomposición del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D) en solución acuosa mediante ozonación y ozono en combinación con TiO<sub>2</sub> y Ni/TiO<sub>2</sub>. Alberto E. Enero 2012

Descomposición del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxyacético con la combinación O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>-Ni/SiO<sub>2</sub>. Magallanes D. Diciembre 2011

### Publicación

Rodríguez S. J. L., Valenzuela M. A., Pola F., Tiznado H., Poznyak T. Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO<sub>2</sub> and their application in the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Mol. Catal. A*. 353 (2012) 29 – 36

### Proceeding publicado

Rodríguez J. L., Pola F., Valenzuela M. A., Poznyak T. Photocatalytic deposition of nickel nanoparticles on titanium dioxide. *MRS Proceeding* 1279 (2010) 53 – 59



# ANEXOS



# ANEXO A

## Curvas de calibración de diversos compuestos orgánicos

En el presente anexo se muestran las curvas de calibración de los diversos compuestos orgánicos tales como: 2,4-D (Figura A.1), 2,4-DCF (Figura A.2), ácido fumárico (Figura A.3), ácido maléico (Figura A.4) y ácido oxálico (Figura A.5) empleadas durante el desarrollo del trabajo obtenidas por HPLC.

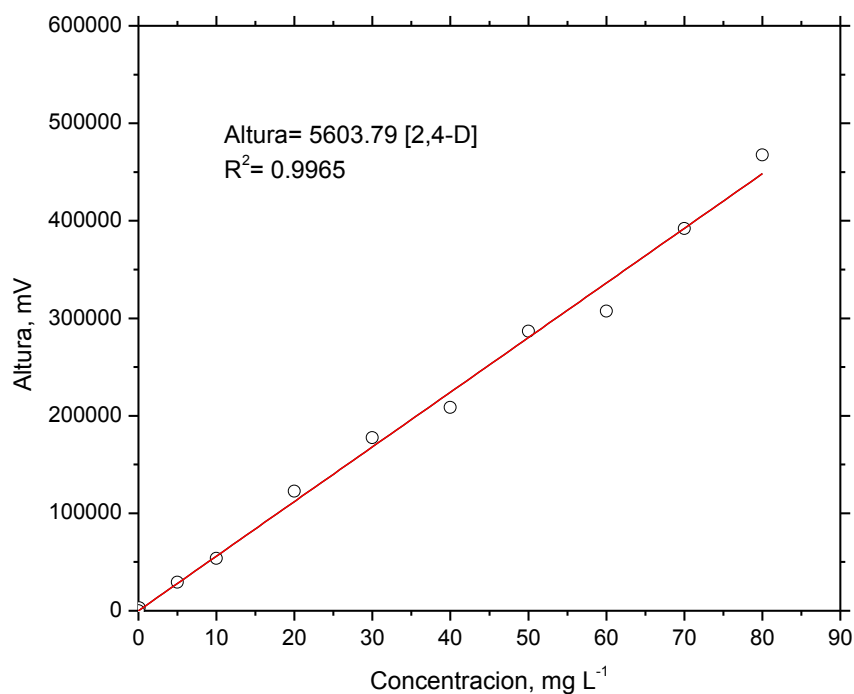


Figura A.1 Curva de calibración del 2,4-D

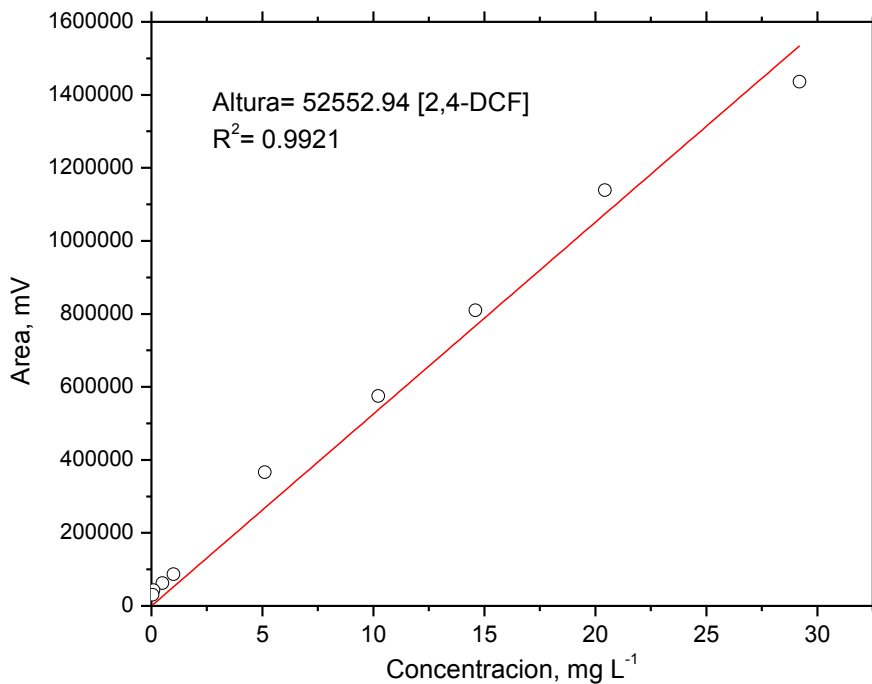


Figura A.2 Curva de calibración del 2,4-DCF

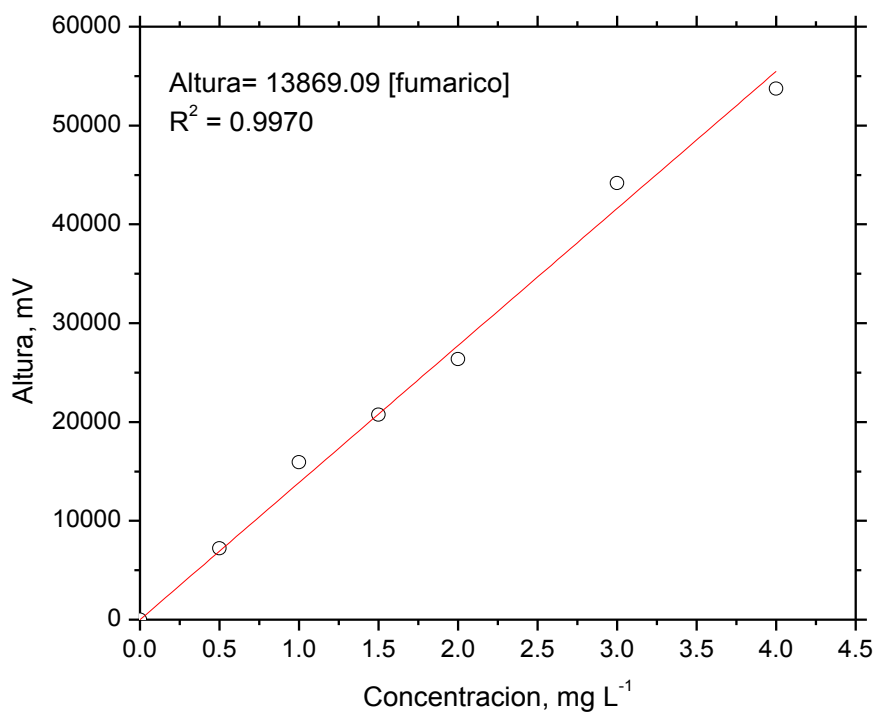


Figura A.3 Curva de calibración del ácido fumárico

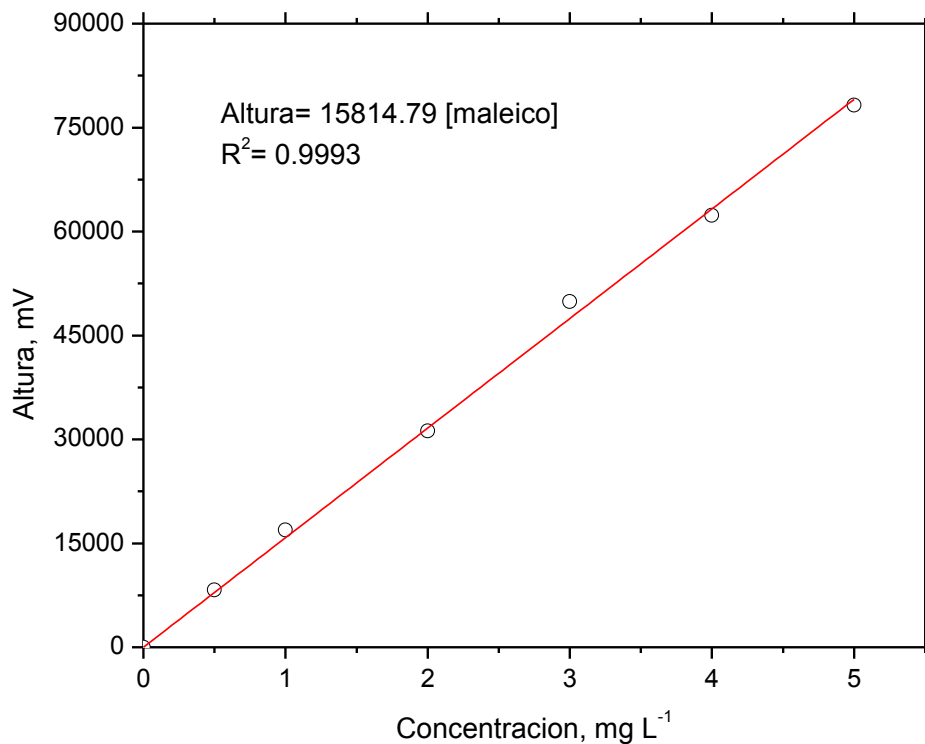


Figura A.4 Curva de calibración del ácido maléico

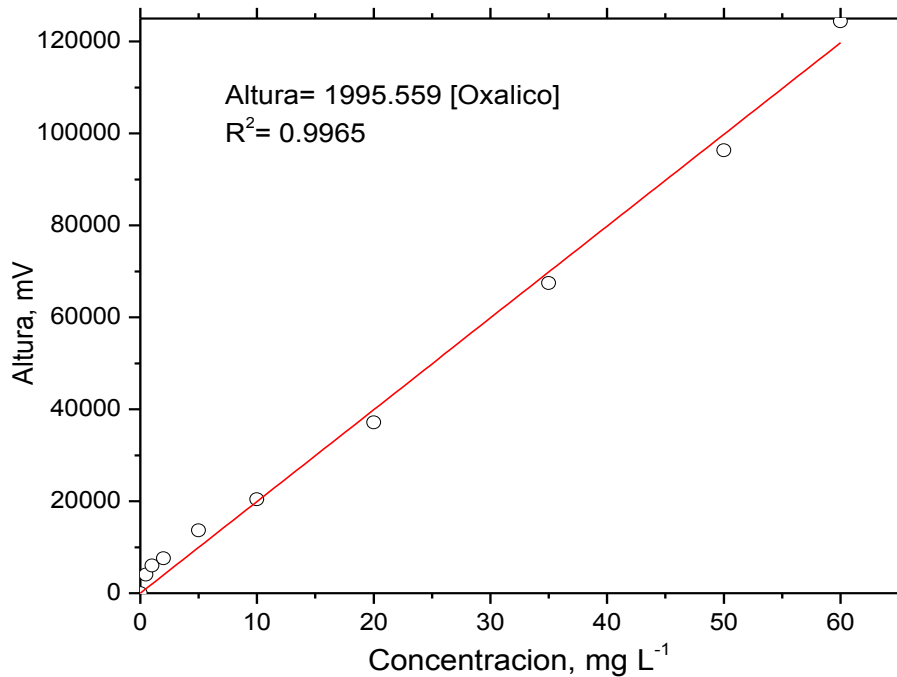


Figura A.5 Curva de calibración del ácido oxálico





# ANEXO B

## Resultados de caracterización de los catalizadores de níquel soportado y óxidos metálicos por DRX, XPS, IR, y pH<sub>pcz</sub>

### B.1 Espectros generales de XPS de los catalizadores de níquel soportado y de NiO empleados en la ozonación del 2,4-D en solución acuosa

Los espectros de XPS correspondientes a los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> sintetizados por fotocatalisis e impregnación se aprecian en las Figuras B.1a y b, respectivamente. Se puede observar entre otras, las señales asociadas a todos los elementos y especies química presentes en la superficie del catalizador.

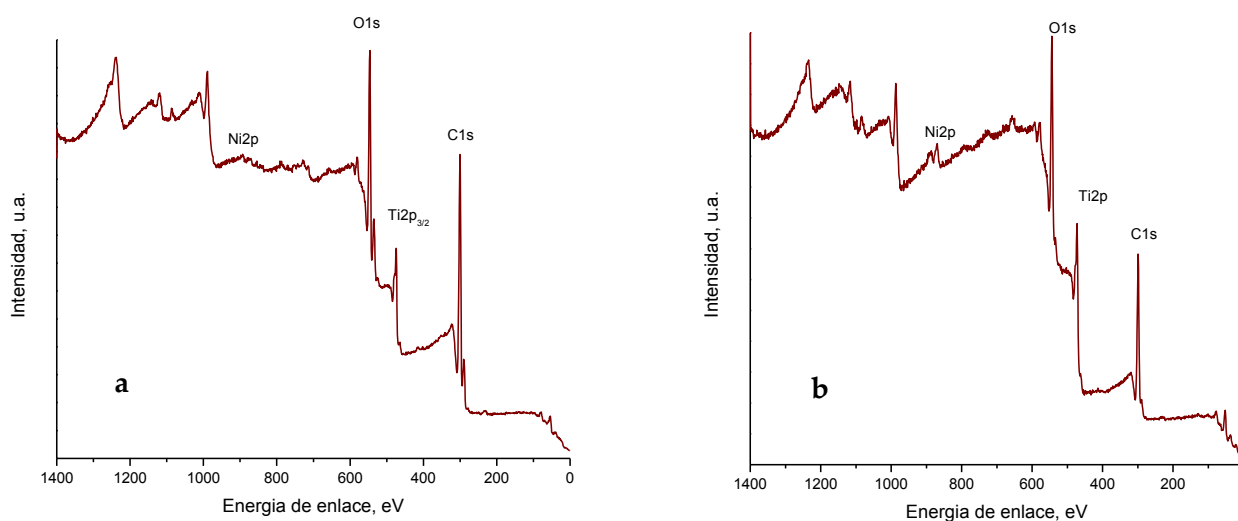
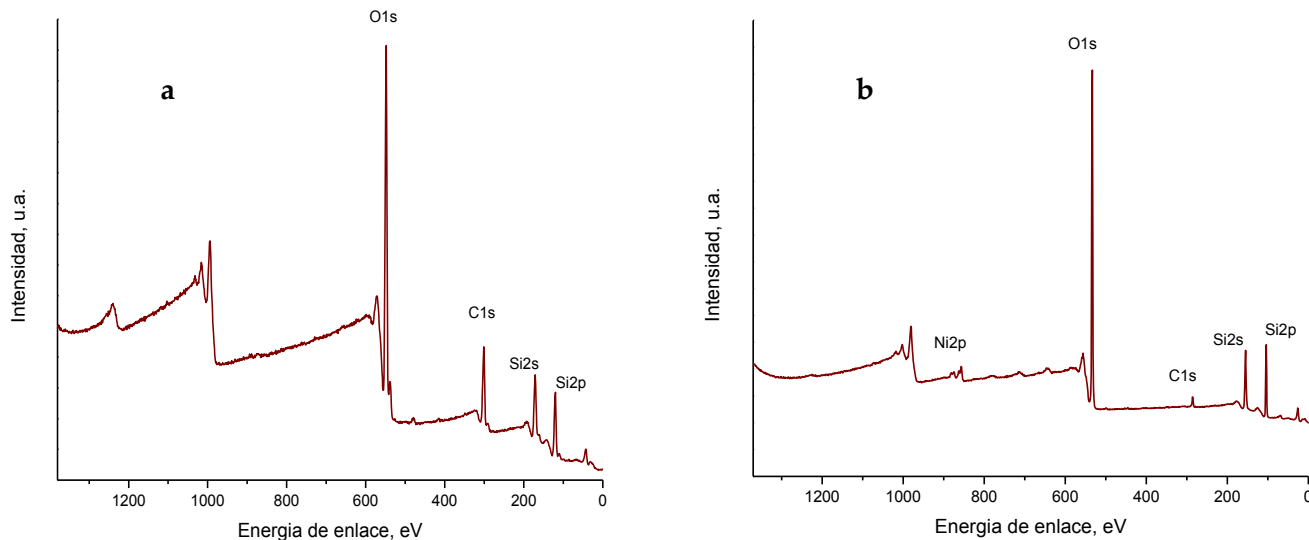


Figura B.1 Espectros generales obtenidos por XPS de los catalizadores: (a) Ni/TiO<sub>2</sub> (F) y (b) Ni/TiO<sub>2</sub> (I)

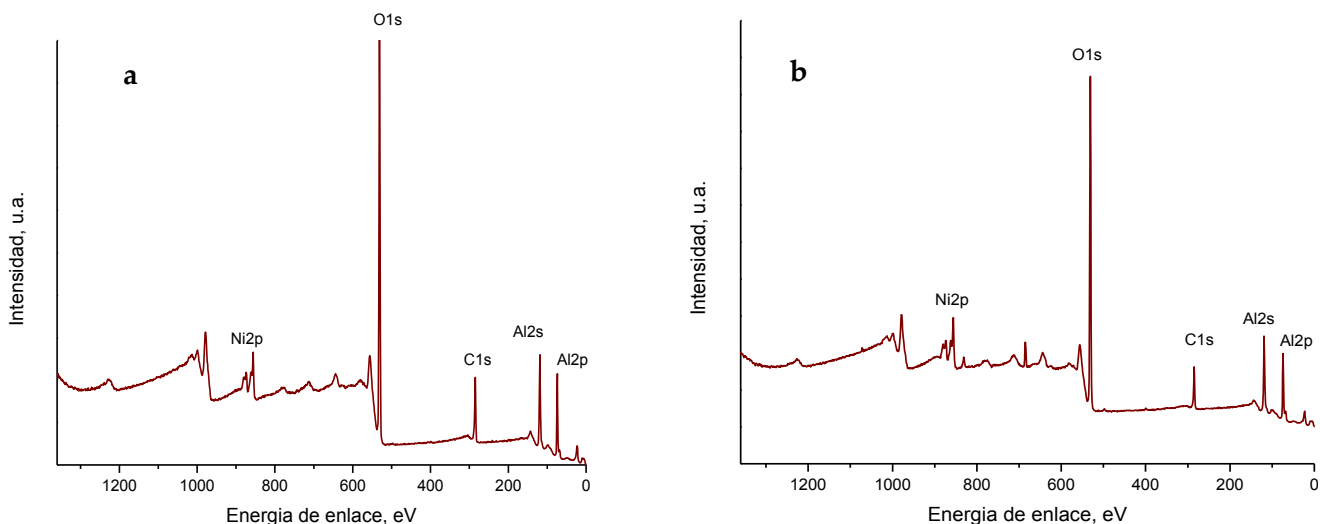


Las señales asociadas a las especies químicas principales de los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> sintetizados por foto-depósito e impregnación se observan en los espectros generales de XPS mostrados en las Figuras B.2 a y b.



**Figura B.2** Espectros generales obtenidos por XPS del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> sintetizado por: (a) foto-depósito e (b) impregnación

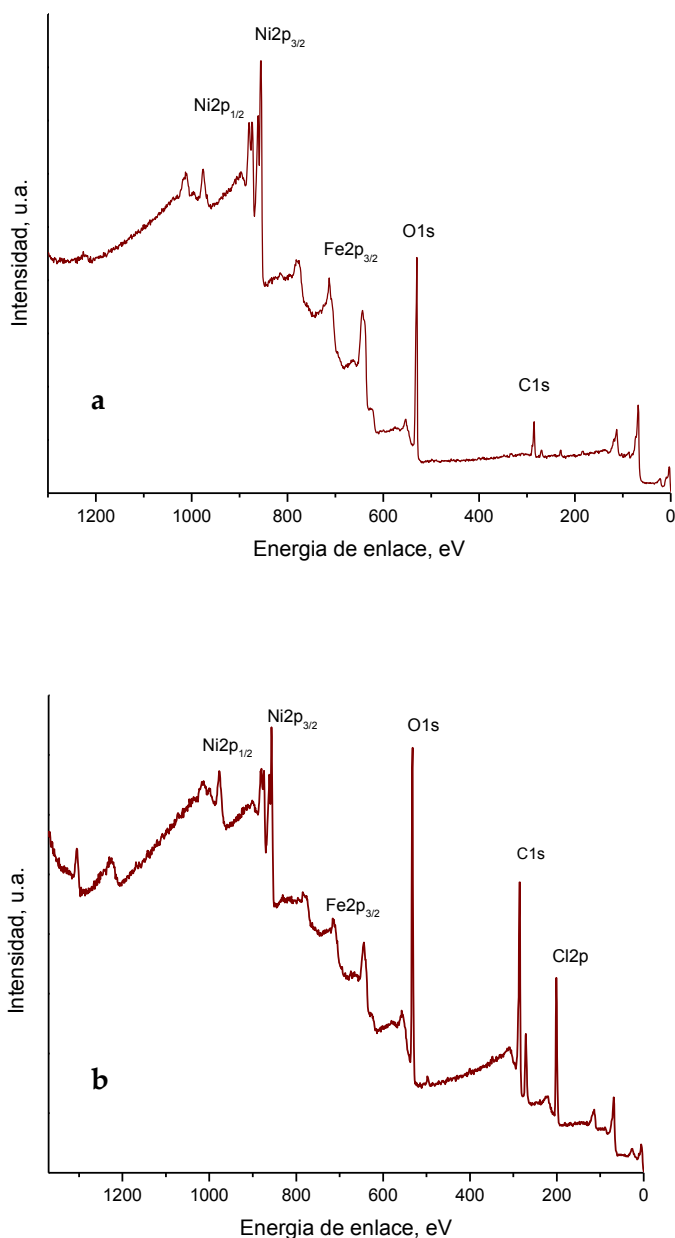
Las Figuras B.3a y b presentan los espectros generales de XPS, conformados por señales asociadas a especies químicas que constituyen la superficie de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sintetizados por foto-depósito e impregnación.



**Figura B.3** Espectros generales obtenidos por XPS de los catalizadores: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) y (b) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)



El espectro general de XPS del NiO comercial mostró una señal de Fe (ver Figura B.4a), probablemente por las impurezas propias del catalizador, además de las contribuciones esperadas de Ni, C y O. En la Figura B.4b se tiene el espectro general del mismo catalizador, pero ozonado durante 2 min en presencia del herbicida.

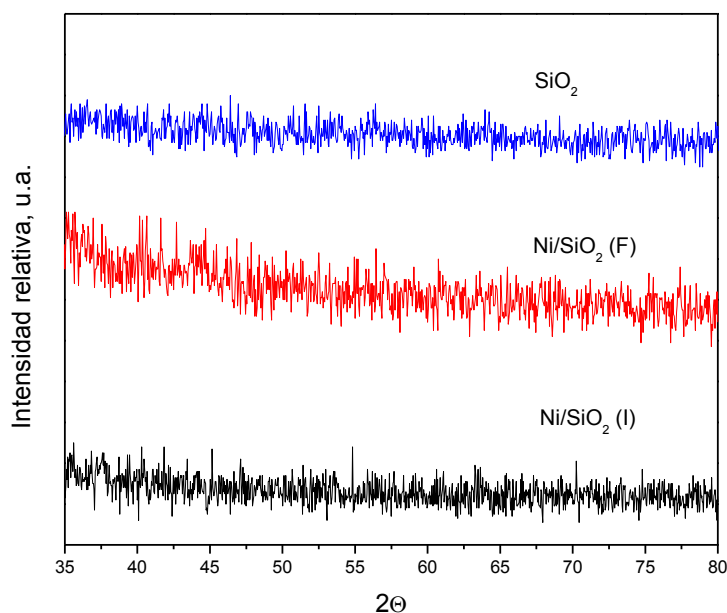


**Figura B.4** Espectro general de XPS del catalizador NiO: (a) comercial y (b) ozonado por 2 min durante la eliminación del herbicida



## B.2 Difractogramas de rayos X de los catalizadores de níquel soportado en $\text{SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por foto-depósito e impregnación

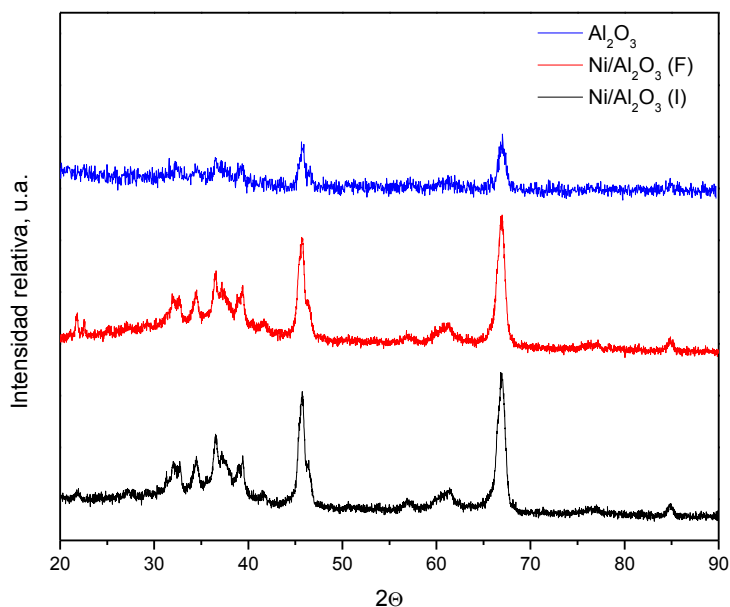
Los difractogramas de los catalizadores de níquel soportado en  $\text{SiO}_2$ , sintetizados por foto-depósito e impregnación se muestran en la Figura B.5.



**Figura B.5** Difractogramas de los catalizadores de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Ni/SiO}_2$  sintetizado por foto-depósito e impregnación

En la serie de difractogramas presentados previamente, se puede constatar que los picos o serie de picos asociados con el Ni metálico no pudieron ser evidenciados. Lo anterior, ocurre seguramente, debido a que el contenido de Ni metálico se encuentra en una concentración muy por debajo del límite de detección, además de la formación de nanopartículas de Ni.

Los resultados correspondientes al catalizador  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  se presentan en la Figura B.6, donde no se observaron los picos característicos del níquel, únicamente se presentan las señales correspondientes de la fase  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura B.6** Difractogramas de los catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado por el método de foto-depósito e impregnación

### B.3 Análisis de distribución de elementos del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (I) por la técnica de STEM

La distribución de los elementos de Ni, Al, O y C se muestra en la Figura B.7 que constituyen al catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (I), de igual manera se puede ver la zona seleccionada para el análisis. La contribución del cobre es por la rejilla donde se colocó la muestra.

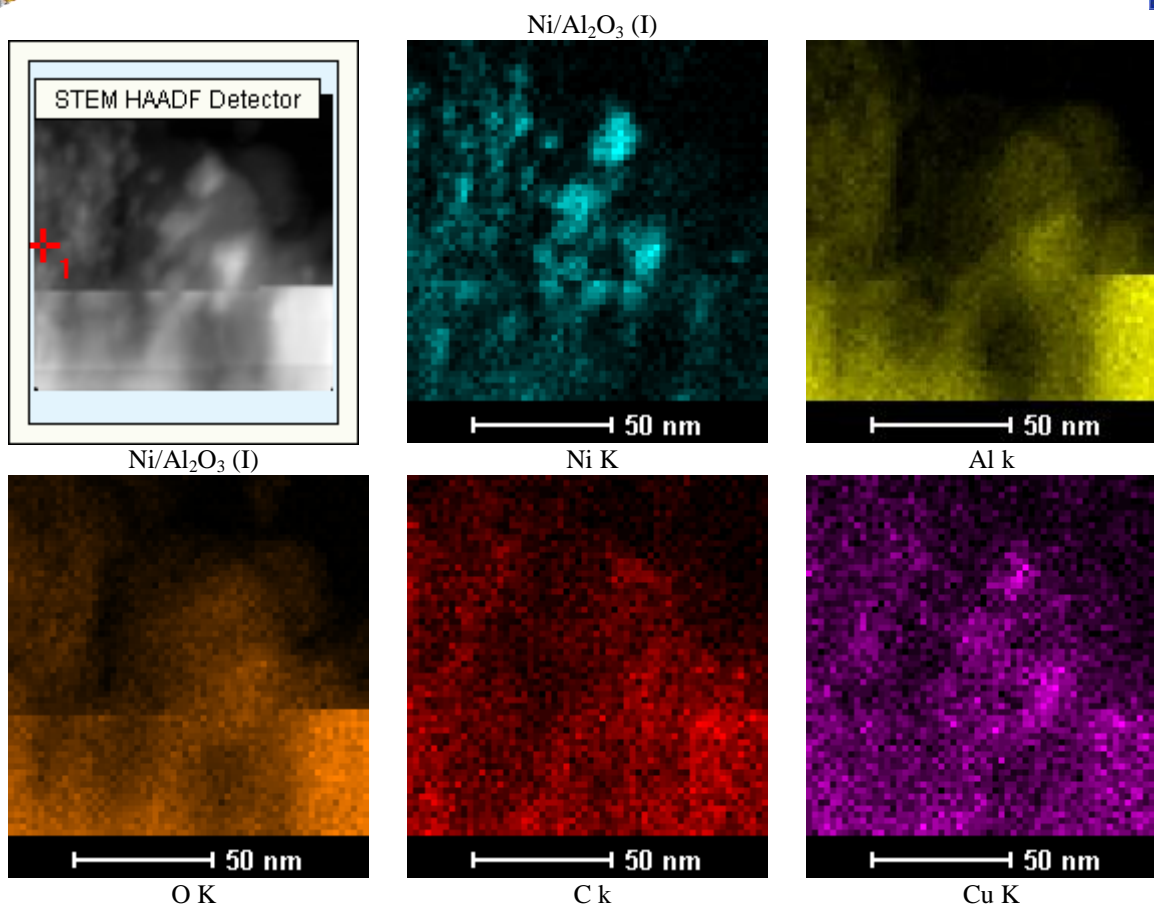
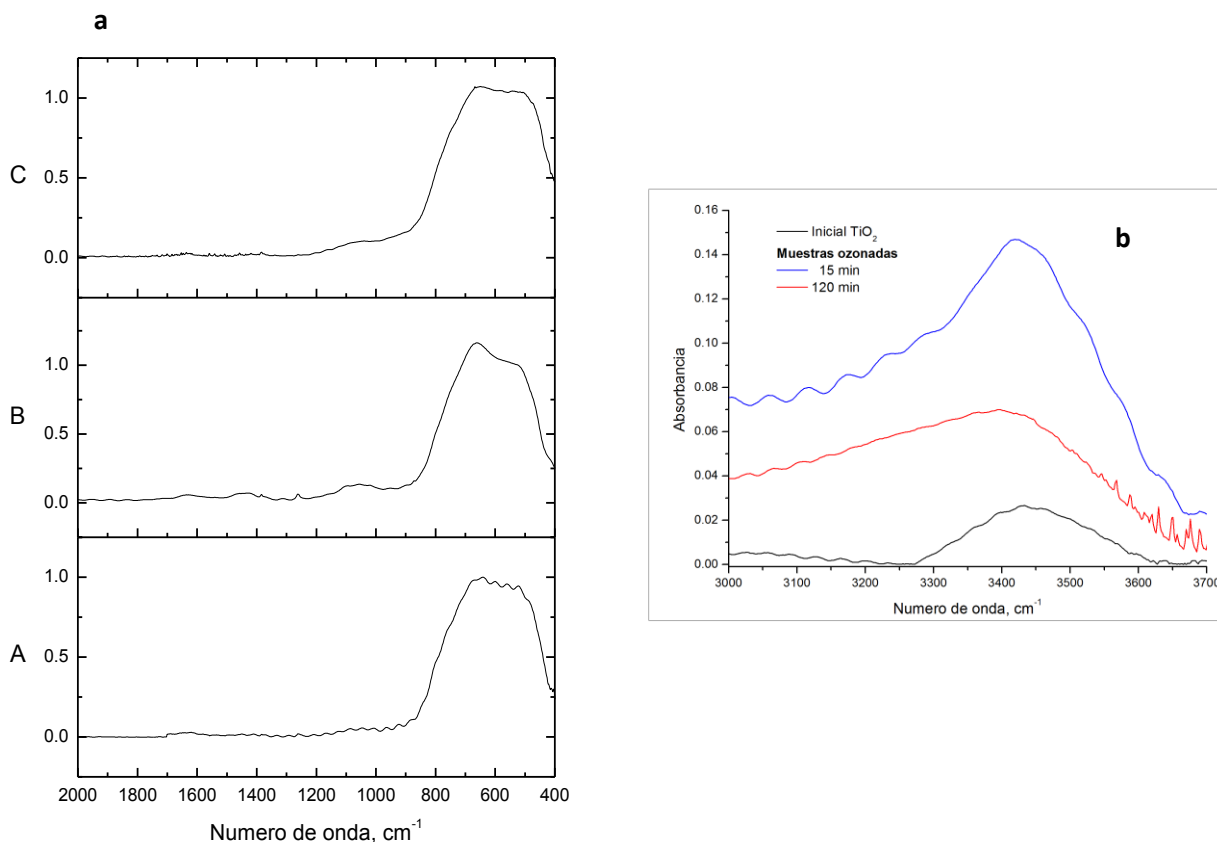


Figura B.7 Imagen STEM y análisis elemental de Ni, Al, O, C y Cu, mediante EDS del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)

#### B.4 Espectros de IR de los óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tratados con ozono en solución acuosa

##### Óxido de titanio

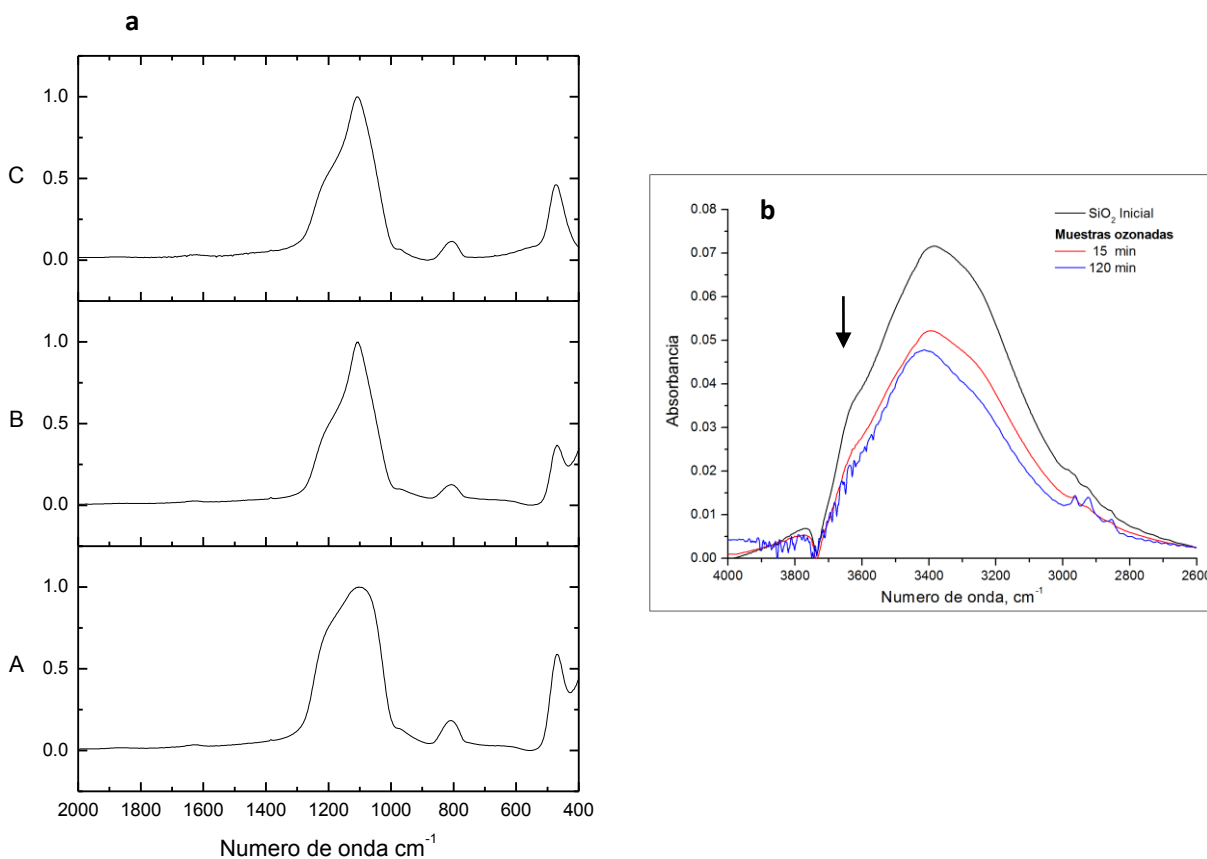
El TiO<sub>2</sub> no presentó cambios significativos en los espectros de IR como se puede apreciar en la Figura B.8a. Los 3 espectros sólo tienen un pico principal en la región de 800 – 400 cm<sup>-1</sup>, que se atribuyó a las vibraciones stretching Ti – O. En la ozonación de TiO<sub>2</sub> en solución acuosa, la intensidad de los grupos hidroxilo ubicados entre 3271 y 3624 cm<sup>-1</sup> se incrementó durante los primeros 15 min (ver Figura B.8b). Lo anterior es debido a que se formaron nuevos grupos hidroxilo, originados por la adsorción del agua mediante puentes de hidrógeno en la superficie del catalizador y por la interacción del catalizador con el ozono disuelto.



**Figura B.8** Espectros de IR de: a) TiO<sub>2</sub> A. Inicial, B. O<sub>3</sub>– 15 min y C. O<sub>3</sub>– 120 min; b) región de absorción de los grupos OH del TiO<sub>2</sub>

### Óxido de silicio

En la Figura B.9a se puede observar los espectros IR del SiO<sub>2</sub> fresco y después de ozonarlo durante 15 y 120 min. Los tres espectros mostraron bandas similares que aparecen en el intervalo de 1280 – 1020 cm<sup>-1</sup> que corresponden a Si-O-Si y en 970 cm<sup>-1</sup> al enlace bending Si-O. Después de 15 min de ozonación un ligero cambio se observó en la banda principal del enlace Si-O-Si ya que disminuyó su intensidad. Con lo que respecta a la ozonación durante 120 min se tiene una modificación del espectro entre el intervalo 450 a 400 cm<sup>-1</sup> si se compara con el espectro de SiO<sub>2</sub> fresco y ozonado a 15 min.



**Figura B.9** Espectros de IR de: a) SiO<sub>2</sub> A. Inicial, B. O<sub>3</sub>– 15 min y C. O<sub>3</sub>– 120 min; b) región de absorción de los grupos OH del SiO<sub>2</sub>

En general, los espectros anteriores no mostraron cambios significativos, sin embargo de acuerdo al mecanismo propuesto por Zhao L. y col.<sup>1</sup> se tiene una interacción entre el ozono y los grupos superficiales formados entre el SiO<sub>2</sub> y los grupos hidroxilo OH formados por la disociación del agua.

Por otra parte, en la región de los grupos OH de los espectros de IR de SiO<sub>2</sub> de la Figura B.9b, se puede ver que el proceso de ozonación catalítica con SiO<sub>2</sub>, disminuyó la intensidad de los grupos hidroxilo en 3389 cm<sup>-1</sup>, probablemente a que la reacción entre el ozono y los grupos OH formó algunas especies más reactivas, como los radicales OH.

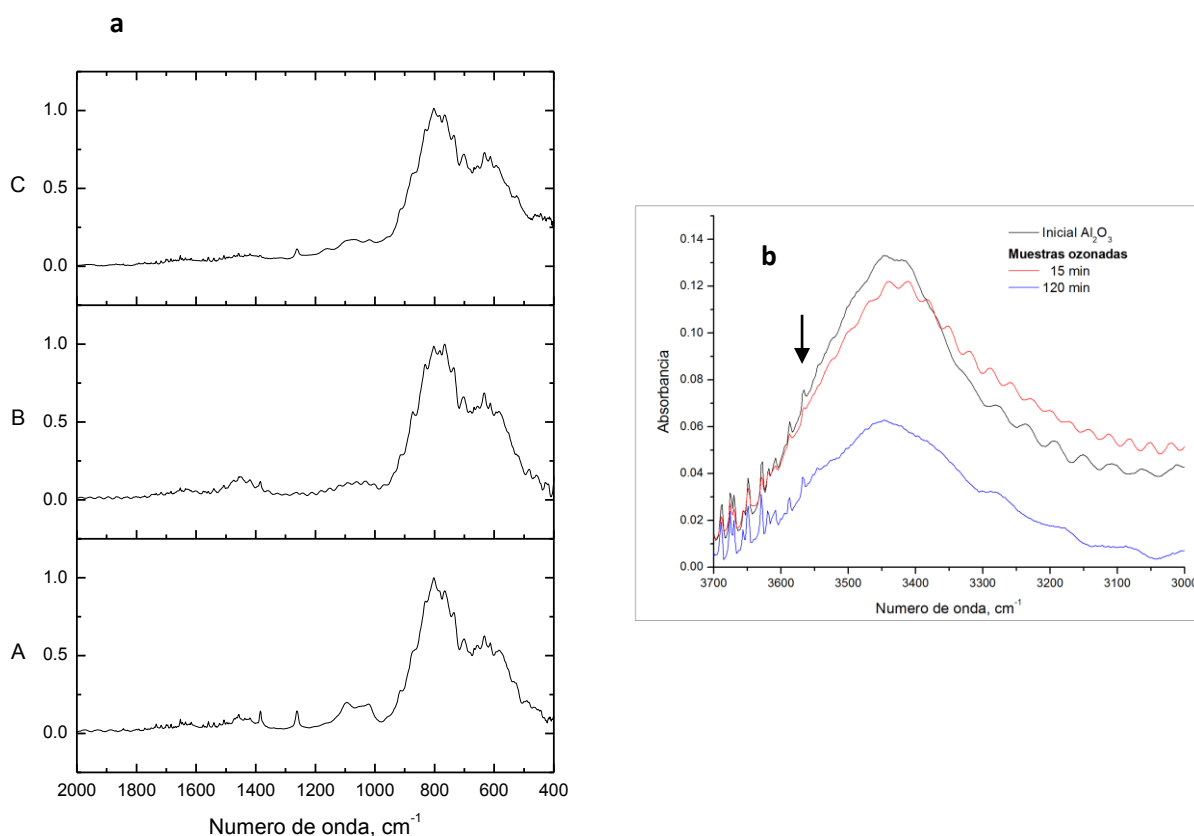
<sup>1</sup> Zhao L., Sun Z., Ma J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation and surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4157 – 4163 (2009)





### Óxido de aluminio

La Figura B.10a muestra los espectros de IR del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inicial y en contacto con ozono durante 15 y 120 min en solución acuosa. Se aprecia que los tres espectros presentaron bandas en un intervalo de 970 a 400  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones  $\text{Al} - \text{O}^2$ . Después de someter el soporte a reacción con ozono por 15 min, una ligera banda aparece en la región de 1400 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que también observó Yang L. y col.<sup>3</sup> quienes la asignaron a una especie oxigenada formada por la interacción de ozono con sitios ácidos de Lewis sobre la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura B.10** Espectros de IR de: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  A. Inicial, B.  $\text{O}_3$ – 15 min y C.  $\text{O}_3$ – 120 min; b) región de absorción de los grupos OH del  $\text{Al}_2\text{O}_3$

<sup>2</sup>. Kaszoni P. A. M., Popovici E.J., Roiban D., Ursales T., Grecu R., Indrea E. Multifunctional skeletal catalytic support 1. Alumina – based composition for porous adsorbing layer. *J. Optoelectron. Adv. M.* 6(1), 219 – 224 (2004)

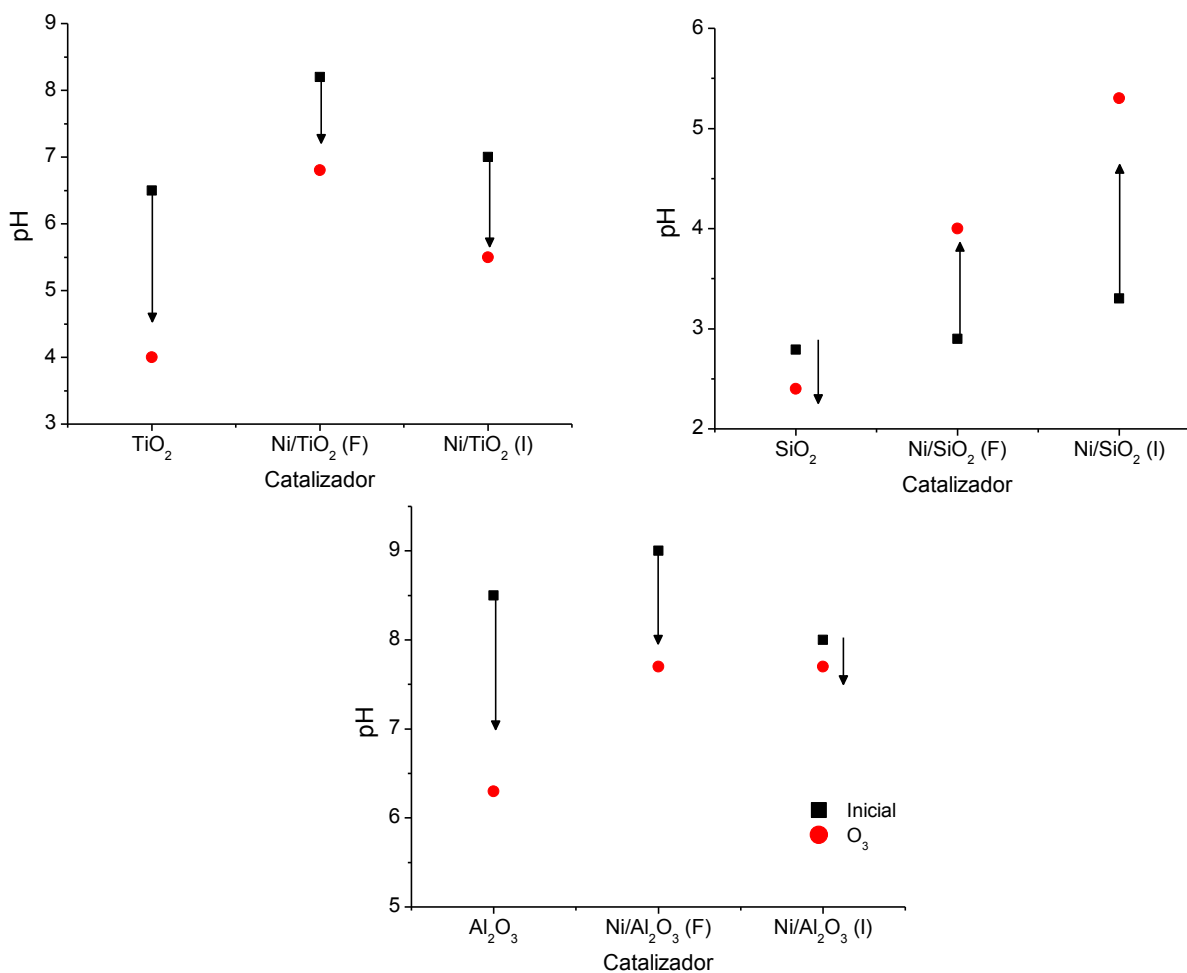
<sup>3</sup> Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina – supported manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* 43(7), 2325 – 2329 (2009)



Aunque, a los 120 min dicha banda desapareció, lo que significa que no es estable la interacción. En el proceso de ozonación con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en solución acuosa, la intensidad de los grupos hidroxilo a  $3437\text{ cm}^{-1}$  disminuyó conforme aumento el tiempo de ozonación (ver Figura B.10b), éste resultado fue similar al presentado con el  $\text{SiO}_2$ .

### B.5 Puntos isoeléctricos antes y después del proceso de ozonación de los catalizadores empleados

La Figura B.11 muestra los puntos isoeléctricos de los tres grupos de catalizadores empleados en la eliminación del 2,4-D en solución acuosa.



**Figura B.11** Puntos isoeléctricos de los catalizadores empleados antes y después del proceso de ozonación en ausencia de materia orgánica



La Figura B.11 muestra que el grupo de catalizadores correspondientes con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se desplazaron a la región ácida después de tener contacto con ozono, mientras que el  $\text{SiO}_2$  tiende hacia la región neutra. Estos resultados se deben a la interacción que tienen los catalizadores con las moléculas de agua y el ozono, modificando su ambiente químico.

### B.6 Espectros de XPS de alta resolución de los catalizadores $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ (F) y $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (F) después de la ozonación del herbicida

El espectro de alta resolución de XPS se presenta en la Figura B.12 considerando los elementos principales que constituyen a los catalizadores, antes y después de la ozonación del 2,4-D.

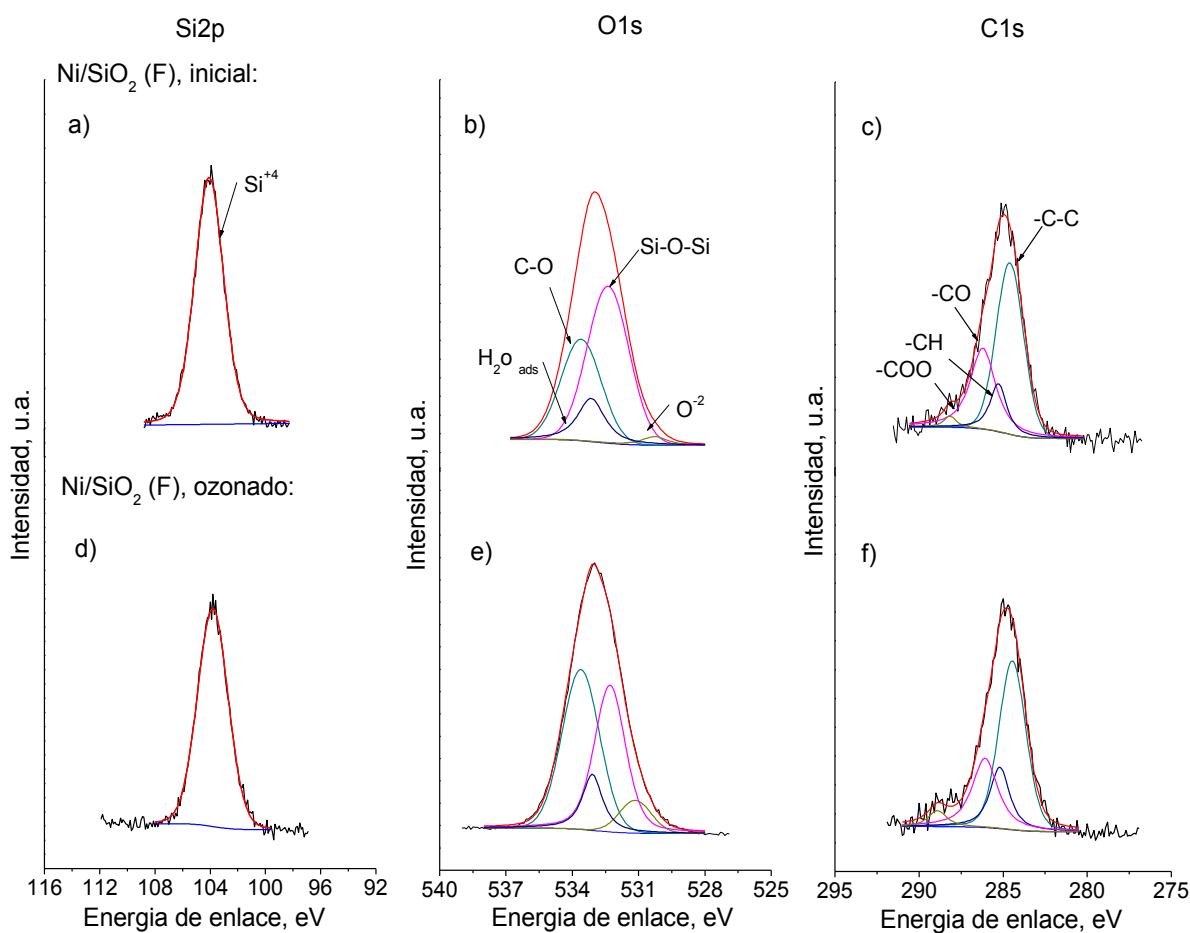


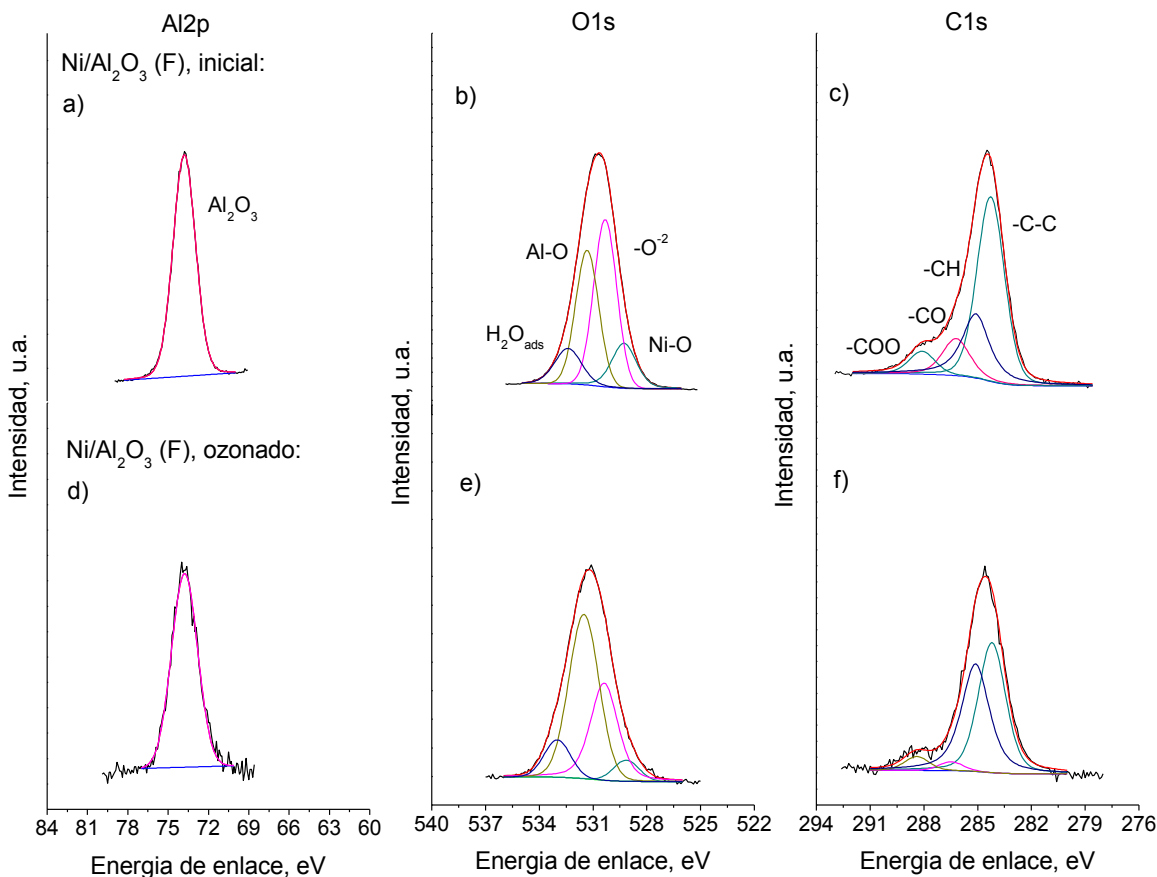
Figura B.12 Espectro de alta resolución obtenido por la técnica de XPS correspondientes al catalizador  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (F) antes (a–c) y después (d–f) de la ozonación del 2,4-D



La Figura B.12a muestra el pico asignado a  $\text{Si}^{+4}$  que permaneció sin variación durante el proceso de ozonación (Figura B.12d). En la región de O1s antes y después de proceso de ozonación se asignaron a cuatro contribuciones, como se aprecia en las Figuras B.12b y e. Por el contacto con ozono, se incrementó la intensidad de las señales de  $-\text{C}-\text{O}$  y  $\text{O}^{2-}$ , probablemente por los subproductos originados en la eliminación del herbicida que se adsorbieron en el catalizador, aumentando de igual manera la región C1s (Figuras B.12c y f). Ésta misma región, tiene 4 señales atribuidas principalmente  $-\text{C}-\text{C}$ ,  $-\text{C}-\text{O}$ ,  $-\text{C}-\text{H}$  y una menor aportación a  $-\text{COO}$ , no obstante estas dos últimas contribuciones aumentaron en el catalizador ozonado comparado con el original. Lo que indico que los subproductos generalmente son compuestos con carácter oxidante.

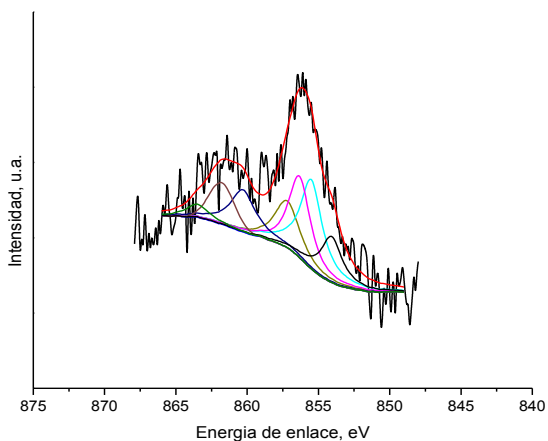
La Figura B.13 muestra el análisis de los espectros de XPS del catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) inicial y después de la ozonación del 2,4-D. El pico correspondiente a Al2p fue similar antes y después de la reacción con ozono (FWHM 2.0 y 2.2 eV) (Figura B.13a y d). Sin embargo, la región de O1s presentó algunas diferencias significativas por el proceso de ozonación: a) se incrementó el pico Al-O y b) disminuyeron las bandas de Ni-O y  $\text{O}^{2-}$  (Figura B.13b y e). La reducción de las intensidades en las señales anteriores fue resultado del bloqueo de la fase activa por materia orgánica en la superficie del catalizador, que también provocó que las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  permanecieran invariante después del proceso de ozonación.

La aseveración anterior, queda fundamentada en las Figuras B.13c y f que representan a la región de C1s antes y después del proceso de ozonación, respectivamente. Al inicio el C1s tiene cuatro contribuciones asignadas a grupos funcionales que están presentes en la superficie del catalizador. Cuando se llevó a cabo la ozonación, la señal correspondiente a C-H se incrementó considerablemente alcanzando una intensidad similar a la del carbón elemental. Por lo que, los subproductos originados durante la descomposición del herbicida se adsorbieron en el catalizador, incrementando la señal de C-H. Sin embargo, los compuestos que contienen los grupos funcionales de  $-\text{CO}$  y  $-\text{COO}$  disminuyeron después del proceso de ozonación, lo que indica que los residuos provenientes del precursor se eliminaron por el ozono.



**Figura B.13** Espectro de alta resolución obtenido por la técnica de XPS correspondientes al catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) antes (a-c) y después (d-f) de la ozonación del 2,4-D

El espectro de alta resolución asociado al pico de Ni2p presentó bastante ruido después del proceso de ozonación, sin embargo se realizó el análisis químico (Figura B.14).



**Figura B.14** Espectro de alta resolución para la región de Ni2p<sub>3/2</sub> del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) después de la ozonación del herbicida



El espectro conservó el estado de oxidación (+2) del níquel, además de la tendencia en los grupos funcionales asignados a la región de Ni2p en el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) antes y después del proceso con ozono fueron equivalentes (ver Figura B.14). La diferencia radica en que la intensidad de los picos es menor, consecuencia que se reflejó en la región de oxígeno, específicamente en la señal atribuida al enlace Ni-O.



# ANEXO C

## Eliminación del herbicida por diversos métodos: adsorción, ozonación convencional y catalítica

### C.1 Curvas de adsorción del 2,4-D en solución acuosa en presencia de $\text{TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$

Las Figuras C.1 y C.2 muestran el ajuste de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich aplicadas a los datos experimentales de forma lineal, para obtener los parámetros de adsorción.

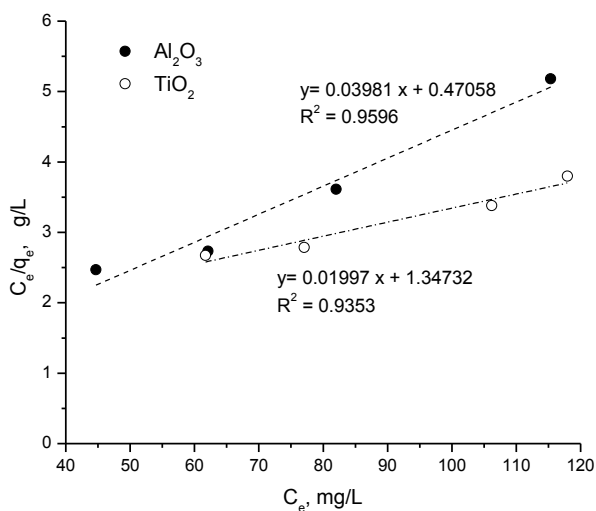


Figura C.1 Aplicación de la ecuación de Langmuir para el cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad relativa para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$

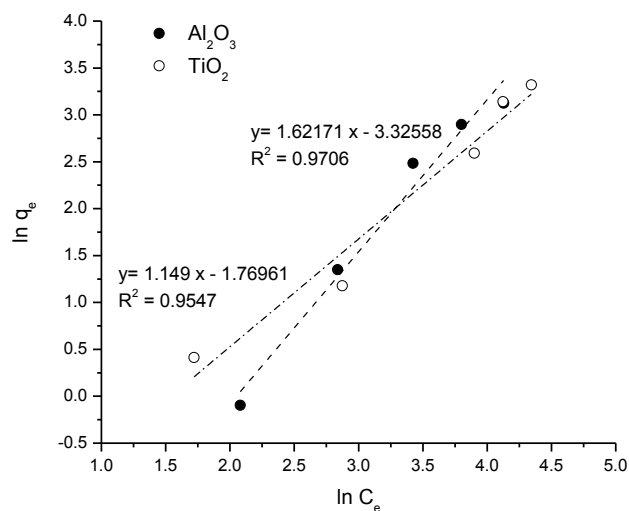
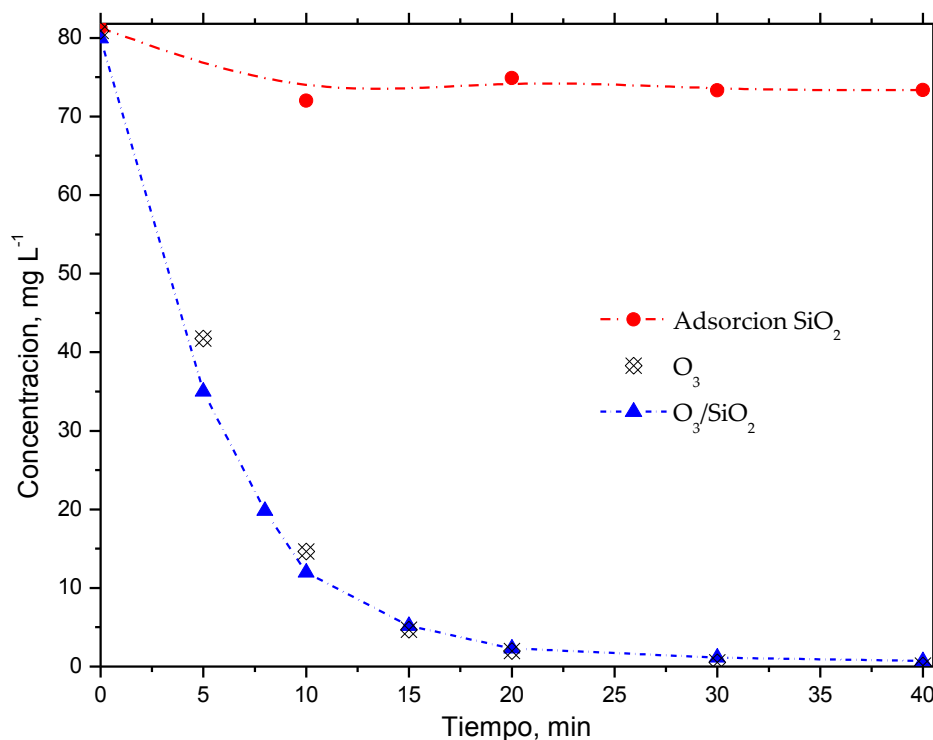


Figura C.2 Aplicación de la ecuación de Freundlich para el cálculo de los parámetros: constante específica y empírica relacionada con la intensidad de adsorción para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$



## C.2 Comparación de los perfiles de eliminación del herbicida en los procesos de adsorción, ozonación convencional y catalítica

Con la finalidad de demostrar que el proceso de ozonación catalítica eliminó mayor cantidad de contaminante y dominó el mecanismo de reacción, se compararon los perfiles de degradación del herbicida, con la ozonación convencional y la adsorción sobre el óxido. En la Figura C.3 se muestran los resultados obtenidos en presencia de  $\text{SiO}_2$ . Como se puede apreciar la ozonación convencional y el sistema combinado con  $\text{SiO}_2$  eliminaron el 96% durante los primeros 20 min del proceso, sin presentar diferencias entre ellos. Lo que indicó que el  $\text{SiO}_2$  formó una cantidad de radicales OH mínima, debido a que la interacción entre el ozono y el  $\text{SiO}_2$  no fue muy significativa. Por otra parte, de los tres procesos, el de adsorción fue el más lento, ya que sólo se adsorbió el 6% de la concentración inicial del herbicida durante 1 hr.

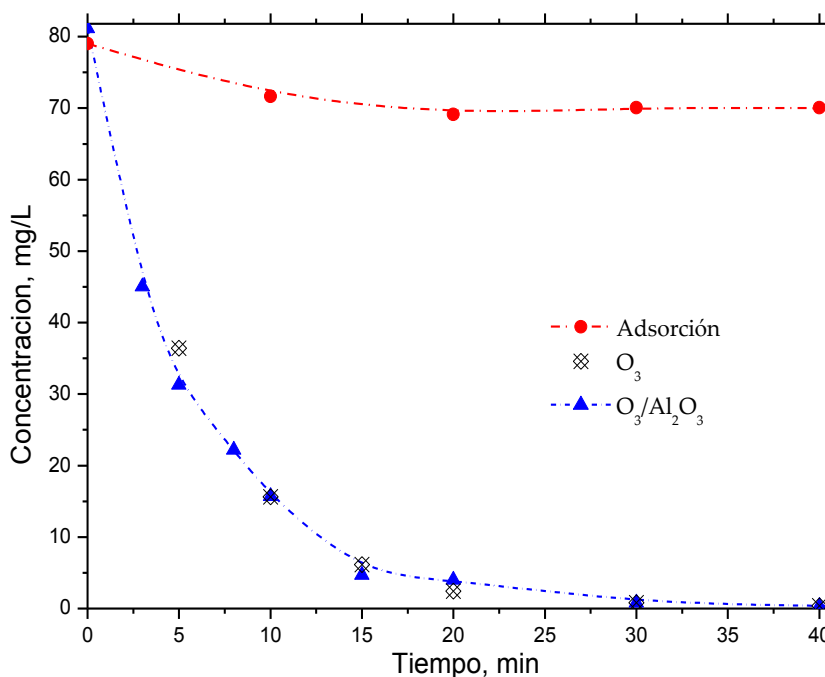


**Figura C.3** Perfiles de concentración del 2,4-D relacionados con el tiempo de ozonación, evaluado a través de los procesos de: adsorción, ozonación convencional y combinación con  $\text{O}_3\text{-SiO}_2$





Similares resultados se obtuvieron en presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  donde el proceso de ozonación catalítica y la ozonación convencional eliminaron la mayor cantidad del herbicida (ver Figura C.4). Comparando el perfil de eliminación del 2,4-D en presencia de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tiene que la velocidad de degradación fue la misma. Por lo tanto, el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en contacto con ozono no descomponen suficiente cantidad de ozono para modificar el perfil de degradación del herbicida.



**Figura C.4** Perfiles de concentración del 2,4-D relacionados con el tiempo de ozonación, evaluado a través de los procesos de: adsorción, ozonación convencional y combinación con  $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

La comparación de los perfiles de concentración del herbicida empleando la ozonación en presencia del catalizador de NiO comercial y de níquel soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizados por foto-depósito e impregnación se presentan en las Figuras C.5 – C.7. Se puede ver que todos los procesos catalíticos no modificaron la dinámica de eliminación del 2,4-D, sólo se percibió un ligero aumento en la degradación del herbicida cuando se empleó cualquier catalizador sintetizado. Es decir, el NiO no incrementó la velocidad inicial del herbicida a pesar de tener mayor grado de descomposición de ozono (27 %).

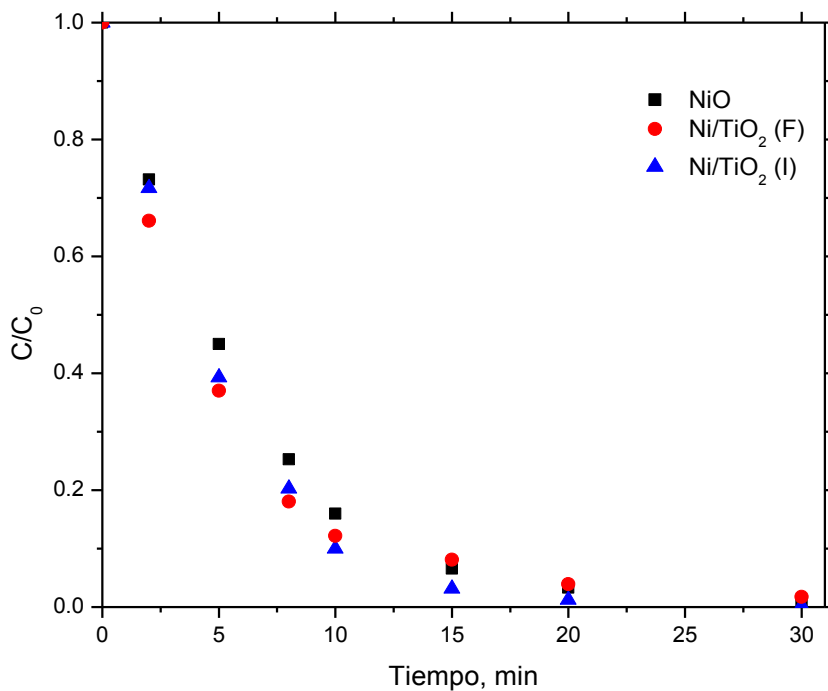


Figura C.5 Perfiles adimensionales de la concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación empleando los catalizadores NiO, Ni/TiO<sub>2</sub> (F e I)

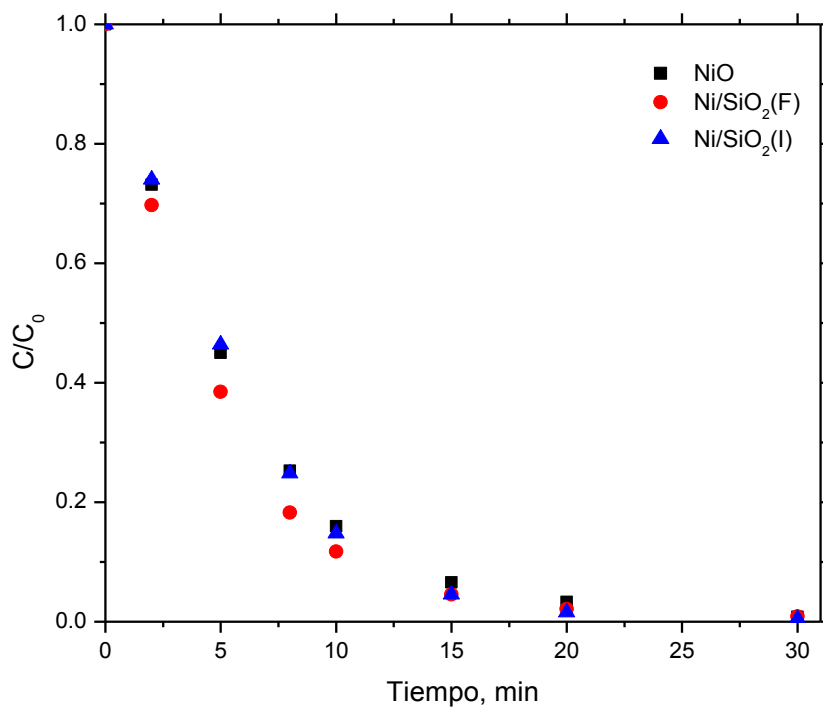


Figura C.6 Perfiles adimensionales de la concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación empleando los catalizadores NiO, Ni/SiO<sub>2</sub> (F e I)

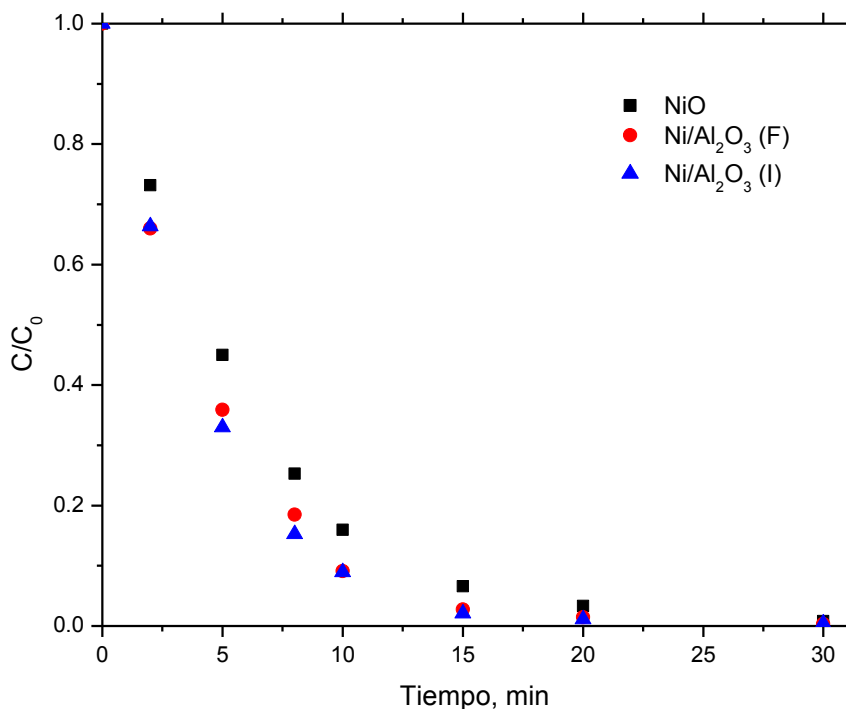


Figura C.7 Perfiles adimensionales de la concentración del 2,4-D en función del tiempo de ozonación empleando los catalizadores NiO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F e I)

### C.3 Comparación de los perfiles de los subproductos identificados en los procesos de ozonación catalítica

Los perfiles de formación-descomposición de los subproductos identificados durante la ozonación en presencia de catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> (F e I) se compararon con los de NiO, como se aprecia en las Figuras C.8 – C. 10.

Para el caso del 2,4-diclorofenol no se presentó alguna divergencia entre los 3 catalizadores, obteniendo su eliminación durante 50 min (ver Figura C.8). Mientras, que para el ácido maléico una menor concentración (0.13 mg L<sup>-1</sup>) se formó con el NiO, sin embargo el comportamiento fue similar para los catalizadores empleados, logrando descomponerlo al cabo de 1 hr (ver Figura C.9). Lo realmente representativo se presentó al comparar la dinámica de concentración del ácido oxálico, ya que los catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub> sólo lo acumularon y el NiO lo eliminó después de 20 min de ozonación (ver Figura C.10). Es decir, la única diferencia se obtuvo en la degradación del ácido oxálico.

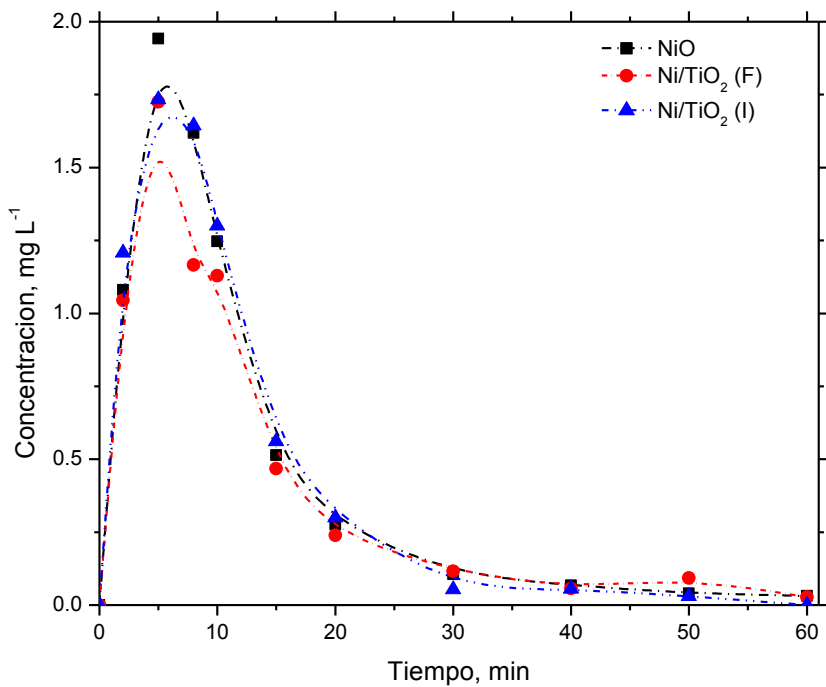


Figura C.8 Perfiles de concentración del 2,4-diclorofenol durante la ozonación en presencia de los catalizadores NiO, Ni/TiO<sub>2</sub> (F e I)

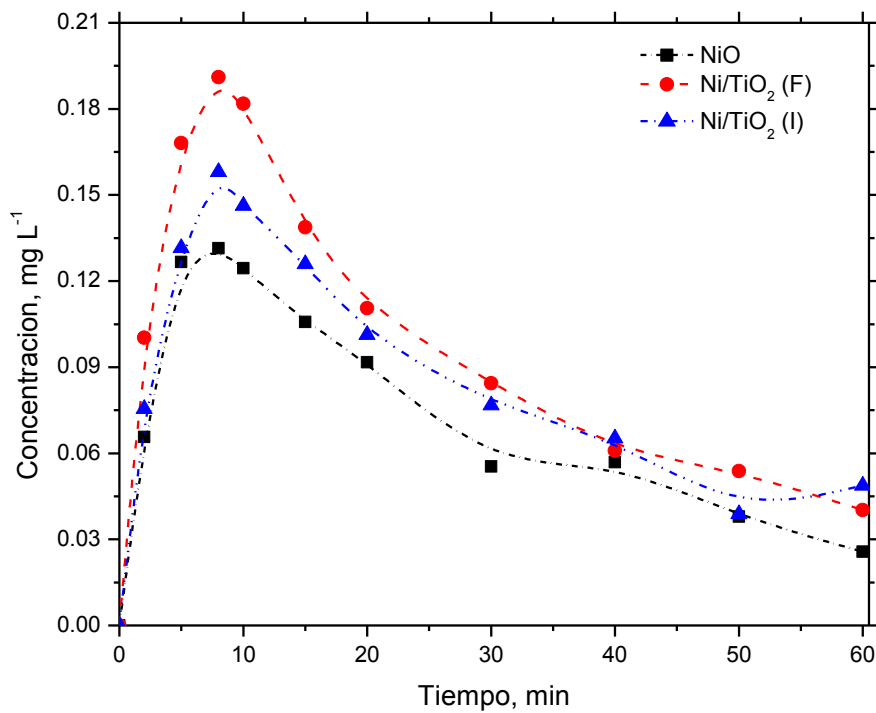


Figura C.9 Perfiles de concentración del ácido maléico durante la ozonación en presencia de los catalizadores NiO, Ni/TiO<sub>2</sub> (F e I)

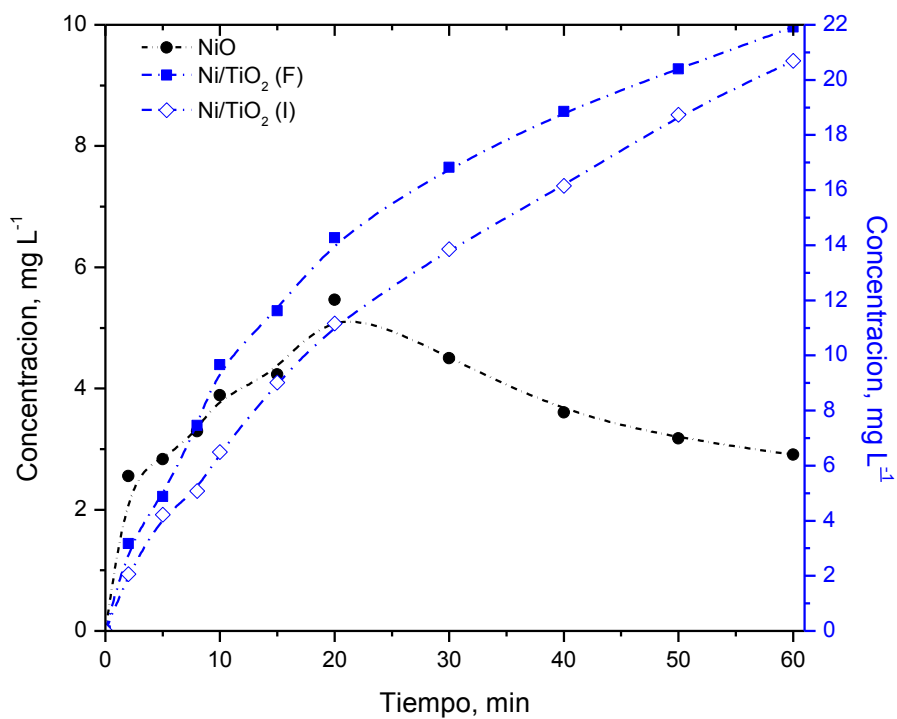


Figura C.10 Perfiles de concentración del ácido oxálico durante la ozonación en presencia de los catalizadores NiO, Ni/TiO<sub>2</sub> (F e I)



# ANEXO D

## Método numérico empleado para el cálculo de las constantes de cinéticas en la eliminación 2,4-D por ozonación catalítica

Todos los parámetros definidos en el capítulo 5 sección 5.6 se representaron en la matriz D.1 con la finalidad de conocer los valores de las constantes de reacción empleando un método numérico.

$$\begin{bmatrix} \frac{dC_{2,4-D}}{dt} \\ \frac{dC_{O_3}}{dt} \\ \frac{dC_{OH}}{dt} \\ \frac{dP_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dP_n}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 & -k_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -k_1 & 0 & -k_3 & -k_4 & -k_{p1} & \dots & -k_{pn} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_{q1} & 0 & k_{qn} & -k_5 \\ k_{f1} & 0 & 0 & 0 & -k_{p1} & 0 & 0 & -k_{q1} & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ k_{fn} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_{pn} & 0 & 0 & -k_{qn} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{2,4-D} * C_{O_3} \\ C_{2,4-D} * C_{OH} \\ C_{Cat} * C_{O_3} \\ C_{O_3} \\ C_{O_3} P_1 \\ \vdots \\ C_{O_3} P_n \\ C_{OH} P_1 \\ \vdots \\ C_{OH} P_n \\ C_{OH} \end{bmatrix} \quad (D.1)$$

Generalizando se puede representar la matriz anterior como lo expresa la ecuación D.2.

$$\frac{dY}{dt} = A f(Y) \quad (D.2)$$

donde A es la matriz de constantes y f(Y) es una función que contiene los parámetros dependientes de Y. La representación de la ecuación D.2 es similar a la ecuación de una línea recta.



Si bien, la ecuación anterior define el modelo teórico que integra todas las reacciones del esquema experimental de descomposición de herbicida en presencia de catalizadores y ozono, sigue existiendo un grado de incertidumbre sobre las variables involucradas en ella. Así, un modelo más adecuado para este problema es la ecuación 5.7.

$$\frac{dY}{dt} = A f(Y) + n \quad (D.3)$$

donde  $n$  representa los ruidos de medición que son naturales en este tipo de experimentos.

A continuación se presenta el desarrollo del método seleccionado para calcular la matriz de constantes de reacción  $A$  por el algoritmo conocido como mínimos cuadrados para variables matriciales. Integrando la ecuación D.3 y realizando operaciones simples con matrices se obtienen las ecuaciones D.4 y D.5.

$$\int_{Y_0}^Y dY f^T(Y) = A \int_{t_0}^t f(Y) f^T(Y) d\tau + \int_{t_0}^t n f^T(Y) d\tau \quad (D.4)$$

$$\int_{Y_0}^Y dY f^T(Y) - \int_{Y_0}^Y Y d f^T(Y) = A \int_{t_0}^t f(Y) f^T(Y) d\tau + \int_{t_0}^t n f^T(Y) d\tau \quad (D.5)$$

Evaluando las condiciones se tiene la ecuación D.6.

$$\int_{t_0}^t dY = Y(t) - Y(0) \quad (D.6)$$

Sustituyendo la ecuación D.5 en D.6 resulta la ecuación D.7.

$$[Y(t) - Y(0)] f^T(Y) - \int_{Y_0}^Y Y d f^T(Y) = A \int_{t_0}^t f(Y) f^T(Y) d\tau + \int_{t_0}^t n f^T(Y) d\tau \quad (D.7)$$

La solución de estimación del parámetro  $A$  se resolverá a partir de un algoritmo basado en el esquema de mínimos cuadrados definido por la ecuación D.8.

$$A^* = \text{argmin } J(t) \quad (D.8)$$

El argumento de la expresión anterior se representa por la ecuación D.9.

$$J(t) := \left[ \int_{t_0}^t n f^T(Y) d\tau \right]^2 \quad (D.9)$$

El término dentro de los corchetes se define en la ecuación D.10.



$$\int_{t_0}^t n f^T(Y) d\tau = [Y(t) - Y(0)] f^T(Y) - \int_{Y_0}^Y Y d f^T(Y) - A \int_{t_0}^t f(Y) f^T(Y) d\tau \quad (D.10)$$

Si la matriz  $\int_{t_0}^t f(Y) f^T(Y) d\tau$  es invertible, entonces el problema de mínimos cuadrados tiene solución dada por la ecuación D.11.

$$A^* = \left[ \int_{t_0}^t f(Y) f^T(Y) d\tau \right]^{-1} \left[ [Y(t) - Y(0)] f^T(Y) - \int_{Y_0}^Y Y d f^T(Y) \right] \quad (D.11)$$

En la ecuación D.11, existe un problema asociado al cálculo de  $df^T(Y)$  el cual será resuelto a través de una operación de derivación numérica basado en la aproximación de Euler (ver ecuación D.12).

$$df(Y(t)) = f(Y(t)) - f(Y(t-h)) \quad (D.12)$$

con  $h > 0$ . Las constantes que se publicaron en el capítulo 5 sólo corresponden con las relacionadas con el primer parámetro de la matriz D.1.