



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División Académica de Ciencias Biológicas



“Nanopartículas catalíticas sintetizadas por el método Redox para la oxidación de fenol en aguas contaminadas”

Trabajo recepcional bajo la modalidad de:

TESIS

Presenta:

Jorge Ulises Reyes López

Como requisito para obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias Ambientales

Asesores:

José Gilberto Torres Torres

Raúl Germán Bautista Margulis

Wilfrido Miguel Contreras Sánchez

Villahermosa, Tabasco. Diciembre 2015



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN



DICIEMBRE 08 DE 2015

C. JORGE ULISES REYES LÓPEZ
PAS. DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales titulado: **"NANOPARTÍCULAS CATALÍTICAS SINTETIZADAS POR EL MÉTODO REDOX PARA LA OXIDACIÓN DE FENOL EN AGUAS CONTAMINADAS"**, asesorado por el Dr. Raúl German Bautista Margulis y Dr. José Gilberto Torres Torres sobre el cual sustentará su Examen de Grado, cuyo jurado está integrado por la Dra. Ebelia del Ángel Meráz, Dr. Wilfrido Miguel Contreras Sánchez, Dr. Raúl German Bautista Margulis, Dra. María Teresa Rodríguez Gamboa y Dra. Erika Escalante Espinosa

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

M. EN C. ROSA MARTHA PADRON LOPEZ
DIRECTORA

UJAT
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DIRECCIÓN

C.c.p.- Expediente del Alumno.
C.c.p.- Archivo

Miembro CUMEX desde 2008

Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

KM. 0.5 CARR. VILLAHERMOSA-CÁRDENAS ENTRONQUE A BOSQUES DE SALOYA
Tel. (993) 358-1500 Ext. 6400, Fax (993) 354-4308 y 358-1579 E-mail: dirección.dacbiol@ujat.mx
Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

CARTA AUTORIZACIÓN

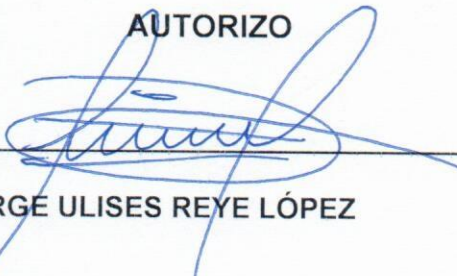
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de Maestría denominado: **"NANOPARTÍCULAS CATALÍTICAS SINTETIZADAS POR EL MÉTODO REDOX PARA LA OXIDACIÓN DE FENOL EN AGUAS CONTAMINADAS"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco el Día 25 de Noviembre de 2015.

AUTORIZO



JORGE ULISES REYE LÓPEZ

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Contenido

CAPÍTULO I: PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN.....	8
I. Introducción.....	8
II. Justificación	10
III. Antecedentes.....	11
III.I Diagnóstico ambiental del agua	11
III.II Fenol y contaminación del agua	12
III.III Propiedades físicas y químicas del fenol.....	12
III.IV Límites permisibles del fenol y efectos en la salud.....	13
III.V Tecnología para la reducción de fenol en aguas residuales.....	14
III.VI Procesos de Oxidación Avanzada, OVH y OCVH	15
III.VII Oxidación catalítica por vía húmeda del fenol y mecanismo de reacción	16
III.VIII Aplicación de catalizadores de Ag y Au en la OCVH	17
IV. Hipótesis	19
V. Objetivos.....	19
V.I Objetivo General:	19
V.II Objetivos Específicos:	19
VI. Metodología	20
VI.I Síntesis de catalizadores de Ag y Ag-Au.....	20
VI.I.I Síntesis de catalizador de plata (Ag) por el método Depósito-Precipitación.....	20
VI.I.II Síntesis de catalizadores bimetalicos (Ag y Ag-Au) por el método Redox.....	21
VI.II Caracterización del soporte y los catalizadores.....	22
VI.II.I Fisisorción de Nitrógeno	22

VI.II.II Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	23
VI.II.III Espectroscopia UV-Vis	24
VI.III. Diseño Experimental	26
VI.IV Evaluación catalítica (Oxidación catalítica por vía húmeda).....	28
VII. Bibliografía	29
CAPÍTULO II: ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN.....	33

Índice de Tablas

Capítulo I

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del fenol.

Tabla 2. Factores y niveles empleados en el diseño experimental.

Tabla 3. Diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado, para evaluar la relación óptima de metales en los catalizadores y condiciones de operación en la oxidación de fenol en solución por vía húmeda.

Índice de Figuras

Capítulo I

Fig. 1. Esquema simplificado de la oxidación de fenol.

Fig. 2. Equipo de Eisisorción de N₂.

Fig. 3. Microscopio Electrónico de Barrido.

Fig. 4. Equipo de espectroscopia UV-Vis.

CAPÍTULO I: PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN

I. Introducción

La mayor preocupación sobre la calidad del agua radica en la presencia potencial de contaminantes químicos; esta calidad ha sido un factor determinante del bienestar ambiental. Entre los contaminantes presentes en los cuerpos de aguas se pueden encontrar los compuestos orgánicos, procedentes principalmente de fuentes industriales, agrícolas y de los desechos urbanos (Manahan, 2007). Dentro de estos compuestos que se caracterizan por su persistencia en el medio y difícil biodegradabilidad, particularidades que los hacen tóxicos y contaminantes, se encuentran los fenoles. Por sus diversas aplicaciones han sido de interés para la industria, aumentando el riesgo de dispersión en el ambiente.

Para la eliminación de dichos compuestos se han desarrollado los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), llamados usualmente métodos alternativos avanzados; esta tecnología se basa en la alta capacidad oxidante a través de una especie radical ($\text{OH}\cdot$) llegando a mineralizar totalmente a CO_2 y agua, principalmente. La Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH) es sin duda uno de los POA que, con la presencia de un catalizador con características adecuadas, minimiza las condiciones de operación haciendo de éste, un proceso económicamente rentable (Li et al., 2008), asimismo único como técnica viable de tratamiento para efluentes que contienen materiales no biodegradables, tóxicos y refractarios (Ray, Chen, Wang y Pehkonen, 2008).

La eficiente OCVH radica en la correcta selección de catalizadores y técnicas de preparación, cuyo aporte al proceso sean los objetivos antes definidos. Muchos han sido los catalizadores sintetizados a partir de metales nobles, óxidos metálicos y óxidos mixtos, con

alta actividad y estabilidad; y probados en la oxidación de compuestos modelos o incluso aguas residuales reales (Lafaye, Barbier y Duprez, 2015; Espinosa *et al.*, 2015; Yang, Besson y Descorme, 2015). No obstante, puede ocurrir la disminución gradual en condiciones de reacción de la actividad catalítica del material, lo cual puede evitarse mediante la preparación de catalizadores bimetalícos nanoestructurados, modificando las propiedades de la nanopartícula, determinada principalmente por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura (Sun. y Xia, 2002), generando así nuevas propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas. El oro ha mostrado buenas propiedades catalíticas a escala nanométrica (Stephen, 2012), siendo de mucho interés debido al número y tipo de reacciones de importancia ambiental que pueden ser catalizadas, tales como las reacciones de oxidación total a temperaturas bajas y ambiente. La plata al igual que el oro puede catalizar gran variedad de reacciones con la ventaja del bajo costo frente a los ya conocidos y probados catalizadores (Gang *et al.*, 2003).

En este trabajo se busca una interesante y eficiente alternativa de oxidación catalítica por vía húmeda de fenol, con catalizadores bimetalícos nanoestructurados de Au-Ag soportados en óxidos mixtos ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), sintetizados por el método Redox, aplicando un diseño experimental que evalúe las mejores condiciones de operación, reduciéndolas significativamente y mejorando la economía del proceso.

II. Justificación

El impacto actual del cambio climático, el crecimiento demográfico y el desarrollo económico insostenible, tienen efectos severos en la calidad del agua. La contaminación debido a las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas no tratadas a su disposición final, disminuye la calidad y la biodiversidad de los ecosistemas. Las tendencias medioambientales publicadas por Instituciones y Organismos nacionales e internacionales, indican que la contaminación derivada por aguas residuales de diversas fuentes, intensifican el daño al planeta y quien lo habita (OCDE, 2012); (UNESCO, 2015).

Entre los contaminantes presentes en aguas residuales, se encuentran los compuestos orgánicos, que se identifican por ser un grupo de sustancias químicas que comparten características comunes como toxicidad, baja biodegradabilidad, transporte a larga distancia y bioacumulación en agua, suelo, alimentos, animales (terrestres y acuáticos) y el hombre. Este tipo de compuestos se presentan en el 90% de los cuerpos de agua (PNUMA, 2012) impactando de manera directa e irreversible la vida en el mundo.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) enlista al fenol entre los compuestos orgánicos que resultan peligrosos para la salud ambiental y humana, debido a su toxicidad y múltiples fuentes de emisión, es objeto de numerosos estudios para su eliminación en aguas residuales.

El “Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015” establece que, para apoyar el bienestar humano y la integridad de los ecosistemas en una economía fuerte, el agua y los vastos servicios que proporciona, así como el tratamiento de aguas residuales; se gestionarán en un mundo sostenible en un futuro próximo (UNESCO, 2015). En analogía a esta declaración y al diagnóstico medioambiental establecido, en esta

investigación se ofrece tecnología para la eliminación de fenol con materiales y metodología eficaz, que coadyuven al objetivo planteado a nivel internacional.

III. Antecedentes

III.I Diagnóstico ambiental del agua

El tema del agua se ha tomado transcendental en numerosos encuentros de expertos a nivel nacional e internacional, en los cuales se han derivado una serie de reportes técnicos sobre el diagnóstico ambiental y tendencias globales; particularmente reportando una crisis para este recurso y los impactos que de ella resultan. De esta manera el ambiente, la salud humana, la seguridad alimentaria, el desarrollo energético y otros sectores; se ven amenazados creciente y significativamente por la escasez y sobreexplotación de agua (Santos, 2009). Los efectos de actividades antropogénicas realizadas sobre recursos naturales en años atrás, no fueron tan notorios, y en este sentido como lo define la química ambiental, los compartimientos ambientales (atmósfera, geósfera, biosfera, e hidrósfera) podían tolerar dicha presión cargada por la producción y consumo humano; sin embargo los efectos acumulativos fueron acrecentándose aceleradamente y en la actualidad se presentan resultados catastróficos globales. De acuerdo a las proyecciones estimadas por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos, OCDE (2015) hacia el año 2050 habrá un incremento en la población del 23% aproximadamente con respecto al número de personas actualmente en el mundo; con una creciente demanda de energía y recursos naturales principalmente. Haciendo más restringida la disponibilidad del agua y pérdidas en la biodiversidad.

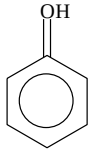
III.II Fenol y contaminación del agua

La contaminación del agua por compuestos orgánicos sigue siendo una amenaza para la salud de las personas y de los ecosistemas; especialmente por la descarga sin tratamiento eficaz de aguas residuales del sector industrial. Aunado a esto la actividad agrícola y urbana aportan significativamente a los cuerpos de agua compuestos de este tipo. Entre los compuestos orgánicos nocivos en las aguas residuales industriales se encuentra el fenol y derivados, quienes han recibido mayor atención debido a su toxicidad y frecuencia en estos procesos (Wunkang, 1998). Estos compuestos son generados por diversas industrias; entre las que figuran la química, la petroquímica y la farmacéutica; como consecuencia de ello puede encontrarse en el aire y agua, el fenol en el suelo tiende a movilizarse al agua subterránea. La estabilidad de algunos anillos aromáticos hace que estos compuestos sean resistentes a su degradación en el medio y que se conviertan en contaminantes muy persistente (Hughes y Cooper, 1996). Asimismo, el fenol se considera como producto intermedio en la ruta de oxidación de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular, por lo que se toma generalmente como un compuesto modelo para tratamientos avanzados de aguas residuales (Ding, Aki y Abraham, 1995).

III.III Propiedades físicas y químicas del fenol

El fenol, también llamado ácido fénico o ácido carbólico fue aislado por el químico alemán Runge en 1834. Se caracteriza por tener un olor dulce y alquitranado característico, es un sólido incoloro a blanco cuando se presenta en forma pura. Compuesto aromático que a temperatura y presión ambiente es un sólido higroscópico cristalino. Es soluble en alcohol etílico, éter y en varios disolventes polares; en agua tiene solubilidad limitada por temperatura y presión. En la tabla 1 se presentan las propiedades físico-químicas de dicho compuesto.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del fenol

Formula	C ₆ H ₅ OH
	
Peso molecular (g/mol)	94.11
T _{fusión}	40.9
T _{ebullición}	181.75
Solubilidad en agua	9.3 g _{fenol} /100 ml _{H₂O}
pKa	9.89
Límites de explosividad en aire (%vol)	1.7 (baja) 8.6 (alta)
Presión de vapor @ 25 °C (Pa)	47
Temperatura de autoignición (°C)	715

III.IV Límites permisibles del fenol y efectos en la salud

Los problemas en la salud de seres humanos derivados de la exposición, ingestión y contacto con fenol puede desencadenar enfermedades cardiovasculares, daño intestinal grave e incluso causar la muerte y daños en la piel (ATSDR, 2014). La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos han determinado que el fenol no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos. Sin embargo, se hace referencia a que existen evidencias a partir de estudios en animales, que el fenol puede ser una toxina reproductiva (Lazo, 2008). Se han establecido reglamentos y recomendaciones para sustancias tóxicas, por Agencias Internacionales como la EPA, OSHA, FDA, ASTDR y NIOSH. La concentración máxima permisible de fenol en aguas, reportada por la EPA, citada por Shawabkeh, Khashman y Bisharat (2010), es de 4

mg/L⁻¹. Asimismo la Unión Europea acuerda que el límite de fenoles en agua potable es de 0.5 µg/L⁻¹. La OSHA ha establecido un límite legal promedio de 5 ppm de fenol en el aire durante una jornada de 8 h diarias.

III.V Tecnología para la reducción de fenol en aguas residuales

Las tecnologías convencionales que incluyen procesos biológicos, térmicos y tratamientos fisicoquímicos se han aplicado en la eliminación de contaminantes en medio acuoso. Los procesos biológicos son de mayor aplicación en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo el tiempo de residencia para que los microorganismos puedan degradar compuestos orgánicos es demasiado largo. La incineración demanda altas cantidades de energía y presenta considerables emisiones de otros compuestos peligrosos como dioxinas y furano (Debellefontaine *et al.*, 1996). Asimismo existen técnicas que necesitan de un post-tratamiento para la disposición de los contaminantes, entre ellos: la precipitación, adsorción, extracción, ósmosis inversa, floculación, etc.

Por tanto se han desarrollado nuevas tecnologías aplicadas a la degradación de fenol, considerando en su aplicación propiedades fisicoquímicas del sistema, la rentabilidad y eficiencia del proceso y sus límites de aplicación. Entre las principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada para la degradación de fenol se encuentra: la ozonización, oxidación en agua sub y supercrítica, fotólisis ultravioleta de vacío (UVV), procesos fenton, oxidación electroquímica, plasma no térmico, ultrasonido, ultravioleta/peróxido de hidrógeno, fotólisis/fenton, fotocátalisis heterogénea, ultravioleta/ozono, oxidación vía húmeda y oxidación catalítica vía húmeda.

III.VI Procesos de Oxidación Avanzada, OVH y OCVH

Una tecnología prometedora para degradación de contaminantes refractarios en los últimos años son los Procesos de Oxidación Avanzada cuyo principio se enfoca en la alta reactividad de radicales libres ($\text{OH}\cdot$) formados a partir de la gran solubilidad que tiene el oxígeno en las condiciones de operación del sistema (elevada temperatura y presión), incrementando la velocidad de reacción. La Oxidación Vía Húmeda (OVH) desarrollada por Zimmerman durante la década de 1950 es sin duda, de los POA con alta eficiencia para la eliminación de compuestos orgánicos, sin embargo las severas condiciones que requiere, no lo hace económicamente viable, afectando la economía del proceso.

La presencia de un catalizador, Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) es una interesante alternativa debido a que los catalizadores permiten la reducción significativa de presión y temperatura (Li *et al.*, 2008), incrementando las tasas de oxidación de compuestos refractarios y el tiempo de residencia de la fase líquida en el interior del reactor, haciendo el proceso económicamente factible.

La catálisis definida por la IUPAC (1986), es el fenómeno mediante el cual una cantidad pequeña de materiales externos acelera la reacción, sin que éstos sean consumidos. Un catalizador únicamente modifica la cinética de reacciones termodinámicamente posibles, este proceso se lleva a cabo a través de un complejo activado que se forma a partir de la energía de activación. Un catalizador en los procesos de oxidación vía húmeda puede tener un efecto orientador o acelerador, o ambos sobre el sistema. El caso de tener un efecto orientador, la función catalítica se observa en los valores de selectividad del proceso, cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles. Para lograr que un catalizador abra una nueva

ruta de reacción favorable en los procesos de oxidación, se deben de analizar las propiedades catalíticas de la molécula usada con respecto a su selectividad a productos deseados.

III.VII Oxidación catalítica por vía húmeda del fenol y mecanismo de reacción

Las rutas de oxidación de fenol se han propuesto en numerosos trabajos de investigación, en la mayoría de estos se trata de identificar intermediarios y se proponen esquemas de reacción de diferente complejidad. En la siguiente figura se presentan las rutas de reacción de oxidación de fenol en fase acuosa propuesta por Otha, Goto y Teshima (1980). En muchos casos los productos finales en la oxidación de este tipo de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales, son ácidos orgánicos de corta cadena, como el ácido acético, oxálico, etc. (Donlagic y Levec, 1998).

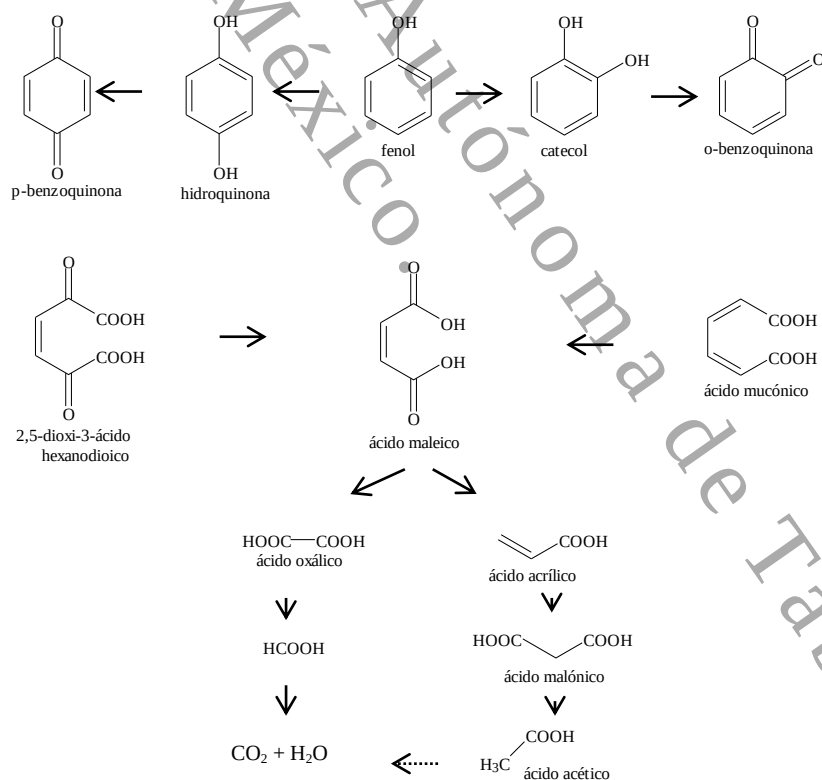


Fig. 1. Esquema simplificado de la oxidación de fenol

El estudio de la actividad catalítica en la oxidación de fenol por vía húmeda se ha desarrollado con catalizadores de: Ag/ γ -Al₂O₃-ZrO₂, identificando hidroquinona, catecol y 1,4 benzoquinona, como sub productos (Núñez, del Ángel y Ramos-Ramírez, 2011); asimismo con nanopartículas de Pt en TiO₂-CeO₂ (Lunagómez-Rocha, del Ángel y Torres-Torres, 2011); las nanopartículas de Fe₃O₄ dopadas con Cobalto también fueron aplicadas; (Song, Zheng y Yin, 2013); de igual forma los metales de transición soportados sobre Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ (Kim, Kim y Ihm, 2009); se analizan además el mecanismo y vía de reacción con materiales de carbón como catalizadores (Wang *et al*, 2014) y considerables aplicaciones de otros metales nobles soportados y óxidos mixtos (Liotta *et al*, 2009; Kim y Ihm, 2011).

III.VIII Aplicación de catalizadores de Ag y Au en la OCVH

Un parámetro muy importante en la oxidación catalítica por vía húmeda es la selección del catalizador empleado para la conversión del contaminante. Generalmente se refieren a catalizadores heterogéneos debido a que no requieren de etapas de post-tratamiento para la separación del catalizador del medio. Por ello la catálisis aplicada con mayor frecuencia en OCVH está basada sobre metales nobles (Duprez, 1996; Maugans, 2003) óxidos metálicos (Julián, 1987; Fortuny, 1995) y sales metálicas (Mantzavinos, 1996). Se han aplicado óxidos metálicos que, a pesar de ser menos activos que los metales nobles, son más resistentes al envenenamiento (Barbier, 1998). Por otro parte los catalizadores de metales nobles en soportes estables, exhiben una mejor actividad, son menos susceptibles a la lixiviación del metal activo (Besson y Gallezot, 2003) y sufren de menos deposición de carbón que otros. Además una alternativa para evitar el proceso de desactivación del catalizador en el medio de reacción, es la preparación de catalizadores bimetálicos. Este tipo de catalizadores puede presentarse en forma de aleaciones o estructuras “core-shell”, modificando su tamaño y estructura con base

en su composición, generando nuevas propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas (Chushak, 2003; Thomas, 2003). Algunos autores han argumentado que, si estos metales nobles (Pt, Pd, Ru, Ag y Au) son soportados sobre materiales inertes u óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 y ZrO_2), éstos aumentan el área de contacto, exhiben mayor actividad y mejoran su estabilidad en ambientes corrosivos (Duprez, 1996; Maugans, 2003).

La plata al igual que el oro puede catalizar una gran variedad de reacciones con la ventaja del bajo costo frente a los ya conocidos y probados catalizadores de Pt, Pd y Co (Gang *et al*, 2003).

En 1989 Haruta encontró que partículas de oro dispersas en óxidos de metales de transición presentan una alta actividad para la oxidación de CO por debajo de 0°C , o incluso a -70°C . aunque el oro es un metal noble, su recurso es más abundante en comparación con el platino, y por lo tanto su precio es mucho menor que el precio del platino. En realidad, los catalizadores de oro soportados en ceria (Au/CeO_2) son un buen catalizador de oxidación para muchos compuestos orgánicos volátiles (COV), tales como 2- propanol, metanol y tolueno.

IV. Hipótesis

El fijar los metales Ag-Au en el soporte de óxidos mixtos ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), permitirá obtener un sistema catalítico estable que no se lave en el medio líquido, debido a las mejores propiedades físico-químicas que posee la combinación de estos óxidos, y así evitando la contaminación por metales en el medio de reacción, aumentando su actividad catalítica y el tiempo de vida.

V. Objetivos

V.I Objetivo General:

Sintetizar materiales bimetalicos nanoestructurados de Ag-Au soportados en óxidos mixtos ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), aplicándolos a la oxidación catalítica vía húmeda de fenol y evaluar las condiciones de operación y relaciones molares de los metales presentes para encontrar las condiciones óptimas del proceso.

V.II Objetivos Específicos:

1. Sintetizar catalizador monometálico de Ag/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ por el método Depósito-Precipitación.
2. Sintetizar catalizadores bimetalicos de Ag-Au/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ por el método Redox.
3. Caracterizar catalizadores nanoestructurados de Ag-Au/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.
4. Evaluar la oxidación catalítica por vía húmeda de fenol con materiales de Ag-Au/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ a dos relaciones molares de metales.
5. Analizar y determinar estadísticamente las condiciones óptimas de operación del proceso de oxidación catalítica por vía húmeda de fenol.

VI. Metodología

VI.I Síntesis de catalizadores de Ag y Ag-Au.

La preparación de los catalizadores de Ag y Ag-Au se llevó a cabo por los métodos, depósito-precipitación y Redox, respectivamente; utilizando como soporte óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ al 20% en peso de Cerio.

VI.I.I Síntesis de catalizador de plata (Ag) por el método Depósito-Precipitación

La introducción del metal (Ag) a la matriz del soporte de óxidos mixtos está planteado por el siguiente procedimiento:

En un volumen igual a 500 ml de agua destilada, se preparó una solución con el soporte y el precursor metálico (NO_3Ag) al 1.4 % en peso. Se puso en agitación constante durante 3 minutos y se llevó a temperatura de 80 °C. Una vez alcanzada la temperatura programada se ajustó el pH a 9, con una solución de NaOH 0.5 M. Seguidamente al mantener constante el pH se dejó en agitación y calentamiento por 3 horas. Posteriormente se separaron los líquidos y se hicieron una serie de cuatro lavados en rotavapor para eliminar la mayor parte de los contraiones del precursor metálico. Para el completo secado del material se dejó en una estufa por 12 horas a 120 °C. Finalmente se dio tratamiento térmico al catalizador, se calcinó a 300 °C en atmósfera de aire y posteriormente se redujo con flujo de hidrógeno a 400 °C de temperatura constante.

VI.I.II Síntesis de catalizadores bimetálicos (Ag-Au) por el método Redox

Una vez obtenido el material monometálico se continuó con la preparación de los catalizadores bimetálicos por el método Redox montando un sistema para la síntesis y siguiendo la metodología descrita a continuación:

Se depositaron 2.5 gramos de catalizador monometálico en el reactor para su reducción *in situ* con flujo de hidrógeno a temperatura de 400 °C por una hora. Alcanzado el tiempo de reducción se enfrió el catalizador dejando el flujo de hidrógeno hasta alcanzar temperatura igual o menor a 100 °C. Se purgó el sistema con nitrógeno por 30 min posterior al enfriamiento. Una vez purgado se agregó una solución de oro (HAuCl_4) y se hizo burbujear nitrógeno a 60 ml/min por 15 minutos para eliminar las trazas de oxígeno. Posterior a la desgasificación se dejó pasar la solución de oro, la cual debe contener el catalizador monometálico, Se burbujeó hidrógeno por una hora a temperatura ambiente para que la reacción se lleve a cabo. Al término de la reacción se agregó ≈ 5 ml de agua para el lavado. Una vez obtenido el catalizador bimetálico se secó a temperatura de 120 °C por 12 horas. Finalmente se redujo para su activación con atmosfera de hidrógeno por 4 horas a 400 °C y una rampa de 60 ml/min.

VI.II Caracterización del soporte y los catalizadores.

Para determinar las propiedades estructurales y superficiales de los materiales bimetálicos sintetizados, se establecieron técnicas de caracterización para evaluar dichas propiedades. Estas técnicas se realizaron en laboratorios de la División Académica de Ciencias Básicas y en la División Académica de Ingeniería y Arquitectura.

VI.II.I Fisisorción de Nitrógeno

Esta técnica realiza una adsorción física no específica de moléculas generalmente no polares (nitrógeno). Las propiedades físicas del sustrato en esta medición son, la superficie accesible que presenta, la porosidad, su geometría y su estado. Para realizar esta técnica se utilizó un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos.

El equipo utilizado fue el modelo Tristar II marca Micromeritics. Algunas de las características texturales medidas de los catalizadores son: superficie específica (S_{BET} en m^2/g), el volumen total de poros (V_p en cm^3/g), o la distribución de diámetros de poro (D_p en nm). El cálculo de la superficie específica está basado en las teorías de Langmuir y la de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

La teoría BET, considera que los sólidos tienen sitios de adsorción definidos y homogéneos en los que la adsorción se produce en multicapas. La primera capa (monocapa) se localiza sobre los centros superficiales de energías de adsorción equivalente, y las siguientes (multicapas) se adsorben por un proceso de condensación.



Fig. 2. Equipo de Fisisorción de N_2 .

VI.II.II Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Todos estos datos que podemos obtener, podrán correlacionarse con el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores.

Esta técnica se vale de la naturaleza ondulatoria de electrones que se mueven a elevadas velocidades. El microscopio electrónico de barrido genera un haz de electrones en vacío. El haz se condensa mediante unas lentes condensadoras electromagnéticas y a continuación un conjunto de bobinas electromagnéticas realiza un barrido que es focalizado sobre la superficie de la muestra a través de unas lentes objetivo. La muestra desprende electrones secundarios que se detectan por medio de un material que produce destellos de luz provenientes de electrones, estos destellos son detectados y ampliados por un tubo fotomultiplicador.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 1500X, 3500X y 5000X. Para la determinación de tamaño de partícula se utiliza el Software InTouchScope™.



Fig. 3. Microscopio Electrónico de Barrido

VI.II.III Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La descripción del comportamiento electrónico que se puede presentar en la estructura de sólidos se realizará empleando el método de espectrofotometría UV-Vis, pretendiendo obtener

información sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido que se estudia, a través de los espectros de absorción de radiación. El equipo utilizado fue el modelo Cary 300 Marca Varian.



Fig. 4. Equipo de espectroscopia UV-Vis.

VI.III. Diseño Experimental

Se evaluó un diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado empleando catalizadores con diferentes relaciones molares de Ag-Au; para encontrar la relación óptima de metales en el catalizador, y las condiciones operantes en la oxidación del fenol y selectividad hacia CO₂, evitando intermediarios en el medio.

Se analizó los factores siguientes: A.- Presión, B.- Temperatura, C.- Relación molar de los metales. No obstante existen varios parámetros que influyen de manera cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidación, solo se tomaron en cuenta estos factores, puesto que son los más significativos para lograr los objetivos planteados anteriormente. La tabla 1, muestra las especificaciones de los factores de diseño y las variables de respuesta a medir.

Tabla 2. Factores y niveles empleados en el diseño experimental.

Factor	Nivel 1	Nivel 2
A. Presión	8 bar	15 bar
B. Temperatura	140 °C	190 °C
C. Relación molar de los metales Ag-Au	1:1	1:0.6
Variables de respuesta: Porcentaje de oxidación y mineralización de una solución de 1000 ppm de fenol.		

El diseño experimental completamente aleatorizado que se empleó, es un 2x2x2, generando un total de 8 tratamientos. Cada tratamiento está compuesto de dos replicas (16 unidades experimentales). La tabla 2 describe las características del diseño trazado.

En cada corrida se evaluó la oxidación y la mineralización de 1000 ppm de fenol, después de 4 horas de reacción catalítica. Los valores de cada corrida experimental son considerados como pseudoréplicas y los datos se analizaron empleando un análisis de varianza múltiple, recurriendo al paquete estadístico Statgraphics Plus 5.1[®].

Tabla 3. Diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado, para evaluar la relación optima de metales en los catalizadores y condiciones de operación en la oxidación de fenol en solución por vía húmeda.

Factores			Tratamiento	Replicas	
Presión	Temperatura	Relación molar de los metales Ag-Au			
8 bar	140 °C	1:1	T1	R1	R2
		1:0.6	T2	R1	R2
	190°C	1:1	T3	R1	R2
		1:0.6	T4	R1	R2
15 bar	140 °C	1:1	T5	R1	R2
		1:0.6	T6	R1	R2
	190°C	1:1	T7	R1	R2
		1:0.6	T8	R1	R2

VI.IV Evaluación catalítica (Oxidación catalítica por vía húmeda)

Las pruebas de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda se realizaron en un reactor batch de alta presión, enchaquetado. Se evaluaron los catalizadores sintetizados en el proceso de oxidación catalítica en fase líquida, utilizando cromatografía en fase gaseosa para determinar la cantidad de contaminante oxidado. La técnica de Carbono Orgánico Total se dispuso para verificar la mineralización en las diferentes reacciones. Los equipos son un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Clarus 500 y un equipo de Carbono Orgánico Total marca Shimadzu modelo TOC-LCSN-E-100.

VII. Bibliografía

- ATSDR. (1998). Toxicological profile for phenol. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, pp. 127-133.
- Barbier Jr, J., Delanoe, F., Jabouille, F., Duprez, D., Blanchard, G. y Isnard, P. (1998). Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 177, 378-385.
- Barbier, J. (1999). Redox Methods for Preparation of Bimetallic Catalysts. In: G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp, ed., Preparation of Solid Catalysts, 1st ed. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH.
- Besson, M. y Gallezot, P. (2003). Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions. *Catalysis Today*, 81, 547-559.
- Chushak, Y. G. y Bartell, L. S. (2003). Freezing of Ni-Al bimetallic nanoclusters in computer simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 3747-3751.
- Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J. N., Tissot, D. y Striolo, P. (1996). Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation. *Environmental Pollution*, 92, 155-164.
- Donlagic, J. y Levec, J. (1998). Does the catalytic wet oxidation yield products more amenable to biodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, L2-L5.
- Duprez, D., Delanoe, F., Barbier Jr, J., Isnard, P. y Blanchard, G. (1996). Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. *Catalysis Today*, 29, 317-322.
- Fortuny, A., Ferrer, C., Bengoa, J., Font, J. y Fabregat, A. (1995). Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant. *Catalysis Today*, 24, 79-83.
- Gang, L., Anderson, B. G., Grondelle, J. V., y Santen, R. A. (2003). Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver- based catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 101-110.

Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. y Iijima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115, 301-309.

Kang, J. W. y Hoffmann, M. R. (1998). Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone. *Environmental Science Technology*, 32(20), 3194-3199.

Kim, K. H., Kim, J. e Ihm, S. (2009). Wet oxidation of phenol over transition metal oxide catalysts supported on $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1158-1162.

Kim, K. y Ihm, S. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewater: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 16-34.

Lafaye, G., Barbier Jr, J. y Duprez, D. (2015). Impact of cerium-based support oxides in catalytic wet air oxidation: conflicting role of redox and acid-base properties. *Catalysis Today*, 253, 89-98.

Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R. y Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Rev Soc Quím Perú*, 74, 3-19.

Liotta, L. F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G. y Librando, V. (2009). Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 588-606.

Manahan, S. E. (2009). *Environmental chemistry*. (9na. ed.) Boca Ratón, Florida: CRC Press.

Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A. G. y Metcalfe, I. S. (1996). Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, 379-396.

Maugans, C.B., Akgerman, A. (2003). Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor over a Pt/TiO₂ catalyst. *Water Research*. 37-319.

Monteros, A. E. d. l., Lafaye, G., Cervantes, A., Del Ángel, G. y Barbier Jr, J. (2015). Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides. *Catalysis Today*, <http://dx.doi.org/10.1016/i.cattod.2015.01.009>

Núñez, F., del Ángel, G.A. y Ramos-Ramírez, F. (2011). *Oxidación vía húmeda de fenol empleando catalizadores de Ag/γ-Al₂O₃-ZrO₂*. XII CMC- Congreso Mexicano de Catálisis Guanajuato, Gto. México. 218-222 pp.

OECD. (2012). *Environmental Outlook to 2050: The consequences of inaction*. ISBN 978-92-64-12216-1.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA. *GEO5 Perspectivas del medio ambiente mundial, Medio ambiente para el futuro que queremos, 2012*. Nairobi, Kenia. Recuperado de <http://www.pnuma.org/geo/geo5/GEO%205%20ESPANOL%202013%20WEB.pdf>

Song, X. C., Zheng, Y. F. y Yin, H. Y. (2013). Catalytic wet air oxidation of phenol over Co-doped Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal Nanoparticles Research*, 15:1856. DOI 10.1007/s11051-013-1856-2

Stephen, A. y Hashmi, K. (2012). Sub-Nanosized Gold Catalysts. *Science* 338, 1434. DOI: 10.1126/science.1231901

Sun, Y. y Xia, Y. (2002). Shape-Controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298, 2176. DOI: 10.1126/science.1077229

Thomas, J. M., Raja, R., Johnson, B. F. G., Hermans, S., Jones, M. D., Khimyak, T. (2003). Bimetallic catalysts and their relevance to the hydrogen economy. *Industrial and engineering chemistry research*, 42, 1563-1570.

UNESCO División de Ciencias del Agua. *Informe de las Naciones Unidas sobre los Recursos Hídricos en el Mundo 2015, Agua para un mundo sostenible, Resumen ejecutivo*. 2015. Perugia, Italia. Recuperado de <http://www.unesco.org/water/wwap>

Wang, J., Fu, W., He, X., Yang, S. y Zhu, W. (2014). Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway. *Journal of Environmental Science*, 26, 1741-1749.

Yang, S., Besson, M. y Descorme, C. (2015). Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 1-9.

CAPÍTULO II: ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

OXIDACIÓN CATALÍTICA POR VÍA HÚMEDA DE FENOL APLICANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ag-Au BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE RELACIÓN MOLAR, PRESIÓN DE OXÍGENO Y TEMPERATURA

Revista Mexicana de Ingeniería Química

OXIDACIÓN CATALÍTICA POR VÍA HÚMEDA DE FENOL APLICANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ag-Au BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE RELACIÓN MOLAR, PRESIÓN DE OXÍGENO Y TEMPERATURA

CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF PHENOL OVER BIMETALLICS CATALYSTS (Ag-Au) UNDER DIFFERENT CONDITIONS MOLAR RATIOS, OXYGEN PRESSURE AND TEMPERATURE

J. U. Reyes-López¹, J. G. Torres-Torres²¹, W. M. Contreras Sánchez¹, R. G. Bautista-Margulis¹ y D. M. Frías Márquez³

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACBiol, Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5 S/N Entronque a Bosques de Saloya C.P. 86150, Villahermosa, Tabasco, México.

² Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Área de Química, DACB, Km.-1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez AP. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

³ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DAIA, Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, CP86690, Col. La Esmeralda, Cunduacán Tabasco, México

Fecha de envío: diciembre 2015

Resumen:

Para la degradación de fenol por oxidación catalítica vía húmeda se aplicaron catalizadores bimetalicos nanoestructurados de Ag-Au/CeO₂-ZrO₂ al 20% en peso de cerio, empleándose dos relaciones molares de metales (1:1 y 1:0.6 molar), dos diferentes temperaturas (140 y 190 °C) y dos presiones parciales de oxígeno (8 bar y 15 bar). Para ello se empleó un diseño experimental factorial (2x2x2), con la finalidad de optimizar las variables de operación en el proceso de oxidación catalítica de la molécula modelo. El catalizador empleado presentó la mayor actividad en la degradación de la molécula de fenol cuando se empleó la proporción 1:0.6. Estadísticamente, todos los factores y sus interacciones presentaron efectos significativos en la degradación del fenol, alcanzándose la mayor degradación cuando la temperatura fue de 190 °C, la presión parcial de oxígeno fue de 15 bar y la relación molar fue de 1:0.6. Los materiales fueron caracterizados por Fisisorción de N₂, SEM y UV-vis.

Palabras clave: OCVH, Ag-Au, fenol y diseño experimental.

¹ Autor para la correspondencia. E-mail: gilberto.torres@ujat.mx
Tel.: (01) 914 3360300, Fax: (01) 914 3360928

Abstract:

To degrade phenol by catalytic oxidation under humid conditions, nanostructured bimetallic catalyzers Ag-Au/CeO₂-ZrO₂ (20% Cerium weight) were applied using two different molar ratios (1:1 and 1:0.6), two different temperatures (140 and 190 °C), and two partial oxygen pressure conditions (8 bar y 15 bar). A complete randomized design with three factors (2x2x2) was used, with the intention of optimizing operational variables. The catalyzer showed the highest degrading activity on the phenol molecule when used at the 1:0.6 ratio. Statistically all factors and interactions had significant effects degrading phenol, reaching the highest degradation when temperature was 190, oxygen pressure was 15 bar and metal ratio was 1:0.6. The materials used were characterized using N₂ physisorption, SEM and UV-vis methods.

Keywords: OCVH, Au-Ag, phenol, experimental design.

1. Introducción

Las tendencias medioambientales publicadas por Instituciones y Organismos nacionales e internacionales, indican que la contaminación derivada por aguas residuales de diversas fuentes, intensifican el daño al planeta y quien lo habita (OCDE, 2012; UNESCO, 2015). La contaminación del agua por compuestos orgánicos sigue siendo una amenaza para la salud de las personas y de ecosistemas; especialmente por la descarga sin tratamiento eficaz de aguas residuales.

El fenol se encuentra en la lista de los compuestos orgánicos que resultan peligrosos para la salud ambiental y humana según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), debido a su toxicidad y múltiples fuentes de emisión. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA han determinado que el fenol no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos; sin embargo, se hace referencia a que existen evidencias de que el fenol puede ser una toxina reproductiva, a partir de estudios en animales (Lazo, 2008). La concentración máxima permisible de fenol en aguas, reportada por la EPA es de 4 mg/L-1. Asimismo la Unión Europea acuerda que el límite de fenoles en agua potable es de 0.5 µg/L-1. La OSHA ha establecido un límite legal promedio de 5 ppm de fenol en el aire durante una jornada de 8 h diarias.

La Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH) es una tecnología prometedora para la degradación de fenol y demás compuestos refractarios, debido a que los catalizadores permiten la reducción significativa del tiempo de reacción, presión y temperatura (Li *et al.*, 2008). Se han sintetizado catalizadores a partir de metales nobles, óxidos metálicos y óxidos mixtos, con alta actividad y estabilidad; y probados en la oxidación de compuestos modelos o incluso aguas residuales reales (Lafaye *et al.*, 2015; Monteros, *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015). No obstante, puede ocurrir la disminución gradual en condiciones de reacción de la actividad catalítica del material, lo cual puede evitarse mediante la preparación de catalizadores bimetalicos nanoestructurados, modificando las propiedades de la nanopartícula, determinada principalmente por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura (Sun y Xia, 2002). El oro ha mostrado buenas propiedades catalíticas a escala nanométrica (Stephen, 2012), siendo de mucho interés debido al número y tipo de reacciones de importancia ambiental que pueden ser catalizadas, tales como las

reacciones de oxidación total a temperaturas bajas y ambiente. La plata al igual que el oro puede catalizar gran variedad de reacciones con la ventaja del bajo costo frente a los ya conocidos y probados catalizadores (Gang *et al*, 2003).

Otro parámetro importante en el rendimiento de los catalizadores bimetalicos en los procesos de OCVH es la metodología de síntesis, propiciando además la optimización de las variables que se involucran en dicho proceso. Para el estudio de la influencia de las variables en la OCVH existen diseños experimentales que permiten plantear las condiciones ideales de un proceso para que satisfaga las expectativas planteadas usando el mínimo de pruebas. Es importante considerar que la aplicación de estos análisis estadísticos permite además mostrar la influencia de las interacciones entre factores del proceso.

El propósito de este trabajo fue sintetizar por el método Redox, materiales bimetalicos nanoestructurados de Ag-Au soportados en óxidos mixtos ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), aplicándolos a la oxidación catalítica vía húmeda de fenol y evaluar las condiciones de operación, mediante un diseño experimental que estudie los efectos de temperatura de reacción, presión parcial de oxígeno y relación molar de los metales presentes en el catalizador soportado sobre la degradación de fenol. Los catalizadores fueron caracterizados por Fisisorción de N_2 , SEM y Espectroscopia UV-vis.

2. Experimental

2.1 Reactivos

Los precursores metálicos utilizados en la síntesis de los materiales fueron proveídos por J.T. Baker® Chemicals, para el caso del nitrato de plata, AgNO_3 (99.7%) y Sigma-Aldrich, Co. LLC, St Louis, MO USA; ácido tetracloroaurico (III) hidratado $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.999%). Para la solución de las pruebas catalíticas el fenol fue suministrado por Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

2.2 Preparación de catalizadores

Síntesis de catalizador Ag/CeO₂-ZrO₂. La introducción del metal (Ag) en la red del soporte de óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, se realizó bajo el método depósito-precipitación con hidróxido de sodio (DP NaOH), desarrollado por Haruta. Resumiendo la síntesis; se dispersó el soporte ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) en 500 ml de una solución acuosa de NO_3Ag , la concentración de plata corresponde a una concentración teórica de 1.4% en peso. La solución se puso en agitación durante 2 minutos, posteriormente se fijó una temperatura de solución a 80 °C y un pH de 9 con NaOH (0.5 M). El tiempo de contacto entre soporte y metal fue de 3 horas. Posterior a la deposición del metal sobre el soporte, los sólidos se separaron de la solución de precursor por centrifugación a 1000 rpm. La muestra se lavó varias veces con agua destilada y se secó al vacío a una temperatura de 90 °C. Para su completo secado se llevó a una estufa y se dejó por un tiempo de 12 horas a una temperatura de 120 °C, por último las muestras fueron calcinadas a 300 °C en atmósfera de aire y después, reducidas a temperatura de 400 °C en atmósferas de hidrógeno a presión atmosférica.

Síntesis de catalizadores bimetalicos. La obtención de catalizadores bimetalicos se desarrolló bajo la metodología Redox, propuesta por J. Barbier, la cual explica que las

reacciones de oxidación pueden ser usadas ampliamente en la preparación de catalizadores bimetalicos con estrecha interacción entre los constituyentes metálicos. En este caso un metal con alto potencial electroquímico es depositado sobre otro con bajo potencial. El metal modificador puede ser depositado selectivamente sobre sitios específicos del metal primario. Tal deposición puede influenciar significativamente la selectividad de los catalizadores bimetalicos. El procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores bimetalicos de Ag-Au soportados, utilizando esta técnica se describe a continuación: Se deposita 2.5 gramos de catalizador monometálico en el reactor para su reducción *in situ* con flujo de hidrogeno a temperatura de 400 °C por una hora. Alcanzado el tiempo de reducción se enfría el catalizador dejando el flujo de hidrogeno hasta alcanzar temperatura igual o menor a 100 °C. Se purga el sistema con nitrógeno por 30 min posterior al enfriamiento. Una vez purgado se agrega una solución de oro (HAuCl_4) y se hace burbujear nitrógeno a 60 ml/min por 15 minutos para eliminar las trazas de oxígeno. Posterior a la desgasificación se deja pasar la solución de oro, la cual debe contener el catalizador monometálico, Se burbujea hidrógeno por una hora a temperatura ambiente para que la reacción se lleve a cabo. Al término de la reacción de agrega ≈ 5 ml de agua para el lavado. Una vez obtenido el catalizador bimetalico se seca a temperatura de 120 °C por 12 horas. Finalmente se reduce para su activación con atmosfera de hidrógeno por 4 horas a 400 °C y una rampa de 60 ml/min.

2.3 Técnicas de Caracterización

Fisisorción de N_2 . El área superficial específica de los catalizadores bimetalicos se evaluó mediante isotermas de adsorción de N_2 a 77 K usando un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos modelo Tristar3020 II marca Micromeritics. Las muestras de catalizadores se desgasificaron a 300 °C durante 2 horas previo a la medición de adsorción, con el fin de eliminar impurezas. El área superficial específica se obtuvo por las isotermas de adsorción de N_2 y la ecuación BET.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Los catalizadores bimetalicos se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 1500X, 3500X y 5000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Para la determinación de tamaño de partícula se utilizó el Software InTouchScopeTM.

Espectroscopia UV-vis. La caracterización por UV-vis se realizó en un espectrofotómetro UV-vis marca Varian Modelo Cary 300, el cual tiene un intervalo de 900 a 190 nm con accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración acoplada). El compuesto que se utilizó como referencia fue el BaSO_4 con el 100% de reflectividad.

2.4 Diseño Experimental

Para la evaluación de la oxidación catalítica del fenol se empleó un diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado ($2 \times 2 \times 2$), empleándose como factores controlables; la relación molar de los metales presentes en el catalizador ($R = 1:1$ y $1:06$; la presión parcial de oxígeno ($P = 8$ bar y 15 bar); y la temperatura ($T = 140$ °C y 190 °C), generándose un total de 8 tratamientos. Cada tratamiento se corrió por duplicado (16

unidades experimentales). En cada corrida se evaluó como variable de respuesta, la oxidación y mineralización de una solución de 1000 ppm de fenol.

2.5 Evaluación Catalítica

Las reacciones de Oxidación Catalítica por vía Húmeda (OCVH), se realizaron en un reactor discontinuo. El reactor es un autoclave modelo Parr 4843, suministrado por Equipar, S.A. de C.V.; fabricado en acero inoxidable de composición 21% Cr, 13% Mo, con capacidad de 300 ml de volumen, del cual 150 ml es volumen útil. Es posible trabajar con presiones y temperaturas de hasta 200 bar y 300°C, respectivamente. Equipado con sistema de agitación con terminal de tres palas para una mejor homogeneidad del medio de reacción y filtro de vidrio provisto de un sinterizado poroso sumergido en la fase líquida que permite tomar muestras sin retirar el catalizador. Se alimentó una solución de fenol de 1000 ppm con una relación de catalizador de 1g por litro de solución. Se utilizó oxígeno como oxidante, además de una agitación vigorosa de 1000 rpm. Siendo este, el procedimiento estándar de un experimento de OCVH.

2.6 Pruebas de análisis

Las pruebas en laboratorio se emplearon para analizar las muestras líquidas tomadas durante la evaluación catalítica, dichas muestras libres de cualquier partícula de catalizador y residuos sólidos, fueron extraídas en tiempos definidos en el proceso mediante una válvula muestreadora instalada al reactor.

Para determinar la concentración final de fenol, las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases. El equipo CG marca Perkin Elmer modelo Clarus 500, está equipado con un detector FID y una columna cromatografía CP-Sil 8 CB (L=30 m, D.I.=0.25 mm, F=0.25 μ m).

La selectividad hacia CO₂ se evaluó con la técnica de carbono orgánico total (TOC) en un analizador de Carbono Orgánico Total marca Shimadzu modelo TOC-LCSN-E-100 que emplea un detector de infrarrojos no dispersivo para analizar cuantitativamente el dióxido de carbono originado por la muestra.

2.8 Análisis de Datos

Para determinar si existieron efectos significativos de los factores empleados, así como de las interacciones, se empleó un Análisis de Varianza Multifactorial (MANOVA). Para ello se utilizó el paquete estadístico Statgraphics CenturionTM XVI, asimismo para el contraste de líneas de regresión del estudio cinético. Los análisis gráficos de fisisorción de N₂, espectroscopía UV-vis y degradación de fenol se realizaron empleando el paquete Origin[®] 8. Los demás gráficos se desarrollaron empleando el paquete SigmaPlotTM 11.0. Las micrografías fueron obtenidas empleando el software integrado en el equipo de microscopía electrónica de barrido InTouchScopeTM.

3. Resultados y discusión

3.1 Fisisorción de N₂

Según la ecuación BET, el área superficial de los catalizadores con relación molar de metales igual a 1:0.6 y 1:1 de Ag-Au son de 51.11 y 46.10 m²/g, respectivamente; es posible que a relaciones mayores de Au (1:1) en los soportes, se formen conglomerados de este metal que pueden bloquear los poros del material produciéndose una disminución en el

área, esto se comprueba con las micrografías realizadas por SEM; aunado a ello a bajas cargas de oro en sistemas catalíticos bimetalicos se atribuye una mejor unificación de metales y mayor dispersión en la matriz de óxidos mixtos, repercutiendo a la formación de nuevas cavidades en el material. Asimismo el tamaño medio de poro de los materiales presenta un comportamiento contrario al área superficial, siendo menor el de relación Ag-Au 1:06 (80.57 Å) y mayor el de 1:1 (86.84 Å). Para ambos catalizadores el volumen de poro es igual a 0.10 cm³/g.

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores bimetalicos Ag-Au/CeO₂-ZrO₂ al 20% en peso de cerio, con dos relaciones molares de metales (1:1 y 1:0.6) exhibieron isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Fig. 1). Esto es característico de materiales mesoporosos, asociado a la condensación capilar en los mesoporos a alta P/Po, lo que asume la obtención de partículas con tamaño en el rango “nano” permitiendo alta área superficial y gran dispersión de Ag y Au. Aunado a esto, se observa un ciclo de histéresis, perteneciente a la clasificación H1, atribuido a los diferentes mecanismos en los procesos de condensación y evaporación ocurridos en los poros con forma de botella. El ciclo que presenta es angosto, lo cual es indicativo de distribuciones de poro muy estrechas.

3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el uso de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) fue posible obtener información referente al tamaño, dispersión y morfología de las partículas soportadas, además de las especies presentes en los materiales catalíticos sintetizados. Las micrografías SEM de los catalizadores bimetalicos soportados, a una magnificación de 15000X muestran la presencia y dispersión de las nanopartículas de Au, depositadas por el método Redox. En la imagen referente al catalizador Ag-Au (0.6:1)/ CeO₂-ZrO₂ se muestra una mejor dispersión del metal sobre la superficie (Fig. 2a). En el caso del catalizador Ag-Au (1:1)/ CeO₂-ZrO₂ se exhiben pequeños cúmulos de nanopartículas de Au (Fig. 2b). La importancia de la buena distribución del oro en el material con relaciones molares de metales 1:06 (Ag-Au) radica en la baja carga que presenta en el material bimetalico, formando fuertes interacciones Ag-Au, al mismo tiempo con el método de síntesis empleado para obtener catalizadores bimetalicos que contienen Au, se aprovecha el alto potencial redox estándar de dicho metal, exhibiendo alta actividad catalítica.

Para determinar si tienen o no asociación las especies existentes en los catalizadores, el mapeo muestra claramente este efecto con la asignación de colores a cada elemento presente. El mapeo correspondiente a los dos catalizadores revela la dispersión de Zr (verde), Ce (azul) y Ag (rojo), destacándose la distribución homogénea de estos compuestos (Fig. 3). Asimismo, el análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de las superficies de las muestras, a través de la longitud de onda característica de cada elemento, identifica y revela los espectros de rayos X producidos por el barrido de electrones en la superficie SEM, observándose en la Fig. 4 los picos de cada especie presente en los catalizadores bimetalicos Ag-Au (0.6:1)/ CeO₂-ZrO₂ y Ag-Au (1:1)/ CeO₂-ZrO₂ al 20% en cerio.

3.3 Espectroscopia UV-vis

Cuando interactúan la luz incidente y la conducción de electrones libres, se define las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas; para cumplir la condición de la resonancia

de plasmón debe existir un acoplamiento entre la frecuencia del campo eléctrico alternativo de la radiación electromagnética y la oscilación de los electrones conductores produciendo la absorción. Para nanopartículas de plata y oro, la resonancia suele tener lugar en el rango visible, con probabilidad de ser desplazado cerca de los rayos-IR para determinadas geometrías (Dib *et al*, 2009). El efecto físico de la absorción de la luz en los materiales se presenta con los espectros UV-visible de los dos catalizadores bimetalicos Ag-Au/ZrO₂-CeO₂ a relaciones 1:1 y 1:0.6, mostrando una banda amplia entre 450 y 800 nm debido a la resonancia de plasmón superficial de plata y oro; confirmando que las partículas de metal son bimetalicas, además que la presencia de estas bandas de absorción características en la región ultravioleta, corresponden a partículas metálicas pequeñas. Diversas investigaciones han reportado la formación de nanopartículas de oro fácilmente observables con la presencia de una banda entre 500-600 nm, debido al confinamiento cuántico de los electrones en una superficie esférica de tamaño nanométrico (Medda *et al*, 2005); de igual manera se reportan plasmones de catalizadores de Ag-Au centrados entre 500 y 550 nm aproximadamente (Sandoval *et al*, 2015; Benkó *et al*, 2014; Sandoval *et al*, 2011). La banda de absorción de Ag-Au 1:1 y 1:0.6 presenta un máximo en aproximadamente 535 nm (Fig. 5). Las oscilaciones colectivas de electrones de conducción libres excitados en el metal se reflejan en estas bandas de plasmones superficiales.

Conjuntamente se muestran los espectros de los soportes utilizados en los catalizadores sintetizados; se reflejan las bandas de absorción del ZrO₂ y del CeO₂. El cerio es un semiconductor tipo n con banda de energía prohibida igual a 3.1 eV, aunado a ello es muy absorbente en el rango ultravioleta. Las bandas en los 290 y 259 nm asignada a la transferencia de carga de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ (Pepe *et al*, 2004). En el caso del zirconio también están presentes las absorbancias de las especies de Zr coordinadas en forma tetravalente (cúbica y tetragonal) en el rango de 200-210 nm.

3.4 Evaluación catalítica de los catalizadores

La oxidación catalítica vía húmeda de la molécula de fenol en una solución de concentración 1000 ppm, aplicando catalizadores bimetalicos de Ag-Au/ CeO₂-ZrO₂ con diferentes relaciones molares de metales (1:1 y 1:0.6) y bajo diferentes condiciones de operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), indica el alto potencial de degradación de éstos materiales bajo condiciones específicas. El análisis MANOVA indica que existen efectos altamente significativos de los tres factores analizados ($P < 0.001$), así como de las interacciones en todas las posibles combinaciones ($P < 0.001$). La relación molar de los catalizadores de 1:0.6 proporciona una menor concentración de fenol a los 240 minutos de reacción ($56.25 \% \pm 0.29$) ($\pm$ IC), mientras que la relación 1:1 se encuentra ligeramente arriba (58.41 ± 0.29). El efecto de la presión parcial de oxígeno se refleja al obtenerse $54.49\% (\pm 0.29)$ de fenol cuando la reacción se realiza a 15 bar, mientras que a 8 bar, el porcentaje de fenol obtenido es de $60.17\% (\pm 0.29)$. Es notable el efecto de la temperatura, puesto que a 140 °C la concentración de fenol sólo disminuye hasta un $80.84\% (\pm 0.29)$, mientras que a 190 °C, la concentración final de fenol observada es de $33.83\% (\pm 0.29)$; Fig. 6). Los efectos de las interacciones entre los factores presión parcial de oxígeno y relación molar y temperatura y relación molar se deben a un incremento considerable en la intensidad de la respuesta. En el primer caso, a la relación molar de metales 1:1, el cambio en la oxidación de fenol al pasar de 8 a 15 bar es de 58.88% a

57.95%; respectivamente. Siendo este cambio de 61.46% a 51.05% cuando se empleaba la relación 1:0.6. En el segundo caso, la interacción entre los factores presión parcial de oxígeno y temperatura se refleja al pasar de 78.78% a una temperatura de 140 °C a 38.06 a 190 °C para la relación 1:1; mientras que para la relación 1:0.6 el cambio fue mayor al pasar 82.89% a 140 °C a 29.62 a 190 °C. La interacción entre temperatura y presión parcial de oxígeno se observa como un cambio de dirección en la respuesta, pues a 140 °C el porcentaje de fenol aumenta ligeramente al pasar de 8 a 15 bar (80.12 a 81.55), mientras que en la temperatura de 190 °C, el porcentaje de fenol disminuye de 40.23% hasta 27.44% al pasar de 8 a 15 bar (Fig. 7).

La actividad catalítica de los dos catalizadores a evaluar a altas condiciones de operación revelan las conversiones más altas. El catalizador con relaciones molares de Ag-Au de 1:0.6 a $T = 190$ °C y $P = 15$ bar de oxígeno, genera una reducción de hasta un 78.20% en la concentración de fenol, siendo la reacción que presenta la mayor conversión de la molécula. Seguido de las combinaciones $RM = 1:1$, $T = 190$ °C y $P = 15$ bar con 67.55% de degradación; $RM = 1:0.6$, $T = 190$ °C y $P = 8$ bar con un 62.21% de degradación y $RM = 1:1$, $T = 190$ °C y $P = 8$ con un 56.43 % de degradación. Todas estas combinaciones mantuvieron una degradación constante a lo largo del tiempo de experimentación. Los demás tratamientos degradaron entre un 14.12 y un 25.43%, estabilizándose a tan solo 60 minutos de reacción (Fig. 8.).

Dado que la descomposición idónea de fenol por OCVH sugiere como productos finales CO_2 y H_2O , la evolución de dióxido de carbono puede utilizarse como un indicador bastante preciso de la actividad catalítica de los materiales empleados para la oxidación. Así entonces, los ensayos de mineralización permitieron evaluar los dos catalizadores bimetalicos en estudio, sobre la destrucción de la molécula de fenol en una solución de 1000 ppm de concentración. De esta forma, predecir el impacto ambiental de la molécula con la obtención de intermediarios al final de la reacción. El análisis de varianza multifactorial para estas observaciones indican efectos altamente significativos en los tres factores establecidos ($P < 0.001$) y entre sus interacciones ($P < 0.001$). El contenido de carbono orgánico total en cada muestra colectada en función del tiempo indica la conversión total de los compuestos orgánicos en CO_2 y H_2O . La mayor mineralización de la molécula contaminante a 240 minutos de reacción, se llevó a cabo con el catalizador con relación molar de metales 1:0.6 (Ag-Au) (308.336 ppm COT ± 3.33) y con relación molar 1:1 se obtuvo ligeramente menos (381.012 ppm COT ± 3.33). Para el caso de los parámetros fijados en la oxidación catalítica por vía húmeda del fenol se encontró estadísticamente que sus efectos en la conversión de fenol a sus productos deseables, a presión de 15 bar es menor (356.87 ppm COT) (± 3.33) en comparación a una presión parcial de oxígeno de 8 bar (332.478 ppm COT) (± 3.33). Con respecto a la temperatura de reacción, se muestra que a $T = 190$ °C se obtiene 260.878 ppm COT (± 3.33), lo que propicia un aumento en la velocidad de oxidación, mostrando que en los tratamientos llevados a cabo a una $T = 140$ °C (428.471 ppm COT ± 3.33) alcanzan en promedio esta cifra después de 240 minutos de reacción, aumentando el tiempo de residencia lo que conlleva a que el proceso de oxidación se lleve a mayor energía (Fig. 9). Las interacciones entre factores presión y temperatura, y presión y relación molar de metales muestran diferencias altamente significativas ($p < 0.001$), para la primera interacción se hace notar cambios en las ppm de COT con temperatura de 140 °C, al pasar de 8 a 15 bar el cambio de COT es de 518.63 ppm a 338.31 ppm, respectivamente. Con una temperatura igual a 190

°C se presenta lo contrario con las presiones, ya que al aumentarla a 15 bar, la mineralización no es favorable, presentando 375.43 ppm de COT con respecto a 146.323 ppm con 8 bar. Lo que ocurre con la interacción de los niveles de los factores presión y relación molar igualmente es un cambio en la intensidad, empleando el catalizador de relación molar 1:1 se obtiene una mayor mineralización con 15 bar de presión (252.83 ppm COT) que alimentando 8 bar de presión de O₂ (363.85 ppm COT). Ahora bien, un efecto considerable ocurre cuando el proceso de oxidación se lleva a cabo con catalizador de 1:0.6 de relación molar de Ag-Au y 8 bar de presión, con ello resulta la menor concentración de COT (301.11 ppm) que al llevar el proceso con 15 bar de presión (460.91 ppm). Cuando se analiza estadísticamente, la interacción de la temperatura y relación molar se presenta la misma tendencia con los dos niveles empleados, puesto que al aumentar la temperatura a 190 °C la mineralización alcanza su máximo con la actuación de los catalizadores a las dos relaciones molares estudiadas 1:1 y 1:0.6 (233.93 y 287.83 ppm de COT, respectivamente). Y cuando el proceso se realizó a la mínima temperatura con ambos catalizadores se obtuvieron 382.74 con 1:1 de relación molar y 474.20 con 1:0.6 (Fig. 10). En la Fig. 11 se muestra el comportamiento de la reducción de la concentración en COT (%) en función del tiempo de cada tratamiento.

La actividad catalítica en la oxidación de fenol puede explicarse por las propiedades ácido-base y redox de los materiales, gobernando estas la orientación en la degradación de la molécula; lo que se ha demostrado con cromatografía en fase gaseosa y COT. Ambas caracterizaciones presentan la conversión del contaminante, sin embargo al analizar el carbono orgánico total de las muestras al final de la reacción empleando los niveles de los factores establecidos, se encuentra la posible presencia de intermediarios presentes como ácidos maleico, acrílico, oxálico, malónico y acético. La cantidad de sitios ácidos de Lewis en los materiales se han definido como factores claves, permitiendo reducir la formación de intermediarios y el depósito de carbono, promoviendo la formación de CO₂. Además la presencia de cerio en la matriz de los catalizadores incrementa la actividad catalítica, ya que se promueve la adsorción y movilidad del oxígeno en la superficie del material, lo que conlleva al proceso de oxidación. La estabilidad de los pares redox Ce³⁺/Ce⁴⁺, son los responsables de las propiedades de los materiales, promoviendo la generación de diversos defectos puntuales, debido a la fácil oxidación y reducción de estos (Fagg *et al*, 2006). La aplicación de catalizadores bimetalicos conduce a la formación de CO₂ y H₂O, gracias a la adecuada asociación entre la función ácida del soporte y la función metálica del sistema.

4. Conclusiones

Se presenta en este trabajo la eficiencia de los métodos Depósito-Precipitación y Redox para la obtención de nanopartículas altamente dispersas, demostrado con micrografías y mapeo realizado por SEM; además de presentar plasmones superficiales proporcionando interacciones fuertes entre los metales, comprobado por el análisis UV-vis; aunado a esto la importancia de ser materiales soportados en óxidos mixtos, quienes han demostrado tener buena actividad en los procesos OCVH.

El catalizador Ag-Au (1:06)/CeO₂-ZrO₂ al 20% en peso de cerio, con la mayor área superficial de acuerdo a la técnica de fisisorción de N₂, presentó la mayor actividad en la degradación de la molécula de fenol aplicado al proceso OCVH.

En base al diseño experimental empleado para el análisis de los niveles establecidos en las condiciones de operación del proceso; 15 bar de presión parcial de oxígeno y 190°C de temperatura, muestran la mejor condición de operación para la degradación. Estadísticamente se revela que los factores con mayor interacción que asocian a la mayor degradación de fenol son la presión parcial de oxígeno y la relación de metales presentes en los catalizadores.

El catalizador que presenta la mayor selectividad a CO₂ y H₂O es Ag-Au (1:06)/CeO₂-ZrO₂ al 20% en peso de cerio, operando con condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno en el sistema de 190 °C y 8 bar, respectivamente.

Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca número 353536 otorgada para cursar el posgrado en Ciencias Ambientales de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco incluido dentro del Padrón Nacional de Posgrados de Excelencia.

Referencias

Benkó, T., Beck, A., Frey, K., Srankó, D., Geszti, O., Sáfrán, G., Maróti, B. y Schay, Z. (2014). Bimetallic Ag-Au/SiO₂ catalysts: Formation, structure and synergistic activity in glucose oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 479, 103-111.

Dib, X. E., Ortiz, U., Sepúlveda, S., Ferrer-Luppi, D. y Yacamán, M. J. (2009). Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata. *Ingenierías*, 12, 76-78.

Fagg, D. P., Frade, J. R., Kharton, V. V. y Marozau, I. P. (2006). The defect chemistry of Ce (Pr, Zr) O_{2-δ}. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 1469-1477.

Gang, L., Anderson, B. G., Grondelle, J. V., y Santen, R. A. (2003). Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver- based catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 101-110.

Lafaye, G., Barbier Jr, J. y Duprez, D. (2015). Impact of cerium-based support oxides in catalytic wet air oxidation: conflicting role of redox and acid-base properties. *Catalysis Today*, 253, 89-98.

Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R. y Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Rev Soc Quím Perú*, 74, 3-19.

Monteros, A. E. d. l., Lafaye, G., Cervantes, A., Del Ángel, G. y Barbier Jr, J. (2015). Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides. *Catalysis Today*, 258, 564-569

OECD. (2012). Environmental Outlook to 2050: The consequences of inaction. ISBN 978-92-64-122161.

- Pepe, A., Aparicio, M., Ceré, S. y Durán, A. (2004). Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, 162-171.
- S. K. Medda, S. De and G. De. (2005). Synthesis of Au-nanoparticle doped SiO₂-TiO₂ films: tuning of Au surface plasmon band position through controlling the refractive index. *J. Mater. Chem*, 15, 3278-3284.
- Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A y Zanella, R. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281, 40-49.
- Sandoval, A., Delannoy, L., Methivier, C., Louis, C. y Zanella, R. (2015). Synergetic effect in bimetallic AAu-Ag/TiO₂ catalysts for CO oxidation: New insights from *in situ* characterization. *Applied Catalysis A: General*, 504, 287-294.
- Stephen, A. y Hashmi, K. (2012). Sub-Nanosized Gold Catalysts. *Science* 338, 1434. DOI: 10.1126/science.1231901
- Sun, Y. y Xia, Y. (2002). Shape-Controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298, 2176. DOI: 10, 1126/science.1077229
- UNESCO División de Ciencias del Agua. *Informe de las Naciones Unidas sobre los Recursos Hídricos en el Mundo 2015, Agua para un mundo sostenible, Resumen ejecutivo*. 2015. Perugia, Italia. Recuperado de <http://www.unesco.org/water/wwap>
- Yangs, S., Besson, M. y Descorme, C. (2015). Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 1-9.

Anexo 1

Figuras

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

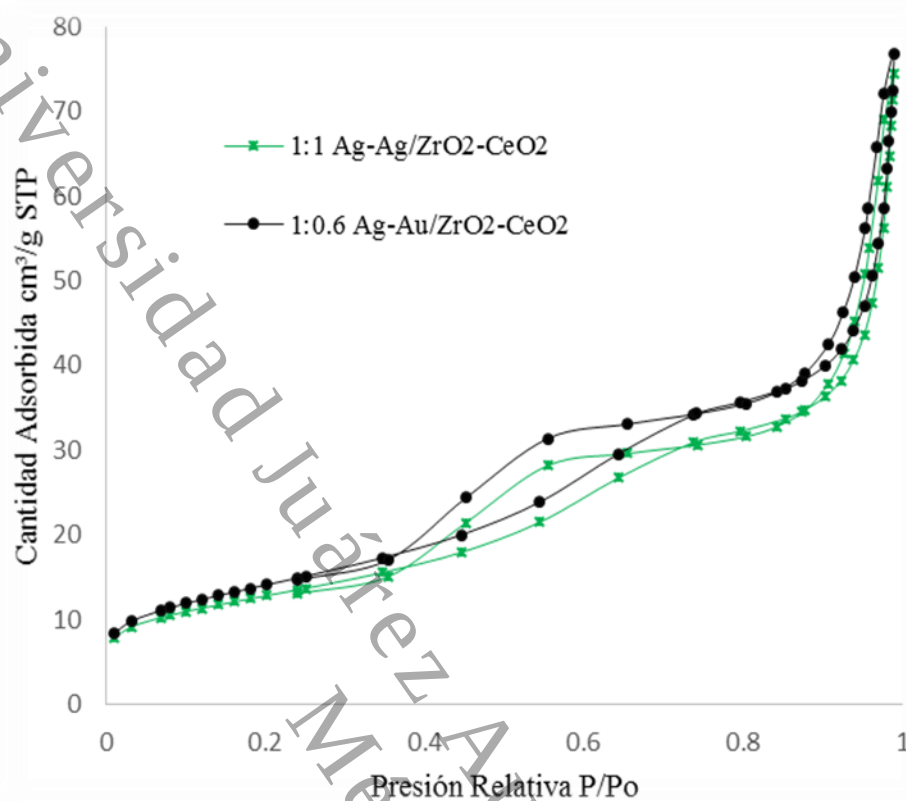


Figura 1.

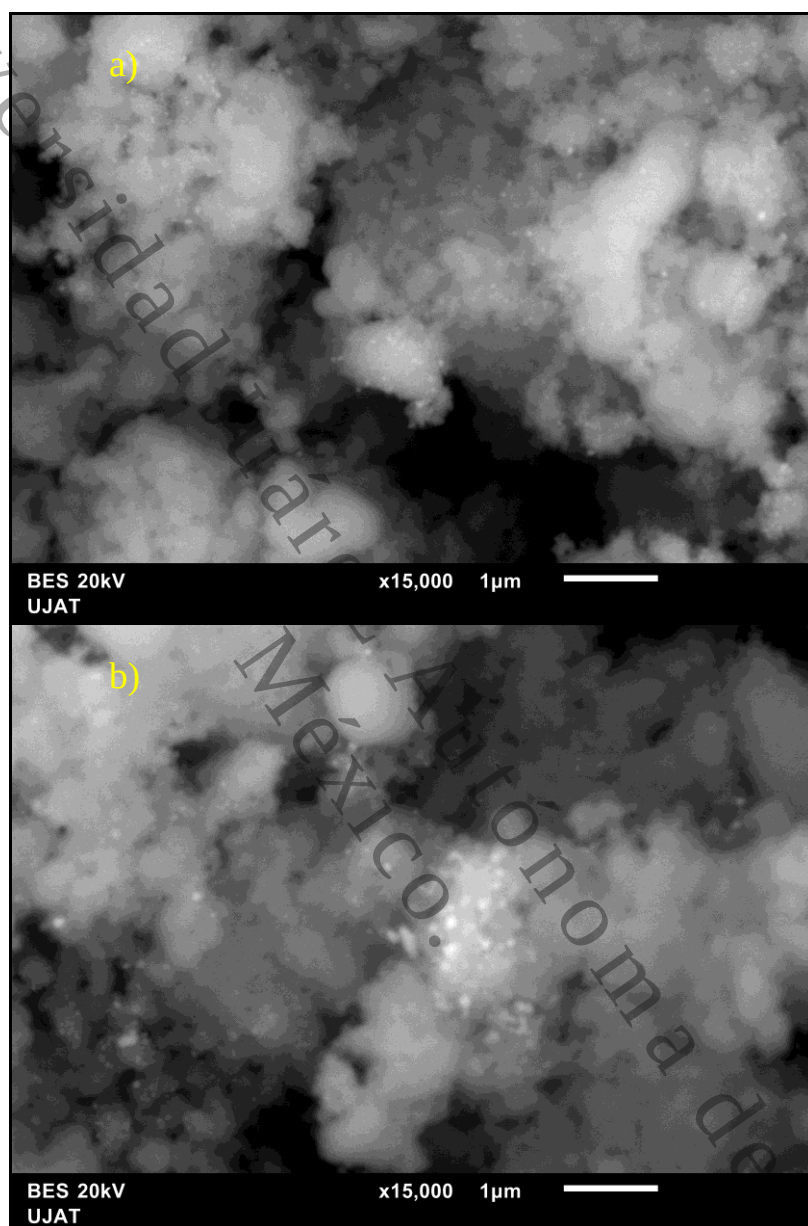


Figura 2.

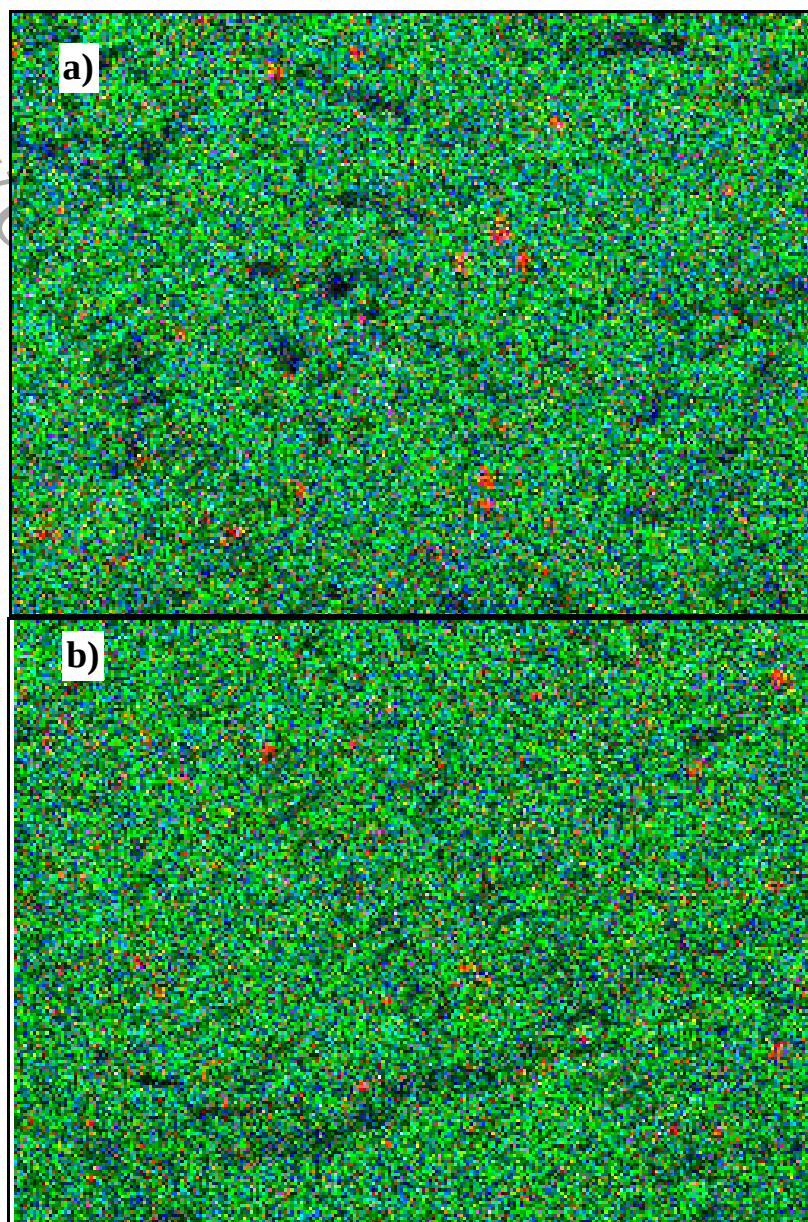


Figura 3

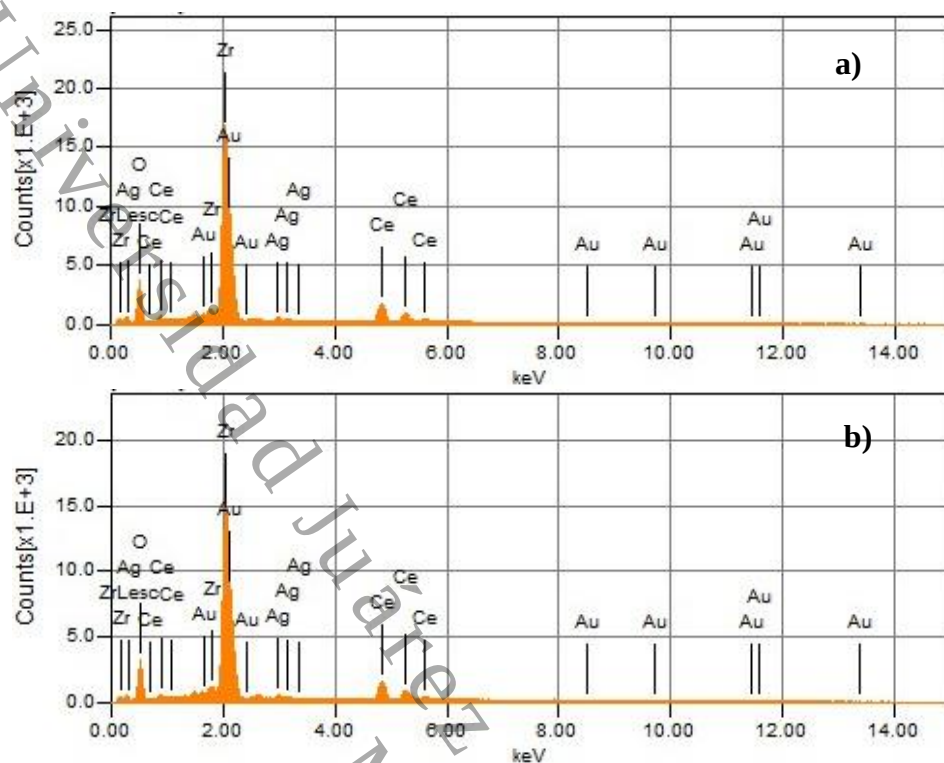


Figura 4

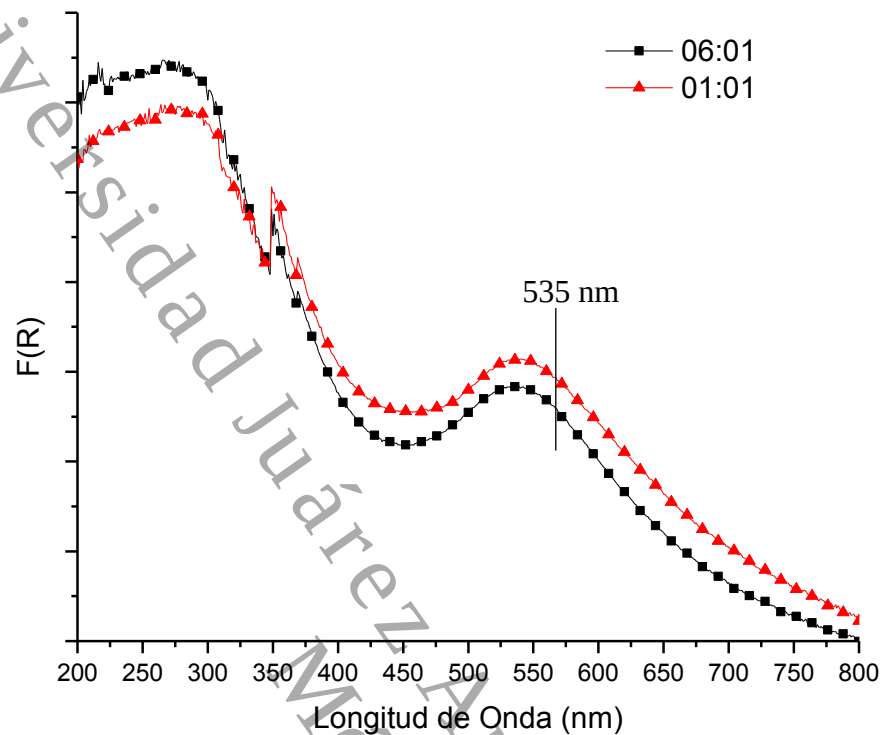


Figura 5.

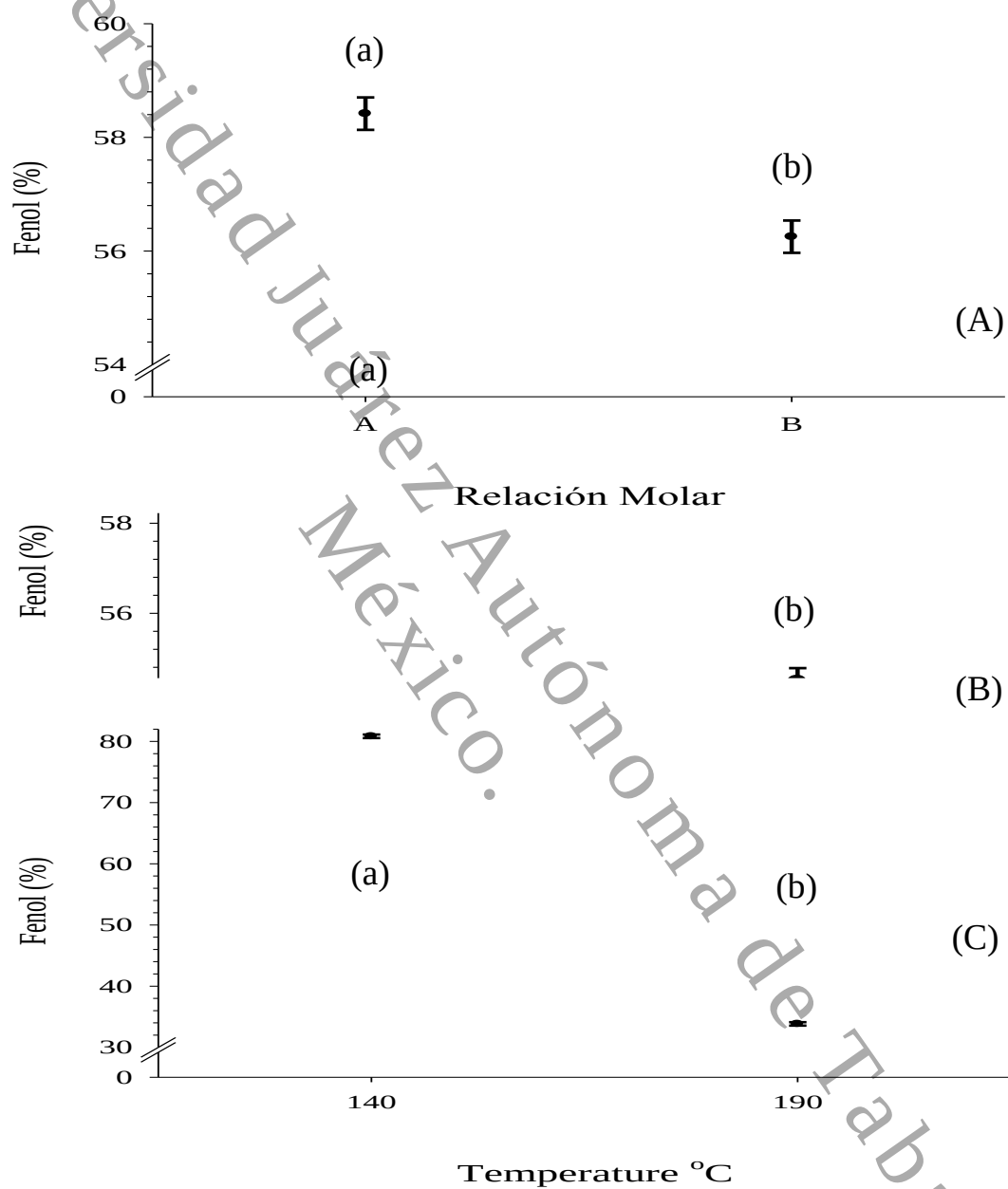


Figura 6

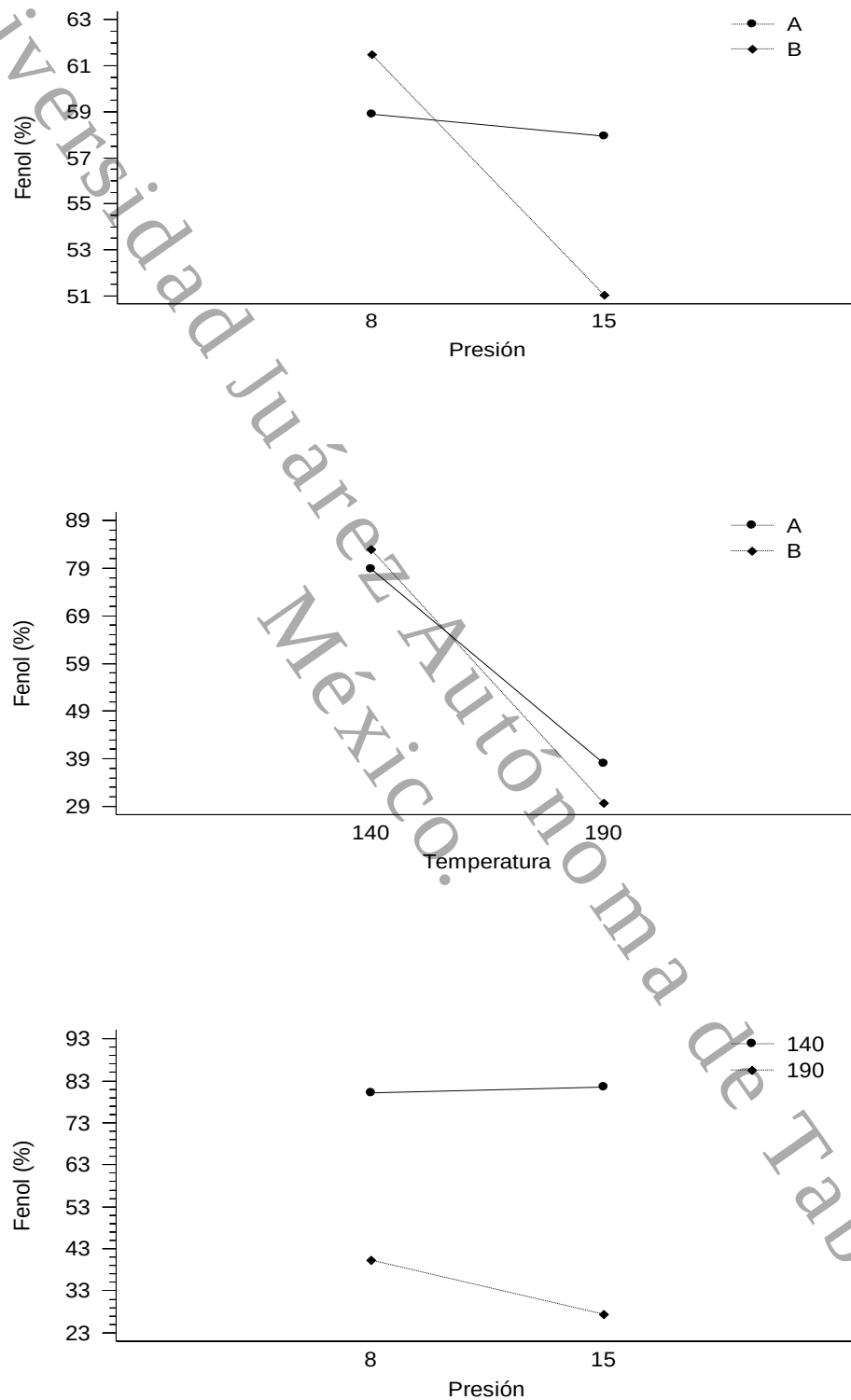


Figura 7.

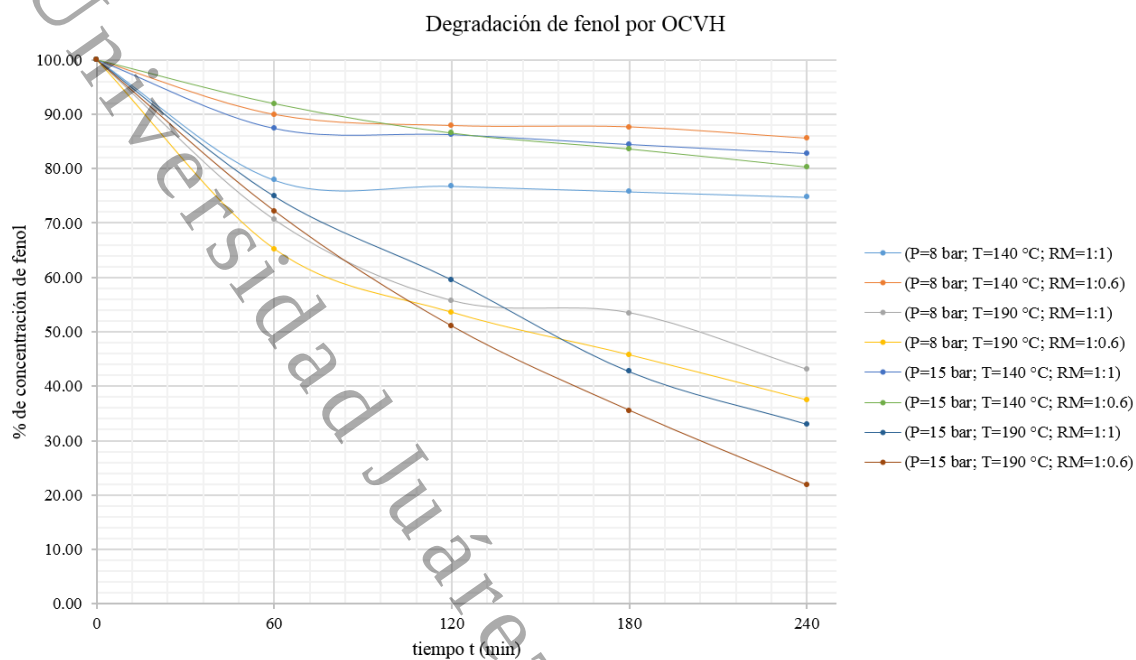


Figura 8.

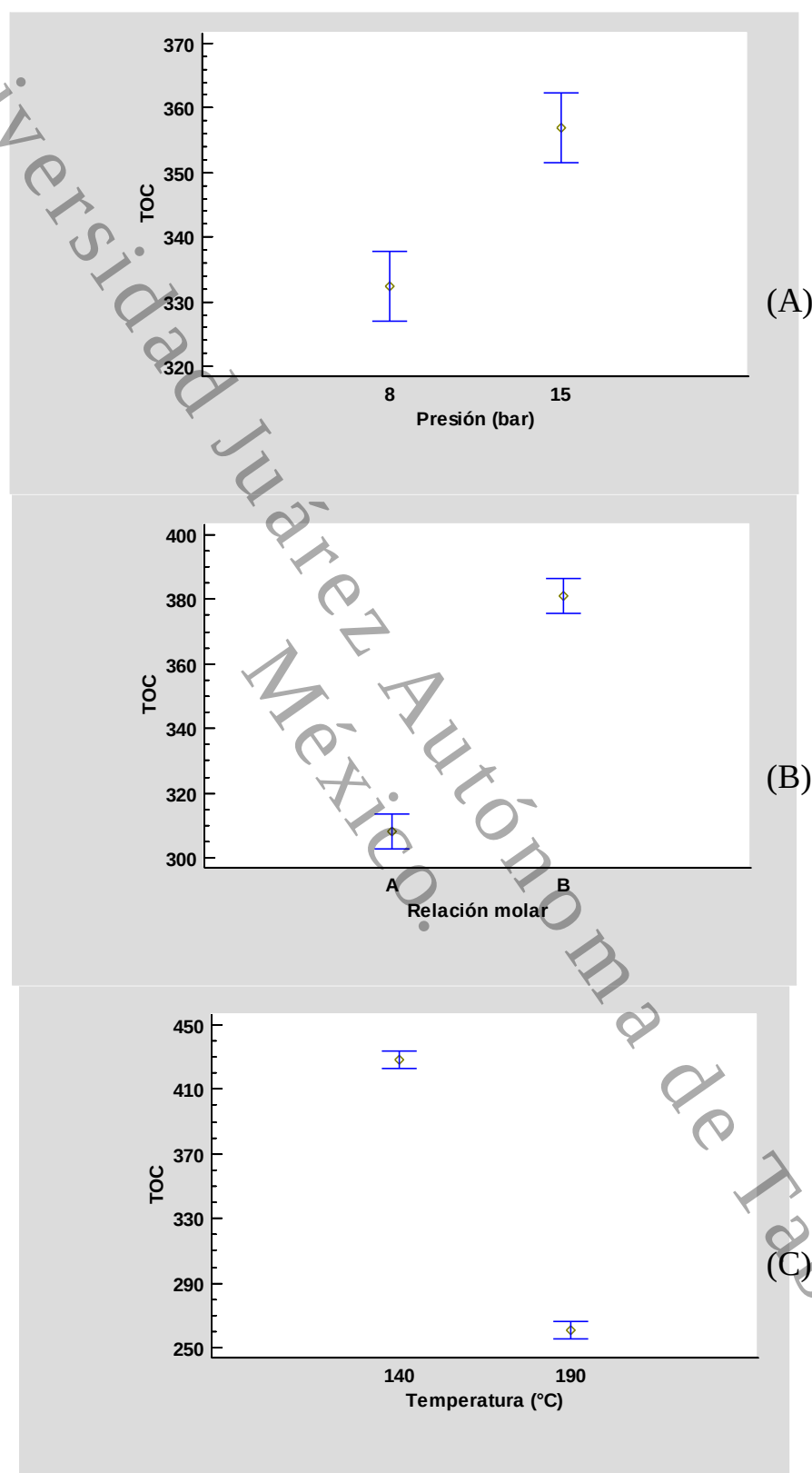


Figura 9.

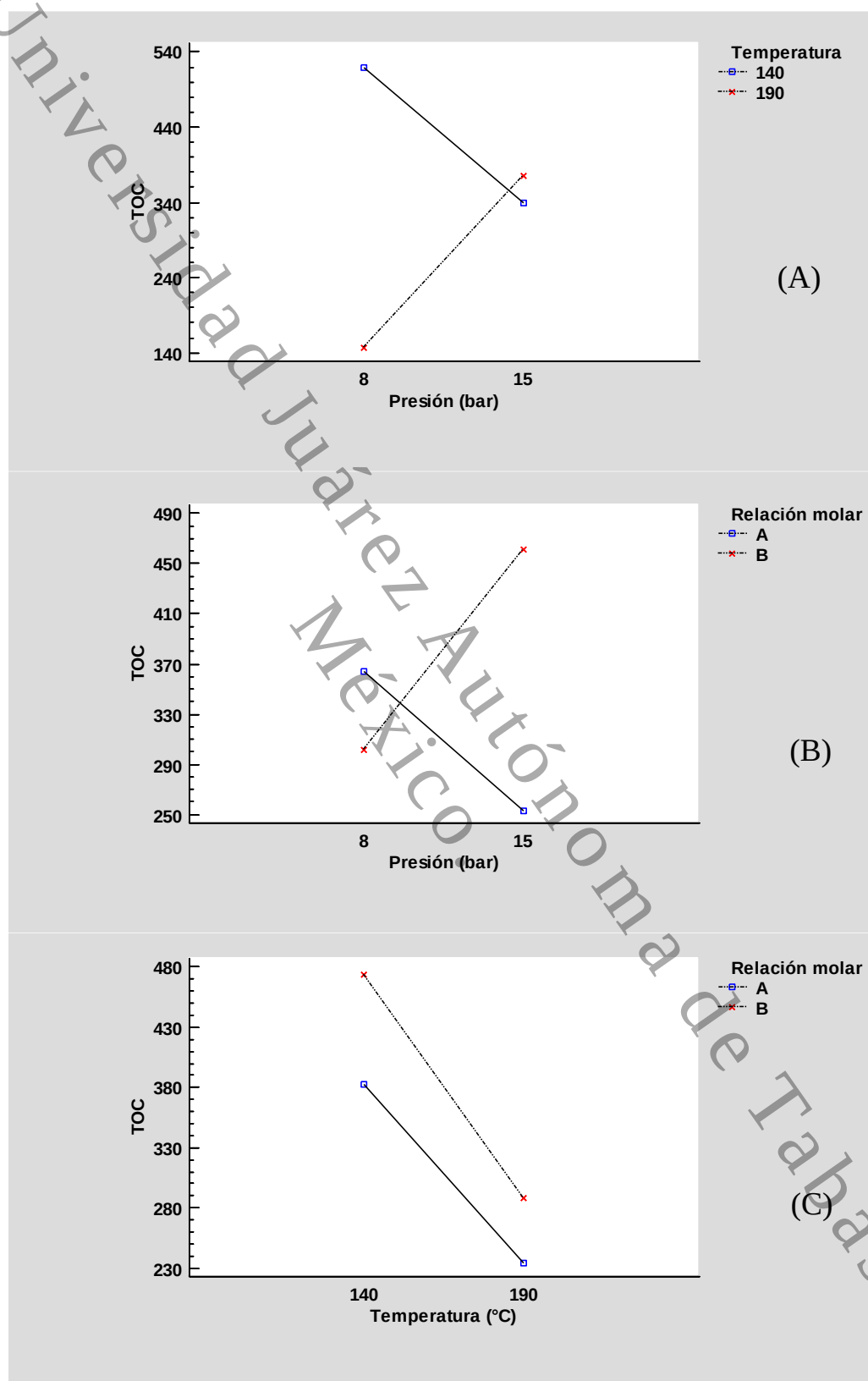


Figura 10.

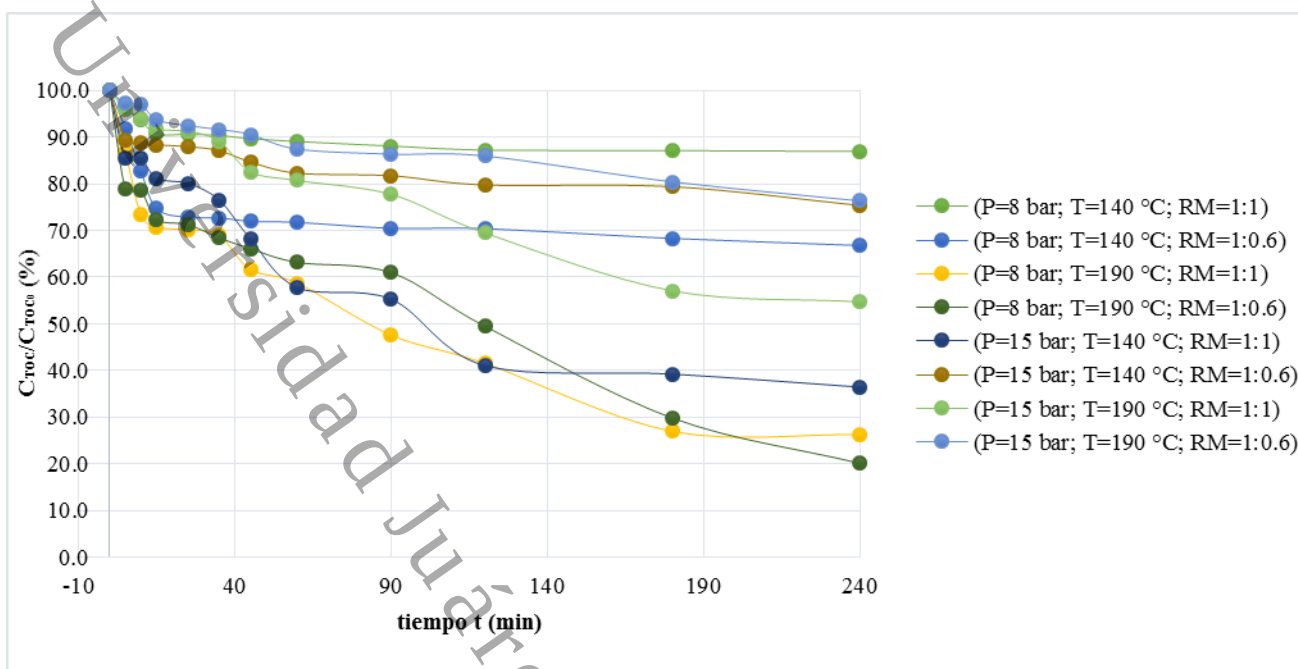


Figura 11.

PIES DE FIGURA

Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores bimetalicos empleados con diferentes relaciones molares.

Figura 2. Micrografías SEM de los catalizadores bimetalicos con relaciones molares de metales (Ag-Au), empleando la relación molar 1:0.6 (a) y 1:1 (b).

Figura 3. Mapeo de los catalizadores bimetalicos soportados (Ag-Au), empleando la relación molar 1:0.6 (a) y 1:1 (b).

Figura 4. Espectros EDS de los catalizadores bimetalicos soportados; a) Ag-Au (1:0.6)/ CeO₂-ZrO₂ y b) Ag-Au (1:1)/ CeO₂-ZrO₂.

Figura 5. Espectros UV-vis de los catalizadores bimetalicos de Au-Ag/CeO₂-ZrO₂ con relaciones 1:1 y 1:0.6 de metales.

Figura 6. Valores promedio del porcentaje de fenol ($\pm$ IC Tukey) obtenidos bajo diferentes condiciones de Relación Molar (a), Presión (b) y Temperatura (c) después de 240 minutos de reacción con el proceso OCVH. Letras desiguales indican diferencias estadísticamente significativas. En todos los casos $n = 8$.

Figura 7. Valores promedio del porcentaje de fenol obtenido bajo diferentes interacciones después de 240 minutos de reacción con el proceso OCVH. A) Resultados de la interacción entre la presión y la relación molar; B) interacción entre temperatura y relación molar; y C) interacción entre presión y temperatura. En todos los casos, las líneas indican el cambio en la respuesta de cada nivel del factor graficado al cambiar de nivel en el factor representado en el eje de las X. todas las interacciones son altamente significativas ($p < 0.001$). En todos los casos $n = 4$.

Figura 8. Curvas de degradación de fenol obtenidas a diferentes tiempos de muestreo bajo los diferentes tratamientos generados por la combinación de niveles de presión, temperatura y relación molar. En cada punto $n=2$.

Figura 9. Valores promedio de la concentración de COT obtenidos bajo diferentes condiciones de Presión (a), Relación Molar (b) y Temperatura (c) después de 240 minutos de reacción con el proceso OCVH. En todos los casos $n = 8$.

Figura 10. Valores promedio de la concentración de COT obtenido bajo diferentes interacciones después de 240 minutos de reacción con el proceso OCVH. A) Resultados de la interacción entre la presión y la temperatura; B) interacción entre presión y relación molar; y C) interacción entre temperatura y relación molar. En todos los casos, las líneas indican el cambio en la respuesta de cada nivel del factor graficado al cambiar de nivel en el factor representado en el eje de las X. todas las interacciones son altamente significativas ($p < 0.001$). En todos los casos $n = 4$.

Figura 11. Curvas de % C_{TOC}/C_{TOC0} obtenidas a diferentes tiempos de muestreo bajo los diferentes tratamientos generados por la combinación de niveles de presión, temperatura y relación molar. En cada punto $n=2$.