



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**“Eliminación fotocatalítica de MTBE
mediante Au soportado en TiO_2 ”**

TESIS QUE PRESENTA

JUNUETL LIZBETH BAUTISTA MEJÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR:

DRA. FLORENCIA MARINA MORÁN PINEDA

Septiembre 2013



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

Nota: Se realizó una pequeña modificación en el título de la tesis debido a un error en la redacción del mismo, quedando de la siguiente forma.

“Eliminación fotocatalítica de MTBE mediante TiO_2 soportado en Au”

Dado que la base teórica y experimental de la investigación está en base a este título.

“Da tu primer paso ahora. No es necesario que veas el camino completo, pero da tu primer paso. El resto irá apareciendo a medida que camines”

Martin Luther, Jr.

AGRADECIMIENTOS.

A Dios.

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mis padres: Jaime Bautista Calderón y Patricia Mejía Rodarte.

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo mantenido a través del tiempo.

A mis hermanos: Ahtziri Sarai Bautista Mejía, Omar Bautista Mejía y Julio Cesar Bautista Mejía.

Por ser mis compañeros que tendré toda la vida, por dejarme ser parte de su vida, por respetar mis decisiones y por quererme muy a pesar de mis mal carácter.

A mis sobrinos: Mireli Isabel Bautista Perez, Aarón Bautista Amor y Meraria Rosalía Bautista Perez.

Que son las más grandes bendiciones que tenemos en nuestra familia y por lo que día con día nos dan la energía necesaria para seguir unidos.

A mis amigos de la escuela: Faneli, Verónica, Wendy, Roció, Jimmy, René, Arturo y Gerardo.

Por estar presentes en muchas experiencias no solo académicas, sino también personales y nunca me dejaron sin apoyo.

A todos mis familiares y amigo en general.

Que siempre tuvieron un consejo para mí.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Con respeto y cariño, especialmente a todos los profesores, personal de laboratorio y plantas piloto, por la formación académica y personal.

Al Instituto Mexicano del Petróleo.

Por las facilidades brindadas para realizar el presente trabajo en sus instalaciones.

A mis asesora la Dra. Florencia Marina Morán Pineda.

Con cariño y admiración, por su apoyo, conocimiento, paciencia, confianza, entusiasmo y amabilidad para la elaboración de la tesis.

A los técnicos Rufino Velázquez Lara y Rosa Isela Conde Velazco.

Por su gran ayuda para el desarrollo experimental y por brindarme su amistad todo este tiempo.

A la Maestra Claudia Medina Coyotzin

Por los conocimientos y experiencias compartidas, así como la confianza para poder poner en práctica lo aprendido.

Al Dr. Javier Hernandez Fernández

Por los conocimientos compartidos.

A todas y cada una de las personas que conocí durante mi estancia en la escuela y en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Por su amistad, que fue de gran ayuda en momentos difíciles y que siempre tuvieron una sonrisa y/o consejo para mí.



Glosario.

AS: Área superficial.

BET: Propiedades texturales.

CaO: Oxido de calcio.

CPI: Controlled periodic illumination.

DPP: Diámetro de poro promedio.

DIPE: Diisopropil éter.

DPU: Deposición-precipitación Urea.

DRX: Difracción de rayos X.

EG: Energía de banda prohibida.

EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

FTIR: Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

Gas LP: Gas licuado del petróleo.

GC/MSD: Cromatografía de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas.

HCl: Ácido clorhídrico.

MET: Microscopía electrónica de transmisión.

MgO: Oxido de magnesio.

MTBE: Metil terbutil éter.

MIR: Reactividad Máxima Incremental.

PCO: Oxidación fotocatalítica.

PM: Peso molecular.

POA: Proceso de oxidación avanzado.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.



SIDA: Síndrome de Inmunodeficiencia Adquirida

Sn: Substitución nucleofílica.

SrO: Óxido de estroncio.

TAME: Amil metil éter.

TBA: Alcohol de ter-butil.

TCD: Detector de Conductividad Térmica.

TEP: tetraetilo de plomo.

TiO₂: Dióxido de titanio.

TOA's: Tecnologías de oxidación avanzada.

VOC's: Compuestos Orgánicos Volátiles.

VP: Volumen de poro.

ZMCM: Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara.

ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

ZMVT: Zona Metropolitana del Valle de Toluca.

ZrO₂: Dióxido de zinc.

Al₂O₃: Óxido de aluminio (2).

HAuCl₄·H₂O: Ácido tetracloroaurato hidratado.



ÍNDICE.

CAPÍTULO 1.	Pag
1.1 Introducción.	1
1.2. Objetivos generales.	5
1.2.1 Objetivos particulares.	5
1.3 Hipótesis.	5
1.3 Justificación.	6
CAPÍTULO 2.	
2.1 Fundamento teórico.	7
2.2 Contaminación de aire.	7
2.2.1 Principales contaminantes y su clasificación.	7
2.3 Depósito atmosférico.	9
2.4 Procesos de oxidación avanzada (POA's).	11
2.5 Purificación de aire por oxidación catalítica.	13
2.6 Propiedades del TiO ₂ .	14
2.7 Fotocatálisis.	18
2.7.1 Descripción de la fotocatálisis.	19
2.7.2 Aplicaciones de la fotocatálisis.	21
2.7.3 Efecto del agua y de la temperatura sobre reacciones fotocatalíticas.	24
2.7.4 Desactivaciones de los fotocatalizadores.	26
2.8 Propiedades de metilterbutiléter (MTBE).	26
2.8.1 Los efectos tóxicos de MTBE.	27
2.8.2 Efectos de los farmacoquinéticos.	27
2.8.3 Efectos medioambientales.	28
2.8.4 La Degradación atmosférica del MTBE.	29
2.8.5 Los efectos de ter-butil formato en el cuerpo humano.	29
2.8.6 Metabolización del MTBE en el cuerpo humano.	29
2.8.7 Efectos de alcohol de ter-butil en el Cuerpo Humano.	30
2.9 Reacción de oxidación de MTBE.	30
2.10 Método sol-gel.	32
2.10.1 Proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos.	34
2.10.2 Efecto de los parámetros de síntesis del TiO ₂ sol-gel.	38
2.10.3 Efecto de la relación [H ₂ O/M(OR) _n].	38
2.10.4 Efecto del pH.	39
2.10.5 Reacción de descomposición del 2-propanol.	41
2.10.6 Ventajas de método sol-gel.	44

CAPÍTULO 3



3.1	Metodología experimental.	45
3.1.1	Preparación de los catalizadores Au-TiO ₂ .	45
3.1.2	Preparación de catalizadores de Au/TiO ₂ por el método Sol-gel e impregnación por mojado incipiente.	46
3.2	Caracterización de los catalizadores.	47
3.2.1	Difracción de rayos X (DRX).	47
3.2.2	Propiedades texturales (BET).	48
3.2.3	Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis).	48
3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	48
3.2.5	Evaluación fotocatalítica de metil terbutil éter	48
3.2.6	Obtención del grado de conversión.	52
CAPÍTULO 4		
4.1	Resultados y análisis de resultados.	53
4.1.1	Difracción de rayos X (DRX).	53
4.1.2	Propiedades texturales.	55
4.1.2.1	Área específica.	55
4.1.2.2	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	56
4.1.2.3	Microscopía electrónica de transmisión (MET).	59
4.1.2.4	Actividad fotocatalítica de metilterbutil éter (MTBE).	62
CAPÍTULO 5		
5.1	Conclusiones.	70
ANEXO 1		
	Espectros infrarrojos (estándares).	71
A1	Metil terbutil éter.	71
A2	2- metil-1- penteno.	72
A3	Acetona.	73
A4	Dióxido de carbono.	74
A5	Monóxido de carbono.	75
A6	Ácido fórmico.	76
BIBLIOGRAFÍA		77



Tabla 2.1	Principales contaminantes primarios.	8
Tabla 2.2	Emisiones estimadas por diversas fuentes.	9
Tabla 2.3	Reactividad Máxima Incremental (MIR), para cada especie química	12
Tabla 2.4	Propiedades entre éteres y alcoholes.	44
Tabla 3.1	Nomenclatura de los catalizadores.	47
Tabla 3.2	Condiciones de operación en la fotodescomposición de CO ₂ .	51
Tabla 4.1	Resultados de análisis textural.	61
Tabla 4.2	Energía de banda prohibida (EG) calculada en electrón-volts.	63
Tabla 4.3	Diámetro promedio metálico.	67
Tabla 4.4	% de remoción de cada uno de los catalizadores.	68
Figura 2.1	Fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos.	9
Figura 2.2	Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).	13
Figura 2.3	Estructura rutilo.	16
Figura 2.4	Estructura cristalinas de anatasa, rutilo y broquita.	17
Figura 2.5	Esquema del ejemplo de catálisis fotogenerada y fotólisis.	18
Figura 2.6	Esquema de fotoexcitación de un semiconductor.	22
Figura 2.7	Esquema de la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S _n)	36
Figura 2.8	Esquema de la reacción de hidrólisis por adición nucleofílica (A _n).	36
Figura 2.9	Esquema de la Etapa de condensación del método sol-gel.	37
Figura 2.10	Esquema de la relación H ₂ O/alcóxido en exceso durante el proceso sol-gel.	39
Figura 2.11	Esquema de la descomposición de 2-propanol en catalizadores ácidos y básicos.	42
Figura 3.1	Esquema del reactor para la síntesis de catalizadores TiO ₂ sol-gel.	45
Figura 3.2	Microplanta de evaluación.	49
Figura 3.3	Cromatógrafo de gases 5890 con detector de conductividad térmica (TCD).	49
Figura 3.4	Celda de FTIR utilizado para el seguimiento la reacción de oxidación.	50
Figura 3.5	Reactor utilizado para la reacción de oxidación.	50
Figura 3.6	Sistema para reacción de oxidación.	51
Figura 4.1	Difractogramas de los catalizadores TiO ₂ (LB-1).	59
Figura 4.2	Difractogramas de los catalizadores JG01 (Au/TiO ₂	59



Figura 4.2	Difractogramas de los catalizadores JG01 (Au/TiO ₂ 0.3%), JG02 (Au/TiO ₂ 0.5%), JG03 (Au/TiO ₂ 0.7%).	59
Figura 4.3	Difractogramas de los catalizadores Au/TiO ₂ 1.5 % (TSG-Au-1.5).	60
Figura 4.4	UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Deposición-Precipitación.	62
Figura 4.5	UV-Vis de los catalizadores TSG-Au-1-5 (Au/TiO ₂ 1.5%).	63
Figura 4.6	Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula del catalizador LB-1.	64
Figura 4.7	Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador JG01.	65
Figura 4.8	Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador JG02.	65
Figura 4.9	Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador JG03.	66
Figura 4.10	Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador TSG-Au-1.5.	66
Figura 4.11	% de Remoción de los catalizadores utilizados para la degradación de MTBE.	67
Figura 4.12	Espectro de MTBE por FTIR del catalizador JG01, a los diferentes tiempos del análisis.	68
Figura 4.13	Cromatógrama de muestra MTBE (180ppm) + O ₂ (360ppm), utilizando el catalizador JG01 a los 19min.	69
Figura 4.14	Espectro de MTBE por FTIR del catalizador JG02, a los diferentes tiempos del análisis.	70
Figura 4.15	Cromatógrama de muestra MTBE (180ppm) + O ₂ (360ppm), utilizando el catalizador JG02 a los 19min.	70
Figura 4.16	Espectro de MTBE por FTIR del catalizador JG03, a los diferentes tiempos del análisis.	71
Figura 4.17	Cromatógrama de muestra MTBE (180ppm) + O ₂ (360ppm), utilizando el catalizador JG03 a los 34min.	71
Figura 4.18	Espectro de MTBE por FTIR del catalizador TSG-Au-1.5%, a los diferentes tiempos del análisis.	72
Figura 4.19	Cromatógrama de muestra MTBE (180ppm) + O ₂ (360ppm), utilizando el catalizador TSG-Au-1.5% a los 23 min.	72
Figura 4.20	Espectro de MTBE por FTIR del catalizador LB-1	73



CAPÍTULO 1

1.1 Introducción.

La capa de aire más cercana a la superficie de la Tierra está compuesta por 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de otros compuestos como el bióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, debido a la gran cantidad de contaminantes que la población produce y emite cotidianamente a la atmósfera, se altera su composición.

El acelerado crecimiento de la población es la causa fundamental del incremento de los problemas ambientales, de salud y estéticos, en las áreas urbanas, este fenómeno se presenta principalmente en países en desarrollo, agudizando las necesidades de vivienda, complicando las redes de transporte cada vez más saturados, insuficiente suministro de agua, acumulación de residuos sólidos, demanda de energía, etc.(PNUMA, 2000).

El problema de la contaminación del aire debe ser abordado mediante el estudio integral de sus fuentes, mecanismos de control, impactos, diseñados específicamente para las circunstancias de cada ciudad.

Los principales gases contaminantes de una ciudad son el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, el ozono, los óxidos de azufre, las partículas suspendidas y los hidrocarburos no quemados.

La atmósfera contiene dos tipos de ozono, el ozono estratosférico y el troposférico. El primero forma una capa a 25 kilómetros de altura que cumple funciones vitales: protege a la Tierra y a todos los organismos que viven en ella de los efectos dañinos de la radiación ultravioleta proveniente del sol. El ozono



troposférico, es producto de la contaminación antropogénica y se acumula en la parte más baja de la atmósfera. (Molina y Molina, 2005)

El ozono al ser un contaminante secundario no puede ser controlado de forma directa, de ahí la necesidad de disminuir a sus precursores, los cuales son los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno.

México se encuentra a 19° N, cerca del ecuador, lo que ocasiona que reciba una intensa radiación solar durante la mayor parte del año y determina que se acelere la formación fotoquímica de contaminantes atmosféricos; otro fenómeno recurrente en la atmósfera son las inversiones térmicas, que ocasionan que los contaminantes permanezcan estancados y se retarde su dispersión.

Los estudios actuales sobre inventarios de emisiones reportan que las emisiones antropogénicas totales provienen de fuentes móviles en un 63% del parque vehicular y el 37% lo generan las fuentes fijas (industria, plantas termoeléctricas, servicios y los hogares).

Aunque la industria genera una gran cantidad de contaminantes, el parque vehicular representa el mayor problema. Hay tres factores que determinan el elevado nivel de contaminación vehicular, el volumen de combustible consumido, las características de los combustibles y la tecnología de los vehículos que los consumen y un deficiente servicio de transporte público.

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) son compuestos orgánicos o hidrocarburos presentes en el aire. Los VOC's tienen una estructura química que posee entre 2 y 20 átomos de carbono.

Los VOC's afectan la calidad del aire por sí mismos y por su contribución a la formación de ozono. Los VOC's llegan a la atmósfera de diferentes formas:



desde el escape de vehículos que emiten gasolina parcialmente quemada o sin quemar, desde los depósitos de gasolina al cargar combustible debido a que se desplaza aire saturado de VOC's, por el uso de disolventes orgánicos en las pinturas y en operaciones de limpieza, por la evaporación de combustibles durante su comercialización y almacenamiento, por la evaporación de productos orgánicos que escapan a la atmósfera de las fábricas de productos químicos, etc.

Bajo la influencia de la luz solar los VOC's y los NO_x reaccionan formando una mezcla compleja, la cual es referida como smog fotoquímico.

El ozono representa el mayor problema en todas las ciudades mexicanas, principalmente en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), en la Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG), Mexicali, en la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM) y en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT).

Una propuesta para la reducción de la concentración de los VOC's, es el empleo de sistemas catalíticos nuevos, que permitan incrementar la eficiencia y acelerar los procesos de reducción de los compuestos orgánicos volátiles.

La fotocatalisis heterogénea se puede considerar como un proceso de oxidación avanzado (POA) utilizado principalmente para sistemas de tratamiento de aire, aguas domésticas y aguas residuales. El dióxido de titanio está considerado como uno de los componentes catalíticos más prometedores en distintas reacciones (Bibiana Cerón Cerón, 2008).

La llamada fotocatalisis ambiental, nombrada así porque se puede alimentar con energía solar, destruye totalmente el contaminante orgánico (por lo que no hay problemas de disposición posterior de residuos del proceso industrial) y emplea el dióxido de Titania (TiO₂) como fotocatalizador, siendo este económico, no tóxico, estable, generalmente tanto los contaminantes tóxicos iniciales como los



intermediarios generados durante la reacción, no agota su fotoactividad además ha demostrado que cualquier modificación del semiconductor (impregnación, dopaje, tratamiento térmico) puede aumentar su eficiencia fotocatalítica (Rani, Babu V R., SandhyaKishore, N. ShobhaRani and Ravichandran, 2006).

La descomposición fotocatalítica consiste en la desactivación de compuestos orgánicos empleando un semiconductor y luz UV. Cuando un fotón de energía suficiente (3.2 eV) incide sobre la superficie del semiconductor puede generar un par hueco electrón que puede dar lugar a reacciones de oxidación-reducción. De los diferentes radicales generados cabe destacar el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) de alto poder oxidante (2.8 V). (Subrahmanyam, A.; Barik, Ullash Kumar, 2006) (Rani, Babu V R., Sandhya Kishore, N. Shobha Rani and Ravichandran, 2006).

La Fotocatálisis heterogénea es una técnica para la purificación y remediación del aire y del agua. TiO_2 es uno de los fotocatalizadores heterogéneos más ampliamente estudiado. Desafortunadamente, la fotoactividad catalítica de la titania pura no es bastante grande para propósitos industriales, para mejorar la eficiencia fotocatalítica de la titania se han reportado varios métodos. Entre éstos esta el incrementar el área de la TiO_2 , generar defectos para promover la separación de cargas y la modificación de la TiO_2 con metales, con otros semiconductores o con otras especies.

El oro puro es de todos los metales el más maleable, dúctil y un buen conductor eléctrico y térmico y es un buen oxidante (Haruta y col., 1987).

1.2 OBJETIVOS GENERALES.



- Sintetizar y Caracterizar los catalizadores nanoparticulados de Au/TiO₂ por el método sol-gel.
- Evaluar sus efectos de la reacción de oxidación de metilterbutileter (MTBE) mediante dos técnicas de impregnación del Au en el soporte.

1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar catalizadores nanoparticulados de Au/TiO₂ por el método sol-gel e impregnados por la técnica de depositación-precipitación.
- Caracterizar los catalizadores nanoparticulados de Au/TiO₂.
- Definir las condiciones de operación en la reacción de oxidación catalítica de MTBE.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores Au/TiO₂ en la oxidación de metilterbutileter en presencia de oxígeno

1.3 HIPOTESIS

Los catalizadores elaborados a base de oro (Au) soportados en Titania (TiO₂), pueden ayudar a reducir los contaminantes atmosféricos mediante la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos volátiles.

1.4 JUSTIFICACIÓN



Hoy en día, la contaminación ambiental es un problema de importancia para los seres vivos, en general, y para el ser humano en particular. La contaminación afecta la salud y contribuye al deterioro de la calidad de vida; éste deterioro se relaciona con el incremento de enfermedades, debido a la exposición a contaminantes atmosféricos, que van desde molestias ligeras como dolor de cabeza, irritación de ojos y vías respiratorias, hasta casos crónicos, dependiendo del grado de exposición a los contaminantes.

Por lo anterior, existen normas y reglamentaciones ambientales estrictas con la intención de reducir las emisiones contaminantes al ambiente. Entre los contaminantes que se regulan en la República Mexicana, el ozono presenta los más altos índices de frecuencia y de concentración, sin embargo, el ozono al ser un contaminante secundario no puede ser controlado de forma directa, de ahí la necesidad de disminuir la emisión de sus precursores, como son, los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno.

Uno de los retos actuales en la reducción de la concentración de los compuestos orgánicos volátiles, es el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, que permitan incrementar la eficiencia y acelerar los procesos de reducción de los compuestos orgánicos volátiles, de los cual forma parte el MTBE. Una técnica efectiva para esta práctica es tratar los compuestos orgánicos volátiles a través de catalizadores a base de Au/TiO₂, analizando los productos de formación por cromatografía de gases (GC/TCD) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).



CAPÍTULO 2

2.1 Fundamento teórico.

2.2 Contaminación de aire.

La contaminación del aire siempre ha existido debido a que el aire nunca se encuentra completamente “limpio” en la naturaleza. Generalmente como el dióxido de azufre, el ácido sulfhídrico y el monóxido de carbono son liberados continuamente a la atmósfera como subproductos de eventos naturales como la descomposición de la vegetación, los incendios forestales, erupciones volcánicas y otras perturbaciones naturales similares.(Molina y Molina, 2005).

Al mismo tiempo, todas estas macropartículas sólidas y líquidas se dispersan en toda la atmósfera por acción del viento. Sumados a estos contaminantes naturales existen sustancias provenientes de actividades humanas.

2.2.1 Principales contaminantes y su clasificación.

Existen diferentes formas de clasificar a los contaminantes del aire, una clasificación fisicoquímica es la siguiente: Partículas, compuestos que contienen azufre, compuestos orgánicos, compuestos que contiene nitrógeno, monóxido de carbono, compuestos halogenuros, compuestos radiactivos (Wark, 2005).

Otra clasificación, es según su origen y se pueden clasificar como contaminantes primarios y secundarios. Los primeros son los emitidos directamente por las fuentes, los contaminantes primarios y las especies químicas que se encuentran normalmente en la atmósfera. En la **Tabla 2.1** se presentan los principales contaminantes primarios, sus fuentes y sus efectos adversos sobre la salud y el ambiente. (Molina y Molina, 2005).



Tabla 2.1 Principales contaminantes primarios. (Molina y Molina, 2005)

Contaminante	Fuente antropogénica	Tiempo de permanencia	Efectos y consecuencias
Alquenos, hidrocarburos aromáticos	Escapes de vehículos; disolventes	De horas a 2 días	Precusores de ozono troposférico
Óxidos de nitrógeno (NO_x)	Escapes de vehículos; combustión	1 día	Aumento de enfermedades respiratorias; precursores de ozono troposférico y lluvia ácida
Bióxido de azufre (SO₂)	Combustión de carbono y otros combustible fósiles que contienen azufre	De horas a días	Aumento de enfermedades respiratorias; precursores de lluvia ácida
Monóxido de carbono (CO)	Combustión incompleta	2 meses	Enfermedades cardiovasculares y neuroconductuales
Bióxido de carbono (CO₂)	Quema de combustibles fósiles y biomasa	3 a 4 años	Calentamiento global
Metano (CH₄)	Arrozales, ganados; fugas de gas natural	8 a 10 años	Calentamiento global
Clorofluorocarbonos (CFC)	Aire acondicionado, refrigeradores; atomizadores; espumas industriales	50 a 100 años	Agotamiento del ozono estratosférico; Calentamiento global

El mayor consumo energético del sector transporte (fuente móvil), se refleja en las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas menores a 2.5 micrómetros (PM_{2.5}) y partículas menores a 10 micrómetros (PM₁₀). Dentro de este sector los automóviles particulares destacan como los principales emisores de CO (40%), NO_x (27%) y productos orgánicos volátiles (VOC's) (18%), seguido de los vehículos menores a tres toneladas y taxis. Los tractores destacan por emitir el 20% de las PM₁₀ y el 31% de las PM_{2.5}, mientras que los autobuses contribuyen con 9 y 14%, respectivamente.

Las industrias químicas, de productos derivados del petróleo y del carbón, del hule y del plástico, así como la industria textil destaca por su mayor emisión de SO₂. Las fuentes de área destacan por la cantidad de compuestos orgánicos



volátiles (VOC's) emitidos, dentro de este sector las fugas de gas LP representan un 5%.

Las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos se presentan en la **Figura 2.1**

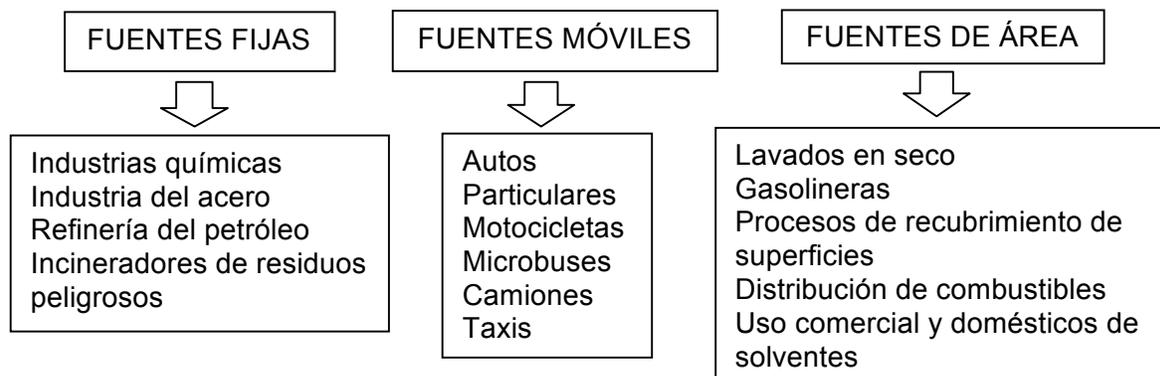


Figura 2.1 Fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos. (SMA, 2003)

En la **Tabla 2.2** se presenta el inventario de emisiones de los diversos contaminantes primarios liberados en la atmósfera desde fuentes especiales.

Tabla 2.2 Emisiones estimadas por diversas fuentes. (SMA, 2003)

Sector	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO _x	CH ₄	COV
Fuentes puntuales	27.2	9.5	70.1	0.5	12.8	0.1	5.1
Fuentes de áreas	4.9	8.2	0.3	0.3	5.5	93.5	46.0
Fuentes móviles	51.1	76.0	29.6	99.2	81.3	6.4	45.3
Vegetación y suelo	16.8	6.3	NA	NA	0.4	NA	3.6

NA: No aplica

2.3 Depósito atmosférico.

El depósito atmosférico es el proceso por el cual los gases, aerosoles y partículas que contaminan la atmósfera, son removidos de la atmósfera y



depositados en la superficie de la tierra. Cuando el transporte ocurre sin presencia de fase acuosa, por medio de fenómenos físicos como la adsorción, la absorción, la gravedad, el viento, etc., se denomina depósito seco.

Cuando los contaminantes se disuelven en la humedad atmosférica y se deposita durante la precipitación pluvial se le llama depósito húmedo. Las especies químicas analizadas en este son: sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), cloruros (Cl^-), carbonatos (CO_3^{2-}), amonio (NH_4^+), sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y potasio (K^+).

En condiciones naturales la lluvia presente una ligera acidez (pH 5.6), provocada por el ácido carbónico (H_2CO_3) que se genera al estar en equilibrio el óxido de carbono atmosférico (CO_2) y agua (H_2O).

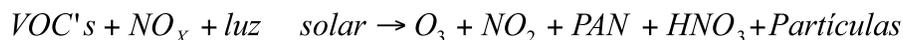
La emisión de algunos contaminantes (SO_2 , NO_x y Cl), en combinación con la humedad atmosférica, propicia la formación de ácidos fuertes (H_2CO_3 , HNO_3 y HCl) que incrementa la acidez del agua de lluvia, permitiendo la transferencia de contaminantes atmosférico a los ecosistemas terrestres y acuáticos. Los efectos de la lluvia ácida pueden ser devastadores: debilitación y muerte de los árboles, acidificación de la tierra y los cuerpos de agua, arrastre de nutrientes y corrosión de monumentos y edificios antiguos.

La lluvia ácida es el proceso por el cual sustancias ácidas, producidas por el hombre, son depositadas desde la atmósfera hacia los ecosistemas en forma de lluvia o como partículas sólidas muy finas, dichas sustancias ácidas son los compuestos derivados del SO_2 y de los NO_x .

Diversas investigaciones determinaron que el componente principal del smog fotoquímico (combinación de palabras smoke–humo- y fog–niebla) es el ozono producido por la interacción de NO_x (procedente de fuentes de combustión,



automóviles, calentadores, etc.) y de VOC's (provenientes de la evaporación de la gasolina y solventes utilizador en productos para diferentes usos). Estos dos tipos de contaminantes en presencia de radiación ultravioleta proveniente del sol producen el ozono troposférico.



Los VOC's se usan como combustible (propano, gasolina, turbosina, diesel), porque tienen varias ventajas, por ejemplo facilidad de combinación de producción, transporte, almacenamiento y usos en pequeñas cantidades. Así mismo se utilizan en solventes porque se evaporan con facilidad, sin dejar residuos o solo dejando una delgada capa del sólido previamente disuelto (pintura, cera para pisos, tinta). Todo esto ha propiciado el desmedido aumento en el uso de los VOC's, incrementando la emisión a la atmósfera, principalmente por fuentes de área y móviles.

2.4 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).

Un grupo de procesos adecuado para el tratamiento de contaminantes orgánicos, especialmente útiles para la degradación de compuestos no biodegradables, son los procesos de oxidación avanzada (POA's) o, también llamados tecnologías de oxidación avanzada (TOA's).

Estos procesos se basan en la generación *in situ* de especies químicas con un alto poder de oxidación, como los radicales hidroxilo ($OH\cdot$), oxidante químico de carácter no selectivo y con un elevado potencial de oxidación capaz de reaccionar rápidamente con muchos compuestos orgánicos (constantes cinéticas del orden de 10^6 a $10^9 M^{-1}s^{-1}$).

Los principales objetivos de la aplicación de POA's son:

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono,



agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos (procesos de carácter destructivo).

- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y/o menos tóxicos (pretratamiento antes de un proceso biológico).
- Eliminación de color y/o olor.
- Desinfección.

Tabla 2.3 Reactividad Máxima Incremental (MIR), para cada especie química.

COV	MIR	COV	MIR
Propano	0.48	MTBE	0.62
Etanol	1.34	Acetaldehído	5.5
Tolueno	2.7	1,2,3-trimetil benceno	8.9
1-heptano	3.5	Propeno	9.4
metil acetileno	4.1	trans-2-buteno	10.0
2,3-dimetil naftaleno	5.1	1,3-butadieno	10.9
p-xileno	6.6	metil glioxal	14.8

Muchos POA's se basan en la combinación de un oxidante fuerte, ozono o peróxido de hidrógeno, con un catalizador (por ejemplo, iones de metales de transición o fotocatalizadores) y/o radiación (por ejemplo, UV o ultrasonidos).

Una de las posibles clasificaciones de los POA's es en función de la fuente de generación de la especie oxidante, es decir, el método para generar el radical hidroxilo. Esta clasificación se muestra en el esquema de la **Figura 2.2**, donde se recogen los principales tipos de POA's: fotolíticos, mediante el empleo de ozono, peróxido de hidrógeno, oxidación bajo condiciones severas, fotocatalíticos, electroquímicos o mediante ultrasonidos. La amplia variedad de técnicas disponibles evidencia la versatilidad de los POA's.

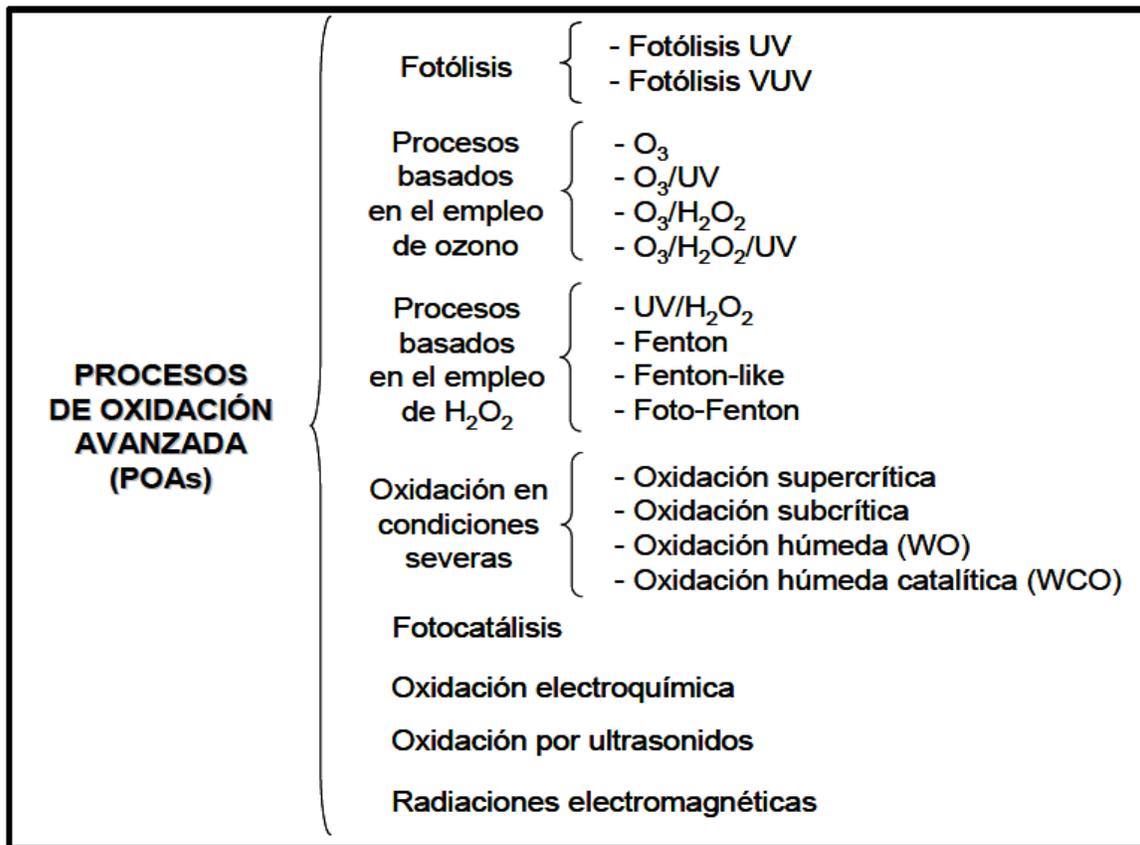


Figura 2.2 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).

2.5 Purificación de aire por oxidación catalítica.

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los gobiernos y de las empresas industriales. Dentro de la contaminación del medio ambiente, la producida por los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) es una de las principales.

Algunos de estos compuestos son tóxicos en sí mismos, mientras que otros, la mayoría, son precursores en la formación de ozono. Bajo la influencia de la luz solar, los VOC's y los NO_x reaccionan formando una mezcla compleja, la cual es referida como smog fotoquímico.



Luego, una disminución de los VOC's, puede prevé la ocurrencia del smog fotoquímico y la formación del O₃ en la atmósfera. Dentro del término compuestos orgánicos volátiles se incluyen una amplia variedad de compuestos orgánicos como por ejemplo: hidrocarburos aromáticos, alifáticos, halogenados, aldehídos y cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, fenoles y otros; los que constituyen la mayoría de los compuestos peligrosos en el aire. Con el paso del tiempo, se han desarrollado estudios sobre la oxidación con un solo componente, esto debido a las diferencias en el nivel de toxicidad.

Es importante conocer las condiciones óptimas para las cuales la rapidez de la reacción que nos interesa es máxima con el máximo rendimiento del producto deseado. Tales condiciones se pueden predecir con base a los datos cinéticos obtenidos para valores de los parámetros fundamentales siguientes: temperatura, tiempo de contacto, presión macro características del catalizador y composición de la mezcla inicial.

Los estudios de la oxidación completa de compuestos orgánicos en un reactor catalítico con lecho empacado muestran que si la conversión de un contaminante es seguida, como función de la temperatura, se obtiene una curva con forma de S de la variación de la conversión con la temperatura. La forma exacta de esta curva depende de la cinética de la reacción, del transporte de masa y de las condiciones de operación del reactor.

2.6 Propiedades del TiO₂.

El *dióxido de titanio* impuro fue aislado por primera vez en 1791, cuando el reverendo William Gregory originario de Devano, Inglaterra, aisló un óxido metálico blanco de arenas negras magnéticas. Klaproth, en 1795 confirmó el descubrimiento del titanio al que dio ese nombre por los titanes de la mitología griega.



Muchos años después el desarrollo del dióxido de titanio fue sólo como un producto comercial y fue el primer pigmento disponible en pequeñas cantidades.

El *dióxido de titanio* se encuentra en la naturaleza en tres fases (formas) cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. La anatasa y la broquita son formas monotrópicas que se transforman en rutilo a altas temperaturas. La anatasa puede transformarse irreversiblemente a rutilo por calentamiento (Ovestone, J.; Yanagisama, 1999).

A presión atmosférica la temperatura de transición de fases: anatasa-rutilo puede variar entre 400 y 1200 °C, dependiendo de las condiciones de preparación. Existen varios factores que influyen en el cambio de fase, como el tamaño de partícula, morfología del cristal, pero en particular influyen los iones dopantes.

La literatura indica que de las tres fases, la anatasa posee una gran estabilidad química, resistencia a la foto corrosión, es inmune ante los agentes biológicos y posee alta área. Sin embargo, la titania comercial (Degussa P25) contiene del 60 al 80% de anatasa (Poulios, I.; Micropoulou, E.; Panou, R.; Kostopoulou, 2003).

El problema para producir solo la fase anatasa se debe a que el rutilo es la fase termodinámicamente más estable y aunque la anatasa es cinéticamente estable ésta se puede convertir a la fase rutilo con la temperatura. Por consiguiente se desea encontrar rutas de síntesis de TiO₂ en su forma anatasa a bajas temperaturas, para evitar su conversión a rutilo.

Los minerales de rutilo, anatasa y broquita son comúnmente de color rojo-café a negro. La anatasa y el rutilo son insolubles en agua, ácidos inorgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo el HF y el H₂SO₄ concentrados y calientes disuelven a este óxido (Kirk-Othmer, 1983).



En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena (**Figura 2.3**).

Las estructura de anatasa y rutilo son tetragonales, mientras que la broquita es ortorrómbica (**Figura 2.4**). En las tres estructuras cada átomo de titanio esta unido a 6 átomos de oxígeno casi equidistante y cada átomo de oxígeno esta enlazado con tres átomos de titanio.

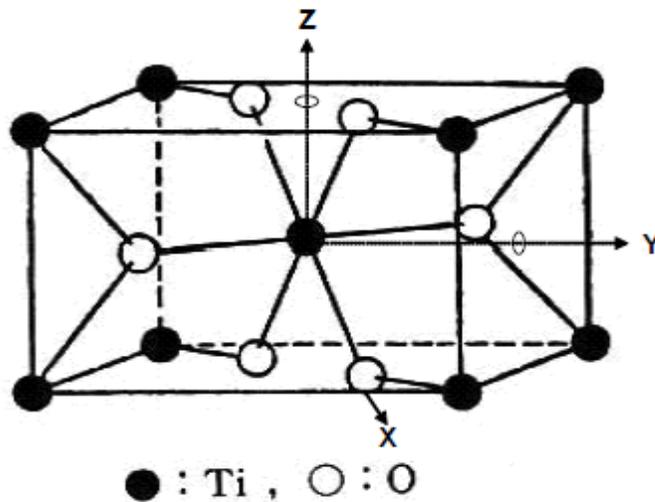


Figura 2.3 Estructura rutilo.

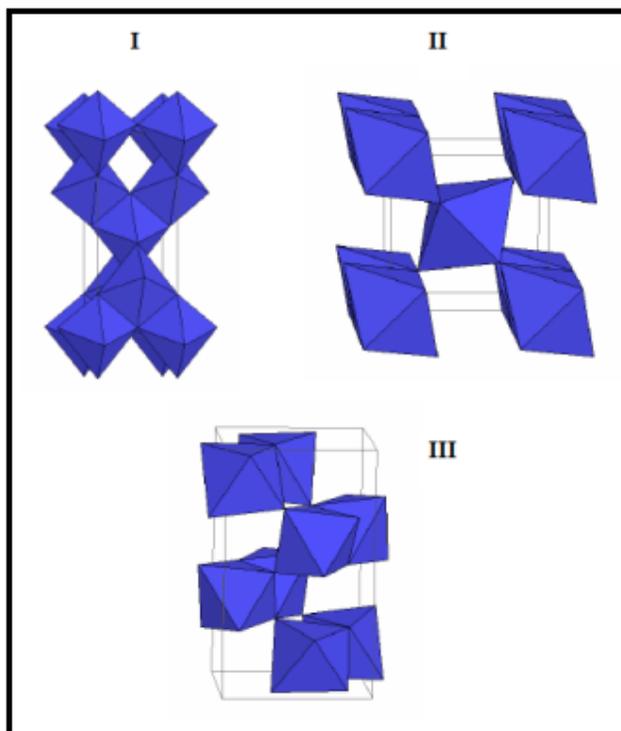


Figura 2.4 Estructura cristalina de I) Anatasa, II) Rutilo y III) Broquita

Actualmente, el TiO_2 tiene una gran variedad de aplicaciones y con sólo mirar a nuestro alrededor lo podemos encontrar en las pinturas de las paredes, maderas, motores de automóviles y aparatos domésticos, en los plásticos de las bolsas para empaquetamiento de alimentos, en los marcos de las ventanas, en papel fino, cosméticos, pastas dentales, en algunos comestibles y en procesos catalíticos también.

Dentro de la catálisis tiene varias aplicaciones, el catalizador de titania-vanadia se usa en la industria en la oxidación parcial del o-xileno para producir anhídrido ftálico, este catalizador también se ha utilizado en reacciones de oxidación parcial como en la amoxidación de hidrocarburos aromáticos y en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (Schilder, H.; Tschudin, H.; Scheneider, 1994).



La titania como soporte de metales es típica para la observación de la llamada “interacción metal soporte” (SMSI) que es uno de los fenómenos más estudiados en catálisis. Además, el TiO₂ pertenece al pequeño número de óxidos que exhiben una súper acidez después de modificarla con sulfatos (Hadjivanov, K.; Davydov, A.; Klissurski, D. *Izv. Khim.*, 1988).

La titania es un semiconductor, por lo cual se usa como un fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos, con grandes aplicaciones en problemas del medio ambiente, principalmente en la purificación de aire y agua.

2.7 Fotocatálisis.

La fotocatalisis se define como la combinación de la fotoquímica y la catálisis, lo cual implica que la luz y un catalizador son necesarios para inducir o acelerar una transformación química. El catalizador en su estado normal o en su estado excitado interacciona con el sustrato y/o con un producto primario dependiendo del mecanismo de fotorreacción. La cual se subdivide en dos principales clases: i) Catálisis fotogenerada (**Figura 2.5a**) y ii) Fotólisis catalizada (**Figura 2.5b**).

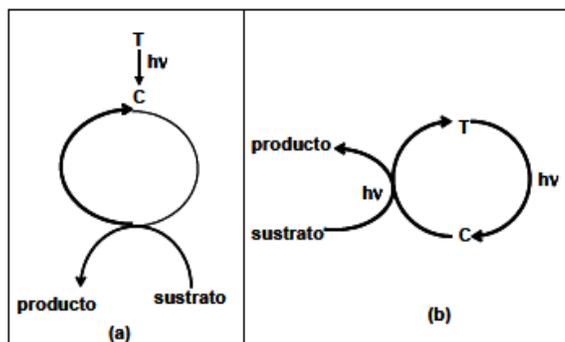


Fig 2.5 Esquema de un ejemplo de
(a)catálisis fotogenerada y (b)fotólisis



En la **Figura 2.5** se observa la catálisis fotogenerada, los estados del catalizador y del sustrato son involucrados en la etapa catalítica termodinámicamente espontánea. En contraste en la fotólisis catalizada el catalizador T o el sustrato o ambos estén en un estado excitado durante la etapa catalítica (nota: T es el catalizador y C es la entidad catalítica).

2.7.1 Descripción de la fotocatalisis.

Para una reacción química descrita por la reacción I existe un correspondiente proceso catalítico descrito por la reacción II:



La descripción más simple de un proceso catalítico es que la catálisis ocurre cuando se adiciona un catalizador y cambia la rapidez establecida en el estado de equilibrio de la reacción II, en comparación con el estado de equilibrio de la reacción I. Después de la reacción, el catalizador se puede separar en el mismo estado original y en la misma cantidad que antes de la reacción. Esta descripción no requiere de conocimientos previos del mecanismo y de un proceso catalítico en particular. Una descripción más compleja y precisa de la catálisis es cuando el catalizador está íntimamente involucrado en las etapas químicas.

El camino de la reacción en el proceso catalítico de la reacción (II), puede ser diferente de la reacción (I). Después de que se completa el ciclo de la reacción formándose el producto, el catalizador se regenera a su estado original. Aunque esto no es necesario para conocer el mecanismo de reacción en el proceso si no para conocer la existencia de interacciones entre reactivos y catalizador (ejemplo adsorción en catálisis heterogénea) entre reactivos y catalizador.



Esta generalidad es válida para catálisis ácido-base, catálisis redox y biocatálisis (así como para otras). La rapidez de reacción se incrementa si la energía de activación total en el proceso catalítico (reacción II) es más baja que la energía correspondiente en la reacción (I). En reacciones térmicas, los cambios en la configuración electrónica del sistema ocurren siguiendo la reagrupación de fragmentos sin transiciones a estados electrónicos excitados.

La transformación química o fotoquímica ocurre cuando una reacción química es inducida por la absorción de fotones por algún reactivo A (reacción III).



El correspondiente proceso fotocatalizado es:



Al contrario de la reacción térmica (I), la fotorreacción ocurre a través de un estado electrónico excitado de los reactivos seguidos por la reagrupación de varios fragmentos.

Comúnmente, la reacción fotoquímica es reversible. Si la luz es tomada como un reactivo en la reacción 3, la reacción de regreso es de la siguiente manera:



Donde hv son los fotones de energía iguales a los usados en la reacción III.

Como la reacción reversible es muy improbable, el proceso B→A puede proceder por un camino diferente.

Es notable considerar dos aproximaciones diferentes para la fotocatalisis. La primera aproximación comprende la secuencia (I) → (II) → (IV) que va desde la



química (I) pasa por la catálisis (II) y llega hasta la Fotocatálisis (IV). La segunda aproximación sigue la secuencia (I) → (III) → (IV) (química-fotoquímica y Fotocatálisis). Usando la aproximación I, II y IV podemos considerar a la fotocatalisis como la catálisis de una reacción térmica (reacción I) por un estado excitado del catalizador producido como resultado de la absorción de luz por el catalizador.

El papel de la luz es formar los estados activos del catalizador o para producir más sitios activos en su superficie durante la fotooxidación. Un ejemplo de tal proceso es el intercambio isotópico fotoinducido del oxígeno e hidrógeno en superficies generando huecos en óxidos metálicos semiconductores y dieléctricos. La oxidación de compuestos orgánicos sobre partículas de TiO_2 es otro ejemplo de absorción de fotones por TiO_2 generando los estados activos del fotocatalizador, en este caso el dióxido de titanio.

2.7.2 Aplicaciones de la fotocatalisis.

Reportes recientes indican que el uso de materiales semiconductores en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos es una alternativa de los métodos convencionales para eliminar compuestos contaminantes orgánicos de agua y aire.

La iluminación de partículas semiconductoras con energía de luz mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor ($h\nu > E_g$) produce estados de excitación de alta energía de pares electrón hueco (e^-/h^+) que pueden migrar a la superficie de la partícula e iniciar un amplio rango de reacciones químicas redox, que pueden conducir a la completa minerización de los contaminantes orgánicos.

Este método fotocatalítico presenta la ventaja de que el semiconductor permanece como un sólido después de la reacción y este se puede separar del



medio de reacción, en el procesos fotocatalítico las condiciones de operación son moderadas ya que el proceso puede ser impulsado por luz solar, reduciendo así significativamente el poder eléctrico requerido y por consiguiente los costos de operación.

Entre los diferentes materiales semiconductores (óxidos, sulfitos, etc.), el semiconductor TiO_2 (anatasa) es el fotocatalizador ideal debido a su estabilidad química, no toxicidad, alta reactividad fotocatalítica en la eliminación de contaminantes en agua y aire, resistencia a la fotocorrosión, presenta inmunidad ante los agentes biológicos y bajo costo.

El semiconductor TiO_2 como fotocatalizador tiene el potencial para oxidar una amplia cantidad de compuestos orgánicos, entre ellos: los compuestos orgánicos clorados, fenoles, cresoles, alcoholes, surfactantes, pesticidas y colorantes han sido exitosamente degradados a compuestos inofensivos como CO_2 y H_2O por irradiación con luz UV.

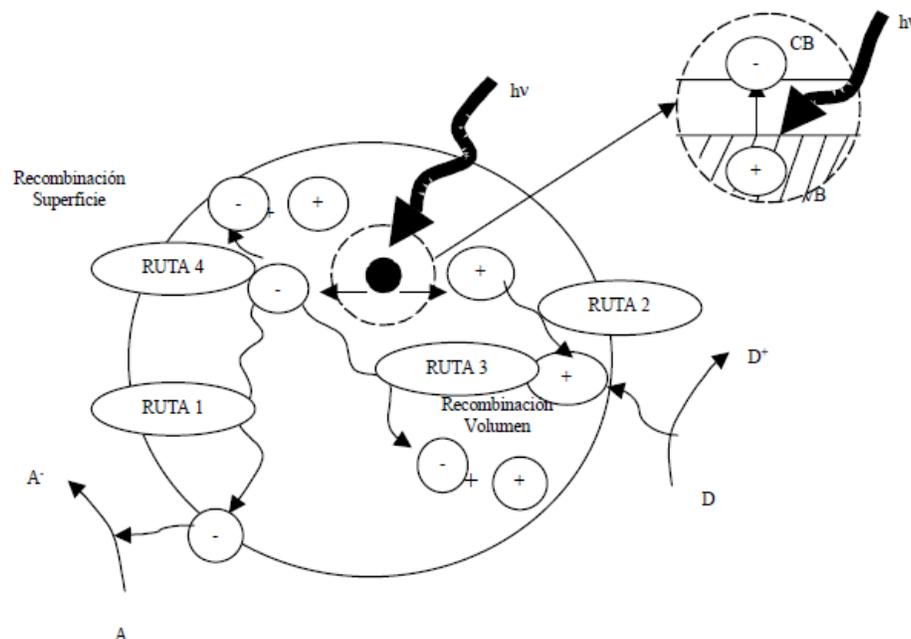


Figura 2.6. Esquema de fotoexcitación de un semiconductor. (Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).



Ruta 1 El electrón emigra a la superficie del semiconductor y reduce una molécula aceptora de electrones. **Ruta 2** un hueco puede migrar a la superficie para oxidar una especie donadora de electrones. **Ruta 3** también puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco en el volumen del semiconductor. **Ruta 4** también puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco en la superficie del semiconductor con liberación de calor.

Procesos fotocatalíticos, para el desarrollo y diseño de fotocatalizadores altamente reactivos, especialmente desde que éstos sistemas son aplicados en concentraciones diluidas de reactivos tóxicos en la atmósfera y agua. Es necesario también, que la reacción esté bien definida para identificar y clarificar las características químicas de los electrones y huecos fotoformados, para averiguar las especies intermediarias de reacción y su dinámica, y para esclarecer el mecanismo de reacción a nivel molecular, que en su momento puede detallar los sitios activos fotogenerados y la estructura local.

Como ya se mencionó con anterioridad la Fotocatálisis heterogénea aparece como una técnica para la purificación y remediación del aire y del agua. TiO₂ es uno de los fotocatalizadores heterogéneos más ampliamente estudiados. Desafortunadamente, la fotoactividad catalítica de la titania pura no es bastante grande para propósitos industriales, para mejorar la eficiencia fotocatalítica en titania se han reportado varios métodos.

Entre éstos esta el incrementar el área del TiO₂, generar defectos para promover la separación de cargas y la modificación de TiO₂ con metales, con otros semiconductores o con otras especies.

El oro puro es de todos los metales el más maleable, dúctil y un buen conductor eléctrico y térmico, sólo es soluble en agua regia o una mezcla de agua y cianuro de potasio. Cuando esta finamente pulverizado presenta un color negro,



y en suspensión coloidal su color varía entre el rojo rubí y el púrpura, para aplicaciones fotocatalíticas se le consideraba muy inactivo.

En la década de los ochentas, (Haruta y col 1987) descubrieron que pequeñas partículas de oro, soportadas preferiblemente sobre óxidos como el TiO₂ y α -Fe₂O₃ catalizaban la oxidación de CO₂, a temperatura ambiente, esto demuestra propiedades muy importantes para el campo de la fotocatalisis heterogénea (Haruta,2002). Por lo tanto en investigaciones recientes al oro nanoparticulado se le detectaron muy diversas aplicaciones, algunas son por ejemplo:

- Síntesis de fenol mediante catálisis homogénea con oro.
- Efecto del oro en el carácter reductor del cobalto soportado en catalizadores para la transformación del *1,4-butanodiol*.
- Nanopartículas mono y bimetálicas basadas en oro sobre zeolitas HY.
- Método de regeneración de catalizadores con partículas ultrafinas de oro.
- Actividad, selectividad y estabilidad térmica de catalizadores con oro soportado en diferentes óxidos metálicos, para la oxidación de CO en gas rico en hidrógeno.

2.7.3 Efecto del agua y de la temperatura sobre reacciones fotocatalíticas.

En las reacciones fotocatalíticas en fase gaseosa, el efecto del agua es en ocasiones claramente beneficioso, y en otras perjudicial para la fotoactividad, Esto debido que el agua tiene dos funciones diferentes, tanto para dar humedad en el proceso de oxidación como para disminuir la concentración superficial del sustrato en los sitios activos.

Estos fenómenos no sólo se observan sobre TiO₂, sino también sobre SnO₂. Su importancia relativa varía de sistema a sistema, en función del papel que



juegan los radicales generados a partir del agua y a partir del sustrato. Por ejemplo, Park y colaboradores encuentran que la adición de agua favorece la oxidación completa de etileno C_2H_4 a CO_2 y H_2O con O_2 y con un fotocatalizador de TiO_2 en polvo finamente dividido. La adición de una cantidad constante de vapor de agua conduce a un incremento en la producción de CO_2 , mientras que no tiene efecto en la producción de CO . Se confirma que el agua adsorbida y el O_2 son activados por el fotocatalizador irradiado para generar, respectivamente, radicales $\bullet OH$ y $O_2^{\bullet -} + O_3^{\bullet -}$, los cuales juegan un papel significativo como especies activas en la oxidación fotocatalítica completa del etileno.

La posibilidad de usar temperaturas elevadas introduce dos aspectos propios de los procesos en fase gas. Por un lado, la posibilidad de desactivación/reactivación del catalizador (que será discutida en la sección siguiente ya que puede producirse aun a bajas temperaturas), y por otro lado la posible aparición de catálisis heterogénea en oscuridad.

Vorontsov y colaboradores estudiaron el efecto de la temperatura y del contenido en vapor de agua de la corriente contaminante sobre la oxidación fotocatalítica de acetona con TiO_2 ; también estudiaron los procesos de desactivación del TiO_2 (Vorontsov y col., 1999). Trabajaron a temperatura controlada, entre 40 y 140 °C, y con el oxígeno del aire como oxidante. El estado estacionario se alcanza típicamente en 30 min por debajo de los 80°C, pero lleva más tiempo en alcanzarse a mayores temperaturas.

La rapidez de oxidación es significativamente más alta a 80°C que a 40°C en el rango de concentración de acetona entre 25 y 3000 ppmv. Como la dependencia con el vapor de agua, la dependencia con la concentración de acetona cambia en el rango de altas temperaturas. Cerca de los 115°C, la concentración más alta tiene la velocidad de reacción más baja.



La rapidez de oxidación presenta máximos al aumentar la temperatura. La rapidez de disminución de actividad a temperaturas por encima del máximo se incrementa con el aumento de la concentración de acetona. No se detecta formación de CO₂ en la oscuridad en las diferentes temperaturas ensayadas.

2.7.4 Desactivaciones de los fotocatalizadores.

La desactivación y regeneración del catalizador es un tema fundamental en las reacciones fotocatalíticas, debido a que es deseable que la actividad catalítica perdure en el tiempo, ya que aumenta la posibilidad de que la superficie del catalizador se envenene, con la consecuente pérdida de actividad del mismo.

Peral y Ollis, en el trabajo ya citado, encontraron que el porcentaje de *1-butanol* degradado disminuye para irradiaciones sucesivas. La actividad del TiO₂ no puede recuperarse con el sólo paso de aire no contaminado en oscuridad, y es necesario aplicar simultáneamente la radiación.

Estas observaciones apuntan a la formación de depósitos de naturaleza orgánica (y por tanto potencialmente oxidables), poco volátiles, y cuya cinética de degradación es notablemente más lenta que la del producto de partida (Peral J., Ollis., 1997).

2.8 Propiedades de metiliterbutiléter (MTBE).

El *Metiliterbutiléter (MTBE)* es un compuesto está clasificado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) como probable carcinógeno, sin embargo por su bajo umbral de detección de olor y sabor es fácil de percibirse en aguas contaminadas.



Debido a los programas de combustibles limpios y más concretamente a la reformulación de gasolina, a finales de los setentas se empezaron a usar los aditivos oxigenantes, su mayor demanda comenzó cuando se eliminó el *tetraetilo de plomo (TEP)*, el cual “estaba causando graves problemas de salud pública en las grandes ciudades, ya que grandes cantidades de plomo se liberaban a la atmósfera por medio de procesos de combustión de la gasolina y se acumulaba en la sangre.

El uso del *MTBE* tuvo efectos benéficos sobre la calidad del aire, pues redujo las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno a la atmósfera, sin embargo se dio a conocer que el *MTBE* había contaminado gran cantidad de pozos de agua para consumo humano y de acuerdo con algunos estudios realizados en animales, se determinó que era capaz de generar cáncer.

2.8.1 Los efectos tóxicos de *MTBE*.

Efectos en la salud del cuerpo humano del *Metilo Éter de Butilo Terciario* Cuerpo Humano según informe del EPA (Environmental Protection Agency), Agencia Norteamericana para la Protección del Ambiente..

2.8.2 Efectos de los farmacoquinéticos.

La Absorción - Estudios en los animales han mostrado que el *MTBE* se absorbe rápidamente después de la ingestión oral o la inhalación. La biodisponibilidad que sigue a la exposición dérmica se reporta en un 39% o menos en exposiciones orales (U.S. EPA 1993a).

La Distribución - Estudios en animales indican que el *MTBE* es rápidamente distribuido en la sangre a todas las partes del cuerpo incluso el



cerebro. Los niveles máximos ocurren dentro de 15 minutos de la inyección i.p., y se informa que los niveles más altos en el tejido ocurren en el hígado y los riñones (U.S. EPA 1993a).

El Metabolismo - Los principales metabolizadores del *MTBE* son el *terciario butil alcohol* y el *formaldehido*. (U.S. EPA 1993a). El formaldehido probablemente se metaboliza aun más hasta formar el ácido fórmico y dióxido del carbono, con la posible formación de metanol también.

La Excreción - Estudios en animales han mostrado que el *MTBE* se excreta rápidamente después de una exposición oral o inhalación (U.S. EPA 1993a). A raíz de una exposición oral, el *MTBE* se elimina principalmente en exhalaciones de aire (46-69%) con cantidades más pequeñas excretadas en la orina (11-36%). Después de una inhalación la mayor parte del *MTBE* y metabolitos se excretan en la orina (53-72%) con cantidades más pequeñas en exhalaciones de aire (17-22%) (U.S. EPA 1993a).

2.8.3 Efectos medioambientales.

Las Enmendaduras a la Ley de Limpieza del Aire de 1990 listan *MTBE* como un peligroso contaminante del aire.

Agudo: Irrita las membranas mucosas y vías respiratorias. Causa náuseas, vómito, diarrea.

Crónico: Causa daños en los riñones. La lista de propiedades y efectos toxicológicos no está completa. Aún se están llevando a cabo estudios médicos para determinar la toxicidad del *MTBE*, pero se ha llegado a la conclusión de que los metabolitos y componentes de degradación del *MTBE* es decir *TBF*, *TBA* y



Formaldehido, son los verdaderos culpables. Existe una lista de los síntomas disponible al público.

2.8.4 La degradación atmosférica del *MTBE*.

Expuesto a la luz del sol, *MTBE* en la presencia de *NOx*, (los óxidos de nitrógeno presentes en el aire como un componentes del smog), reacciona con el hidrógeno y los átomos de oxígeno de un compuesto radical llamado *hydroxi* y forma el *ter-butyl formato* en un 76%; el *formaldehido* en un 37%; el *acetato del metilo* en un 17%; y la *acetona* en un 2%.

2.8.5 Los efectos de *Ter-Butil Formato* en el Cuerpo Humano.

Agudo: Sumamente destructivo para el tejido de las membranas mucosas y vías respiratorias superiores, los ojos y la piel. La inhalación puede ser fatal como resultado del espasmo, inflamación y edema de la laringe y los bronquios, pulmonía química y edema pulmonar.

Crónico: No se han investigado a profundidad las propiedades toxicológicas a largo plazo.

2.8.6 Metabolización del *MTBE* en el Cuerpo Humano.

Cuando *MTBE* se introduce en el Cuerpo Humano por inhalación o por absorción a través de la piel, se metaboliza en dos compuestos primarios; el *alcohol de ter-butyl*, y *formaldehido*, ambos clasificados por el EPA como "probables carcinógenos humanos". El formaldehido es un conocido mutagénico pero estudios médicos recientes demuestran que al formaldehido no sólo es carcinogénico, pero más que todo suprime el sistema inmunológico permitiendo a las células cancerosas arraigarse y extenderse con poca resistencia y se cree que



influye en casos de SIDA químicamente inducidos (Síndrome de Inmunodeficiencia Adquirida). (EPA, 1987)

2.8.7 Efectos de *alcohol de ter-butil* en el Cuerpo Humano.

Agudo: Dañino o fatal si se ingiere, irrita las membranas mucosas y vías respiratorias superiores, da náuseas, causa vértigo, dolores de cabeza.

Crónico: Pueda causar desórdenes en el sistema reproductivo. Ataca el sistema nervioso central Problemas relacionados con el uso del *MTBE* en el combustible Neurotóxico. Probable carcinógeno que causa dolores de cabeza, náusea, vértigo, ansiedad, e incapacidad para concentrarse. Causa depresión del sistema nervioso central, agrava los problemas respiratorios y el asma. Aumenta las emisiones de *NOx* en el aire entre un 4% y un 15%. Ingrediente principal del Smog y el ozono a nivel del suelo.

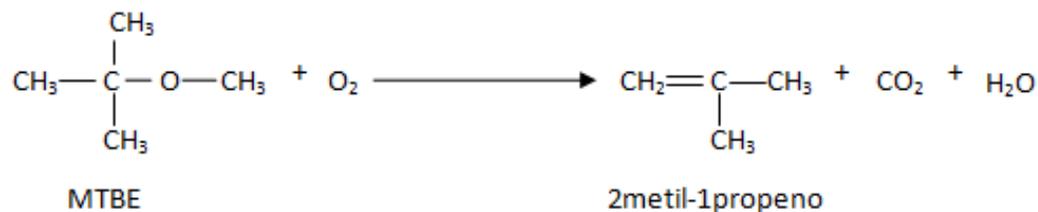
Aumenta las emisiones del formaldehído entre un 20% y un 75% dependiendo de la tecnología de control de emisiones del automóvil. Sustancia química que se encuentra en suministros de agua en varias zonas del país; puede causar cáncer del riñón y de la tiroides si se consume el agua contaminada. Puede aumentar el desgaste en el motor y oxidación y corrosión internas. Sus efectos neurotóxicos pueden adormecer al conductor del automóvil. Cuesta más al consumidor en reparaciones, el precio más alto de la gasolina, sin contar con el precio incalculable de la salud humana.

2.9 Reacción de oxidación de *MTBE*.

En la siguiente serie de reacciones se muestran los diferentes intermediarios de la reacción de oxidación del *MTBE*. En la **Reacción 1** se muestra el primer intermediario de la reacción que es el 2-metil-1-propeno, así como la formación del *monóxido de carbono* (CO₂) y agua.

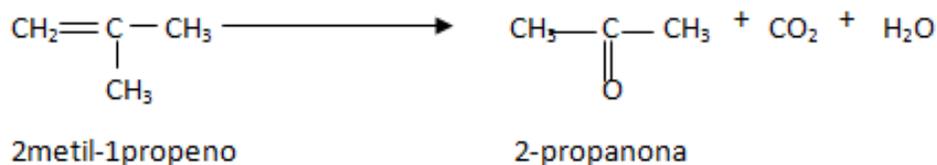


Reacción 1



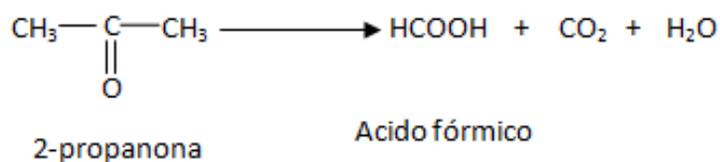
En la **Reacción 2**, el *2metil-1propeno* sigue la oxidación y se convierte en *2-propanona*.

Reacción 2.



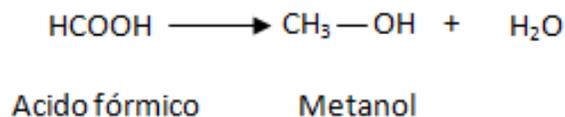
En la **Reacción 3**, la *2-propanona* se convierte en *ácido fórmico*.

Reacción 3.



En la **Reacción 4**, el *ácido fórmico* se transforma en *metanol*.

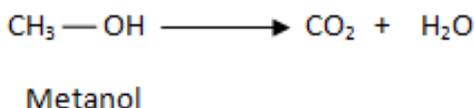
Reacción 4.





En la **Reacción 5**, el *metanol* se convierte en *monóxido de carbono* (CO₂) y agua.

Reacción 5.



El balance de masa de la reacción nos indica que con 180 ppm de MTBE se obtendrán 450 ppm de CO₂ una vez completada la reacción.

2.10 Método sol-gel.

Brinker y Scherer han definido al procedimiento sol-gel como “*la obtención de materiales cerámicos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente*” (Brinker, C. J.; Scherer, G. W.1990). Un gel es un sistema coloidal que consistente de dos fases, la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Un *coloide* es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas de sólidos o líquidos en el aire u otro gas (ejemplo de suspensión es la neblina si las partículas son líquidas y humo si éstas son sólidas) y una *emulsión* es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todas estas clases de coloides se pueden usar para generar polímeros o partículas a partir de los cuales se pueden hacer materiales cerámicos. Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes.

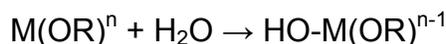


La composición química de los materiales cerámicos varía considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas. Dentro de los cerámicos están incluidos todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos tanto cristalinos como no cristalinos.

En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación de un coloide consiste de un elemento metálico o metaloide enlazado a varios ligandos. Por ejemplo, los precursores más comunes para preparar óxido de aluminio son sales inorgánicas como $Al(NO_3)_3$ y compuestos orgánicos como $Al(OC_4H_9)_3$. El último es un ejemplo de un *alcóxido*, los precursores más usados en investigaciones sol-gel.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metal orgánicos, que tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El alcóxido más estudiado es el tetraetóxido de silicio $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS). Los compuestos organometálicos se definen como aquellos compuestos que tienen directamente enlazado el metal al carbono y no enlaces metal-oxígeno-carbono como en un alcóxido metálico, de esta manera los alcóxidos no son compuestos organometálicos, aunque la literatura frecuentemente usa este término para referir a un alcóxido como un compuesto organometálico.

Los alcóxidos metálicos son precursores muy utilizados, ya que estos reaccionan fácilmente con el agua. La reacción es conocida como *hidrólisis* porque un ión hidroxilo ataca al el átomo metálico, como se indica en la siguiente reacción:



Posteriormente dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse a través de una reacción de *condensación*.



2.10.1 Proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos de metales de transición, $M(OR)_n$, especialmente los metales de transición $d0$ (*Ti*, *Zr*), son usados como precursores para preparar vidrios y cerámicos. Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores fuertes π) que estabilizan a M en su estado de oxidación más alto y M es muy susceptible a un ataque nucleofílico.

En el proceso sol-gel el precursor metal orgánico se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Conforme se realiza la hidrólisis y la condensación, se van formando partículas coloidales o micelas con un diámetro aproximado de 10 nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel del óxido metálico.

La síntesis por sol-gel se realiza en dos etapas. La etapa inicial conocida como PREGELACIÓN. En ésta etapa la hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en un alcohol o en algún otro solvente apropiado. Dentro de los intermediarios que se obtienen como resultado de ésta reacción se encuentran los oligómeros del ácido que corresponden al alcóxido utilizado y otros oligómeros que finalmente se transforman en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura.

Adicionalmente a la formación de este tipo de oligómeros también se forma una micro estructura cristalina no-homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel). En las reacciones de condensación o polimerización los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH), formados durante la hidrólisis, para dar lugar a la formación de enlaces metaloxanos (M-OM), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel.

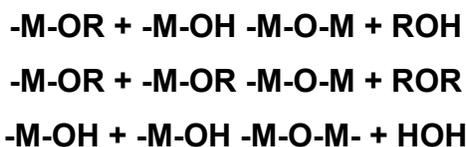


Las reacciones que tienen lugar en esta etapa se representan en el **Figura 2.7**. Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse.

Las condiciones a las cuales ocurre la reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado.

Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo metálico central. Cuando el número de coordinación se satisface ocurre la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S_n), **Figura 2.7**.

Condensación:



Precursor M(OR)_n

M= metal

n= valencia

R= grupo alquilo (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc)

Hidrólisis



En la **Figura 2.7** se observa el esquema de las reacciones que ocurren durante la síntesis del método Sol-Gel.

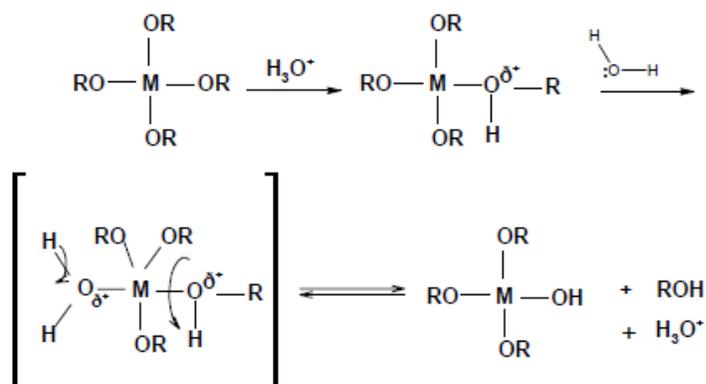


Figura 2.7 Esquema de la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S_n). (Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).

Cuando el número de coordinación no satisface, la reacción de hidrólisis puede efectuarse por adición nucleofílica (A_n), **Figura 2.8**.

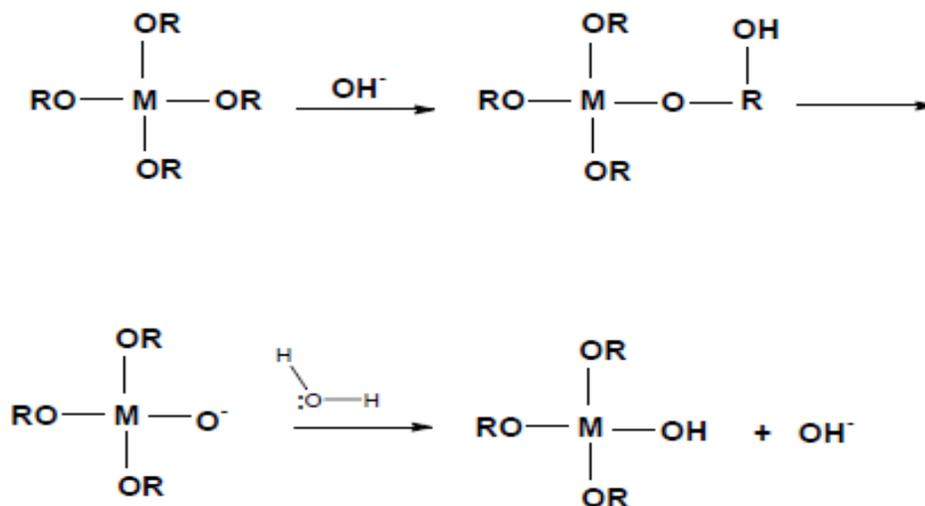


Figura 2.8 Esquema de la reacción de hidrólisis por adición nucleofílica (A_n). (Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).

Los mecanismos anteriores requieren que la coordinación del oxígeno se incremente de 2 a 3, como por ejemplo, en el caso de la titania. La generación de un enlace adicional involucra a un sólo par de electrones del oxígeno y el enlace que se forma puede ser equivalente a los otros dos enlaces.



Durante la etapa de condensación se forman un gran número de grupos hidroxilo. Estos grupos pueden ser grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos OH, **Figura 2.9**.

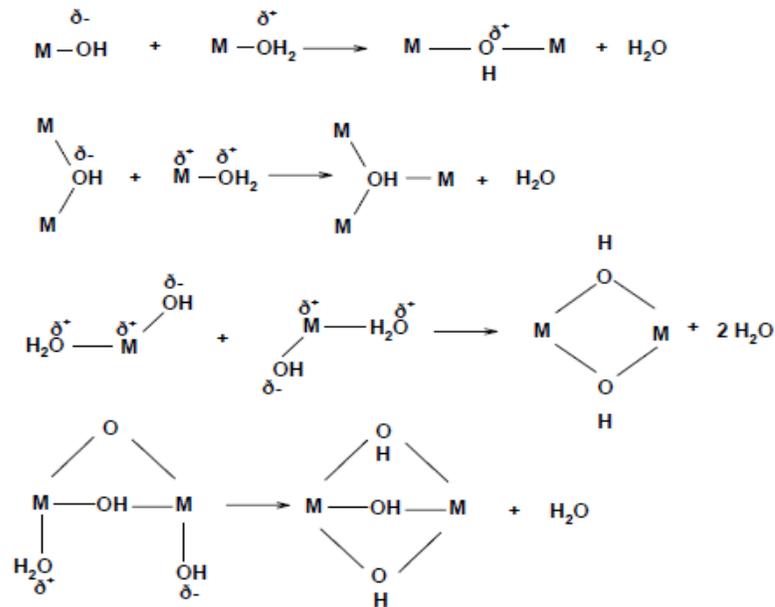


Figura 2.9 Esquema de la Etapa de condensación del método sol-gel. (Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).

La segunda etapa en la síntesis del método sol-gel se define como ETAPA DE POSTGELACIÓN. Los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen a la desorción de agua, la evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales. Cuando el líquido de los sólidos es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica se obtiene un xerogel.

La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares, las cuales se originan por la diferencia de energía interfacial entre el sólido-vapor y entre el sólido-líquido. La enorme área interfacial del gel (300-1000 m²/g) puede dar como resultado presiones capilares del orden de 100 Mpa (Brinker, C. J.; Scherer, G. W.1990). La eliminación del solvente bajo condiciones de secado supercríticas (243 °C y 63 atm para eliminar el etanol),



tiene como resultado la eliminación de la interfase líquido-vapor y la preservación de la microestructura del gel (aerogel).

2.10.2 Efecto de los parámetros de síntesis del TiO₂ sol-gel.

Dentro el método sol-gel es importante el considerar y entender los efectos de las condiciones a las cuales se obtienen los productos, es decir, es necesario tener en cuenta la relación *alcóxido/agua*, el pH de reacción, la influencia del solvente, el tiempo de gelación, la temperatura de reacción, el efecto de los diferentes grupos alquilo y el tipo de precursor utilizado. A continuación, se analizan como influyen algunos de estos parámetros en las propiedades de TiO₂

2.10.3 Efecto de la relación [H₂O/M(OR)_n].

En el caso de una reacción con una cantidad subestequiométrica de agua, la hidrólisis del alcóxido no se completa y en consecuencia se obtienen oligómeros lineales, en lugar de ramificados. Cuando la relación [H₂O/M(OR)_n] es mayor de la requerida por la estequiometría se observa que la hidrólisis se completa totalmente, aunque, se observa que a mayor grado de hidrólisis se obtienen productos poliméricos altamente ramificados, como se ejemplifica en la **Figura 2.10**. Cuando la relación [H₂O/M(OR)_n] se incrementa, el tiempo para la formación del gel también aumenta.

Wang y Ying reportaron sus investigaciones referidas a la relación molar [H₂O/M(OR)_n] sobre las propiedades físicas de la titania (Wang y Ying, 1999). Se encontró que el aumento en la relación molar [H₂O/M(OR)_n] conduce a la disminución del tamaño de cristalito. Se obtuvieron nanocristales de anatasa con tamaño de 20 nm cuando se calcinaron geles de titania sintetizada con una relación molar [H₂O/M(OR)_n] de 165. La relación molar [H₂O/M(OR)_n] determina las características químicas y estructurales de los geles hidrolizados. En un medio



de reacción, relaciones molares grandes de $[H_2O/M(OR)_n]$ aseguran más una completa hidrólisis de alcóxidos, favoreciendo la polimerización contra el crecimiento de partícula. (Wang y Ying, 1999)

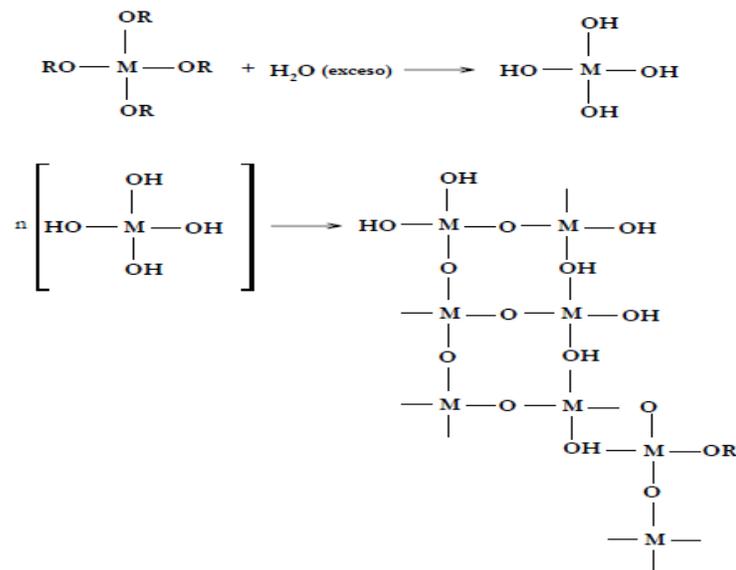


Figura 2.10 Esquema de la relación H_2O /alcóxido en exceso durante el proceso sol-gel. (Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).

2.10.4 Efecto del pH.

La síntesis de materiales por el método sol-gel puede realizarse a condiciones ácidas (pH de 1 a 6), a condiciones básicas (pH de 8 a 11) o condiciones neutras (pH de 7). Para ello pueden utilizarse diferentes catalizadores durante la etapa de reacción de hidrólisis. En la obtención de materiales en condiciones ácidas pueden utilizarse ácidos fuertes como el HCl , H_2SO_4 , HF . Los ácidos y las bases débiles también pueden ser utilizados, como ejemplo de éstos son el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido fórmico o el amoníaco.

El pH es importante en la determinación de las propiedades finales del material sintetizado. A condiciones básicas las partículas que se forman inicialmente tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm, incrementando su



tamaño conforme se realiza la síntesis. El gel resultante suele ser mesoporoso o macroporoso. Cuando la reacción se realiza a un pH de 7 el tamaño de las partículas en el sol se encuentra entre 2.5 y 20 nm, por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción tiene una distribución de tamaño de poro no uniforme. Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm, lo que da a los materiales la propiedad de ser altamente porosos. Bajo condiciones altamente ácidas existe un promedio de microporos (< 2 nm).

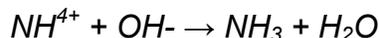
Una disminución importante en el área, junto con el incremento en el tamaño de poro, se observó cuando se incrementa el valor del pH. La disminución del área superficial ocurre a un pH de aproximadamente 8.5. Así mismo, se ha observado que los mesoporos (2 a 50 nm) y los macroporos (> 50 nm) aumentan a expensas de los microporos (< 2.0 nm) cuando se tiene un incremento en el valor del pH.

Los catalizadores de sales como carbonato de amonio o acetato de amonio aceleran las reacciones en el proceso sol-gel más efectivamente que los catalizadores convencionales (*HCl*, *HNO₃* o *CH₃COOH*) o catalizadores básicos (*NH₄OH*).

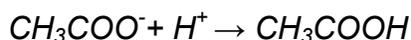
En química orgánica un catalizador básico acelera la desprotonación mientras que un catalizador ácido acelera la deshidroxilación. Es de suponerse que un catalizador ácido base acelere la poli condensación global. Si una base fuerte y un ácido fuerte se mezclan, se neutralizan y como resultado se obtiene una sal que no actúa como catalizador. Sin embargo la sal obtenida de la neutralización de un ácido débil con una base débil se puede esperar que actúe como un catalizador ácido-base. El anión actúa como una base mientras que el catión actúa como un ácido. Por ejemplo el acetato de amonio se descompone en un ión amonio y un ión acetato en solución:



ión amonio reacciona con un ión hidroxilo para formar amoníaco y agua:



Que es la reacción reversible de una base. La reacción procede debido a que el amoníaco es una base débil mientras que el ión amonio actúa como un catalizador ácido. El acetato reacciona con un protón para formar ácido acético:



Que es la reacción reversible de una disociación ácida. Esta última reacción procede debido a que el ácido acético es un ácido débil mientras que un acetato actúa como un catalizador ácido.

Para obtener un gel monolítico mediante el proceso sol-gel tuvieron necesariamente que restringir el crecimiento de la ramificación del óxido metálico. Para ramificar sin polimerización es necesario que se disminuya la hidrólisis para así disminuir el número de grupos hidroxilo, que son sitios reactivos para la policondensación. En el caso de un alcóxido de titanio la policondensación por naturaleza es más lenta. La velocidad de policondensación disminuye de acuerdo al número de grupos hidroxilo. Ellos encontraron un catalizador (sales de carbonato de amonio y acetato de amonio) que puede sintetizar un gel monolito de óxido de titanio.

2.10.5 Reacción de descomposición del *2-propanol* (efectos del solvente).

La reacción de descomposición de *2-propanol* frecuentemente se usa como una reacción prueba en los laboratorios para determinar propiedades ácido-base de catalizadores. Está reportado que esta reacción sucede por dos reacciones paralelas (**Figura 2.11**):



(1) La deshidratación llevada a cabo en sitios ácidos que conduce a la formación de olefinas y éter, en particular a propeno y diisopropiléter (DIPE).

(2) La deshidrogenación que conduce a la formación de acetona llevada a cabo en sitios básicos o sitios ácido-base o en sitios activos con propiedades redox o básicas.

Sin embargo, el papel de los sitios ácidos y básicos en la formación de propeno, diisopropiléter y acetona no está bien establecido.

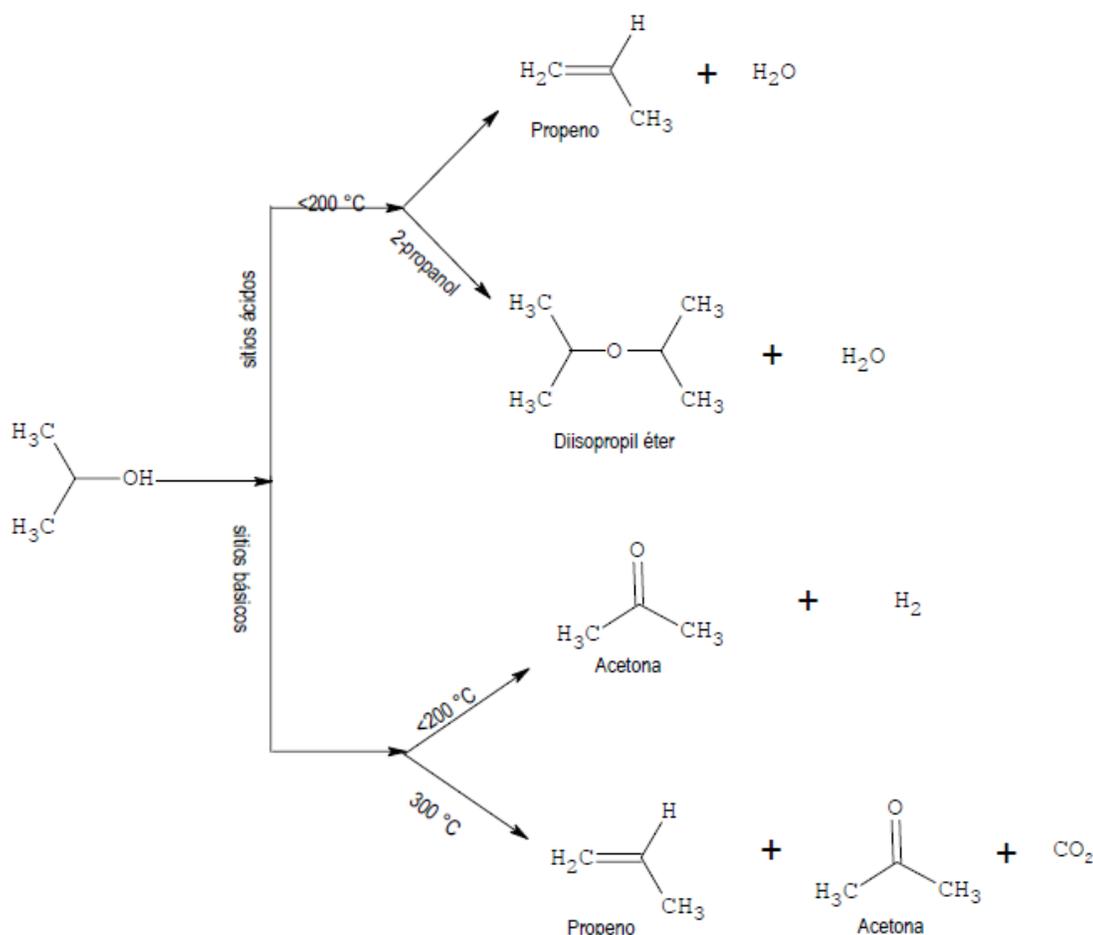


Figura 2.11 Esquema de la descomposición de 2-propanol en catalizadores ácidos y básicos.
(Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).

La descomposición del 2-propanol se ha llevado a cabo en varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-base como *MgO*, *CaO*, *SrO* que son



conocidos como óxidos básicos o ZrO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 que tienen propiedades ácidas. Los resultados indican que la selectividad en estas reacciones depende de la fuerza y la distribución de los sitios ácidos y/o básicos. En particular la formación de propeno y DIPE dependen de la acidez presente en el catalizador.

La velocidad de deshidratación de alcoholes en un catalizador, en particular disminuye en la secuencia terciaria, secundaria y primaria paralelamente con la estabilidad del carbo-catión formado por la pérdida del grupo hidroxilo. La velocidad de deshidrogenación no solo depende de la naturaleza del catalizador, sino también de la temperatura de reacción.

Aunque, es muy bien conocido que los sitios ácidos Bronsted son capaces de catalizar la deshidratación de alcoholes para producir a olefinas, sin embargo la formación de la olefina no es solo un resultado de la acidez Bronsted. Si no también, se ha demostrado que los alcoholes pueden disociarse y adsorberse sobre varios óxidos metálicos para formar intermediarios alcóxidos a partir de los cuales la deshidratación y/o deshidrogenación puede ocurrir. Se ha demostrado que el camino que siguen los alcóxidos intermediarios formados depende de factores como la estructura y la naturaleza electrónica de los óxidos metálicos.

Desde que las legislaciones aparecieron alrededor del mundo sobre la limpieza del aire, se realizaron cambios fundamentales en la composición de la gasolina. Entre estos cambios está el aumentar el contenido mínimo de compuestos oxigenados en la gasolina.

Esto condujo al interés en alcoholes y éteres que se pueden usar como compuestos oxigenados e incrementar el número de octano en gasolina. Aunque los alcoholes C_1 a C_2 tienen un número de octano grande y son más baratos que los éteres, presentan la desventaja de tener una alta presión de vapor de mezclado Reid y son muy solubles en agua. Como resultado a partir de 1990 los



compuestos oxigenados más usados han sido el *metil ter-butil éter (MTBE)* y el *amilmetil éter (TAME)*. Sin embargo, se puede considerar como una buena opción el uso del *diisopropil éter (DIPE)*, aunque existe poco en la literatura sobre su uso.

Esta información lo relaciona más a su comportamiento de mezclado y la producción económica. El DIPE tiene un bajo número de octano pero una favorable presión de vapor de mezclado Reid.

En la **tabla 2.4** Propiedades entre éteres y alcoholes (Emma Elisa Ortiz Islas, 2005).

Tabla Propiedades entre éteres y alcoholes.

Propiedad	DIPE	MTBE	ETBE	TAME	ETANOL	ETANOL
No. Octano (promedio)	105	109	110	105	114	120
Mezclado RVP (psi)	4	8	4	2	18	>60
Oxígeno(% masa)	16	18	16	16	35	50
Solubilidad en agua	baja	baja	baja	baja	alta	alta

En la **tabla 2.4** se comparan las propiedades entre los éteres y los alcoholes. De esta tabla se puede observar que todos los éteres tienen propiedades similares, el DIPE tiene un número de octano más bajo pero una favorable presión de vapor Reid.

2.10.6 Ventajas del método sol-gel.

El método sol-gel es una alternativa para la preparación de materiales nanoestructurados. Algunas ventajas que presenta este método en respecto a técnicas tradicionales y de síntesis son: Muy alta homogeneidad y pureza, control total del tamaño de partícula, mejoramiento de área superficial y tamaño regular de poro una mayor estabilidad térmica, facilidad de adicionar elementos en la red de los nanomateriales (Au), controlar la nanocristalinidad, entre otras.



Capítulo 3

3.1 Metodología experimental.

La metodología científica que se utilizará en este trabajo de investigación se apoya en las leyes y en los fundamentos de diferentes disciplinas del conocimiento científico.

3.1.1 Preparación de los catalizadores Au-TiO₂.

El soporte de TiO₂ se elaboró por el método Sol-Gel: con tetraisopropóxido de titanio $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 2-propanol $(CH_3)_2CHOH$ y agua des-ionizada, con agitación constante a 200 RPM y reflujo a 70 °C, para mantener la reacción a un pH 3 se utilizó ácido clorhídrico (HCl) como catalizador de hidrólisis **Figura 3.1**. Esta reacción se efectuó por un periodo de 72 horas. El material resultante se secó a 70 °C en vacío y posteriormente calcino a 300°C (LB-1).

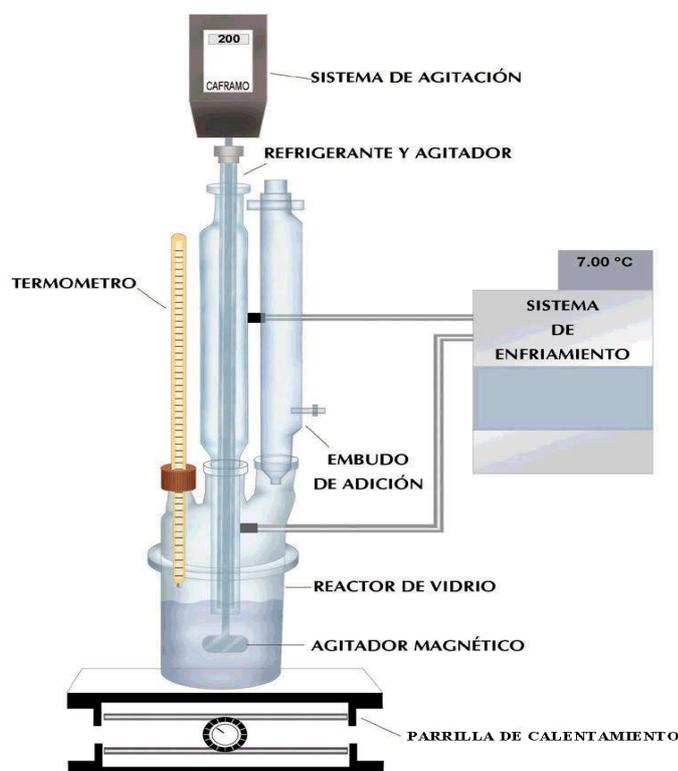


Figura 3.1 Esquema del reactor para la síntesis de catalizadores TiO₂ sol-gel



La impregnación de Au a diferentes concentraciones se realizó por la técnica de deposición-precipitación Urea (DPU). El soporte de TiO₂ fue secado previamente en aire a 100 °C por 24 horas y sintetizado como se describe anteriormente. Posteriormente fue mezclado en una solución de H₂AuCl₄*3H₂O, urea y 10 ml de agua destilada. La suspensión fue calentada a 80 °C bajo agitación constante por 16 horas, en ausencia de luz, en un pH de 2 a 7, durante este tiempo y a esta temperatura se llevó a cabo la descomposición progresiva de la urea, liberando iones OH⁻. Se separa el líquido del sólido con centrifugación a 10000 rpm y se llevó a cabo el lavado del material con agua destilada, para eliminación de cloruros, enseguida se secó el material en vacío a una temperatura de 80 °C por 2 horas. Los catalizadores fueron reducidos bajo flujo de hidrógeno (100 ml/min) a 300 °C por 4 horas. El contenido de oro en los catalizadores fue de 0.3% (JG01), 0.5 % (JG02), 0.7% (JG03) peso, respectivamente.

3.1.2 Preparación de catalizadores de Au/TiO₂ por el método Sol-gel e impregnación por mojado incipiente.

La síntesis del soporte se efectuó por el método Sol-Gel, en un reactor de vidrio como se muestra en la **Figura 3.1** con isopropóxido de titanio, 2-propanol y agua desionizada, una vez mezclado se mantuvo a reflujo y agitación constante, como catalizador de hidrólisis fue HCl para alcanzar un pH 2, hasta formación del gel.

El material resultante se secó a 80 °C, posteriormente el material se calcinó a 250 °C durante un periodo de 4 horas en flujo de aire.

La impregnación del oro se realizó tomando el soporte obtenido por Sol-Gel TiO₂ como se describió anteriormente, y se suspendió en una solución de ácido tetracloroaurato hidratado (H₂AuCl₄*H₂O) previamente disuelto en agua desionizada. La concentración en peso fue de 1.5% (TSG-Au-1.5). Se mantuvo en agitación para tener una impregnación uniforme y se sometió por 15 min a una irradiación UV de 254 nm en ausencia de luz, la solución posteriormente



se lavó y se llevó a sequedad durante 12h a 80 °C y posteriormente se calcinó a 250 °C durante un periodo de 4 horas en flujo de aire.

En la siguiente tabla se da la nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.1 Nomenclatura de los catalizadores.

Clave	Catalizador
JG01	<i>Au/TiO₂ 0.3%</i>
JG02	<i>Au/TiO₂ 0.5%</i>
JG03	<i>Au/TiO₂ 0.7%</i>
TSG-Au-1.5	<i>Au/TiO₂ 1.5%</i>
LB-1	<i>TiO₂</i>

3.2 Caracterización de los catalizadores.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

El patrón de (DRX) de un material se debe al arreglo atómico de la muestra por lo que cada componente químico presenta un difractograma único, lo que permite la identificación tanto en estado puro o como de componentes de una muestra.

Los análisis de difracción de rayos X de los catalizadores se llevaron a cabo con un equipo SIEMENS 500, con tubo de ánodo de cobre y un software integrado, DIFRACT/AT, con lo cual se identificaron las fases cristalina.



3.2.2 Propiedades Texturales (BET).

La determinación del área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro se realizó mediante la fisisorción de nitrógeno, en un equipo Micrometrics ASAP-2000. El área específica fue determinada por el método BET, mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C , los datos de adsorción del gas se miden en el equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ($P/P_0 = 1$), donde P es la presión del adsorbato en equilibrio y P_0 es la presión saturada en el equilibrio. El volumen y distribución de tamaño de poro, se calculó a partir de las isotermas BET aplicando el método BJH.

3.2.3 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

El espectro de reflectancia difusa de los catalizadores fue obtenido con un espectrofotómetro Cary V Varían acoplado a una esfera integradora para estudios de reflectancia difusa. Se corre la muestra en una longitud de onda de 200 a 900 nm. Para poder determinar las energías de banda prohibida (gap).

3.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía Electrónica de Transmisión se llevo a cabo en un equipo JEM-2200FS, resolución punto a punto: 0.19 nm, límite de información: < 0.10 nm, resolución en STEM: 2 a 5 Å, capaz de trabajar a 100 Kv y una ampliación de 10,000 a 1,000,000.

3.2.5 Evaluación fotocatalítica de MetilTerbutiléter.

La medición de la actividad catalítica se llevó a cabo en una microplanta (**Figura 3.2**), con 100 mg de catalizador. Las muestras fueron colocadas en un reactor de cuarzo tubular de cuarzo ($D_i=1$ cm) en un reactor tipo batch a temperatura ambiente medidores de flujo, el reactor fue irradiada por un



lámpara de luz ultravioleta (intensidad de 254nm) en ausencia de luz, el análisis de productos y reactivos se llevó a cabo en línea por medio de un cromatografo de gases con detector de conductividad térmica (TCD) para observar de CO y CO₂, así como en el espectrómetro de FTIR para el seguimiento del MTBE. En una mezcla del 2:1.



Figura 3.2 Microplanta de evaluación.

En las **Figuras 3.3** y **3.4** se muestran tanto el cromatografo como la celda del FTIR respectivamente, utilizados para el seguimiento de la evaluación fotocatalítica.





Figura 3.3 Cromatógrafo de gases 5890 con detector de conductividad térmica (TCD).



Figura 3.4 Celda de FTIR utilizado para el seguimiento la reacción de oxidación.

Para realizar la evaluación fue necesario el probar con diferentes diseños de reactores, con la finalidad de que el catalizador fuera irradiado en una mayor área, con la lámpara de luz ultravioleta, la cual es la fuente de energía que se utilizó para la foto oxidación. En la **Figura 3.5** se muestra el reactor.



Figura 3.5 Reactor utilizado para la reacción de oxidación.

En la **Figura 3.6** se muestra el sistema y montaje tanto del reactor como de la lámpara UV para la evolución fotocatalítica tanto de FTIR como de cromatografía.

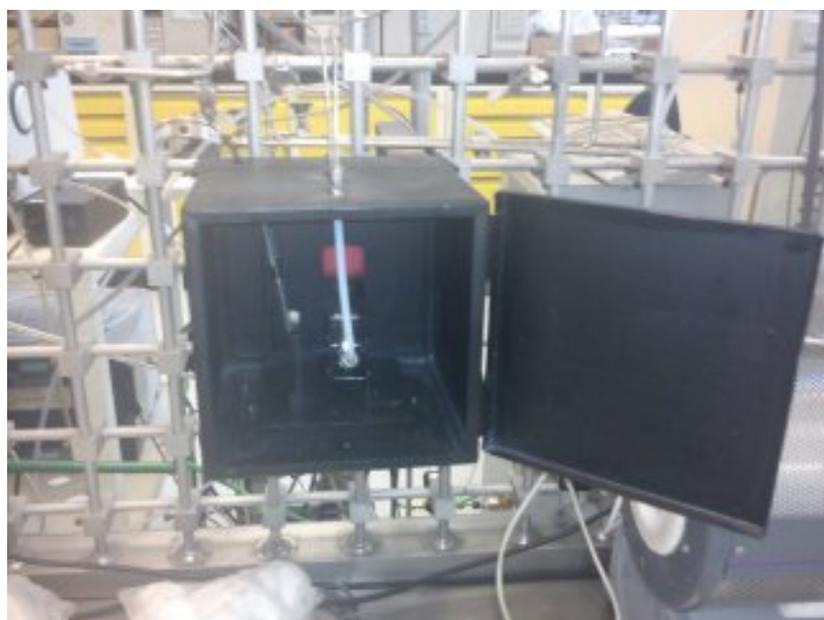


Figura 3.6 Sistema para reacción de oxidación.

Los parámetros de operación que se utilizaron para la reacción se describen en la tabla que se encuentra a continuación.

**Tabla 3.2** Condiciones de operación en la fotodescomposición de CO₂.

Parámetros de operación	Condiciones de operación
Presión de operación	Atmosférica
Carga de catalizador	100 mg
Concentración de reactivo (MTBE)	180 ppm
Concentración de reactivo (O ₂)	360 ppm
Temperatura de reacción	Ambiente
Tiempo de reacción	36min.

3.2.6 Obtención del grado de conversión.

El grado de conversión (X_A ó NO_{conv}) se define mediante la relación de ppm transformados y el número de ppm alimentados. La conversión fue calculada a régimen estable, mediante la siguiente expresión:

$$NO_{conv} = ([NO]_A - [NO]_S / [NO]_A) \times 100$$

Donde:

A = Alimentado

S = salida del reactor

Los cálculos de conversión y selectividad se realizaron aplicando la siguiente ecuación:

$$X_A = \left(\frac{(X_A)_{INICIAL} - (X_A)_{FINAL}}{(X_A)_{INICIAL}} \right) \times 100$$



Capítulo 4

4.1 Resultados y análisis de resultados.

El soporte de TiO_2 , fue un polvo fino blanco, que presenta gran uniformidad después del proceso de secado y del proceso de calcinación.

Los catalizadores impregnados con oro se obtuvieron con coloraciones amarillas, que se transformaron en moradas, esto debido al estado de oxidación, después de la activación de los materiales mediante flujos de hidrógeno y a una temperatura de 300 °C.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

Como se mencionó en **Capítulo 2** en la Titania se encuentran tres fases cristalinas broquita, anatasa, rutilo o mezcla de las fases mencionadas. El análisis de difracción de rayos X se realizó a los catalizadores Au/TiO_2 y TiO_2 calcinados, para llevar a cabo la determinación de las fases se utilizaron los patrones de difracción JCPDS 00-021-1272, 00-021-1276, 01-076-1934, 00-004-0784, correspondientes a la fase anatasa, rutilo, brookita y oro, respectivamente.

Todos los catalizadores sintetizados (JG01, JG02, JG03) y para TiO_2 (LB-1) se observa la fase cristalina anatasa en mayor proporción 2θ : 25.28 (101), 38.57 (112), 48.05 (200), 55.06 (105), 62.69 (204), 68.76 (116), 70.31 (220), 75.03 (215) y 76.02 (301) y una proporción muy baja de brookita (32.84). Como se muestra en los difractogramas **Figura 4.1**

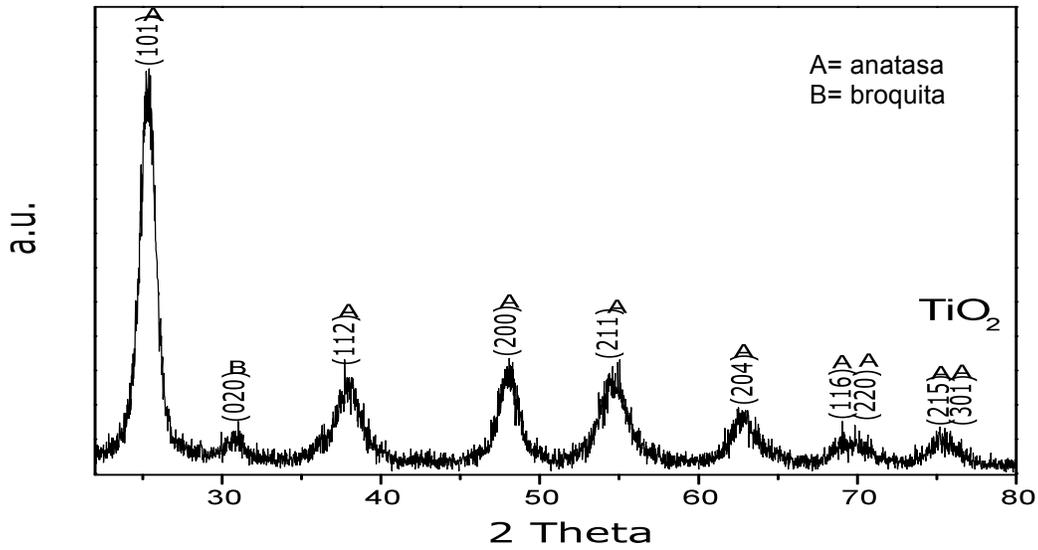


Figura 4.1 Difractogramas de los catalizadores TiO₂ (LB-1).

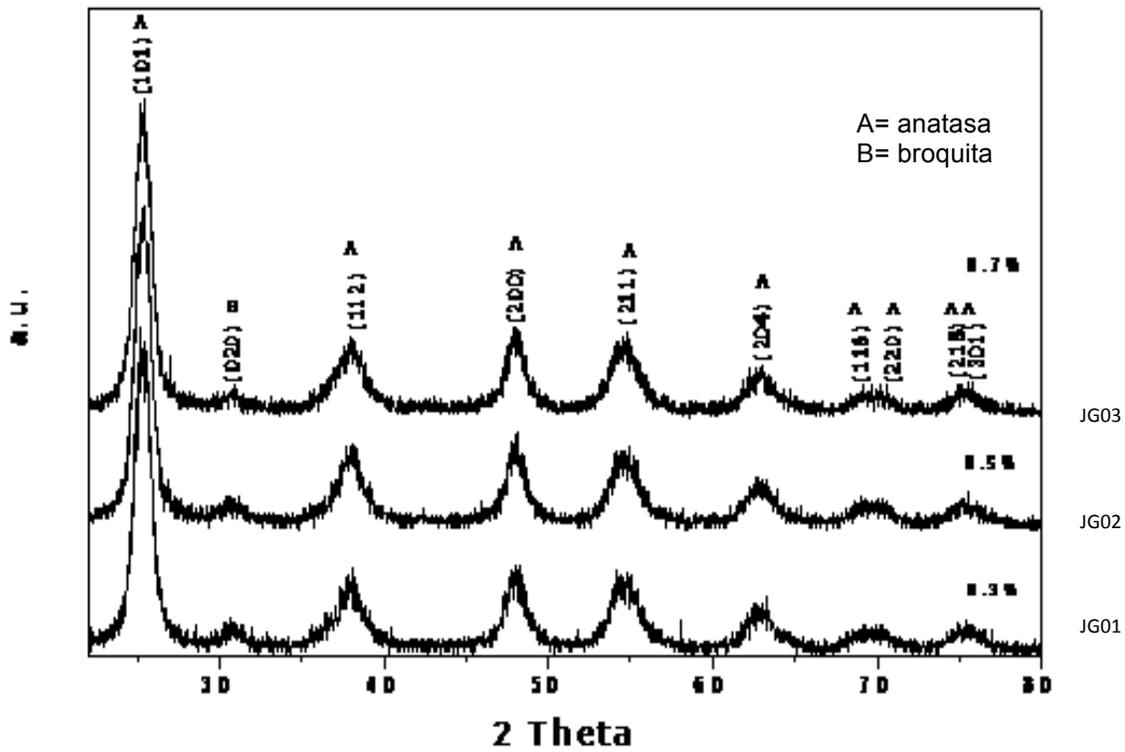


Figura 4.2 Difractogramas de los catalizadores JG01 (Au/TiO₂ 0.3%), JG02 (Au/TiO₂ 0.5%), J03 (Au/TiO₂ 0.7%).



Para el catalizador *Au/TiO₂* 1.5% (TSG-*Au*-1.5) figura 4.3 calcinado se observa la fase cristalina en mayor proporción anatasa $2\theta = 25.23, 47.8, 53.77, 62.51, 70.31, 76.02$, y se observa la presencia del *Au* en $2\theta = 38.2, 44.4$ y 64.6 .

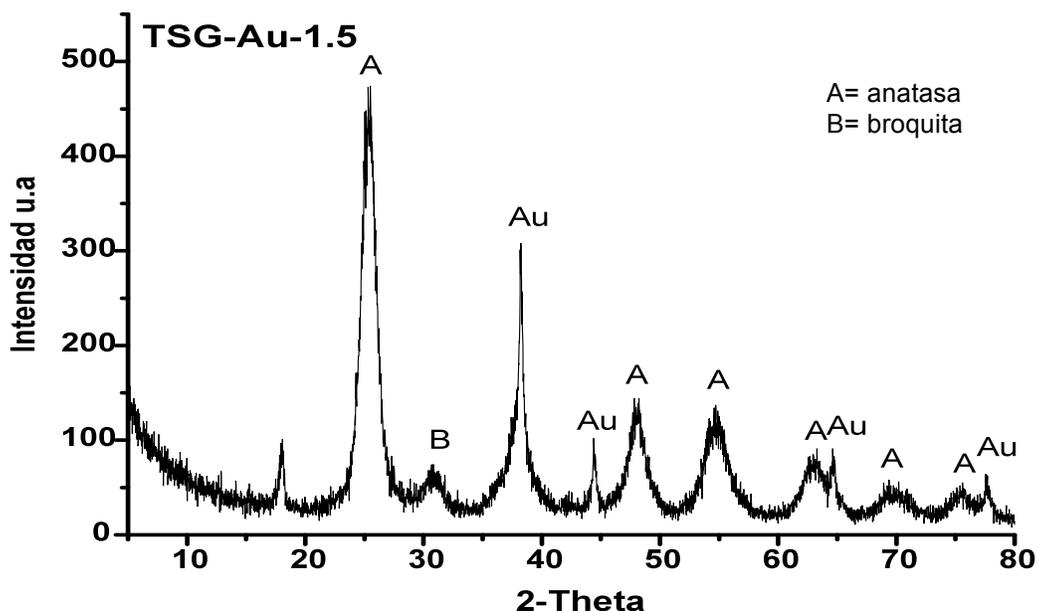


Figura 4.3 Difractogramas de los catalizadores *Au/TiO₂* 1.5 % (TSG-*Au*-1.5).

4.1.2 Propiedades texturales.

4.1.2.1 Área específica

En la **Tabla 4.1** se muestran los valores obtenidos del área superficial (AS), volumen de poro (VP) y diámetro de poro promedio (DPP). De acuerdo a los resultados obtenidos, el material base *TiO₂* (LB-1), presenta 160 m²/g. Los catalizadores impregnados con oro por la técnica de deposición-precipitación se observa una pequeña disminución del área (156-158 m²/g) con respecto a la *TiO₂*.

El catalizador *Au/TiO₂* 1.5% sintetizado por sol-gel e impregnado por mojado incipiente con UV fue el que presenta mayor área superficial (172 m²/g).

**Tabla 4.1** Resultados de análisis textural.

Clave	Catalizador	AS (m ² /g)	VP (cc/g)	DPP (Å)
JG01	Au/TiO ₂ 0.3%	157	0.36	126
JG02	Au/TiO ₂ 0.5%	158	0.37	125
JG03	Au/TiO ₂ 0.7%	156	0.35	62
TSG-Au-1.5	Au/TiO ₂ 1.5 %	172	0.18	40
LB-1	TiO ₂	160	0.45	55

Los catalizadores JG01, JG02, JG03 y LB-1 presentaron grandes volúmenes de poro de 0.18 y 0.45 cc/g respectivamente y su tamaños de poro de 55 a 126 Å, la cual corresponde a materiales mesoporosos, por lo que se estima que las moléculas de los gases contaminantes tendrán suficiente espacio para reaccionar.

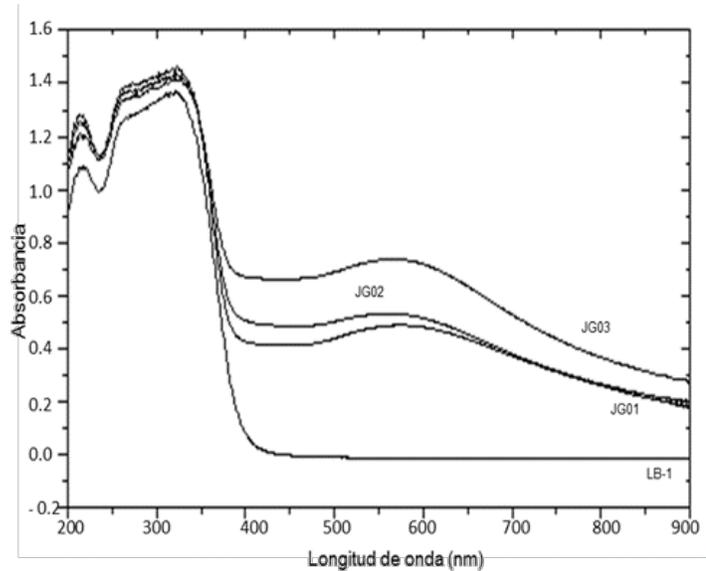
4.1.2.2 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La absorción del espectro UV-Visible se llevó a cabo con el fin de la determinación de la banda prohibida de los catalizadores (GAP).

En la figura 4.4 se observa la diferencia de los espectros de absorción, entre el material TiO₂ (LB1) y los catalizadores dopados con oro, mediante la técnica de deposición-precipitación, Au/TiO₂, en esta grafica se presentan los catalizadores dopados con 0.3, 0.5.0 y 0.7 %, para el (LB-1) se puede observar una absorción a los 395 nm de longitud de banda, en el caso de los materiales dopados con oro se puede observar que se aproxima a la región visible del espectro electromagnético (404 al 414) atribuida al contenido de oro nanoparticulado, este plasmon es



observable en la región entre 520-680 nm de longitud de onda (JG02, JG03,



JG01).

Figura 4.4 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Deposición-Precipitación

El catalizador TSG-Au-1.5 presenta una banda de absorción cerca de los 443 nm **Figura 4.5.**, observando también la resonancia del plasmón superficial de nanopartículas metálicas es sensible al tamaño de la partícula (Y.Wu, J. Zhang, Li.Xiao. F. Chen 2011).

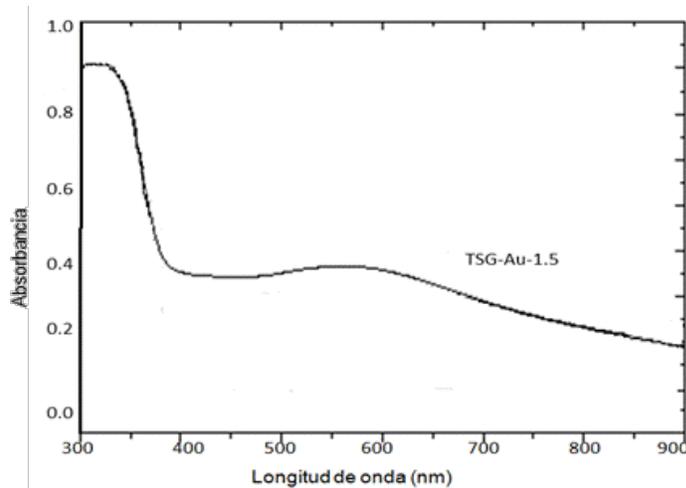


Figura 4.5 UV-Vis de los catalizadores TSG-Au-1-5 (Au/TiO₂ 1.5 %)



Con las mediciones de reflectancia difusa en la región del UV-Vis se determinó el valor de energía de la banda-gap y realizando una correlación lineal, (Sánchez, et al., 1995)

En la **Tabla 4.2** se reportan los resultados de UV-vis y el valor de la banda prohibida (valor de gap).

Tabla 4.2 Energía de banda prohibida (EG) calculada en electrón-volts

Clave	Catalizador	λ (nm)	Eg (Ev)
JG01	Au/TiO ₂ 0.3%	414	3.09
JG02	Au/TiO ₂ 0.5%	404	3.03
JG03	Au/TiO ₂ 0.7%	414	2.96
TSG-Au-1.5	Au/TiO ₂ 1.5 %	443	2.8
LB-1	TiO ₂	395	3.13

4.1.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

Para la micrografía mostrada en la **Figura 4.6**, correspondiente al material TiO₂ (LB-1), se puede observar que el tamaño corresponde a 10 nm promedio y que se encuentra homogéneamente distribuido

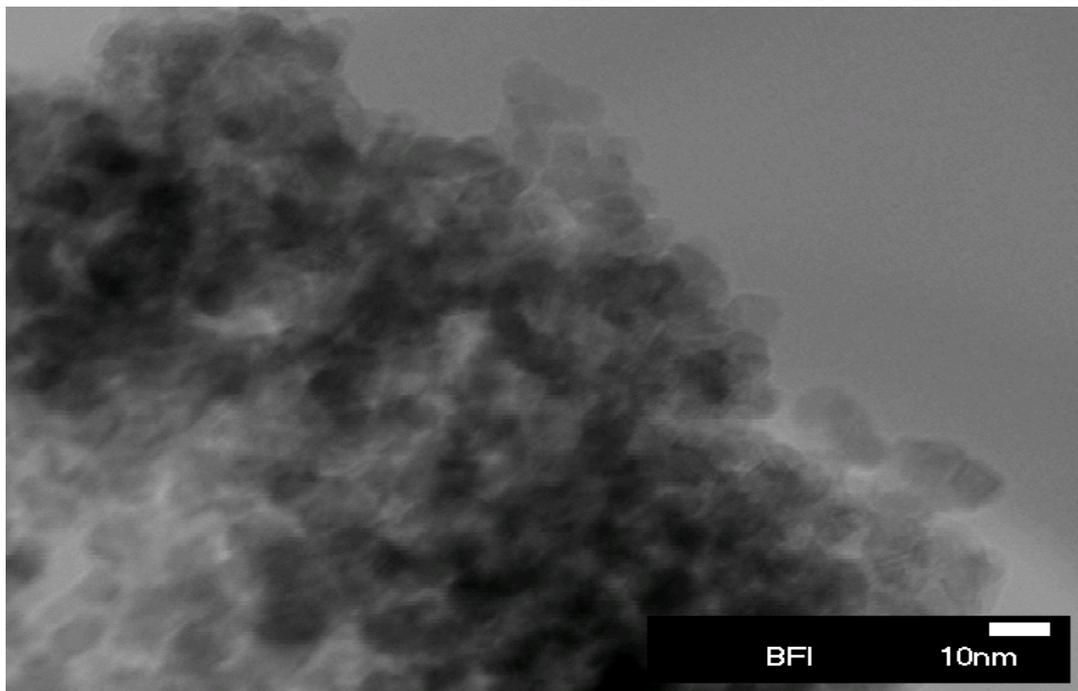


Figura 4.6 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula del catalizador LB-1

En las micrografías **Figuras 4.7, 4.8, 4.9, y 4.10**, correspondientes a los materiales, JG01, JG02, JG03 y TSG-Au-1.5, se observan óptimas dispersiones del oro, se puede observar que el tamaño de partícula metálica de oro es de alrededor de 4-5 nm. El tamaño de partícula de oro es un factor importante en la actividad catalítica

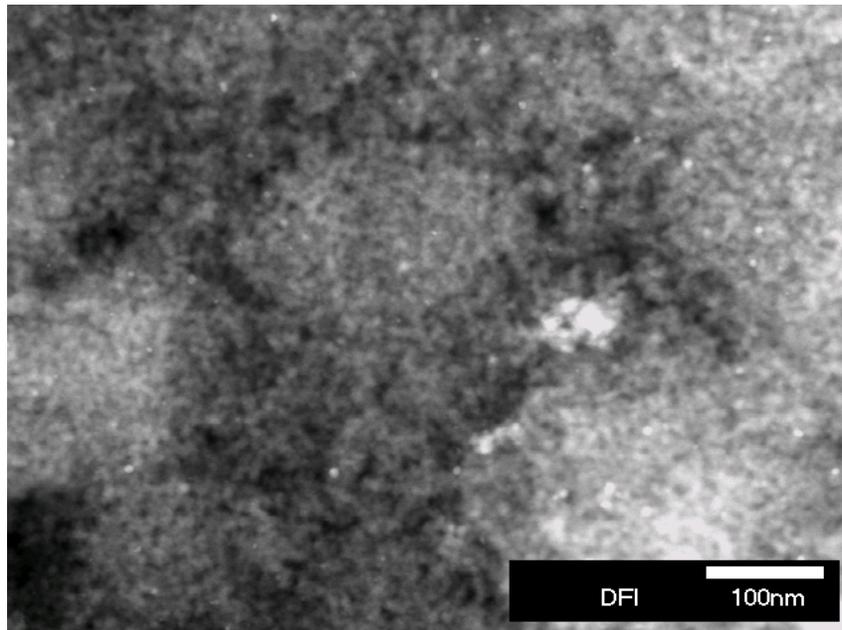


Figura 4.7 Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador JG01

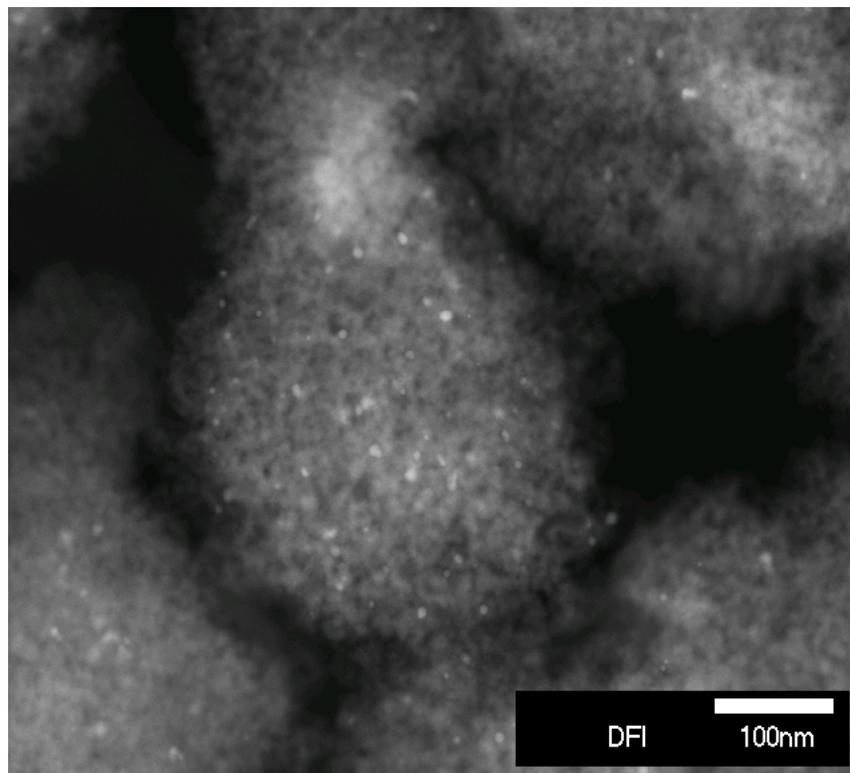


Figura 4.8 Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador JG02

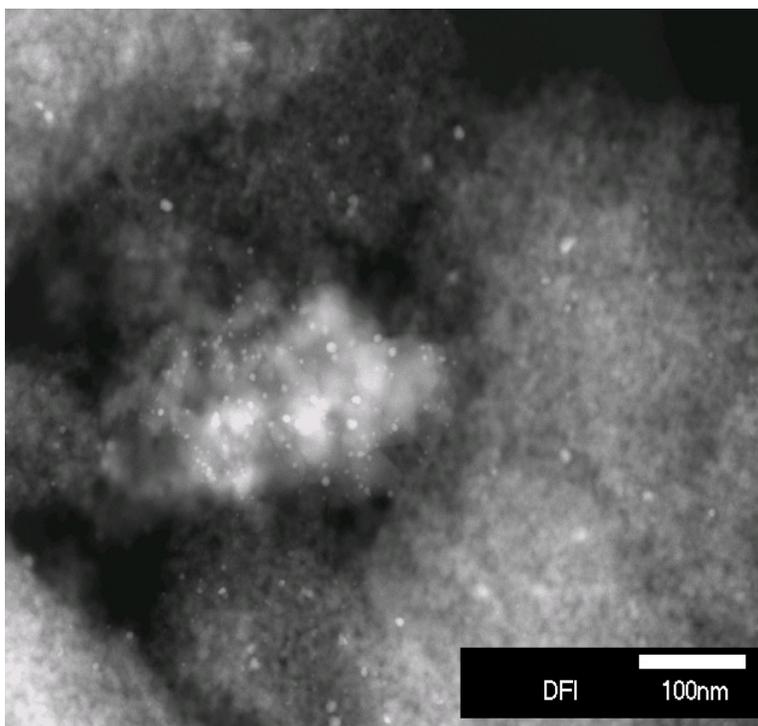


Figura 4.9 Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador JG03

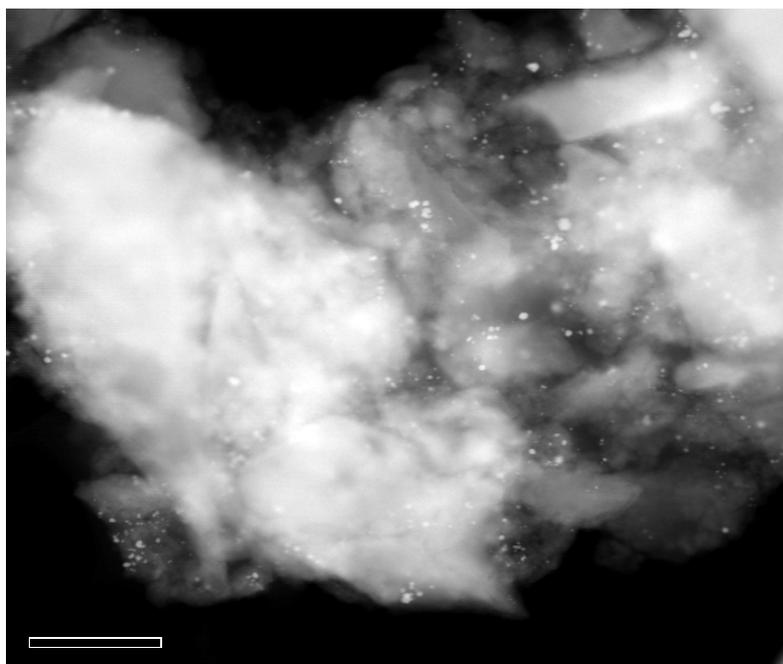


Figura 4.10 Micrografía (MET) distribución de tamaño de partícula del catalizador TSG-Au-1.5



En la **Tabla 4.3** se muestra el diámetro promedio metálico.

Tabla 4.3 Diámetro promedio metálico

Clave	Catalizador	DPM (nm)
JG01	Au-TiO ₂ 0.3%	4.6
JG02	Au-TiO ₂ 0.5%	4.6
JG03	Au-TiO ₂ 0.7%	4.7
TSG-Au-1.5	Au/TiO ₂ 1.5%	5

4.1.2.4 Actividad fotocatalítica de metilterbutil éter (MTBE)

Las pruebas de evacuación fotocatalítica en la descomposición del *MTBE* a nivel micro-reacción, se llevaron a cabo, mediante la evaluación de los catalizadores JG01, JG02, JG03, TSG-Au-1.5 y el soporte LB-1, bajo condiciones iguales de volumen y concentración de *MTBE*, como se describe en el **Capítulo 3**.

En la **Figura 4.11** se muestra el comportamiento de los catalizadores en la degradación del *MTBE*, para los catalizadores evaluados, de los cuales la mayor actividad mostrada corresponde a el catalizador JG02 ya que fue el que degrado en un menor tiempo el *MTBE* obteniendo como producto final dióxido de carbono (CO₂).

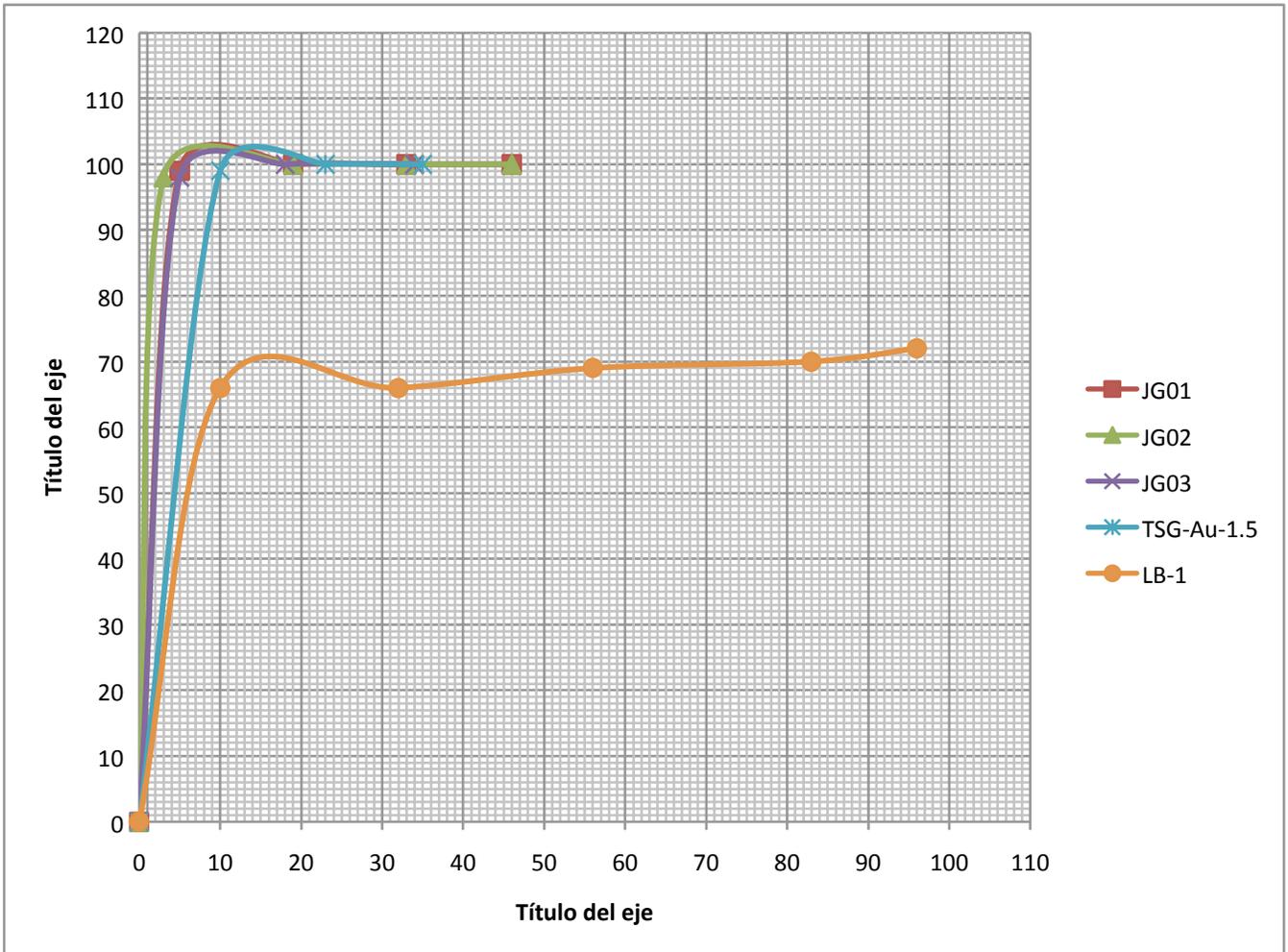


Figura 4.11 % de Remoción de los catalizadores utilizados para la degradación de MTBE

En la **Tabla 4.4** se observa el % de remoción de cada uno de los catalizadores a los tiempos de análisis.



Tabla 4.4 % de remoción de cada uno de los catalizadores

t (min)	% de remoción				
	JG01	JG02	JG03	TSG Au- 1.5%	LB-1
0	0	0	0	0	0
5	100	99	98	50	42
19	100	100	100	100	70
36	100	100	100	100	70

En las **Figuras 4.12 y 4.13** se observan los espectros de FTIR y los cromatogramas de cada uno de los materiales, JG01.

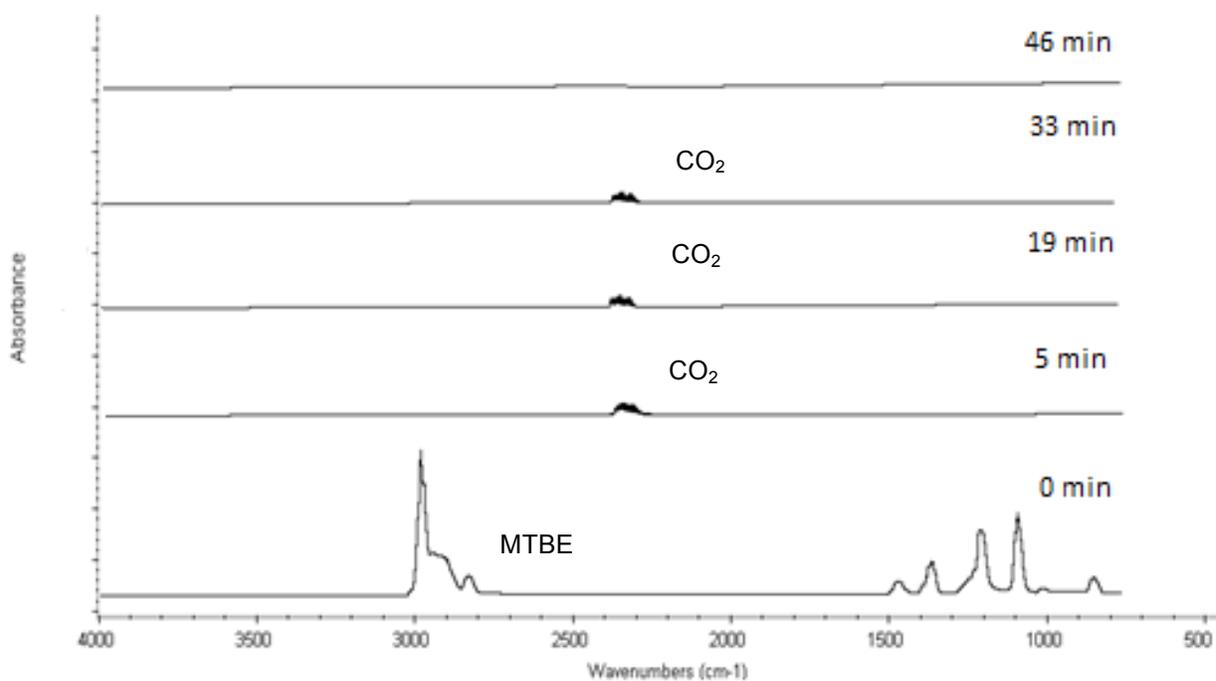


Figura 4.12 Espectro de MTBE por FTIR del catalizador JG01, a los diferentes tiempos del análisis.

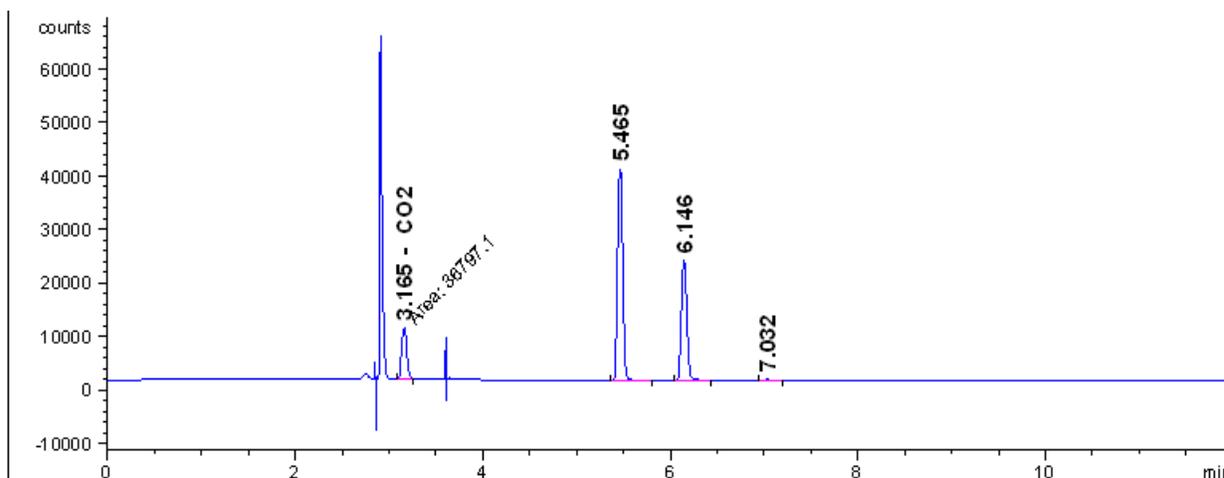


Figura 4.13 Cromatograma de muestra MTBE (180ppm) + O₂ (360ppm), utilizando el catalizador JG01 a los 19min.

En las **Figuras 4.14, 4.16, 4.18**, se puede apreciar que al tiempo de 3 min. la degradación el *MTBE* está casi completa, las bandas que se observa pueden referirse al *2-metil-1-penteno* (**anexo 1**), ya que es uno de las intermediarios dentro de las reacción del oxidación y a su vez coinciden en las longitudes de ondas de las bandas características de ambos compuestos.

En las **figuras 4.15, 4.17, 4.19** se presentan los cromatogramas de los catalizadores JG02, JG03 y TSG-Au-1.5, debido a que la técnica del FTIR no solo es capaz de ver el CO₂ generado en la reacción sino también el ambiental.

El tiempo de retención de CO₂ de 3.165, con una concentración promedio de 423.8 ppm. Con ello se confirma que el CO₂ es generado en la reacción, de acuerdo con el balance de masa, lo que indica que la reacción ha llegado a su totalidad.

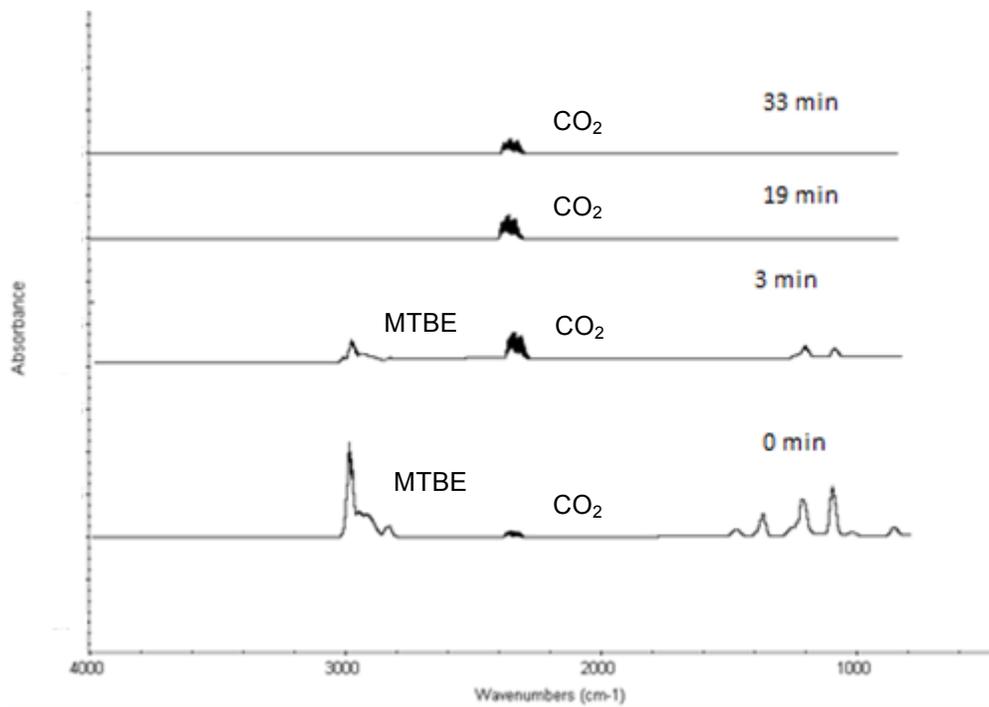


Figura 4.14 Espectro de MTBE por FTIR del catalizador JG02, a los diferentes tiempos del análisis.

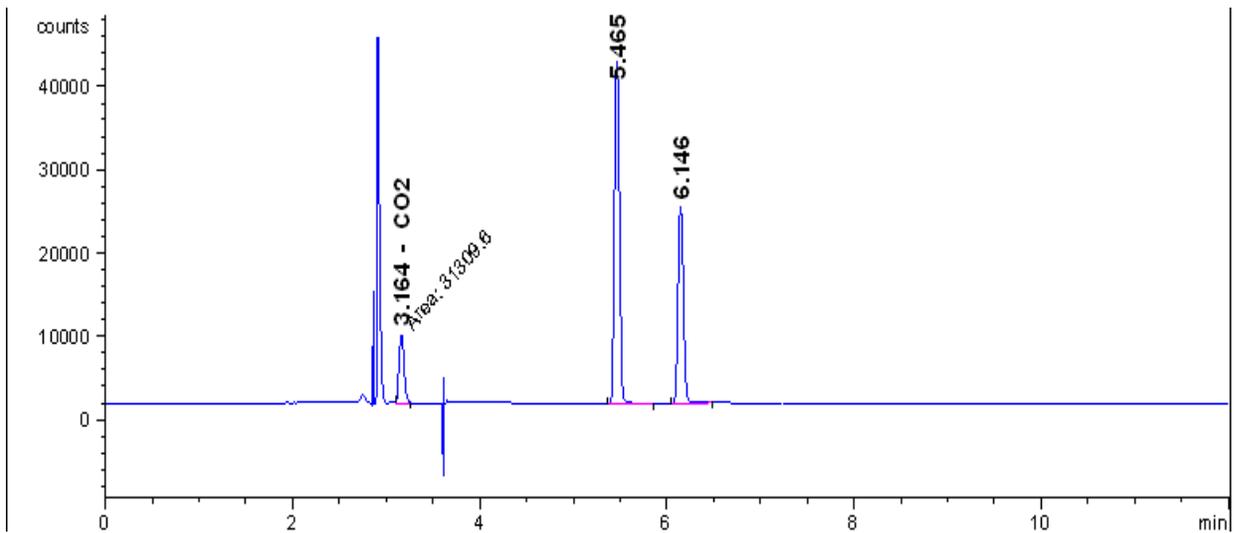


Figura 4.15 Cromatograma de muestra MTBE (180ppm) + O₂ (360ppm), utilizando el catalizador JG02 a los 19min.



En la **Figura 4.16**, se ve una mayor generación de CO₂, por lo que se puede corroborar que la reacción se llevó a su totalidad. Esto también se puede observar en el cromatograma de la **Figura 4.17** dado que fue el que presenta mayor área y 443.24 ppm.

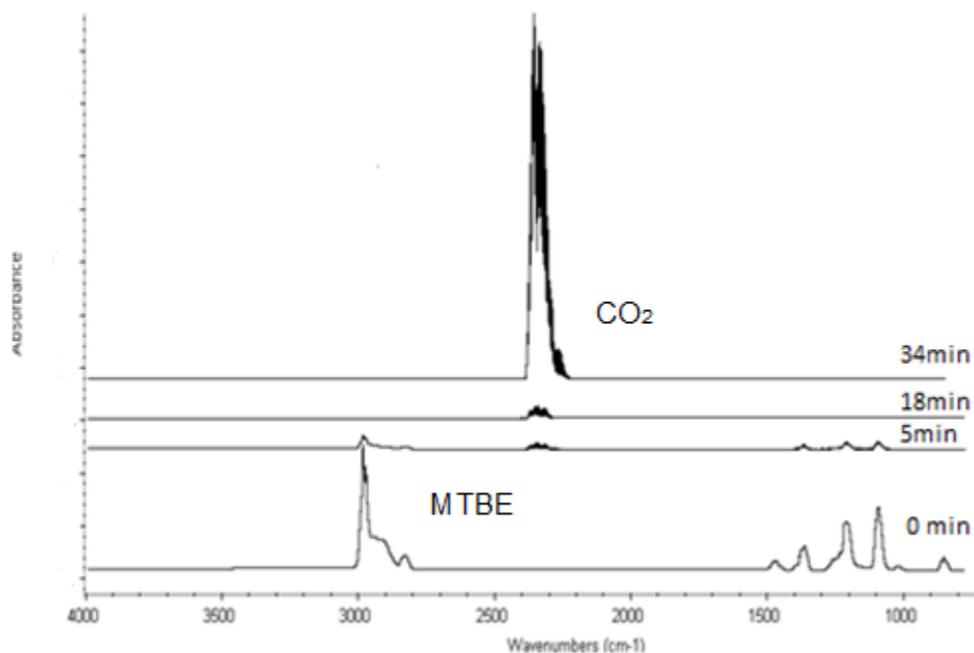


Figura 4.16 Espectro de MTBE por FTIR del catalizador JG03, a los diferentes tiempos del análisis.

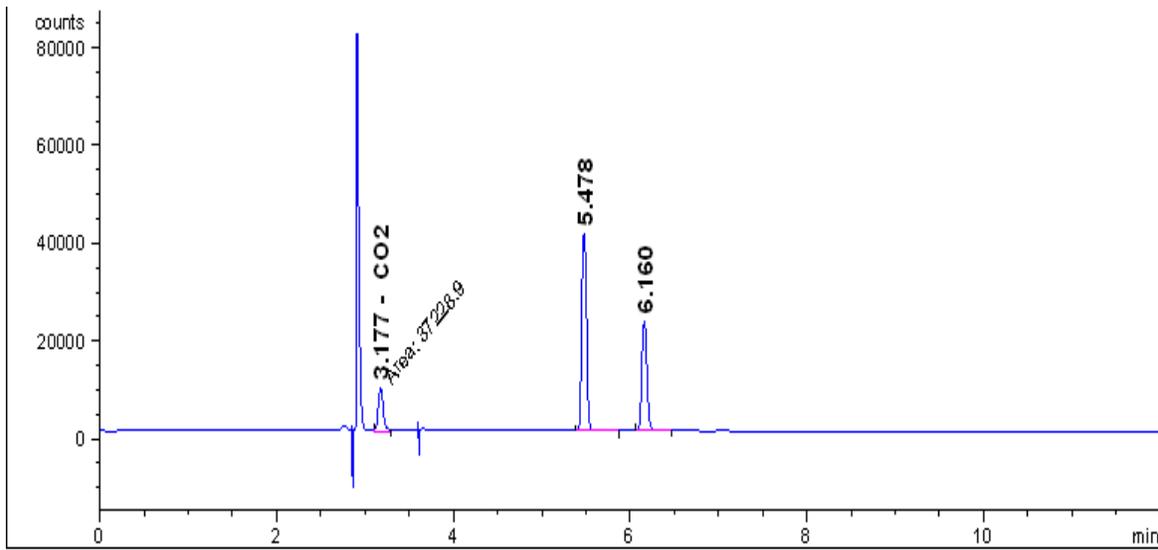


Figura 4.17 Cromatograma de muestra MTBE (180ppm) + O₂ (360ppm), utilizando el catalizador JG03 a los 34min.

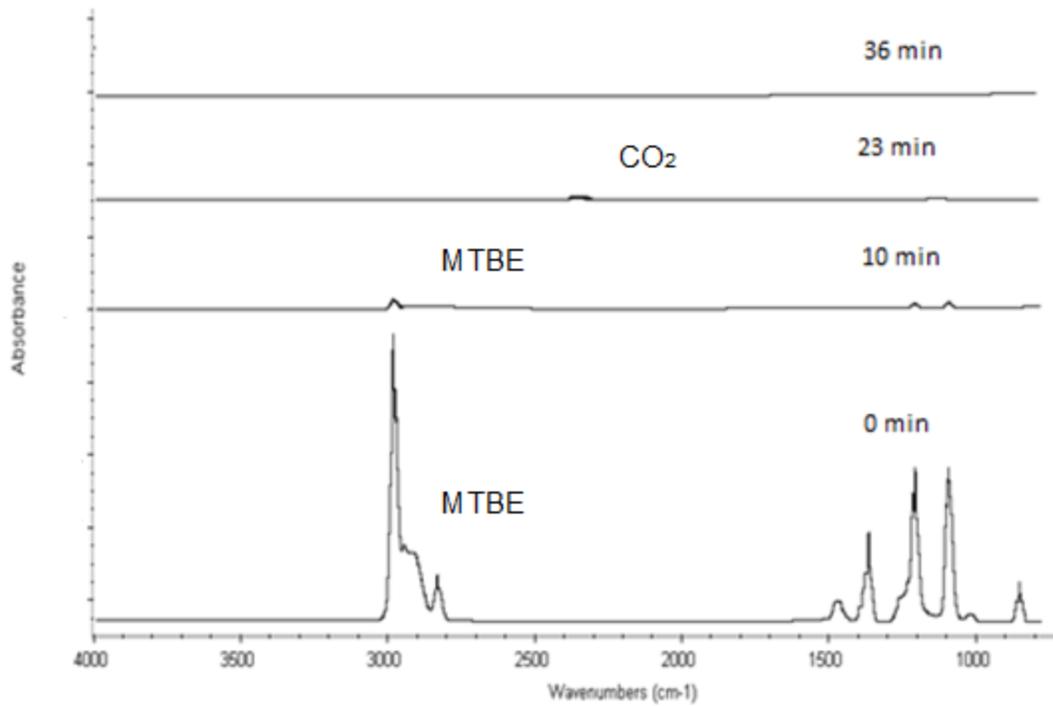


Figura 4.18 Espectro de MTBE por FTIR del catalizador TSG-Au-1.5%, a los diferentes tiempos del análisis.

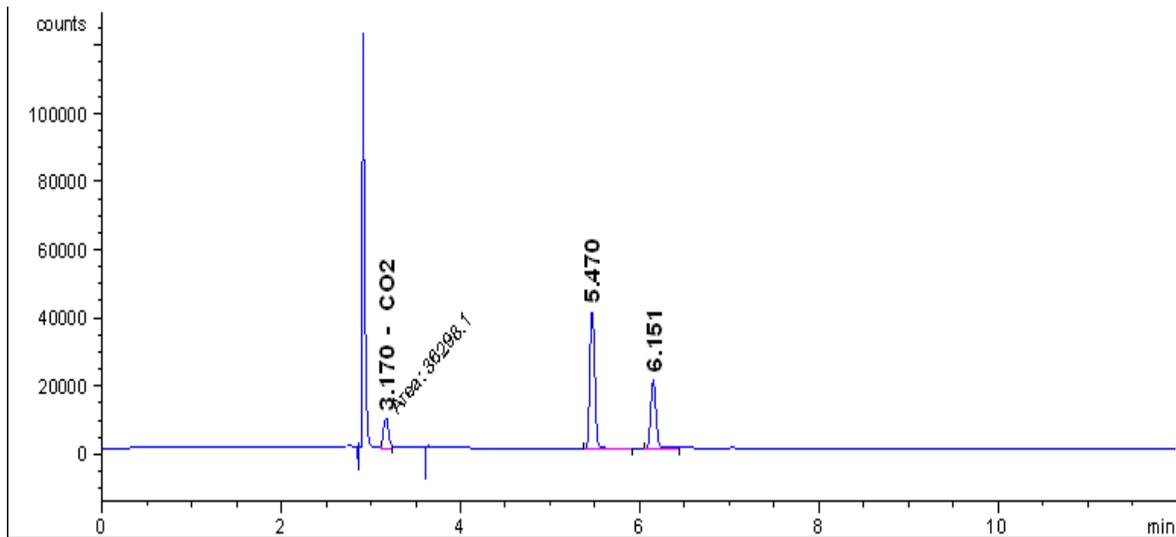


Figura 4.19 Cromatograma de muestra MTBE (180ppm) + O₂ (360ppm), utilizando el catalizador TSG-Au-1.5% a los 23 min.

En la **Figura 4.20** corresponde al soporte (LB-1), en el cual se observa que no se degrada el MTBE, alcanzando una remoción en promedio de 66% hasta un tiempo de 96 min, notándose la diferencia en la presencia del Oro.

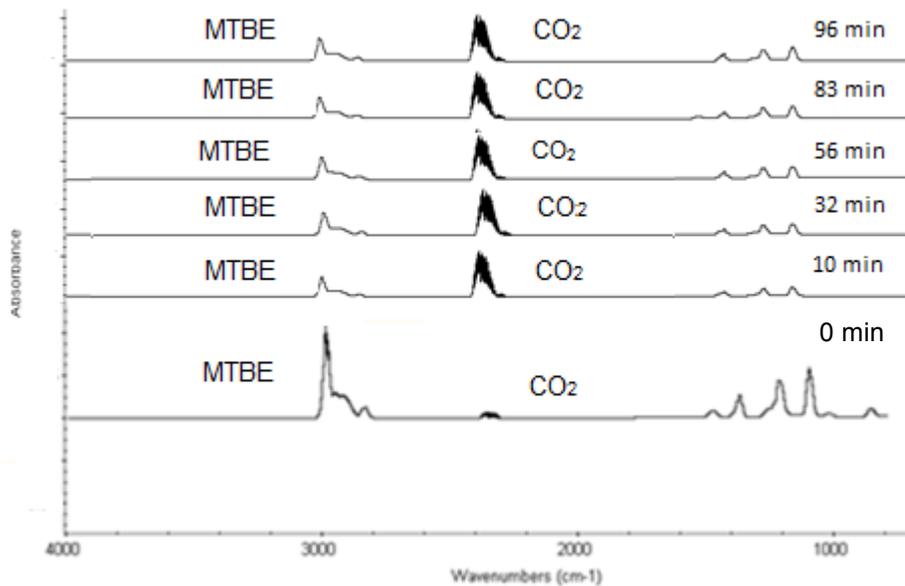


Figura 4.20 Espectro de MTBE por FTIR del catalizador LB-1 (blanco), a los diferentes tiempos del análisis.



Capítulo 5

5.1 Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye lo siguiente:

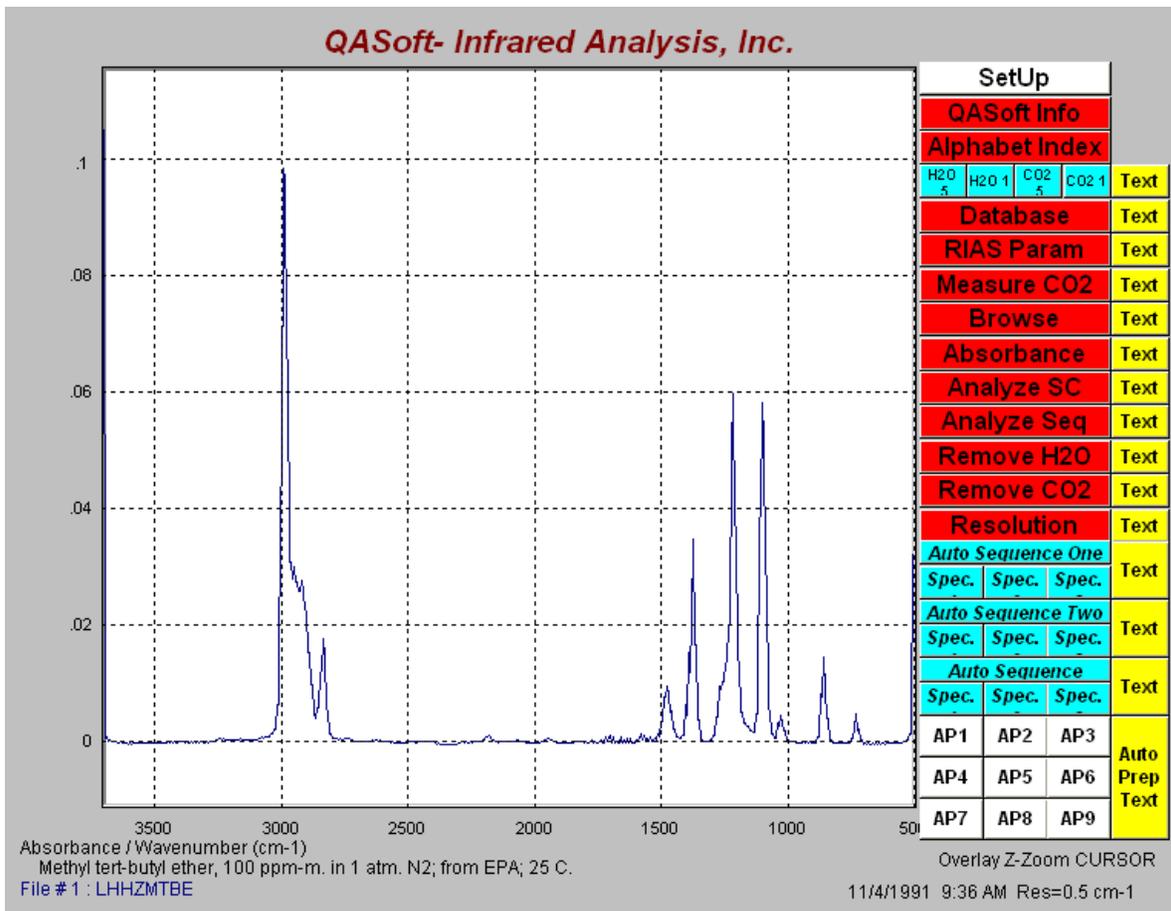
- Se obtuvieron catalizadores nanoparticulados de Au/TiO₂ por el método sol-gel e impregnados por la técnica de depositación-precipitación a diferentes concentración de metal (0.3, 0.5, 0.7%).
- Todos los catalizadores presentaron una fase dominante de anatasa.
- El área superficial esta en el rango de 156-172 m²/g, son catalizadores mesoporosos, el tamaño de partícula metálica fue de 4 -5 nm.
- En todos se observa la banda asignada a la resonancia de plasmón superficial, relacionado a tamaño de las nanopartículas, se obtuvo desplazamiento a la región de espectro visible y una disminución de Eg.
- La actividad fotocatalítica se evaluó en la presencia de MTBE (180 ppm) y O₂ (360 ppm), con asistencia de luz UV cercano al visible (367 nm), presentando la mejor conversión del MTBE del 100% en a los 19 min, el mejor fue JG02 Au 0.5% /TiO₂, teniendo una conversión de 99% desde los 3 min.
- El subproducto para el MTBE al 100% fue CO₂, del cual se obtuvo una concentración promedio de 423.8 ppm, alrededor de 19 min.
- Por lo que se concluye que los catalizadores Au/TiO₂, elaborados a base de Au soportados en titania, ayuda a reducir los contaminantes atmosféricos mediante la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos volátiles (MTBE).



ANEXO 1

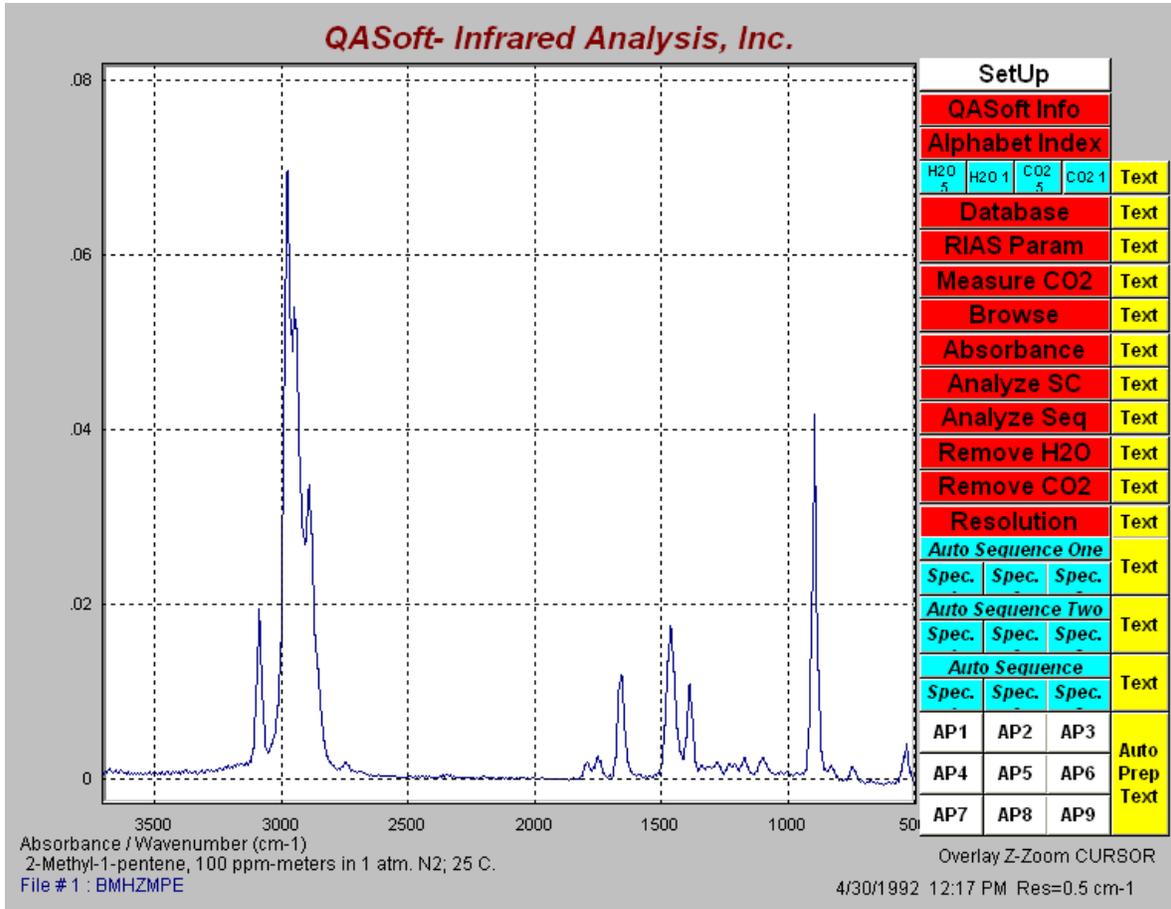
Espectros infrarrojos (estándares)

A1 Metil terbutil éter



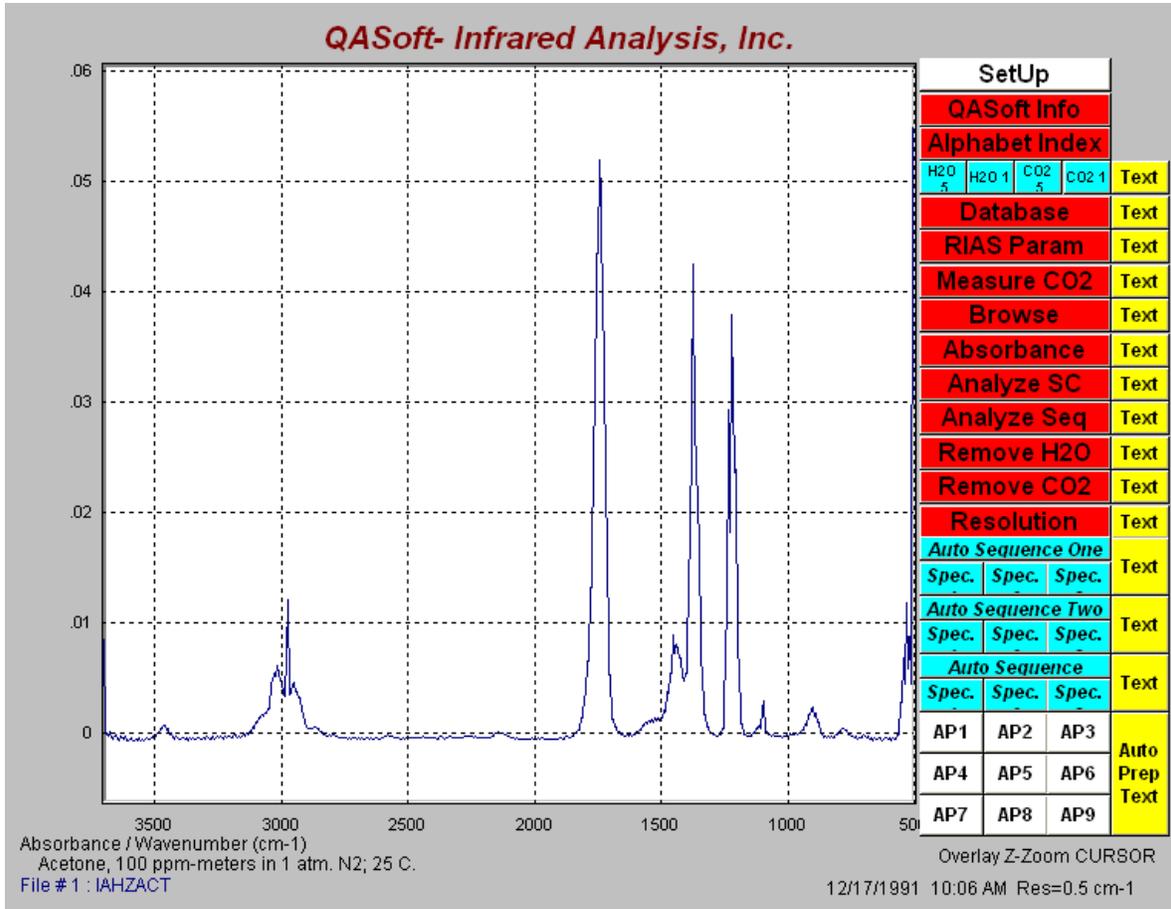


A2 2- metil-1- penteno



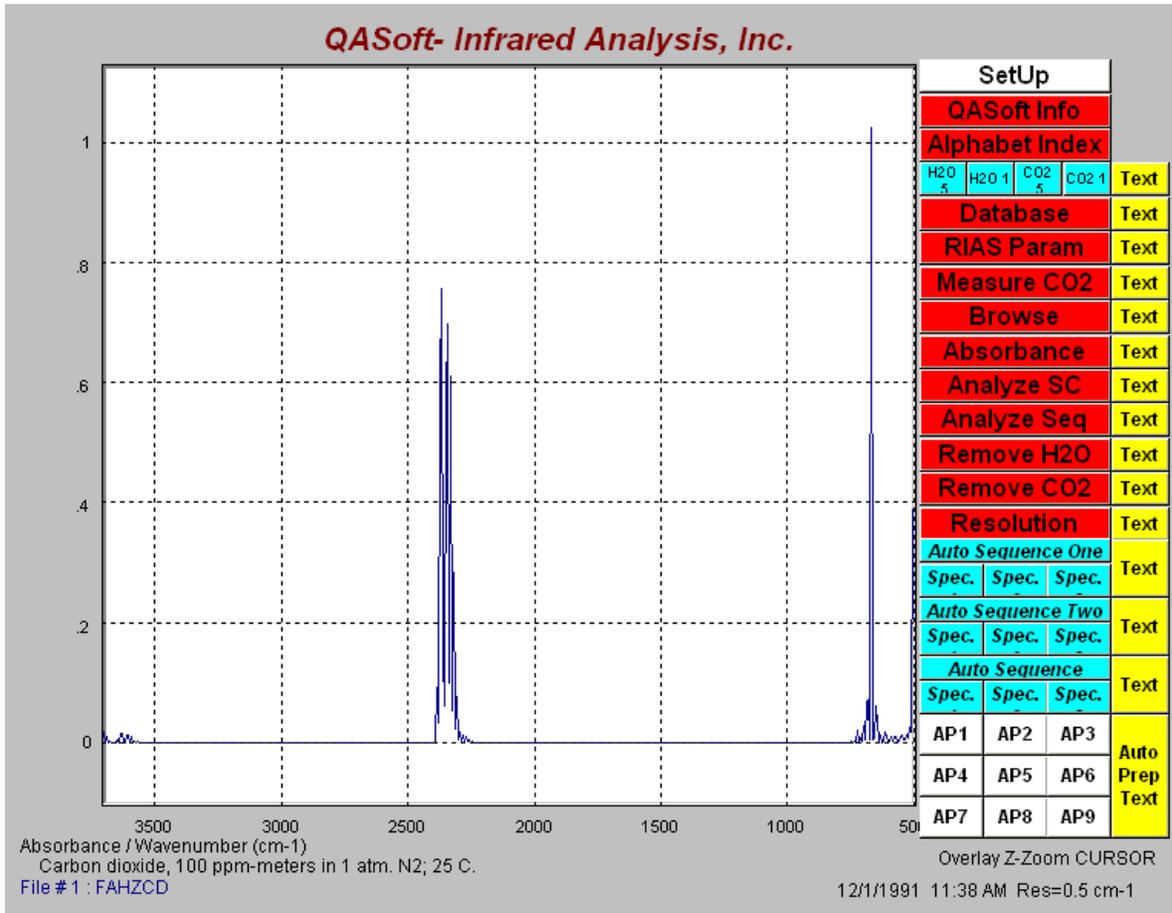


A3 Acetona



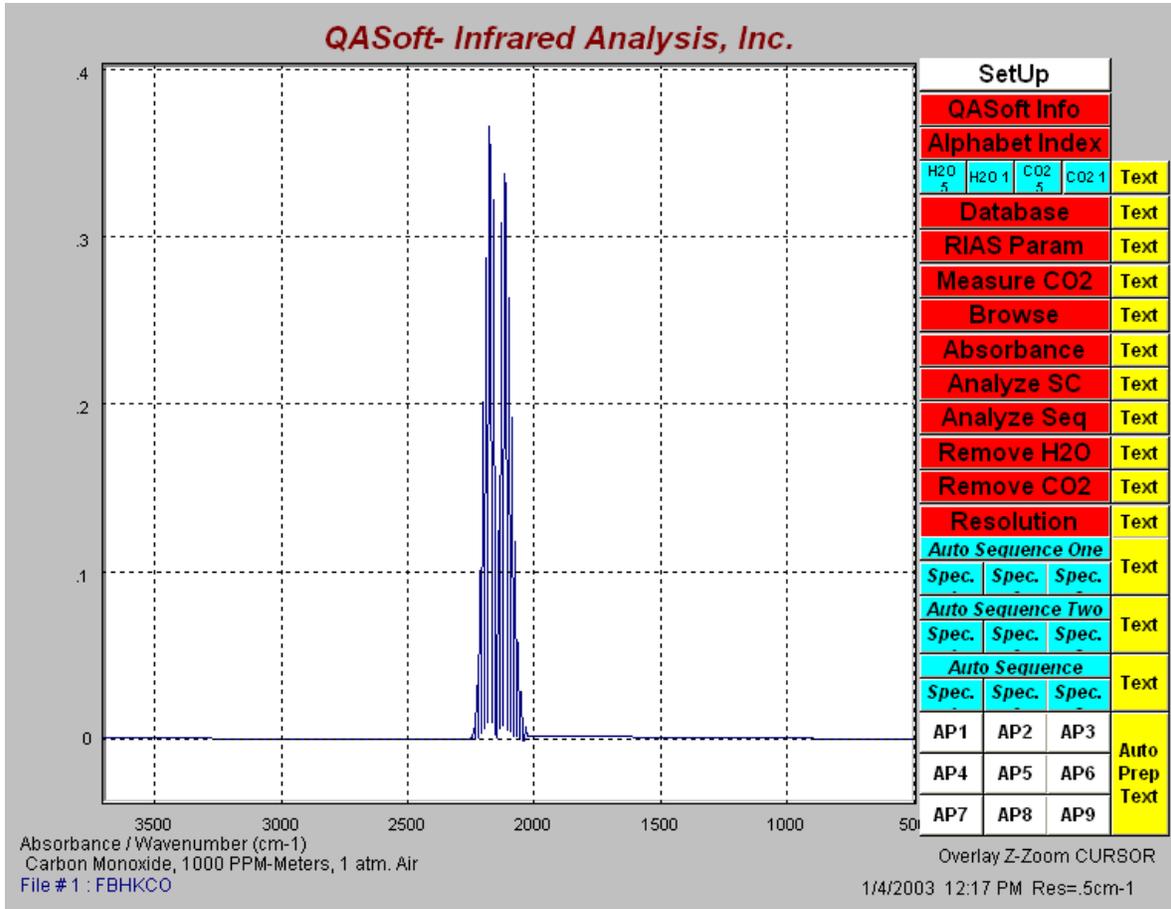


A4 Dióxido de Carbono.



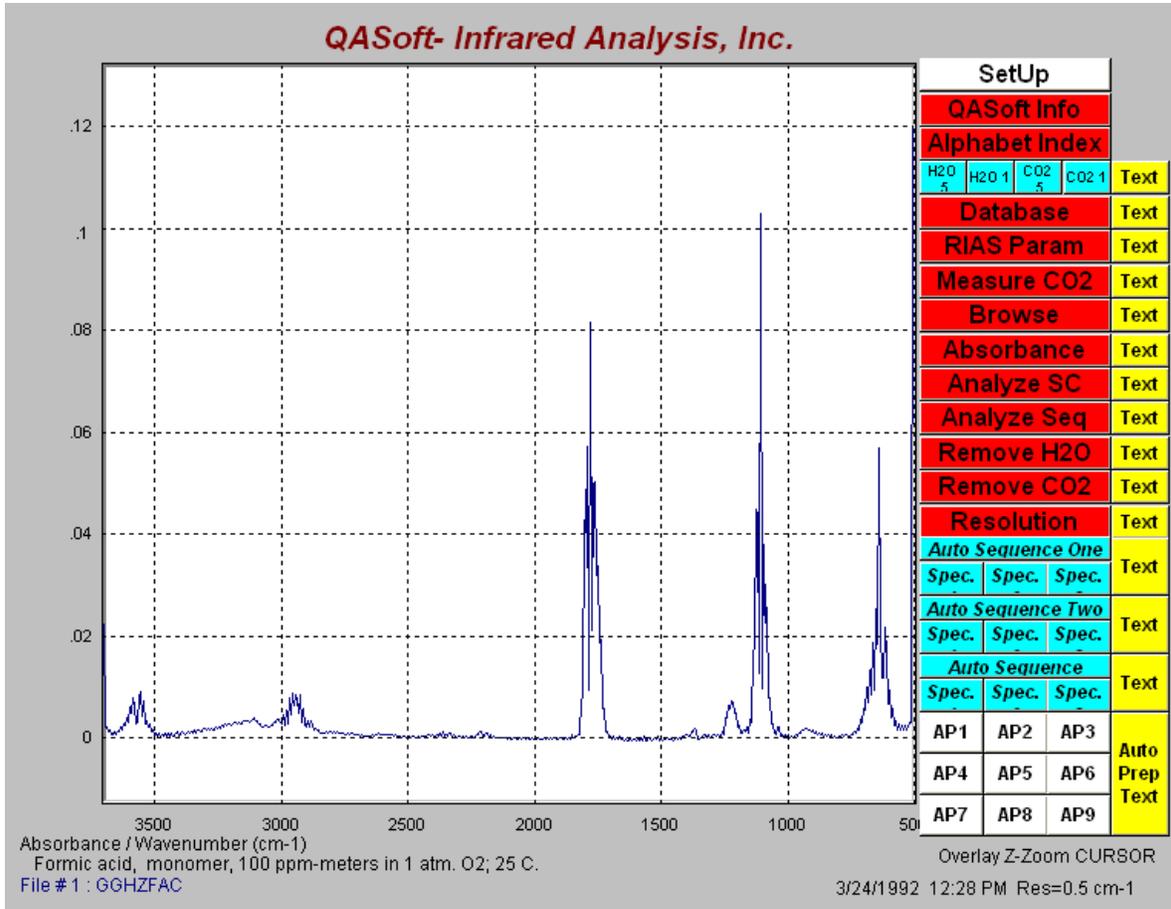


A5 Monóxido de carbono





A6 Ácido Fórmico





BIBLIOGRAFÍA

- Afano O. M., Bahnemann D., Cassano A. E., Dillert R. y Goslich R., *Catal. Today*, 1995, 2000.
- Andreeva, D., Nedyalkova R. y Abrashev M.V., *Appl. Catal. A*. 246 29-38 2003.
- Andreeva, D., V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos y A. Travlos. *Catal. Today* 72(1-2) 51-57, 2002.
- Andreeva, D., Idakiev V, Tabakova T., Andreev A y Giovanoli R., *Appl. Catal. A*. 134 275-283, 1996.
- Anpo M., Ichihashi Y., Takeuchi M., H. Yamashita, *Res. Chem. Intermed.* 24, , 97-101, 1998.
- Babu V R., Sandhya Kishore, N. Shobha Rani and Ravichandran, 2006. Genetic divergence analysis using quality traits in rice genotypes (*Oryza sativa* L.). *Oryza*, 43(4):260-263
- Blanco, Julián. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea.: CYTED. Argentina, 2001.
- Blesa M. A. Ed. Related semiconducting and material oxide uses for environmental and optical applications, *Collective Text Published by the CYTED*, Buenos Aires, 2001.
- Bond, G.C., *Catalysis Today*, , 72(1-2)5-9, 2002.
- Bowering N., Walker G. S., y. Harrison P G., *Appl. Catal. B: Environmental* 62, 208, 2006.
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. ACADEMIC PRESS INC. USA, 1990.
- Buffat, P. y Borel J. P., *Physics Rev. A*, 13(6): 2287-2298, 1976.
- Cerón Bibiana, Tesis: Fotocatálisis con catalizadores a base de Au/TiO₂ para la descomposición de óxido nítrico y de metilterbutileter, 2008.
- De Nevers Noel, *Ingeniería del control de la contaminación del aire*, Editorial McGraw Hill, 1998.



- Economides, N. V.; Peña, D. A., Sminiortis, P. G. Appl. Catal.B: Environ. 23 (1999)123
- Electrical and optical properties of silver doped indium oxide thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. Subrahmanyam, A.; Barik, Ullash Kumar. Journal of Physics and Chemistry of Solids vol. 67 issue 7 July, 2006. p. 1518-1523.
- Emma Elisa Ortiz Islas, "Síntesis y Estudio de nuevos materiales preparados por el proceso Sol-Gel de Titania Modificada con diferentes Iones.", 2005.
- Félix Galindo Hernández, Propiedades Fisicoquímicas y Catalíticas de Óxidos Mixtos de TiO₂- Ce O₂ Sol-Gel, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Química), 2003.
- Garfias Ayala F.J., Díaz Gutiérrez L. Gasolinas Oxigenadas La experiencia mexicana, Editorial Fondo de Cultura Económica, 185p, 2003.
- Grumes, L. A.; Leapman, R. D.; Wilker, C. N.; Hoffmann, R.; Kuns, A. B. Phys. Rev.
- Grunwaldt, J. D., Maciejewski M., Becker O. S., Fabrizioli P. y Baiker A.. Journal of Catal. 186; 458-469. 1999.
- Hadjivanov, K.; Davydov, A.; Klissurski, D. Izv. Khim. (Bulg. Akad. Nauk) 21(1988)516
- Haes, A.J., Zou S., Schatz G.C y. Duynes R.P.V, Journal Physics Chem. B, , 108: 109-116. 2004.
- Haruta M., Catal. Today 36 (1996) 153.; M. Haruta, Catal. Surveys Jpn. 1 (1997) 61.; M.
- Haruta, M., Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. Cattech.. 6(102-115) 2002.
- Haruta, M., Gold Bull., 37(1-2): 27-36. 2004.
- Haruta, M., Kobayashi T., Sano A y Yamada N., Chem. Lett., 2;405-408, 1987.
- Henderson M. A., Surf. Sci. 400, , 203. 1998.
- Hernandez Fernandez Javier, "Descomposición De Monóxido De Nitrógeno Vía Fotocatálisis Mediante Nanopartículas De Dióxido De Titanio (TiO₂)", 2004



- Hernández Pichardo Martha, Aplicación de catálisis combinatorial al estudio de materiales nanoestructurados de Mn-WO_x-ZrO₂ para la isomerización de n-alcanos, 2006.
- Huidobro PahissaAna Telas de carbón como soporte decatalizadores bimetálicos Pt-Sn. Efectopromotor de TiO₂,2003
- J. Ascencion Montoya de la Fuente, Propiedades Estructurales, Texturales y Acido-base de oxidometalicos mixtos de Al₂O₃-TiO₂, Mayo 1996.
- Juarez Hernandez Lorena, "Oxidacion catalitica de compuestos organicos volatiles a partir de Pt y Pd soportados en titania",2005
- Kamat, P.V. Journal Physics Chem. B., 106: 7729-7744. 2002.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology 3ed ed. John Wiley & Son. New York, Vol.23(1983).
- Lara García L. C. A. Fernando, Ramírez Tecla Adriana, Pérez Márquez Sergio, Informe Climatológico Ambiental del Valle de Mexico 2005, SMA, 198 pp, 2005.
- Lina María González Rodríguez, Investigador, 20, 2010/1 - Actual. 6. Estados Unidos, Journal Of Sol-Gel Science And Technology ISSN: 0928-0707, 2002.
- Linsebigler L., Lu G. y Yates J. T. Journal. Chem. Rev. 95, , 735. 1995
- Malikova N., Pastoriza-Santos I.,Schierhorn M., Langmuir 18, 3694-3697. 2002.
- Molina Luisa T. y Molina Mario J. (coordinadores), La calidad del aire en la megaciudad de Mexico: Un enfoque integral, Editorial Fondo de Cultura Económica, 463pp, 2005.
- Morales Ibarría Marcia Guadalupe, Reporte de agencia de CONACYT, 2003.
- Moran Pineda Florencia Marina, "obtencion de catalizadores de Pt/SiO₂ por le metodo Sol-Gel: efecto de pressursores ",1991



- Muñoz Cruz Roberto, Ortuño Mojica Cristina, y otros Informe del estado de la calidad del aire y tendencias 2003 para la Zona Metropolitana del Valle de México SMA,44pp, 2003.
- Ortiz Islas Emma Elisa Síntesis y estudio de nuevos materiales preparados por el proceso Sol-Gel de titania modificada con diferentes iones “.2005.
- Ovestone, J.; Yanagisama, K. Chem. Matter. 11(1999)2770.
- Park D-H., Son K-H., Lee J-H, Kim J-J. y Lee j-S., Solid State Ionics, 172, , 431. 2004.
- Peral J., Ollis D., 1997. TiO₂ photocatalytic desactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics Journal Molecular Catalytisis A: Chemical, 115, 347-354.
- Planeix, J.M., Cousel N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar P. S., Dutartre, R., Geneste, P., Bernier P., Ajayan P. M., Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis, J. Am. Chem. Soc., 116 7935-7936.
- Portela, Rodriguez Raquel “Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en UV-A”, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- Poullos, I.; Micropoulou, E.; Panou, R. ;Kostopoulou, E. Appl. Catal. B :Environ. 41(2003)345.
- Rani S.,. Roy S. C y Bhatnagar M. C., Sensor and Actuators, 2006.
- Rijkenberg M. J.A., L. J.A. Gerringa, I. Velzeboer, K. R. Timmermans, A. G.J. Buma and H. J.W. de Baar, Marine Chemistry 100, 11. 2006.
- Rodríguez-González V., Gómez R., Moscota-Santillan M., J. Amouroux, Journal of Sol-Gel Science and Technology 2007.
- Sanchez E., Lopez T. 1995. Effect of the preparation method of the band gap of titanium ann platinum-titania sol-gel materials. *Materials Letters*. 25:271-275.
- Sano T., Negishi N., Mas D.y K. Takeuchi, J. Catal. 194, , 71–79. 2000.
- Schilder, H.; Tschudin, H.; Scheneider, M. J. Catal. 1478(1994)96
- Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, 2003.
- Shaw, W.H.R. Y Bordeaux J.J., Am J.. Chem. Soc.,. 77 4729. 1955.



- Subrahmantam and Barik U. K., Appl. Phys. A: Mater. Science & Processing, 2006.
- Tanaka T., Teramura K., Arakaki K., Funabiki T, Chem. Commun, 22, 2742, 2002,
- Tsai, H., Hu E, Perno K., Chen M., Wu J.C. y Chang Y.S., Surface Science, 537: L447-L450. 2003.
- Vazquez Diaz Alma Lilia, "Control de emisiones de NO con catalizadores de Cu y Pd soportados en ZrO₂-CeO₂ ", 2002.
- Vicente Rodríguez-González, Rodolfo Zanella, Gloria del Ángel, Ricardo Gómez, MTBE visible-light photocatalytic decomposition over Au/TiO₂ and Au/TiO₂-Al₂O₃ sol-gel prepared catalysts Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 281 (2008) 93-98.
- Viveros Muñoz Oscar, Síntesis, Caracterización y actividad de nanopartículas de oro sobre dióxido de Titanio, 2006.
- Vorontsov A. V., Kurkin E. N., Savinov E. N., 1999. Study of TiO₂ desactivation during gaseous acetone photocatalytic oxidation, Journal of Catalysis, 186, 318-324.
- Wang C-C., Ying J. Y., 1999. Sol-Gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titanium nanocrystals Chemistry of materials, 11, 3113-3120.
- Wark Kenneth, Warner, Cecil F Contaminación del aire, su origen y control, Editorial Limusa, 2005.
- X. Huang, S. Z. Li, Y. Z. Huang, S. X. Wu, X. Z. Zhou, S. Z. Li, C. L. Gan, F. Boey, C. A. Mirkin, *H. Zhang*: "Synthesis of Hexagonal Close-Packed Gold Nanostructures" X. Huang, S. Z. Li, Y. Z. Huang, S. X. Wu, X. Z. Zhou, S. Z. Li, C. L. Gan, F. Boey, C. A. Mirkin, *H. Zhang*: "Synthesis of Hexagonal Close-Packed Gold Nanostructures".
- Xu H. y. Kall M, Sensors and Actuators B: Chemical, 87(2): 244-249. 2002.
- Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, Appl. Catal. B 88 (2009) 525).
- Zanella, R. y Louis C. Catalysis Today, 107-108; 768-777. 2005.



-
- Zanella, R., Delannoy L. y Louis C..Applied Catalysis A: General,. 291; 62-72. 2005.
 - Zanella, R., Giorgio S., Louis C..y Touroude R. Journal Catal., 223(2); 328-339. 2004.
 - Zanella, R., Giorgio S., Henry C.R., Shin C.H. y Louis C.. Journal of Catal, 222(31); 357-367. 2004.
 - Zanella, R., Giorgio S., Henry C.R y Louis C..Journal Phys. Chemical B, 106(31); 7634-7642. 2002.