



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA**

AZCAPOTZALCO

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ELIMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN AGUA MEDIANTE
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

PRESENTA:

Ing. Estefania Rodríguez Carrasco

ASESORA

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

CO-ASESOR

Dr. Miguel Torres Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mis agradecimientos a mis asesores de tesis, la Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz y el Dr. Miguel Torres Rodríguez, por la confianza depositada en mí, al darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo de investigación, por todos los conocimientos adquiridos de su parte a lo largo de este periodo. Por los consejos, la paciencia y todo su apoyo en general.

De igual manera, quiero agradecer profundamente a todos los miembros que forman parte del Área de Química Aplicada, docentes, ayudantes, secretaria y compañeros por la bonita convivencia que se desarrolló en todos los momentos.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, casa abierta al tiempo.

Y al CONACyT por otorgarme la beca que fue un gran apoyo para la realización de la presente investigación.

Contenido

Resumen

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I | 1 |
| Introducción | 1 |
| CAPÍTULO II | 4 |
| Generalidades | 4 |
| 2.1 Formaldehído. | 5 |
| 2.1.1 Propiedades físicas. | 5 |
| 2.1.2 Propiedades químicas | 7 |
| 2.1.3 Toxicidad | 8 |
| 2.1.4 Efectos sobre la salud | 10 |
| 2.1.4.1 Inhalación | 12 |
| 2.1.4.2 Ingestión | 13 |
| 2.1.4.3 Contacto piel/ojos | 14 |
| 2.1.5 ADME de Formaldehído | 14 |
| 2.1.5.1 Absorción | 15 |
| 2.1.5.2 Distribución | 16 |
| 2.1.5.3 Metabolismo..... | 17 |
| 2.1.5.4 Excreción | 20 |
| 2.1.6 Normatividad | 21 |
| 2.2 Comparación entre las tecnologías empleadas en la remoción de contaminantes orgánicos y los Procesos de Oxidación Avanzada (POA)..... | 23 |
| 2.3 Química y Actividad catalítica de metales de transición Ce Co Cu. | 25 |
| 2.4 Propiedades de nanopartículas metálicas..... | 29 |
| CAPÍTULO III | 32 |
| Estado del arte | 32 |
| 3.1 Oxidación Húmeda Catalítica (CWO) | 33 |
| 3.2 Oxidación Húmeda Catalítica de Formaldehído | 33 |
| CAPÍTULO IV | 37 |
| Hipótesis y Objetivos | 37 |
| CAPÍTULO V | 39 |
| Desarrollo Experimental | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1 Síntesis del catalizador trimetálico | 41 |
| 5.2 Impregnación de nanopartículas de oro | 43 |
| 5.3 Caracterización de catalizadores | 44 |
| 5.4 Reacción de eliminación de formaldehído..... | 47 |
| CAPÍTULO VI | 51 |
| Resultados y análisis de resultados | 51 |
| 6.1 Resultados de caracterización..... | 52 |
| 6.2 Resultados y análisis de la evaluación catalítica | 55 |
| 6.2.1 Resultados de la evaluación catalítica (Efecto de la presión y la temperatura). 56 | |
| 6.2.2 Resultados de la evaluación catalítica (Efecto de tiempo de reacción)..... | 58 |
| 6.2.3 Resultados de la evaluación catalítica (Efecto de concentración inicial)..... | 59 |
| 6.2.4 Resultados de los materiales antes y después de ser probados en reacción | 60 |
| 6.2.5 Resultados del precipitado generado tras la captura de CO ₂ | 63 |
| CAPÍTULO VII | 66 |
| Conclusiones | 66 |
| Conclusiones | 67 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 69 |

RESUMEN

La presente investigación contribuye al estudio de la degradación de Formaldehído (HCOH), contaminante refractario presente en efluentes acuosos, mediante la reacción de Oxidación Húmeda Catalítica (CWO), utilizando catalizadores de óxidos mixtos y nanopartículas.

Se sintetizaron dos tipos de catalizadores para el estudio de la degradación de HCOH el primero, a base de óxidos mixtos de cerio, cobre y cobalto soportados en alúmina comercial; posteriormente, se procedió a sintetizar el segundo catalizador, impregnando nanopartículas de oro en el óxido mixto, con el fin de aumentar la eficiencia en la eliminación del contaminante mediante la oxidación total del formaldehído. En este trabajo se verificó una mayor degradación del contaminante tras la incorporación de las nanopartículas de Au en el catalizador trimetálico, obteniéndose un incremento entorno a un 10% más de conversión, en comparación con los materiales sin nanopartículas.

Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), antes y después de la reacción CWO del HCOH.

Palabras clave: Contaminante refractario, Oxidación Húmeda Catalítica, óxidos mixtos, impregnación.

CAPÍTULO I

Introducción

Introducción

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que (en muchos casos) contienen compuestos orgánicos refractarios en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante, que ocasiona una pérdida de biodiversidad y contradice el desarrollo sustentable (Silva *et al.*, 2003; UNESCO 2010). Uno de los contaminantes orgánicos presentes en las descargas residuales de muchas industrias es el formaldehído, el cual es considerado un contaminante altamente tóxico, ya que resulta ser un compuesto cancerígeno para los humanos. En 1987, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU. catalogó, al formaldehído como un probable cancerígeno en seres humanos en situaciones de exposición alta o prolongada (EPA 1989), y en 2011, el Programa Nacional de Toxicología de EE.UU. clasificó al formaldehído como cancerígeno.

Las aguas residuales provenientes de industrias tales como: de disolventes; del petróleo; plásticos; plaguicidas; detergentes, etc., contienen compuestos orgánicos refractarios, y éstos suelen acabar en el agua de ríos, lagos, lagunas entre otros y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo (Barba, 2002). Estos compuestos orgánicos tienen estructuras moleculares complejas, persistentes a la degradación por microorganismos, lo que provoca un severo impacto ambiental del cuerpo de agua que los contenga, logrando terminar con toda la biota que lo habita (Urzua, 2007).

Algunos de estos compuestos son altamente tóxicos y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible, pues en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos compuestos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes (Silva *et al.*, 2003). Este es el caso del formaldehído que, en México, es descargado principalmente por la industria papelera la madera y en menor proporción la alimenticia y la de cosméticos (SINA, 2011).

El río Santiago ubicado en el estado de Jalisco, a 25 km al sureste de la capital, es un río que ha presentado severos problemas de salud pública y de

contaminación ambiental provocado por descargas industriales que en general contienen diversas sustancias tóxicas y compuestos orgánicos refractarios, entre los cuales se encontró el formaldehído, reportado por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua en el año de 2011 (IMTA, 2011) el cual encontró 1090 sustancias químicas; se observó también un incremento en las tasas de mortalidad a causa de enfermedad renal hipertensiva, insuficiencia renal crónica e insuficiencia renal no especificada. Ante este tipo de escenario es necesario la búsqueda de nuevas tecnologías eficientes, que den un tratamiento eficaz a este tipo de efluentes y contribuir en la reducción de la pérdida de biodiversidad y desarrollo sustentable de los servicios que nos brindan los diversos tipos de ecosistemas existentes, tales como, captación de CO₂, servicio de regulación como purificación de agua, provisión de alimentos, formación de suelo, entre otras (UNESCO, 2010).

En este trabajo se estudió la eliminación del formaldehído, compuesto orgánico refractario como parte del tratamiento terciario de efluentes acuosos, en un sistema por lotes, donde se realiza una reacción trifásica, utilizando catalizadores de metales de transición (Ce, Cu, Co) que se soportaron en un material cerámico de alúmina comercial, dopados con nanopartículas de oro, lo cual permitió trabajar en condiciones bajas de presión y temperatura en la reacción de oxidación húmeda catalítica (CWO, por sus siglas en inglés), beneficiando directamente en el costo del tratamiento, al reducir el consumo de energía y logrando la mineralización del formaldehído sin la generación de algún tipo de lodo contaminado y ni de otros productos secundarios en solución. Obteniendo el 100% de conversión del contaminante bajo condiciones de 2 atmósfera y 60°C en un lapso de 24 horas de tiempo de reacción. Y un 76.67% de conversión bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, cambiando el tiempo de reacción a 4 horas.

CAPÍTULO II

Generalidades

2.1 Formaldehído

El formaldehído es un compuesto orgánico con la fórmula semidesarrollada HCHO. Es el aldehído más simple, de ahí su nombre sistemático metanal aunque también es conocido con los nombres de: óxido de metileno, oximetileno, metilaldehído, oxometano, formalina (solución acuosa), aldehído fórmico, en disoluciones acuosas al 40% se le añade estabilizantes, particularmente alcohol metílico. El formaldehído se descompone en metanol y monóxido de carbono a temperaturas superiores a 150°C.

Como producto químico altamente reactivo de bajo costo, el formaldehído cuenta con numerosas aplicaciones, entre las cuales podemos encontrar la de los detergentes y agentes de limpieza industrial donde se usa como desinfectante en jabones, detergentes y agentes de limpieza por sus propiedades insecticidas, germicidas y funguicidas; en la industria de los cosméticos se usa como preservante en jabones, desodorantes, champús y en productos para la higiene oral; en la industria azucarera se usa como inhibidor de crecimiento bacteriano en los jugos de caña; en la medicina se usa para la desinfección y esterilización de equipo médico y en preparaciones de preservación de tejidos; se usa como biocida y agente auxiliar de refinado en la industria del petróleo; la industria agrícola lo usa en la preservación de granos, desinfección del suelo, protección de las raíces de plantas contra infecciones y como protección de proteína dietaria en alimentos para rumiantes; en los alimentos tiene aplicación como conservante de alimentos secos y en la preservación de pescados, aceites y grasas (EPA 1985, ATSDR 2003, OMS 1989).

2.1.1 Propiedades físicas.

El formaldehído puro a temperatura y presión ambiente es un gas incoloro, inflamable, volátil, de olor fuerte e irritante y muy soluble en agua. A temperaturas menores a -20 °C es un líquido transparente e incoloro. Es irritante para los ojos y el tracto respiratorio aun a bajas concentraciones (1ppm) causando sensación de ardor a mayores concentraciones; los vapores de soluciones de formaldehído son inflamables y explosivos (EPA 1985, ATSDR 1999, 2003).

En estado gaseoso puro el formaldehído tiende a polimerizar, y por ello no se comercializa en forma pura; su almacenamiento y transporte se realiza en forma de soluciones en agua y metanol. Las formas comerciales de estas soluciones, conocidas como formalinas, corresponden entre 30% y 40% de formaldehído, y 15% de metanol como agente estabilizante.

Tabla 1. Composición de formaldehído comercial en solución acuosa.

| Componente | Contenido | Peligroso |
|--------------|-----------|-----------|
| Agua | 48 - 53% | No |
| Formaldehído | 37% | Sí |
| Metanol | 10 – 15% | Sí |

Otra presentación comercial del formaldehído corresponde a su forma sólida en dos tipos de productos, el trioxano (CH₂O)₃ y el para-formaldehído que es la forma polimerizada del formaldehído de entre 8 y 100 unidades.

Tabla 2. Propiedades físicas del formaldehído (INERIS 2003, OMS 2002, Elvers *et al.*, 1989)

| Propiedad | Valor |
|---|--|
| Peso Molecular (g/mol) | 30,03 |
| Punto de Ebullición (°C) (760 mmHg) | -19,5; sustancia pura |
| Punto de Fusión (°C) | -92; sustancia pura -15; formalina, 37% formaldehído, 15% metanol |
| Presión de Vapor (mmHg) 10; | -88 °C sustancia pura 3883; 25°C sustancia pura |
| Gravedad Específica (Agua = 1) | 1,067; formalina, 37% formaldehído, 15% metanol 0,815; sustancia pura -20 °C/4 °C |
| Densidad del Vapor (Aire = 1) | 1,075; sustancia pura -20 °C 1,03; formalina, 37% formaldehído, 15% metanol |
| Solubilidad en Agua | 55%; 20 °C |
| Kow | 0,65 |
| Koc | 11,75 |
| Constante de la Ley de Henry (Pa*m ₃ /mol) | 2, 65X10 ⁻² |
| Límites de Inflamabilidad (% vol) | 7%-73%; 25 °C |
| Temperatura de Auto Ignición (°C) | 430; formalina, 37% formaldehído, 15% metanol |
| Punto de Inflamación (°C) | 50; formalina, 37% formaldehído, 15% metanol 85; formalina, 37% formaldehído, sin metanol |

2.1.2 Propiedades químicas

El formaldehído es una sustancia muy reactiva, pudiendo aun reaccionar consigo misma a través de un proceso de autopolimerización para generar paraformaldehído. A temperaturas mayores de 150°C se descompone en dióxido de carbono y metanol. Este proceso de degradación también se lleva a cabo en presencia de luz solar, donde sufre oxidación hasta dióxido de carbono. Es muy inflamable y forma mezclas explosivas en el aire en el intervalo de 7% a 73% en volumen a 25 °C. Reacciona con rapidez al entrar en contacto con agentes oxidantes fuertes, álcalis, ácidos, fenoles y urea (OMS1989, 2002).

El formaldehído es soluble en agua, alcoholes y otros solventes polares. En soluciones acuosas el formaldehído se hidroliza y polimeriza y puede existir como metilenglicol, polioximetileno y otros compuestos. Las soluciones de formaldehído en concentraciones mayores del 30% se enturbian debido a la precipitación de los polímeros del formaldehído, esto se evita adicionando estabilizantes como metanol a la solución o manteniéndola a temperatura mayor de 100°C (OMS, 2002).

Es un producto químico industrial importante que tiene 4 aplicaciones básicas: 1) como intermediario en la producción de resinas de tipo urea-formaldehído (Stayner *et al.*, 1993); 2) como intermediario en la producción de productos químicos industriales; 3) como bactericida o fungicida; 4) como componente en la formulación de artículos de tipo cosméticos, champús y productos farmacéuticos. Se utiliza desde hace tiempo como fijador y preservador tisular. Se aprecian seis tipos de reacciones principales en las que interviene el formaldehído: descomposición, polimerización, de reducción y oxidación, de adición, condensación y de formación de resinas (Elvers *et al.*, 1989).

Descomposición. Ocurre a temperaturas por encima de 150°C y da lugar a dióxido de carbono y metanol. Arriba de los 350°C la descomposición ocurre hacia monóxido de carbono e hidrógeno. Por esta vía y en presencia de catalizadores metálicos (aluminio, platino, cobre, cromo) se puede obtener metanol, formato de metilo, ácido fórmico y metano.

Polimerización. La polimerización del formaldehído ocurre a temperaturas que normalmente se encuentran por debajo de 100°C; este proceso ocurre tanto en forma gaseosa pura como en sus soluciones. La polimerización se cataliza con sustancias polares como ácidos, álcalis o agua. Los productos de la polimerización corresponden a paraformaldehído en fase gaseosa y polioximetilenos en solución con agua.

Reducción y Oxidación. El formaldehído se puede reducir a metanol con hidrógeno en presencia de un catalizador de níquel. Se oxida con ácido nítrico, permanganato de potasio, dicromato de potasio u oxígeno hasta ácido fórmico o dióxido de carbono y agua. En presencia de metilatos de aluminio o magnesio el paraformaldehído reacciona para formar formato de metilo.

Adición. Con ácido hidrocianico forma glicolonitrilo. Con acetileno genera 2-butino-1,4-Diol. Las bases fuertes convierten al formaldehído en una mezcla de hexosas por condensación aldólica múltiple.

Condensación. Interviene en reacciones de condensación junto con grupos amino. Con aminas e hidrógeno se producen metil-aminas. Con amoniaco produce hexametilentetramina, con cloruro de amonio forma mono, di y trimetilamina y ácido fórmico dependiendo las condiciones de reacción. Reacciona con muchas sustancias generando grupos metilol (-CH₂OH) como en el caso de metilolfenol, mono, di y trimetilolurea, etc. Las sustancias aromáticas se combinan con el formaldehído y producen difenilmetanos. Por esta vía se obtienen las hidracinas, hidrazonas y semicarbazonas.

Formación de resinas. La reacción de condensación de formaldehído con urea, melamina, uretanos, amidas, amidas aromáticas sulfonadas y fenoles produce una gran cantidad de resinas de uso en diferentes áreas.

2.1.3 Toxicidad

La Internacional Agency for Research on Cáncer (IARC, 2004) y la Environmental Protection Agency, clasifican al formaldehído como una sustancia probablemente cancerígena en virtud de los ensayos de laboratorio realizados en

animales. Por lo cual se clasifico dentro del grupo 2A de la IARC (carcinógenos con sospecha de serlo en el humano). Aunque por otro lado en 2011, el Programa Nacional de Toxicología, integrado por diferentes dependencias del Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., designó al formaldehído como carcinógeno humano conocido en su 12º Informe sobre Carcinógenos (IARC, 2004). Y un año después, la IARC clasifico al formaldehido dentro del grupo 1 como carcinógeno para los seres humanos.

El formaldehído debe considerarse como un producto especialmente peligroso, debido a su acción irritante (la irritación ocular en el hombre se presenta a concentraciones entre 0.1 y 1 ppm) y alérgeno (el formol es responsable además de sensibilizaciones cutáneas). La American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH, 1996) ha fijado un TLV-C (valor techo no sobrepasable en ningún instante) de 0.3 ppm (0.37 mg/m³) y lo incluye en el grupo A2.

En 2011, el Programa Nacional de Toxicología (National Toxicology Program), integrado por diferentes dependencias del Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., designó al formaldehído como carcinógeno humano conocido en su 12º Informe sobre Carcinógenos (IARC, 2004).

Es una sustancia considerada tóxica, por lo que la exposición debe reducirse al máximo; tiene asignadas las frases R: 23/24/25-34-40-43 y S: 26-36/37-45-51 (INSHT, 1999).

R 23/24/25: Tóxico por inhalación, en contacto con la piel y por ingestión.

R 34: Provoca quemaduras.

R 40: Posibilidad de efectos irreversibles.

R 43: Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel.

S 1/2: Consérvese bajo llave y manténgase fuera del alcance de los niños.

S 26: En caso de contacto con los ojos, lávense inmediatamente y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

S 36/37: Úsese indumentaria protectora adecuada y úsense guantes adecuados.

S 45: En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrole la etiqueta).

S 51: Úsese únicamente en lugares bien ventilados

2.1.4 Efectos sobre la salud

El uso de esta sustancia ha traído consigo una variedad de manifestaciones clínicas que afectan la calidad de vida de las personas (OSHA, 2001; Wood *et al.*, 1995), pero estas, por falta de conocimiento sobre los efectos del formaldehído no lo asocian como posible causa a ciertos síntomas ni toman las medidas preventivas adecuadas. Debido a su alta utilidad se extiende a aspectos académicos en laboratorios de patología y anfiteatros. Se ha encontrado en artículos (Sarmiento *et al.*, 2014) efectos adversos en estudiantes de medicina debido a la exposición que se tiene con el contaminante y han mostrado que entre el 28% y 92% presentan diversos síntomas, con mayor frecuencia, respiratorios, dermatológicos y neurológicos, además de su efecto irritativo a bajas concentraciones en ojos, nariz y garganta (Méndez, 1998; Parra y Díaz 1999).

Se considera que la exposición al formaldehído es un problema de salud pública pues la sintomatología secundaria a ella durante las prácticas puede afectar el desempeño académico del estudiante expuesto a este compuesto, además de tener otras consecuencias a corto y largo plazo; por ello es importante evidenciar estos efectos para sensibilizar a la población sobre el posible riesgo de dicha exposición (Parra y Díaz 1999; Skisak, 1983; Ohmichi *et al.*, 2007).

Se ha visto que el formaldehído en concentraciones altas puede llegar a desencadenar crisis de broncoespasmo por un mecanismo irritativo en pacientes con hiperreactividad bronquial, y se ha implicado la exposición prolongada a concentraciones bajas en el desarrollo de asma ocupacional (Song *et al.*, 2001). En Colombia se informaron dos pacientes con asma por formaldehído que presentaron súbitamente dificultad respiratoria grave, mareo y síncope, asociados a sensación de ardor en ojos, nariz y garganta (Orduz y Guerrero 2001). Además, en informes de enfermedades ocupacionales por exposición al formaldehído se lo consideró una

causa común de hiposmia/anosmia relacionadas con un fenómeno inflamatorio que altera la mucosa respiratoria produciendo rinitis, alergias o bloqueos mecánicos por hipertrofia de los cornetes (Urrea, 2011). Otro caso por enfermedad ocupacional a causa de formaldehído se dio en un trabajador de 47 años de edad, técnico de disección de la Cátedra de Anatomía Humana de la Universidad de Los Andes en Mérida, Venezuela. En él se presenta una intoxicación crónica a causa de una exposición laboral por un periodo de 18 años. Como consecuencias de este periodo prolongado de exposición se presenta una atrofia cerebral cortical global, una reacción epiléptica parcial, signos de demencia senil, rinosinusopatía crónica, entre otras patologías que han evolucionado a un alto grado de compromiso órgano-funcional progresivo e irreversible (Russo, 1998).

La exposición ocurre principalmente por medio de la inhalación del formaldehído como gas o vapor o por absorción de líquidos que contengan formaldehído a través de la piel.

Una vez dentro del cuerpo, el formaldehído es degradado rápidamente. Casi todos los tejidos del cuerpo tienen la capacidad para degradar formaldehído. Generalmente es convertido a una sustancia no tóxica llamada formato, que se excreta en la orina. El formaldehído también puede ser convertido a dióxido de carbono, el cual se elimina en el aliento. También puede ser degradado para que el cuerpo lo use para fabricar moléculas más grandes que necesitan los tejidos, o puede ligarse al ácido desoxirribonucleico (ADN) o a proteínas en el cuerpo. El formaldehído no se almacena en la grasa (ATSDR, 1999).

El formaldehído produce irritación de los tejidos cuando entra en contacto directo con éstos. La variabilidad en la concentración de aparición de los efectos depende de cada exposición específica debido a que cada persona posee sus propios niveles de detección. Los síntomas más comunes son irritación de los ojos, la nariz, la garganta y lagrimeo, lo que ocurre con concentraciones en el aire de aproximadamente 0.4-3 ppm. El NIOSH indica que una concentración de formaldehído de 20 ppm constituye peligro inmediato para la salud y la vida (ATSDR, 1999, 2003; OMS, 1989; OTI, 2000).

Los efectos de la ingestión de grandes cantidades de formaldehído producen dolor intenso en el abdomen, vómito, estado de coma y, dependiendo de la dosis ingerida, se puede producir la muerte de la persona expuesta. Si la sustancia que se ingiere es formalina (solución acuosa de formaldehído) con metanol como agente de estabilización, se pueden presentar efectos nocivos debidos al metanol; estos incluyen visión borrosa o su posible pérdida en forma permanente (Ennio *et al.*, 2014). El contacto de la piel con formaldehído en altas concentraciones, ya sea en el aire o en soluciones, genera principalmente irritación local.

2.1.4.1 Inhalación

La exposición aguda al formaldehído se da en niveles entre 50 y 100 ppm donde se detecta principalmente por su olor; los efectos en las vías respiratorias son muy serios y por lo general se presentan en forma de quemaduras e irritación muy fuerte de nariz, tráquea, esófago, bronquios y pulmones. En concentraciones de entre 10 y 20 ppm se presenta dificultad en la respiración debida a la inflamación de vías respiratorias, tos, y quemaduras severas de nariz y garganta. A 10 ppm el formaldehído provoca lagrimeo profuso, pero se puede soportar por algunos minutos. A 4 o 5 ppm se genera irritación leve de las mucosas nasales y bucales. En 1 ppm solo se siente su olor, aunque personas muy sensibles a esta sustancia pueden desarrollar irritaciones leves. Las exposiciones de alguna consideración provocan en las víctimas dolor de cabeza, rinitis, bronquitis, edema pulmonar o neumonía como efectos comunes. Los efectos de exposición a formaldehído pueden ser retardados y presentarse luego de periodos de entre 3 y 6 horas (EPA, 1985; ATSDR, 1999; ATSDR, 2003).

Los niños se ven más afectados que los adultos expuestos a niveles similares de formaldehído debido a su mayor relación de área pulmonar con respecto al área corporal y a su mayor frecuencia respiratoria (ATSDR, 2003).

El CL₅₀ (Concentración Lineal Media) del formaldehído en roedores se encuentra entre 414 ppm (ratones por 4 horas) y 820 ppm (ratas por 30 minutos). Los efectos de exposición en animales son similares a los descritos en humanos en el párrafo anterior. Ratones expuestos a vapores de formaldehído de 40 ppm, 6 horas

al día por 5 días a la semana por un periodo de 13 semanas presentaron mortalidad en un 80% de los casos mientras que en iguales condiciones a 20 ppm no se presentó ninguna víctima fatal (ATSDR, 1999; OMS, 2002).

- La Dosis Letal para el 50% de la población (DL₅₀) oral, ratas: 100 mg/Kg.
- La CL₅₀ (inhalación): 1000 mg/m³/30 minutos.

2.1.4.2 Ingestión

La ingestión de formaldehído por seres humanos tiene lugar por el consumo de alimentos que incluyen esta sustancia dentro de su formulación como agente conservante; no obstante, las dosis son lo suficientemente pequeñas como para no tener efectos en la salud. En forma aguda, la ingestión se puede presentar en intentos de suicidio o en incidentes accidentales con soluciones de formaldehído destinadas para la limpieza o desinfección (ASTDR, 1999).

Las soluciones de formaldehído provocan lesiones corrosivas severas en la boca, el esófago y el estómago. Por acción de la ingestión se pueden presentar efectos como náuseas, vómito, diarrea, dolor abdominal, inflamación estomacal, ulceraciones, perforaciones de la faringe, epiglotis, esófago y estómago, depresión del sistema nervioso central que puede conllevar a un estado de coma. La hipotensión y el estado de shock pueden causar de forma secundaria lesiones gastrointestinales y acidosis severa (Álvarez y Sánchez 2012). Estos efectos en casos graves pueden causar hemorragias internas, necrosis masiva de los tejidos y finalmente la muerte del individuo al cabo de un periodo comprendido entre 5 y 24 horas después de la ingestión. Los problemas más graves causados por ingestión de formalina se pueden evitar si la víctima recibe a tiempo procedimientos de primeros auxilios y de atención médica de emergencia (ATSDR 1999, 2003).

La DL₅₀ formaldehído (como formalina) para seres humanos se encuentra entre 500 y 5000 mg/kg, que representa una cantidad total de entre 35 y 350 g para una persona de 70 kg de peso. En ratas y conejillos de indias las DL₅₀ son similares que,

en caso de humanos, siendo éstas de 800 y 260 mg/kg de peso para cada especie respectivamente (EPA, 1985; ATSDR, 2003; OMS, 2002).

2.1.4.3 Contacto piel/ojos

Como se menciona en el punto 2.1.4, el formaldehído se absorbe más fácilmente por vía respiratoria, mientras que la absorción por vía cutánea es muy poco eficaz (Ennio *et al.*, 2016). Por parte con el contacto ocular puede producir irritación y lagrimeo desde concentraciones tan bajas como 0.4% para algunas personas. Dependiendo de la concentración, las soluciones de formaldehído pueden causar incomodidad temporal e irritación hasta efectos más severos, incluyendo opacidad y ulceraciones en la córnea, muerte de las células en la superficie del ojo, perforaciones de los lentes oculares y pérdida permanente de la visión; estos efectos son retardados en algunos casos y se pueden presentar en el lapso de hasta 12 horas. Los efectos de soluciones diluidas en cortos tiempos de exposición desaparecen al cabo de unos minutos y un adecuado y rápido tratamiento de primeros auxilios. Los efectos que se presentan en la piel son proporcionales a las concentraciones de exposición y a los tiempos de exposición. En los casos más agudos se presentan quemaduras y ulceraciones graves (ATSDR 1999, 2003).

Los niños son más vulnerables a agentes tóxicos que afectan la piel que los adultos a causa de su mayor relación de área corporal en referencia con su peso (ATSDR, 2003).

2.1.5 ADME de formaldehído

Las rutas de exposición al formaldehído son principalmente por inhalación, ingestión y contacto cutáneo. El formaldehído es absorbido rápidamente a través de la nariz y por la parte superior de las vías respiratorias. Igualmente, el formaldehído se absorbe rápidamente cuando se ingiere. En cambio, solamente cantidades muy pequeñas se absorben a través de la piel (ASTDR, 1999). Una vez en la sangre, el formaldehído se metaboliza con rapidez a ácido fórmico y formiato, y finalmente es excretado en forma de dióxido de carbono y agua (Collins *et al.*, 2001).

Idrovo y col. (2017), Piva(a) y col. (2016), Sancini y col. (2014), Piva(b) y col. (2016), Chiarella y col. (2016) en estudios in vitro indicaron que el formaldehído puede inducir efectos genotóxicos en células proliferativas, así como estudios in vivo han encontrado cambios en las células epiteliales y en los valores de linfocitos de sangre periférica, la media de la distribución de los valores de glóbulos blancos, monocitos y eosinófilos fueron significativamente mayores en sujetos expuestos. Además, estudios en humanos han demostrado que se presenta un aumento en el entrecruzamiento de proteínas de ADN en trabajadores expuestos a formaldehído, hallazgos observados también en los estudios en ratas de laboratorio y monos.

El formaldehído en el ambiente se origina tanto de fuentes naturales como de actividades humanas, pero la fuente principal es la combustión de materiales. Si usted vive en un área despoblada, puede estar expuesto a aproximadamente 0.2 partes por billón (ppb) de formaldehído en la atmósfera. En áreas suburbanas, puede estar expuesto a aproximadamente 2-6 ppb. Si usted vive en un área densamente poblada o cerca de ciertas industrias, puede estar expuesto a 10-20 ppb. Usted también puede estar expuesto a niveles altos de formaldehído durante períodos de tránsito intenso en áreas densamente pobladas ya que el formaldehído se produce en el escape de vehículos motorizados. Generalmente se encuentra más formaldehído en el aire dentro de viviendas que al aire libre. La pintura de látex y el barniz para las uñas liberan una gran cantidad de formaldehído al aire. La madera contrachapada y otros tipos de maderas laminadas, como también los muebles y armarios que se fabrican con éstas, los productos de fibra de vidrio, las alfombras nuevas, láminas decorativas, y algunas telas que no se arrugan emiten cantidades moderadas de formaldehído (ASTDR, 1999).

2.1.5.1 Absorción

Estudia el paso de los tóxicos a través de las membranas biológicas hasta llegar a la circulación general para su distribución. Las superficies del organismo están cubiertas por células epiteliales y éstas por membranas formadas por una doble capa de fosfolípidos y proteínas que les confieren sus propiedades químicas. El paso de los xenobióticos a su vez depende de sus propiedades fisicoquímicas y de la facilidad

que tengan para combinarse con los componentes moleculares de las membranas, particularmente con la fracción lipídica. Algunos factores que influyen en la absorción son: Vía de administración, alimentos o fluidos, formulación de la dosificación, superficie de absorción, irrigación, acidez del estómago, motilidad gastrointestinal (Guerrero, 2010). La mayor cantidad de absorciones de contaminantes tóxicos del aire ocurre en los pulmones.

El formaldehído es absorbido rápidamente a través de la nariz y de la parte superior de las vías respiratorias. El formaldehído también se absorbe rápidamente cuando se ingiere. En cambio, solamente cantidades muy pequeñas se absorben a través de la piel (ASTDR, 1999).

El formaldehído es genotóxico en modelos in vitro, en animales y en humanos. Se han observado un número aumentado de entrecruzamientos proteínas-ADN en linfocitos de sangre periférica de trabajadores expuestos, en las vías aéreas superiores de monos y en la mucosa nasal de ratas (PATOL, 2005). La proliferación celular aumenta significativamente con concentraciones de formaldehído superiores a seis partes por millón en ratas, amplificando los efectos genotóxico.

2.1.5.2 Distribución

Una vez que una sustancia es absorbida dentro del torrente sanguíneo, puede alcanzar virtualmente cualquier parte del cuerpo como órganos o tejidos en donde van a almacenarse transitoriamente o permanentemente (órganos "blanco") o en aquéllos donde van ejercer sus efectos adversos (órganos "críticos"). Unas cuantas lo hacen por simple disolución en el componente acuoso de la sangre, pero la mayoría se une en forma reversible a las proteínas plasmáticas en particular la albúmina, ya que ésta posee un número considerable de sitios de unión y una gran cantidad de sustancias pueden fijarse a ella (Guerrero, 2011).

El formaldehído atraviesa la placenta y entra en los tejidos fetales, sobre todo a nivel de tejido nervioso y hepático (Thrasher, 2001). Asimismo, el formaldehído reacciona químicamente con los compuestos orgánicos como el ácido desoxirribonucleico, nucleósidos, nucleótidos, proteínas y aminoácidos mediante reacciones de adición y

condensación, formando aductos de proteínas y ácidos desoxirribonucleicos cruzados.

2.1.5.3 Metabolismo

La etapa limitante en la conversión de formaldehído a CO_2 es la oxidación del ácido fórmico a CO_2 que es el mayor producto del metabolismo del formaldehído. La conversión metabólica del formaldehído a ácido fórmico es catalizada en eucariotas principalmente por formaldehído deshidrogenasa dependiente del glutatión (FALDH). También se han descrito otras vías secundarias del tetrahidrofolato, la vía de la catalasa, o mediante el aldehído deshidrogenasa como se observa en la figura.

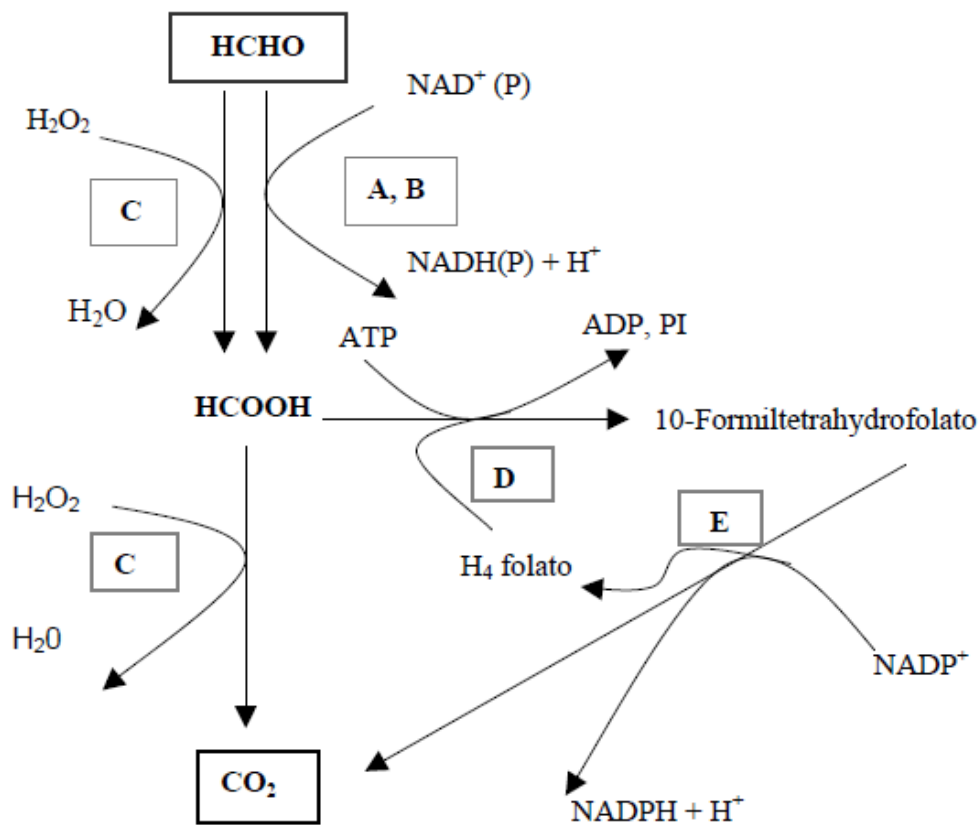
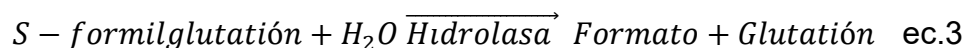
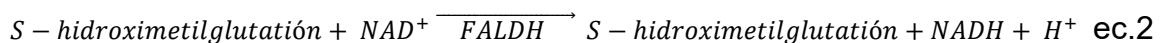
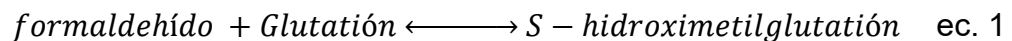


Figura 1. Diferentes vías de transformación fisiológica del formaldehído. **A**, formaldehído deshidrogenasa dependiente del glutatión, **B** aldehído deshidrogenasa, **C** la catalasa, **D** 10-formiltetrahydrofolato sintasa, **E** 10-formiltetrahydrofolato deshidrogenasa. (Waydhas *et al.*, 1978)

2.1.5.3.1 Metabolismo del formaldehído por la deshidrogenasa de formaldehído dependiente del glutatión

La conversión de formaldehído a ácido fórmico es catalizada principalmente por la acción de la formaldehído deshidrogenasa dependiente del glutatión (FALDH) y la S-formilglutacion hidrolasa. La reacción espontánea del formaldehído con glutatión (GSH) da lugar al hemiacetal S-hidroxi metilglutacion, que en presencia de NAD⁺ es oxidado por la FALDH a S-formilglutacion. El S-formilglutacion es hidrolizado por la S-formilglutacion hidrolasa a formato y glutatión (Achkor, 2003). El S-formilglutacion es hidrolizado por la S-formilglutacion hidrolasa a formato y glutatión ecuación 3. Dado el alto contenido en GSH de las células animales, vegetales y de los microorganismos, cabe esperar que la mayoría del formaldehído (50-80%) que se genera en la célula este unido reversiblemente a GSH para formar S-hidroxi metilglutacion.



2.1.5.3.2 Metabolismo del formaldehído vía tetrahidrofolato

En esta vía, hay conversión de formaldehído a CO₂ a partir de la reacción acoplada a la 10-formiltetrahidrofolato sintasa y la 10-formiltetrahidrofolato deshidrogenasa en el citosol. Mediante la 10-formiltetrahidrofolato sintasa el formato se compleja con tetrahidrofolato para dar lugar a 10-formiltetrahidrofolato, pasando a formar parte del conjunto de compuestos C1, o puede ser oxidado por la 10-formiltetrahidrofolato deshidrogenasa a CO₂ ver figura 1 vías D y E.

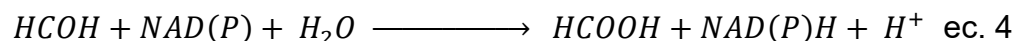
En términos cuantitativos, sin embargo, la vía dependiente de tetrahidrofolato solo tiene un significado mínimo en el metabolismo del formaldehído. En el metabolismo del formiato, por lo contrario, dicha vía es cuantitativamente importante. En la célula la mayoría del formaldehído se estima que está en forma de derivado del glutatión, y solo un 1-3% está unido al tetrahidrofolato en forma de 5,10-metilen-tetrahidrofolato (Heck y Casanova-Schmitz 1984), a pesar de la importancia de este compuesto en varias vías biocinéticas.

2.1.5.3.3 Metabolismo del formaldehído por la catalasa

Otra vía secundaria para la oxidación del formiato es mediante la acción peroxidativa de la catalasa, localizada en los peroxisomas. Sin embargo, la reacción de la catalasa es dependiente de la velocidad de generación de H₂O₂. Figura 1 vía c (Waydhas *et al.*, 1978). En algunos microorganismos, principalmente en levaduras metilotróficas, se han descrito la oxidación del formiato mediante un formiato deshidrogenasa (Sakai *et al.*, 1995).

2.1.5.3.4 Metabolismo del formaldehído por la deshidrogenasa aldehído mitocondrial

Otra vía secundaria de metabolismo de formaldehído es mediante el aldehído deshidrogenasa mitocondrial. La aldehído deshidrogenasa posee una amplia especificidad de sustrato. Entre otros sustratos, es capaz de metabolizar el formaldehído a ácido fórmico según la reacción:



En hepatositos aislados de rata, se ha descrito que la presencia de inhibidores del aldehído deshidrogenasa, como la cianamida y el crotonaldehído, reduce la oxidación de formaldehído a CO₂ en un 30-40% aproximadamente (Dicker y Cederbaun 1986). Estos estudios han sido realizados a altas concentraciones de formaldehído (0.2-1 mM), a las que el aldehído deshidrogenasa podría jugar un papel importante en su oxidación. Sin embargo, a concentraciones fisiológicas, no parece

que el aldehído deshidrogenasa pueda contribuir de manera importante en la oxidación del formaldehído a formato.

2.1.5.4 Excreción

Las cantidades reducidas de sustancias se pueden eliminar mediante las secreciones de sudor, lágrimas, saliva y leche; sin embargo, así como la piel es una vía insignificante de absorción, las mencionadas secreciones constituyen vías menores para la excreción de sustancias tóxicas. Una vía algo más significativa son los pulmones, que constituyen la vía principal de eliminación para las sustancias que se encuentran en forma gaseosa a la temperatura del cuerpo.

El hígado se encuentra en primera línea en la eliminación de las sustancias tóxicas porque procesa toda la sangre que proviene directamente del intestino delgado. Los tóxicos se pueden secretar en la bilis dentro del intestino delgado para eliminarse en las heces. Esta es la vía primaria de excreción para muchos metales traza como el cadmio, el mercurio y el plomo, y para ciertas moléculas grandes, como los plaguicidas. Los riñones son los órganos principales en la remoción de las sustancias tóxicas del torrente sanguíneo que tiene como característica ser poco liposolubles (Guerrero, 2011). El proceso comprende la filtración, la secreción tubular: por transporte activo forzado que se produce cuando tiene carga eléctrica, la difusión y la secreción activa, al igual que con el procesamiento de los productos finales del metabolismo.

Una vez dentro del cuerpo, el formaldehído es degradado rápidamente. Casi todos los tejidos del cuerpo tienen la capacidad para degradar formaldehído. Generalmente es convertido a una sustancia no tóxica llamada formato, que se excreta en la orina. El formaldehído también puede ser convertido a dióxido de carbono, el cual se elimina en el aliento. El formaldehído no se almacena en grasa (ASTDR, 1999).

2.1.6 Normatividad

Existen normas oficiales en México, para regular las descargas de aguas residuales de la industria, y también en otros sectores, para así lograr protección consciente del medio ambiente en que vivimos, y aun así no es suficiente, ya que en México están algunos de los ríos más contaminados (Lerma, Pánuco, Coatzacoalcos). Algunas de estas normas se muestran en la tabla 3 Normas Oficiales son (Gil, 2009):

Tabla 3. Normas Oficiales Mexicanas para la regulación de descarga de aguas residuales de industrias ocupantes de formaldehído.

| Norma | Descripción |
|------------------------|---|
| PROY NOM-250-SSA1-2014 | Agua para uso y consumo humano, establece los Límites máximos permisibles de la calidad del agua y requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados, su control y vigilancia. Con un límite máximo permisible de formaldehído como subproducto de desinfección de 0.9 ppm |
| NOM-004-ECOL-1993 | Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de "fabricación de fertilizantes" excepto la que produzca ácido fosfórico como producto intermedio. |
| NOM-005-ECOL-1993 | Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de "fabricación de productos plásticos y polímeros sintéticos". |
| NOM-015-ECOL-1993 | Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la "industria de la celulosa y el papel". |
| NOM-030-ECOL-1993 | Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la "industria de jabones y detergentes". |

La tabla 4 muestra valores establecidos por diferentes normatividades internacionales para la exposición del formaldehído.

Tabla 4. Límites máximos permisibles establecidos por entidades internacionales en la exposición de formaldehído.

| Norma | Descripción |
|-----------|--|
| N.I.O.S.H | Ha establecido un valor Immediately Dangerous to Life or Health Concentration (I.D.L.H) de 20 ppm; esto expresa la concentración ambiental de formaldehído con la cual una persona corre riesgo inminente de daño a su salud o muerte. |
| NIOSH | Establece un límite de exposición recomendada (REL) de 0.016 ppm como promedio durante una jornada de 10 horas y de 0.1 ppm, que nunca debe excederse durante ningún período de trabajo de 15 minutos. |
| OSHA | Establece un límite de exposición permisible (PEL) de 0.75 ppm como promedio durante una jornada de 8 horas y de 2 ppm, que nunca debe excederse durante ningún período de trabajo de 15 minutos. |
| ACGIH | Establece umbral límite de valor (TLV) Treshold Limit Value de 0.3 ppm, que nunca debe excederse en ningún momento. Esto indica la concentración máxima permitida a nivel ambiental bajo la cual una persona puede estar expuesta toda su vida laboral sin sufrir daños en la salud. |

La OSHA exige al empleador que les dé al empleado y al médico un ejemplar de la norma de la OSHA del formaldehído (29 CFR sección 1910 norma de la 1048).

El preámbulo a la regla final indica que los patronos deben seleccionar respiradores de entre aquellos certificados como aceptables para protección contra formaldehído por el Instituto Nacional para Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) (ver 52 FR 46266).

2.2 Comparación entre las tecnologías empleadas en la remoción de contaminantes orgánicos y los procesos de oxidación avanzada

En la actualidad diversas industrias presentan elevado potencial contaminante debido a que sus procesos productivos generan grandes volúmenes de efluentes con compuestos orgánicos de naturaleza refractaria. Estos efluentes son problemáticos, principalmente, por la presencia de compuestos recalcitrantes que son perjudiciales en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) que solo utilizan sistemas biológicos. Los procesos biológicos, generalmente, no remueven compuestos refractarios. Inclusive, en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes.

Los Procesos Oxidativos Avanzados (POA) representan una alternativa tecnológica con un gran potencial para el tratamiento de efluentes de naturaleza recalcitrante (Rodríguez *et al.*, 2008). Son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Mery, 2016). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores 1987, quienes definieron los POA como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias oxidativas, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) quienes clasificaron la incineración y la oxidación húmeda avanzada como los mejores POA para la degradación de materia orgánica. Algunos POA, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domebech *et al.*, 2012).

La figura 2 muestra una clasificación de los POA para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua según el contenido de carbono y caudal. Se consideran la mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua y las industrias que típicamente lo producen. La lista incluye, entre otros, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

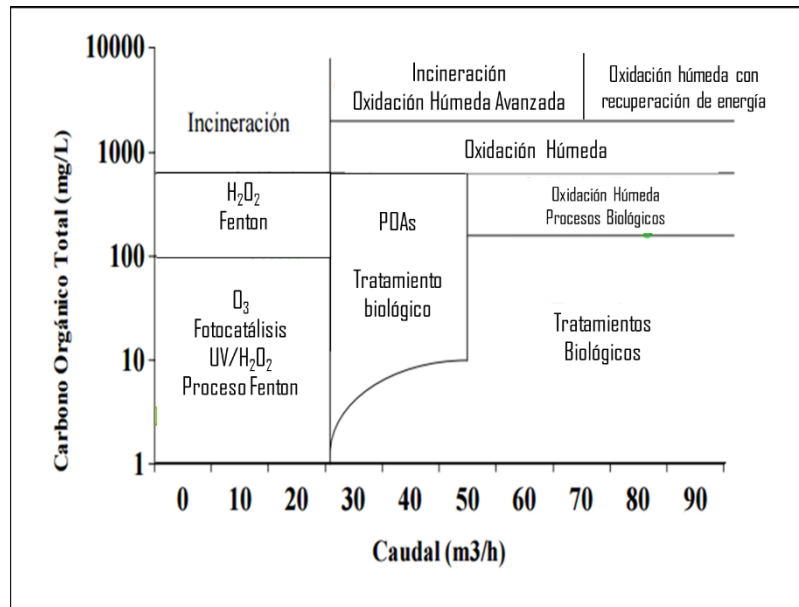


Figura 2. Tratamientos de POA recomendados según el contenido de carbono y caudal a tratar (adaptada de Justo, 2015)

Existen diversos métodos de remoción para los contaminantes orgánicos, algunos de ellos muy estudiados y otros en vías de investigación y desarrollo. Entre los más convencionales podemos encontrar los de tipo fisicoquímico como: adsorción, intercambio iónico, coagulación y procesos con membranas (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, osmosis inversa), entre otros. La elección del método deberá considerar, las características del agua a tratar, la eficiencia, simplicidad y costos del tratamiento por nombrar algunos. (Silva *et al.*, 2003).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo (OH•). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable (Lergrini *et al.*, 1993). Incluso, los radicales OH• pueden modificar la estructura química de compuestos orgánicos refractarios convirtiéndolos en compuestos más simples, de menor masa molecular, menos tóxicos a los microorganismos y, consecuentemente, más biodegradables (Gogate *et al.*, 2004)

Los procesos convencionales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas residuales, especialmente los de tipo biológico, son ineficientes en la remoción de los contaminantes orgánicos recalcitrantes y consiguen bajas reducciones de demanda química de oxígeno (DQO) y/o carbono orgánico disuelto (COD) (C.B. y Han, 2005).

Por otro lado, el tratamiento de estos compuestos con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) presenta una baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas y por esta razón, se recomienda combinar el H_2O_2 con otros oxidantes (tratamiento híbrido con O_3 y/o irradiación UV), de esta forma favorecer el aumento en la eficiencia de degradación de los compuestos. (Benítez *et al.*, 2002) sin embargo, esta recomendación representa la mayor desventaja del proceso debido a los altos costos del O_3 . La desventaja principal de la incineración es que requiere consumos altos de energía que en comparación con los POA y en específico los de oxidación húmeda catalítica pueden disminuir este factor al trabajar en condiciones suaves de presión y temperatura.

Por este motivo, se hace necesaria la evaluación y optimización de tratamientos más eficaces, entre los que se encuentran los procesos de oxidación avanzada y de filtración por membranas (Rubio Clemente *et al.*, 2013)

Los procesos de oxidación avanzada están considerados como la mejor técnica disponible para la depuración de compuestos refractarios, tóxicos, y contaminantes solubles no biodegradables, se aplican generalmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia (Rodríguez *et al.*, 2008).

2.3 Química y Actividad catalítica de metales de transición Ce, Co, Cu

Hoy en día, la búsqueda de nuevos catalizadores para la degradación (oxidación) de contaminantes orgánicos en medio acuoso impone la necesidad de explorar la actividad catalítica de nuevas especies, capaces de mejorar los niveles de oxidación y alcanzar los requerimientos ambientales impuestos por la legislación mundial. La actividad catalítica de muchos metales de transición se debe a su capacidad para ganar o perder electrones y adoptar uno de varios estados de oxidación. Muchos de

estos metales pueden ser buenos catalizadores, lo que significa que, bajo las condiciones adecuadas, pueden ayudar a acelerar la reacción química o hacerla más completa. Los átomos de los elementos metálicos tienen una clara tendencia a perder electrones para convertirse en iones con carga positiva (cationes), esto es así porque en general poseen un radio atómico elevado en relación a la carga de sus núcleos, lo que posibilita que sus electrones de valencia se desprendan con mucha facilidad. Al ser los electrones de valencia los que se encuentran a mayor distancia del núcleo, son los que menos atracción electrostática experimenta y por lo tanto son los que se desprenden con menor dificultad (Carriazo *et al.*, 2012)

Desde esta perspectiva, el empleo de especies de metales de transición, en forma de cationes, óxidos u óxidos soportados, constituye un campo de investigación que ofrece posibles soluciones en el diseño de nuevos catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso, entre ellos el fenol, uno de los contaminantes ambientales peligrosos y frecuentes en aguas residuales de industrias, altamente tóxico y de carácter cancerígeno (Bhargava *et al.*, 2006; Garrido *et al.*, 2010).

Cerio

Es generalmente aceptado que un óxido reducible como ceria tiene fuertes interacciones superficiales con el metal soportado que ayudan a estabilizar el último. Dicha interacción puede hacer que la transferencia de carga desde el metal soportado en el soporte, lo que conduce a la unión debilitada del soporte, tal como el enlace Ce-O. Esa es la forma en que las especies de oxígeno superficial se vuelven muy activos y normalmente se cree que tienen un papel clave en la oxidación de HCHO a baja temperatura (Silva *et al.*, 2003b)

El estudio de materiales que incluyan CeO₂ en su composición es de gran interés debido a sus aplicaciones en catálisis y en diversos materiales cerámicos, entre otros (Trovarelli, 2002). La importancia del óxido de cerio se debe a su capacidad de funcionar como un buffer de almacenamiento de oxígeno ligado a la facilidad para transitar entre los estados de oxidación de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, es decir, de sus propiedades redox (Trovarelli, 2002). Sin embargo, el uso del CeO₂ es limitado debido a sus

propiedades texturales poco adecuadas: área específica y estabilidad térmica bajas. La sinterización del material tiene un efecto importante en las propiedades redox disminuyendo su capacidad de almacenamiento de oxígeno. Con la finalidad de estabilizar térmicamente al CeO_2 diversos estudios se han realizado incorporando a la estructura cristalina cationes de metales de transición y de tierras raras (Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} etc.) observándose, en algunos casos, cambios favorables en las propiedades redox y/o en su estabilidad térmica (Trovarelli *et al.*, 1997).

Las propiedades redox y catalíticas del CeO_2 y materiales que incluyen CeO_2 en su composición, están relacionadas con varias propiedades tales como: tamaño de cristal, modificaciones de fase (parámetros de red), defectos en la estructura cristalina y vacancias de oxígeno en su estructura. Se conoce que reduciendo el tamaño de cristal se aumenta el área superficial y se cambia la morfología originando sitios activos en bordes o de esquinas que resulten potencialmente más reactivos. En particular se ha reportado que en nanocristales de $\text{CeO}_2 < 10 \text{ nm}$ se observa un incremento notable de sus propiedades redox (Spaniery *et al.*, 2001). En general, la incorporación de CeO_2 produce un aumento en la capacidad de dispersión de los soportes provocando un efecto sinérgico entre diferentes metales.

Li y colaboradores (2000), encontraron que los catalizadores de CuO/CeO_2 son más estables que otros catalizadores para reacciones WGS. El dopaje del Cerio por iones divalentes o trivalentes puede aumentar la concentración de vacantes de oxígeno o mejorar su estabilidad térmica. Los catalizadores basados en cerio (CeO_2) tienen diversas aplicaciones: como componente oxidante de los denominados catalizadores de 3 vías (TWC), y también como soporte en diversas reacciones. Las propiedades intrínsecas del cerio, como su gran capacidad para almacenar oxígeno en su estructura interna le otorgan excelentes propiedades como catalizador oxidante. Los catalizadores mixtos basados en cerio, como los sistemas Ce-Zr y Ce-Mn han sido aplicados para mejorar las propiedades iniciales de los óxidos monometálicos tales como resistencia térmica, obteniéndose como resultado catalizadores altamente eficientes y activos a bajas temperaturas (Picasso *et al.*, 2013).

Cobre

Uno de los principales metales de transición que se ha reportado en la literatura como alternativa de uso de metales preciosos es el cobre, ya que se prefiere como el componente activo en los catalizadores para las reacciones de intercambio con vapor de agua (WGS) y para la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ (reacción PROX) debido a su alta actividad a bajas temperaturas y por tener un menor costo en comparación con los metales preciosos (Tabakova *et al.*, 2007). Se ha probado su actividad catalítica al soportarse en diferentes soportes como ZrO₂, Al₂O₃ SiO₂, en la reacción de combustión de CH₄ estudiada por Águila (2010), donde se encontró la mayor actividad con el sistema de Cu/ZrO₂, este resultado debido a que las especies de Cu altamente dispersas formadas sobre circonia presentan menor temperatura de reducción, pero donde dice también que alúmina como circonia poseen una similar capacidad de dispersión de cobre. Se ha estudiado su actividad para otras reacciones químicas más estudiadas como lo es la reacción de oxidación de CO, donde en un estudio realizado por (Mariño *et al.*, 2017) utiliza un sistema bimetalico de CuO-CeO₂ y se ve favorecida la actividad catalítica al aumentar el contenido de cobre en las muestras. Así también el cobre ha sido objeto de estudio para otros procesos como la reducción de SO₂ (Liu *et al.*, 1996) y NO_x (Bera *et al.*, 1999). Se ha estudiado también la adición de Ce al sistema de Cu/Al₂O₃ donde no produce ningún efecto, manteniendo al catalizador la misma actividad que sin Ce (Aguila, 2010).

Cobalto

El cobalto se encuentra en la naturaleza disperso en diferentes cantidades y se le encuentra normalmente en la tierra, rocas y plantas. El cobalto es estable en atmosfera de oxígeno y no se combina directamente con hidrogeno y nitrógeno, pero si con carbono, fosforo y azufre por medio de calentamiento. El cobalto (II) forma numerosos compuestos y son en su mayoría octaédricos o tetraédricos; existen más complejos tetraédricos de cobalto (II) que con iones de otros metales de transición (Martínez, 2008).

Jayapalan y colaboradores (2014) reportaron la fotodegradación del azul de metileno en solución acuosa con catalizadores de Co al 3 y 6 % mol sobre nano-partículas de cerio, los resultados muestran que la foto degradación es una función del contenido de cobalto, siendo mejor el catalizador con 6 % de Co y mucho más activo que el catalizador de CeO₂ puro.

Por otra parte, en pruebas recientes de IR se ha puesto de manifiesto la capacidad de oxidación que tienen los iones de Co⁺³ sobre el formaldehído (Góra-Marek y Datka 2008), y también se ha comprobado el efecto de utilizar catalizadores a base de óxidos mixtos Ce-Co, en la oxidación de CO, ya que mejoran la velocidad inicial de reacción, siendo el Co el que influye directamente y mejora al sistema catalítico (Shao *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2008).

2.4 Propiedades de nanopartículas metálicas

La aplicación de los metales preciosos en la industria data de la década del 60 y continúa vigente hasta nuestros días (Rylander, 1967; Bartholomew *et al.*, 2006). Los metales preciosos en catálisis han sido empleados en numerosas industrias, tales como en refinerías, petroquímica, químicas, farmacéutica y medioambiental. Inicialmente, el oro, fue considerado como “catalíticamente inactivo” (Schmidbaur, 1995). Poco tiempo después, aparecieron publicados una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino que dependía del método de preparación del catalizador y más concretamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica. De esta forma, autores como Bond y Sermon (1973), mostraron que cuando el oro era convenientemente dispersado sobre sílice o alúmina, era capaz de activar el hidrógeno molecular catalizando la hidrogenación de olefinas y alquinos con resultados relativamente buenos.

El gran interés que existe en la actualidad por mostrar la actividad catalítica del oro y otros materiales como la plata a escala nanométrica, queda reflejado en diversos trabajos publicados en los que estos metales juegan un papel primordial en el resultado de una alta actividad catalítica. (Hashmi *et al.*, 2006; Bond *et al.*, 2006; Gorin y Toste, 2007; Bailie, 2001; Chen *et al.*, 2005). En todos estos trabajos, en

forma general, se puede observar a los catalizadores de oro y plata que están conformados por partículas nanométricas a tamaños menores de 10 nm con los que se obtiene una actividad considerablemente buena. Las NPs metálicas se pueden producir de distintos tamaños y formas, así como funcionalizarse, esto es que pueden recubrirse por capas exteriores de diversos compuestos de distinta procedencia en forma de monocapa o multicapa y así ofrecer nuevas características de gran interés para posibles aplicaciones tecnológicas, es decir, formar autoensamblados moleculares. Además, estos compuestos funcionalizantes contribuyen a la estabilización de la NP como consecuencia del aumento de la relación superficie/volumen que vuelve inestable a la NP (González, 2016).

Se pueden destacar dos propiedades significativas en el caso de NPs metálicas, una de ellas (anteriormente comentada), es que la relación superficie/volumen aumenta, lo que conlleva a un aumento considerable de la reactividad química. Este fenómeno provoca una aglomeración de las NPs como mecanismo para disminuir su energía superficial, ya que esta energía, se encuentra en exceso en comparación con la energía de formación de las NPs, convirtiéndose en compuestos termodinámicamente inestables (González, 2016). La otra propiedad, se basa en que los efectos cuánticos se realzan debido al efecto del confinamiento cuántico que modifica las propiedades de electrones y huecos. Por ello las NPs adoptan unas propiedades químicas, ópticas, eléctricas, térmicas y magnéticas únicas (Valcárcel *et al.*, 2014).

El estudio concreto de NPs metálicas de tamaño inferior a 3 nm, resulta de gran interés debido a que estos clústeres, constituidos por unos cientos de átomos, presentan la particularidad de que su carácter metálico se pierde paulatinamente a medida que el tamaño de la NP metálica disminuye, haciéndose más patente el carácter molecular de esta (Martínez *et al.*, 2006). El caso de las NPs de metales nobles, y especialmente las AuNPs, presentan unas propiedades físicas, químicas, biológicas, eléctricas, ópticas, catalíticas y de reconocimiento molecular, excepcionales. Estas novedosas propiedades son inherentes a su tamaño nanométrico y no son equivalentes al material masivo (bulk) ni al átomo por separado (Marzán *et al.*, 2004). Esto hace que las AuNPs se puedan usar en múltiples aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades únicas, además de ser las NPs

metálicas más estables que se conocen actualmente. Una peculiar propiedad que poseen las AuNPs es su capacidad fototérmica, ya que al incidir luz láser se 'activan', desprendiendo calor, lo que, por ejemplo, les confiere un futuro esperanzador como agentes fototerapéuticos en el tratamiento del cáncer (Valcárcel *et al.*, 2014).

Por otra parte, los catalizadores con nanopartículas de metales nobles soportados en óxidos u óxidos mixtos, se presentan como una alternativa sencilla y económica, para la eliminación de contaminantes refractarios presentes en efluentes acuosos (Chen *et al.*, 2013), porque dados los niveles y concentraciones de contaminación por los compuestos orgánicos, se requiere la aplicación de materiales novedosos, que disminuyan los costos de operación y aumenten la eficiencia energética y los nanomateriales, con sus propiedades químicas y físicas únicas, se presentan como una solución óptima (Homaeigohar, 2014).

En este trabajo se propone estudiar la eliminación del formaldehído, compuesto orgánico refractario como parte del tratamiento terciario de efluentes acuosos en un sistema de reacción trifásica, utilizando catalizadores de metales de transición dopados con nanopartículas de oro que serán soportados en alúmina, lo cual permitirá trabajar en condiciones bajas de presión y temperatura beneficiando directamente en el costo del tratamiento, al reducir el consumo de energía logrando la mineralización del formaldehído sin la generación de algún tipo de lodo contaminado o tóxico.

CAPÍTULO III

Estado del arte

3.1 Oxidación Húmeda Catalítica

En la práctica, la CWO pretende ser capaz de mineralizar la totalidad de los contaminantes orgánicos, empleando aire u oxígeno como agente oxidante y catalizadores heterogéneos. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejora la economía del proceso (Rodríguez *et al.*, 2006).

Los catalizadores comúnmente reportados en la literatura para lo oxidación de formaldehído se pueden dividir en dos grupos (Torres *et al.*, 2013):

- a) Catalizadores basados en metales nobles.
- b) Catalizadores basados en metales de transición.

Ambos metales nobles y de transición se dispersan típicamente en soporte de gran área superficial, con el fin de aumentar el número de sitios activos y para mejorar la interacción gas-sólido. Los metales nobles soportados han demostrado ser catalizadores prometedores para la oxidación de formaldehído debido a su gran actividad a bajas temperaturas. De acuerdo con los resultados más recientes de la literatura, la oxidación completa de formaldehído, puede lograrse utilizando catalizadores soportados de Au, Pd y Pt a temperatura ambiente (Chen *et al.*, 2014; Nie *et al.*, 2014). Los óxidos de metales de transición son más baratos, pero muestran una moderada eficiencia a bajas temperaturas para la conversión completa de formaldehído, por otro lado, es en general más alta para los metales nobles (Qu *et al.*, 2014).

3.2 Oxidación Húmeda Catalítica de Formaldehído

La oxidación catalítica de formaldehído ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. El interés en esta reacción se produce principalmente por el abatimiento de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en efluentes acuosos y aumentar la posibilidad de enfrentar problemas emergentes en el tratamiento de aguas residuales tóxicas, la oxidación húmeda catalítica de formaldehído es una de las mejores respuestas frente a diversas técnicas ocupadas para la remoción de este tipo de contaminantes al lograr reducir en gran medida cantidades importantes de

materia orgánica. Varios investigadores han trabajado en la reacción húmeda catalítica del formaldehído obteniendo altas tasas de conversión con diversos catalizadores. La tabla 5 muestra algunos los estudios hechos en la reacción húmeda catalítica del formaldehído.

Tabla 5. Estudios de la reacción húmeda catalítica del formaldehído.

| Autor | Catalizador/Condiciones | Comentarios/Conversión |
|--------------------------------|---|---|
| Bing-bing <i>et al.</i> , 2013 | El catalizador Au-CeO ₂ al 1% en peso de Au, a temperatura ambiente | γ-Al ₂ O ₃ se considera que es buen soporte para catalizadores en la oxidación de HCHO alcanzando 100% de conversión. |
| Lei <i>et al.</i> , 2014 | Estudio de nano-esferas Ag-CeO ₂ , a temperatura alta de 110°C | Se encontró que podría llegar a una conversión de 100% en la oxidación de Formaldehido. |
| Qu <i>et al.</i> , 2014 | Reportaron que el catalizador de AgCo/APTES@MCM-41 es altamente activo a temperaturas de 90°C con una relación molar Ag/Co=1.3 | APTES@MCM-41 se considera un buen soporte para catalizadores en la oxidación de HCHO, alcanzando caso 100% de conversión. |
| Pei <i>et al.</i> , 2015 | Estudiaron el rendimiento del catalizador de CuO/MnO ₂ a temperatura ambiente, y después a temperatura de 180°C. | Se logró una conversión de 100% con el aumento de la temperatura a 180°C, y de 50% a temperatura ambiente para la oxidación de HCOH. |
| Colussi <i>et al.</i> , 2015 | Estudiaron catalizadores basados en óxidos de Pt, para la oxidación de HCHO a temperatura ambiente. | Se utilizaron Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂ y ZrO ₂ como soportes, se encontró que alcanza el 40-60% de conversión de HCHO. |
| Arshid <i>et al.</i> , 2015 | Se estudió el comportamiento catalítico de CeO ₂ , Au _{HAuCl4} -Ce, Au _{HAuCl4} -Ce-Zr, ZrO ₂ , Au _{HAuCl4} -Zr, Ce-Zr, en condiciones altas de temperatura (450°C), 0.5% volumen de materia orgánica con 0.5g de catalizador. | Se encontró que CeO ₂ fue el mejor soporte y Au _{HAuCl4} -Ce alcanzaron una conversión cerca del 100%. |

La oxidación catalítica es reconocida como una tecnología prometedora para la eliminación de HCHO, se ha encontrado que catalizadores de Pt soportados, tales como Pt/TiO₂ y Pt/MnOx-CeO₂ han demostrado ser activos para la oxidación completa del HCHO a temperatura ambiente (Huang *et al.*, 2011).

Zhang y colaboradores (2014) investigaron el uso de un catalizador de Pt/TiO₂ para la oxidación de formaldehído, que demostró la excelente eficiencia de oxidación con una conversión de casi el 100 %, a temperatura ambiente.

Diversos estudios han comprobado que el oro soportado en diferentes materiales, como los carbones activados o los óxidos mesoporos (TiO₂, Al₂O₃, CeO₂) ha mostrado altas actividades en la oxidación catalítica de contaminantes en la fase líquida y/o gaseosa, también Choudhary y col. (2013), Parida y col. (2010), Wang y col. (2009) y Ali y col. (2014), enfatizaron la relación entre el estado de oxidación de Au y la actividad catalítica de los catalizadores de Au. Principalmente, se discutió la importancia del Au oxidado; sin embargo, la naturaleza del Au oxidado no se aclaró bien, excepto en algunos estudios recientes: Smolentseva y colaboradores (2010), y Sanchez y colaboradores (2010), quienes afirman que el Au⁺¹ es la oxidación de Au más activa durante la reacción de oxidación.

Arshid y colaboradores (2015), estudiaron la actividad catalítica de diversos catalizadores compuestos con nanopartículas de oro (CeO₂, Au_{HAuCl4}-Ce, Au_{HAuCl4}-Ce-Zr, ZrO₂, Au_{HAuCl4}-Zr, Ce-Zr) para la reacción de oxidación de un compuesto orgánico (alcohol), donde los resultados indicaron que los tipos de iones Au⁺¹ y Au⁺³ del Au fueron los principales responsables para obtener una alta conversión, y de los cuales se encontró que el catalizador de Au_{HAuCl4}-Ce y el catalizador de Au_{HAuCl4}-Ce-Zr fueron los mejores, al lograr obtener una conversión de más del 95%, seguidos por el soporte CeO₂ que demostró obtener casi 90% de conversión.

Se observó también que la mezcla de ZrO₂ y CeO₂ mostró una mayor actividad catalítica en comparación con solo ZrO₂ a temperaturas superiores de 400°C, lo que se atribuyó a la presencia de CeO₂. Por lo tanto, Arshid y colaboradores (2015), concluyeron que el CeO₂, es un mejor soporte para la preparación de catalizadores de oro utilizados para reacciones de oxidación, debido a que promueven una alta

actividad catalítica. Además, se encontró que el catalizador Au/CeO₂ al 1% en peso de Au, alcanza el 100 % de conversión de HCHO a temperatura ambiente.

En general, los óxidos reducibles se han utilizado debido a sus altas concentraciones de defectos de oxígeno y su capacidad para estabilizar altas dispersiones de Pt o Au. Los estudios para la oxidación HCHO, usando γ -Al₂O₃ como el soporte más común para sintetizar catalizadores de metales soportados, se ha debido a su bajo costo, estabilidad térmica y química, alta área superficial y carácter anfótero. Sin embargo, se considera que la γ -Al₂O₃ es un soporte pobre para catalizadores de oxidación de HCHO a baja temperatura debido a su irreductibilidad (Gluhoi *et al.*, 2005; Gavril *et al.*, 2012).

Los catalizadores basados en óxido de cerio se han estudiado como una alternativa para la preparación de catalizadores de oxidación, el cerio es conocido por promover la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) y para mejorar la dispersión de metales soportados, la promoción por el metal mejora la reducibilidad del cerio y facilita la generación de centros activos en la interfase entre el metal y el soporte. Algunos investigadores han utilizado catalizadores a base de cerio, por su significativo efecto sinérgico entre los pares redox de cerio (Ce³⁺/Ce⁴⁺) y el agente oxidante, hacia la mineralización total de los compuestos orgánicos tóxicos (Matheswaran *et al.*, 2007), además del ciclo redox, el cerio presenta una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (Shao *et al.*, 2007).

Se encontró que el Au soportado en γ -Al₂O₃ es un catalizador muy activo para la oxidación de HCHO a temperatura ambiente incluso en presencia de humedad. Se ha encontrado que, aunque no hay oxígeno en la superficie activa sobre la γ -Al₂O₃, los hidroxilos superficiales tienen la capacidad para oxidar parcialmente el HCHO en intermedios de iones formiato, que puede oxidarse adicionalmente en CO₂ y H₂O por medio del uso de nano-Au. Este estudio desafía la idea tradicional de soportar a los metales nobles en óxidos reducibles para la oxidación de HCHO a temperatura ambiente (Bing-bing *et al.*, 2013).

CAPÍTULO IV

Hipótesis y Objetivos

HIPÓTESIS

La degradación eficiente de formaldehído mediante procesos de oxidación avanzados se conseguirá, usando un sistema catalítico con nanopartículas de oro soportadas en óxidos mixtos, ya que pueden ser una alternativa sencilla y económica, para la eliminación de contaminantes recalcitrantes presentes en efluentes acuosos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación del formaldehído mediante procesos de oxidación húmeda avanzada con un catalizador Ce-Cu-Co/Al₂O₃ dopado con nanopartículas de oro en un sistema de reacción trifásico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Impregnar nanopartículas de Au con porcentajes en peso de 0.1 y 0.5 sobre Ce-Cu-Co/Al₂O₃ y obtener las características fisicoquímicas y morfológicas del material catalítico modificado.
- Evaluar la eficiencia de la degradación del formaldehído mediante oxidación húmeda catalítica con Au/Ce-Cu-Co/Al₂O₃ en un sistema de reactor trifásico.
- Analizar el efecto de las principales variables de operación: Temperatura (25-60°C), Presión del gas (1-2 atm), Concentración de formaldehído (50-200 ppm) en la oxidación húmeda del formaldehído.

CAPÍTULO V

Desarrollo Experimental

Para el estudio de la eliminación del formaldehído presente como contaminante en agua, se empleó la reacción de oxidación húmeda catalítica, por lo que fue necesario una etapa previa para la preparación de un material a ser empleado como catalizador en dicha reacción. El catalizador empleado para este estudio fue un material compuesto a base de óxidos mixtos de cerio-cobre-cobalto soportados en alfa-alúmina comercial, al cual se le impregnaron nanopartículas de oro comercial, para mejorar las condiciones de eliminación del contaminante y al mismo tiempo lograr la disminución de los requerimientos energéticos en dicha reacción catalítica.

En la preparación del catalizador se usaron soluciones de las sales precursoras de cada uno de los óxidos. Los reactivos empleados y la concentración de las soluciones, se describe a continuación:

Soporte:

Alúmina comercial (α -Al₂O₃), marca Sigma Aldrich

Alúmina comercial (γ -Al₂O₃), marca Sigma Aldrich

Soluciones:

2M de Ce(NO₃)₃·6H₂O de la marca Sigma Aldrich con pureza de 99 %.

0.5M de Co(NO₃)₂·6H₂O de la marca J.T. Baker con pureza de 99.8 %.

0.5M de Cu(NO₃)₂·H₂O de la marca de Sigma Aldrich con pureza 99.999 %.

En la figura 3, se presenta una fotografía de dichas soluciones.

Se describen también las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas y texturales de los materiales sintetizados para conocer a profundidad las propiedades del catalizador y, por último, se describe el desarrollo experimental de la evaluación catalítica de los materiales en la reacción de CWO de formaldehído.

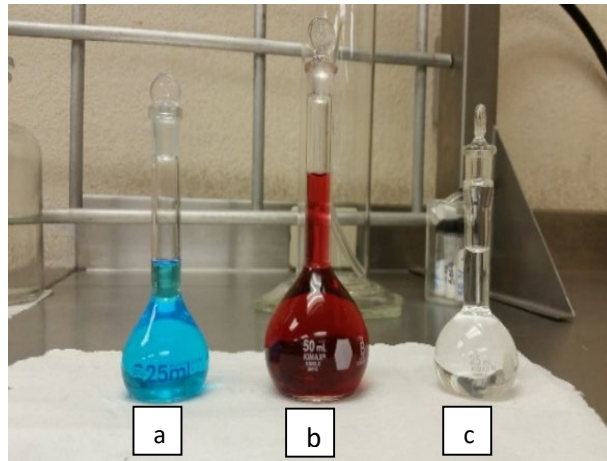


Figura 3. Fotografía de las soluciones precursoras de a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ 0.5M, b) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5M y c) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2M.

5.1 Síntesis del catalizador trimetálico

La síntesis del catalizador trimetálico se realizó por la técnica de co-impregnación, por ser la técnica con la cual se obtuvo una mejor efectividad de impregnación y dispersión entre metales y soporte (reportado en trabajos previos, Reyes, 2016), inicialmente se dispersó el soporte perfectamente en una caja Petri para la deposición de la fase activa, posteriormente en un vial de vidrio se preparó una mezcla con 0.2 ml de cada solución precursora de los metales Ce, Co y Cu (ver figura 4) la cual se sometió a baño ultrasónico por 10 minutos con el fin de que la solución se homogenizara, obtenida la solución homogeneizada, se procedió a agregarla gota a gota sobre el soporte disperso en la caja Petri, el cual se humedeció perfectamente, como se puede observar en la figura 5, el soporte impregnado paso a una etapa de secado a temperatura ambiente por un lapso de 24 h y finalmente, por una etapa de calcinación a 350°C con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 2 h.

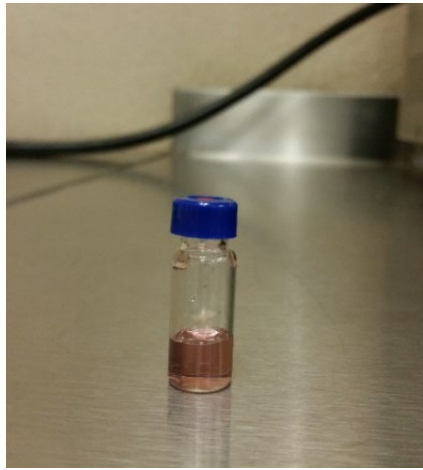


Figura 4. Fotografía de la solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Figura 5. Fotografía de la Impregnación de fase activa

Se pudo notar en la impregnación de la fase activa sobre el soporte de α -Alúmina y también después del tiempo de secado a temperatura ambiente, una coloración lila alrededor de los aglomerados formados, como se muestra en la figura 6, efecto físico que no causó ninguna repercusión en las propiedades del material de acuerdo a los resultados de caracterización hechos después de la síntesis.



Figura 6. Fotografía del polvo trimetálico terminada la etapa de secado a temperatura ambiente.

5.2 Impregnación de nanopartículas de oro

Con el fin de hacer más eficiente la eliminación de formaldehído mediante la reacción CWO, se realizó la impregnación de las nanopartículas de oro sobre el catalizador trimetálico (Ce-Cu-Co/ α -Al₂O₃) por la técnica de impregnación a humedad incipiente, con una solución coloidal de nanopartículas de oro de 5 nm de diámetro de la marca TED PELLA INC, a 0.1 por ciento en peso de nanopartículas. El material trimetálico, previamente calcinado, se impregnó como se observa en la figura 7b y se mantuvo en ultrasonido por 15 minutos. Posteriormente se dejó secar por un lapso de 24 h en una estufa a una temperatura de 80°C, al terminar esta etapa, se pudo apreciar una coloración amarilla en las paredes del vaso de precipitado donde se llevó a cabo la impregnación, ver figura 7c, lo cual sugería que las nanopartículas de Au no habían quedado depositadas sobre el polvo trimetálico y que posiblemente habían quedado impregnadas sobre las paredes del vaso de precipitado.



Figura 7a. Materiales para la impregnación de Nanopartículas de Au.



Figura 7 b. Impregnación de nanopartículas.



Figura 7 c. Polvo seco Au- Ce-Cu-Co/ α -Al₂O₃.

Por otra parte, se realizó la impregnación de una solución de nanopartículas de oro de mayor diámetro, sintetizadas en laboratorio que reportaron un pH de 5. Inicialmente se pesaron 10 g de etanol sobre el cual se adicionó 1 g de soporte de alúmina y se mantuvo en agitación magnética, a velocidad suficiente para que la alúmina se mantuviera sobrenadando en el etanol y no se asentara en el fondo del vaso de precipitado, ver figura 8, a esta mezcla se adicionaron 2 gotas de una solución 0.5M de NaOH para lograr un medio básico y solo se requirieron 2 gotas para llegar a un pH con valor de 11. Posteriormente con una micropipeta se

añadieron relaciones equimolares de las soluciones de las sales precursoras metálicas de cerio, cobre, cobalto y de las nanopartículas de oro. Toda la mezcla se mantuvo en agitación magnética a una temperatura de 40°C por un lapso lo suficiente para que todo el etanol se evaporara, pasado el lapso de tiempo, se obtuvo un polvo homogéneo con coloración lila, ver figura 9, el cual se calcinó hasta 350°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min durante 2 horas.



Figura 8. Solución de nanopartículas Au en etanol sobre medio básico.



Figura 9. Fotografía del polvo trimetálico impregnado con nanopartículas de oro.

5.3 Caracterización de catalizadores

Difracción de Rayos X (XRD)

Esta caracterización se realizó en un difractómetro modelo X-PERT marca Philips conectado a un tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 Å, con un voltaje de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA, mostrado en el Figura 10.



Figura 10. Fotografía del Difractómetro de Rayos X, X-PERT.

La muestra se colocó en un porta muestras de metal, el cual tiene forma redonda y sobre el cual se compacta el polvo, posteriormente se colocó el porta muestras en la parte donde incide el haz de rayos X, con un ángulo de Barrido 2θ de 5° a 80° y con una velocidad de paso de $0.02^\circ 2\theta/s$.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para este análisis se utilizó el SEM marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, el microscopio cuenta con detector de electrones secundarios (SE), electrones retro dispersados (AsB) y además con detector de energía dispersiva de Rayos X para análisis elemental (SEM/EDS), mostrado en la Figura 11.



Figura 11. Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido, Supra 55VP.

Los polvos son adheridos directamente en el porta muestras, pegadas sobre cinta de carbono y no necesitan ser recubiertas, debido al carácter ambiental del microscopio utilizado, que trabaja en modo de presión variable, con el detector de SE se realizó el análisis morfológico del catalizador y el análisis elemental se realizó con el detector EDS sin ningún tratamiento previo a los materiales.

Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR)

El equipo utilizado para este análisis es un analizador de reducción a temperatura programada (Figura 12), modelo BELCAT-B, de la marca BEL Japan Inc.; que además puede realizar desorción a temperatura programada (TPD) y oxidación a temperatura programada (TPO).



Figura 12. Fotografía del equipo de Reducción a Temperatura Programada BELCAT-B.

El análisis se realizó primero haciendo un pretratamiento de la muestra a 350°C por dos horas, posteriormente se disminuye la temperatura a 50°C, a continuación, se calentó el sólido siguiendo un programa de temperatura con un flujo de H₂ al 5% y analizando los gases de salida. La forma de los picos, su posición e intensidad permiten determinar las temperaturas de reducción de los metales presentes en el catalizador.

Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis fueron realizados en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Varian modelo 3600 Excalibur, con Transformada de Fourier, en la región del IR medio con un número de onda de 4000 a 350 cm^{-1} , mostrado en la Figura 13.

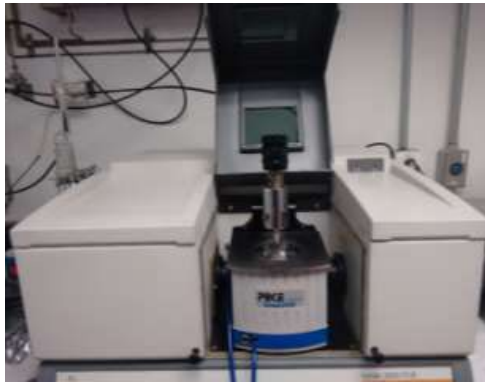


Figura 13. Fotografía del Espectrofotómetro de Infrarrojo, Excalibur 3600.

El análisis se llevó a cabo con la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) en modo de absorbancia. Se tomó aproximadamente 1 mg de muestra, polvo fino, se colocó directamente en el porta muestras del ATR, en donde se compacto con ayuda de su prensa y se le hizo incidir el haz del rayo infrarrojo realizando 16 veces el barrido, logrando obtener así los espectros. Previamente se realizó un análisis sin muestra (background) también con 16 barridos, con el fin de restarle el análisis de la atmósfera a la muestra.

Esta técnica se empleó para caracterizar los materiales antes y después de las pruebas catalíticas de eliminación de formaldehído.

5.4 Reacción de eliminación de formaldehído

La eliminación de formaldehído mediante la reacción de oxidación húmeda se estudió solamente con el catalizador trimetálico ($\text{CeCuCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y el impregnado con nanopartículas de oro ($\text{Au-CeCuCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). La reacción de CWO de HCHO se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado marca Parr, modelo 4563 de la serie 4560 de cabeza fija, con capacidad de 500 ml, con una junta plana de PTFE, sellada con seis tornillos en una abrazadera de anillo partido, contando con un módulo de control

del reactor marca Parr modelo 4848, desde donde se programó la presión y temperatura, el arreglo se compone también de una línea de alimentación de aire, el cual se utilizó como agente oxidante, una línea de toma de muestra para los productos de la reacción en fase líquida y una línea de liberación del CO₂, producido por la mineralización del contaminante.

Los ensayos de reacción para estudiar la actividad catalítica del catalizador trimetálico y el catalizador impregnado con nanopartículas de Au en la reacción de CWO de HCOH, se llevaron a cabo de la siguiente manera: se colocó un volumen de 250 ml de una solución de HCHO de 100 ppm en el tanque del reactor y se utilizó una relación masa/volumen de 1, lo que correspondió a una cantidad de 0.25 g del catalizador trimetálico o del catalizador trimetálico impregnado con nanopartículas de oro; la agitación se mantuvo a 400 rpm y se estudiaron dos temperaturas de reacción (25 y 60°C) y dos presiones (1 y 2 atmosferas), la forma de proceder en cada ensayo de reacción fue hasta que la temperatura de reacción fuera estable, se abría la válvula de la línea del gas oxidante (aire) ajustada ya con la presión de trabajo, el flujo de la línea del gas oxidante fue de 50 ml/min, el cual se ajustó con una válvula de microregulación, todas estas variables se mantuvieron constantes durante todo el tiempo de reacción. El tiempo total de reacción fue de 4 horas, durante las cuales se tomaba una muestra de los productos de reacción cada media hora, previamente a cada toma, se purgaba la línea de toma de muestra de productos, para asegurar la toma de muestra a tiempo real. El análisis del avance de la reacción se siguió por cromatografía de gases, por lo que todas las muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent 5890 serie II, con un detector FID y una columna HP-PlotQ de 30 m de longitud y 20 µm de espesor. Programado con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 180°C, una temperatura en el inyector de 250°C y en el detector de 200°C. Los datos fueron procesados con el software Agilent ChemStation online. La figura 14 muestra el cromatógrafo de gases marca Agilent Tecgnoligies 5890 con el cual se trabajó y el ordenador que contaba con el software ChemStation online.



Figura 14. Fotografía del cromatógrafo de gases y ordenador con software Agilent ChemStation.

Para cada ensayo de reacción se determinó la concentración residual de formaldehído, para lo cual, fue necesario realizar una curva de calibración del contaminante, la cual se determinó a partir de una solución con una concentración inicial de 1000 ppm de HCOH y de ésta, se tomó el volumen correspondiente para realizar disoluciones con concentración de 100, 80, 60, 40 y 20 ppm de HCOH, las cuales se inyectaron por triplicado en el cromatógrafo de gases y los resultados del promedio de sus áreas son los mostrados en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados para la curva de calibración.

| $C_{\text{HCOH}}(\text{ppm})$ | Área (u.a.) |
|-------------------------------|-------------|
| 100 | 18484 |
| 80 | 15591.5 |
| 60 | 11209.5 |
| 40 | 9121 |
| 20 | 2583.5 |

La determinación de la conversión de HCHO se hizo para cada tiempo (t) de acuerdo con la siguiente ecuación. Se muestran y discuten en el capítulo 6.

$$\% X_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Donde:

C_0 es la concentración inicial de la solución de formaldehído (ppm).

C_t es la concentración de formaldehído (ppm) al tiempo de reacción dado.

X_t es la conversión final.

Adicionalmente a cada muestra, se le determino el pH con el fin de comprobar si en las muestras de reacción había productos ácidos en solución.

El producto de la mineralización del contaminante, o sea, el CO₂ resultante de la reacción de eliminación de formaldehído, ver reacción en la ecuación 5, se hizo burbujear en una solución de hidróxido de estroncio Sr(OH)₂ con una concentración 0.05M para poder capturar el producto gaseoso en forma de carbonato, como describe la reacción representada en la ecuación 6. El arreglo para la reacción CWO de HCOH con captura de dióxido de carbono se puede ver en la figura 15, la formación del correspondiente carbonato de estroncio se identificó mediante análisis FTIR, así como también el catalizador residual después de reacción se analizó mediante FTIR para identificar posibles productos adsorbidos en la superficie del catalizador.

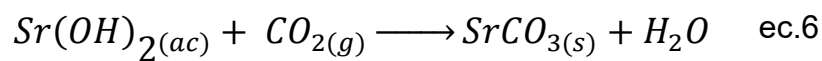
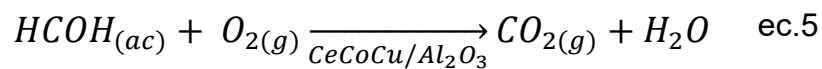


Figura 15. Fotografía del Sistema de Reacción con captura de CO₂

CAPÍTULO VI

Resultados y análisis de resultados

6.1 Resultados de caracterización

En estudios previos se preparó y evaluó a los catalizadores mono y bimetalicos de cerio, cobre y/o cobalto con muy baja conversión para la oxidación de formaldehído (Reyes, 2016) por lo que en este trabajo solo se presentan resultados del catalizador trimetalico en la reacción de CWO de HCOH, pero se reportan resultados de caracterización de éstos para facilitar la discusión.

Difracción de Rayos X

En la figura 16, se presenta el difractograma del catalizador bimetalico soportado en la alúmina fase gama, y los difractogramas de los catalizadores trimetalicos Cu-Co-Ce/ γ -Al₂O₃ y Cu-Co-Ce/ α -Al₂O₃ en los materiales soportados tanto en fase alfa como en la fase gama de la alúmina, se observan los picos característicos del óxido de cerio, que corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la cerianita y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característica de los óxidos mixtos a base de Ce (Yu *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2014). Para el catalizador soportado en fase alfa, se observan picos muy pequeños a 31.5, 37 y 65.5° correspondientes a la fase espinela del óxido de cobalto (Tamayo *et al.*, 2018).

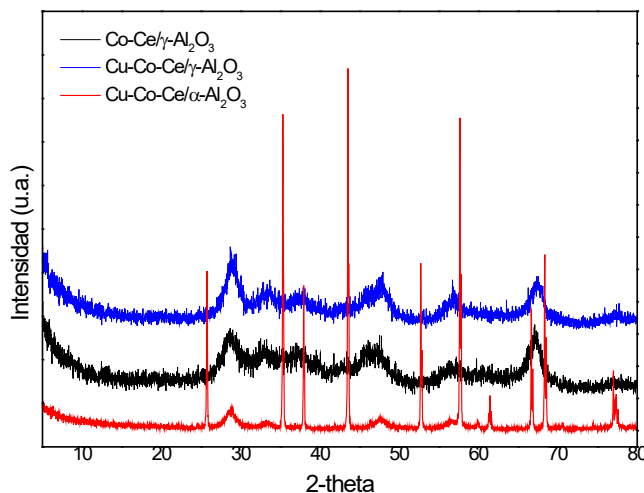


Figura 16. XRD de óxidos mixtos Co-Ce/ γ -Al₂O₃ Cu-Co-Ce/ γ -Al₂O₃ y Cu-Co-Ce/ α -Al₂O₃

En la figura 17, a modo de ejemplo, se muestran las micrografías de los óxidos trimetálicos soportados tanto en γ - Al_2O_3 como en α - Al_2O_3 .

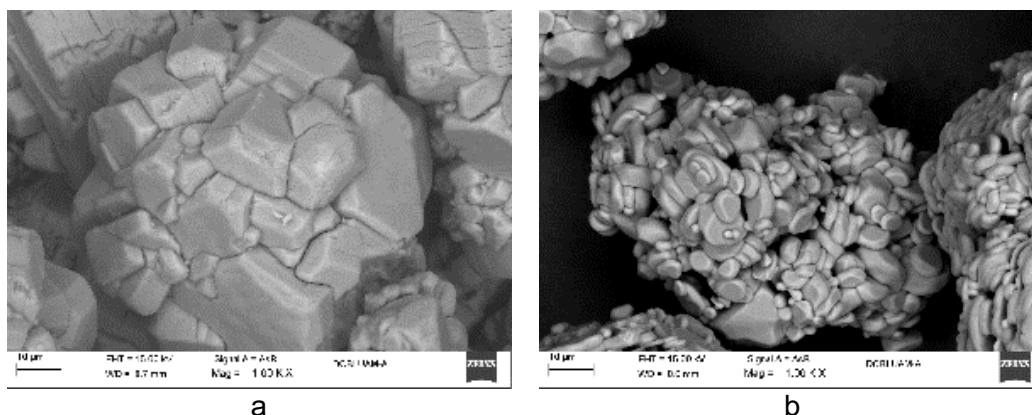


Figura 17. Imagen SEM de óxidos mixtos: a) Cu-Co-Ce/ γ - Al_2O_3 , b) Cu-Co-Ce/ α - Al_2O_3

En la tabla 7 se presenta el análisis elemental (EDS) para catalizadores trimetálicos para ambos soportes.

Tabla 7. EDS de los óxidos trimetálicos

| Elemento | Peso (%)/ Al_2O_3 | |
|----------|-----------------------------------|--------------------|
| | Cu-Co-Ce/ γ | Cu-Co-Ce/ α |
| O K | 47.37 | 30.62 |
| Al K | 44.21 | 29.60 |
| Co K | 0.51 | 4.40 |
| Cu K | 0.72 | 3.06 |
| Ce K | 5.50 | 32.33 |

Análisis de Temperatura Programada

La figura 18a, presenta el TPR de los óxidos monometálicos de $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del bimetalico $\text{Co-Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; el catalizador de Cu presenta dos señales de consumo de hidrógeno, el primero iniciando a 200°C con un máximo a 323°C y el segundo con un máximo en 482°C ; por su parte el catalizador de Co, presenta tres picos de consumo de hidrógeno, el primero a 315°C , el segundo a 380°C y el último a 530°C , y el óxido bimetalico $\text{Co-Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ también presenta 3 picos de consumo, 294 , 363 y 538°C . Estos resultados concuerdan con lo reportado por J. W. Park y colaboradores (2005), los autores muestran que sí solo se tiene óxido de cerio no se

presenta ningún pico de consumo de hidrógeno, pero si se reduce solo óxido de cobre, hay un pico de consumo entorno a los 320°C y cuando se tiene una mezcla de óxidos de cobre y cerio se presentan dos picos de reducción que se producen a 290°C y 360°C respectivamente, y tras la incorporación del óxido de cobalto, aparece un tercer pico de reducción a 220°C, que son temperaturas muy cercanas a las reportadas en este trabajo. En la figura 18b, se presenta el catalizador trimetálico CeCuCo/ α -Al₂O₃ y Au-CeCuCo/ α -Al₂O₃ ambos presentan cuatro picos de consumo de hidrógeno y a temperaturas menores que las observadas tanto para los óxidos monometálicos como para el bimetálico, este efecto de disminución de la temperatura de reducción, se ve más acusado tras la incorporación de las nanopartículas de oro al catalizador trimetálico, en consecuencia, puede verse que las propiedades de reducción del óxido trimetálico cambiaron notablemente con la adición de Au nanoparticulado.

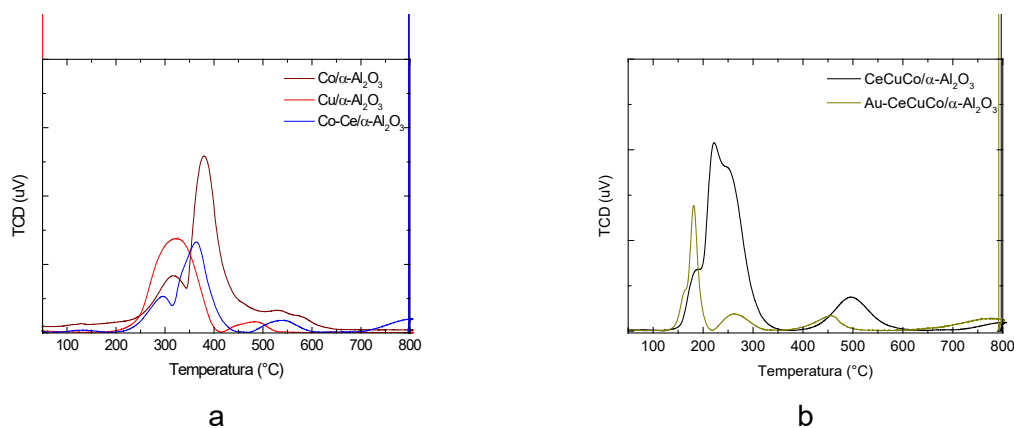


Figura 18. TPR a) óxidos monometálicos de Co/ α -Al₂O₃ y Cu/ α -Al₂O₃ y bimetálico Co-Ce/ α -Al₂O₃ y b) óxidos trimetálicos CeCuCo/ α -Al₂O₃ y Au-CeCuCo/ α -Al₂O₃

En la Figura 19, muestra los espectros FTIR del catalizador en polvo trimetálico y el patrón de la alúmina, de acuerdo a la literatura (Garrido *et al.*, 2003) reporta que los espectros muestran dos bandas: una en la región de 590-560 cm⁻¹ (ν_1) y otra en 685-665 cm⁻¹ (ν_2) que puede ser asignada a las bandas de la estructura interna de la espinela del Co₃O₄, en el espectro se ven claramente dos bandas a 697 y 674 cm⁻¹ correspondientes a la vibración ν_2 de la fase espinela, pero en la región 590-560 cm⁻¹ coincide con bandas del espectro de la alúmina; mientras que Baneshia y colaboradores (2014) reportan que los picos en el rango de 400 a 675 cm⁻¹ podrían

ser asignados a óxidos metálicos y las bandas alrededor de 500 y 1384 cm^{-1} correspondería a la unión de O-Cu-O (Hung, 2009), sin embargo, todas estas señales no se observan de forma clara para el catalizador trimetálico, dado que coinciden con el espectro del soporte de alúmina.

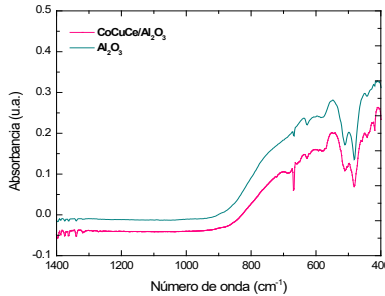


Figura 19. FTIR óxido mixto trimetálico Ce-Co-Cu/ Al_2O_3 y soporte.

6.2 Resultados y análisis de la evaluación catalítica

Realizadas las caracterizaciones de los materiales sintetizados, se llevó a cabo la oxidación húmeda catalítica (CWO) de formaldehído (HCHO) en el sistema de reacción. Previamente se preparó una solución de 100 ppm de formaldehído y se hicieron diluciones de 100, 80, 60, 40 y 20 ppm para obtener la curva de calibración figura 20, que sirvió como base para identificar la eliminación del HCHO durante el avance de la reacción, mediante la determinación del porcentaje de conversión.

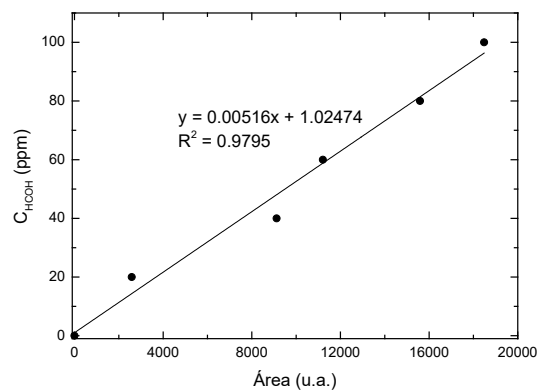


Figura 20. Curva de calibración de HCHO

6.2.1 Resultados de la evaluación catalítica (Efecto de la presión y la temperatura)

Se probó en la reacción de oxidación húmeda catalítica tanto con el catalizador CeCoCu/Al₂O₃ como con el Au-CeCoCu/Al₂O₃, partiendo con una concentración inicial de HCHO de 100 ppm, el efecto de las variables de operación que se estudiaron son: la temperatura (20 y 60°C) y la presión (1 y 2 atm) del gas oxidante en la eliminación del contaminante.

La Figura 21, muestra los resultados de la conversión total de HCHO al cabo de 4 horas de reacción con CeCoCu/Al₂O₃, en general se observa que a menor presión y menor temperatura hay menor conversión, alcanzándose apenas un 30% de conversión, cuando se incrementa la temperatura a 60°C la conversión se ve incrementada en un 10% aproximadamente y el efecto más importante se observa en el aumento de la presión, ya que a temperatura ambiente se observa un incremento del 30% más en la conversión y a la temperatura de 60°C se ve un incremento del 25% más en la conversión del contaminante, obteniéndose un 68% de conversión a 2 atm y 60°C.

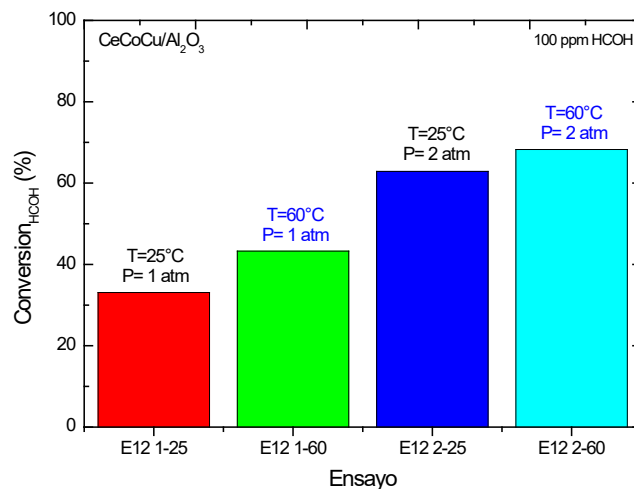


Figura 21. Conversión de formaldehído con el catalizador CeCoCu/Al₂O₃ a 20 y 60°C y 1 y 2 atm de aire.

En la figura 22, se presentan los resultados con el catalizador Au-CeCoCu/Al₂O₃ y se observa que el efecto de la temperatura y la presión tiene el mismo comportamiento que con el catalizador sin nanopartículas de Au, pero de manera mucho menos acusada, dado que las diferencias en la conversión son mínimas teniendo un 71% para las condiciones bajas y un 76% para las condiciones altas, por lo que se puede decir que ante la presencia de Au nanoparticulado el metal noble catalizó eficientemente la eliminación del HCOH. Este comportamiento se puede interpretar, como que, a estas condiciones de reacción, cuando están presente las nanopartículas de Au, la reacción global está controlada por la transferencia de masa, por lo que sería recomendable variar la velocidad de agitación o tamaño de partícula de catalizador.

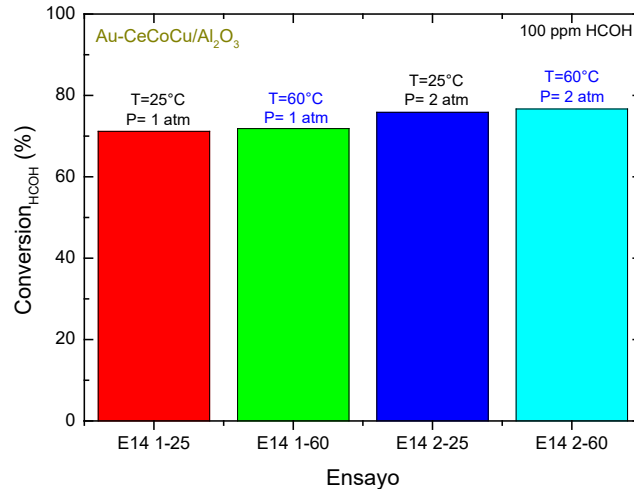


Figura 22. Conversión de formaldehído con el catalizador Au-CeCoCu/Al₂O₃ a 20 y 60°C y 1 y 2 atm de aire.

En la figura 23, se hace una comparación de las conversiones obtenidas con los dos materiales catalíticos y además con el soporte de α -Al₂O₃, con el fin de observar el efecto que tiene la incorporación de la fase activa sobre la superficie del catalizador en la eliminación del contaminante, cuando la presión del gas oxidante es de 2 atm; con la alúmina comercial se puede eliminar entre un 25% a 25°C y un 28% a 60°C, pero cuando se usa el catalizador trimetálico se observa un incremento de más del 30% en la eliminación del contaminante, y tras la incorporación del metal noble se logra incrementar la eliminación en un 13% a 25°C y un 8% a 60°C por arriba de la

obtenida con el catalizador trimetálico, obteniendo el mayor porcentaje de conversión de HCOH (76.67%) con el catalizador Au-CeCoCu/Al₂O₃ a 60°C y 2 atm de presión de aire.

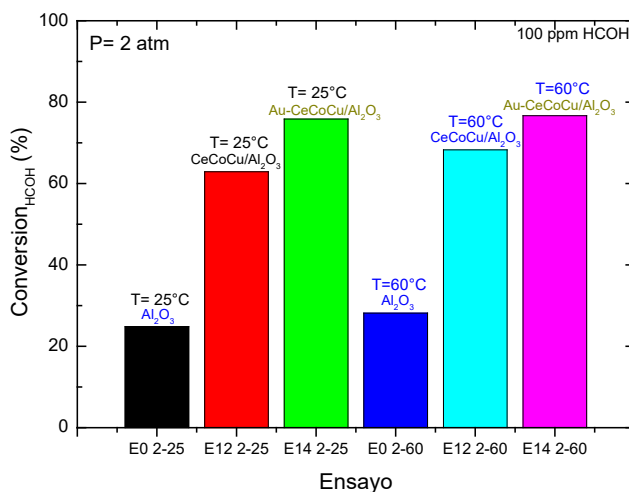


Figura 23. Conversión de formaldehído con los catalizadores: Al₂O₃, CeCoCu/Al₂O₃ y Au-CeCoCu/Al₂O₃ a 20 y 60°C y 1 y 2 atm de aire.

6.2.2 Resultados de la evaluación catalítica (Efecto de tiempo de reacción)

En la figura 24, se presentan los resultados obtenidos con respecto al tiempo de reacción, para lo cual, se realizó un experimento con el CeCoCu/Al₂O₃, partiendo de una concentración inicial de HCHO de 100 ppm, a la temperatura de 60°C y la presión de 2 atm, con flujo continuo de aire por 24 horas, y se observó una eliminación total del contaminante, teniendo un 30% más de eliminación, con respecto al obtenido a las 4 horas, al cabo de 20 horas más de reacción.

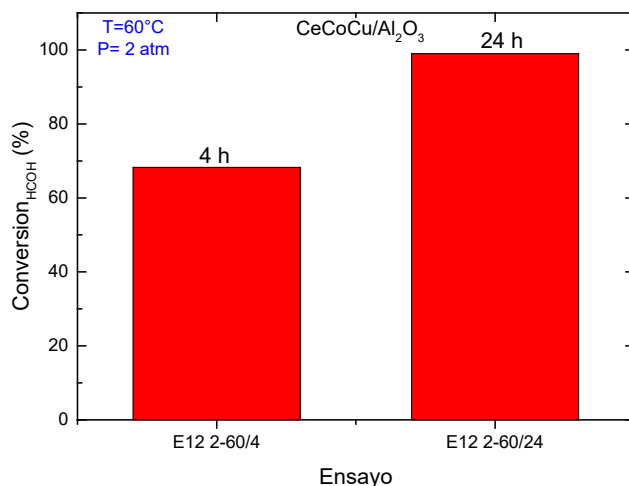


Figura 24. Conversión de formaldehído con el catalizador CeCoCu/Al₂O₃ a 60°C y 2 atm de aire y dos tiempos de reacción 4 y 24 h.

6.2.3 Resultados de la evaluación catalítica (Efecto de concentración inicial)

Finalmente, en la figura 25 se presentan los resultados obtenidos con respecto a la concentración inicial del contaminante, para lo cual se realizó un solo experimento partiendo una concentración inicial de HCHO de 500 ppm, con el catalizador Au-CeCoCu/Al₂O₃ a la temperatura de 60°C y la presión de 2 atm. Los resultados mostraron un aumento del 10% en la conversión con respecto al ensayo realizado a las mismas condiciones, pero con 100 ppm de HCHO. Este comportamiento ya ha sido observado y reportado en la eliminación de otros contaminantes con catalizadores de óxidos mixtos a base de cerio (Gutiérrez *et al.*, 2010).

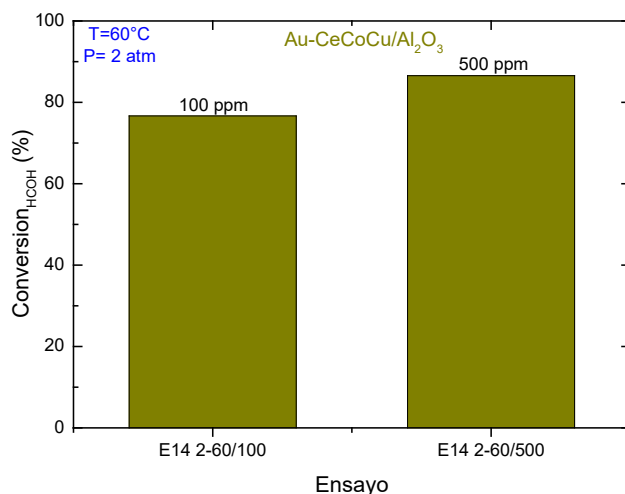


Figura 25. Conversión de formaldehído con el catalizador Au-CeCoCu/Al₂O₃ a 60°C y 2 atm de aire a la concentración inicial de HCOH de 100 y 500 ppm.

6.2.4 Resultados de los materiales antes y después de ser probados en reacción

Es importante mencionar que en la mayoría de los ensayos realizados se monitoreó el pH de la solución de HCOH, al inicio y al final de los ensayos, y en la mayoría de los casos se observó una ligera disminución del mismo, de un pH de la solución inicial de 5.5 hacia valores de 5 o menores, lo que sería indicativo de la posible formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular durante la oxidación del HCOH, los cuales no fue posible identificar en fase líquida por cromatografía de gases. Con el fin de comprobar la posible formación de estos ácidos de bajo peso molecular por una oxidación deficiente del HCOH, se analizó la superficie de los catalizadores después de los ensayos de reacción por FTIR. La figura 26, presenta los espectros de las muestras probadas en la reacción CWO del HCOH con el catalizador CeCoCu/Al₂O₃ para los ensayos a 25 y 60°C, 1 y 2 atm de gas oxidante, los espectros de las cuatro muestras se comparan con el espectro del catalizador fresco, antes de reacción.

En la Tabla 8, se muestran las bandas identificadas por su número de onda, en los espectros de los catalizadores residuales y su correspondiente asignación, para los cuatro ensayos de reacción, encontrándose especies adsorbidas correspondientes

a tres iones de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como son el ion acetato, ion oxalato y el ion formiato (Popova *et al.*, 2000; Ito 1956 y Degenhardt *et al.*, 1999), formados por una oxidación parcial del formaldehído. Cabe destacar que los catalizadores residuales probados a menor presión de gas oxidante (1 atm) tanto a 25°C como a 60°C, presentaron bandas de mayor intensidad para los iones oxalato y acetato principalmente, y corresponden a los ensayos en donde se observó una disminución mayor del pH de la solución, al final de las cuatro horas de reacción. Los catalizadores residuales probados a 2 atmósferas de presión, presentaron también bandas de especies adsorbidas, la mayoría de las bandas asociadas a los iones de ácidos carboxílicos se encuentran con intensidades muy pequeñas lo que nos puede sugerir que la formación de los productos secundarios en fase líquida fue pequeña, ya que por cromatografía de gases no se identificaron, pero sus iones quedaron adsorbidos sobre la superficie del polvo.

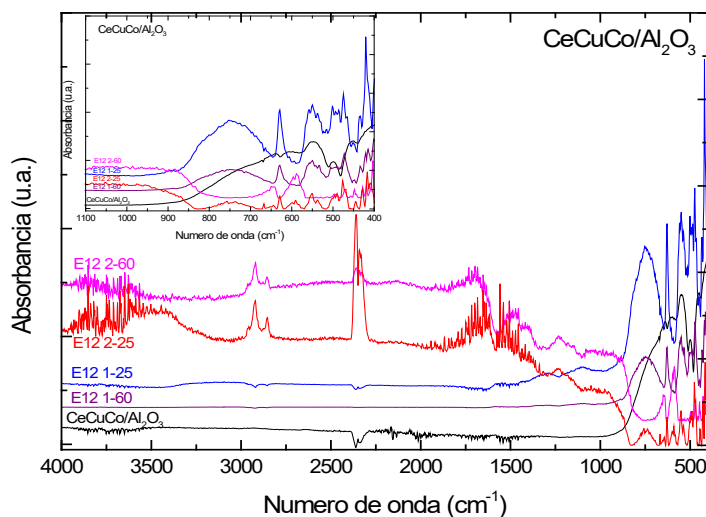


Figura 26. FT-IR del catalizador trimetálico CeCoCu/Al₂O₃ antes y después de ensayo de reacción a 25 y 60°C, 1 y 2 atm.

Es importante hacer notar que el catalizador residual del ensayo con el catalizador Au-CeCoCu/Al₂O₃ probado 25°C y 1 atm, prácticamente no presenta ninguna banda de adsorción (Figura 27), lo que es indicativo de que en ese ensayo de reacción, no se formaron productos secundarios que se pudieran adsorber sobre la superficie del

catalizador, probablemente debido a una mineralización total del HCOH y, por lo tanto, una oxidación más eficiente de la materia orgánica, por la presencia de las nanopartículas de oro.

Tabla 8. Bandas de FTIR observadas sobre los catalizadores usados en reacción con CeCoCu/Al₂O₃ a 25 y 60°C, 1 y 2 atm (Popova *et al.*, 2000; Ito 1956; Degenhardt *et al.*, 1999).

| Número de onda (cm ⁻¹) | | | | Modo vibracional | Especie Adsorbida |
|------------------------------------|----------|----------|----------|--|------------------------|
| E12 1-25 | E12 1-60 | E12 2-25 | E12 2-60 | | |
| | | 2967 | 2967 | C-H extensión V ₁₂ | Ion Acetato |
| | | 2920 | 2920 | C-H extensión V ₁ | Ion Acetato |
| | | 2856 | 2856 | C-H extensión V ₁ | Ion Formiato |
| 751 | 750 | 744 | | COO deformación V ₅ y V ₁₂ | Ion Oxalato y Formiato |
| 628 | 629 | 667 | 650 | COO deformación V ₅ | Ion Acetato |
| 558 | | 629 | 595 | COO balanceo fuera del plano V ₁₅ | Ion Acetato |
| 500 | | 499 | 495 | COO balanceo fuera del plano V ₆ | Ion Oxalato |
| 474 | 472 | 475 | 472 | COO balanceo fuera del plano V ₁₁ | Ion Acetato |
| 434 | 435 | 445 | 448 | C-C extensión V ₃ | Ion Oxalato |

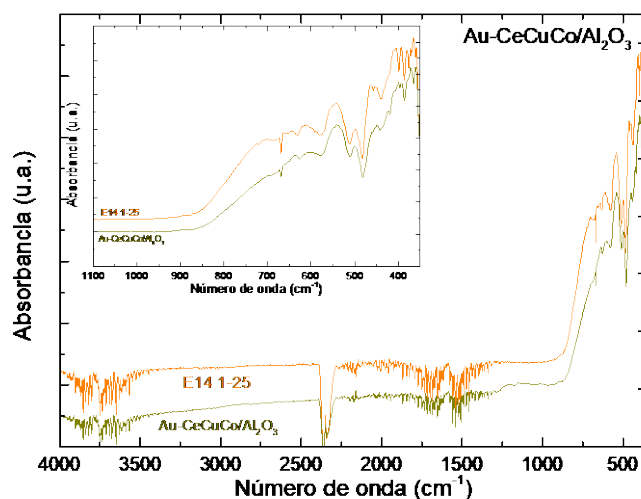


Figura 27. FT-IR del catalizador Au-CeCuCo/Al₂O₃ antes y después de ensayo de reacción a 25°C y 1 atm.

6.2.5 Resultados del precipitado generado tras la captura de CO₂

La formación de CO₂ como producto de reacción en la mineralización del HCOH, fue posible identificarlo cualitativamente mediante la formación de un carbonato, para lo cual se utilizó una solución de hidróxido de estroncio Sr(OH)₂ para poder capturar el producto gaseoso en forma de carbonato, como describe la reacción representada en la ecuación 6. Al término de la reacción se pudo observar el precipitado generado de SrCO₃ en todos los ensayos de reacción, observándose una mayor formación de precipitado en los ensayos probados a mayor presión de gas oxidante. En el Figura 28, se muestra el análisis FT-IR del precipitado que se formó por la carbonatación del Sr durante la captura del CO₂ como producto de la reacción de CWO de formaldehído de los ensayos realizados con el catalizador CeCoCu/Al₂O₃ a 25 y 60°C, 1 y 2 atm (E12 1-25 y E12 2-60) y con Au-CeCoCu/Al₂O₃ de ensayo de reacción a 25°C y 1 atm (E14 1-25), en los tres espectros se confirma la formación del carbonato obtenido tras la mineralización del contaminante a CO₂.

Con base en la literatura, por lo general, todos los carbonatos presentan las bandas características alrededor de 1500-1400 cm⁻¹ (fuertes, carbonato unidentado), 900-870 cm⁻¹ (medias, carbonato bidentado) y 760-710 cm⁻¹ (débiles, bicarbonato). Estas bandas corresponden a las vibraciones características del grupo CO₃²⁻ (Ostrooumov 2007; Ebrahimi *et al.*, 2017). Los carbonatos del grupo aragonito se distinguen por las vibraciones cerca de 840-860 cm⁻¹ (Ostrooumov, 2007), como se esperaría en los carbonatos de estroncio perteneciente a este grupo de carbonatos.

Los tres espectros de la figura 28, presentan las tres bandas características del SrCO₃. Es importante hacer notar que las bandas, en la muestra obtenida a menor temperatura y menor presión, son menos intensas que las obtenidas para el ensayo a 60°C y 2 atm. Por lo que se puede sugerir que el porcentaje de mineralización fue mayor para éste ensayo, y lo mismo se puede decir para el ensayo con el material con nanopartículas de Au, en donde se observa un corrimiento de la banda del CO₃²⁻ y además, ya no se observan las bandas correspondientes al grupo OH del Sr(OH)₂ que si están presentes en los espectros de los ensayos E12 1-24 y E12 2-60 en torno a 3315, 2945 y 2876 cm⁻¹ pertenecientes al modo stretching del OH⁻ (Alavi y Morsali

2010) y que confirmaría que el hidróxido no se convirtió completamente a carbonato, probablemente por deficiencia de CO_2 . En el ensayo E14 1-25, muy probablemente se tuvo una mayor solubilidad del CO_2 por un aumento de la presión parcial, esto se debe a que la concentración de CO_2 disuelto depende de la presión parcial de CO_2 del gas generado por la mineralización (Mondal y Lencka 2012).

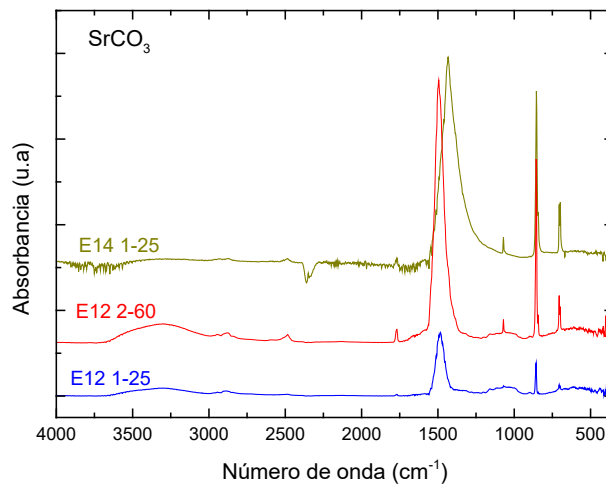


Figura 28. FT-IR del precipitado generado tras la mineralización de HCOH utilizando catalizador trimetálico soportado.

Los precipitados generados de los ensayos E12 1-25 y E12 2-60 con $\text{CeCoCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se analizaron por SEM/EDS, en la figura 29, se presentan los resultados de ambos precipitados, la figura 29 a y b, corresponden al precipitado del ensayo E12 1-25, la figura del inciso a) corresponde a la micrografía con una magnificación de 5000 aumentos, en donde se observa una morfología heterogénea con algunas barras de tamaño también heterogéneo, la figura del inciso b) corresponde al análisis elemental en donde se presentan los porcentajes en peso de los elementos que conforman el carbonato de estroncio. En la figura 29 c y d, se presentan los resultados para el precipitado obtenido del ensayo E12 2-60, la figura del inciso c) corresponde a la micrografía con una magnificación de 5000 aumentos, en donde se observan barras de tamaño y morfología más homogénea, en la figura d) se presenta el porcentaje en peso del carbono y oxígeno, el cual, se ve ligeramente incrementado, con respecto al resultado del ensayo E12 1-25; tanto éste hecho de que se tenga

mayores porcentajes en peso, así como la morfología y tamaño de las estructuras mejor definidas para el ensayo E12 2-60, nos sugieren una mayor captura de CO₂ como carbonato en el ensayo de CWO del HCOH cuando se tiene mayor presión y mayor temperatura.

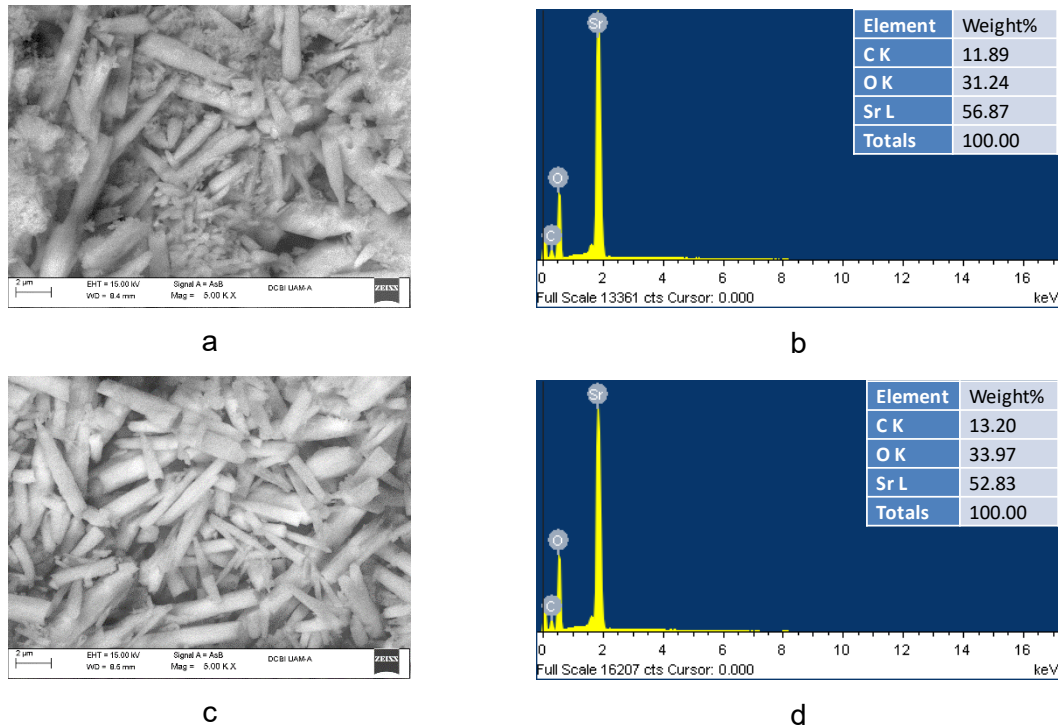


Figura 29. SEM/EDS del SrCO₃ generado tras la mineralización de HCOH con CeCoCu/Al₂O₃, a) y b) ensayo E12 1-25, c) y d) ensayo E12 2-60

Analizando los resultados del estudio de eliminación de formaldehído como especie contaminante en agua mediante la reacción CWO, se puede aseverar de forma general, que dicha eliminación es factible dado que se obtuvo la mineralización total del contaminante, los mejores resultados se obtuvieron a 2 atmósferas de presión de aire, temperatura de 60°C con el catalizador trimetálico dopado con nanopartículas de oro. Dichas condiciones se pueden considerar como condiciones suaves de reacción, por lo que con dicha investigación se ha contribuido a resolver de forma parcial, la problemática de la degradación de HCOH, contaminante refractario, presente en efluentes acuosos de aguas residuales de tipo industrial y doméstico.

CAPÍTULO VII

Conclusiones

Conclusiones

Fue posible comprobar la degradación eficiente de formaldehído mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica usando un catalizador Ce-Cu-Co/Al₂O₃ dopado con nanopartículas de oro.

Con base a los resultados obtenidos de actividad catalítica en éste trabajo, se verificó el efecto positivo entre los metales de cerio, cobre y cobalto dopados con nanopartículas de oro, donde la incorporación de estas nanopartículas permitió obtener un mayor porcentaje de mineralización del contaminante (formaldehído) mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica.

El tema fue abordado inicialmente con la síntesis de los materiales a ser probados en la reacción de oxidación catalítica de formaldehído los cuales fueron: el material trimetálico soportado de CeCuCo/Al₂O₃ y el mismo material trimetálico impregnado con nanopartículas de oro Au-CeCuCo/Al₂O₃ donde la técnica por co-impregnación se seleccionó para la síntesis de los materiales tras obtener un mayor porcentaje de metal depositado y una buena distribución entre metal-soporte sustentados tras los estudios del análisis SEM/EDS descritos en el capítulo 6.

La incorporación de las nanopartículas de oro mejoraron las propiedades redox (aumento del consumo de oxígeno y reducibilidad) y comprueba una fuerte interacción entre metales y soporte por medio del análisis TPR. Lo que justifica la mayor conversión obtenida en los resultados de actividad catalítica al utilizar el material Au-CeCoCu/Al₂O₃.

Se verificó para la reacción de oxidación de formaldehído el efecto de la presión y temperatura donde se ven muy marcado el efecto del aumento de la presión para el material trimetálico, donde se obtienen casi el doble en porcentajes de conversión al cambiar esta variable, efecto que no sucedió con el material impregnado con nanopartículas de oro al comportarse casi idéntico ante el cambio de estas variables pero no por esto dejó de ser el material con el que se obtuvo la mayor conversión de contaminante.

Otro efecto que se notó a causa de la variación en el aumento de la presión de gas oxidante y de la incorporación de las nanopartículas fue la mayor formación

de precipitado generado, al observarse bandas más definidas en los ensayos hechos del precipitado generado a mayor presión de los análisis FTIR. Lo que sugiere también las condiciones óptimas y el mejor material para la mayor mineralización del formaldehído.

Este trabajo de investigación puede ser una propuesta sencilla y económica, para la eliminación de contaminantes recalcitrantes presentes en efluentes acuosos, tratados mediante un proceso de oxidación avanzada.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez L, Sánchez JC. (2012) Formalina: características y mecanismos de control ante la exposición del personal en los servicios de anatomía patológica a nivel hospitalario. *Revista Médica de Costa Rica y Centroamérica*. LXIX (602): 235-339.
- Achkor Hakima (2003). Estudio funcional de la deshidrogenasa formaldehído dependiente de glutatión de *Arabidopsis thaliana*. Aplicaciones en fitoremediación. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA). 2011. Medical surveillance - Formaldehyde - 1910.1048. [citado 2011 Nov 10]. https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STAN DARDS&p_id=10078
- Aguila Avilés G. F. (2010). Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH₄ y CO. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias de la ingeniería mención química. Universidad de Chile.
- Ali A. M., Daous M. A, Khamis A. A. M., Driss H., Burch R., and Petrov L. A., (2014) "Strong synergism between gold and manganese in an Au–Mn/triple-oxide-support (TOS) oxidation catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 489, pp. 24–31.
- American conference of governmental industrial hygienists (ACGIH) 1996. Valores límite para sustancias químicas y agentes físicos en el ambiente de trabajo e índices biológicos de exposición para
- Arshid M. Ali, Muhammad A. Daous, Ahmed Arafat, Abdulraheem A. AlZahrani, Yahia Alhamed, Abudula Tuerdimaimaiti, and Lachezar A. Petrov. (2015). Effect of Au Precursor and Support on the Catalytic Activity of the Nano-Au-Catalysts for Propane Complete Oxidation. *Journal of Nanomaterials* Volume 2015, Article ID 901439, pag 10.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Public Health Statement for Formaldehyde. Julio de 1999. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs111.html>
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Managing Hazardous Material Incidents, Formaldehyde [en línea]. Fecha de publicación

desconocida, actualizado mayo de 2003. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg111.pdf>

- Bai B., Hamidreza A., Junhua L., (2013). Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, 677-683.
- Bailie J. E., G. J. Hutchings, *Catal. Commun.*, 2, (2001), 291.
- Baneshia J., Mohammad H., Naeimeh J., Mozaffar A., Hossein A. (2014). Urea nitrate combustion synthesis of ZrO₂ and CeO₂ doped CuO/Al₂O₃ nanocatalyst used in steam reforming of biomethanol for hydrogen production, *Ceramics International* 40: 14177 14184.
- Barba HO Luz Edith (2002). Contaminacin del agua y parametros de medicion. Universidad del Valle, escuela de ingenieria de recursos naturales y del ambiente.
- Bartholomew C.H., Farrauto R.J., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, (2006).
- Beer M., Doucet F., Maree J., Liebenberg L. (2015). Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste. *Waste Management*
- Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J. (2002). Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 89. pp.51-65.
- Bera P., Aruna S., Patil K., Hegde M., *J Catal.* 186, 36 (1999).
- Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Fogar, K.; Akolekar, D. B.; Gocott, S. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 1221.
- Bing-bing Ch., Zhu X., Crocker M., Wang Y., Shi Ch. (2013). Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ -Al₂O₃ supported Au catalyt. *Catalysis Communications*, vol. 42, 93 97.
- Bing-bing Ch., Zhu X., Crocker M., Wang Y., Shi Ch. (2014). FeO_x-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental* 154-155, 73-81.
- Bond G.C., Sermon P. A, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. J. Wells. (1973) *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 444.

- Bond G.C., Louis C., D.T. (2006) Thompson Catalysis by gold, Imperial College Press, London.
- Campo B., S. Ivanova, M. Volpe, R. (2006) Touroude, J. Catal. 242, 162.
- Carballo Suárez Luis M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. ISBN 958-701-207-0. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería sede Bogotá.
- Carriazo J., Bossa L., Castillo E. (2012). Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. Print version ISSN 0100-4042. Quím. Nova vol.35 no.6. disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000600006>
- Chiarella P, Tranfo G, Pignini D, (2016). Is it possible to use biomonitoring for the quantitative assessment of formaldehyde occupational exposure? Biomark Med 10(12): 1287–1303.
- Colussi S., Boaro M., Rogatis L., Pappacena A., Leitenburg C., Llorca J., Trovarelli A., (2015). Room temperature oxidation of formaldehyde on Pt-based catalysts: A comparison between ceria and other supports (TiO₂, Al₂O₃ and ZrO₂). Catalysis Today 253, pp 163-171.
- Comisión nacional del agua, Sistema nacional de información del agua (SINA) 2011. Estadísticas del agua en México. <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=87&n4=34>
- Collins JJ, Ness R, Tyl RW, Krivanek N, Esmen NA, Hall TA. (2001). A Review of Adverse Pregnancy Outcomes and Formaldehyde. Regulatory Toxicology and Pharmacology. 34: 17–34
- Chen B.B., Shi C., Crocker M., Wang Y., Zhu A.M. (2013) Appl. Catal. B: Environ., 132 245.
- Chen Y., Wang C., Liu H., Qiu J., Bao X. (2005) Chem. Commun., 5298.
- Chen Y., He J., Tian H., Wang D., Yang Q., (2014). Enhanced formaldehyde oxidation on Pt/MnO₂ catalysts modified with alkali metal salts. Journal of Colloid and Interface Science 428, pp. 1 7.
- Chidambara Raj C.B., Han Li Quen. (2005). Advanced Oxidation Process for Wastewater Treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through statistical technique". Chemical Engineering Science. Vol. 60 pp. 5305-5311.

- Choudhary V. R., Dumbre D. K., Patil N. S., Uphade B. S and Bhargava S. K. (2013). "Epoxidation of styrene by t-butyl hydroperoxide over gold nanoparticles supported on Yb₂O₃: effect of gold deposition method, gold loading, and calcination temperature of the catalyst on its surface properties and catalytic performance," Journal of Catalysis, vol. 300, pp. 217–224.
- Dicker E y Cederbaum AI. (1986). Inhibition of CO₂ production from aminopyrine or methanol by cyanamide or crotonaldehyde and the role of mitochondrial aldehyde dehydrogenase in formaldehyde oxidation. Biochem, Biophys. Acta 883, 91-97
- Degenhardt, J and McQuillan, A.J. (1999). Mechanism of oxalate ion adsorption on chromium oxide-hydroxide from pH dependance and time evolution of ATR-IR spectra, Chem. Phys. Lett. Vol. 31, 179-184.
- Dewil R., Everaert K., Baeyens J (2005). Theoretical assessment of the catalytic (Pt/TiO₂) oxidation of formaldehyde at ambient temperatura. Catalysis Communications 6: 793 795.
- Domèbech, X., F. Jardim, W., & I. Litter, M. (2012). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En línea www.estrucplan.com.ar
- Elvers B, Hawkins S y otros. (1989). Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Volumen 11; Quinta edición completamente revisada; Editorial VCH; New York, U.S.A.
- Ennio H. Idrobo-Avila, Jairo A. Vasquez-López y Rubiel Vargas-Cañas. (2016). La exposición ocupacional al formol y la nueva tabla de enfermedades. Salud Pública. 19 (3): 382-385
- Environmental Protection Agency (EPA). Formaldehyde Chemical Profile and Emergency First Aid Treatment Guide [en línea]. Octubre de 1985. Disponible http://yosemite.epa.gov/oswer/ceppoehs.nsfAlphabetical_Results?OpenView&Start=117
- Environmental Protection Agency U.S., Office of Air and Radiation. Report to Congress on Indoor Air Quality, Volume II: Assessment and Control of Indoor Air Pollution, 1989.
- Garrido M., Souza M., Melo D., Araujo A., Zinner L., Fernandez J., Matenelli A. (2003). Systems involving cobalt and cerium oxides: Characterization and

catalytic behavior in the C6-C7 n-alkanes combustion. *Solid state. Sci.*:5,725-728.

- Garrido-Ramirez, E. G.; Theng, B. K. G.; Mora, M. L.; *Appl. Clay Sci.* (2010), 47, 182.
- Gavril D., Georgaka A., Karaiskakis G. (2012). Kinetic study of oxygen adsorption over nanosized Au/ γ -Al₂O₃ supported catalysts under selective CO oxidation conditions. *Catalysis Today*. Volume 17, Issue 5, Pages 4878-489
- Gil Y., (2009). Eliminación de formaldehído mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica con reactor de membrana. Proyecto terminal UAM-A
- Glaze, W.H., Kang, J.W., y Chapin, D.H., (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". *Ozone Sci. Y Technol.*, 9,335-352.
- Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., (2005). The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria. *Journal of Catalysis* 229, pp. 154-162.
- Gogate P. R., Pandit A. B. (2004). "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods". *Advances in Environment Research*. Vol. 8. pp. 553-597.
- González Antón Rocío (2016). Síntesis de nanopartículas de oro funcionalizadas con 1-dodecanotiol en un sistema bifásico. Desarrollo de sensores electroquímicos. Tesis para obtener el grado de doctor. Universidad de Valladolid.
- Góra-Marek, K.; Datka, J. (2008). The transformation of formaldehyde on CoZSM-5 zeolites. *Catalysis Today*: 137, 466–470
- Gorin D. J., D. Toste. *Nature*, 446, (2007), 395.
- Gutiérrez M., Pina P., Torres M., Cauqui M A., Herguido J. (2010). Catalytic wet oxidation of phenol using membrane reactors: A comparative study with slurry type reactors. *Catal. Today*, 149, 326-333.
- Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel, Mugica-Alvarez Violeta, Aguilar-Pliego Julia y Romero-Romo Mario A. (2016). Wet Oxidation of Formaldehyde with Heterogeneous Catalytic Materials. *International Journal*

of Environmental Science and Development, Vol. 7, No. 3. DOI: 10.7763/IJESD.2016.V7.761

- Guerrero I. (2011). Cuadernillo de Toxicología Ambiental. Tecnológico de Estudios Superiores del Oriente del Estado de México.
- Hashmi A.S.K, G. J. Hutchings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, (2006), 7896.
- Heck H., Cassanova-Schmitz m. (1984). Biochemical Toxicology of formaldehyde. In review of biochemical toxicology vol.6 (Hodgson, E., Bend, J. R., Philpot, R. M., eds) 155-189, Elsevier: Amsterdam.
- Homaeigohar, S., Elbahri, M. *Materials*, 7 (2014) 1017-1045.
- Hung Ch. (2009). Synthesis, characterization and performance of CuO/La₂O₃ composite catalyst for ammonia catalytic oxidation. *Powder Technology*, 196, pp 56 61.
- Huang H., Leung D., (2011). Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperatura. *Journal of Catalysis* 280, pp. 60 67.
- Idrovo E, Vargas R, Vasquez J. (2017). La exposición ocupacional al formol y la nueva tabla de enfermedades laborales. *Rev. Salud Pública*; 19 (3): 382-385.
- IMTA, 2011. Actualización del estudio de calidad del agua del Río Santiago
- International Agency for Research on Cancer (IARC) June 2004. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 88 (2006): Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. Retrieved June 10, 2011, from: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/index.php>.
- Institute National de L'Environnement Industriel et Des Risques. Formaldehyde (INERIS) [en línea]. Junio 18 de 2003. Disponible en <http://www.ineris.fr/recherches/download/formaldehyde.pdf>
- Instituto Nacional del Cáncer (NIH) 2015. El formaldehído y el riesgo de cáncer. cofemersimir.gob.mx/expediente/18064/mir/41003/anexo/2732596
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) 1999. NTP 429: Desinfectantes: características y usos más corrientes. Disponible en:

http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/401a500/ntp_429.pdf

- Islam Kh., Zuki B., Mustapha M., Mohd Z., Norshazlirah Sh., Eaqub A., (2011). Characterisation of calcium carbonate and its polymorphs from cockle Shells. *Powder Technol.* 213 (13), 188-191.
- Ito I. and Bernstein H., (1956). The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions. *Canadian journal of chemistry*, Vol. 34.
- Jayapalan S., Ranjith K. S., Padmanapan S., Mangalaraj D., Rajendrakumar R (2014). Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 26(1). pp.218–224.
- Justo Llopis Ana (2015). Advanced technologies applied to wastewater treatment plant effluents. Tesis doctoral Universidad de Barcelona.
- J Won Park Jong, Jin Hyeok Jeong, Wang Lai Yoon, Chang Soo Kim, Deuk Ki Lee, Yong-Ki Park, Young Woo Rhee (2005). Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* 30:209-220
- Lei Ma, Wang D., Li., Bai B., Fu L., Li Y., (2014). Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149: 36-43.
- Legrini, O., Oliveros. E., y Braun, A. M., (1993). _"Photo chemical processes for water treatment". *Chem Rev.*, 93, 671-360.
- Li Y., Fu Q., Flytzani-Stephanopoulos M., (2000). Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 27, pp. 179-191.
- Liu W., Wuadia C., Flytzani-Stephanopoulos, J. *Catal. Today* 28,391 (1966).
- Ma, L., Wang, D., Li J., Bai, B., Fu, L., Li Y., (2014). Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. *Appl. Catal. B: Environmental* 148–149: 36–43
- Majid Ebrahimi, Oliver B. Villaflores, Emma E. Ordone, Alvin R. Caparanga. (2017). Effects of acidified aqueous glycerol and glycerol carbonate pretreatment of rice husk on the enzymatic digestibility, structural characteristics, and bioethanol production. *Bioresource Technology* 228 264–271

- Mariño F., Moreno M., Schonbrod B., Baroneti G., Laborde M., (2017). Catalizadores a base de Cerio y Cobre para la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono (COPROX). *Anales Acat*, tomo 61. 105-119
- Martínez, Joaquín C. G. (2006). De nanopartículas metálicas encapsuladas en dendrímeros a clúster con monocapa orgánica. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, vol. 102, no 4, p. 23-29.
- Martínez Moreno Monica. (2008). Estudios de silicatos y magnesio. Tesis para obtener el título de química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Marzán Liz, Luis M. (2004). Nanometals: formation and color. *Materials Today*, vol. 7, no 2,
- Matheswaran, M.; Balaji, S.; Chung, S.J.; Moon, S. (2007); Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process: A novel approach for organic mineralization, *Catalysis Commun.* 8, 1497-1501.
- Menahem T., Yitzhak M., (2008). Controlled crystallization of calcium carbonate superstructures in macroemulsions. *Journal of Crystal Growth* 310: 3552 3556.
- Méndez R.T. (1998). Un caso de intoxicación crónica por formaldehído. *MedULA* 8(1-4): 25-8
- Mery C. Terán Solíz (2016). Estudios de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas. Tesis de ingeniería química, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Mohammad Amin Alavi, Ali Morsali (2010). Syntheses and characterization of Sr(OH)₂ and SrCO₃ nanostructures by ultrasonic method. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 132–138.
- Monoj K. Mondal, Maheswata Lenka (2012). Solubility of CO₂ in aqueous strontium hydroxide. *Fluid Phase Equilibria* 336, 59–62.
- Nie L., Zheng Y., Yu J., (2014). Efficient decomposition of formaldehyde at room temperature over Pt/honeycomb ceramics with ultra-low Pt content. *Dalton Trans.*, 43, 12935.
- Ohmichi K, Matsuno Y, Miyaso H, Yamamoto H, Toriuchi M, Shimane M. (2007). Pilot study of a dissection table for gross anatomy laboratory equipped

with a photocatalytic device that decomposes formaldehyde. *J Occup Health*. Nov;49(6):499–503.

- Orduz CE, Guerrero J. (2011) Asma ocupacional por formaldehído. *Revista de neumología* [Internet]. Encolombia.com. Disponible en: [//www.encolombia.com/medicina/neumologia/neum15303trabajos4.htm](http://www.encolombia.com/medicina/neumologia/neum15303trabajos4.htm)
- Organización Mundial de la Salud (OMS). Environmental Health Criteria 89, Formaldehyde [en línea]. 1989. Disponible en <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>
- Organización Mundial de la Salud (OMS). Concise International Chemical Assessment Document 40, Formaldehyde [en línea]. 2002. Disponible en <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad40.htm>
- Organización Internacional del Trabajo (OIT). International Chemical Safety Cards, Formaldehyde [en línea]. Octubre de 2000. Disponible en http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc02/icsc0275.htm
- Ostrooumov, M. 2007. Espectros infrarrojos de reflexión de minerales de diferentes clases cristal químicas. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, geomología y arqueometría*. Illustrated ed.: UNAM.
- Parida K. M, N. Sahu, P. Mohapatra, and M. S. Scurrrell (2010). “Low temperature CO oxidation over gold supported mesoporous FeTiO₂,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 319, no. 1-2, pp. 92–97.
- Parra JE, Díaz JJ. (1999). El formol su génesis, normas, aplicaciones e incidencia sobre la salud humana. *MedULA UPB*. 18(1):35–45.
- Picasso G., Sun R., Zavala C., Cruz R., López A. (2013). Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Mn por co-precipitación para la combustión de nhexano. *Rev soc quím Perú*. 79 (4).
- Pie J., Xu H., Yi L., (2015). Performance and kinetics of catalytic of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst, *Building and Environment* 84, 134-141.
- Piva G, Basso L, Venzon M, (2016)a. Evaluation of genotoxicity in workers exposed to low levels of formaldehyde in a furniture manufacturing facility. *Toxicology and Industrial Health* 32(10): 1763– 1773.

- Piva G, Venzon M, Carrer C, (2016)b. Environmental and biological monitoring of occupational formaldehyde exposure resulting from the use of products for hair straightening. *Environ Sci Pollut Res* 2016; 23: 908–917.
- Popova G., Andrushkevich T., Chesalov A., Stoyanov E., (2000). In situ FTIR Study of the Adsorption of Formaldehyde, Formic Acid, and Methyl Formiate at the Surface of tio₂ (Anatase), kinetics and catalysis Vol. 41 No. 6 pp 885-891
- Qu Zh., Dan Ch., Yahui S., Yi W., (2014). High catalytic activity for formaldehyde oxidation of AgCo/APTES@MCM-41 prepared by two steps method. *Applied Catalysis A: General* 487, 100 109.
- Rylander P.N, Catalytic hydrogenation over platinum metals, (1967).
- Reyes Guzmán J. Fabiola (2016). Eliminación de formaldehído mediante procesos catalíticos avanzados en un reactor de membrana. Tesis de maestría UAM-Azcapotzalco.
- Rodríguez Tatiana, Botelho Diego, Cleto Eduardo, (2008). Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Antioquia* No 46 pp.24-38.
- Rodríguez, A.; Letón, P.; Rosal, R.; Dorado, M.; Villar, S.; Sanz, J.M. (2006); Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de Vigilancia Tecnológica, Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME): 1-136.
- Rodriguez J., Shaw S., Benning L., (2011). The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale*, 3: 265.
- Rubio Clemente Ainhoa, Chica Arrieta Edwin Lenin, Peñuela Mesa Gustavo Antonio, (2013). “Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes” *Rev. Ambient. Agua* vol. 8 No. 3
- Russo T. (1998). Un caso de intoxicación crónica por formaldehído. *MedULA, Revista de Facultad de Medicina, Universidad de Los Andes.* 8(1-4): 25-8.
- Sarmiento Acosta N., Peinado Acevedo J.S., Cadena Afanador L.P (2014). Sintomatología causada por la exposición al formaldehído en estudiantes de medicina y sus posibles mecanismos fisiopatológicos. *IATREIA* Vol 27(4): 428-438.

- Sanchez-Dominguez M., L. F. Liotta, G. Di Carlo (2010). "Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation," *Catalysis Today*, vol. 158, no. 1-2, pp. 35–43.
- Sancini A, Rosati M, De Sio S, (2014). Exposure to formaldehyde in health care: an evaluation of the white blood count differential. *Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia*. 36(3):153-9.
- Shao, J.; Zhang, P.; Tang, X.; Zhang, B.; Song, W.; Xu, Y. (2007); Effect of Preparation Method and Calcination Temperature on Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/CeO₂Catalysts. *Chinese J. Catalysis*: 28(2), 163-169.
- Schmidbaur H., *Naturwiss. Rundsch.* 48, (1995), 443.
- Sharma S. and Mudhoo A., (2010). "Green chemistry for environmental sustainability", CRC Press, pp. 450.
- Silva, A.M.T., Castelo-Branco, I.M., Quinta-Ferreira, R.M., Levec, J. (2003)a Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem. Eng. Sci.*: 58, 963-970.
- Silva, A. M. T.; Quinta-Ferreira, R. M.; Levec, J (2003)b. Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation of Formaldehyde. A Novel Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5099.
- Sakai Y., Murdanoto A P., Sembiring L., Tani Y., Kato N (1995). A novel formaldehyde oxidation pathway in methylotrophic yeast: Methylformate as a possible intermediate. *FEMS Microbiol. Lett.* 127, 229-234.
- Smolentseva E., Simakov A., Beloshapkin S. (2012). "Gold catalysts supported on nanostructured Ce-Al-O mixed oxides prepared by organic sol-gel," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 115-116, pp. 117–128.
- Song JS, Ahn YS, Park SH, Park JW, Noh JH. (2001). Occupational asthma due to formaldehyde. *Yonsei Med J.* Aug;42(4):440–5.
- Spanier, J.E., Robinson, R.D., Zhang, F., Chan, S. y Herman, I.P. (2001). Sizedependent properties of CeO₂-y nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical Review B* 64, 245407

- Stayner L., Steenland K., Greife A., Hornung R., Hayes R B., Nowlin S., Morawetz J., Ringenburg V., Elliot L., Halperin W. (1993). Exposure-response analysis of cancer mortality in cohort of workers exposed to ethylene oxide. *American Journal of Epidemiology* 138(10), 787-798.
- Skisak CM (1983). Formaldehyde vapor exposures in anatomy laboratories. *Am Ind Hyg Assoc J. Dec*;44(12):948–50.
- Tabakova T., Idakiev V., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T., (2007). Effect of additives on the WGS activity of combustion synthesized CuO/CeO₂ catalysts. *Catalysis Communications* 8, pp. 101 106.
- Tamayo A., Rodríguez M^aA., Arroyo C., Beltran-Heredia J., Rubio F. (2018) Dependence of the synthetic strategy on the thermochemical energy storage capability of Cu_xCo_{3-x}O₄ spinels. *Journal of the European Ceramic Society* 38 1583–1591
- Tang, C.W.; Kuo, M.C.; Lin, C.J.; Wang, C.B.; Chien, S.H. (2008); Evaluation of carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts: Effect of ceria loading, *Catalysis Today*: 131, 520–525.
- Temperature on Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/CeO₂Catalysts. *Chinese J. Catalysis*: 28(2), 163-169.
- Thrasher, J. D. & Kilburn, K. H (2001). Embryo toxicity and teratogenicity of formaldehyde. *Arch. Environ. Health.*, 56(4):300-11.
- Toledano E, *Salud y trabajo* (1986), No.67, pp. 34-41.
- Torres J., Royer S., Bellat J., Giraudon J., Lamonier J., (2013). Formaldehyde: Catalytic Oxidation as a Promising Soft Way of Elimination. *ChemSusChem*, 6 (4), pp.578-592.
- Trovarelli, A. (2002) *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Catalytic Science Series 2; World Scientific Publishing Company: London, UK.
- Trovarelli, A., De Leitenburg, C. y Dolcetti, G. (1997). Design better cerium-based oxidation catalysts. *CHEMTECH* 27, (6) 32-37.
- UNESCO, 2010. Servicios de los ecosistemas y el bienestar humano. www.unescoetxea.org/dokumentak/Ecossistemas_bienestar.pdf

- Urzúa Esteva Evaristo (2007). Proceso para degradar compuestos recalcitrantes presentes en el agua. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ)
- Valcárcel, Miguel., et al. Gold nanoparticles in analytical chemistry. Editorial Elsevier, 2014.
- Waydhas C., Weigl K., Seis H. (1978). The disposition of formaldehyde and formate arising from Drug N-Demethylations depend on cytochrome P-450 in hepatocytes and perfused rat liver. *Eur. J. Biochem* 89, 143-150.
- Wang H., H. Zhu, Z. Qin, F. Liang, G. Wang, and J. Wang, (2009) "Deactivation of a Au/CeO₂-Co₃O₄ catalyst during CO preferential oxidation in H₂-rich stream," *Journal of Catalysis*, vol. 264, no. 2, pp. 154–162, 2009.
- Wood RW, Coleman JB. Behavioral (1995). Evaluation of the irritant properties of formaldehyde. *Toxicol Appl Pharmacol.* 130(1):67–72.
- Yu S.-W., Huang H.-H., Tang C.-W., Wang C.-B. (2014). The effect of accessible oxygen over Co₃O₄-CeO₂ catalysts on the steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39: 20700-20711.
- Zhang Ch., Li Y., Wang Y., He H., (2014). Sodium-Promoted Pd/TiO₂ for Catalytic Oxidation of Formaldehyde at Ambient Temperature. *Environ. Sci. Technol*, 48, 5816–5822.

ANEXO

Participación en eventos de difusión científica

Congresos

- VIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación Química, CIDIQ 2017, del 6 al 8 de noviembre de 2017, Ciudad de México.
- The 2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment (SEEME), Oviedo, Spain, 25-27 July 2018.
- Coloquio de Investigación de Egresados y Alumnos de los Posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, DCBI, UAM-A, 26 de abril de 2018.

Publicaciones

- Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados. Rodríguez Carrasco Estefania, Gutiérrez Arzaluz Mirella, Mugica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017, Periodicidad: Anual, ISSN: 2448-6663, 6 al 8 de noviembre de 2017, Ciudad de México.

http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista_tendencias_2017.pdf

- Removal of Formaldehyde by CWO. Proceedings 2018, 2018, 2(23), 1471. Estefania Rodríguez-Carrasco, Mirella Gutiérrez-Arzaluz, Violeta Mugica-Álvarez, Miguel Torres-Rodríguez.

<https://doi.org/10.3390/proceedings2231471>

-



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Otorga la presente

Constancia

a: **Estefania Rodríguez Carrasco**

Por presentar la ponencia del trabajo de Investigación
Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados

en modalidad Cartel

dentro del VIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química,
celebrado los días 6, 7 y 8 de noviembre de 2017.

Coautores:

Mirella Gutiérrez Arzáluz, Violeta Mugica Álvarez, Miguel Torres Rodríguez

Ciudad de México, a 6 de noviembre de 2017.

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez

Directora de la
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Fis. Luisa Gabriela del Valle Díaz Muñoz

Jefa del
Departamento de Ciencias Básicas

M. en C. I. María del Rocio Cruz Colín

Presidenta del Comité Organizador del
VIII Congreso Internacional de Docencia e
Investigación en Química



2nd
International Research Conference on
**Sustainable Energy, Engineering,
Materials and Environment**

25th - 27th July 2018

Polytechnic School of Mieres, University of Oviedo
Principality of Asturias/SPAIN

This is to certify that

Estefania Rodríguez

Attended the **2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment (IRCSEEME)** held in the Polytechnic School of Mieres, University of Oviedo), from the 25th to the 27th of July 2018.

Mieres, 27 July 2018

Professor Eduardo Álvarez Álvarez
Co-Chair of IRCSEEME

Polytechnic School of Mieres, University of
Oviedo, Spain

Professor Manuel Rico Secades
Co-Chair of IRCSEEME

Gijón Polytechnic Campus of
Engineering, University of Oviedo,
Spain



CERTIFICATE OF PARTICIPATION



2nd
International Research Conference on
**Sustainable Energy, Engineering,
Materials and Environment**

25th - 27th July 2018

Polytechnic School of Mieres, University of Oviedo
Principality of Asturias/SPAIN

This is to certify that

**Estefania Rodriguez
Mirella Guitierrez
Violeta Mugica
Miguel Torres**

Made the Poster presentation of the work with the title

Removal of Formaldehyde by CWO

In the **2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment (IRCSEEME)** held in the Polytechnic School of Mieres (University of Oviedo), from the 25th to the 27th of July 2018.

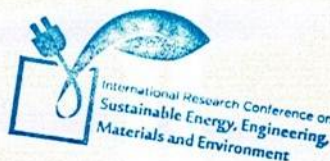
Mieres, 27 July 2018

Professor Eduardo Álvarez Álvarez
Co-Chair of IRCSEEME

Polytechnic School of Mieres, University of
Oviedo, Spain

Professor Manuel Rico Secades
Co-Chair of IRCSEEME

Gijón Polytechnic Campus of
Engineering, University of Oviedo,
Spain



CERTIFICATE OF PARTICIPATION



[THEOREM]
CONFERENCES & EVENTS



Otorga la presente
Constancia

a: **Estefanía Rodríguez Carrasco**

Por la presentación del cartel

Eliminación de formaldehído mediante procesos de oxidación avanzada dentro del Coloquio de Investigación de egresados y alumnos de los posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, realizado los días 25 y 26 de abril de 2018.

Ciudad de México, a 26 de abril de 2018.

Dr. Jorge Luis Flores Moreno
Coordinador de Posgrado en
Ciencias e Ingeniería: Línea de Ambiental

Dr. Rafael López Bracho
Coordinador Divisonal de
Posgrados

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
Directora de la
División de Ciencias Básicas e Ingeniería