

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



**TESIS DOCTORAL**

**Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación  
húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Vallet Sánchez

Directores

Gabriel Ovejero Escudero  
Juan García Rodríguez

Madrid, 2013

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA  
LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE COLORANTES Y  
AGUAS RESIDUALES.**

**TESIS DOCTORAL**

**ANA VALLET SÁNCHEZ**





**D. GABRIEL OVEJERO ESCUDERO y D. JUAN GARCÍA RODRÍGUEZ**, CATEDRÁTICO Y PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales”, constituye la Tesis Doctoral que presenta **D<sup>a</sup>. Ana Vallet Sánchez** para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado.

D. Gabriel Ovejero Escudero

D. Juan García Rodríguez



# Contenido

|   |    |
|---|----|
| <b>1. Resumen</b> .....   | 11 |
| <b>2. Introducción</b> .....  | 16 |
| 2.1. Problemática actual del agua .....   | 16 |
| 2.2. Marco legal .....  | 17 |
| 2.3. Colorantes y aguas residuales .....  | 18 |
| 2.4. Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales .....                                    | 20 |
| 2.4.1. Clasificación de los tratamientos de aguas residuales .....                                | 20 |
| 2.4.2. Elección del tipo de tratamiento .....   | 23 |
| 2.5. Oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica .....   | 28 |
| 2.5.1. Mecanismos de reacción .....   | 29 |
| 2.5.2. Oxidación húmeda catalítica .....  | 31 |
| 2.5.2. Aplicación industrial: procesos y equipos .....  | 35 |
| 2.5.3. WAO y CWAO de colorantes .....   | 39 |
| 2.6. Hidrotalcitas .....  | 43 |
| 2.6.1. Catalizadores .....  | 43 |
| 2.6.2 Características y propiedades de las hidrotalcitas .....                                    | 45 |
| 2.6.3. Aplicaciones de las hidrotalcitas .....  | 48 |
| 2.6.4. Síntesis y preparación .....   | 49 |
| 2.6.5. Descomposición térmica y efecto memoria .....  | 50 |
| 2.7. Objeto y Alcance .....   | 52 |
| 2.8. Bibliografía .....   | 53 |
| <b>3. Procedimiento experimental</b> .....  | 66 |
| 3.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita .....  | 66 |
| 3.1.1. Instalación .....  | 66 |
| 3.1.2. Procedimiento .....  | 67 |
| 3.2 Métodos de adición del metal .....  | 69 |
| 3.3 Síntesis de otros catalizadores .....   | 70 |
| 3.3.1 Catalizadores soportados sobre $\text{TiO}_2$ : $\text{Ru/TiO}_2$ y $\text{Pt/TiO}_2$ ..... | 70 |
| 3.3.2 Catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono (NTC): $\text{Pt/NTC}$ .....            | 71 |
| 3.3.3. Instalación de reducción .....   | 72 |
| 3.4 Técnicas de caracterización de sólidos .....  | 73 |
| 3.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....   | 73 |

|   |            |
|---|------------|
| 3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....  | 74         |
| 3.4.3. Difracción de Rayos X (DRX). ....  | 74         |
| 3.4.4. Análisis termogravimétricos (TG).....  | 75         |
| 3.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). ....                   | 75         |
| 3.4.6. Fluorescencia de rayos X (FRX). ....   | 76         |
| 3.4.7. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> . ....                                      | 76         |
| 3.5. Experimentos de oxidación húmeda.....  | 77         |
| 3.5.1. Experimentos en discontinuo. ....  | 77         |
| 3.5.2. Experimentos en continuo. ....   | 79         |
| 3.6. Análisis de muestras. ....   | 81         |
| 3.6.1. Espectroscopía UV-vis. ....  | 81         |
| 3.6.2. Carbono orgánico total (TOC).....  | 82         |
| 3.6.3. pH. ....   | 83         |
| 3.6.4. Nitrógeno total (TN). ....   | 83         |
| 3.6.5. Nitratos, nitritos y amonio. ....  | 83         |
| 3.6.6. Análisis de toxicidad. ....  | 84         |
| 3.6.7. Cromatografía en fase líquida a alta presión (HPLC). ....                            | 85         |
| 3.6.8. Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).....                        | 86         |
| 3.6.9. Espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). .... | 86         |
| 3.7. Productos empleados. ....  | 87         |
| 3.7.1. Gases.....   | 87         |
| 3.7.2. Líquidos.....  | 87         |
| 3.7.3. Sólidos.....   | 88         |
| 3.8. Bibliografía.....  | 88         |
| <b>4. Síntesis de catalizadores tipo hidrotalcita. ....</b>                                 | <b>91</b>  |
| 4.1. Síntesis de hidrotalcita.....  | 91         |
| 4.2 Síntesis de catalizadores mediante impregnación de la hidrotalcita.....                 | 99         |
| 4.2.1 Síntesis y caracterización de los materiales impregnados. ....                        | 99         |
| 4.2.2 Calcinación de los materiales. ....   | 105        |
| 4.3 Síntesis de catalizadores mediante coprecipitación.....                                 | 107        |
| 4.4 Bibliografía.....   | 113        |
| <b>5. Elección del catalizador tipo hidrotalcita. ....</b>                                  | <b>116</b> |
| 5.1 Comparativa de los diferentes catalizadores tipo hidrotalcita. ....                     | 116        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 5.2       | Análisis de los sólidos tras las reacciones. ....                  | 120        |
| 5.3       | Bibliografía. ....   | 122        |
| <b>6.</b> | <b>Degradación de colorantes en reacciones discontinuas.</b> ..... | <b>124</b> |
| 6.1       | Reacciones en reactor autoclave: generalidades.....                | 124        |
| 6.2       | Blancos de reacción. ....  | 125        |
| 6.3       | Efecto de la velocidad de agitación. ....                          | 126        |
| 6.4       | Efecto de la temperatura de reacción.....                          | 127        |
| 6.4.1     | Efecto en la degradación de los colorantes.....                    | 127        |
| 6.4.2     | Efecto en la degradación del TOC.....                              | 131        |
| 6.4.4     | Efecto en la degradación del TN. ....                              | 134        |
| 6.4.5     | Efecto en la toxicidad. ....                                       | 136        |
| 6.5       | Efecto de la presión. ....   | 138        |
| 6.5.1     | Efecto en la degradación de los colorantes.....                    | 138        |
| 6.5.2     | Efecto en la degradación del TOC.....                              | 141        |
| 6.5.3     | Efecto en la degradación del TN. ....                              | 144        |
| 6.5.4     | Efecto en la toxicidad. ....                                       | 145        |
| 6.6       | Efecto de la concentración inicial de colorante. ....              | 146        |
| 6.6.1     | Efecto en la degradación de los colorantes.....                    | 146        |
| 6.6.2     | Efecto en la degradación del TOC.....                              | 148        |
| 6.6.3     | Efecto en la degradación del TN. ....                              | 150        |
| 6.6.4     | Efecto en la toxicidad. ....                                       | 150        |
| 6. 6      | Reutilización del catalizador. ....                                | 151        |
| 6. 7      | Bibliografía.....  | 154        |
| <b>7.</b> | <b>Reacciones en continuo.</b> ....                                | <b>157</b> |
| 7.1       | Estabilidad del catalizador.....                                   | 160        |
| 7.1.1     | Regeneración del catalizador.....                                  | 163        |
| 7.2       | Efecto del caudal de gas. ....                                     | 167        |
| 7.3       | Efecto de la temperatura. ....                                     | 168        |
| 7.4       | Efecto de la concentración de colorante. ....                      | 173        |
| 7.5       | Bibliografía.....  | 176        |
| <b>8.</b> | <b>Identificación de los intermedios de reacción.</b> ....         | <b>179</b> |
| 8.1       | Identificación de los intermedios del colorante CV. ....           | 179        |
| 8.1.1     | Espectros de absorción. ....                                       | 179        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 8.1.2      | Identificación de los intermedios de reacción en reacciones no catalíticas.           | 181        |
| 8.1.3      | Esquema de reacción para las reacciones catalíticas.                                  | 184        |
| 8.2        | Identificación de los intermedios del colorante BY11.                                 | 185        |
| 8.2.1      | Espectros de absorbancia.   | 186        |
| 8.2.2      | Identificación de los intermedios de reacción.  | 187        |
| 8.3        | Bibliografía.   | 190        |
| <b>9.</b>  | <b>Ensayos de oxidación húmeda con aguas residuales reales.</b>                       | <b>192</b> |
| 9.1.       | Técnicas de caracterización de las aguas.   | 192        |
| 9.1.1.     | Cuantificación de sólidos.  | 193        |
| 9.1.2      | Determinación de la aromaticidad.   | 194        |
| 9.1.3      | Determinación de la demanda química de oxígeno ( <i>DQO</i> ).                        | 194        |
| 9.1.4      | Determinación de la turbidez.   | 194        |
| 9.2        | Resultados de la caracterización de las aguas empleadas como matriz.                  | 194        |
| 9.3        | Resultados de la caracterización de las aguas residuales reales.                      | 196        |
| 9.4        | Degradación de colorantes disueltos en diferentes aguas naturales.                    | 197        |
| 9.4.1      | Disolución de colorantes en el agua procedente del río Guadiana.                      | 197        |
| 9.4.1      | Disolución de colorantes en el agua procedente del pozo.                              | 199        |
| 9.5        | Tratamiento de aguas residuales reales.   | 202        |
| 9.6        | Bibliografía.   | 204        |
| <b>10.</b> | <b>Aplicación de otros catalizadores para la oxidación húmeda del colorante BY11.</b> | <b>207</b> |
| 10.1.      | Catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono.                                  | 207        |
| 10.1.1.    | Blanco de reacción.   | 208        |
| 10.1.2.    | Influencia de la temperatura.   | 208        |
| 10.1.3.    | Influencia de la concentración inicial.   | 212        |
| 10.2.      | Catalizadores soportados sobre TiO <sub>2</sub> .                                     | 214        |
| 10.2.1.    | Blancos de reacción.  | 215        |
| 10.2.3.    | Influencia de la temperatura.   | 216        |
| 10.2.4.    | Influencia de la concentración inicial.   | 220        |
| 10.3.      | Comparación de los catalizadores.   | 222        |
| 10.4.      | Bibliografía.   | 224        |
| <b>11.</b> | <b>Conclusiones.</b>  | <b>229</b> |





# 1. RESUMEN

# 1. Resumen.

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se viene desarrollando en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, relacionada con el tratamiento de aguas contaminadas con materia orgánica. En esta línea se han desarrollado diversos proyectos nacionales y autonómicos como “*Tratamiento y reutilización de aguas residuales para un desarrollo sostenible - TRAGUA*” (CSD2006-044) del Ministerio de Ciencia e Innovación, en el Programa Consolider-Ingenio 2010 y “*Red madrileña de tratamientos avanzados para aguas residuales con contaminantes no biodegradables - REMTAVARES*” de la Comunidad de Madrid.

De manera más específica, el presente trabajo se dirige hacia el estudio de la eliminación de colorantes presentes en el agua por medio de procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda, en el ámbito de dos proyectos titulados “*Procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda para el tratamiento de aguas residuales de industrias de impresión y artes gráficas*” (CTQ2008-02728) del Ministerio de Educación y Ciencia y “*Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la depuración de las aguas residuales de las industrias derivadas del sector del papel y tintas*” (PR34/07-15913) financiado por UCM/Santander.

Hoy en día, son numerosas las industrias que producen efluentes líquidos coloreados, siendo las más importantes la textil y la papelera. Por ello, resulta necesario encontrar métodos de tratamiento eficaces que permitan eliminar los colorantes presentes en estos efluentes acuosos. Las técnicas de adsorción permiten eliminar estos compuestos del agua, pero tan sólo consiguen transferir la contaminación del medio líquido al sólido, por lo que las técnicas de oxidación avanzada parecen ser las más adecuadas.

La oxidación húmeda (wet air oxidation, WAO) ha sido propuesta como una alternativa a los métodos convencionales biológicos para la eliminación de contaminantes tóxicos que se encuentran en altas concentraciones en las aguas residuales industriales. Este proceso suele llevarse a cabo a altas temperaturas (150-370°C) y presiones (5-30 MPa) con aire, oxígeno y peróxido de hidrógeno como agentes

oxidantes más comunes, y puede ser usada para tratar aguas residuales tanto urbanas como industriales con altas cargas orgánicas, con las cuales los procesos biológicos aerobios y anaerobios son ineficientes.

Las condiciones de reacción, más o menos severas, hacen aumentar la solubilidad del oxígeno en el agua residual, lo que provoca la formación de radicales hidroxilo, que son los responsables de la oxidación de la materia orgánica, por lo que esta tecnología puede considerarse incluida en los denominados procesos de oxidación avanzada.

Las principales variables que influyen en el grado de oxidación de los contaminantes son la temperatura, la presión parcial de oxígeno, el tiempo de residencia en el reactor y la facilidad de oxidación de los contaminantes considerados así como su concentración.

La oxidación húmeda catalítica (catalytic wet air oxidation, CWAO) se presenta como una atractiva alternativa al proceso WAO, ya que elimina de manera más eficiente la materia orgánica, obteniéndose mejores conversiones y mayores velocidades de reacción con condiciones energéticas más moderadas, disminuyendo así las inversiones y los costes de operación de esta tecnología. El catalizador aumenta por tanto la velocidad total del proceso, requiere de temperaturas y presiones menos extremas y favorece reacciones que aumentan la conversión de los contaminantes, dando lugar a la formación de compuestos menos tóxicos, y dado el caso, a su completa oxidación.

En este trabajo se ha llevado a cabo reacciones de oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica empleando como contaminantes modelo los colorantes Crystal Violet (CV), Basic Yellow 11 (BY11) y Chromotrope 2R (C2R) en disolución acuosa. Los experimentos se han realizado en dos tipos de reactores: un reactor autoclave agitado que opera en discontinuo, y un reactor de lecho fijo operando en continuo en los que se han estudiado la influencia en la eliminación de los colorantes, *TOC*, *TN* y toxicidad de las variables mencionadas anteriormente. Asimismo se han llevado a cabo experimentos con aguas residuales de origen industrial.

Desde hace algunos años, las hidrotalcitas suscitan un gran interés debido a su bajo coste, su facilidad de síntesis y su extenso campo de aplicación. La versatilidad de estos materiales se debe fundamentalmente a su composición química laminar,

fácilmente modificable en el laboratorio, y a la variabilidad adicional que le otorga la posibilidad de intercambiar el anión laminar. En este trabajo se han empleado materiales derivados de la hidrotalcita como catalizador. Para ello, se han introducido níquel y hierro en diferentes porcentajes en su estructura, empleando diversas técnicas, como impregnación a humedad incipiente, impregnación mediante humedad en exceso y por coprecipitación. Se determinó cual es la técnica, el tipo de metal y su contenido óptimos para el empleo de los sólidos en las reacciones CWAO para la degradación de los colorantes, estableciéndose que el mejor de entre los ensayados es el sintetizado con un 7% de níquel mediante impregnación a humedad incipiente y calcinado a 550°C (Ni/MgAlO II 7%).

#### *Oxidación de colorantes en régimen discontinuo.*

Tras la puesta a punto de la instalación experimental, se llevaron a cabo experimentos previos donde se puso de manifiesto que la velocidad de agitación no influye en los resultados, pues la transferencia de materia externa no está limitada.

En los experimentos llevados a cabo en el reactor discontinuo se demostró que la presencia del catalizador consigue mejorar las conversiones obtenidas para la degradación de los colorantes CV, BY11 y C2R, así como del *TOC*, *TN*, toxicidad y velocidad de reacción.

Se demostró que la temperatura de reacción influye positivamente en la mejora de las conversiones de los parámetros citados anteriormente, mientras que la presión y la relación entre la masa de catalizador y la concentración inicial tan sólo tienen un efecto destacable en la velocidad inicial de reacción. También se confirmó que el catalizador se mantiene activo tras tres usos consecutivos, aunque se produce una disminución en la conversión del *TOC* del 12%. Por otra parte, con el fin de entender mejor los procesos oxidativos que se llevan a cabo, se estudiaron los compuestos intermedios de reacción formados durante la degradación de los colorantes BY11 y CV.

Para comprobar la efectividad del catalizador se llevaron a cabo reacciones disolviendo el colorante BY11 en aguas provenientes del río Guadiana y de un pozo localizado en la cuenca del Jarama, comprobándose que la modificación de la matriz acuosa no tiene efecto en la degradación del contaminante. Se realizaron también sendos experimentos con aguas residuales industriales, concluyéndose en este caso que

la oxidación húmeda catalítica es un método adecuado para ser utilizado como pre-tratamiento, ya que no se consigue la mineralización completa de los contaminantes únicamente por esta vía.

Por último, se emplearon otros catalizadores de diferente naturaleza en la oxidación húmeda del colorante BY11 (Pt/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> y Pt/MWNT) con fines comparativos, siendo los mejores en términos de conversión del colorante, *TOC* y *TN* el Ni/MgAlO II 7% y el Ru/TiO<sub>2</sub>.

#### *Oxidación de colorantes en régimen continuo.*

Las disoluciones acuosas de colorantes se sometieron al tratamiento de oxidación húmeda con el catalizador Ni/MgAlO II 7% en régimen de goteo (*trickle flow*). Los principales puntos de estudio fueron la temperatura de reacción, el caudal del agente oxidante, la relación entre la concentración en colorante de la disolución alimentada y el catalizador, y el tiempo de residencia de la corriente líquida en el reactor, siendo los de mayor influencia la temperatura y el tiempo de residencia.

El catalizador mostró ser muy estable en las reacciones con los colorantes CV y BY11, realizándose una reacción de hasta 550 horas sin desactivación del sólido, aunque para el colorante C2R la desactivación ocurre de manera escalonada y prematura. Sin embargo se demostró la utilidad de la re-calcinación *in-situ* del catalizador para recuperar sus propiedades iniciales y los valores de conversión del colorante y *TOC* previos a la desactivación.



## 2.INTRODUCCIÓN

## **2. Introducción**

### **2.1. Problemática actual del agua.**

El deterioro de la calidad medioambiental se ha convertido en un problema muy relevante en nuestros tiempos. Tras la Revolución Industrial, debido por un lado al crecimiento de la población y por otro a la industrialización de los procesos productivos, la contaminación del aire, agua y suelo se convirtió en una amenaza para el equilibrio de los ecosistemas y la salud del hombre.

En lo que concierne al agua, su renovación cíclica y su capacidad para la auto-depuración, han permitido conservar durante mucho tiempo su relativa pureza, cantidad y calidad, por lo que tradicionalmente ha sido considerada como una fuente inalterable e inagotable. Como consecuencia de esta mentalidad, durante muchas décadas se han realizado vertidos incontrolados en ríos y mares.

Afortunadamente esta visión ha cambiado y actualmente se es consciente de la necesidad de mantener este recurso en condiciones óptimas, en pro de nuestros intereses y de las demás especies que pueblan nuestro planeta. Sin embargo, según consta en el informe de Naciones Unidas “El agua en un mundo en cambio” [1], la contaminación de este medio sigue en aumento a pesar de los esfuerzos técnicos y legislativos realizados en algunas partes del mundo. En concreto, más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. Se estima que en 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial puede alcanzar los 1.170 km<sup>3</sup>/año, cifra que en 1995 era tan solo de 752 km<sup>3</sup>/año. El sector industrial no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina, generando residuos altamente perniciosos para el medio. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales son muy diversos y contienen sustancias que no se eliminan por un tratamiento biológico convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química, ya que pueden ser compuestos no biodegradables o incluso biocidas.

Es indudable que la industria es motor de crecimiento económico y social, sin embargo, a menudo la necesidad de maximizar el proceso productivo y la búsqueda del

beneficio económico excluye de la planificación la tercera pata del progreso, la protección del Medio Ambiente. Debe buscarse por tanto una optimización en el uso, reutilización y tratamiento de las aguas residuales, a la vez que se logra una mayor conciencia, por parte de ciudadanos, empresas y gobiernos de que el agua dulce de calidad es un recurso cada vez más escaso y que debe ser utilizado con coherencia ya que ha sido y debe seguir siendo uno de los grandes pilares para la evolución del hombre.

## 2.2. Marco legal.

El 23 de octubre de 2000, la Unión Europea (UE) establece un marco para la protección de las aguas mediante la aprobación de la “*Directiva Marco del Agua*”, por la que se establece un marco comunitario de actuación en la política de aguas que se transpuso al derecho español en el año 2004. La presente Directiva marco tiene varios objetivos, concretamente la prevención y la reducción de la contaminación, la promoción del uso sostenible del agua, la protección del medio ambiente, la mejora de la situación de los ecosistemas acuáticos y la atenuación de los efectos de las inundaciones y de las sequías. Su objetivo último es alcanzar un “buen estado” ecológico y químico de todas las aguas comunitarias para 2015.

En España, la ley 16/2002 de 1 de julio tiene por objeto evitar o, cuando ello no sea posible, reducir y controlar la contaminación de la atmósfera, del agua y del suelo, mediante el establecimiento de un sistema de prevención y control integrado de la contaminación, con el fin de alcanzar una elevada protección del medio ambiente en su conjunto.

Entre las principales sustancias contaminantes, de acuerdo a la citada ley 16/2002 y la ley de reutilización de aguas del Real Decreto 1620/2007, que se tomarán obligatoriamente en consideración para fijar valores límite de emisiones a las aguas se encuentran:

- Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático.
- Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, o mutagénicas, puedan afectar a la reproducción en el medio acuático.
- Hidrocarburos y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bio-acumulables.

- Cianuros.
- Biocidas y productos fitosanitarios.
- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros agregados tales como la demanda química y biológica de oxígeno, DQO y DBO, respectivamente).

Estos contaminantes pueden proceder de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización.

### **2.3. Colorantes y aguas residuales.**

La industria actual de los colorantes y los pigmentos se engloba dentro de la industria orgánica fina y sus principales clientes se encuentran en la industria textil, de pinturas y de plásticos. En menor escala hay que considerar la industria del cuero, la del papel y las industrias alimentaria y farmacéutica, entre otras. Todas ellas son por tanto susceptibles de generar efluentes coloreados nocivos para el medio ambiente.

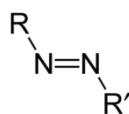
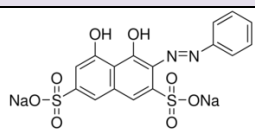
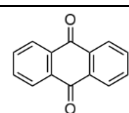
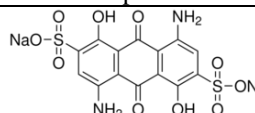
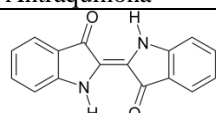
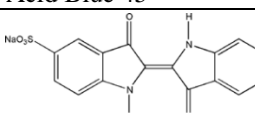
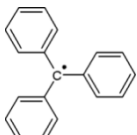
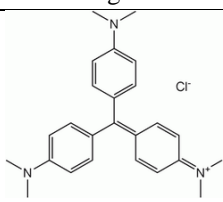
Los colorantes son moléculas generalmente de pequeño tamaño y que contienen principalmente dos grupos: el cromóforo, responsable del color, y el funcional, que se encarga de la fijación del compuesto en el material de destino. Existen diversos métodos de clasificación de estos compuestos, uno de los más utilizados es el que atiende al grupo cromóforo que poseen [2]. Los grupos más importantes desde el punto de vista industrial se incluyen en la Tabla 1.

El segundo tipo de clasificación de los colorantes tiene en cuenta su modo de aplicación [3] y distingue, entre otros, los tipos de colorantes que se muestran en la tabla 2.

Una parte de los colorantes se pierde durante el proceso de tinción generando efluentes que suponen un grave problema no sólo desde el punto de vista medioambiental, sino también estéticos, ya que el poder de tinción de la mayoría de los colorantes es extremadamente elevado (con cantidades inferiores a 1 ppm ya puede detectarse una presencia de color evidente) [4]. Por otra parte, las reacciones de oxidación e hidrólisis que sufren los colorantes en las aguas residuales pueden producir metabolitos tóxicos [5] [6], que producen efectos adversos tanto en los animales como

en la salud humana [7]. Con el fin de minimizar el daño ambiental, proteger a los ciudadanos y colaborar con los gobiernos, en 1974 se funda la ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry). Más del 90% de los aproximadamente 4000 colorantes ensayados por esta asociación presentaron valores de  $LD_{50}$  (dosis letal 50) menores de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg kg}^{-1}$  siendo los más tóxicos los correspondientes a las clasificaciones de básicos y diazo. Estos últimos, pertenecientes a la familia de los colorantes azoicos, pueden ser reducidos a aminas aromáticas, con un demostrado potencial cancerígeno [8]. Debido a la naturaleza recalcitrante de los colorantes sintéticos, su carácter tóxico o biocida y la alta salinidad de las aguas residuales que los contienen, los tratamientos biológicos convencionales son ineficaces para la descontaminación de estas aguas [9], por lo que es fundamental la investigación y el desarrollo de técnicas que permitan la gestión de estos residuos de una manera adecuada.

**Tabla 1.** Principales grupos de colorantes atendiendo a su grupo cromóforo.

| Familia          | Grupo cromóforo  | Gama de colores  | Ejemplo   |
|------------------|--|------------------|---|
| Azoicos          |                           | Amarillo-Azul    | <br>Chromotrope 2R     |
| Antraquinonas    | <br>Antraquinona          | Amarillo-Violeta | <br>Acid Blue 45       |
| Indólicos        | <br>Índigo                | Azul-Violeta     | <br>Azul Índigo        |
| Triarilmetánicos | <br>Cation trifenilmetilo | Naranja-Violeta  | <br>Violeta de Cristal |

Por otra parte, cabe destacar que la nomenclatura de los colorantes es compleja y variada. Fundamentalmente se nombran de dos formas, atendiendo a su nombre comercial o a su nombre indexado en el Índice Internacional del Color (C.I., Colour Index [10]), base de datos mantenida conjuntamente por la “*Society of Dyers and Colourists*” y la “*American Association of Textile Chemists and Colorists*”.

**Tabla 2.** Principales grupos de colorantes atendiendo a su modo de aplicación.

| Tipo de colorante  | Características                  | Tipo de enlace/ fibras asociadas   | Pérdidas en el proceso de tinción, % |
|--------------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| Ácido o aniónico   | Muy soluble en agua.             | Enlace iónico/ nylon, lanas.   | 5-20                                 |
| Básico o catiónico | Muy soluble en agua.             | Enlace iónico/ acrílicos.  | 0-5                                  |
| Directo            | Aniónico. Muy soluble en agua.   | Enlace iónico/ viscosa.  | 5-30                                 |
| Disperso           | Coloides. Poco soluble en agua.  | Impregnación coloidal y adsorción/ polyester, nylon, acrílicos, celulosas.   | 0-10                                 |
| Reactivo           | Aniónico. Muy soluble en agua.   | Enlace covalente/ algodón, viscosa, lanas.                                   | 10-50                                |
| Vat                | Coloide sobre fibras. Insoluble. | Precipitación <i>in-situ</i> del colorante sobre la fibra/ algodón, viscosa. | 5-20                                 |

Los nombres comerciales suelen constar de tres partes. La primera es el nombre comercial que designa el fabricante y la clase del colorante, la segunda corresponde a su color y la tercera es un código del fabricante para matizar el tono o las propiedades más características del compuesto. Por otra parte, los nombres indexados se derivan del tipo de aplicación del colorante, del color o tono y de un número secuencial [11].

## 2.4. Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales.

### 2.4.1. Clasificación de los tratamientos de aguas residuales.

Los tratamientos a los que se deben someter las aguas residuales tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto contaminante en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas.

La variedad de estos tratamientos es muy amplia y varía en función del tipo de aguas a tratar. La clasificación más habitual es aquella que tiene en cuenta el tipo de proceso al que se somete a los contaminantes. Estos pueden ser físicos, en los que no se producen modificaciones estructurales de los contaminantes; químicos, en los que se produce una transformación del compuesto tratado y biológicos, en los que

entran en juego microorganismos que degradan las moléculas contaminantes. Los principales se encuentran resumidos en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Ventajas e inconvenientes de los tratamientos físico, biológico y químicos [12].

|                             | <b>Tratamiento físico o físico-químico</b>  | <b>Biológico</b>   | <b>Químico</b>   |
|-----------------------------|---|--|--|
| <b>Tipo de contaminante</b> | Industriales (orgánicos, inorgánicos, metales)  | Industriales y domésticas (bajas concentraciones de orgánicos y algunos inorgánicos)                         | Industriales (orgánicos, inorgánicos, metales)   |
| <b>Métodos</b>              | Filtración<br>Adsorción<br>Flotación por aire<br>Extracción<br>Floculación<br>Sedimentación | Anaeróbico<br>Aeróbica<br>Lodos activados  | Oxidación térmica (combustión)<br>Oxidación química<br>Intercambio iónico<br>Precipitación química     |
| <b>Ventajas</b>             | Bajo coste de capital<br>Relativamente seguro<br>Fácil de operar                            | Poco mantenimiento<br>Relativamente seguro<br>Eliminación de los contaminantes disueltos.<br>Fácil de operar | Alto grado de tratamiento<br>No hay residuos secundarios<br>Eliminación de los contaminantes disueltos |
| <b>Inconvenientes</b>       | Emisiones volátiles<br>Alto coste energético<br>Difícil mantenimiento                       | Emisiones volátiles<br>Eliminación del lodo residual<br>Susceptible a toxinas                                | Elevados costes de capital y operación<br>Dificultad de operación                                      |

Estos tratamientos pueden utilizarse tanto de forma individual como combinada, con lo que se mejora la eficiencia y el alcance del proceso.

Otro tipo de clasificación es el que distingue entre tratamientos convencionales y tecnologías avanzadas [13]. A la hora de revisar los tratamientos unitarios convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del fundamento del tratamiento (químico, físico o biológico). Una forma de intentar aunar ambas formas de clasificación puede ser considerar que los contaminantes en el agua pueden estar como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta.

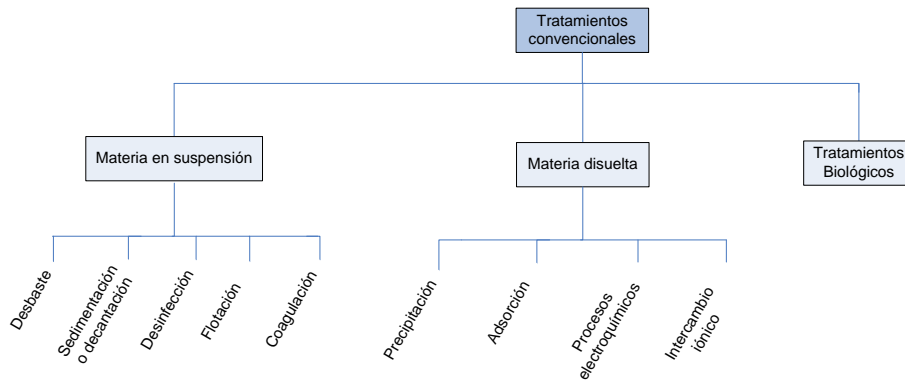


Figura 1. Tratamientos convencionales.

Como ya se ha comentado, algunos contaminantes no pueden ser eliminados mediante los métodos convencionales por lo que hay que recurrir a los citados tratamientos avanzados. Estos tratamientos se utilizan principalmente para eliminar la materia orgánica no biodegradable, los sólidos en suspensión, nutrientes y compuestos tóxicos específicos. En la figura 2 puede observarse en qué fase del proceso se introduce este tipo de tratamientos.

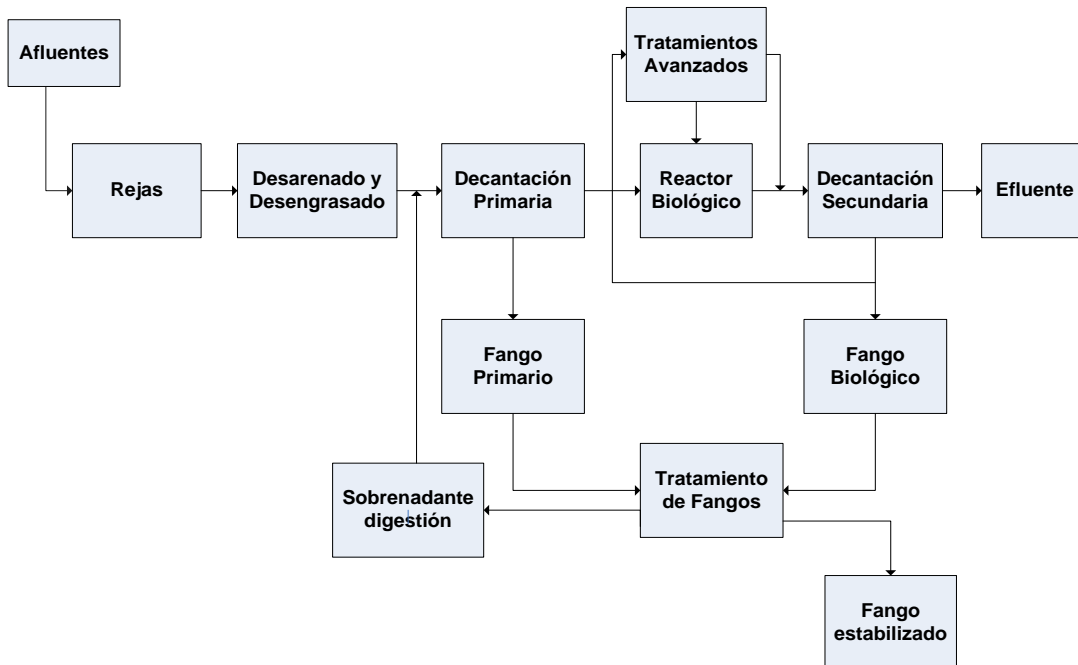
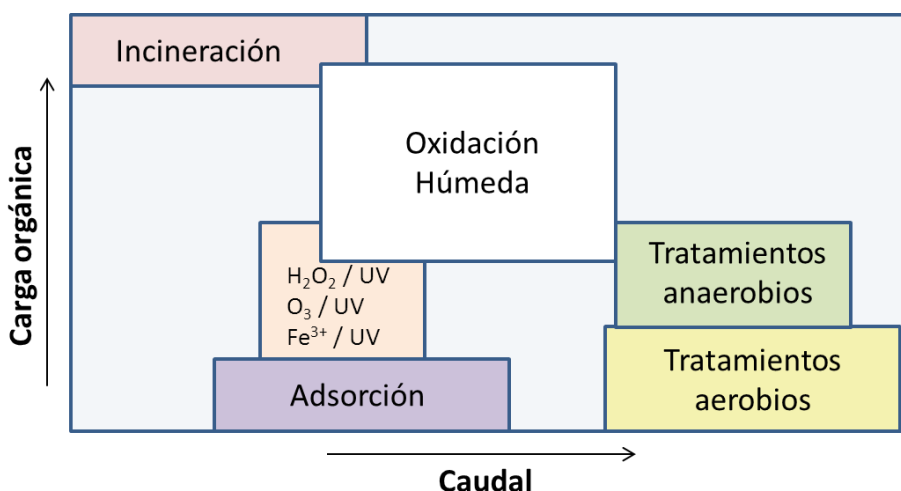


Figura 2. Esquema de una estación depuradora.

### 2.4.2. Elección del tipo de tratamiento

La elección del tratamiento correcto se debe llevar a cabo atendiendo a varios factores, tanto técnicos (eficiencia, simplicidad, flexibilidad...) como económicos (costes de inversión y operación, incluyendo el consumo de reactivos y energía, mantenimiento, etc.). Se requieren pruebas experimentales específicos que aseguren la eficiencia real y las condiciones de tratamiento adecuadas. En la Figura 3 se presenta un esquema cualitativo de selección del método de tratamiento atendiendo al contenido de materia orgánica y a la velocidad de flujo.

En general, en el caso de concentraciones elevadas de materia orgánica ( $DQO > 100 \text{ gO}_2\text{L}^{-1}$ ) y mayores velocidades de flujo, se suele emplear la incineración para la destrucción de los residuos líquidos, aunque presenta como inconveniente la producción de cantidades considerables de dioxinas y furanos en presencia de aguas con compuestos clorados [14].



**Figura 3.** Esquema cualitativo para la selección del tratamiento adecuado para las aguas residuales.

Para concentraciones bajas o medias de materia orgánica disuelta ( $0,5 < DQO < 50 \text{ gO}_2\text{L}^{-1}$ ), existe una mayor variedad de tratamientos. Una de las técnicas más empleadas es la adsorción, aunque no soluciona totalmente el problema de la contaminación ya que tan solo transfiere los contaminantes del medio acuoso al sólido, por lo que el adsorbente saturado constituye por sí mismo un residuo potencialmente peligroso que requiere de regeneración o transporte a vertederos especializados [15].

La oxidación biológica mediante procesos aerobios o anaerobios, es una solución de relativo bajo coste, pero hay que cumplir con el requerimiento de que el contaminante orgánico sea biodegradable, esté diluido, y presente baja toxicidad. Como inconveniente presenta la generación de lodos, que requieren tratamientos físicos para reducir su volumen para su posterior traslado al vertedero, donde constituiría una fuente secundaria de contaminación potencial [16]. En cuanto a la oxidación húmeda, mediante el método Fenton u otras técnicas, puede llenar el hueco dejado por los tratamientos ya mencionados, clasificándose dentro de los denominados tratamientos emergentes.

**Tabla 4.** Tratamientos emergentes.

|                                       | Tratamiento                          | Ventajas  | Inconvenientes   |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| Oxidación térmica                     | Incineración                         | Tecnología conocida y fácil de automatizar.<br>Eficaz en compuestos muy concentrados.                       | Costes.<br>Producción de dioxinas y furanos.<br>Impopular.   |
|                                       | Oxidación húmeda (WAO)               | Empleo eficaz como pre-tratamiento.   | Condiciones muy enérgicas.<br>Mineralización incompleta.   |
|                                       | Oxidación húmeda catalítica (CWAO)   | Mineralización alta.<br>Condiciones moderadas.  | Dependiente del tipo de catalizador.<br>Estabilidad de algunos catalizadores no satisfactoria.   |
|                                       | Oxidación húmeda supercrítica (SWAO) | Oxida compuestos refractarios y tóxicos.<br>Tiempos de residencia cortos (30-90 s).                         | Medio de reacción corrosivo.<br>Deposición de sales.<br>Los compuestos que contienen nitrógeno mineralizan con dificultad.             |
| Procesos de oxidación avanzada (AOPs) | Ozonización                          | Tecnología conocida y fácil de automatizar.<br>Flexibilidad.  | Baja solubilidad del ozono en agua.<br>Posible formación de bromatos.<br>Coste de generación de ozono.                                 |
|                                       | Fenton y Foto-Fenton                 | Método con amplio desarrollo industrial.<br>Eficaz como pre-tratamiento.                                    | Catalizador homogéneo.<br>Generación de lodos de hidróxido de hierro.<br>El pH debe ser controlado en un intervalo estrecho.           |
|                                       | Ultrasonidos                         | No requiere radiación y reduce el coste de reactivos.<br>Combinable con otros procesos de oxidación.        | Proceso intensivo en energía.<br>Tecnología en sus primeras fases de desarrollo.   |
|                                       | Métodos electroquímicos              | Evitan o reducen la necesidad de reactivos.   | Duración de los electrodos.<br>Coste elevado debido a la energía.  |
|                                       | Procesos fotocatalíticos             | Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia.<br>Combinable con otros procesos de oxidación.  | Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos.<br>Bajo rendimiento de la radiación.<br>Poca disponibilidad de fotocatalizadores. |
| Membranas                             |                                      | Eliminan contaminantes a bajas concentraciones.<br>Temperatura ambiente.<br>Procesos sencillos y compactos. | No eliminan realmente el contaminante.<br>Incompatibilidades entre el contaminante y la membrana.<br>Ensuciamiento de la membrana.     |

En la Tabla 4 se muestran ejemplos de ellos. En resumen, la situación real para llevar a cabo tratamientos convencionales no es claramente apropiada para el tratamiento de compuestos orgánicos tóxicos y no biodegradables, por lo que se hace necesario desarrollar y probar nuevos tratamientos mejorados, como los tratamientos avanzados que se muestran en la tabla 4.

Los procesos de oxidación térmica, emplean normalmente altas presiones y temperaturas y como agente oxidante, oxígeno o aire. Es frecuente la introducción de un catalizador. Dentro de este grupo podemos distinguir:

- Incineración: Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables. En caso contrario, los costes de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos. Aunque los costes de inmovilizado son elevados, la tecnología está bien establecida. Puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contaminante, por ejemplo una ultrafiltración. Aun así, en el tratamiento de efluentes líquidos resulta una técnica costosa además de impopular [17].
- Oxidación húmeda no catalítica (wet air oxidation, WAO): La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta años y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. La química del proceso transcurre por vía radical, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica [18]. Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como no catalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica definitoria es la implicación de radicales hidroxilo como agentes oxidantes [13]. Aquí se ha reservado, sin embargo, la denominación de avanzados para los procesos basados específicamente en la promoción de radicales hidroxilo. Los demás, que pueden incluir hidroxilos entre las especies oxidantes, pero cuyo diseño no está determinado por su generación, se han clasificado como procesos de oxidación directa. Una característica esencial de los procesos de oxidación húmeda no

catalítica es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden a los ácidos fórmico, acético y oxálico[19]. La proporción de estos compuestos es variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero típicamente representan el 5-10% del carbono orgánico total (total organic carbon, *TOC*) del efluente de partida [18]. Puesto que se trata de compuestos biodegradables, es posible limitar la extensión de la oxidación teniendo en cuenta que se trata de compuestos que no presentan problemas de toxicidad en depuradoras. Si, por el contrario, las concentraciones de contaminante son bajas no es posible utilizar la oxidación como pretratamiento antes de un sistema de depuración biológica y es necesario utilizar catalizadores con el fin de evitar temperaturas de proceso prohibitivas [17]. La temperatura de tratamiento de los procesos de oxidación húmeda es función de la naturaleza de los compuestos que se deben degradar, pero en general se encuentra entre 150 y 350°C con una presión de operación entre 20 y 200 bar, dependiendo esencialmente de la temperatura. El rendimiento de la oxidación, medido como porcentaje de demanda química de oxígeno oscila entre el 75 y el 90%. La oxidación húmeda se puede aplicar en corrientes cuyo contenido en materia oxidable se encuentre entre 500 y 15000 mg/L de demanda química de oxígeno y se vuelve autotérmica para valores de demanda química de oxígeno superiores a 20 g.L<sup>-1</sup> [18].

- Oxidación húmeda catalítica (catalytic wet air oxidation, CWAO): En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar la práctica totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. 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, mejorar el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos [18]. La oxidación húmeda catalítica permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (en cualquier

caso superior a la presión de vapor del agua y en general en el intervalo 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, que es función esencialmente del tipo de catalizador. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de *DQO* puede oscilar entre el 75% y el 99%: el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia a eficacia reducida, un equilibrio que decide el tipo de contaminante a eliminar [20]. La oxidación húmeda catalítica está particularmente indicada en el caso de efluentes concentrados ( $DQO > 10000 \text{ mg L}^{-1}$ ) para los cuales el proceso no requiere aporte externo de energía o que contengan compuestos no biodegradables o tóxicos para los sistemas biológicos de depuración [13]. El proceso no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica ( $DQO < 5000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Habitualmente, los procesos de oxidación química no se utilizan como procesos únicos en el tratamiento de aguas, así que pueden añadirse agentes químicos antes del tratamiento para evitar el crecimiento biológico que puede ocasionar problemas en recipientes y conducciones. También puede aplicarse como etapa inicial del tratamiento para una desinfección previa, eliminar color, controlar sabores u olores o reducir compuestos orgánicos específicos. En otros casos se emplea en etapas intermedias del tratamiento para evitar el crecimiento biológico en filtros, eliminar manganeso o para producir un nivel de oxidación mayor. En ocasiones se utiliza como etapa final del tratamiento, sobre todo en labores de desinfección. Es habitual el empleo de estas técnicas para conseguir un aumento en la biodegradabilidad de los efluentes al convertir la materia orgánica tóxica en intermedios biodegradables [21, 22].

Por otra parte, los procesos de oxidación avanzada (advanced oxidation processes, AOPs) se basan principalmente en la generación del radical hidroxilo que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos, a excepción de los alcanos clorados [23]. Se trata de una familia de métodos (ozonización, Fenton, fotocátalisis y oxidación electroquímica) que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales libres, generalmente radicales hidroxilo, y que se diferencian entre sí en la forma en que los generan, empleando para ello energía eléctrica, ozono, peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta o pulsos de ultrasonido. El radical hidroxilo tiene un potencial de oxidación muy elevado (2,8 V) que únicamente es superado por el flúor (3

V), por lo que resulta ser extraordinariamente reactivo. Además, presenta la ventaja de ser poco selectivo en el proceso de oxidación y de que no va a añadir contaminantes al agua.

En el presente trabajo se han estudiado los tratamientos de oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica por lo que a continuación se pasa a dar información más detallada de ellos.

## **2.5. Oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica.**

El método de la oxidación húmeda fue patentado por F.T. Zimmerman [24], hacia la década de los treinta del siglo pasado, por lo que también recibe el nombre de proceso Zimpro®, en honor a su descubridor. En él, las reacciones de oxidación tienen lugar a temperaturas y presiones comprendidas entre 150 y 320 °C, y 0,5 y 20 MPa, respectivamente. De esta forma se consiguen tratar corrientes de aguas residuales problemáticas, permitiendo que puedan ser descargadas con posterioridad en una planta convencional de tratamiento biológico.

Pese a ser un sistema con más de medio siglo de antigüedad, su implantación no se ha extendido aún debido fundamentalmente a los elevados costes del proceso y a los problemas de seguridad que conllevan las extremas condiciones de operación aplicadas (elevadas presiones y temperaturas). Por ello, las investigaciones al respecto de esta tecnología se centran en formas de reducir los hasta ahora prohibitivos costes, principalmente mediante el uso de catalizadores [18].

La presencia de un catalizador mejora la velocidad de reacción o proporciona una velocidad aceptable del proceso global disminuyendo significativamente tanto la temperatura como la presión de operación bajo las cuales la mayoría de los materiales empleados para la construcción de los reactores son susceptibles de sufrir roturas a medio-largo plazo por estrés térmico [25]. Esto implica la necesidad de emplear catalizadores que permitan suavizar las extremas condiciones de operación, así como el tiempo de residencia de la fase líquida en el interior del reactor para evitar corrosiones debido a la presencia de iones cloro en el agua residual tratada [26].

Además, el empleo de un catalizador adecuado permite una mayor oxidación de los compuestos orgánicos refractarios a la oxidación no catalítica, como es el caso del amoníaco y el ácido acético [18]. De esta forma la oxidación húmeda catalítica puede emplearse tanto como pre-tratamiento de la corriente contaminada antes de un tratamiento biológico o como un proceso de completa destrucción de los contaminantes.

### 2.5.1. Mecanismos de reacción

Los procesos de oxidación húmeda pueden dividirse fundamentalmente en tres clases: procesos no catalíticos, catalíticos y supercríticos. En este trabajo nos centraremos en el estudio de las dos primeras categorías.

En primer lugar, es importante destacar que el proceso tiene lugar en dos etapas: una primera etapa física, en la que el oxígeno se transfiere desde la fase gaseosa hasta la líquida y una segunda etapa química en la que se produce la reacción química entre el oxígeno transferido y los compuestos orgánicos [27]. Cada una de las etapas se detalla a continuación:

- Etapa física o de transferencia de materia: La resistencia ofrecida en el transporte de oxígeno a través de las fases líquido y gas puede considerarse como la suma de las resistencias al transporte en ambas fases. Sin embargo, en la práctica, se considera que la mayor parte de esta resistencia se concentra en una pequeña película en cada una de las fases. Para gases ligeramente solubles en agua, como es el caso del oxígeno, el transporte a través de la fase gas es mucho más rápido que en el líquido, por lo que la resistencia al transporte en la fase gas puede ser ignorada. Por consiguiente la etapa controlante en el transporte de oxígeno es la transferencia de materia en el líquido [18, 26, 27]. Como hemos dicho, la resistencia en la fase gas es despreciable, por lo que la transferencia del oxígeno desde la fase gas al líquido puede representarse mediante la siguiente ecuación [18]:

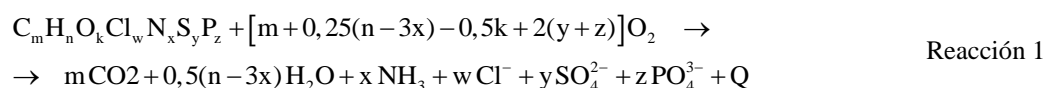
$$r_m = k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2,L}) \quad [1]$$

donde  $r_m$  es la tasa de transferencia de oxígeno,  $k_L$  es el coeficiente de transferencia de materia,  $a$  el área de la interfase gas-líquido y  $C_{O_2}^*$  es la concentración de oxígeno saturado en el agua.

La concentración de saturación del oxígeno  $C_{O_2}^*$  aumenta significativamente con el aumento de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno, en las condiciones típicas de operación que se dan en la oxidación húmeda.

Por otra parte el coeficiente volumétrico individual de la fase líquida  $k_{LA}$  está influido por parámetros de operación tales como la geometría del reactor, el flujo de gas, temperatura, presión, propiedades físicas del líquido, régimen fluidodinámico, agitación y el área interfacial específica [18, 28]. Según Debellefontaine y col. [14], el efecto limitante de la transferencia de oxígeno desde el gas hacia el líquido puede ser eliminado en la mayor parte de los casos mediante una agitación eficiente del sistema.

- Etapa química: Las reacciones químicas que se dan durante la oxidación de un compuesto orgánico o una mezcla de estos son bastante complejas. Esta complejidad se debe principalmente a los diferentes tipos de reacción química que pueden desembocar en la oxidación de compuestos orgánicos bajo las condiciones típicas de la oxidación húmeda (reacciones mediante radicales libres, oxidación térmica, hidrólisis y formación de carbaniones). Generalmente está aceptada la teoría de que la oxidación húmeda se lleva a cabo mediante reacciones con radicales [28, 29], tal y como se indica a continuación:



Las reacciones 2 a la 6 indican que la reacción se propaga mediante el radical orgánico  $R^\bullet$ . Según Li y col. [30], este radical se obtiene normalmente de la reacción entre el oxígeno y en enlace más débil C-H (reacción 3) y durante el ataque del radical  $HO_2^\bullet$  (reacción 4). Debido a la elevada temperatura el peróxido de hidrógeno obtenido se descompone rápidamente en radicales hidroxilo (reacción 5). La reacción 6 es una etapa de propagación que conlleva la formación de hidroperóxidos y, en general,

especies oxidadas. Para la mayoría de las moléculas, la etapa inicial (reacción 3) es la limitante y es muy dependiente de la temperatura. Por otro lado, la reacción de propagación es normalmente rápida.

La presencia de un catalizador facilita la formación de radicales. Pintar y Levec propusieron [31] que en la oxidación de fenol mediante CuO, ZnO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la formación de radicales se da en la superficie del catalizador y la velocidad de reacción depende de la concentración inicial del fenol y del catalizador.

### **2.5.2. Oxidación húmeda catalítica**

Como ya se ha comentado anteriormente, la presencia de un catalizador en las reacciones de oxidación húmeda, produce una notable mejora en la eficacia del proceso.

La incorporación de catalizadores mejora el proceso de oxidación permitiendo el empleo de temperaturas y presiones más moderadas (70-200°C y 5-50 bar en función del catalizador), y reduciendo los tiempos de residencia [28]. Con la presencia de un catalizador, no sólo se incrementa el grado de conversión de los contaminantes en el tratamiento de mezclas complejas y se mejora el balance económico del proceso, sino que también conduce a que el proceso de oxidación transcurra a través de determinados mecanismos de reacción, permitiendo controlar los compuestos intermedios de reacción que se forman.

La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de *DQO* puede oscilar entre el 75% y el 99%. Como ya se ha dicho, su empleo está particularmente indicado en el caso de efluentes concentrados, pero no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica.

Los catalizadores empleados en los tratamientos CWAO, deben cumplir idealmente una serie de requisitos:

- Presentar elevadas velocidades de oxidación.
- Presentar una actividad elevada con el fin de favorecer la oxidación total a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.
- Presentar una buena estabilidad (física y química) y durabilidad.
- Ser poco sensibles a los venenos o condiciones que puedan existir en el medio.
- Ser fácilmente recuperables.

Por otra parte, los agentes catalíticos más frecuentemente utilizados en estos procesos se presentan en la Tabla 5.

El empleo de complejos y sales metálicas implica una catálisis homogénea, que introduce problemas adicionales, como la separación y recuperación del catalizador, que encarece el proceso y muchas veces no es totalmente efectiva con lo que se introduce un nuevo elemento contaminante en el medio, lo que además limita su reutilización. Por ello, suelen preferirse catalizadores heterogéneos ya que la separación puede llevarse a cabo mediante métodos físicos sencillos como la filtración.

Los catalizadores homogéneos más estudiados son sales solubles de metales de transición como sales de cobre, hierro, manganeso, etc. Estos tipos de catalizadores no necesitan de una preparación específica, aunque requiere un mayor control de las condiciones del medio de reacción, con el fin de evitar la precipitación e los iones metálicos. La Tabla 6 muestra algunos trabajos llevados a cabo con catalizadores de este tipo.

**Tabla 5.** Agentes catalíticos más frecuentemente utilizados [18, 19, 27, 28].

| Clase                 | Catalizador   | Ventajas   | Inconvenientes   |
|-----------------------|---|--|--|
| Catálisis heterogénea | Metales nobles, Ru, Pt, Pd.   | Actividad alta en la oxidación y en la mineralización. | Coste económico. Desactivación fácil por ensuciamiento.                    |
|                       | Óxidos metálicos soportados CuO, CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, MnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | Actividad alta en la oxidación. Baratos.               | Lixiviación de la fase activa.   |
|                       | Carbón Activo.  | Actividad alta en la oxidación. Baratos.               | Posible combustión.  |
| Catálisis homogénea   | Complejos y sales metálicas.  | Actividad y tasas de mineralización muy altas.         | Separación compleja. Posible contaminación introducida por el catalizador. |

**Tabla 6.** Principales ejemplos de catalizadores homogéneos.

| Sal   | C <sub>Sal</sub> g L <sup>-1</sup> | Efluente                    | T, °C   | P, bar                | Referencia |
|---|------------------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------|------------|
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,25-1                             | Agua Industria Farmacéutica | 120-160 | 6,5 (aire)            | [32]       |
| FeCl <sub>3</sub> +NaNO <sub>2</sub>  | 0,5-1                              | Industria textil            | 110-150 | 1-5 (O <sub>2</sub> ) | [33]       |
| CuSO <sub>4</sub> , FeCl <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub>   | 1-8                                | Industria textil            | 60-95   | 1 (aire)              | [34]       |

Por otra parte los metales nobles y los óxidos metálicos soportados implican catálisis heterogénea. El soporte da la estructura física al catalizador y es necesario que sea estable ya que en buena parte, la vida útil del catalizador depende de ello. Debe presentar una resistencia mecánica y térmica adecuada además de una estructura porosa que facilite la dispersión homogénea de la fase activa que se deposita. Además la interacción entre soporte y fase activa debe ser lo suficientemente fuerte para que no se

produzcan pérdidas en forma de lixiviados. La introducción de catalizadores heterogéneos en un sistema de oxidación húmeda hace aumentar el número de factores de operación a tener en cuenta en el diseño del reactor. Se debe considerar la caída de presión a través del lecho de catalizador, el ensuciamiento del mismo y el tipo de interacción entre los compuestos a tratar y el catalizador.

En el caso de oxidación húmeda heterogénea, las causas más importantes de desactivación del catalizador son el lixiviado, sinterización de la fase activa, pérdida de área superficial del soporte, posible envenenamiento de los sitios activos, deposición de compuestos orgánicos o inorgánicos en la superficie del catalizador [35]. La pérdida de la fase activa se puede controlar en cierta medida mediante la elección adecuada de la fase activa metálica y controlando el *pH* durante el proceso de oxidación. De esta forma, en las últimas décadas se han sintetizado y probado varios catalizadores heterogéneos basados tanto en óxidos metálicos como en metales preciosos soportados [18].

Las mezclas de óxidos metálicos de Cu, Zn, Co, Mn y Bi presentan muy buena actividad catalítica, pero se han detectado fenómenos de lixiviación [31, 36, 37] mientras que los catalizadores heterogéneos basados en metales preciosos y depositados en soportes estables son menos propensos a la pérdida de la fase activa [38-41].

A escala de laboratorio se han tratado numerosos compuestos modelos y efluentes reales, tanto por WAO como CWAO. La elección de estos compuestos suele basarse en el hecho de que se encuentran frecuentemente en efluentes reales o son parte de los productos intermedios que se forman durante la degradación de compuestos más complejos. Los compuestos que más frecuentemente aparecen en bibliografía son el fenol y sus compuestos sustituidos [42-52], ácidos de cadena corta como fórmico [53-55], succínico [56, 57] o acético [58-61], compuestos nitrogenados [21, 62-67] y como ya se ha comentado, efluentes industriales de diversa naturaleza [19, 68-71]. En la Tabla 7 se muestran los principales ejemplos de catalizadores empleados en CWAO así como los compuestos tratados y las condiciones de reacción.

**Tabla 7.** Principales ejemplos de catalizadores heterogéneos.

| Catalizador   | Efluente   | T, °C    | P, MPa                  | Referencia   |
|---|--|----------|-------------------------|--------------|
| Ru/TiO <sub>2</sub>   | Fenol  | 55-250   | 1 (O <sub>2</sub> )     | [49]         |
| Ru/ZrO <sub>2</sub> -graphite-AC  | Fenol  | 140      | 2 (O <sub>2</sub> )     | [72]         |
| Ru, Pt, Pd/CeO <sub>2</sub>   | Fenol  | 120-230  | 2 (O <sub>2</sub> )     | [73]         |
| Ru /CeO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>   | Fenol  | 140      | 4 (aire)                | [74]         |
| Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pt-Ce/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Fenol  | 155-200  | 5,5 (aire)              | [75]         |
| Cu, Ni, Co, Fe, y Mn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Fenol  | 150      | 5,05 (aire)             | [76]         |
| Cu, Ni, Co, Fe, y Mn/<br>Ce <sub>0,65</sub> Zr <sub>0,35</sub> O <sub>2</sub>   | Fenol  | 150      | 5,05 (aire)             | [77]         |
| Cu/MCM-41   | Fenol  | 150-200  | 2-3.4 (O <sub>2</sub> ) | [78]         |
| CeO <sub>2</sub>  | Fenol  | 95-180   | 2-3.4 (O <sub>2</sub> ) | [79]         |
| Fe/AC   | Fenol  | 100-127  | 0,8 (aire)              | [45, 48, 50] |
| Pd, Pt, y Ru sobre AC, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y CeO <sub>2</sub>  | p-Clorofenol   | 180      | 2.6 (aire)              | [80]         |
| Ru/ZrO <sub>2</sub>   | o-Clorofenol   | 130-160  | 2-6 (aire)              | [52]         |
| MWCNT   | Fenol  | 160      | 2 (O <sub>2</sub> )     | [81]         |
| Ru sobre Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> , Ce-Zr-PrO <sub>x</sub> , y Ce-Zr-NdO <sub>x</sub>   | o-Clorofenol   | 120-140  | 2-6 (aire)              | [82]         |
| Ru/TiO <sub>2</sub>   | o-Clorofenol   | 100-160  | 0,1(O <sub>2</sub> )    | [83]         |
| Cu/CeO <sub>2</sub>   | o-Clorofenol y p-nitrofenol  | 160      | 1(O <sub>2</sub> )      | [84]         |
| LaFeO <sub>3</sub>  | Ácido salicílico   | 100-180  | 0,5 (O <sub>2</sub> )   | [85]         |
| Ru/TiO <sub>2</sub>   | Ácido acético  | 55-250   | 0-1 (O <sub>2</sub> )   | [49]         |
| CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>  | Ácido acético  | 230      | 5 (aire)                | [86]         |
| Pt/C  | Ácidos acético, butírico y propiónico  | 200      | 0,69 (O <sub>2</sub> )  | [61]         |
| Pt/γ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Ácidos maleico, oxálico y fórmico.   | 80-180   | 1 (aire)                | [87]         |
| Pt- Ru sobre CeO <sub>2</sub> , Zr <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> , y Zr <sub>0,1</sub> (Ce <sub>0,75</sub> Pr <sub>0,25</sub> ) <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> | Ácido acético  | 200      | 2 (O <sub>2</sub> )     | [60]         |
| Ru, Pt, Pd/CeO <sub>2</sub>   | Anilina  | 120-230  | 2 (O <sub>2</sub> )     | [73]         |
| Ru/MWCNT  | Anilina  | 200      | 5 (O <sub>2</sub> )     | [88]         |
| Pt/MWCNT  | Anilina  | 200      | 0,69 (O <sub>2</sub> )  | [67]         |
| Xerogel de carbono  | Anilina  | 200      | 0,69 (O <sub>2</sub> )  | [64]         |
| Cu, Cr, y V sobre MCM-41  | Anilina  | 200      | 0,69 (O <sub>2</sub> )  | [63]         |
| Cu/CNF  | Acid Orange 7, Acid Orange 74, Direct Blue 71, Reactive Black 5, y Eriochrome Blue Black B | 140      | 0,87 (O <sub>2</sub> )  | [89]         |
| Carbón activado   | Orange G, Methylene Blue, y Brilliant Green  | 160      | 0,16 (aire)             | [90]         |
| H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> y Na <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>  | Acid Orange 7  | 160-290  | 0,6-3(aire)             | [9]          |
| Zn <sub>1,5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>   | Safranin-T   | Ambiente | Atmosférica             | [91]         |
| ZnO/MoO <sub>3</sub>  | Safranin-T   | Ambiente | Atmosférica             | [92]         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> /γ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Methyl Orange  | Ambiente | Atmosférica             | [93]         |
| CuO-MoO <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | Methylene Blue   | 35       | Atmosférica             | [94]         |
| Ru/TiO <sub>2</sub>   | Amonio   | 200      | 0,5 (O <sub>2</sub> )   | [95]         |
| Pt, Ru, Pd, and Ru-Pd on CeO <sub>2</sub>   | Amonio   | 120-230  | 2 (O <sub>2</sub> )     | [66]         |
| Pt-Pd-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Amonio   | 150-230  | 2 (O <sub>2</sub> )     | [96]         |
| Cu/Carbón activado  | Amonio   | 150-190  | 2-5 (O <sub>2</sub> )   | [97]         |
| Aluminio coprecipitado con Cu, Ni, Co, Fe, y Mn   | Amonio   | 230      | 2 (aire)                | [98]         |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Amonio   | 230      | 2 (aire)                | [99]         |
| TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Ru/TiO <sub>2</sub> , y Ru/ZrO <sub>2</sub>   | Efluentes de proceso   | 190      | 5,5 (aire)              | [100, 101]   |

| Catalizador   | Efluente                                   | T, °C   | P, MPa                      | Referencia |
|---|--|---------|-----------------------------|------------|
|   | Kraft                                      |         |                             |            |
| Pt- Ru/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>   | Aguas residuales de la industria olivarera | 140-190 | 5-7 (aire)                  | [102]      |
| Pt-Ir/C   | Aguas residuales de la industria olivarera | 100-200 | 0,69 (O <sub>2</sub> )      | [71]       |
| Ru/TiO <sub>2</sub>   | Aguas residuales de plante de coque        | 250     | 4,8 (aire)                  | [103]      |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , óxidos de Mn/Ce, y Cu(II) intercambiado con zeolita NaY | Aguas residuales de destilería de alcohol  | 180-250 | 0,5-2,5(O <sub>2</sub> )    | [104]      |
| Cu/CNF  | Aguas residuales de industria textil       | 120-160 | 0.63-0.87 (O <sub>2</sub> ) | [105]      |
| Ru/AC sobre esferas cerámicas   | Resinas                                    | 160-240 | 1.5 (O <sub>2</sub> )       | [68]       |

Los mecanismos más comúnmente utilizados para la descripción de estas reacciones son la catálisis homolítica, catálisis de coordinación, catálisis redox o modelos de adsorción como Eley-Rideal o Langmuir-Hinshelwood. A continuación describiremos brevemente cada uno de los diferentes mecanismos de catálisis de la reacción [18, 27, 31]:

- Catálisis homolítica: implica la promoción de las reacciones vía radicales libres. Se da en catalizadores homogéneos.
- Catálisis de coordinación: puede darse con catalizadores homogéneos o heterogéneos e implica la oxidación de un sustrato coordinado por un ión metálico. La forma oxidada del ión se regenera mediante reducción con oxígeno.
- Catálisis redox: en este tipo de catálisis un oxometal oxida el sustrato su forma reducida es oxidada nuevamente por el oxígeno. Los pasos limitantes de la reacción son la transferencia de oxígeno entre el catalizador y el sustrato
- Eley-Rideal y Langmuir-Hinselwood: Estos modelos implican la adsorción de uno de los reactantes o de todos ellos. En estos modelos la conversión aumenta cuanto mayor sea la superficie del catalizador.

### **2.5.2. Aplicación industrial: procesos y equipos**

Hasta ahora, se han desarrollado numerosos procesos a escala industrial de WAO y CWAO con el fin de tratar aguas residuales de orígenes diversos: efluentes de industrias de síntesis orgánica, papeleras, petrolífera, pesticidas, lodos de depuradoras...

Los procesos de WAO y CWAO industriales se clasifican generalmente en función de si se aplican condiciones sub o supercríticas. A continuación se realizará una breve descripción de los principales procesos que pueden encontrarse en aplicaciones industriales.

### 2.5.2.1. Procesos subcríticos.

En la Tabla 8 se muestra un resumen de los principales procesos de WAO que pueden encontrarse actualmente en la industria así como sus aplicaciones.

Como ya se ha comentado, el proceso Zimpro fue el primer proceso de oxidación húmeda patentado a nivel industrial. Su creación data de 1935, aunque no fue hasta finales de los años 50 cuando se produjo la instalación de las primeras unidades a nivel industrial. A finales del siglo pasado, el número de equipos Zimpro de oxidación instalados a nivel mundial era de unos 200, de los cuales casi la mitad estaban destinados al tratamiento de lodos procedentes de un tratamiento biológico de aguas residuales y en torno a un cuarto de los mismos, al de aguas industriales. Inicialmente, se trataba de un proceso no catalítico, pero más tarde se le añadieron catalizadores homogéneos de cobre para mejorar su eficiencia.

**Tabla 8.** Principales procesos industriales de WAO [26].

| Proceso | Reactor                                | Mezcla                                     | Aplicación   | T, °C   | P, MPa  | t <sub>r</sub> , min |
|---------|--|--|--|---------|---------|----------------------|
| Zimpro  | Columna de burbujeo de flujo paralelo  | Axial y longitudinal                       | Detoxificación preliminar/<br>reducción <i>DQO</i>   | 150-320 | 0,5-20  | 20-240               |
| Wetox   | Reactor horizontal compartimentalizado | Agitación y adición de O <sub>2</sub>      | Tratamiento previo a biológico/<br>destrucción total | 200-250 | 4       | 30-60                |
| Vertech | Reactor vertical enterrado             | Flujo turbulento en la carcasa descendente | Tratamiento aguas industriales                       | 180-280 | 8,5-11  | 60                   |
| Kenox   | Dos carcasas concéntricas              | Estática y ultrasónica                     | Tratamiento previo a biológico                       | 200-240 | 4,1-4,7 | 40                   |

En cuanto al proceso Wetox, su principal característica es su reactor Wetox, un autoclave horizontal que contiene de 4 a 6 compartimentos que funcionan como una batería de tanques agitados en serie, comportándose casi como flujo pistón a medida que el número de compartimentos o tanques aumenta. Este proceso fue desarrollado en los años 70 del siglo pasado por Fassell y Bridges [18]. La clave de su diseño es la agitación y adición individual de oxígeno en cada compartimento, lo que se traduce en

una mejora de la transferencia de oxígeno al residuo. Al igual que en el proceso Zimpro, el reactor puede diseñarse para obtener una destrucción completa de los contaminantes o como etapa de pre-tratamiento previo a un tratamiento biológico.

El proceso Vertech emplea un reactor vertical formado por dos tubos concéntricos (uno de flujo ascendente y otro descendente) anidado en una carcasa enterrada hasta una profundidad variable entre 1200 y 1500 m. Este diseño permite, además de ahorrar espacio en superficie, emplear la gravedad para lograr las altas presiones requeridas para el proceso de oxidación húmeda: a medida que el residuo desciende por el tubo correspondiente del reactor la presión se incrementa debido al aumento de la carga sobre la superficie del líquido. Esto permite una importante reducción de las necesidades energéticas del sistema comparado con los demás procesos de oxidación, en los que se hacía necesaria la presencia de una bomba impulsora que dotase al líquido de la presión adecuada al proceso, ya que en el caso del proceso Vertech solo se requiere una bomba para paliar las posibles pérdidas de presión por rozamiento del líquido con las paredes.

El proceso Kenox fue desarrollado en los años 80 del siglo pasado por la compañía canadiense con el mismo nombre. La principal ventaja de este sistema es la reducción de los costes de capital, por un lado, y por otro, de la demanda química de oxígeno, lo que unido a un mejor rendimiento del sistema (que incluye la destrucción total de compuestos como el ácido acético) y la introducción de una serie de elementos novedosos como dispositivos de mezcla estática y de ultrasonidos, hacen del Kenox un proceso altamente interesante desde el punto de vista industrial.

En cuanto a los procesos catalíticos, los más importantes se encuentran reflejados en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Principales procesos industriales de oxidación húmeda catalítica [26].

| Proceso    | Reactor                                      | Aplicación                       | T, °C   | P, MPa  | Catalizador/Oxidante                   |
|------------|--|----------------------------------|---------|---------|--|
| LOPROX     | Columna de burbujeo multi-etapa              | Residuos de baja reactividad     | < 200   | 0.5-2   | Fe <sup>2+</sup> /oxígeno              |
| Ciba-Geigy | Columna de burbujeo de flujo paralelo        | Industria química y farmacéutica | ~ 300   | 1-2     | Cu <sup>2+</sup> /aire                 |
| ATHOS      | Reactor de mezcla completa con recirculación | Lodos residuales                 | 235-250 | 4,4-5,5 | Cu <sup>2+</sup> /oxígeno              |
| WPO        | Columna de burbujeo de flujo paralelo        | Descontaminación de acuíferos    | 90-130  | 0,1-0,5 | Fe-Cu-Mn/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |

El proceso Bayer LOPROX (*low pressure wet oxidation*) está especialmente indicado en el acondicionamiento de aguas residuales como paso previo a una etapa de tratamiento biológico. De esta forma los compuestos contaminantes difíciles de degradar en un tratamiento secundario pueden ser pre-tratados en condiciones suaves mediante un proceso de oxidación húmeda sufriendo una oxidación parcial, quedando de esta manera un efluente más fácil de tratar por los microorganismos. Este proceso se ha empleado con éxito en el tratamiento de aguas residuales de industrias papeleras, lixiviados de vertederos y lodos procedentes de depuradoras de aguas urbanas, existiendo en la actualidad numerosas plantas en actividad, incluyendo las cuatro existentes en la factoría Bayer en Alemania. Con este sistema es posible eliminar en torno al 85-90% de la materia orgánica total contenida en el residuo, siendo un 65% del total transformada directamente en CO<sub>2</sub> en el reactor de oxidación y un 25% disuelta en el efluente líquido que se destina a tratamiento biológico[28].

El proceso Ciba-Geigy emplea como catalizador una sal de cobre que posteriormente se transforma en sulfuro de cobre y se recicla al reactor. Existen tres unidades funcionando en Alemania y Suiza que logran una gran eficiencia de oxidación (95-99%) a elevada temperatura (300°C) de aguas residuales procedentes de industrias químicas y farmacéuticas. El empleo de este catalizador en condiciones extremas de operación permite la destrucción, entre otros, de dioxinas con una eficiencia de más del 99%[28].

El proceso Athos es un derivado del Zimpro y está especialmente diseñado para el tratamiento de lodos de depuradora. La primera planta piloto para el tratamiento de lodos urbanos, de una capacidad de 50000 habitantes-equivalentes comenzó a funcionar en 2001 en Toulouse (Francia). Actualmente varias plantas operan satisfactoriamente a lo largo del territorio europeo.

El sistema WPO (*wet peroxide oxidation*), desarrollado en Francia, usa como agente oxidante un líquido, como es el peróxido de hidrógeno, en lugar de un gas, como ocurría en los procesos no catalíticos, eliminando de esta forma las limitaciones a la transferencia de materia. En el fondo se trata de una modificación del clásico proceso Fenton de tratamiento de aguas residuales, que usaba iones Fe<sup>2+</sup> en combinación con peróxido de hidrógeno, trabajando en este caso con temperaturas en torno a 100 °C y presiones cercanas a los 0,5 MPa. Se ha probado que el empleo de peróxido de

hidrógeno en combinación con determinadas sales metálicas mejora sustancialmente la eliminación del carbono orgánico total con respecto al proceso Fenton original, (en el que la eficacia de eliminación no superaba el 25 % en el mejor de los casos) [14], incluso en el caso de compuestos orgánicos refractarios de bajo peso molecular, como es el caso del ácido acético.

### *2.5.2.1. Procesos supercríticos*

En los procesos supercríticos, la temperatura se encuentra comprendida entre 375 y 600°C y la presión alrededor de 25 MPa. Se trata de un proceso monofásico en los que los tiempos de residencia son siempre inferiores a un minuto y la conversión de la carga orgánica total supera el 99%. El problema reside en los elevados costes, tanto energéticos como de inmovilizado ya que los reactores además de soportar las severas condiciones de reacción deben ser resistentes a la corrosión. Para la fabricación de estos, se utilizan habitualmente aleaciones con alto contenido en níquel como el Hastelloy o el Inconel. Suelen utilizarse los procesos reflejados en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Principales procesos de oxidación húmeda catalítica en régimen supercrítico.

| Proceso                      | Reactor                    | Aplicación   | T, °C   | P, MPa | Tiempo de residencia, min |
|------------------------------|----------------------------|--|---------|--------|---------------------------|
| MODAR                        | Reactor de mezcla completa | Tratamiento de compuestos clorados, azoicos o azufrados. | 600-650 | 250    | 1 <                       |
| Oxidación en reactor tubular | Reactor tubular            | Aguas residuales, aceites de transformadores             | 550     | 250    | 1 <                       |

### **2.5.3. WAO y CWAO de colorantes**

La eliminación de colorantes presentes en aguas residuales ha suscitado un interés creciente en las últimas décadas debido tanto a motivos estéticos como de toxicidad. Los colorantes presentan una importante resistencia a la degradación mediante bacterias debido a que estos compuestos son poco o nada biodegradables y en algunos casos presentan propiedades biocidas. En particular, los colorantes azoicos pueden ser convertidos a aminas aromáticas cancerígenas bajo condiciones anóxicas.

Rodríguez y col. [89] estudiaron la oxidación húmeda catalítica de varios colorantes azoicos (Acid Orange 7, Acid Orange 74 , Direct Blue 71, Reactive Black 5,

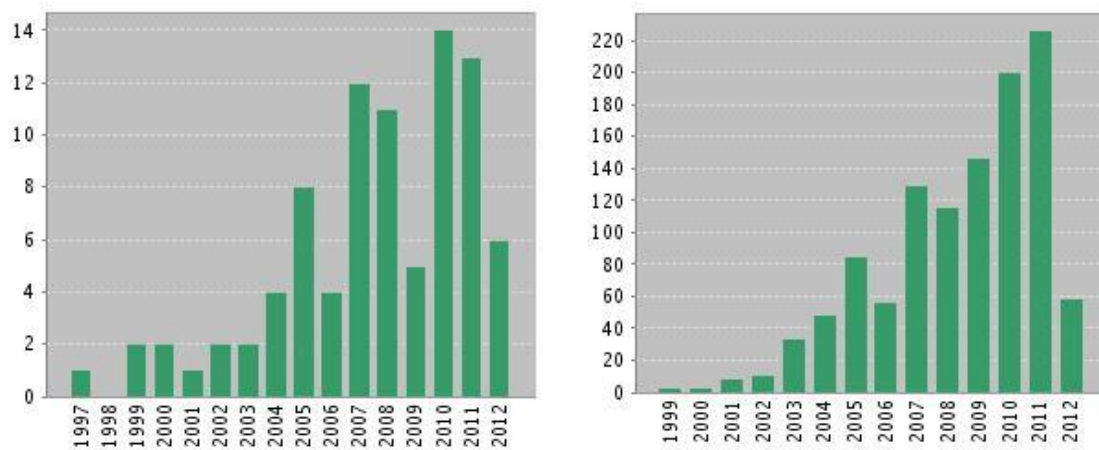
y Eriochrome Blue Black B ) empleando Cu/CNF como catalizador. Demostraron que el tratamiento de los CNF con un ácido oxidante como  $\text{HNO}_3$  induce a la formación de complejos oxigenados en superficie que actúan como puntos de anclaje para la introducción de metales. A  $140^\circ\text{C}$  y 8,7 bar de  $\text{O}_2$  todos los colorantes se degradaron completamente tras 3 horas de reacción.

Santos y col. [90] estudiaron la degradación de tres colorantes que se encuentran frecuentemente en aguas residuales provenientes de la industria textil como el Orange G, Methylene Blue, y Brilliant Green, con carbón activado (Industrial React FE01606A, Chemviron Carbon). A pesar de que el colorante se elimina por completo y se obtienen efluentes claros, no se alcanza la mineralización completa debido a la formación de compuestos intermedios refractarios a la oxidación.

En la tabla 7 pueden observarse otros ejemplos de degradación de colorantes mediante CWAO, pudiéndose constatar que la mayoría de los citados corresponden a colorantes azoicos. Aun así, la oxidación húmeda catalítica para el tratamiento de colorantes es un campo relativamente inexplorado, tal y como muestra la

Figura 4, en la que se observa que en 2011 tan solo se publicaron 13 referencias bibliográficas que incluyan como criterio de búsqueda las palabras *dye\** y CWAO, sobre todo si se comparan con otras técnicas más asentadas como por ejemplo la adsorción, en la que para el año 2011 se encuentran 250 referencias para las palabras *dye* y *adsorption*.

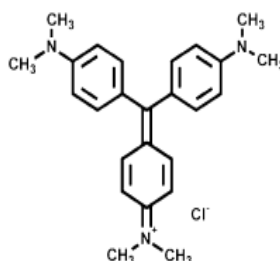
En este trabajo se pretende estudiar la oxidación húmeda de colorantes de diversas clases mediante el empleo de catalizadores derivados de las hidrotalcitas. En los siguientes apartados se detallan las principales características de los colorantes empleados para la elaboración de esta tesis.



**Figura 4.** Artículos publicados que incluyen las palabras a) *dye\** y CWAO y b) *dye\** *adsorption* como criterio de búsqueda.

### 2.5.3.1. Violeta de Cristal

El colorante violeta de cristal (*crystal violet*, CV), también conocido como violeta de genciana o de metilo es un colorante triarilmetánico. Se presenta como lustrosos cristales azul verdosos que funden a 137°C. En la Figura 5 se observa la estructura de este colorante.



**Figura 5.** Estructura molecular del colorante Violeta de Cristal.

El principal uso de este colorante es el de tintura textil de color púrpura y para dar tonos violeta oscuro en pinturas y tintas de impresión. Asimismo es muy empleado para la identificación de bacterias mediante tinción de Gram. Se encuentra también como componente de tintas azules y violetas de bolígrafos y como colorante de productos tales como fertilizantes, anticongelantes y detergentes. Con frecuencia, se usa este colorante para entregas controladas de efectivo en casos de secuestro colocando una fina capa de polvo sobre los paquetes de dinero, que al entrar en contacto con la humedad presente en las manos toma un color púrpura oscuro y deja una marca característica, muy difícil de eliminar, sobre cualquier cosa que toque. También es utilizado en investigaciones policiales para la detección de huellas dactilares. También

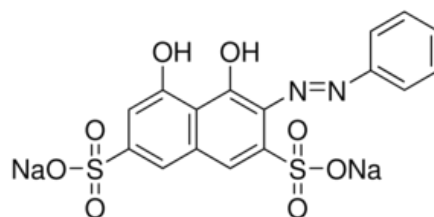
ha sido utilizado como antiséptico y desinfectante, aunque ya no se le da este uso, ya que existen sospechas de que pueda causar cáncer. Las principales propiedades del colorante CV se recogen en la tabla 11.

**Tabla 11.** Propiedades del colorante CV.

| Clase del colorante | Nombre C.I     | Número C.I | Peso Molecular | Fórmula Molecular                                 | $\lambda_{\max}$ , nm |
|---------------------|----------------|------------|----------------|---|-----------------------|
| Catiónico Básico    | Basic Violet 3 | 42555      | 407,98         | C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> Cl | 588                   |

### 2.5.3.2. Chromotrope 2R

El Chromotrope 2R (C2R) es un colorante azoico que se presenta en forma de polvo fino color marrón oscuro. Se emplea ampliamente en biología y medicina para la tinción de fibrina, tejido muscular y citoplasmas para la observación de muestras en microscopio. En la Figura 66 se observa la estructura del compuesto.



**Figura 6.** Estructura molecular del colorante Chromotrope 2R.

Sin embargo, se emplea fundamentalmente para la tinción de tejidos, hilos, fibras, prendas y películas.

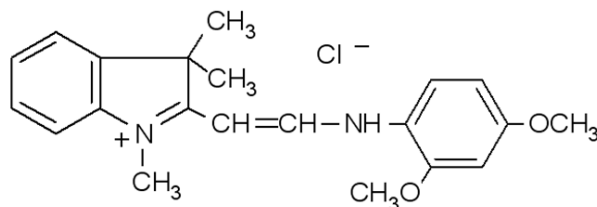
Se trata de un compuesto altamente irritante cuya presencia debe ser identificada en los productos que lo contienen según la última versión válida de la *Directiva general de clasificación de Substancias de la UE*, en la directiva 67/548/CE. Las principales características del compuesto se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Propiedades del colorante C2R.

| Clase del colorante | Nombre C.I  | Número C.I | Peso Molecular | Fórmula Molecular  | $\lambda_{\max}$ , nm |
|---------------------|-------------|------------|----------------|--|-----------------------|
| Aniónico Ácido      | Acid Red 29 | 16570      | 468,37         | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> | 510                   |

### 2.5.3.3. Amarillo Básico 11

El colorante Amarillo Básico 11 (*basic yellow 11*, BY11) es un colorante básico con estructura de amina secundaria aromática tal como puede verse en la Figura 7.



**Figura 7.** Estructura molecular del colorante BY11 [106].

El colorante BY11 es un sólido de color amarillo oscuro que se usa principalmente en la industria textil y de plásticos. Al ser un colorante es soluble en agua y en disolventes orgánicos, también ha sido utilizado como componente en tintes de pelo y en las tintas de cartuchos de impresora. Debido a la estructura de amina secundaria aromática está catalogado por la Agencia Internacional Contra el Cáncer como compuesto cancerígeno [107]. El uso de este compuesto se encuentra prohibido en Europa y Estados Unidos de América desde 2010, pero sigue empleándose en grandes cantidades en países asiáticos.

Las principales características del compuesto se presentan en la tabla 13.

**Tabla 14.** Propiedades del colorante BY11.

| Clase del colorante | Nombre C.I           | Número C.I | Peso Molecular | Fórmula Molecular   | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|---------------------|----------------------|------------|----------------|---|-----------------------|
| Catiónico Básico    | CationicYellow 11 GI | 48055      | 372,89         | C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 413                   |

## 2.6. Hidrotalcitas

### 2.6.1. Catalizadores

El término de catálisis se atribuye al sueco Jöns Jacob Berzelius que en 1836 escribe: "...algunos cuerpos tienen la propiedad de ejercer sobre otros una acción, diferente a la causada por la afinidad química, por medio de la cual se produce su descomposición, formando nuevos compuestos, que no entran en la composición de aquellos. A este poder desconocido, común a la naturaleza orgánica e inorgánica, llamo poder catalítico, siendo catálisis la descomposición de cuerpos por esta fuerza"

Sin embargo la palabra así mencionada ya aparece en la Alchymia de Libavius de 1595, verdadero compendio de química hasta aquellas fechas, porque en su estructura etimológica griega significa disolución; destrucción de un compuesto. Mitscherlich, la denominó en 1834 “acción de contacto”. Sería Ostwald, el que nos legó el concepto de catálisis y catalizador, tal como lo conocemos actualmente.

La definición de catalizador, según la IUPAC, es: “sustancia que modifica la velocidad de una reacción sin modificar la variación de energía libre de Gibbs global de la misma”. Los catalizadores afectan a los parámetros cinéticos de la reacción, no modifican la posición de equilibrio termodinámico, y no se ven afectados por el transcurso de la misma.

Sin catálisis no existiría la industria química moderna: ya que aproximadamente el 60% de los actuales productos químicos se sintetizan mediante procesos químicos basados en la catálisis, suponiendo éstos un 90% de los actuales procesos químicos de fabricación. La catálisis es fundamental para la industria química, y esto se traduce en la enorme variedad de catalizadores existentes. Pueden presentarse en formas muy diferentes, desde catalizadores homogéneos disueltos en la mezcla de reacción pasando por catalizadores heterogéneos en forma de sólidos porosos hasta catalizadores biológicos en forma de enzimas.

La catálisis heterogénea presenta una serie de características que los hace más indicados para determinados procesos. Las principales se enumeran a continuación[108]:

- El número de centros activos que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen del reactor es muy elevado, por lo que son adecuados para procesos que requieren altas actividades y selectividades bajas.
- La recuperación y reutilización del catalizador tras la reacción es mucho más sencilla, por encontrarse en una fase diferente a la de los reactivos.
- El intervalo de utilización en lo que se refiere a condiciones de reacción de este tipo de catalizadores es muy amplio.

Entre los diferentes soportes o catalizadores se encuentran las arcillas que son materiales naturales muy abundantes en la corteza terrestre y que han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones catalíticas en catálisis medioambiental, química fina y orgánica. Tienen propiedades muy ventajosas tales como bajo coste, versatilidad, amplio intervalo de variables de preparación, sencilla manipulación y recuperación y

alto rendimiento y selectividad, lo que las convierte en herramientas útiles para establecer tecnologías respetuosas con el medio ambiente[109].

Se puede hablar de dos tipos de arcillas: catiónicas y aniónicas. Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza y están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están constituidas por láminas de hidróxidos, situándose los aniones y el agua en el espacio interlaminar[109].

### 2.6.2 Características y propiedades de las hidrotalcitas.

La hidrotalcita fue descubierta en Suecia entorno al año 1842. Fue descrita como un conjunto natural de láminas formadas por óxidos de magnesio y aluminio. La fórmula exacta de la hidrotalcita,  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , fue presentada por primera vez por Manasse en 1915, siendo también el primero en afirmar que la presencia de iones carbonatos era esencial para este tipo de estructura. 100 años después de su descubrimiento, Feitknecht [110] sintetizó una gran cantidad de compuestos con estructuras similares a las de la hidrotalcita, a las que él llamó *doppleschichstrukturen* (estructuras dobles laminares). Sin embargo no fue hasta 1970 cuando empezaron a utilizarse este tipo de materiales en catálisis, cuando la empresa alemana BASF patentó un catalizador tipo hidrotalcita para reacciones de hidrogenación.

Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas, que se encuentran en la naturaleza pero que también es posible sintetizar de una manera económica y sencilla.

Podemos hablar de dos tipos de arcillas, las catiónicas y las aniónicas. Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza y están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están constituidas por láminas de hidróxidos, situándose los aniones y el agua en el espacio interlaminar. Las arcillas aniónicas están formadas (natural o sintéticamente) por hidróxidos mixtos laminares, cuyos espacios contienen aniones intercambiables. Estos materiales son nombrados de diferentes maneras según la composición y la simetría de los minerales.

Las hidrotalcitas tienen estructuras similares a la brucita, en las cuales se han sustituido parte de los cationes  $Mg^{2+}$  por cationes trivalentes  $Al^{3+}$ , lo que genera un exceso de carga que debe ser compensado por la incorporación de aniones y agua, que

estabiliza la estructura, en el espacio interlaminar. Frecuentemente los aniones interlaminares suelen ser carbonatos, aunque también pueden estar presentes otros aniones. Cada catión metálico se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros están dispuestos de tal manera que comparten vértices formando láminas bidimensionales, que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals.

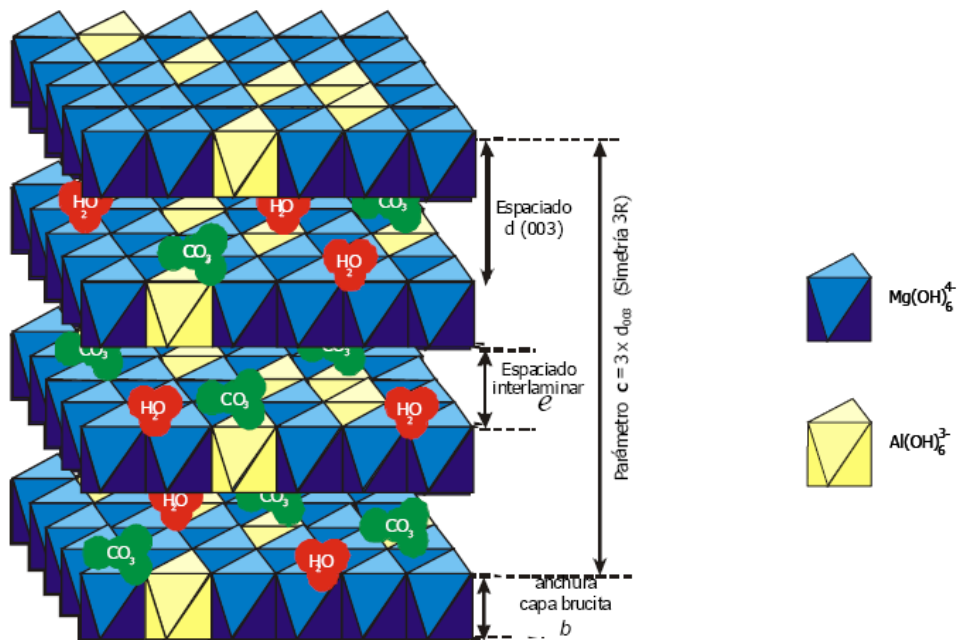
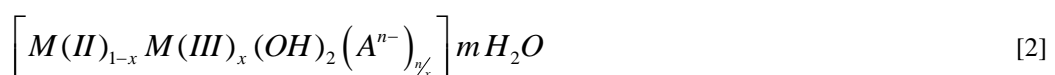


Figura 8. Estructura de la hidrotalcita[111].

El catión trivalente siempre se encontrará en menor cantidad que el divalente por lo que la carga residual de aquellos, obliga a que se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre ellos por la repulsión electrostática.

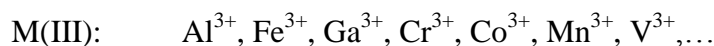
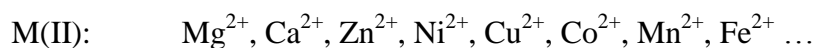
Cuando se trata de una hidrotalcita sintética se les denomina hidróxidos dobles laminares (layered double hydroxides, LDH). La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden sintetizar es enorme, siendo la fórmula general:



El valor que debe alcanzar  $x$  para que se obtenga un material tipo hidrotalcita está comprendido en el intervalo 0,2 - 0,33, ya que para valores fuera de este intervalo se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita [112].

Es bien conocido que al cambiar la naturaleza del catión y del anión interlamilar puede modificarse la basicidad de la hidrotalcita, la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado basal lo que permite en cierto modo diseñar la hidrotalcita para la aplicación específica que se le desee dar.

La sustitución de cationes está generalmente condicionada por el tamaño iónico. No obstante, la estructura es lo suficientemente flexible como para permitir la sustitución de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0,53 Å ( $\text{Al}^{3+}$ ) y 0,99 Å ( $\text{In}^{3+}$ ), aunque la síntesis de hidrotalcitas con cationes tetravalentes también ha sido propuesta [113]. Por ello pueden utilizarse los siguientes iones:



Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  pueden sustituir hasta un 45% los iones  $\text{Mg}^{2+}$ , y los iones  $\text{Ni}^{2+}$  pueden sustituir a todos los iones  $\text{Mg}^{2+}$ . Los iones de  $\text{Al}^{3+}$  pueden ser sustituidos por otros iones trivalentes tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{V}^{3+}$ .

Las arcillas aniónicas con estructura tipo hidrotalcita tiene una gran variedad de aplicaciones en la industria, y se utilizan generalmente tras ser sometidas a un proceso de calcinación. Tras el proceso de calcinación se forman una serie de óxidos mixtos que tienen, entre otras, las siguientes propiedades [114]:

- Elevada área superficial.
- Propiedades básicas.
- Formación de mezclas de óxidos homogéneas con pequeños tamaños de cristal, estables a altas temperaturas, que tras una posterior reducción pueden dar lugar a cristalitas metálicas estables.
- Efecto memoria, que permite la reconstrucción en condiciones de presión y temperatura moderadas de la hidrotalcita original, cuando el material calcinado se pone en contacto con disoluciones aniónicas.

Las tres primeras propiedades son útiles en el campo de la catálisis, mientras que la cuarta puede tener aplicación en el campo de la purificación de aguas que contengan aniones.

### 2.6.3. Aplicaciones de las hidrotalcitas.

Desde hace algunos años, las hidrotalcitas suscitan un gran interés debido a su bajo coste, su facilidad de síntesis y su extenso campo de aplicación. La versatilidad de estos materiales se debe fundamentalmente a su composición química laminar, fácilmente modificable en el laboratorio, y a la variabilidad adicional que le otorga la posibilidad de intercambiar el anión laminar. La Figura 9 muestra algunos de sus usos más comunes [114].

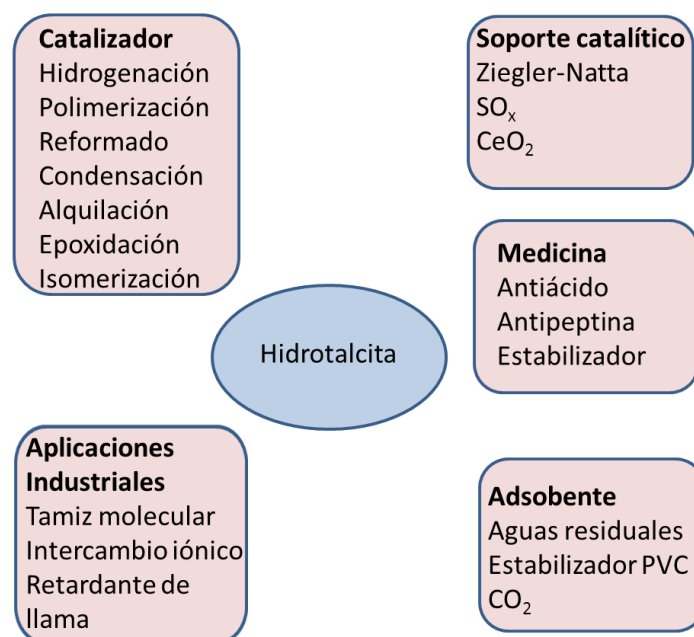


Figura 9. Aplicaciones más frecuentes de las hidrotalcitas.

En la literatura se encuentran numerosas formas de compuestos tipo hidrotalcita y sus derivados que tienen diversas aplicaciones como catalizadores, su función más habitual. De este modo se han empleado para el reformado con vapor; síntesis de metanol y otros alcoholes; oxidación selectiva de  $N_2O$ ,  $NO_x$  y  $SO_x$ , hidrogenaciones, alquilación de fenol con alcoholes e isomerización [115-121]. Por otra parte, las propiedades básicas de estos materiales fueron aprovechadas para ser empleadas en reacciones de polimerización y condensación [122, 123].

También se emplea frecuentemente como soporte catalítico en reacciones de epoxidación [124], hidrodechloración [125], Ziegler-Natta [126] y para la inmovilización de catalizadores homogéneos [127, 128].

Debido a su naturaleza biocompatible [114], los materiales tipo hidrotalcita, especialmente los que se componen únicamente de magnesio y aluminio, son empleados en la industria farmacéutica como excipientes o principios activos [129, 130]. En bibliografía se encuentran aplicaciones como antiácidos y antipéptidos, dado su efecto amortiguador y propiedades básicas que ayudan a neutralizar los ácidos gástricos [131]. Recientemente, se han publicado trabajos en los que se relata su potencial aplicación para la liberación controlada de fármacos en el organismo. Ejemplos de compuestos que pueden utilizarse con esta técnica son los antibióticos [132, 133], antiinflamatorios como el ibuprofeno [134] o el diclofenaco [135, 136].

Desde el punto de vista ambiental, una de las aplicaciones más interesantes es su uso como adsorbente e intercambiador iónicos. De este modo se puede conseguir una buena eliminación de diversas especies aniónicas [137-139]. Su elevada capacidad de adsorción de especies aniónicas es consecuencia de su alta capacidad de intercambio aniónico [114] y un espacio interlaminar accesible a moléculas polares y aniónicas, sin apenas limitación en la naturaleza del anión acomodado para compensar el exceso de carga positiva de las láminas.

### **2.6.4. Síntesis y preparación**

La estructura de las hidrotalcitas depende de una importante cantidad de parámetros, como la naturaleza y proporción de los cationes metálicos, los aniones interlaminares, la morfología y tamaño de los cristales, cantidad de agua, etc. No todas las combinaciones pueden encontrarse de forma natural, sin embargo en los materiales sintéticos pueden modificarse estas variables con el fin de encontrar la combinación de parámetros óptima para la aplicación que se desee.

Existen numerosos procedimientos para la síntesis de hidrotalcitas, aunque el más empleado es la coprecipitación, o precipitación a  $pH$  constante. Este método consiste en la adición de dos disoluciones; una de ellas contiene los precursores catiónicos del catalizador y la otra el agente precipitante (hidróxido sódico) junto con un compuesto que contenga el anión interlaminar. Existen también otros métodos, como la precipitación a  $pH$  variable, reacciones de deposición/precipitación, intercambio aniónico o mediante hidrólisis entre otros, pero son menos empleados.

La coprecipitación debe ser llevada a cabo bajo condiciones de baja o elevada sobresaturación; las primeras son el método más usado y requiere mecanismos experimentales controlados. Las condiciones más comúnmente utilizadas son: *pH*: 7-10, temperatura: 60-80°C, bajas concentraciones de los reactivos, flujos lentos de reactivos, un lavado con agua caliente y un secado a temperaturas bajas (120 °C) [111].

Sin embargo, en muchas ocasiones no es necesario llevar a cabo la coprecipitación en condiciones “estrictas” debido fundamentalmente a los siguientes motivos [114]:

- el envejecimiento o los tratamientos hidrotérmicos pueden provocar condiciones de precipitación a través de reacciones de disolución /coprecipitación que rectifiquen condiciones de precipitación inadecuadas.
- la precipitación de los iones que precipitan a diferentes *pH* de manera individual no tiene por qué ocurrir de forma secuencial.
- en muchos casos no es necesaria la obtención de hidrotalcita pura ya que la presencia de otros compuestos puede tener efectos beneficiosos.

En definitiva, este método ha sido ampliamente utilizado para la preparación de hidrotalcita con carbonato como anión interlaminar. Sin embargo, si desea incorporar aniones diferentes al  $\text{CO}_3^{2-}$ , se debe evitar la presencia de  $\text{CO}_2$  en la disolución, que provocaría la intercalación del  $\text{CO}_3^{2-}$  dada la gran afinidad de este compuesto por el espacio interlaminar de la hidrotalcita [140]. Para ello, se debe tomar la precaución de trabajar en atmósfera inerte y utilizar agua descarbonatada para la preparación de las disoluciones.

En cuanto a los aniones interlaminares, prácticamente no existen limitaciones en la naturaleza de los mismos. El problema reside en que el grado de cristalización del material sintetizado variará en función del anión escogido. En la literatura pueden encontrarse ejemplos de hidrotalcitas sintetizadas con otros aniones inorgánicos como ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...), heteropoliácidos ( $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ), o ácidos orgánicos (maleico, succínico, malónico...).

### 2.6.5. Descomposición térmica y efecto memoria

Cuando un material tipo hidrotalcita es sometido a temperaturas elevadas pueden formarse óxidos mixtos con interés para aplicaciones industriales o de otro tipo. La descomposición térmica de estos materiales comienza alrededor de 350°C y a partir de

600°C se forma una fase tipo espinela, entre este intervalo se da la formación de una serie de fases metaestables, tanto cristalinas como amorfas. Las propiedades de estas fases dependen de los siguientes factores [114]:

- Los elementos constituyentes de la hidrotalcita original.
- El método de preparación y la presencia de impurezas.
- La temperatura, el tiempo, la velocidad de calefacción y la atmosfera a la que se lleva a cabo el tratamiento térmico.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido sugiere que durante la descomposición térmica el vapor de agua y el dióxido de carbono escapan a través de los huecos en la superficie, sin cambios apreciables en la morfología del cristal o la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  de las capas tipo brucita. De acuerdo con este mecanismo, el área superficial aumenta considerablemente y posteriormente un incremento de la temperatura origina la formación de la espinela estequiométrica provocando un descenso brusco en el área superficial [111].

Las propiedades más destacables de estos sólidos son su elevada área superficial ( $100 - 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), propiedades básicas, dispersión homogénea de los elementos térmicamente estables lo que da lugar a interesantes efectos sinérgicos, formación de cristales metálicos muy pequeños y estables y “efecto memoria”.

Por “efecto memoria” se entiende la capacidad de los materiales obtenidos mediante la descomposición térmica de materiales tipo hidrotalcita de recuperar su estructura original cuando se les pone en contacto con disoluciones que contengan aniones o mediante exposición prolongada al aire [140, 141].

Esta propiedad depende fuertemente de la temperatura de calcinación, ya que solo se da cuando este proceso se da a temperaturas inferiores a 600°C [142]. Sin embargo, la reconstrucción será completa si el proceso de calcinación se ha llevado a cabo a bajas temperaturas. Si contiene metales de transición en su estructura es más difícil que se produzca la reconstrucción que si contiene cationes con una configuración electrónica determinada ( $d0$  o  $d10$ ), probablemente debido a la estabilidad proporcionada por la espinela formada. Este método permite obtener una base sólida de Brönsted de fuerza básica moderada pero suficiente para catalizar varias reacciones de interés en química orgánica (condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, adición de Michael...) [143].

## 2.7. Objeto y Alcance

Este trabajo se enmarca en dos proyectos titulados “*Procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda para el tratamiento de aguas residuales de industrias de impresión y artes gráficas*” (CTQ2008-02728) del Ministerio de Educación y Ciencia y “*Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la depuración de aguas residuales de las industrias del sector del papel y tintas*” (PR34/07-15913) financiado por UCM/Santander.

Este estudio se centra en la oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica de colorantes de diferentes clases, analizando la viabilidad de estos procesos como tratamiento para la reducción del color y carga orgánica tanto en disoluciones de compuestos modelo como en aguas reales. Para ello se han escogido compuestos modelo representativos que permitan generar aguas sintéticas semejantes a las procedentes de las industrias de impresión y gráficas (colorantes Violeta de Cristal, Chromotrope 2R y Amarillo Básico 11) y aguas reales de distinto origen.

Para ello se han sintetizado y ensayado varios catalizadores basados en la hidrotalcita, estudiando su efecto en la eficiencia del proceso. Asimismo, se ha estudiado la influencia de las variables de operación características de los procesos de oxidación húmeda, así como el efecto de la presencia de otros contaminantes junto con los compuestos modelo a fin de simular las características de las aguas residuales reales.

Los objetivos específicos que se han marcado en este proyecto se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1.- Síntesis de catalizadores tipo hidrotalcita y ensayos previos para la determinación del tipo de proceso de oxidación húmeda más adecuado para la eliminación de un compuesto modelo.
- 2.- Ensayos en discontinuo a fin determinar el efecto de las variables de operación: *pH* inicial, velocidad de agitación, temperatura, presión, concentración de contaminante, etc., sobre la eficiencia del proceso.
- 3.- Ensayos en el reactor continuo a fin de determinar la influencia de las variables de operación: temperatura, concentración inicial de contaminante, tiempo de

residencia, presión, formación de productos intermedios, etc., sobre la eficiencia del proceso.

4. Aplicación de los catalizadores y técnicas ensayadas al tratamiento de aguas residuales industriales reales.

## 2.8. Bibliografía

1. United Nations, *3<sup>rd</sup> UN world water development report*. 2009, World Water Assessment Programme for development, capacity building and the environment.
2. Zollinger, H., *Color chemistry. synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. 2 ed. 1991, Weinheim: Wiley-VCH.
3. Parsons, S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. 2004, London: IWA Publishing.
4. Houas, A., et al., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **31**(2): p. 145-157.
5. Neppolian, B., et al., *Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4*. Chemosphere, 2002. **46**(8): p. 1173-1181.
6. Saquib, M., Muneer, M., *TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*. Dyes and Pigments, 2003. **56**(1): p. 37-49.
7. Laufersweiler, M.C., et al., *Correlation of chemical structure with reproductive and developmental toxicity as it relates to the use of the threshold of toxicological concern*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2012. **62**(1): p. 160-182.
8. George Baughman, E.J.W., *Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products*. Environmental Science and Technology, 1994. **28**(2): p. 267-276.
9. Arslan, I., Balcioğlu, I.A., *Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study*. Dyes and Pigments, 1999. **43**(2): p. 95-108.
10. *Colour Index*. 2012 [cited 2012 22 de Junio]; Disponible en: <http://www.colour-index.com/>.
11. Lazar, T., *Industrial Dyes—Chemistry, Properties, Applications*. Color Research & Application, 2005. **30**(1): p. 74-75.

12. Cheremisinof, N.P., *Water treatment and waste recovery : advanced technology and applications*. 1993, New Jersey: Prentice-Hall.
13. Rodríguez Fernández-Alba A., Rosal-García R., Dorado Valiño M., Villar Fernández, Juana, S., Sanz García, M., *Informe de vigilancia tecnológica: Tratamientos avanzados de aguas residuales*. Colección vt. 2006, Madrid: mi+d.
14. Debellefontaine, H., et al., *Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®*. *Environmental Pollution*, 1996. **92**(2): p. 155-164.
15. Arencibia, A., Aguado, J., Arsuaga, J.M., *Regeneration of thiol-functionalized mesostructured silica adsorbents of mercury*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(17): p. 5453-5457.
16. Ferhan Çeçen, O., *Activated carbon for water and wastewater treatment : integration of adsorption and biological treatment*. 2012, Weinheim: Wiley-VCH.
17. Aguado, J.A., *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. 2011, Madrid: Red Madrileña de Tratamiento de Aguas Residuales con Contaminantes no Biodegradables.
18. Levec, J., Pintar, A., *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*. *Catalysis Today*, 2007. **124**(3-4): p. 172-184.
19. Kim, K.-H., Ihm, S.-K., *Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **186**(1): p. 16-34.
20. Jing, G., Luan, M., Chen, T., *Progress of catalytic wet air oxidation technology*. *Arabian Journal of Chemistry*, (0).
21. Oliviero, L., Barbier Jr, J., Duprez, D., *Wet air oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **40**(3): p. 163-184.
22. Suárez-Ojeda, M.E., et al., *Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: refractory nature of the WAO intermediates*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **144**(2): p. 205-212.
23. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, S., *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review*. *Science of The Total Environment*, 2011. **409**(20): p. 4141-4166.
24. Zimmerman, F., *Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater*. 1950: Estados Unidos.

25. Sato, I., Suzuki, S., *Manufacturing and material properties of forgings for the reactor pressure vessel of the high temperature engineering test reactor*. Nuclear Engineering and Design, 1997. **171**(1-3): p. 45-56.
26. Bhargava, S.K., et al., *Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(4): p. 1221-1258.
27. Kolaczowski, S.T., et al., *Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design*. Chemical Engineering Journal, 1999. **73**(2): p. 143-160.
28. Luck, F., *Wet air oxidation: past, present and future*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 81-91.
29. Sève, E., Antonini, G., *Traitement des graisses de station d'épuration urbaine par oxydation en voie humide*. Chemical Engineering Journal, 2000. **76**(3): p. 179-187.
30. Li, L., Chen, P., Gloyna, E.F., *Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds*. AIChE Journal, 1991. **37**(11): p. 1687-1697.
31. Pintar, A., Levec, P., *Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions: I. Kinetics of phenol oxidation*. Journal of Catalysis, 1992. **135**(2): p. 345-357.
32. Kacar, Y., Alpay, E., Ceylan, V.K., *Pretreatment of Afyon alcaloide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO)*. Water Research, 2003. **37**(5): p. 1170-1176.
33. Peng, Y.R., et al., *NaNO<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> dioxygen recyclable activator: An efficient approach to active oxygen species for degradation of a broad range of organic dye pollutants in water*. Applied Catalysis B-Environmental, 2008. **79**(2): p. 163-170.
34. Kumar, P., et al., *Decolorization and COD reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **153**(1-2): p. 635-645.
35. Besson, M., Gallezot, P., *Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions*. Catalysis Today, 2003. **81**(4): p. 547-559.
36. Mantzavinos, D., et al., *Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching*. Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **7**(3-4): p. 379-396.
37. Fortuny, A., et al., *Water pollution abatement by catalytic wet air oxidation in a trickle bed reactor*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 107-114.
38. Oliviero, L., et al., *Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **35**(1): p. 1-12.

39. Li, N., Descorme, C., Besson, M., *Application of Ce<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.63</sub>Pr<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol: Influence of the reaction conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **80**(3–4): p. 237-247.
40. Tran, N.D., et al., *Influence of the pretreatment conditions on the performances of CeO<sub>2</sub>-supported gold catalysts in the catalytic wet air oxidation of carboxylic acids*. Catalysis Communications, 2011. **16**(1): p. 98-102.
41. Béziat, J.C., et al., *Catalytic wet air oxidation of wastewaters*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, S.T.O.A.M.G. R.K. Grasselli and J.E. Lyons, Editors. 1997, Elsevier. p. 615-622.
42. Nousir, S., et al., *Deactivation phenomena during catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol over platinum catalysts supported on ceria-zirconia mixed oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(3–4): p. 723-731.
43. Alame, M., et al., *High-performance catalytic wet air oxidation (CWAO) of organic acids and phenol in interfacial catalytic membrane contactors under optimized wetting conditions*. Catalysis Today, 2010. **157**(1–4): p. 327-333.
44. Arena, F., Italiano, C., Spadaro, L., *Efficiency and reactivity pattern of ceria-based noble metal and transition metal-oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **115–116**(0): p. 336-345.
45. Quintanilla, A., et al., *Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **67**(3–4): p. 206-216.
46. Santos, A., et al., *Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(17): p. 4866-4878.
47. Chen, I.P., et al., *Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **50**(1): p. 49-58.
48. Quintanilla, A., et al., *Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **81**(1–2): p. 105-114.
49. Pintar, A., Batista, J., Tišler, T., *Catalytic wet-air oxidation of aqueous solutions of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trickle-bed reactor over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(1–2): p. 30-41.
50. Quintanilla, A., et al., *Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **62**(1–2): p. 115-120.

51. Martín-Hernández, M., et al., *Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **123–124**(0): p. 141-150.
52. Li, N., Descorme, C., Besson, M., *Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(3): p. 602-609.
53. Yang, S., Besson, M., Descorme, C., *Catalytic wet air oxidation of formic acid over Pt/CexZr1-xO2 catalysts at low temperature and atmospheric pressure*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(1–2): p. 282-288.
54. Vospernik, M., Pintar, A., Levec, J., *Application of a catalytic membrane reactor to catalytic wet air oxidation of formic acid*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006. **45**(5): p. 404-414.
55. Gallezot, P., Laurain, N., Isnard, G., *Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **9**(1–4): p. L11-L17.
56. Nedyalkova, R., Besson, M., Descorme, C., *Catalytic wet air oxidation of succinic acid over monometallic and bimetallic gold based catalysts: Influence of the preparation method*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.D.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux and P. Ruiz, Editors. 2010, Elsevier. p. 177-184.
57. Besson, M., et al., *Gold catalysts supported on titanium oxide for catalytic wet air oxidation of succinic acid*. Catalysis Communications, 2003. **4**(9): p. 471-476.
58. Mikulová, J., et al., *Wet air oxidation of acetic acid over platinum catalysts supported on cerium-based materials: Influence of metal and oxide crystallite size*. Journal of Catalysis, 2007. **251**(1): p. 172-181.
59. Gaálová, J., Barbier Jr, J., Rossignol, J., *Ruthenium versus platinum on cerium materials in wet air oxidation of acetic acid*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1–3): p. 633-639.
60. Mikulová, J., et al., *Ruthenium and platinum catalysts supported on Ce, Zr, Pr-O mixed oxides prepared by soft chemistry for acetic acid wet air oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **72**(1–2): p. 1-10.
61. Gomes, H.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **27**(4): p. L217-L223.
62. Morales-Torres, S., et al., *Pt-catalysts supported on activated carbons for catalytic wet air oxidation of aniline: Activity and stability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **105**(1–2): p. 86-94.

63. Gomes, H.T., et al., *Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **86**(1-3): p. 287-294.
64. Gomes, H.T., et al., *Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **159**(2-3): p. 420-426.
65. Aguilar, C., et al., *Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **46**(2): p. 229-237.
66. Barbier Jr, J., et al., *Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO<sub>2</sub> catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants*. *Catalysis Today*, 2002. **75**(1-4): p. 29-34.
67. Garcia, J., et al., *Platinum catalysts supported on MWNT for catalytic wet air oxidation of nitrogen containing compounds*. *Catalysis Today*, 2005. **102-103**(0): p. 101-109.
68. Liu, W.-M., Hu, Y.-Q., Tu, S.T., *Active carbon-ceramic sphere as support of ruthenium catalysts for catalytic wet air oxidation (CWAO) of resin effluent*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. **179**(1-3): p. 545-551.
69. Pintar, A., et al., *Toxicity to Daphnia magna and Vibrio fischeri of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation*. *Water Research*, 2004. **38**(2): p. 289-300.
70. Fontanier, V., Zalouk, S., Barbati, S., *Conversion of the refractory ammonia and acetic acid in catalytic wet air oxidation of animal byproducts*. *Journal of Environmental Sciences*, 2011. **23**(3): p. 520-528.
71. Gomes, H.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater*. *Catalysis Today*, 2007. **124**(3-4): p. 254-259.
72. Castillejos-Lopez, E., et al., *Comparative study of support effects in ruthenium catalysts applied for wet air oxidation of aromatic compounds*. *Catalysis Today*, 2009. **143**(3-4): p. 355-363.
73. Barbier-Jr, J., et al., *Role of ceria-supported noble metal catalysts (Ru, Pd, Pt) in wet air oxidation of nitrogen and oxygen containing compounds*. *Topics in Catalysis*, 2005. **33**(1-4): p. 77-86.
74. Wang, J.-b., et al., *Catalytic wet air oxidation of acetic acid and phenol with pelletized ruthenium catalyst Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts*. *China Environmental Science*, 2007. **27**(2): p. 179-183.
75. Kim, S.K., Ihm, S.K., *Effects of Ce addition and Pt precursor on the activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for wet oxidation of phenol*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. **41**(8): p. 1967-1972.

76. Kim, S.K., Ihm, S.K. *Nature of carbonaceous deposits on the alumina supported transition metal oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol*. Topics in Catalysis, 2005. **33**(1-4): p. 171-179.
77. Kim, K.-H., Kim, J.-R., Ihm, S.-K., *Wet oxidation of phenol over transition metal oxide catalysts supported on Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub> prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1-3): p. 1158-1162.
78. Wu, Q., et al., *Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **32**(3): p. 151-156.
79. Lin, S.S., et al., *Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO<sub>2</sub> catalysts*. Water Research, 2002. **36**(12): p. 3009-3014.
80. Qin, J., Zhang, Q., Chuang, K.T., *Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **29**(2): p. 115-123.
81. Yang, S., et al., *Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol*. Carbon, 2008. **46**(3): p. 445-452.
82. Li, N., Descorme, C., Besson, M., *Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over Ru loaded CexZr1-xO<sub>2</sub> solid solutions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **76**(1-2): p. 92-100.
83. Kojima, Y., et al., *Catalytic wet oxidation of o-chlorophenol at mild temperatures under alkaline conditions*. Water Research, 2005. **39**(1): p. 29-36.
84. Posada, D., et al., *Catalytic Wet Air Oxidation of Aqueous Solutions of Substituted Phenols*. Catalysis Letters, 2006. **106**(1): p. 81-88.
85. Yang, M., et al., *Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide LaFeO<sub>3</sub> catalyst in catalytic wet air oxidation process*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **139**(1): p. 86-92.
86. Yang, S., et al., *The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Surface Science, 2006. **252**(24): p. 8499-8505.
87. Lee, D.-K., Kim, D.-S., *Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure*. Catalysis Today, 2000. **63**(2-4): p. 249-255.
88. Garcia, J., et al., *Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2384-2391.
89. Rodríguez, A., García, J., Ovejero, G., Mestanza, M., *Wet air and catalytic wet air oxidation of several azodyes from wastewaters: the beneficial role of catalysis*. Water Science and Technology, 2009. **60**(8): p. 1989-1999.

90. Santos, A., et al., *Decolorization of Textile Dyes by Wet Oxidation Using Activated Carbon as Catalyst*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007. **46**(8): p. 2423-2427.
91. Zhang, Y., et al., *Catalytic wet air oxidation of dye pollutants by polyoxomolybdate nanotubes under room condition*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **86**(3-4): p. 182-189.
92. Huang, J., et al., *ZnO/MoO<sub>3</sub> mixed oxide nanotube: a highly efficient and stable catalyst for degradation of dye by air under room conditions*. *Applied Surface Science*, 2010. **257**(1): p. 116-121.
93. Liu, Y. , Sun, D., *Development of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **72**(3-4): p. 205-211.
94. Ma, H., Zhuo, Q., Wang, B., *Characteristics of CuO-MoO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst and its catalytic wet Oxidation (CWO) of dye wastewater under extremely mild conditions*. *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(21): p. 7491-7496.
95. Lee, D.K., Cho, J.S., Yoon, W.L., *Catalytic wet oxidation of ammonia: Why is N<sub>2</sub> formed preferentially against ?* *Chemosphere*, 2005. **61**(4): p. 573-578.
96. Hung, C.-M., Lou, J.-C., Lin, C.H., *Catalytic Wet Oxidation of Ammonia Solution: Activity of the Copper--Lanthanum--Cerium Composite Catalyst*. *Journal of Environmental Engineering*, 2004. **130**(2): p. 193-200.
97. Hung, C.-M., *Activity of Cu-activated carbon fiber catalyst in wet oxidation of ammonia solution*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **166**(2-3): p. 1314-1320.
98. Kaewpuang-Ngam, S., Inazu, K., Aika, K.-I., *Selective wet air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over co-precipitated transition metal-aluminium catalysts*. *Research on Chemical Intermediates*, 2002. **28**(5): p. 471-477.
99. Kaewpuang-Ngam, S., et al., *Selective wet-air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over supported Ni catalysts*. *Water Research*, 2004. **38**(3): p. 778-782.
100. Pintar, A., Besson, M., Gallezot, P., *Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001. **30**(1-2): p. 123-139.
101. Pintar, A., et al., *Catalytic wet-air oxidation of industrial effluents: total mineralization of organics and lumped kinetic modelling*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. **47**(3): p. 143-152.

102. Pham Minh, D., et al., *Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: 4. Treatment and detoxification of real effluents*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(3-4): p. 749-757.
103. Yang, M., et al., *Catalytic Wet Air Oxidation of Coke-Plant Wastewater on Ruthenium-Based Eggshell Catalysts in a Bubbling Bed Reactor*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007. **79**(1): p. 66-70.
104. Belkacemi, K., et al., *Catalytic wet oxidation of high-strength alcohol-distillery liquors*. Applied Catalysis A: General, 2000. **199**(2): p. 199-209.
105. Rodríguez, A., et al., *Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers*. The Journal of Supercritical Fluids, 2008. **46**(2): p. 163-172.
106. Sigma-Aldrich. 2011 [citado en Febrero de 2011]; Disponible en: [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO%7CBRAND\\_KEY&N4=B7133%7CSIGMA&N25=0&QS=O&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=B7133%7CSIGMA&N25=0&QS=O&F=SPEC).
107. Cancer, I.A.f.R.o. *General Introduction to the chemistry of dyes*. 2007 [citado en Junio de 2012]; Disponible en : <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/mono99-7.pdf>.
108. Sharma, Y.C., Singh, B., Korstad, J., *Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review*. Fuel, 2011. **90**(4): p. 1309-1324.
109. Adams, J.M., McCabe, R.W., *Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts, in Developments in Clay Science*, B.K.G.T. Faíza Bergaya and L. Gerhard, Editors. 2006, Elsevier. p. 541-581.
110. Feitknecht, W., Gerber, M., *Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd*. Helvetica Chimica Acta, 1942. **25**(1): p. 131-137.
111. Ocaña, M.Á., *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catalísis básica*, Tesis doctoral en el Departamento de Ingeniería Química. 2005, Universidad Complutense: Madrid.
112. Miyata, S., *Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition*. Clays and Clay Minerals, 1980. **28**(1): p. 50-56.
113. Velu, S., et al., *Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides*. Materials Research Bulletin, 1999. **34**(10): p. 1707-1717.
114. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.

115. Takehira, K., et al., *Autothermal reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay*. *Journal of Catalysis*, 2004. **221**(1): p. 43-54.
116. Climent, M.J., et al., *Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest*. *Journal of Catalysis*, 2004. **221**(2): p. 474-482.
117. Rao, K.K., et al., *Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions*. *Journal of Catalysis*, 1998. **173**(1): p. 115-121.
118. Corma, A., et al., *One-step synthesis of citrionitril on hydrotalcite derived base catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 1994. **114**(2): p. 215-225.
119. Kannan, S., *Decomposition of nitrous oxide over the catalysts derived from hydrotalcite-like compounds*. *Applied Clay Science*, 1998. **13**(5–6): p. 347-362.
120. Velu, S., Swamy, C.S., *Alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcites*. *Applied Catalysis A: General*, 1994. **119**(2): p. 241-252.
121. Figueras, F., et al., *Isophorone Isomerization as Model Reaction for the Characterization of Solid Bases: Application to the Determination of the Number of Sites*. *Journal of Catalysis*, 2002. **211**(1): p. 144-149.
122. Reichle, W.T., *Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals*. *Journal of Catalysis*, 1985. **94**(2): p. 547-557.
123. Laycock, D.E., et al., *Stereospecific polymerization of propylene oxide on thermally activated synthetic hydrotalcite*. *Journal of Catalysis*, 1991. **130**(2): p. 354-358.
124. Zăvoianu, R., et al., *Comparison between MeII/Mg/Al hydrotalcites and hydrotalcite-supported Me(II) acetylacetonates (Me(II) = Co, Cu or Ni) catalysts for the epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen*. *Applied Clay Science*, 2011. **52**(1–2): p. 1-10.
125. Padmasri, A.H., et al., *Role of hydrotalcite precursors as supports for Pd catalysts in hydrodechlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. **223**(1–2): p. 329-337.
126. Lal, J., et al., *Hydrotalcite: A novel and reusable solid catalyst for one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones and mechanistic study under solvent free conditions*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012. **352**(0): p. 31-37.
127. de Vos, D.E., Sels, B.F., Jacobs, P.A., *Immobilization of homogeneous oxidation catalysts*, in *Advances in Catalysis*. 2001, Academic Press. p. 1-87.

128. Forano, C., *Environmental remediation involving layered double hydroxides*, in *Interface Science and Technology*, W. Fernando and S. Kestur Gundappa, Editors. 2004, Elsevier. p. 425-458.
129. Carretero, M.I., Pozo, M., *Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications*. Applied Clay Science, 2009. **46**(1): p. 73-80.
130. Perioli, L., et al., *Effects of hydrotalcite-like nanostructured compounds on biopharmaceutical properties and release of BCS class II drugs: The case of flurbiprofen*. Applied Clay Science, 2011. **51**(4): p. 407-413.
131. Costantino, U., et al., *Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **107**(1-2): p. 149-160.
132. Lee, W.-F., Chen, Y.-C., *Effects of intercalated hydrotalcite on drug release behavior for poly(acrylic acid-co-N-isopropyl acrylamide)/intercalated hydrotalcite hydrogels*. European Polymer Journal, 2006. **42**(7): p. 1634-1642.
133. Kovanda, F., Maryšková, Z., Kovář, P., *Intercalation of paracetamol into the hydrotalcite-like host*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(12): p. 3329-3335.
134. Ambrogi, V., et al., *Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents — I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen*. International Journal of Pharmaceutics, 2001. **220**(1-2): p. 23-32.
135. Hong, C., et al., *Luminescent drug-containing hydrotalcite-like compound as a drug carrier*. Chemical Engineering Journal, 2012. **185-186**(0): p. 358-365.
136. Dupin, J.-C., et al., *Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization*. Applied Clay Science, 2004. **27**(1-2): p. 95-106.
137. Álvarez-Ayuso, E., Nugteren, H.W., *Emission reduction of aluminium anodising industry by production of -hydrotalcite-type compound*. Chemosphere, 2006. **62**(1): p. 155-162.
138. Kuzawa, K., et al., *Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent*. Chemosphere, 2006. **62**(1): p. 45-52.
139. Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., *Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments*. Applied Clay Science, 2008. **42**(1-2): p. 214-223.
140. Sato, T., et al., *Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions*. Reactivity of Solids, 1986. **2**(3): p. 253-260.

141. Reichle, W.T., Kang, S.Y., Everhardt, D.S., *The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral*. Journal of Catalysis, 1986. **101**(2): p. 352-359.
142. Basile, F., et al., *Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production*. Applied Clay Science, 2010. **48**(1–2): p. 250-259.
143. Rives, V., Ulibarri, M.A., Montero, A., *Application of temperature-programmed reduction to the characterization of anionic clays*. Applied Clay Science, 1995. **10**(1–2): p. 83-93.



# 3.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## **3. Procedimiento experimental.**

En este capítulo se describen las técnicas, instalaciones y procedimientos experimentales empleados durante la realización de esta tesis.

### **3.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita.**

#### **3.1.1. Instalación.**

El equipo experimental empleado para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita se encuentra esquematizado en la Figura 10. Se trata de un sistema que opera en discontinuo y consta de los siguientes elementos:

- Sistema de adición-precipitación: Está formado por un recipiente de vidrio Pyrex cilíndrico de dos litros de capacidad, que actúa como un reactor de mezcla completa (4). En la parte superior del recipiente se sitúa una tapa de vidrio con cinco bocas esmeriladas. En las bocas laterales se sitúan el embudo de decantación de vidrio Pyrex (2), un termómetro (3) y el refrigerante de reflujo (1), quedando el resto de bocas cerradas mediante tapones de goma.
- Sistema de calefacción: El reactor se sumerge en un recipiente de acero que contiene aceite de silicona como fluido calefactor. El baño lleva incorporado una resistencia eléctrica para la calefacción, un termómetro de contacto y un relé electrónico controlador (6). La temperatura del baño se mantiene en 65°C durante toda la síntesis.
- Sistema de agitación: La agitación se lleva a cabo mediante un agitador magnético con una velocidad de giro constante a 200 rpm.

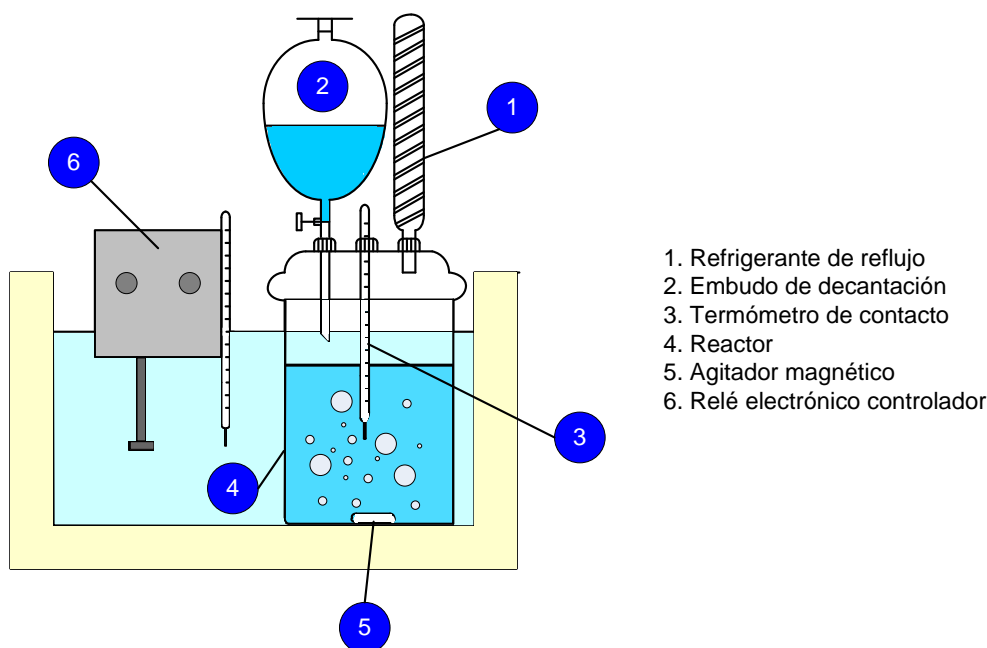


Figura 10. Instalación para la síntesis de materiales tipo hidrotalcita.

### 3.1.2. Procedimiento.

Como ya se comentó, existen varios métodos para la síntesis de HT, siendo los más utilizados los métodos de coprecipitación. Entre éstos, los más utilizados son el método de los nitratos [1] y el de los cloruros [2]. En este trabajo se ha empleado únicamente el primero.

El método de los nitratos comienza con la preparación de dos disoluciones, tal y como se muestra en la Figura 11. La primera de ellas, (disolución A) contiene disueltos los precursores de los cationes de la hidrotalcita ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) en agua, mientras que la segunda (disolución B), está formada por hidróxido sódico y carbonato sódico, que proporciona un medio básico ( $pH = 8-10$ ) suficiente para la precipitación de estos cationes y la formación de la arcilla. Los carbonatos además de participar en la estructura de la hidrotalcita como aniones interlaminares compensadores de carga, facilitan la posterior filtración del precipitado, debido a su gran tamaño.

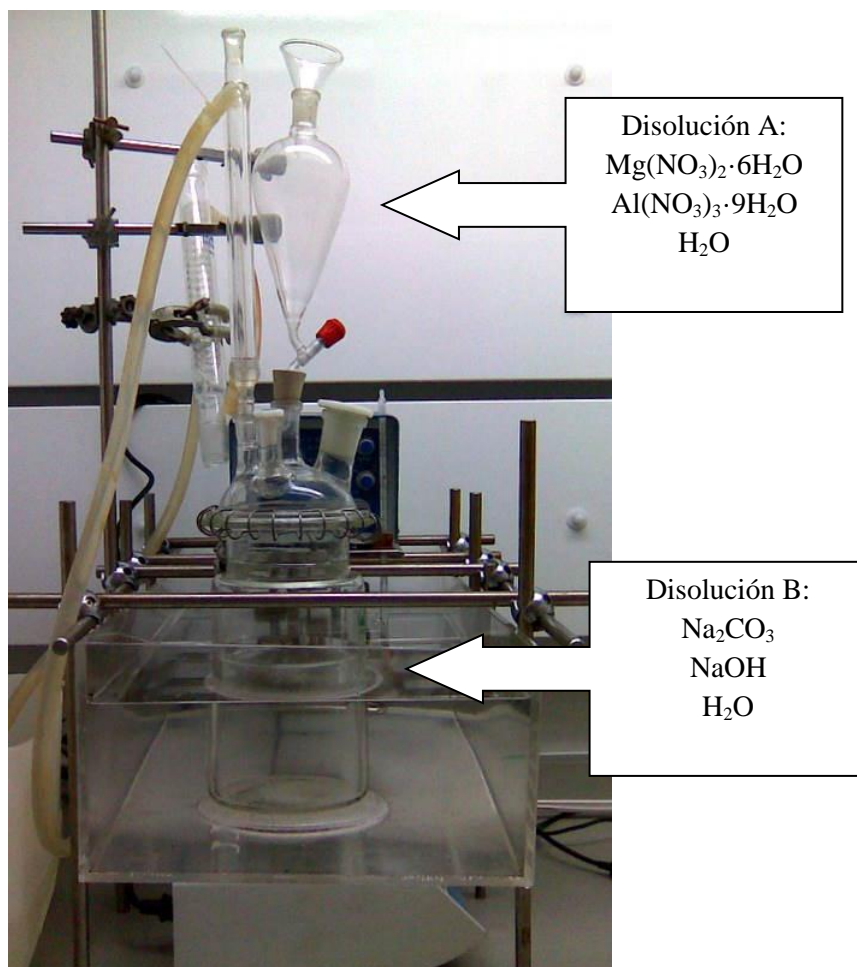
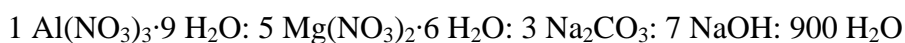


Figura 11. Fotografía de la instalación para la síntesis de materiales tipo hidrotalcita.

La relación molar de los reactivos utilizados en la síntesis es:



Las cantidades de los reactivos utilizados se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Proporciones de reactivos para la síntesis de hidrotalcitas.

|              | Reactivo   | Cantidad |
|--------------|--|----------|
| Disolución A | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,05 mol |
|              | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0,01 mol |
|              | $\text{H}_2\text{O}$                                 | 100 mL   |
| Disolución B | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                             | 0,03 mol |
|              | $\text{NaOH}$  | 0,07 mol |
|              | $\text{H}_2\text{O}$                                 | 60 mL    |

El procedimiento se inicia preparando la disolución B, para lo cual se pesan los reactivos en una balanza y se añaden al agua desionizada. Una vez la disolución está

lista, ésta se añade al reactor de vidrio, en el que se ha introducido previamente un agitador magnético. El reactor se introduce en un baño de silicona previamente calentado a 65°C y se conecta el refrigerante a una de las bocas del reactor. A su vez, también, se conecta el motor del agitador magnético de manera que comience la agitación, que se mantiene a 200 rpm durante toda la síntesis.

Por otra parte, se prepara la disolución A, pesando los reactivos, que se añaden sobre un vaso de precipitados con agua desionizada. A continuación la disolución se introduce en un embudo de decantación, que se sitúa en otra de las bocas del reactor de vidrio. Finalmente, se ajusta la velocidad de goteo de una disolución sobre otra a razón de una gota por segundo.

Según se produce el goteo, se va formando un precipitado blanco en el reactor. Esta mezcla se mantiene en agitación constante a una temperatura de 65°C durante 18 horas. A este proceso se le denomina coprecipitación.

Transcurridas las 18 horas correspondientes al período de envejecimiento y cristalización del material tipo hidrotalcita, se procede al filtrado y lavado del precipitado obtenido. El contenido del reactor se vierte sobre un filtro a vacío con placa porosa, de manera que se consigue separar el precipitado blanco de las aguas madre de la síntesis. El material se lava con abundante agua caliente para eliminar los reactivos sin precipitar y las impurezas de  $Mg(OH)_2$  y  $Al(OH)_3$ , hasta que las aguas de lavado tengan pH neutro. Posteriormente los materiales se secan en una estufa a 110°C durante 12 h. El sólido seco se muele y se tamiza para obtener un polvo fino con un tamaño de partícula de 0,125 mm.

### **3.2 Métodos de adición del metal.**

En este estudio se ha trabajado con HT modificadas mediante la adición de níquel y hierro. Los precursores metálicos empleados son  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Panreac).

La introducción del metal en estos materiales se llevó a cabo mediante las técnicas que se describen a continuación:

- **Coprecipitación:** Este método consiste en la sustitución parcial del  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de la disolución A por el precursor metálico de hierro o níquel respectivamente, para continuar con el procedimiento de síntesis tal y como se describe en la sección anterior. De este modo el níquel o el hierro quedan incorporados directamente en la estructura laminar del material tipo hidrotalcita.

- **Impregnación a humedad incipiente:** En este caso la adición del metal se realiza sobre la hidrotalcita ya sintetizada y molida. El precursor del metal a adicionar se disuelve en la máxima cantidad de agua absorbible por la hidrotalcita. A continuación la disolución se agrega gota a gota sobre la hidrotalcita, que en este caso actúa como soporte catalítico. Tras la adición de cada gota se mezcla el sólido impregnado con la ayuda de una varilla de vidrio con el fin de obtener un producto final con propiedades homogéneas. Una vez finalizada la impregnación debe obtenerse una material con textura arcillosa que se introduce en el horno a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h para proceder a su secado.

- **Impregnación por humedad en exceso:** En esta técnica la impregnación se lleva a cabo con agua en exceso, en este caso se emplearon 50 mL de agua por cada gramo de hidrotalcita. El precursor metálico se disuelve en un vaso de precipitados con el agua necesaria y a continuación se le añade la arcilla. El conjunto se agita mediante un agitador magnético durante 1h. Una vez transcurrido este tiempo se vierte la suspensión sobre un filtro a vacío con placa porosa y se seca en el horno a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h.

Antes de su utilización como catalizador, los sólidos se someten a un tratamiento térmico por calcinación en una mufla en la que se hace aumentar la temperatura a una velocidad de  $50^\circ\text{C h}^{-1}$  y se mantiene a  $550^\circ\text{C}$  durante 5 h.

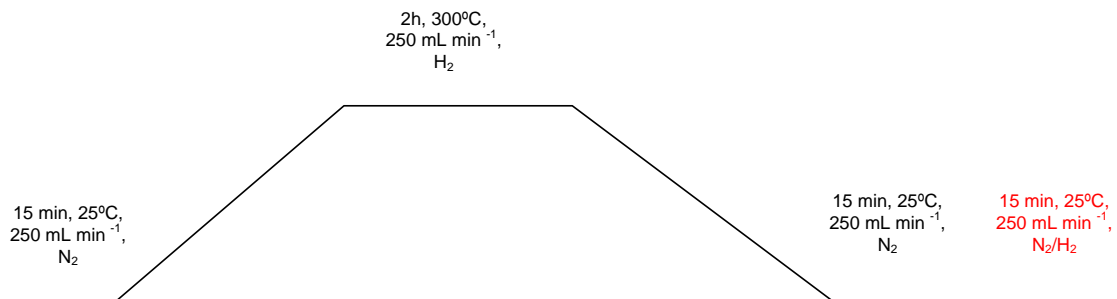
### **3.3 Síntesis de otros catalizadores.**

#### **3.3.1 Catalizadores soportados sobre $\text{TiO}_2$ : Ru/ $\text{TiO}_2$ y Pt/ $\text{TiO}_2$ .**

Para la preparación de los catalizadores soportados sobre dióxido de titanio se empleó un catalizador comercial de  $\text{TiO}_2$  DT51 (Than and Mulhouse). Este soporte se impregnó a humedad incipiente con platino y rutenio empleando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ru}(\text{NO})\text{NO}_3$  (Sigma-Aldrich) respectivamente para obtener un 3% de metal en el peso

## Procedimiento experimental

final del catalizador. Tras la impregnación gota a gota, los catalizadores se secaron en una estufa a 110°C. A continuación se procede a la reducción. Para ello, en primer lugar se purga con nitrógeno durante 15 minutos y después se hace circular un flujo de hidrógeno con un caudal de 250 mL min<sup>-1</sup> a 300°C. Esta temperatura se mantiene durante 2 horas y el proceso de calefacción se realiza a 1°C min<sup>-1</sup>. Después se deja enfriar y se vuelve a purgar con nitrógeno. Finalmente se pasiva durante 15 minutos con una mezcla al 1% de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con un caudal de 250 mL min<sup>-1</sup> [3], tal y como se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Tratamiento térmico para la síntesis de Pt/TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.2 Catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono (NTC): Pt/NTC.

Los NTC empleados en este trabajo fueron sintetizados a partir de acetileno mediante el método de deposición química en fase vapor (CVD) a 700°C con un catalizador de hierro soportado sobre alúmina. Los NTC fueron purificados mediante un tratamiento con HF (48%) en agitación magnética durante 15 horas y posterior lavado con agua desionizada. A continuación estos fueron funcionalizados sometiendo al material a un tratamiento ácido con HNO<sub>3</sub> 5 M a reflujo durante 6 horas y posterior lavado con agua desionizada hasta neutralidad de las mismas [4].

Los NTC se impregnaron con platino utilizando como precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich). Tras la impregnación gota a gota, los catalizadores se secaron en una estufa a 110°C.

Antes de su aplicación en las reacciones de oxidación, los catalizadores se sometieron a un proceso de reducción. El protocolo seguido para la activación del catalizador consiste en hacer circular sobre la muestra una corriente gaseosa de N<sub>2</sub> a 100 mL min<sup>-1</sup> durante 2 h a 400°C, calentada a 10°C min<sup>-1</sup>, para a continuación, reducir esta temperatura hasta los 350°C y hacer pasar una mezcla de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> al 50% con un caudal

50 mL min<sup>-1</sup> durante 3 h. Por último, se hace pasar N<sub>2</sub> durante media hora para eliminar el H<sub>2</sub> adsorbido físicamente y se deja enfriar a temperatura ambiente con un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> [4], tal y como se muestra en la Figura 13.

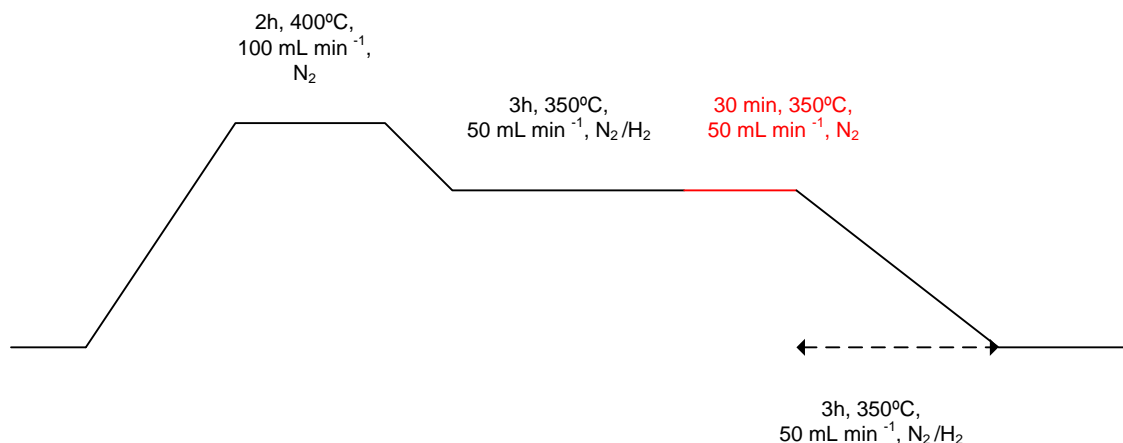


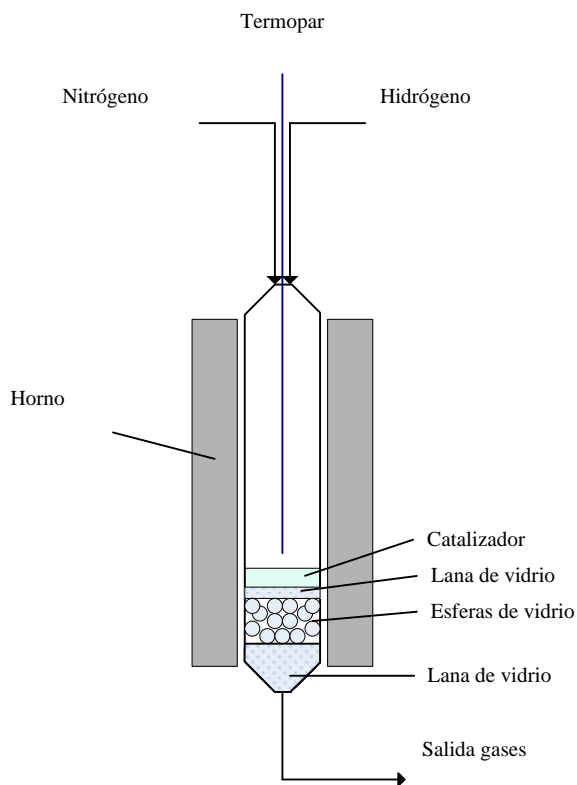
Figura 13. Tratamiento térmico para la síntesis de Pt/NTC.

### 3.3.3. Instalación de reducción.

La instalación de reducción consta de un reactor tubular fabricado en acero inoxidable 305 rodeado por un horno de 1000 W, cuya temperatura máxima de operación es 700°C, dispuesto verticalmente, al que se le acopla un termopar tipo K que indica y controla la temperatura máxima del horno.

La alimentación de los gases a partir de las bombonas a presión se llevó a cabo mediante controladores máxicos de la compañía Bronkhorst Hi-Tech.

El reactor se carga con lana de vidrio sobre la que se deposita un lecho de aproximadamente 2 cm de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro. Encima de estas se coloca otra capa de lana de vidrio y sobre ella el catalizador, tal y como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Instalación de reducción.

Finalmente, el termopar situado en el interior del reactor permite mediante un control PID enlazado con el horno, llevar a cabo el programa de temperatura deseado para la reducción.

### 3.4 Técnicas de caracterización de sólidos.

#### 3.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En el microscopio electrónico de transmisión, se irradia una muestra delgada del sólido a caracterizar, depositado sobre una rejilla de cobre, con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción

de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra [5].

En este trabajo, las observaciones fueron realizadas con un microscopio JEOL JEM-2010-FX a 200 kV. Los electrones secundarios producen una imagen de apariencia tridimensional.

### **3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

La microscopía SEM consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y registrar el resultado de la interacción en un detector apropiado. El haz es desplazado sobre la muestra en horizontal y vertical de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo en un determinado punto de la pantalla.

Para llevar a cabo los análisis SEM es necesario fijar las muestras sobre cintas de grafito, a su vez adheridas a soportes de latón. Si la muestra es lo suficientemente conductora se pueden analizar directamente tras haber sido sometidas a desecación. Sin embargo, si las muestras no son conductoras, deben someterse a un baño de oro en una metalizadora Balzers SCD004 durante 4 minutos bajo una corriente de 25 mA.

Para el análisis de los sólidos se empleó un microscopio JEOL 6400F dotado de un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno, con un potencial acelerador de 35 kV.

### **3.4.3. Difracción de Rayos X (DRX).**

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta producidas por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10-5 hasta 100 Å.

El análisis de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre a muestra a caracterizar un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, para recoger posteriormente la intensidad de los rayos reflejados. El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (1912), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [6].

Las condiciones de operación durante la realización de los análisis fueron [7]:

- Tamaño de paso: 0,1°
- Tiempo de contaje por paso: 1 s
- Intervalo de barrido: 5°-70°

El objetivo de esta técnica de caracterización es esencialmente la identificación cualitativa de las hidrotalcitas sintetizadas en el laboratorio, además de proporcionar información sobre la disposición y el espaciado de los planos en los materiales analizados.

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo Phillips X'PERT MPD con lámpara de radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  con contador de centello y cristal analizador de NaF.

#### **3.4.4. Análisis termogravimétricos (TG).**

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura. Las variaciones de masa son un reflejo de los cambios estructurales y de composición química que sufren los materiales al ser calentados o enfriados.

Los análisis se llevaron a cabo en condiciones inertes (caudal de helio de 30 mL  $\text{min}^{-1}$ ) y con una velocidad de calentamiento de 10°C  $\text{min}^{-1}$  hasta 900°C en una termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200.

#### **3.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en el hecho de que los enlaces químicos de las moléculas tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden con los niveles de energía molecular. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y del acoplamiento vibracional. Se trata por tanto de una técnica muy potente para la identificación de grupos funcionales [8].

La absorción de radiación en el infrarrojo se limita, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales de los enlaces y de los átomos de las moléculas.

Para la realización de los análisis de absorción en el infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier Thermo Nicolet Nexus 670. Las muestras se prepararon en forma de pastillas prensadas de bromuro potásico con una concentración entre el 1-3% en peso del sólido a analizar. Se empleó una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.4.6. Fluorescencia de rayos X (FRX).**

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente). La intensidad de la radiación se puede relacionar con la concentración de un elemento en la muestra [9].

Tiene como objetivo fundamental el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U).

Las medidas se llevaron a cabo en el equipo BRUKER S4 EXPLORER con tubo de rayos X de rodio.

#### **3.4.7. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>.**

La textura de sólidos porosos y finamente divididos se caracteriza generalmente mediante el análisis de isotermas de adsorción/desorción de diferentes vapores. El cálculo del área superficial se realiza mediante diferentes métodos, habiendo alcanzado el de Brunauer-Emmett-Teller (BET) el grado de procedimiento estándar para la determinación del área superficial [10]. Este método permite calcular la superficie específica del material caracterizado asumiendo que la adsorción de N<sub>2</sub> en fase líquida se produce en forma de monocapa. Este método puede aplicarse con presiones relativas que varían desde 0,05 hasta 0,35, aunque depende mucho del material.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se determinaron en un equipo MICROMERITICS ASAP-2010. Aproximadamente 200 mg de muestra fueron desgasificados a 200°C bajo un vacío de  $10^{-4}$  mmHg. Después de enfriadas las muestras se desgasificaron con una bomba turbomolecular manteniendo una atmósfera de

## Procedimiento experimental

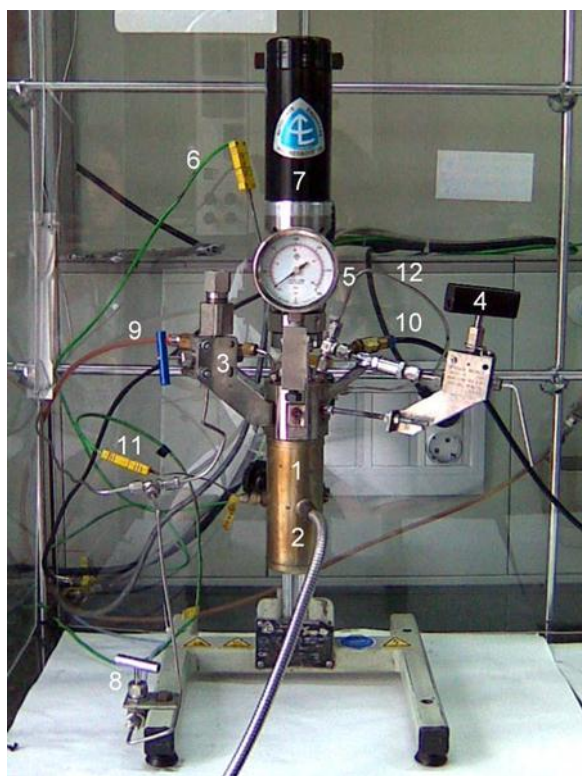
nitrógeno. La presión de saturación de nitrógeno se midió cada dos horas. El valor utilizado para el área ocupada por una molécula de nitrógeno es de  $0,162 \text{ nm}^2$  y su diámetro cinético tiene un valor de  $3,65 \text{ \AA}$ .

### 3.5. Experimentos de oxidación húmeda.

#### 3.5.1. Experimentos en discontinuo.

##### *i) Instalación.*

Para la realización de los experimentos de WAO y CWAO se ha empleado un reactor de alta presión Hastelloy (C-276 Autoclave Engineers), como el que se muestra en la Figura 15.



1. Camisa calefactora eléctrica.
2. Vasija de 100 ml.
3. Válvula de entrada del aire.
4. Válvula de toma de muestras.
5. Manómetro.
6. Termopar del interior del reactor.
7. Agitador magnético.
8. Válvula de despresurización.
9. Entrada de agua de refrigeración.
10. Salida de agua de refrigeración.
11. Termopar de camisa calefactora.

**Figura 15.** Fotografía del reactor empleado en las reacciones en discontinuo.

El reactor dispone de una vasija de 100 mL de capacidad y 5 cm de diámetro, en la que se introducen los reactivos. Esta vasija es capaz de soportar hasta 350 bar y  $315^{\circ}\text{C}$ . Se dispone de un agitador de palas Magne Drive de velocidad ajustable con una capacidad de giro de hasta 3300 rpm. El reactor cuenta además con una barra deflectora para romper los vórtices formados durante la agitación. La camisa calefactora eléctrica

de 400 W, fabricada en acero inoxidable alcanza una temperatura máxima de 400°C, y se encuentra acoplada a un termopar tipo K que indica y controla la temperatura máxima que puede alcanzar. Otro termopar, inmerso en la mezcla de reacción, permite el control de la temperatura en el interior del reactor. Una vez finalizada la reacción, el reactor se enfría con un serpentín de refrigeración fabricado en Hastelloy C-276, por el que circula el agua de refrigeración. La toma de muestra se realiza mediante la regulación de una válvula de aguja que se encuentra en una conducción parcialmente sumergida en el medio de reacción.

En la

Figura 16 se muestra un esquema general de la instalación.

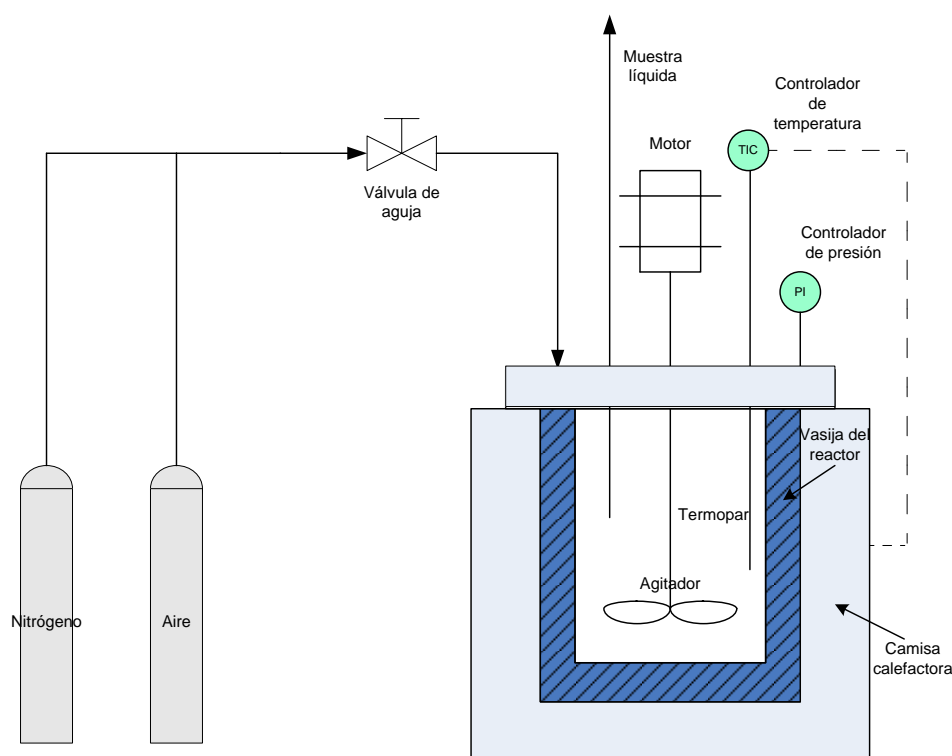


Figura 16. Esquema del reactor empleado para las reacciones en discontinuo.

La línea de entrada de gases está formada por una válvula de aguja y una tubería para la entrada de los gases en la vasija del reactor. Se dispone tanto de aire, que actúa como oxidante, como de nitrógeno, que se emplea para crear una atmósfera inerte durante el proceso de calefacción. La presión se controla mediante un manómetro indicador y transductor de la presión del interior de la vasija de reacción. El sistema

## **Procedimiento experimental**

---

cuenta también con una válvula de salida de gases y un disco de ruptura de Inconel tarado en 11000 psi.

La temperatura, tanto del interior del vaso como de la pared del horno, así como la velocidad de agitación se controla por medio de controladores PID auto-tuning TT005.

### *ii) Procedimiento.*

El ensayo comienza cargando la vasija del reactor con 100 mL de la disolución a tratar y en caso de ser necesario, el catalizador en la cantidad deseada (previamente secado en una estufa a 110°C durante 12h). El reactor se purga tres veces con nitrógeno para asegurar atmósfera inerte durante el proceso de calefacción. A continuación se acciona el sistema de agitación y el reactor se calienta hasta la temperatura deseada por medio de la camisa calefactora. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se toma la primera muestra del interior del reactor (este instante se considera como tiempo cero de reacción), y rápidamente se presuriza con aire hasta la presión deseada.

Durante el tiempo de reacción, se extraen periódicamente muestras del medio de reacción, cargando si fuera necesario con aire comprimido para mantener la presión total constante tras cada toma de muestra.

Finalmente, una vez concluida la reacción, se enfría el reactor por medio del sistema de refrigeración y se recupera el catalizador por filtración.

### **3.5.2. Experimentos en continuo.**

#### *i) Instalación.*

Los ensayos de oxidación húmeda en régimen continuo se llevaron a cabo en un reactor ICP Microactivity Pro. Está constituido por un reactor tubular de acero inoxidable 304, que resiste una temperatura máxima de 700°C, que se encuentra situado en el interior de una caja caliente de temperatura controlada (70x49x40 cm), fabricada en acero inoxidable 316 y capaz de alcanzar una temperatura máxima de 200°C para la etapa de precalentamiento inicial de las corrientes líquida y gaseosa antes de ser introducidas en el reactor. Una bomba HPLC Wilson de alta presión (máximo 400 bar) impulsa el líquido, con caudales en el intervalo de 0,01 y 5 mL min<sup>-1</sup>. Una válvula de 6 vías permite el paso de la corriente resultante de la mezcla del líquido y el gas

directamente al reactor o al condensador de líquidos. Tras el reactor, se encuentra dicho condensador tipo peltier equipado con un sensor de nivel de líquido con una precisión de 0,2 mL, que permite minimizar el volumen muerto de la instalación.

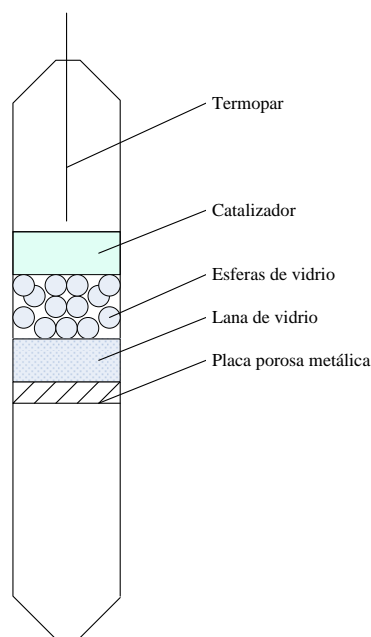
Los parámetros de operación se controlan de forma automática mediante controladores PID para la temperatura, presión y caudales líquidos y gaseosos. Más concretamente, la presión en el interior del reactor se controla mediante un transductor de presión que actúa sobre una válvula colocada en la corriente de salida de gases de la instalación. Por otra parte la temperatura en el interior del reactor se mide con un termopar de acero inoxidable 316. En la Figura 17 se muestran fotografías del interior y exterior del reactor.



**Figura 17.** Fotografía del reactor empleado para las reacciones en continuo.

### *ii) Procedimiento.*

Los ensayos comienzan con la carga del catalizador en el reactor. Para ello, se recubre la placa porosa metálica con lana de vidrio, y a continuación se dispone sobre ella un lecho de esferas de vidrio de 2 mm y encima de estas la cantidad deseada de catalizador, previamente secado en una estufa a 110°C durante 12 horas. El diagrama del reactor cargado se muestra en la Figura 18.



**Figura 18.** Reactor cargado.

Tras la carga, se coloca el reactor en la instalación y se comienza a alimentar una corriente de aire a través del reactor, manteniendo una presión constante en el mismo. A continuación se activa la camisa calefactora del reactor y se espera hasta alcanzar la temperatura deseada.

Una vez se estabilizan la temperatura y la presión de operación, se empieza a alimentar la disolución a tratar y se da comienzo a la reacción, considerándose este el tiempo cero. A partir de este momento se toman muestras a intervalos de tiempo regulares. Al finalizar la reacción el catalizador puede recuperarse separando cuidadosamente este sólido del resto de los componentes del lecho.

Las muestras extraídas de cada uno de los reactores son sometidas a los análisis que se detallan a continuación, con el fin de determinar la eficiencia de la reacción.

### **3.6. Análisis de muestras.**

#### **3.6.1. Espectroscopía UV-vis.**

Para la medida de la concentración de los colorantes se empleó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC. Los análisis se llevaron a cabo en cubetas de vidrio (transparentes a la luz visible). Las concentraciones de los colorantes se midieron

a la longitud de onda fija correspondiente al máximo de absorbancia para cada uno de ellos.

Adicionalmente se realizó un barrido de 200 a 800 nm con el fin de observar la formación de compuestos intermedios durante la reacción.

### 3.6.2. Carbono orgánico total (*TOC*).

El *TOC* es un parámetro global que permite evaluar la eliminación de contaminantes en las aguas a tratar. Para determinar este parámetro se ha empleado un analizador Shimadzu TOC-V<sub>CHS/CSN</sub>, que emplea un detector de infrarrojos no dispersivo para analizar cuantitativamente el dióxido de carbono originado por la muestra.

El carbono total (*TC*) se analiza inyectando la muestra junto con un caudal de aire de 150 mL min<sup>-1</sup> y un 99,99% de pureza, en un horno de combustión con una temperatura de operación de 720°C, que contiene un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el horno, se produce la combustión de los compuestos carbonosos contenidos en la muestra, y el CO<sub>2</sub> generado en este proceso es determinado por el detector de infrarrojos.

Por otra parte, el carbono inorgánico (*IC*), se determina mediante la inyección de la muestra en una cámara que contiene una disolución de ácido fosfórico al 20% en volumen, donde se desprende el CO<sub>2</sub>, correspondiente a las sales inorgánicas presentes en la muestra, que suelen corresponder a carbonatos y bicarbonatos y que una vez más se mide en el detector de infrarrojos.

De este modo, la diferencia entre el carbono total (*TC*) y el carbono inorgánico (*CI*) corresponde a la cantidad de carbono orgánico total (*TOC*) presente en la solución analizada.

El análisis del *TOC* en muestras sólidas se llevó a cabo mediante un módulo SSM-5000A.

El calibrado del equipo se llevó a cabo empleando ftalato de potasio, previamente secado a 110°C.

### 3.6.3. *pH*.

El *pH* es un parámetro de gran interés en las reacciones de oxidación húmeda, ya que permite predecir el tipo de compuestos que se forman en los ensayos es función de su acidez o basicidad.

Para ello se empleó un pHmetro Crison micro pH2002 con un electrodo medidor de pH Crison 5202.

### 3.6.4. Nitrógeno total (*TN*).

El equipo Shimadzu TOC-V<sub>CHS/CSN</sub> incluye un módulo para el análisis del nitrógeno total (*TN*) TNM-1. Los compuestos nitrogenados presentes en la muestra se llevan a combustión siguiendo los mismos pasos que en el caso del *TOC* para dar lugar a la formación de NO y NO<sub>2</sub>. Estas especies se hacen reaccionar con ozono, producido *in-situ*, con lo que se produce NO<sub>2</sub> en un estado excitado. Al volver a su estado fundamental, se emite radiación luminosa que es medida por un detector de quimioluminiscencia, lo que permite determinar el contenido en nitrógeno de la muestra [11].

### 3.6.5. Nitratos, nitritos y amonio.

La degradación de compuestos nitrogenados mediante oxidación húmeda suele dar lugar a la formación de nitratos, nitritos y amonio como compuestos intermedios. Debido a que la presencia de estos compuestos, especialmente de los nitratos, puede ser muy perjudicial para el medio ambiente es importante seguir su evolución y concentración final. Para ello se emplearon dos técnicas diferentes.

La primera de ellas consiste en la inyección de la muestra en un equipo de cromatografía iónica a alta presión (HPIC) con un cromatógrafo Dionex ICS1000 equipado con un autoinyector y una columna catiónica (CS16) y otra aniónica (AS14A). Como eluyentes se emplearon H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 11 mM para la detección de cationes y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 8 mM + NaHCO<sub>3</sub> 1mM para los aniones, con un flujo de 1,1 mL min<sup>-1</sup> en ambos casos. El fundamento de esta técnica es similar al del HPLC en la que la separación de los compuestos se lleva a cabo debido a la mayor afinidad de estos por la fase estacionaria o la móvil.

El otro método empleado fue el análisis mediante el empleo de electrodos de ion selectivo de amonio (Crison 9663), nitratos (Crison 9662) y nitritos (Crison 9664) que se emplean junto con un electrodo de referencia (Crison 5240). Su funcionamiento se basa en la respuesta selectiva a una especie presente en la solución. Están contruidos con una membrana que separa la muestra problema y el interior del electrodo, el cual contiene una solución con actividad constante del ión de interés. La parte externa está en contacto con una muestra de composición variable y la diferencia de potencial a través de la membrana depende de la diferencia en la actividad del analito entre la solución interna y la muestra problema. El potencial se relaciona con la actividad de cada ión mediante la ecuación de Nerst y puede por tanto relacionarse con la concentración de dicho ión si se efectúa un calibrado previo empleado patrones de concentración conocida.

Los electrodos se conectan a un pHmetro Crison micro pH 2002.

#### **3.6.6. Análisis de toxicidad.**

Los análisis de toxicidad se utilizan habitualmente para detectar efectos agudos o crónicos de determinadas sustancias en organismos representativos, especialmente acuáticos, como pueden ser bacterias marinas luminiscentes como *Vibrio fischeri*, pulgas acuáticas (*Daphnia magna*) o algas (*Zoogloasp.*). Estos ensayos presentan la ventaja de desarrollar rutas bioquímicas similares a las de los organismos superiores, además de ciclos de vida cortos y respuestas rápidas a los cambios en el ambiente, con lo que son un indicador muy eficaz para detectar la toxicidad del medio.

Los ensayos de toxicidad se llevaron a cabo en un analizador de toxicidad por bioluminiscencia Microtox 500, equipado con un bloque de incubación con capacidad para 30 cubetas y refrigeración por célula Peltier. Los datos se tratan con el software MicrotoxOmni.

El procedimiento general consiste en medir la luminiscencia de las bacterias *Vibrio Fischeri* en suspensión y la posterior medición de este parámetro en varias diluciones sucesivas de cada muestra, a distintos periodos de incubación, concretamente a los 5 y 15 minutos. Los cambios en la bioluminiscencia en cada dilución en presencia de la muestra son contrastados con los que ocurren naturalmente en una muestra de control en la que se emplea agua desionizada en vez de la dilución a analizar.

Las bacterias se encuentran inicialmente liofilizadas y conservadas a una temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$  y deben ser reconstituidas con una solución reconstituyente de Strategic Diagnostics antes de ser utilizadas. Además debe añadirse una disolución de cloruro sódico al 22% para el ajuste osmótico. Una vez reconstituidas las bacterias, estas se añaden al bloque de incubación refrigerado y tras añadir la muestra (que debe tener un pH entre 6 y 8) se procede a la medida del descenso en la luminiscencia de los microorganismos tras haber estado 5 y 15 minutos en contacto con la disolución a analizar.

### **3.6.7. Cromatografía en fase líquida a alta presión (HPLC).**

La formación de los intermedios de reacción durante los experimentos fue analizada por cromatografía en fase líquida a alta presión (en inglés high pressure liquid chromatography, HPLC). La separación cromatográfica por HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria, en función de su polaridad o lo que es lo mismo, su afinidad por una u otra. La fase móvil corresponde al líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase estacionaria.

Para ello se ha empleado un cromatógrafo VARIAN Pro Star 220/230/240 con una columna C18 modelo Mediterranean Sea 18 de Teknokroma fabricada en acero inoxidable con unas medidas de 25 cm y 4,6 mm de diámetro interno. La fase estacionaria está formada por microesferas de sílice silanizada de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro medio y permite la separación de los diferentes compuestos presentes en la muestra a analizar según la afinidad que tengan por la fase estacionaria o la fase móvil. Los compuestos separados son analizados mediante un detector 325 Dual Wavelength UV-Vis Detector.

La fase móvil que se ha utilizado varía en función del colorante analizado. Para el colorante CV el solvente A es una disolución tampón 25 mM de *pH* 6.9 preparada con acetato de amonio, mientras que el solvente B es metanol con una pureza del 99,9%. El flujo de la fase móvil se fijó en  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  con un volumen de inyección de 20  $\mu\text{L}$  y se estableció el gradiente lineal que se muestra a continuación:  $t = 0$ , A = 95;  $t = 20$ , A = 50;  $t = 45$ , A = 10;  $t = 50$ , A = 95.

Para los colorantes BY11 y C2R el flujo de la fase móvil se fijó en  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  con un volumen de inyección de  $20 \text{ }\mu\text{L}$  y una mezcla de metanol y agua en una relación 40:60.

### **3.6.8. Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).**

La cromatografía de gases y espectrometría de masas (en inglés, gas chromatography mass spectrometry GC-MS) es una técnica de separar los diferentes compuestos químicos presentes en una muestra en función de su volatilidad para después identificarlos en función de su estructura. La separación se lleva a cabo en el cromatógrafo de gases y la detección e identificación en el espectrómetro de masas.

El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga ( $m/z$ ). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

Los análisis se llevaron a cabo con un equipo 6890N de Agilent Technologies equipado con una columna capilar 190915-433.

Para los análisis se llevó a cabo un programa de temperatura con un valor inicial de  $45^\circ\text{C}$ , que se mantiene durante 2 minutos, para aplicar a continuación una rampa de  $80^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar los  $200^\circ\text{C}$  que se mantienen durante 5 minutos. Se utiliza helio como gas portador con un flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

### **3.6.9. Espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).**

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptica (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados

por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático e indica tanto cualitativa como cuantitativamente, la presencia de un elemento determinado en la muestra [12].

Los análisis fueron llevados a cabo en un equipo Varian Vista-Pro CCD spectrometer.

### **3.7. Productos empleados.**

A continuación se describen los productos empleados durante el presente trabajo de investigación. Se clasifican en función del estado físico en el que se encuentran almacenados.

#### **3.7.1. Gases.**

Los productos gaseosos empleados son los siguientes:

- Aire: Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,99% (Praxair).
- Helio: Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,99% (Praxair).
- Nitrógeno: Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,99% (Praxair).

#### **3.7.2. Líquidos**

Los productos líquidos empleados son los siguientes:

- Ácido clorhídrico, 32% (Panreac)
- Ácido fluorhídrico, 48% (Panreac)
- Ácido nítrico, 35% (Panreac)
- Ácido sulfúrico, 35% (Panreac)
- Metanol, 99,99% (Panreac)

### 3.7.3. Sólidos

Los productos sólidos empleados son los siguientes:

- Hidróxido sódico en pastillas, 98% (SDS)
- Nitrato de hierro III nonahidrato, 99,99% (Panreac)
- Nitrato de níquel III hexahidrato, 99% (Panreac)
- Nitrato de aluminio nonahidrato, 98% (Sigma Aldrich)
- Nitrato de magnesio hexahidrato, 99% (Fluka)
- Hidróxido sódico en pastillas, 98% (SDS)
- Carbonato sódico anhidro, 99,5% (SDS)
- Acetato amónico, 99% (Probus)
- Violeta de cristal, 90% (Scharlau)
- Amarillo básico 11, 80% (Sigma Aldrich)
- Chromotrope 2R, 70% (Sigma Aldrich)
- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% (Sigma Aldrich)
- $\text{Ru}(\text{NO})\text{NO}_3$ , 99% (Sigma Aldrich)
- $\text{TiO}_2$  P25 (Than and Mulhouse)

### 3.8. Bibliografía

1. Yamaguchi, K., Ebitani, K., Kaneda, K., *Hydrotalcite-catalyzed epoxidation of olefins using hydrogen peroxide and amide compounds*. The Journal of Organic Chemistry, 1999. **64**(8): p. 2966-2968.
2. Guida, A., et al., *Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone*. Applied Catalysis A: General, 1997. **164**(1-2): p. 251-264.
3. Besson, M., et al., *Treatment of aqueous solutions of organic pollutants by heterogeneous catalytic wet air oxidation (CWAO)*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, F.V.M.S.M. Corma, A. y García-Fierro, J.L., Editors. 2000, Elsevier. p. 1553-1558.
4. Díaz, C., *Síntesis de nanotubos de carbono por CVC y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales.*, en Tesis doctoral 2009, Universidad Complutense. Madrid.
5. Autónoma, U. *Microscopía TEM*. 2012 [citado el 6 de junio de 2012]; disponible en:

- [http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/microscopia/tem.html](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/tem.html).
6. Scintag, *Basics of X Ray Diffraction*. 1999 [citado el 6 de junio de 2012]; disponible en: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>.
  7. Ocaña, Á., *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados aplicación en catálisis básica*, en Tesis doctoral, 2005, Universidad Complutense. Madrid.
  8. *Espectrometría infrarroja*. 2012 [citado el 6 de junio de 2012]; disponible en: [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_infrarroja](http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja).
  9. *Espectrometría de fluorescencia*. 2012 [citado el 6 de junio de 2012]; disponible en: [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_de\\_fluorescencia](http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia).
  10. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
  11. Kanel R., Walker, L.S., Clifford, R.H., *Total nitrogen analysis: A new perspective on TOC*. 2012 [citado el 6 de julio de 2012]; disponible en: [http://bcodata.whoi.edu/LaurentianGreatLakes\\_Chemistry/totalnit.pdf](http://bcodata.whoi.edu/LaurentianGreatLakes_Chemistry/totalnit.pdf).
  12. UVA, L.d.T.I. *Espectroscopía de plasma ICP-OES*. 2012 [citado el 6 de junio de 2012]; disponible en: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopa-de-plasma-icp-oes>.



# 4.SÍNTESIS DE CATALIZADORES TIPO

## 4. Síntesis de catalizadores tipo hidrotalcita.

Como ya se ha comentado en apartados anteriores la síntesis de los catalizadores tipo hidrotalcita se llevó a cabo mediante los métodos de coprecipitación, impregnación a humedad incipiente e impregnación por humedad en exceso, incorporándose níquel y hierro en cada uno de los casos. En este apartado se estudiará el efecto de la cantidad de metal introducido, la temperatura de calcinación así como la influencia del método de preparación en la estructura de los sólidos.

Asimismo, en apartados posteriores, se evaluará la efectividad de los catalizadores sintetizados en ensayos preliminares para degradación del colorante BY11 mediante CWAO en los que se tendrán en cuenta parámetros como la disminución del TOC, TN y concentración del colorante. Los resultados obtenidos para la degradación del BY11 con cada catalizador se compararán con los resultados obtenidos en los experimentos no catalíticos y en presencia de la hidrotalcita sin adición del metal.

Las reacciones llevadas a cabo con el colorante permitirán determinar el catalizador y método de preparación más idóneo para proseguir los experimentos con otros colorantes y llevar a cabo un estudio más profundo de las variables de reacción que afectan a los resultados de la oxidación húmeda para este tipo de compuestos, como son la temperatura, presión, pH, concentración inicial, cantidad inicial de catalizador y el modo de operación (continuo o discontinuo).

Sin embargo, la elección del catalizador no debe basarse únicamente en criterios de efectividad, sino también en la estabilidad y durabilidad del mismo. Por ello es importante una adecuada caracterización de los catalizadores empleados antes y después de la reacción, mediante la que puede determinarse los cambios físico-químicos experimentados por los sólidos durante estos ensayos.

### 4.1. Síntesis de hidrotalcita.

Como ya se ha comentado, las hidrotalcitas son arcillas aniónicas cuya síntesis puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos. En este trabajo se ha empleado el método de Yamaguchi con una relación  $Mg/Al = 5$ , [1], que es fruto de un estudio

previo llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, [2].

Las hidrotalcitas están compuestas por láminas de brucita  $Mg(OH)_2$ , en las cuales los cationes  $Mg^{2+}$  han sido sustituidos por cationes trivalentes, por ejemplo  $Al^{3+}$  generando un exceso de carga positiva en las láminas que debe compensarse mediante la intercalación de aniones y moléculas de agua entre las láminas. Estas láminas están formadas por los cationes octaédricamente coordinados, unidos a grupos hidroxilo, que están conectados mediante puentes de hidrógeno a los aniones compensadores, generalmente carbonatos, como se muestra en la figura 19 [2].

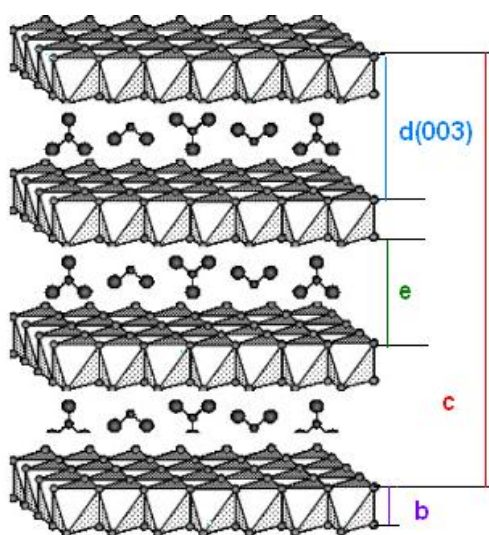


Figura 19. Esquema de la estructura laminar de la hidrotalcita [3].

Las láminas que componen la hidrotalcita pueden apilarse siguiendo una simetría romboédrica o hexagonal. Las naturales suelen presentar una simetría hexagonal, mientras que las sintéticas suelen cristalizar con una simetría romboédrica 3R, estructura que se supondrá para las hidrotalcitas sintetizadas de aquí en adelante. La simetría hexagonal está formada por una secuencia de apilamiento ABCABC utilizando tres láminas en su celda unidad, mientras que la simetría romboédrica presenta una secuencia de apilamiento ABAB, con dos láminas en la celda unidad. La primera lámina está formada por las esferas con centros A, encima de ella se sitúa una segunda lámina idéntica paralela al plano del dibujo, con los centros de las esferas marcados con la letra B. Existen dos posibilidades para la tercera lámina, las esferas pueden estar en posición A o C, si es sobre C la secuencia de apilamiento es ABABA y la estructura es

hexagonal, si la tercera lámina incide sobre C, la secuencia es ABCABC y la estructura es romboédrica (figura 20) [2].

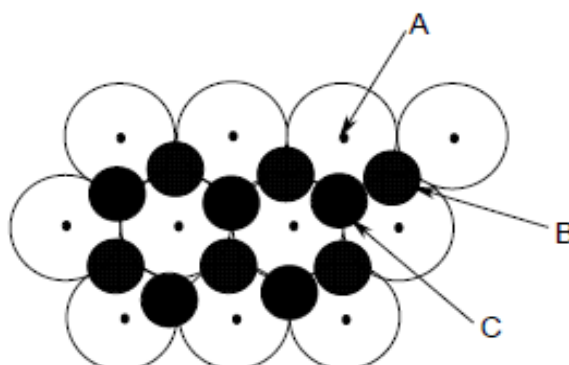


Figura 20. Lámina de hidrotalcita.

Los parámetros de la celda unidad son  $a$  y  $c$ . El parámetro  $a$  corresponde a la distancia existente entre los cationes de una misma lámina y su valor varía en función de la naturaleza de estos y por tanto depende de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  y del radio iónico de los cationes. Por otra parte,  $c$  define la distancia entre cada una de las láminas de la hidrotalcita y depende esencialmente de la secuencia de apilamiento de las mismas, aunque también puede variar en función del tamaño del anión y del grado de hidratación. Los parámetros de la celda unidad se definen en función de los planos basales (003) y (110) según las ecuaciones:

$$c = 3d_{(003)} \quad [4-1]$$

$$a = 2d_{(110)} \quad [4-2]$$

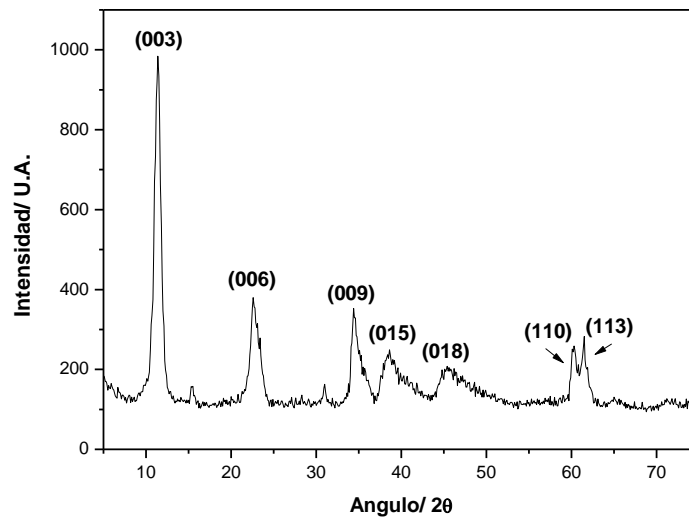
El plano (003) define la distancia del espaciado interlaminar (Figura 19), mientras que el plano (110) determina la distancia entre cationes dentro de la lámina. La distancia interlaminar entre capas  $e$  (ecuación 4-3) se calcula a partir del plano (003), teniendo en cuenta que el valor de ancho de la capa de brucita  $b$  toma un valor de  $4,77\text{Å}$ .

$$e = d_{(003)} - b \quad [4-3]$$

Los difractogramas obtenidos en el análisis de materiales tipo hidrotalcita presentan picos intensos y agudos para valores bajos de  $2\theta$ , mientras que los picos que aparecen a ángulos mayores son menos intensos y generalmente asimétricos [4]. En la figura 21 se muestra el espectro de DRX obtenido para la hidrotalcita sintetizada y

secada en la estufa a 110°C durante 12 h, observándose todos los picos característicos de la misma y dada la nitidez de estos y de la línea base, parece tratarse de un material relativamente cristalino.

Figura 21. Difractograma de Rayos-X de una hidrotalcita.



En la tabla 16 se muestran los parámetros de la celda unidad del material. El valor de  $d_{003}$  confirma que el anión interlaminar es el carbonato y los valores calculados para los parámetros  $a$ ,  $c$  y  $e$ , coinciden con los valores típicos obtenidos para un material tipo hidrotalcita [5].

Tabla 16. Parámetros cristalográficos de la hidrotalcita.

| $2\theta_{(003)}$ | $d_{(003)}, \text{Å}$ | $\theta_{(110)}$ | $d_{(110)}, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $E, \text{Å}$ |
|-------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 11,44             | 7,63                  | 0,12             | 1,23                  | 2,89          | 2,46          | 4,77          | 2,86          |

La cristalinidad de las muestras puede determinarse a partir de los análisis DRX mediante la ecuación de Scherrer aplicada al plano (003), tal y como se muestra en la ecuación 4-4:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad [4-4]$$

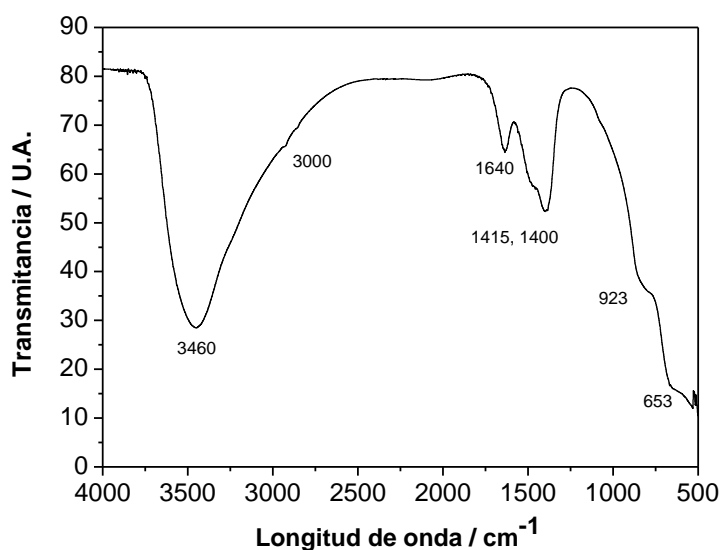
donde  $D_{hkl}$  es el diámetro medio de los cristalitas en la dirección normal al plano  $hkl$ ,  $K$  es una constante que toma el valor de 0,9,  $\beta$  corresponde a la anchura angular del efecto de difracción medio en la mitad del máximo de intensidad,  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente a dicho máximo y  $\lambda$  toma un valor de 1,54 Å. La cristalinidad de la muestra aumentará conforme aumente el valor de  $D_{hkl}$ . En la tabla 17 se muestran los

parámetros calculados para la hidrotalcita, confirmando lo deducido gracias al análisis DRX en lo que se refiere a la cristalinidad de la muestra.

**Tabla 17.** Cristalinidad de la hidrotalcita.

| K   | $\lambda$ | $\beta$ | $2\theta$ | $\theta$ | $D_{003}$ | %cristalinidad |
|-----|-----------|---------|-----------|----------|-----------|----------------|
| 0,9 | 1,54      | 1,21    | 11,44     | 5,72     | 1,35      | 37,6           |

La identificación de los grupos característicos de la hidrotalcita se lleva a cabo mediante el análisis de infrarrojos (IR) que permite diferenciar los grupos funcionales presentes en el material sintetizado. En la Figura 22 se muestra el espectro infrarrojo de la hidrotalcita.



**Figura 22.** Espectro FTIR de la hidrotalcita.

Las vibraciones a  $3460\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la presencia de agua interlaminaar en el sólido. Por otra parte, la vibración correspondiente al grupo  $\text{OH}^-$  en forma libre aparece como un pico agudo en el intervalo de  $3650\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el mismo grupo asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno produce vibraciones en forma de una banda ancha en el intervalo  $3550\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ , debido a las vibraciones  $\text{OH}\cdots\text{OH}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}$ .

El hombro a  $3000\text{ cm}^{-1}$  está en relación con la presencia de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los carbonatos presentes entre las láminas de la hidrotalcita. La banda que aparece a  $1640\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la deformación del ángulo de la molécula de agua  $\delta_{\text{HOH}}$ , relativa a puentes de hidrógeno en el agua.

La zona de número de onda comprendida entre 500 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  es característica de los octaedros que forman la lámina, presentando picos a 923 $\text{cm}^{-1}$  para el enlace Al-OH y a 635  $\text{cm}^{-1}$  para el enlace Mg-OH.

El anión carbonato que aparece en la estructura de la hidrotalcita presenta unas bandas de vibración cercanas a las del anión libre a 1415 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de un hombro sobre 1400  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con una disminución de la simetría del carbonato y se debe al desplazamiento de este valor con respecto al del anión libre (1450  $\text{cm}^{-1}$ ) por las restricciones del ión carbonato en el espacio interlaminar. Finalmente el anión nitrato presenta una banda a 1383  $\text{cm}^{-1}$ .

Como ya se ha comentado, la descomposición térmica de los materiales tipo hidrotalcita da lugar a materiales con propiedades muy interesantes, por ello resulta especialmente relevante el estudio de este proceso. Para ello, se lleva a cabo un análisis termogravimétrico, tal y como se muestra en la Figura 23, dónde pueden observarse los siguientes tramos:

- <120°C: se produce la eliminación del agua fisisorbida y por tanto débilmente unida al sólido. La pérdida de masa total en esta etapa corresponde al 7%.
- 120-200°C: se pierde el agua interlaminar, lo que produce una disminución del espacio basal entre las láminas de hidrotalcita. En este punto la masa de la muestra se ha reducido en un 20%.
- 200-500°C: se produce la descomposición de los carbonatos y la condensación de los grupos hidroxilos en las capas octaédricas. Los carbonatos se eliminan en forma de  $\text{CO}_2$  y la pérdida total de masa es del 50%. Conforme se eliminan los aniones interlaminares se produce una reducción del espacio basal.
- >500°C: la estructura laminar colapsa y se forma una estructura similar a la espinela. Por encima de esta temperatura, el material sufre transformaciones estructurales sin pérdida de masa destacable.

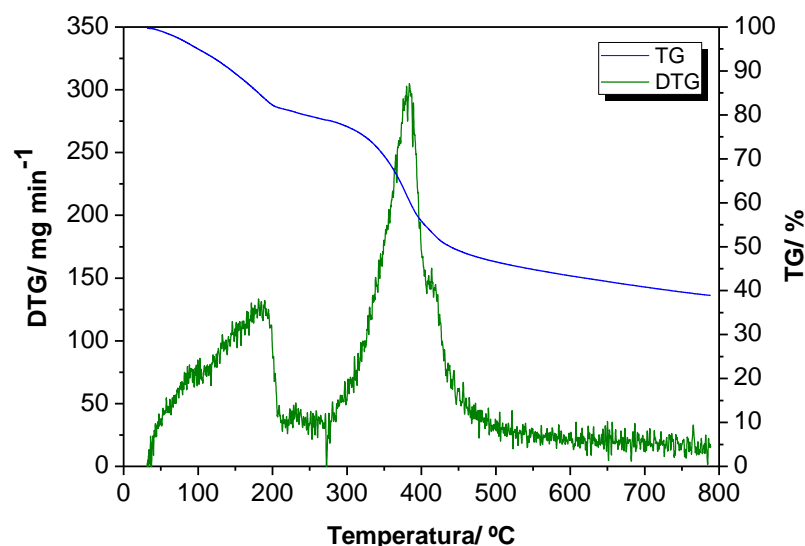
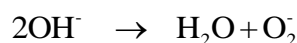


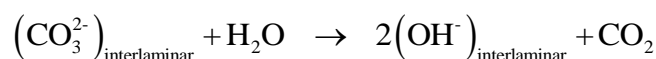
Figura 23. DTG y TG de la hidrotalcita.

Cabe destacar que durante el proceso de calcinación y entre 200 y 500°C se producen las siguientes reacciones de deshidroxilación y descomposición de los carbonatos tal y como se muestra a continuación:

- Deshidroxilación:



- Descomposición de los carbonatos:



Los grupos hidroxilos laminares se descomponen para formar agua y oxianiones  $\text{O}_2^-$ . Los carbonatos presentes en el espacio interlaminar son oxidados térmicamente por el agua para formar  $\text{CO}_2$  e hidróxilos interlaminares [6-10].

Las isothermas de  $\text{N}_2$  de los materiales derivados de la hidrotalcita corresponden a isothermas tipo IIb con ciclo de histéresis H3, según la clasificación de la IUPAC [11], indicando que se trata de un sólido macroporoso o no poroso, caracterizándose por la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones. Estas isothermas son características de las arcilla, tanto catiónicas como aniónicas.

El análisis elemental de la hidrotalcita se lleva a cabo mediante fluorescencia de rayos X, mostrándose los resultados en la tabla 18. Puede observarse que la relación experimental  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  es ligeramente inferior a la teórica.

Tabla 18. Análisis FRX de la hidrotalcita.

|             | Al   | Mg   | O    |
|-------------|------|------|------|
| % elemental | 13,4 | 40,1 | 42,2 |

En la figura 24 puede observarse la microfotografía de barrido de la hidrotalcita, en la que se aprecian cristales de tamaño heterogéneo con numerosas aristas y en las que se aprecia la estructura laminar del sólido.

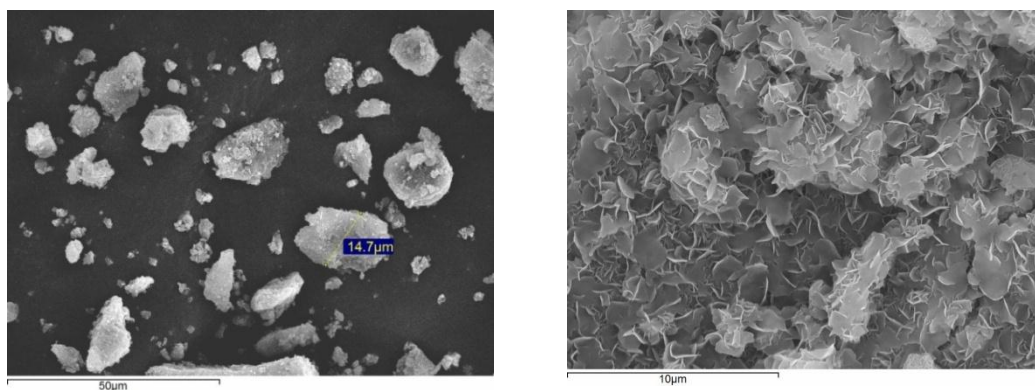


Figura 24. Micrografía SEM de las hidrotalcitas.

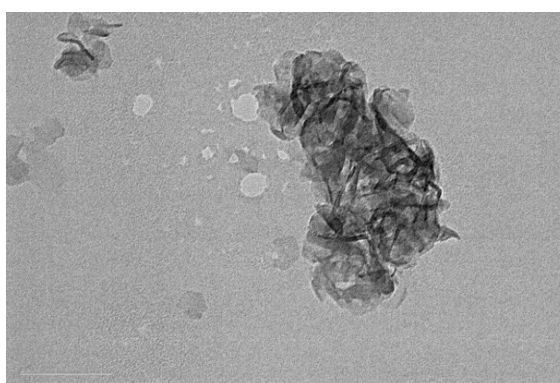


Figura 25. Microfotografía TEM de la hidrotalcita.

Los análisis llevados a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión ponen igualmente de manifiesto la estructura laminar de la hidrotalcita, que se aprecian en forma de filamentos, tal y como se muestra en la figura 25.

### **4.2 Síntesis de catalizadores mediante impregnación de la hidrotalcita.**

#### **4.2.1 Síntesis y caracterización de los materiales impregnados.**

Uno de los métodos para la preparación de catalizadores más empleado es la impregnación de un soporte catalítico con un precursor que contenga la fase activa. En este trabajo se ha incorporado níquel y hierro, con hidrotalcita como soporte, empleando para ello nitratos de Ni y Fe, que se adicionan mediante impregnación a humedad incipiente o en exceso, para a continuación someter al sólido un tratamiento térmico que ya ha sido detallado en la apartados anteriores. En este apartado se analizarán los resultados obtenidos en la caracterización para los catalizadores preparados mediante estas dos técnicas.

Debido a la gran cantidad de catalizadores empleados en este trabajo se hace necesaria una breve explicación acerca de la nomenclatura empleada en la memoria. El material impregnado y seco ha sido nombrado indicando el metal añadido, el soporte, la cantidad teórica de metal en el peso final del material y la técnica empleada para la impregnación, correspondiendo las siglas II a la impregnación a humedad incipiente y EI a la impregnación por exceso de humedad. Así, el sólido denominado Ni/HT II 5% correspondería a níquel soportado sobre hidrotalcita, con una cantidad de níquel en el peso total del sólido correspondiente al 5% y habiéndose realizado la adición del metal mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente.

Por otra parte, cuando los sólidos son sometidos a tratamiento térmico, y como se explicará detalladamente más adelante, se forman una serie de óxidos mixtos de níquel, magnesio y aluminio o hierro, magnesio y aluminio según el caso. De este modo, el sólido empleado en el ejemplo anterior, una vez sometido a calcinación pasaría a denominarse Ni/MgAlO II 5%.

En la Figura 26 pueden observarse los difractogramas obtenidos mediante rayos X en los que se observa que tras la impregnación tanto de níquel como de hierro siguen apreciándose los planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113), característicos de la hidrotalcita, por lo que la adición de estos metales no implica cambios significativos en la naturaleza de la arcilla, conservándose la estructura laminar de la misma y siendo indicativo de una buena dispersión de los metales añadidos.

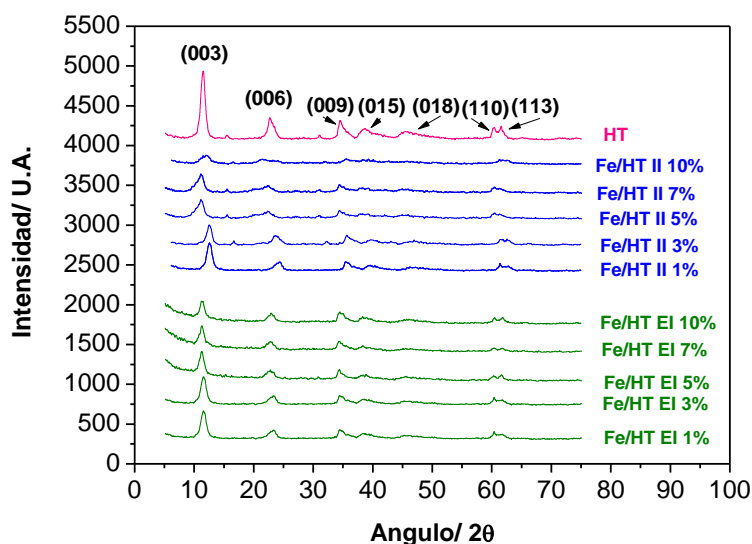


Figura 26. Espectros de difracción de Rayos X de las hidrotalcitas impregnadas.

En ningún caso se observa la formación de nuevos planos debido a la adición de estos metales, sin embargo, sí se observa una disminución de la cristalinidad de los materiales sintetizados que se manifiesta en una mayor anchura de los picos y menos intensidad, tal y como se muestra en la tabla 19. En concreto, puede observarse que a mayor contenido en níquel o hierro, menor es la intensidad de los picos en los planos (110) y (113), a la vez que se observa que estos ensanchan en su base. Por otra parte, el desplazamiento del pico de difracción (003) hacia valores superiores de  $2\theta$  y su ensanchamiento con el contenido en níquel o hierro, indica una reducción del espacio interlaminar y un incremento del desorden en las mismas (tabla 19). Sin embargo, en todos los casos, el tamaño de la celda unidad  $c$  corresponde con la de una hidrotalcita con carbonatos como iones interlaminares [4]. En consecuencia, estas modificaciones acarrearán una disminución en la cristalinidad del material. Por otra parte, la distancia entre cationes  $a$  no se ve afectada debido a que la composición de cada una de las láminas de hidrotalcita no se ve afectada por la impregnación de las mismas.

Tabla 19. Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas impregnadas con níquel.

|              | $\theta_{(003)}$ | $d_{(003),\text{Å}}$ | $2\theta_{(110)}$ | $d_{(110),\text{Å}}$ | $c, \text{Å}$ | $a, \text{Å}$ | $e, \text{Å}$ | % cristalinidad |
|--------------|------------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| HT           | 1,44             | 7,63                 | 60,12             | 1,53                 | 22,9          | 3,06          | 2,86          | 37,6            |
| Ni/HT II 1%  | 1,48             | 7,64                 | 60,13             | 1,53                 | 22,8          | 3,06          | 2,83          | 48,9            |
| Ni/HT II 3%  | 1,48             | 7,64                 | 60,13             | 1,52                 | 22,8          | 3,04          | 2,83          | 47,5            |
| Ni/HT II 5%  | 1,48             | 7,64                 | 60,13             | 1,53                 | 22,8          | 3,06          | 2,83          | 48,9            |
| Ni/HT II 7%  | 1,49             | 8,6                  | 60,32             | 1,54                 | 25,8          | 3,08          | 3,83          | 43,6            |
| Ni/HT II 10% | 1,49             | 11,46                | 60,32             | 1,56                 | 34,4          | 3,12          | 6,69          | 36,6            |
| Ni/HT EI 1%  | 1,18             | 7,64                 | 60,25             | 1,53                 | 19,2          | 3,06          | 2,87          | 44,4            |
| Ni/HT EI 3%  | 1,19             | 7,65                 | 60,25             | 1,53                 | 21,6          | 3,06          | 2,88          | 48,7            |
| Ni/HT EI 5%  | 1,22             | 7,7                  | 60,25             | 1,53                 | 24,9          | 3,06          | 2,93          | 47,4            |
| Ni/HT EI 7%  | 1,22             | 7,8                  | 60,15             | 1,54                 | 23,4          | 3,08          | 3,03          | 52,6            |
| Ni/HT EI 10% | 1,22             | 7,8                  | 60,25             | 1,55                 | 22,5          | 3,1           | 3,03          | 52,6            |

Comparando los difractogramas de los sólidos impregnados con níquel y hierro puede observarse que estos últimos presentan picos peor definidos y menos intensos, lo que implica una menor cristalinidad de los sólidos. Esto indica que la incorporación del hierro produce mayores alteraciones estructurales en la hidrotalcita. En concreto, para cantidades superiores o iguales al 10% en peso de hierro, las reflexiones de los planos (003) y (110) desaparecen casi por completo. Ambos cationes metálicos presentan radios iónicos similares (0,76 Å para  $\text{Fe}^{3+}$  frente a 0,75 Å para  $\text{Ni}^{2+}$ ) por lo que los valores inferiores de cristalinidad que presentan los materiales con hierro pueden deberse a la mayor carga positiva que presentan los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  que provocan mayores repulsiones electrostáticas al entrar en contacto con las láminas de la hidrotalcita que se encuentran cargadas positivamente [5, 12].

Tabla 20. Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas impregnadas con hierro.

|              | $\theta_{(003)}$ | $d_{(003),\text{Å}}$ | $2\theta_{(110)}$ | $d_{(110),\text{Å}}$ | $c, \text{Å}$ | $a, \text{Å}$ | $e, \text{Å}$ | % cristalinidad |
|--------------|------------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| HT           | 1,44             | 7,63                 | 60,1              | 1,53                 | 22,89         | 3,06          | 2,86          | 37,6            |
| Fe/HT II 1%  | 1,58             | 7,63                 | 61,5              | 1,54                 | 22,89         | 3,08          | 2,86          | 36,0            |
| Fe/HT II 3%  | 1,58             | 7,64                 | 61,7              | 1,54                 | 22,92         | 3,08          | 2,87          | 35,8            |
| Fe/HT II 5%  | 1,48             | 7,64                 | 60,5              | 1,53                 | 22,92         | 3,06          | 2,87          | 35,6            |
| Fe/HT II 7%  | 1,48             | 7,64                 | 60,3              | 1,55                 | 22,92         | 3,1           | 2,87          | 28,7            |
| Fe/HT II 10% | 1,58             | 7,64                 | 61,1              | 1,56                 | 22,92         | 3,12          | 2,87          | 23,1            |
| Fe/HT EI 1%  | 1,59             | 7,66                 | 60,3              | 1,53                 | 22,98         | 3,06          | 2,89          | 37,8            |
| Fe/HT EI 3%  | 1,59             | 7,66                 | 60,3              | 1,53                 | 22,98         | 3,06          | 2,89          | 37,6            |
| Fe/HT EI 5%  | 1,58             | 7,68                 | 60,3              | 1,53                 | 23,04         | 3,06          | 2,91          | 36,6            |
| Fe/HT EI 7%  | 1,54             | 7,67                 | 60,5              | 1,53                 | 23,01         | 3,06          | 2,9           | 33,9            |
| Fe/HT EI 10% | 1,54             | 7,68                 | 60,5              | 1,54                 | 23,04         | 3,08          | 2,91          | 32,5            |

El análisis del área superficial de los sólidos, obtenida mediante las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> se muestra en las tablas 21 y 22.

Se ha demostrado que los espacios interlaminares de la hidrotalcita no suelen ser accesibles para las moléculas de nitrógeno, por lo que las áreas medidas no tienen en cuenta dichos espacios [13]. Cabe destacar que tanto el área superficial como la dispersión metálica disminuyen de manera significativa al aumentar el contenido en hierro o níquel. Esto podría reflejar el bloqueo de parte de los macroporos superficiales del material por los cationes metálicos incorporados mediante impregnación, con la consiguiente disminución en el volumen de poros. Es destacable que la disminución del área superficial es mayor cuando la impregnación se realiza mediante la técnica de impregnación mediante exceso de humedad. Paralelamente, también se observa que esta técnica presenta menores valores de dispersión metálica, por lo que la fase activa se encuentra más agrupada en el soporte, generando un mayor bloqueo de los poros y pudiendo esto ser el origen de los valores inferiores en las áreas superficiales para estas técnicas.

**Tabla 21.** Propiedades de las hidrotalcitas impregnadas con níquel.

|                     | Contenido en Ni o Fe (% masa) |           | Área superficial, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | Dispersión metálica, % | Volumen poros, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |
|---------------------|-------------------------------|-----------|--|------------------------|--|
|                     | Teórico                       | Observado |  |                        |  |
| <b>HT</b>           | 0                             | 0         | 179  | -                      | 0,834  |
| <b>Ni/HT II 1%</b>  | 1                             | 1,1       | 174  | 31                     | 0,793  |
| <b>Ni/HT II 3%</b>  | 3                             | 2,9       | 175  | 31                     | 0,753  |
| <b>Ni/HT II 5%</b>  | 5                             | 5,2       | 172  | 31                     | 0,744  |
| <b>Ni/HT II 7%</b>  | 7                             | 6,9       | 168  | 26                     | 0,741  |
| <b>Ni/HT II 10%</b> | 10                            | 9,8       | 144  | 23                     | 0,684  |
| <b>Ni/HT EI 1%</b>  | 1                             | 0,9       | 115  | 22                     | 0,782  |
| <b>Ni/HT EI 3%</b>  | 3                             | 3,2       | 115  | 21                     | 0,752  |
| <b>Ni/HT EI 5%</b>  | 5                             | 4,6       | 122  | 18                     | 0,737  |
| <b>Ni/HT EI 7%</b>  | 7                             | 7,2       | 102  | 17                     | 0,730  |
| <b>Ni/HT EI 10%</b> | 10                            | 9,6       | 89   | 15                     | 0,681  |

Si se comparan las áreas superficiales obtenidas para los materiales con níquel y hierro, puede observarse que las áreas superficiales para estos últimos son sensiblemente inferiores. Esta observación resulta chocante, ya que los sólidos cristalinos suelen proporcionar menores áreas superficiales que los amorfos, y como se observa en las tablas 21 y 22, los materiales con níquel presentan mayores ordenaciones estructurales.

En la figura 27 se muestran a modo de ejemplo el análisis IR de los sólidos impregnados con un 7% de níquel o hierro mediante las técnicas de impregnación a humedad incipiente y en exceso. Puede observarse que en todos los casos se conservan las bandas de vibración correspondientes al grupo OH<sup>-</sup> en forma libre (3650-3590 cm<sup>-1</sup>), y al mismo grupo asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno (3550-3450cm<sup>-1</sup>).

**Tabla 22.** Propiedades de las hidrotalcitas impregnadas con hierro.

|              | Contenido en Ni o Fe (% masa) |           | Área superficial, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | Dispersión metálica, % | Volumen poros, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|------------------------|--|
|              | Teórico                       | Observado |  |                        |  |
| HT           | 0                             | 0         | 179  | -                      | 0,834  |
| Fe/HT II 1%  | 1                             | 1,1       | 105  | 33                     | 0,634  |
| Fe/HT II 3%  | 3                             | 2,8       | 103  | 34                     | 0,598  |
| Fe/HT II 5%  | 5                             | 5,2       | 103  | 21                     | 0,575  |
| Fe/HT II 7%  | 7                             | 6,9       | 107  | 20                     | 0,572  |
| Fe/HT II 10% | 10                            | 9,9       | 100  | 18                     | 0,558  |
| Fe/HT EI 1%  | 1                             | 0,8       | 116  | 22                     | 0,623  |
| Fe/HT EI 3%  | 3                             | 2,9       | 115  | 21                     | 0,586  |
| Fe/HT EI 5%  | 5                             | 5,1       | 115  | 21                     | 0,569  |
| Fe/HT EI 7%  | 7                             | 7,1       | 100  | 22                     | 0,552  |
| Fe/HT EI 10% | 10                            | 9,7       | 95   | 19                     | 0,553  |

La zona de número de onda comprendida entre: 500 y 1000 cm<sup>-1</sup>, característica de los octaedros que forman la lámina, presenta algunas variaciones como la aparición de nuevas bandas de vibración en los sólidos que contienen níquel a 560 y 650 cm<sup>-1</sup>, características de las vibraciones del enlace Ni•••OH. Por otra parte, en los sólidos con hierro se observa la aparición de bandas a 862 y 1136 cm<sup>-1</sup> que representan las interacciones Fe•••OH.

Cabe destacar que la banda a 1380 cm<sup>-1</sup> es más intensa en el caso del sólido impregnado mediante la técnica de humedad en exceso, lo que sugiere una mayor cantidad de impurezas en forma de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

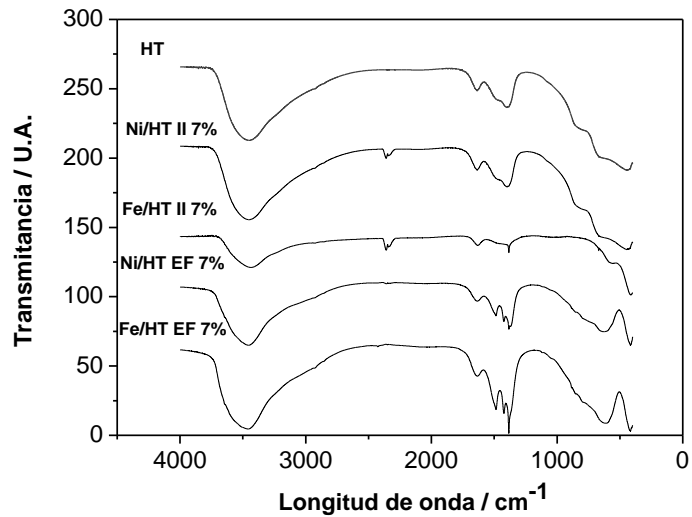
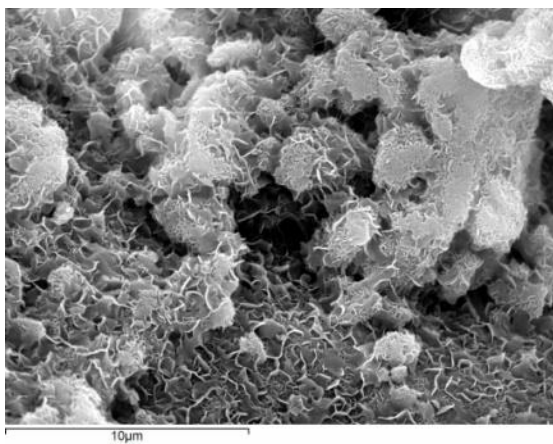
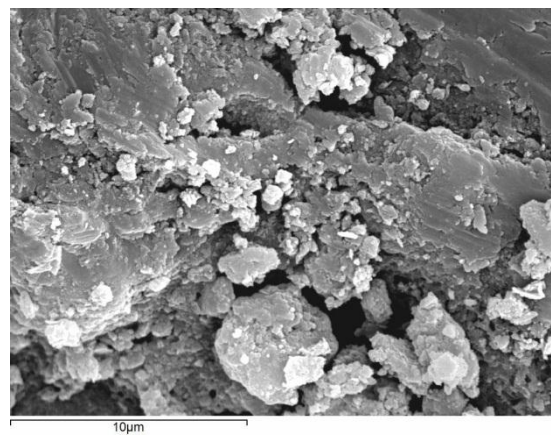


Figura 27. Espectros FTIR de las hidrotalcitas impregnadas.

En la figura 28 se presentan las microfotografías SEM obtenidas para Ni/HT II 7% y Fe/HT II 7%. Para el Ni/HT II 7%, puede observarse que tras la impregnación la estructura laminar se conserva, aunque puede apreciarse la formación de pequeños agregados de unos 2  $\mu\text{m}$ , que pueden deberse a la adición del metal mediante el proceso de impregnación. En el caso de Fe/HT II 7% se detecta la formación de agregados de tamaño heterogéneo (0,5-8  $\mu\text{m}$ ) a la vez que la estructura laminar aparece menos definida.



a)

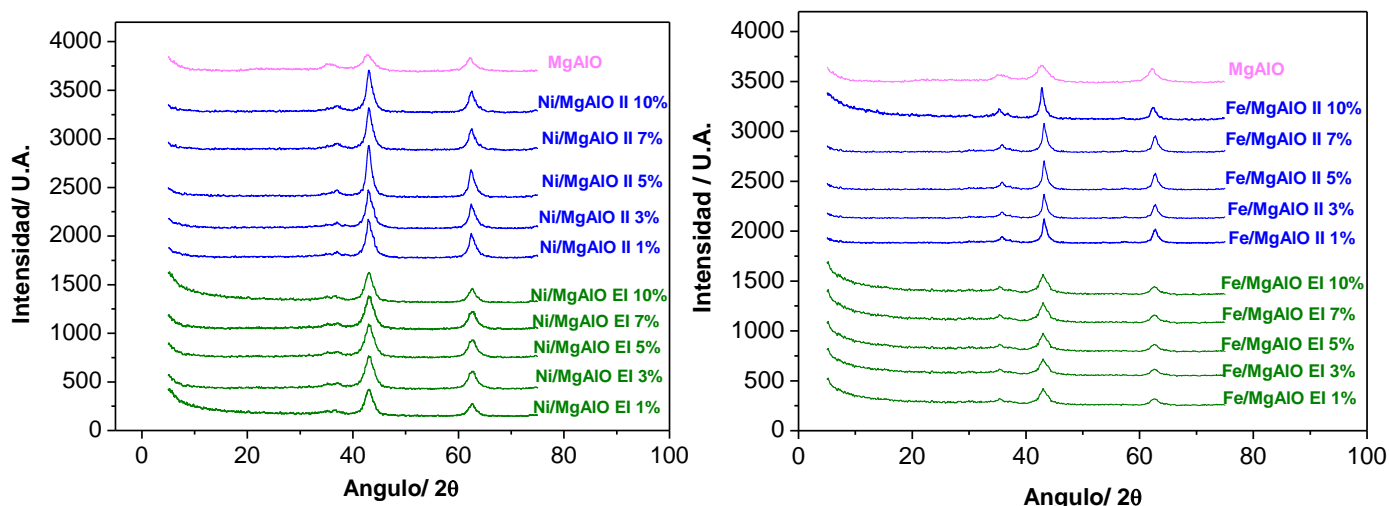


b)

Figura 28. Microfotografías SEM de las hidrotalcitas impregnadas a) Ni/HT II 7% y b) Fe/HT II 7% .

#### 4.2.2 Calcinación de los materiales.

Los materiales tipo hidrotalcita son importantes precursores de diferentes mezclas de óxidos de gran interés en catálisis debido a sus propiedades como sólidos básicos y a la buena dispersión catiónica del material final. Por ello es interesante llevar a cabo el estudio de las propiedades y características de estos materiales.



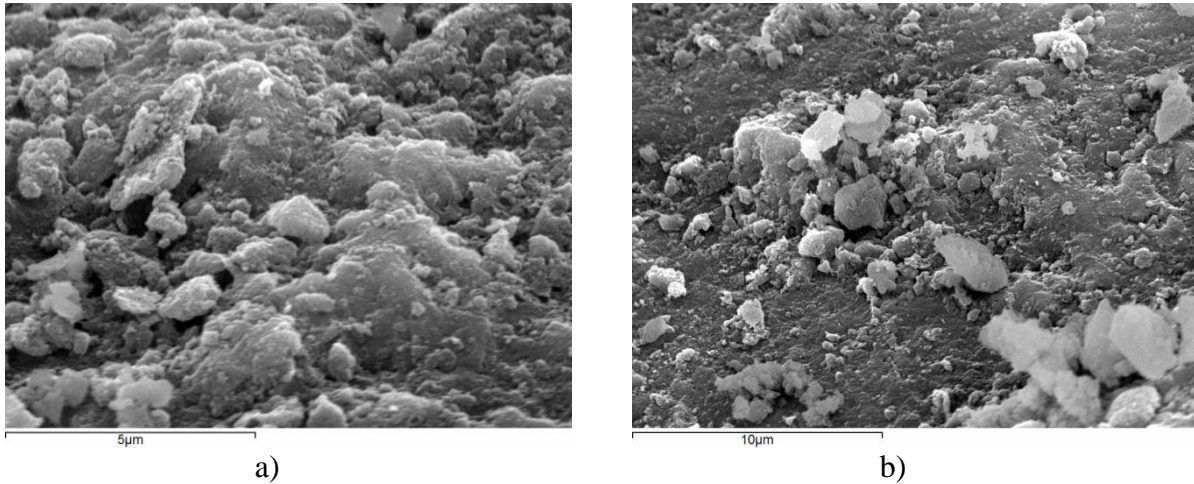
**Figura 29.** Espectros de difracción de Rayos X de las hidrotalcitas impregnadas tras su calcinación.

Los difractogramas obtenidos por DRX de los catalizadores calcinados se presentan en la figura 29. Si se compara la estructura de la hidrotalcita calcinada (MgAlO) con la del material sin calcinar, se constata que se ha producido un colapso de la estructura laminar del sólido y se observa la formación de los picos característicos del óxido de magnesio MgO y  $Al_2O_3$ , formando una serie de óxidos mixtos de magnesio y aluminio, para valores de  $2\theta$  iguales a 43 y 62.

En los catalizadores con níquel o hierro los picos formados son idénticos a los obtenidos para la hidrotalcita pura. Esto se debe a que en el caso del níquel, el pico del óxido de níquel Ni se solapa con los correspondientes a MgO y  $Al_2O_3$  y por ello no se observa la formación de nuevas reflexiones [14]. En el caso de los catalizadores con hierro se da el mismo fenómeno, formándose en este caso óxidos de hierro en forma de FeO y MgFeO [15]. Este solapamiento de los picos puede estar en el origen del incremento de intensidad en los mismos observado tras la calcinación de los sólidos impregnados.

Las microfotografías de barrido de los catalizadores Ni/MgAlO II 7% y Fe/MgAlO II 7% se muestran en la figura 30, donde se observa que tras el tratamiento

la estructura laminar desaparece para dar lugar a un material con apariencia rugosa y con numerosas hendiduras. La eliminación de los aniones carbonato e hidroxilo durante la descomposición de los sólidos supone la formación de canales, responsables del aumento del área superficial.



**Figura 30.** Microfotografías SEM de a) Ni/MgAlO II 7% y b) Fe/MgAlO II 7%

El proceso de calcinación conlleva la eliminación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se traduce en la formación de pequeños cráteres y la pérdida de los aniones carbonato e hidroxilo dan lugar a la aparición de canales, que se refleja en un aumento en el área superficial tal y como se muestra en las tablas 23 y 24. Tras el tratamiento térmico, el área superficial y la porosidad de los catalizadores aumenta notablemente, sin embargo no se aprecia una variación notable en la dispersión metálica, que conserva valores similares a los del material fresco. La evolución en el volumen de poros de los sólidos concuerda con lo observado en la figura 30 y con el incremento del área superficial.

A pesar del proceso de calcinación, el área superficial de los materiales impregnados con hierro sigue siendo inferior a los que incorporan níquel en su estructura, al igual que tampoco se ve alterada la relación entre los sólidos impregnados mediante humedad incipiente y en exceso.

**Tabla 23.** Propiedades estructurales de los catalizadores Ni/MgAlO.

| Área superficial, | Dispersión | Volumen |
|-------------------|------------|---------|
|-------------------|------------|---------|

|                 | $m^2 g^{-1}$ | metálica, % | poros, $cm^3 g^{-1}$ |
|-----------------|--------------|-------------|----------------------|
| HT              | 198          | -           | 0,884                |
| Ni/MgAlO II 1%  | 186          | 33          | 0,821                |
| Ni/MgAlO II 3%  | 184          | 32          | 0,776                |
| Ni/MgAlO II 5%  | 182          | 32          | 0,768                |
| Ni/MgAlO II 7%  | 179          | 25          | 0,759                |
| Ni/MgAlO II 10% | 170          | 22          | 0,734                |
| Ni/MgAlO EI 1%  | 132          | 23          | 0,793                |
| Ni/MgAlO EI 3%  | 130          | 20          | 0,772                |
| Ni/MgAlO EI 5%  | 127          | 17          | 0,753                |
| Ni/MgAlO EI 7%  | 118          | 17          | 0,749                |
| Ni/MgAlO EI 10% | 109          | 16          | 0,634                |

Tabla 24. Propiedades estructurales de los catalizadores Fe/MgAlO.

|                  | Área superficial, $m^2 g^{-1}$ | Dispersión metálica, % | Volumen poros, $cm^3 g^{-1}$ |
|------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|
| HT               | 198                            | -                      | 0,884                        |
| Fe/MgAlO II 1%   | 134                            | 33                     | 0,701                        |
| Fe /MgAlO II 3%  | 132                            | 26                     | 0,693                        |
| Fe /MgAlO II 5%  | 125                            | 24                     | 0,672                        |
| Fe /MgAlO II 7%  | 121                            | 20                     | 0,668                        |
| Fe /MgAlO II 10% | 121                            | 20                     | 0,649                        |
| Fe /MgAlO EI 1%  | 129                            | 21                     | 0,697                        |
| Fe /MgAlO EI 3%  | 126                            | 21                     | 0,674                        |
| Fe /MgAlO EI 5%  | 116                            | 19                     | 0,663                        |
| Fe /MgAlO EI 7%  | 110                            | 21                     | 0,621                        |
| Fe /MgAlO EI 10% | 103                            | 20                     | 0,619                        |

### 4.3 Síntesis de catalizadores mediante coprecipitación.

Una de las propiedades más interesantes de las hidrotalcitas es su capacidad para incorporar cationes diferentes del magnesio o el aluminio en sus láminas, sin perder sus propiedades estructurales. La sustitución será tanto mejor cuanto más similares sean los radios de los cationes sustituidos y sustituyentes. En este trabajo se han incorporado níquel y hierro en diferentes proporciones en sustitución de los iones magnesio y aluminio respectivamente mediante la técnica de coprecipitación.

La nomenclatura que se ha empleado para designar a los catalizadores sintetizados mediante esta técnica es análoga a la empleada para los catalizadores sintetizados mediante impregnación. Por ejemplo, una hidrotalcita sin calcinar con un 7% de níquel introducido por coprecipitación se denominaría Ni/HT C 7%, mientras que el mismo sólido calcinado pasaría a ser Ni/MgAlO C 7%.

La figura 31 muestra los difractogramas obtenidos para los materiales tipo hidrotalcita con níquel y magnesio. Tal y como ocurría para los sólidos impregnados, no se observa la formación de nuevos picos, a la vez que se aprecian los planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113), característicos de la hidrotalcita, lo que indica que en este caso y a pesar de la introducción de los nuevos cationes en las láminas de la arcilla, la estructura de esta no se ve alterada.

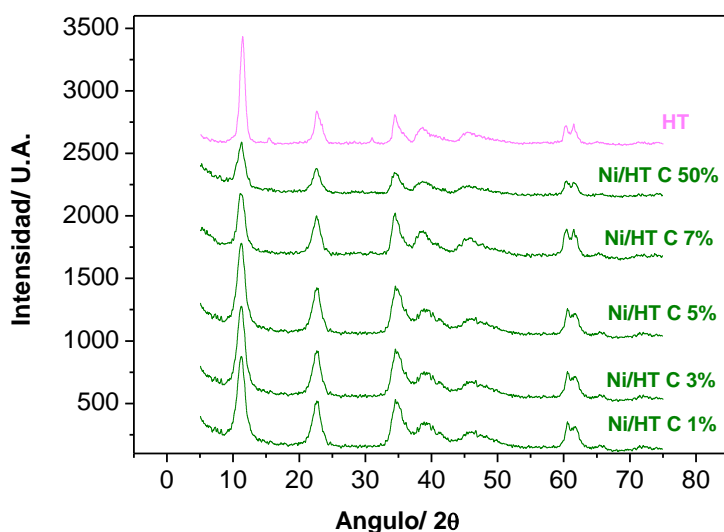


Figura 31. Espectros de difracción de rayos X de las hidrotalcitas obtenidas por coprecipitación.

Asimismo, al igual que ocurría con los materiales sintetizados por impregnación, se observa que cuanto mayor es la cantidad de níquel o hierro introducidos menos definidos e intensos son los picos, sólo que en este caso las distorsiones inducidas por la introducción de los cationes son más intensas, implicando una disminución de la ordenación de la estructuras laminares y una reducción del espacio entre estas.

En la tabla 25 puede observarse que efectivamente al aumentar el contenido en níquel o hierro la cristalinidad del material disminuye debido al desorden que provoca en el interior de las láminas la introducción de cationes con tamaños superiores a los de los iones sustituidos.

Del mismo modo, se observa la evolución de los parámetros cristalográficos con el contenido en níquel o hierro de las hidrotalcitas. Al aumentar su contenido en estos metales, el parámetro  $a$  correspondiente a la distancia entre cationes de una misma lámina aumenta debido a que tanto los cationes de níquel como los de hierro tienen

mayor tamaño que los de magnesio y aluminio [4]. Por otra parte, las diferencias observadas en los parámetros  $c$  y  $e$  pueden ser atribuidas a las atracciones coulombicas entre las láminas cargadas positivamente y los aniones interlaminares. Según aumenta la electronegatividad de los cationes, las interacciones electrostáticas son más fuertes y provocan una disminución del espacio interlaminar. La electronegatividad de los cationes se incrementa según el siguiente orden  $Mg < Al < Fe < Ni < Cu$  [16].

En la tabla 26 se observa que el área superficial disminuye según aumentan las cantidades de níquel y hierro debido probablemente a la disminución de la porosidad de la muestra, sin embargo la dispersión metálica no se ve prácticamente afectada salvo en el caso de la introducción de un 50% en peso de estos metales en la hidrotalcita. Esto es debido a que al realizarse la incorporación de estos metales en las láminas de la arcilla la distribución de estos es más homogénea y no existe la tendencia a formar agregados metálicos como ocurre con las técnicas de impregnación.

Es destacable que las áreas superficiales para los materiales frescos son inferiores a las obtenidas para los catalizadores obtenidos mediante impregnación, probablemente debido al mayor desorden estructural que se produce mediante la incorporación de cationes distintos del magnesio y aluminio mediante la técnica de coprecipitación.

**Tabla 25.** Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas coprecipitadas.

|                    | $2\theta_{(003)}$ | $d_{(003)}, \text{Å}$ | $2\theta_{(110)}$ | $d_{(110)}, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $a, \text{Å}$ | $e, \text{Å}$ | %cristalinidad |
|--------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| <b>HT</b>          | 11,44             | 7,62                  | 60,12             | 1,23                  | 22,89         | 2,46          | 2,85          | 37,6           |
| <b>Ni/HT C 1%</b>  | 11,19             | 7,64                  | 60,36             | 1,24                  | 22,92         | 2,46          | 2,86          | 32,1           |
| <b>Ni/HT C 3%</b>  | 11,37             | 7,68                  | 60,29             | 1,26                  | 23,04         | 2,48          | 2,87          | 32,1           |
| <b>Ni/HT C 5%</b>  | 11,19             | 7,71                  | 60,36             | 1,27                  | 23,13         | 2,52          | 2,91          | 31,0           |
| <b>Ni/HT C 7%</b>  | 11,19             | 7,72                  | 60,53             | 1,29                  | 23,16         | 2,54          | 2,94          | 30,6           |
| <b>Ni/HT C 50%</b> | 11,19             | 7,91                  | 60,53             | 1,36                  | 23,73         | 2,68          | 3,14          | 32,1           |
| <b>Fe/HT C 1%</b>  | 11,19             | 7,64                  | 60,2              | 1,23                  | 22,86         | 2,48          | 2,87          | 38,3           |
| <b>Fe/HT C 3%</b>  | 11,19             | 7,65                  | 60,26             | 1,24                  | 22,92         | 2,52          | 2,88          | 36,3           |
| <b>Fe/HT C 5%</b>  | 11,53             | 7,68                  | 59,42             | 1,26                  | 22,95         | 2,54          | 2,91          | 35,3           |
| <b>Fe/HT C 7%</b>  | 11,19             | 7,88                  | 59,9              | 1,27                  | 23,04         | 2,58          | 3,11          | 34,1           |
| <b>Fe/HT C 50%</b> | 11,03             | 7,88                  | 60,02             | 1,34                  | 23,64         | 2,72          | 3,11          | 32,8           |

Tabla 26. Propiedades estructurales de las hidrotalcitas coprecipitadas.

|             | Contenido en Ni o Fe (% atómico) |           | Área superficial, $m^2 g^{-1}$ | Dispersión metálica, % | Volumen poros, $cm^3 g^{-1}$ |
|-------------|----------------------------------|-----------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|
|             | Teórico                          | Observado |                                |                        |                              |
| HT          | 0                                | 0         | 179                            | -                      | 0,834                        |
| Ni/HT C 1%  | 1                                | 1,1       | 159                            | 23                     | 0,735                        |
| Ni/HT C 3%  | 3                                | 3         | 115                            | 22                     | 0,716                        |
| Ni/HT C 5%  | 5                                | 4,9       | 116                            | 21                     | 0,694                        |
| Ni/HT C 7%  | 7                                | 6,9       | 112                            | 22                     | 0,631                        |
| Ni/HT C 50% | 50                               | 49        | 92                             | 9                      | 0,431                        |
| Fe/HT C 1%  | 1                                | 1,1       | 148                            | 21                     | 0,694                        |
| Fe/HT C 3%  | 3                                | 2,8       | 119                            | 20                     | 0,672                        |
| Fe/HT C 5%  | 5                                | 5,1       | 110                            | 20                     | 0,654                        |
| Fe/HT C 7%  | 7                                | 7,2       | 100                            | 20                     | 0,641                        |
| Fe/HT C 50% | 50                               | 49,1      | 77                             | 9                      | 0,332                        |

Los espectros de infrarrojos obtenidos para los sólidos sintetizados se muestran en la figura 32. Puede observarse que los espectros obtenidos son muy similares a los mostrados en la figura 27 para los materiales sintetizados mediante impregnación, por lo que las conclusiones que pueden extraerse de su análisis son análogas. La única diferencia observable es la presencia de una banda muy aguda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a aniones nitrato, lo que sugiere una mayor incorporación de impurezas a la estructura de la hidrotalcita mediante esta técnica, lo que coincide con los menores valores de cristalinidad observados para estos sólidos.

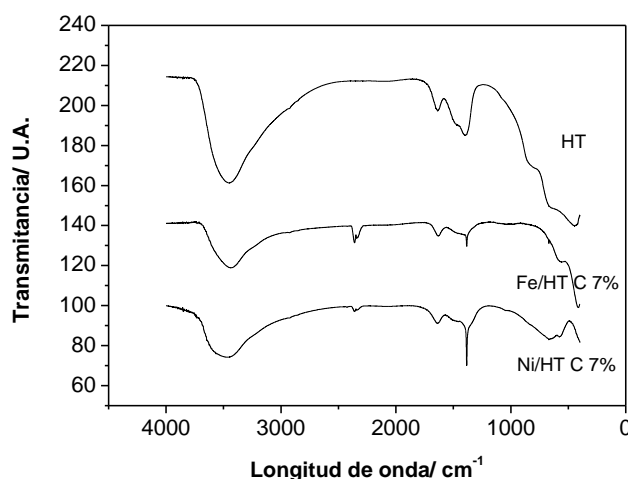
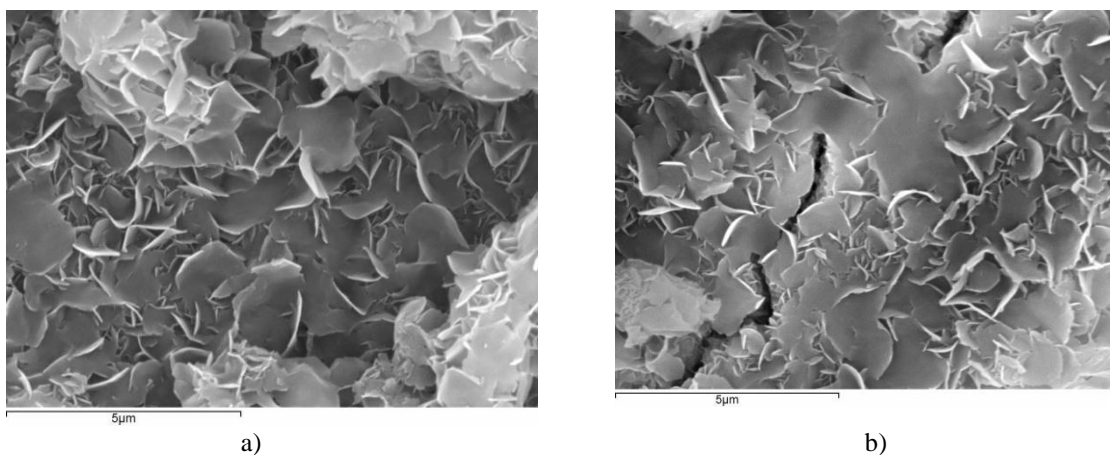


Figura 32. Espectros FTIR de las hidrotalcitas coprecipitadas Fe/HT C 7% y Ni/HT C 7%.

Asimismo también se observa que en el caso del Ni/HT C 7% las bandas a  $650\text{ y }566\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces  $Ni\bullet\bullet\bullet OH$  son más visibles que para los

catalizadores impregnados, mostrando que la preferencia de formación de este tipo de enlaces cuando el catalizador es sintetizado mediante coprecipitación. Este fenómeno se observa también en el caso de las bandas a  $862$  y  $484\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace  $\text{Fe}\cdots\text{OH}$ .

En la figura 33 se observa una vez más la clara estructura laminar de los sólidos Ni/HT C 7% y Fe/HT C 7%.



**Figura 33.** Microfotografías de las hidrotalcitas a) Ni/HT C 7% y b) Fe/HT C 7%.

Tras la síntesis y al igual que se hizo con las hidrotalcitas sintetizadas mediante las técnicas de impregnación, se somete al material a calcinación durante 5h a  $550^{\circ}\text{C}$ . Tras este proceso se han llevado a cabo los análisis de difracción de rayos X que se muestran en la figura 34. No se observan diferencias entre los DRX de los materiales sintetizados mediante coprecipitación calcinados y los obtenidos por técnicas de impregnación.

En la tabla 27 se observa que tras el proceso de calcinación, al igual que ocurría con los catalizadores sintetizados mediante coprecipitación, el área superficial aumenta, aunque en menor medida que para los catalizadores impregnados, hecho que se refleja igualmente en un menor volumen de poro. Sin embargo en este caso la dispersión no se ve tan afectada como en el resto de catalizadores, probablemente debido a que al estar incluidos los cationes metálicos en las láminas de la hidrotalcita, las transformaciones durante la calcinación se efectúan de manera más homogénea que en el resto de casos.

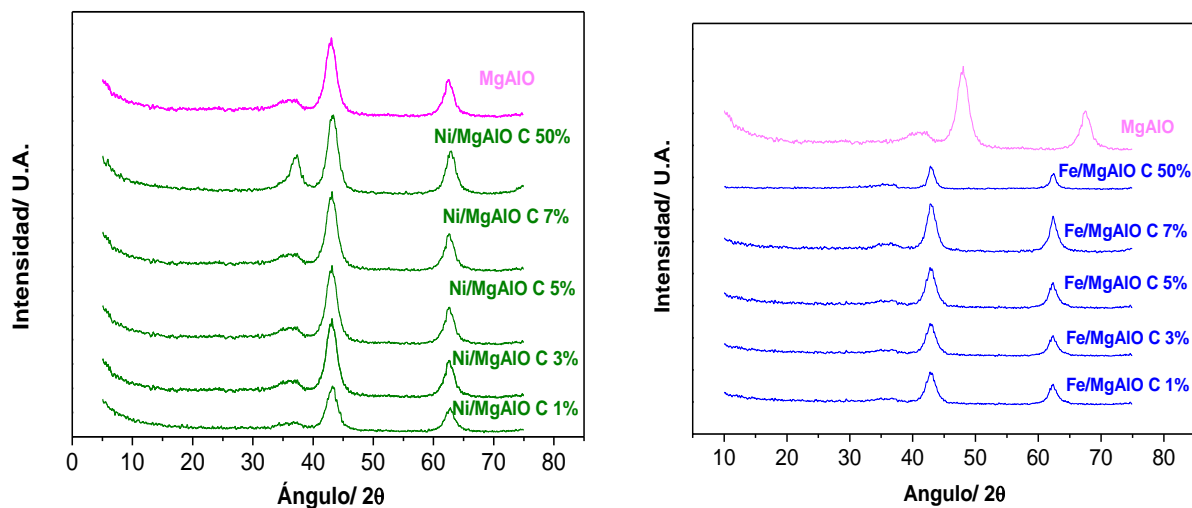
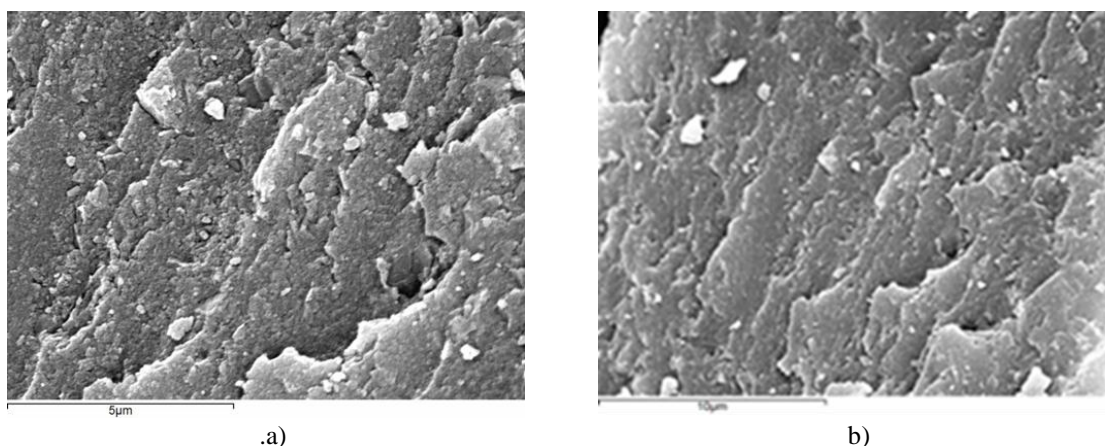


Figura 34. Espectros de difracción de rayos X de las hidrotalcitas obtenidas por coprecipitación tras el proceso de calcinación.

Tabla 27. Características estructurales de las hidrotalcitas coprecipitadas calcinadas.

|                | Área superficial, $m^2 g^{-1}$ | Dispersión metálica, % | Volumen poros, $cm^3 g^{-1}$ |
|----------------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|
| HT             | 198                            | -                      | 0,834                        |
| Ni/MgAlO C 1%  | 163                            | 20                     | 0,766                        |
| Ni/MgAlO C 3%  | 165                            | 19                     | 0,758                        |
| Ni/MgAlO C 5%  | 156                            | 18                     | 0,743                        |
| Ni/MgAlO C 7%  | 132                            | 18                     | 0,740                        |
| Ni/MgAlO C 50% | 92                             | 7                      | 0,606                        |
| Fe/MgAlO C 1%  | 182                            | 21                     | 0,759                        |
| Fe/MgAlO C 3%  | 152                            | 19                     | 0,751                        |
| Fe/MgAlO C 5%  | 151                            | 19                     | 0,745                        |
| Fe/MgAlO C 7%  | 129                            | 19                     | 0,741                        |
| Fe/MgAlO C 50% | 77                             | 5                      | 0,623                        |

En la figura 35 se observa que tras la calcinación desaparece la estructura laminar y se forman grandes surcos en la superficie del catalizador. Se aprecia igualmente una cierta consistencia rugosa, aunque en mucha menor medida que en el caso de los catalizadores impregnados



**Figura 35.** Microfotografías de las hidrotalcitas a) Ni/MgAlO C 7% y b) Fe/MgAlO C 7%.

Una vez sintetizados y caracterizados los catalizadores, el siguiente paso será el empleo de los mismos en una reacción con un colorante, en este caso el BY11, con el fin de determinar su efectividad.

#### 4.4 Bibliografía

1. Yamaguchi, K., Ebitani, K., Kaneda, K., *Hydrotalcite-Catalyzed Epoxidation of Olefins Using Hydrogen Peroxide and Amide Compounds*. The Journal of Organic Chemistry, 1999. **64**(8): p. 2966-2968.
2. Ocaña, Á., *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados aplicación en catálisis básica*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2005, Universidad Complutense: Madrid.
3. Silverio, F., et al., *Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic layered compounds*. Applied Surface Science, 2007. **253**(13): p. 5756-5761.
4. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
5. Rives, V., *Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **75**(1-3): p. 19-25.
6. Reichle, W.T., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.
7. del Arco, M., et al., *A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg, Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1993. **49**(11): p. 1575-1582.

8. Di Cosimo, J.I., Díez, V.K., Apesteguía, C.R., *Synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones over thermally activated Mg–Al hydrotalcites*. Applied Clay Science, 1998. **13**(5–6): p. 433-449.
9. Kanazaki, E., *Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered Double Hydroxide on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure BY Means of In Situ High Temperature Powder X-Ray Diffraction*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(5): p. 773-778.
10. Kloprogge, J.T., Hickey, J. , Frost, R.L., *Heating stage Raman and infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite*. Applied Clay Science, 2001. **18**(1–2): p. 37-49.
11. Rouquerol, J., Bordère, S., Rouquerol, F., *Controlled rate evolved gas analysis: recent experimental set-up and typical results*. Thermochemica Acta, 1992. **203**(0): p. 193-202.
12. Shiraga, M., et al., *Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite*. Applied Clay Science, 2006. **33**(3–4): p. 247-259.
13. Otero, R., et al., *Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions*. Applied Clay Science, 2012. **65–66**(0): p. 72-79.
14. Cesteros, Y., et al., *Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene on nickel-based catalysts prepared from several Ni/Mg/Al hydrotalcite-like precursors*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **32**(1–2): p. 25-35.
15. Shen, J., et al., *Preparation and characterization of Fe/MgO catalysts obtained from hydrotalcite-like compounds*. Catalysis Today, 1996. **30**(1–3): p. 77-82.
16. Sanchez-Cantu, M., et al., *Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO<sub>x</sub> reduction*. Catalysis Today, 2010. **150**(3–4): p. 332-339.



# 5.ELECCIÓN DEL CATALIZADOR

## **5. Elección del catalizador tipo hidrotalcita.**

El primer objetivo de este trabajo es seleccionar de entre los sintetizados, el catalizador más adecuado para la oxidación húmeda de colorantes de diversas clases. Para ello se llevaron a cabo reacciones a 150°C, 50 bar con los diferentes catalizadores sintetizados empleando 200 ppm de BY11 como colorante.

### **5.1 Comparativa de los diferentes catalizadores tipo hidrotalcita.**

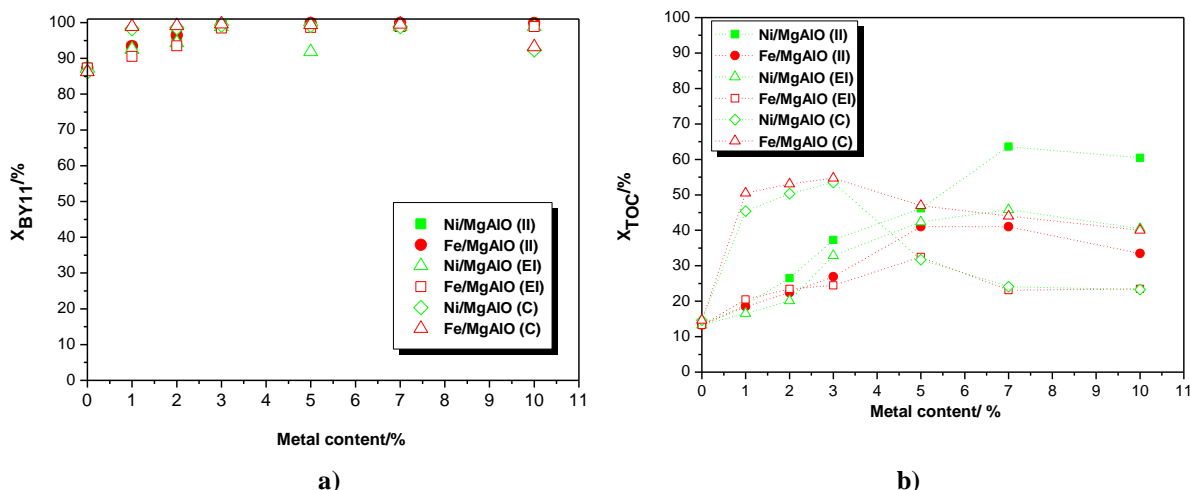
En la figura 36 se observa la evolución en la conversión del colorante y el TOC en la muestra final de reacción (2 h) con el tipo de catalizador y su contenido metálico. El experimento correspondiente al 0% de contenido metálico indica que la reacción se llevó a cabo sin catalizador (WAO). Las conversiones obtenidas para los experimentos no catalíticos y en presencia únicamente del soporte calcinado MgAlO, obtuvieron resultados muy similares, como se mostrará en secciones posteriores. En el caso de la eliminación del BY11 se obtienen conversiones excelentes en todos los casos, con valores que oscilan entre un 87% para el experimento no catalítico y un 99%, prácticamente una degradación total, para los catalizadores impregnados, cuando el contenido metálico es superior o igual al 7%. Es destacable que los catalizadores coprecipitados dan lugar a conversiones ligeramente inferiores, con valores finales del 92 y del 93 % para los catalizadores con níquel y hierro respectivamente.

Por otra parte, se muestran los resultados obtenidos para la eliminación del TOC para cada uno de los catalizadores. La reacción no catalítica tan solo da lugar a conversiones del 13%. En cuanto a las reacciones catalíticas se observan dos comportamientos muy diferentes en función del método de preparación. Las reacciones llevadas a cabo con catalizadores impregnados muestran un máximo en la conversión para una carga metálica del 7%, mientras que en el caso de los materiales coprecipitados este máximo se produce para contenidos en metal del 3%. Esto puede deberse a que en el caso de los materiales impregnados, la disminución más drástica del área superficial y la porosidad de los sólidos tiene lugar cuando el contenido metálico es superior al 7%, mientras que en el caso de los sólidos coprecipitados la dispersión metálica disminuye notablemente a partir de contenidos metálicos superiores al 5%, tal y como se vio en las

## Elección del catalizador tipo hidrotalcita

secciones 4.2 y 4.1 de este trabajo. Con estos experimentos se demuestra el interés de incorporar níquel o hierro a la estructura de la hidrotalcita, siempre teniendo en cuenta que debe alcanzarse un compromiso entre la actividad catalítica del metal y las modificaciones estructurales (disminución de porosidad, área superficial, cristalinidad...) que suponen la inclusión de los mismos.

Según lo observado y de manera general puede establecerse el siguiente orden en lo que se refiere a actividad catalítica para la degradación del TOC en la reacción con BY11: Ni/MgAlO II > Ni/MgAlO C > Fe/MgAlO C > Ni/MgAlO EI > Fe/MgAlO II > Fe/MgAlO EI. Se establece por tanto que los catalizadores en presencia de níquel son más efectivos que los que contienen hierro y que el método más adecuado para la introducción del metal es el de impregnación a humedad incipiente.

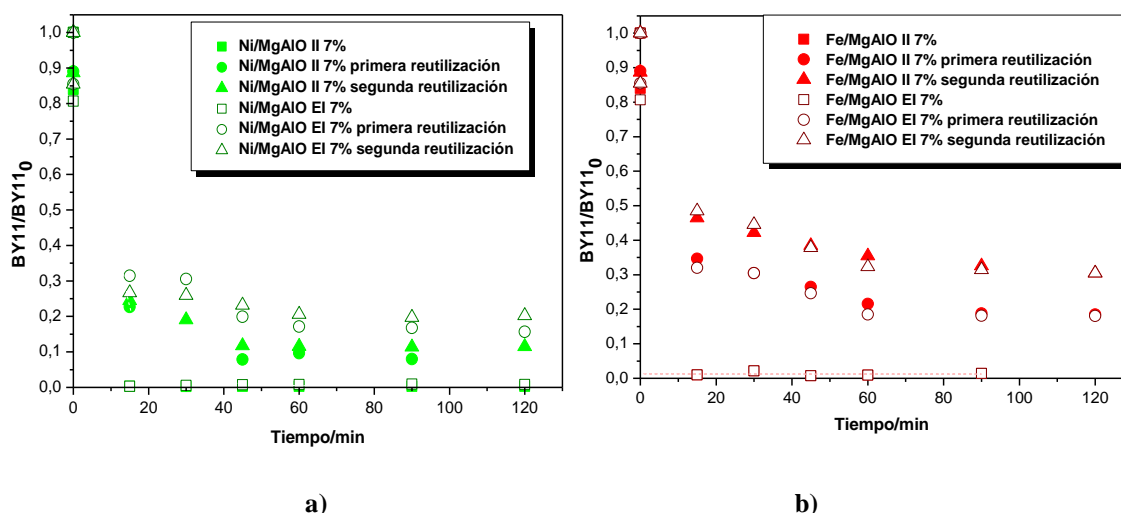


**Figura 36.** Conversión del colorante a) BY11 y del b) TOC en función del contenido metálico y del catalizador.

De los empleados, el catalizador que mejor comportamiento muestra para la eliminación del TOC en la disolución es el Ni/MgAlO II 7% con una conversión del 64%. Esto puede explicarse ya que tal y como se vio en la sección 4.1, la técnica de impregnación a humedad incipiente con níquel parece ser la que menos modificaciones provoca en la estructura original de la hidrotalcita. Por lo tanto, y ateniéndonos únicamente a estos criterios, el catalizador más adecuado para el tratamiento del colorante BY11 por oxidación húmeda en las condiciones ensayadas, sería el Ni/MgAlO II 7%.

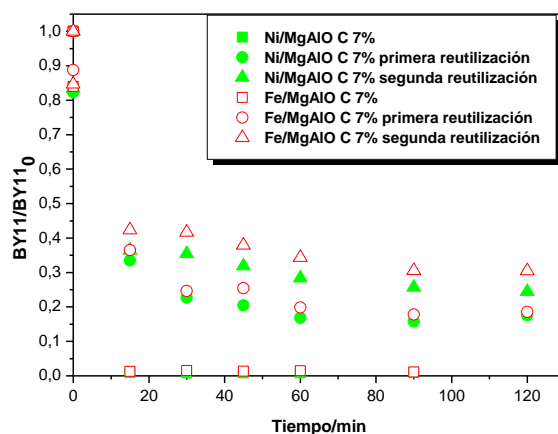
Como ya se comentó anteriormente, otro de los factores de mayor importancia a la hora de escoger un catalizador es su estabilidad frente a una reacción. Con el fin de

observar su resistencia a la desactivación, se llevaron a cabo reacciones reutilizando los catalizadores separados tras cada uno de los ensayos. Para ello, al finalizar la reacción el catalizador es separado mediante filtración y posteriormente es lavado con abundante agua desionizada, para después ser secado en la estufa a 100°C durante 12 h. Una vez seco, el mismo catalizador vuelve a introducirse en la vasija del reactor para llevar a cabo una nueva reacción. Para compensar las pérdidas de sólido que se producen durante catalizador vuelve a introducirse en la vasija del reactor para llevar a cabo una nueva reacción. Para compensar las pérdidas de sólido que se producen durante su recuperación, cada reacción se llevó a cabo por duplicado, con el fin de utilizar la misma cantidad de catalizador en cada reacción y tener suficiente sólido para posteriores análisis.



**Figura 37.** Eliminación del colorante BY11 en función del tiempo y del catalizador de a) níquel y b) hierro.

Las figuras 37 a y b muestran los resultados obtenidos para la degradación del colorante BY11 tras dos reciclos del catalizador sucesivos. Puede observarse como la reutilización del catalizador proporciona mejores resultados en el caso del sólido Ni/MgAlO II, ya que en el primer reciclo se observa una diferencia del 8% con respecto al catalizador fresco y del 12% al final del segundo reciclo. En el caso del catalizador obtenido mediante impregnación por humedad en exceso, la diferencia de conversión del catalizador reutilizado por primera vez con respecto al material fresco es del 16% y tras el segundo reciclo, este valor aumenta hasta el 21%. En cuanto al catalizador sintetizado por coprecipitación (figura 38), la diferencia en la conversión del colorante entre el catalizador fresco y el reutilizado es del 15% para la primera reutilización y del 20% para la segunda.



**Figura 38.** Eliminación del colorante BY11 en función del tiempo y del catalizador sintetizado por coprecipitación.

En lo que concierne a los catalizadores sintetizados con hierro, se observa que resisten peor la reutilización que los catalizadores con níquel, obteniéndose una diferencia de conversión entre el catalizador fresco y el reutilizado por primera vez del 18%, en el mejor de los casos (Fe/MgAlO II).

En las figuras 39 y 40 se observa el efecto de la reutilización de los diferentes catalizadores en la degradación del TOC. Se observa que en este caso las diferencias en las conversiones de TOC obtenidas con el catalizador fresco y con el reutilizado es menor que en el caso del BY11, es decir que la reutilización del catalizador afecta fundamentalmente a la degradación del colorante y no tanto a los compuestos intermedios que puedan formarse durante la reacción. En este caso el catalizador menos resistente a la reutilización parece ser el sintetizado mediante coprecipitación con diferencias entre los catalizadores reutilizados y el fresco superiores al 18%. Por otra parte, los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador Ni/MgAlO EI, que presentó una diferencia de tan solo el 6% entre el catalizador fresco y el utilizado por segunda vez, aunque en el caso del Ni/MgAlO II la diferencia fue muy similar, tan solo del 10%.

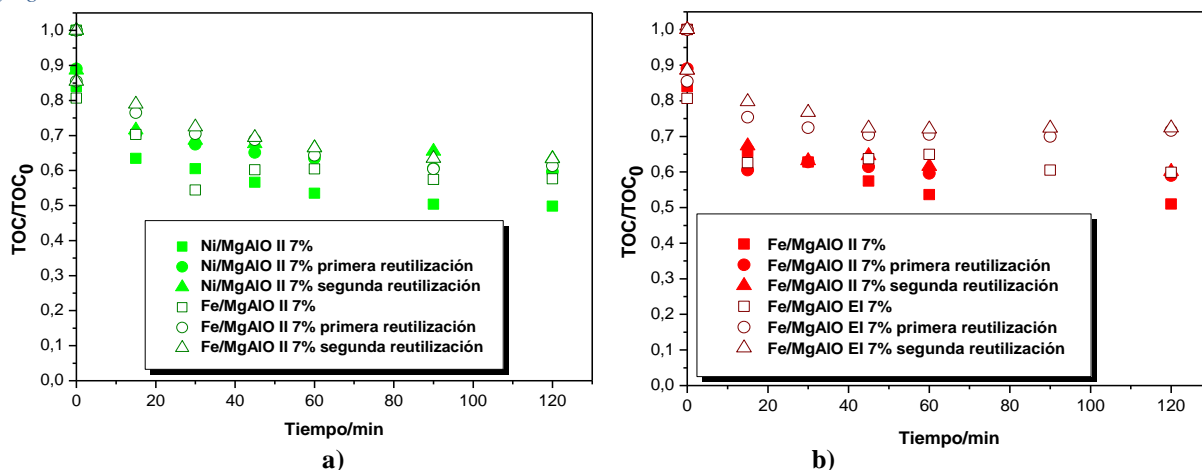


Figura 39. Eliminación del TOC en función del tiempo y del catalizador impregnado con níquel y hierro.

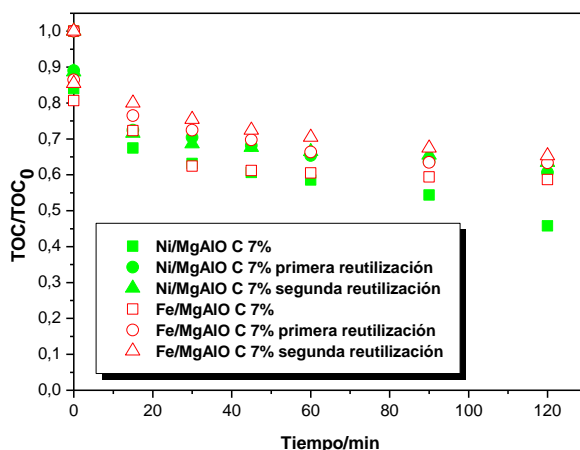


Figura 40. Eliminación del TOC en función del tiempo y del catalizador tras su reutilización.

## 5.2 Análisis de los sólidos tras las reacciones.

Después de cada reacción los catalizadores fueron analizados con el fin de establecer las causas de su desactivación. En las tablas 28 y 29, se muestra la evolución del área superficial, la dispersión metálica, la masa de níquel o hierro lixiviado con respecto al presente en el catalizador fresco y el porcentaje de carbono en peso depositado sobre el catalizador tras cada reacción. Según si se trata de la primera reutilización o la segunda, los nombres de los catalizadores se anotan con las siglas 1R y 2R respectivamente.

Tabla 28. Análisis de los catalizadores sintetizados con níquel tras las reacciones.

|                | Área superficial,<br>$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | Dispersión<br>metálica, % | Ni lixiviado,<br>% | C depositado,<br>% |
|----------------|---|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Ni/MgAlO II    | 179   | 25                        | 0,6                | 0,6                |
| Ni/MgAlO II 1R | 163   | 24                        | 0,8                | 1                  |
| Ni/MgAlO II 2R | 156   | 25                        | 0,8                | 1,2                |
| Ni/MgAlO EI    | 118   | 17                        | 1,2                | 0,7                |
| Ni/MgAlO EI 1R | 103   | 17                        | 1,4                | 0,9                |
| Ni/MgAlO EI 2R | 96  | 17                        | 1,5                | 1,3                |
| Ni/MgAlO C     | 132   | 18                        | 1                  | 0,6                |
| Ni/MgAlO C 1R  | 111   | 19                        | 1,1                | 0,9                |
| Ni/MgAlO C 2R  | 102   | 18                        | 1,1                | 1,1                |

Tal y como se observa en la tabla 28, tras la reacción, el área superficial disminuye, aunque tan sólo ligeramente, por lo que probablemente este no sea el origen de la pérdida de actividad en el catalizador. La dispersión metálica del níquel no presenta grandes alteraciones tras ninguna de las reacciones. Sin embargo si se aprecia que, tras su utilización, parte del níquel presente en el sólido es transferido al líquido en forma de lixiviado. Puede apreciarse que la lixiviación del metal se produce esencialmente tras la primera reacción, es decir, la llevada a cabo con el catalizador fresco, ya que en los sucesivos reciclos del sólido esta cantidad es despreciable. Aun así, la cantidad de metal lixiviado no es demasiado importante, lo que muestra que el catalizador es estable en las condiciones de operación ensayadas. Daza y colaboradores ya demostraron la estabilidad de estos catalizadores sintetizados mediante la técnica de coprecipitación [1, 2]. En este caso, los catalizadores sintetizados mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente son los que menos lixiviados generan.

Tabla 29. Análisis de los catalizadores sintetizados con hierro tras las reacciones

|                | Área superficial,<br>$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | Dispersión<br>metálica, % | Ni lixiviado,<br>% | C depositado,<br>% |
|----------------|---|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Fe/MgAlO II    | 121   | 20                        | 1,1                | 0,6                |
| Fe/MgAlO II 1R | 114   | 20                        | 1,3                | 0,7                |
| Fe/MgAlO II 2R | 108   | 19                        | 1,4                | 1,2                |
| Fe/MgAlO EI    | 110   | 21                        | 1,6                | 0,6                |
| Fe/MgAlO EI 1R | 95  | 22                        | 1,7                | 0,8                |
| Fe/MgAlO EI 2R | 89  | 22                        | 1,7                | 1,1                |
| Fe/MgAlO C     | 129   | 19                        | 1,4                | 0,7                |
| Fe/MgAlO C 1R  | 115   | 20                        | 1,5                | 0,9                |
| Fe/MgAlO C 2R  | 109   | 19                        | 1,6                | 1,3                |

Por otra parte, es destacable la formación de un depósito carbonoso importante, que aumenta progresivamente según se emplea el sólido en las consecutivas reacciones, La formación de estos compuestos puede deberse a la formación de compuestos poliméricos en superficie que dificultan el acceso de los compuestos en disolución a los sitios activos del catalizador [3, 4].

En la tabla 29 se observa los resultados de los análisis para los catalizadores con hierro. Las conclusiones que pueden llevarse a cabo son similares a las realizadas para los catalizadores con hierro, siendo probablemente de nuevo la principal causa de desactivación la formación de un depósito carbonoso creciente en la superficie de los sólidos.

De este modo y tras los resultados obtenidos parece ser que el catalizador más adecuado para la degradación del colorante BY11 es el Ni/MgAlO II 7%, por lo que en los siguientes experimentos llevados a cabo en este estudio se empleará únicamente este sólido.

### 5.3 Bibliografía.

1. Daza, C.E., et al., *High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane*, Fuel, 2010, 89(3): p, 592-603.
2. Daza, C.E., Moreno, S., Molina, R., *Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(6): p, 3886-3894.
3. Besson, M., Gallezot, P., *Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions*, Catalysis Today, 2003, 81(4): p, 547-559.
4. Hamoudi, S., Belkacemi, K., Larachi, F., *Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics*, Chemical Engineering Science, 1999, 54(15–16): p, 3569-3576.



# 6. DEGRADACIÓN DE COLORANTES EN REACCIONES

## **6. Degradación de colorantes en reacciones discontinuas.**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el tratamiento mediante oxidación húmeda de disoluciones acuosas de Violeta de Cristal (CV), Basic Yellow 11 (BY11) y Chromotrope 2R (C2R), empleando para ello un catalizador con un 7% de níquel impregnado sobre hidrotalcita y calcinado a 550°C (Ni/MgAlO II 7%). Las reacciones han sido llevadas a cabo en un reactor autoclave de 0,1 L que opera en régimen discontinuo.

### **6.1 Reacciones en reactor autoclave: generalidades.**

Los objetivos perseguidos en la oxidación de los colorantes en régimen discontinuo son los siguientes:

1. Puesta a punto de la instalación experimental para su posterior empleo con aguas industriales reales.
2. Determinación de unos valores de las variables de operación con el fin de establecer un intervalo de variación de los mismos para los experimentos que serán llevados a cabo posteriormente en régimen discontinuo.
3. Estudio de la estabilidad del catalizador empleado por medio de usos sucesivos del mismo en idénticas condiciones.

Para ello se han escogido unos intervalos de operación para las diferentes variables según lo empleado por otros autores en bibliografía. Los intervalos escogidos son los siguientes:

- Masa de catalizador: 0,5 g
- Temperatura: 100-180°C
- Presión: 30-60 bar
- Concentración inicial de colorante: 25-400 ppm
- Velocidad de agitación: 500-1000 rpm
- Volumen de disolución empleado: 0,1 L
- Agente oxidante: Aire

Los resultados obtenidos se han representado gráficamente normalizando la concentración de colorante o el *TOC* a cada tiempo de reacción con respecto al valor obtenido para la disolución madre. Por otra parte la conversión del colorante ( $X_{Colorante}$ ), del *TOC* ( $X_{TOC}$ ), así como de la selectividad hacia compuestos inorgánicos ( $S_{NOC}$ ), se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

$$X_{Colorante} = \frac{[Colorante]_0 - [Colorante]}{[Colorante]_0} \quad [6-1]$$

$$X_{TOC} = \frac{[TOC]_0 - [TOC]}{[TOC]_0} \quad [6-2]$$

$$S_{NOC} = \frac{X_{TOC}}{X_{Colorante}} (100) \quad [6-3]$$

donde  $[Colorante]_0$  y  $[Colorante]$  indican la concentración de colorante de la solución madre y a tiempo  $t$  respectivamente, y  $[TOC]_0$  y  $[TOC]$  la concentración de carbono orgánico de la disolución madre y a un tiempo  $t$  dado, respectivamente.

## 6.2 Blancos de reacción.

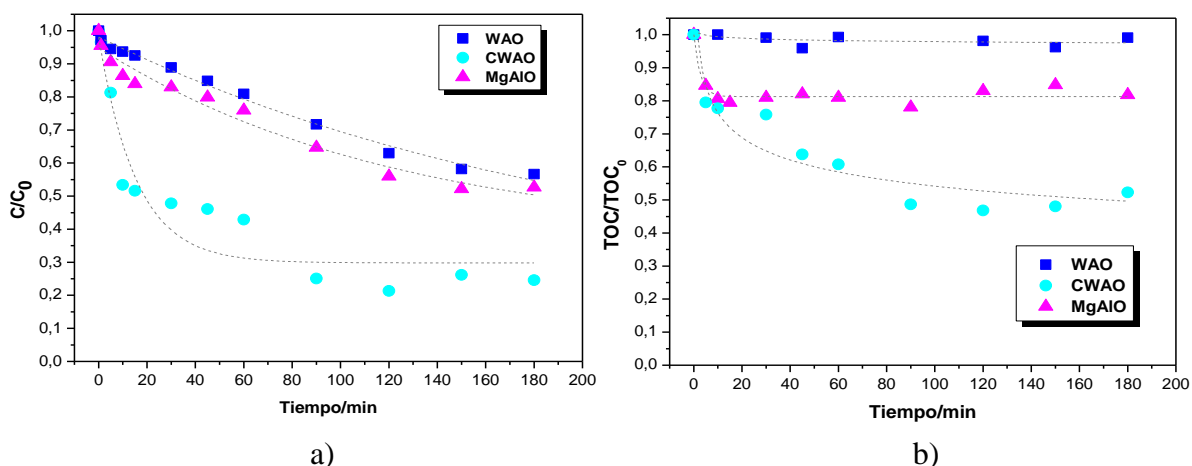
En primer lugar se ha determinado la actividad del catalizador Ni/MgAlO II 7% llevando a cabo una reacción de oxidación tomando como ejemplo el colorante CV con 0,5 g de catalizador. A continuación se han comparado estos resultados con los obtenidos en una reacción no catalítica, llevada a cabo en las mismas condiciones de reacción, y otra en presencia del soporte (hidrotalcita calcinada a 550°C, MgAlO). En cada una de estas reacciones, las condiciones de operación fijadas fueron 120°C, 50 bar, 100 ppm de concentración inicial de colorante y 800 rpm de velocidad de agitación.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 41. En cuanto a la degradación del colorante, los dos blancos (WAO y MgAlO) dan conversiones similares y próximas al 50%, mientras que en la reacción catalítica este valor alcanza el 81%. Se observa por otra parte, que en el caso de la reacción no catalítica la conversión del TOC es de tan sólo un 1%, mientras que al llevarse a cabo en presencia del soporte, mejora hasta un 18%. En presencia del catalizador la conversión final aumenta hasta el 48%, lo que

supone una gran mejoría en comparación con los resultados obtenidos sin catalizador y en presencia del soporte.

Puede constatarse que a tiempo 0, cuando aún no se ha introducido el aire en el reactor y por tanto no ha comenzado la reacción de oxidación, la conversión de TOC es del 16% para la reacción en presencia de MgAlO y del 18% cuando se lleva a cabo con catalizador, con lo que probablemente esta eliminación se deba a un fenómeno de adsorción. Sin embargo, la obtención de conversiones de TOC inferiores a la del colorante en la reacción en presencia del soporte indica la formación de intermedios de reacción y por tanto también cierta actividad catalítica de la hidrotalcita calcinada.

Estos resultados ponen de manifiesto la capacidad catalítica del catalizador Ni/MgAlO II 7% para la oxidación húmeda del colorante CV.



**Figura 41.** Influencia de la presencia del soporte y catalizador en la eliminación del colorante a) CV y b) TOC con el tiempo de reacción.

### 6.3 Efecto de la velocidad de agitación.

La velocidad de agitación es un parámetro de estudio fundamental en las reacciones de oxidación húmeda en reactores discontinuos, ya que permiten optimizar la disolución del oxígeno en la fase líquida y el buen contacto entre los reactivos y el catalizador. Es importante, determinar la velocidad adecuada en la que la transferencia de masa no se vea limitada, ni la agitación sea tan violenta que provoque el daño mecánico del catalizador.

Para llevar a cabo el estudio, se han empleado velocidades de agitación de 500, 800 y 1000 rpm, manteniéndose constantes el resto de variables (150°C, 50 bar y 100 ppm) y nuevamente se ha tomado como ejemplo el colorante CV. La figura 42 pone de manifiesto que a partir de 800 rpm el nivel de agitación no tiene efecto sobre la conversión ni del colorante ni del TOC ya que se obtienen resultados similares independientemente de la velocidad aplicada, lo que indica que la transferencia de materia externa no afecta a la actividad catalítica, y por supuesto, el catalizador no sufre daño alguno a esta velocidad.

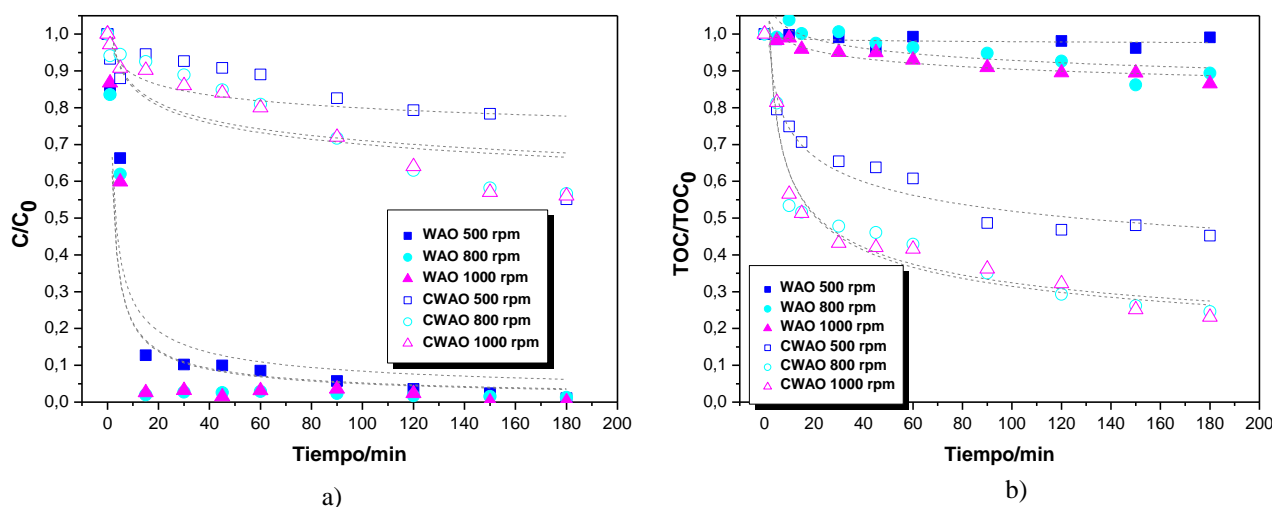


Figura 42. Influencia de la velocidad de agitación en la eliminación del colorante a) CV y el b) TOC con el tiempo de reacción.

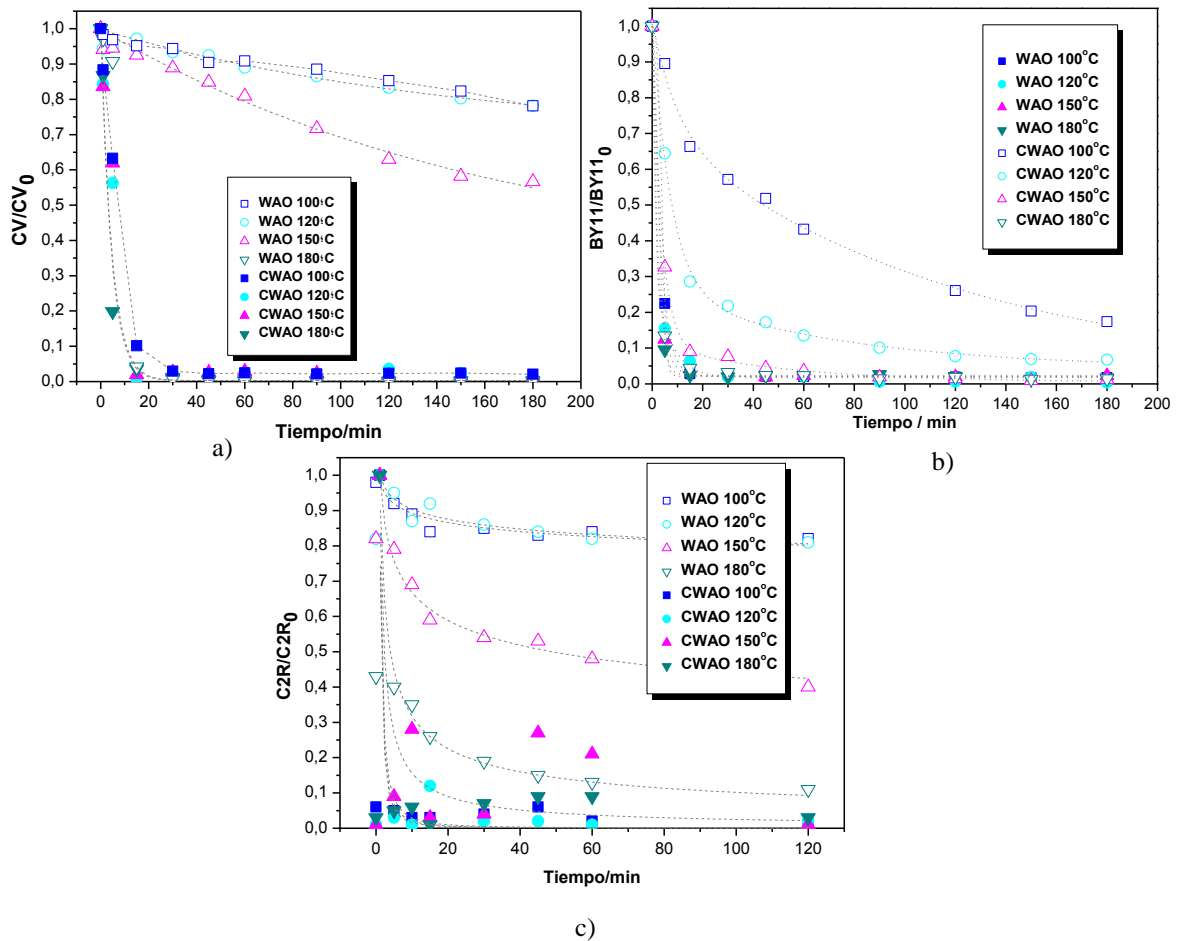
De aquí en adelante, los sucesivos experimentos se llevarán a cabo con velocidades de agitación de 800 rpm.

## 6.4 Efecto de la temperatura de reacción.

### 6.4.1 Efecto en la degradación de los colorantes.

El efecto de la temperatura sobre la oxidación húmeda de disoluciones acuosas de los colorantes se ha evaluado en el intervalo de 100 a 180°C, bajo una presión de 50 bar, una velocidad de agitación de 800 rpm y una concentración inicial de 100 ppm para el colorante CV, 50 ppm para el colorante C2R y 200 ppm para el colorante BY11. Las concentraciones de los compuestos se han escogido en función de la solubilidad de estos en el agua.

En la figura 43 se muestra la evolución de la concentración normalizada de los colorantes CV, BY11 y C2R para las reacciones catalíticas y no catalíticas. Se observa que en los experimentos no catalíticos, la variación de la temperatura tiene una gran influencia sobre la degradación del compuesto. Por ejemplo para el CV, la conversión a 100°C para el experimento no catalítico es del 18%, mientras que si se incrementa la temperatura hasta los 150°C la conversión aumenta hasta el 42%. Si se fija la temperatura a 180°C, la eliminación del colorante es superior al 99%, habiéndose alcanzado una conversión del 95% durante los 15 primeros minutos de reacción. La tendencia para los otros dos colorantes es similar.



**Figura 43.** Influencia de la temperatura de reacción en la eliminación de los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción.

En todas las reacciones llevadas a cabo en presencia de catalizador la conversión es total (> 99%) a partir de los 100°C. Las reacciones de oxidación húmeda se llevan a cabo mediante mecanismos de radicales libres [1]. En este tipo de reacciones se distinguen tres etapas, una primera *etapa de inducción*, en la que se forma una concentración mínima de especies radicalarias (principalmente radicales hidroxilo HO•

, perhidroxilo  $\text{HO}_2^{\bullet}$  y fenoxiperoxilo  $\text{PhOO}^{\bullet}$  [2]) que actúan como iniciadores de la degradación de la materia orgánica; a continuación una segunda *etapa de oxidación* caracterizada por una rápida degradación de la materia orgánica presente como consecuencia de las reacciones de propagación de los radicales originados en la etapa anterior; y una *etapa terminal* en la que la velocidad de reacción disminuye significativamente, pues desaparecen la mayor parte de los radicales presentes debido a reacciones entre ellos o con las paredes del reactor [3], [4].

Para los experimentos llevados a cabo en este trabajo, la etapa de inducción no resulta evidente en las reacciones catalíticas ya que se lleva a cabo de manera muy rápida durante los 3 primeros minutos de reacción. La etapa de oxidación, por su parte, también se lleva a cabo de manera rápida para las reacciones catalíticas o las reacciones WAO a temperaturas superiores a  $150^{\circ}\text{C}$  para los colorantes CV y C2R o a  $120^{\circ}\text{C}$  para el colorante BY11. Las reacciones no catalíticas a  $100, 120$  y  $150^{\circ}\text{C}$  no alcanzan la etapa terminal a las 2 horas de reacción en el caso de los colorantes CV y C2R, mientras que en el caso de la reacción a  $180^{\circ}\text{C}$  esta comienza a partir de los 25 minutos de reacción, al igual que ocurre para las reacciones catalíticas. En el caso del colorante BY11 no se alcanza la etapa terminal para las dos temperaturas más bajas en los experimentos WAO. La diferencia en el comportamiento de los colorantes CV y C2R por un lado y del BY11 por otro, radica en la facilidad de ruptura de los grupos cromóforos.

Los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas y no catalíticas pueden compararse mediante la energía de activación  $E_a$  que indica la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada. La ecuación de Arrhenius proporciona una relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción:

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad [6-4]$$

donde  $k$  corresponde a la constante cinética,  $R$  a la constante universal de los gases cuyo valor es  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $A$  al factor preexponencial o factor de frecuencia.

Para el estudio cinético del periodo de reacción inicial puede asumirse que esta sigue una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, muy apropiada para reacciones

heterogéneas. Como se verá más adelante, cuando la agitación es superior a 500 rpm la resistencia a la transferencia de la materia externa deja de ser una etapa limitante. Por otra parte varios autores han determinado que la difusión interna en este tipo de reacciones es despreciable [2, 5-7], por lo que puede considerarse que la etapa controlante es la reacción de oxidación que se da en la superficie del catalizador. Esta puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{1}{m_{cat}} \left[ \frac{dC}{dt} \right]_0 = k_{ap} C^n \quad [6-5]$$

Dónde  $r$  es la velocidad de reacción,  $m_{cat}$  es la masa de catalizador,  $k_{ap}$  la constante cinética aparente que es el producto de la constante cinética  $k$  y la concentración de oxígeno interfacial  $C_{O_2}$ :

$$K_{ap} = k C_{O_2} \quad [6-6]$$

Los valores obtenidos para cada uno de los parámetros se muestran en la tabla 30.

**Tabla 30.** Variación de los parámetros cinéticos con la temperatura para degradación de los colorantes CV, BY11 y C2R

|                 | Experimento | Temperatura, °C | $k_{ap}$ , min <sup>-1</sup> | n   | Ea, kJ mol <sup>-1</sup> | r, mol min <sup>-1</sup><br>o mol min <sup>-1</sup><br>gNi <sup>-1</sup> |
|-----------------|-------------|-----------------|------------------------------|-----|--------------------------|--|
| Crystal Violet  | WAO         | 120             | 4,0x10 <sup>-3</sup>         | 1,0 | 81,4                     | 5,1x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 150             | 1,2x10 <sup>-1</sup>         | 1,0 |                          | 9,0 x10 <sup>-7</sup>  |
|                 |             | 200             | 8,8x10 <sup>-1</sup>         | 1,0 |                          | 1,6 x10 <sup>-5</sup>  |
|                 | CWAO        | 120             | 2,2x10 <sup>-1</sup>         | 0,5 | 11,1                     | 9,2 x10 <sup>-4</sup>  |
|                 |             | 150             | 2,3x10 <sup>-1</sup>         | 0,5 |                          | 1,1 x10 <sup>-3</sup>  |
|                 |             | 200             | 3,6x10 <sup>-1</sup>         | 0,5 |                          | 8,5 x10 <sup>-4</sup>  |
| Basic Yellow 11 | WAO         | 100             | 1,9x10 <sup>-2</sup>         | 1,0 | 57,1                     | 5,6x10 <sup>-8</sup>   |
|                 |             | 120             | 2,9x10 <sup>-2</sup>         | 1,0 |                          | 1,9x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 150             | 8,3x10 <sup>-2</sup>         | 1,0 |                          | 3,6x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 200             | 9,4x10 <sup>-2</sup>         | 0,9 |                          | 3,6x10 <sup>-7</sup>   |
|                 | CWAO        | 100             | 9,3x10 <sup>-2</sup>         | 0,3 | 32,0                     | 3,8x10 <sup>-5</sup>   |
|                 |             | 120             | 8,7x10 <sup>-2</sup>         | 0,3 |                          | 7,0x10 <sup>-5</sup>   |
|                 |             | 150             | 1,2x10 <sup>-3</sup>         | 0,3 |                          | 1,1x10 <sup>-4</sup>   |
|                 |             | 200             | 2,9x10 <sup>-3</sup>         | 0,4 |                          | 1,6x10 <sup>-4</sup>   |
| Chromotrope 2R  | WAO         | 100             | 5,4x10 <sup>-3</sup>         | 1,0 | 15,5                     | 8,7x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 120             | 5,3x10 <sup>-3</sup>         | 1,0 |                          | 4,7x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 150             | 5,5x10 <sup>-3</sup>         | 1,0 |                          | 7,7x10 <sup>-6</sup>   |
|                 |             | 200             | 4,6x10 <sup>-3</sup>         | 0,9 |                          | 2,4x10 <sup>-5</sup>   |
|                 | CWAO        | 100             | 3,0x10 <sup>-2</sup>         | 0,5 | 8,5                      | 1,4x10 <sup>-3</sup>   |
|                 |             | 120             | 1,5x10 <sup>-2</sup>         | 0,4 |                          | 1,5x10 <sup>-3</sup>   |
|                 |             | 150             | 5,3x10 <sup>-2</sup>         | 0,4 |                          | 1,5x10 <sup>-3</sup>   |
|                 |             | 200             | 3,8x10 <sup>-2</sup>         | 0,4 |                          | 1,8x10 <sup>-3</sup>   |

### 6.4.2 Efecto en la degradación del TOC.

La figura 44 muestra los resultados obtenidos en la degradación del TOC, siendo las conclusiones análogas a las obtenidas en el caso de la eliminación del colorante, con la excepción de que en este caso la variación de la temperatura tiene un efecto destacable tanto en las reacciones catalíticas como en las no catalíticas. La conversión del TOC aumenta con la temperatura, en el rango de valores ensayados, desde un 1% hasta el 51% para el proceso WAO y desde un 48 hasta un 89% respectivamente para el proceso catalítico en el caso del CV. Puede verse que las conversiones obtenidas para la reacción no catalítica a la máxima temperatura (180°C) y para la reacción catalítica a la menor temperatura ensayada (100°C) son muy similares, demostrando que la presencia de un catalizador permite emplear condiciones de reacción más moderadas para un nivel de conversión determinado, lo que a su vez permite ahorrar en costes energéticos durante el proceso. En el caso del BY11, la evolución es similar a la descrita. Sin embargo, en el caso del C2R, se observa que la temperatura no tiene influencia en las reacciones no catalíticas y que en el caso de los experimentos catalíticos, las mejores conversiones se obtienen para la reacción a 120°C. Esto se debe a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, fenómeno que se ve favorecido por temperaturas de reacción elevadas, tal y como se muestra en la Figura 45, donde se observa que la cantidad de carbono en el catalizador aumenta al hacerlo la temperatura de reacción. La formación de estos depósitos implica un bloqueo de los poros, con lo que disminuye el volumen de los mismos, y por consiguiente, el área superficial.

Igualmente, cabe destacar la diferencia existente entre la degradación de los colorantes y del TOC, siendo mayor la primera en todos los casos. Esto indica la formación de compuestos intermedios de reacción que son refractarios a la oxidación en las condiciones ensayadas, como se verá posteriormente.

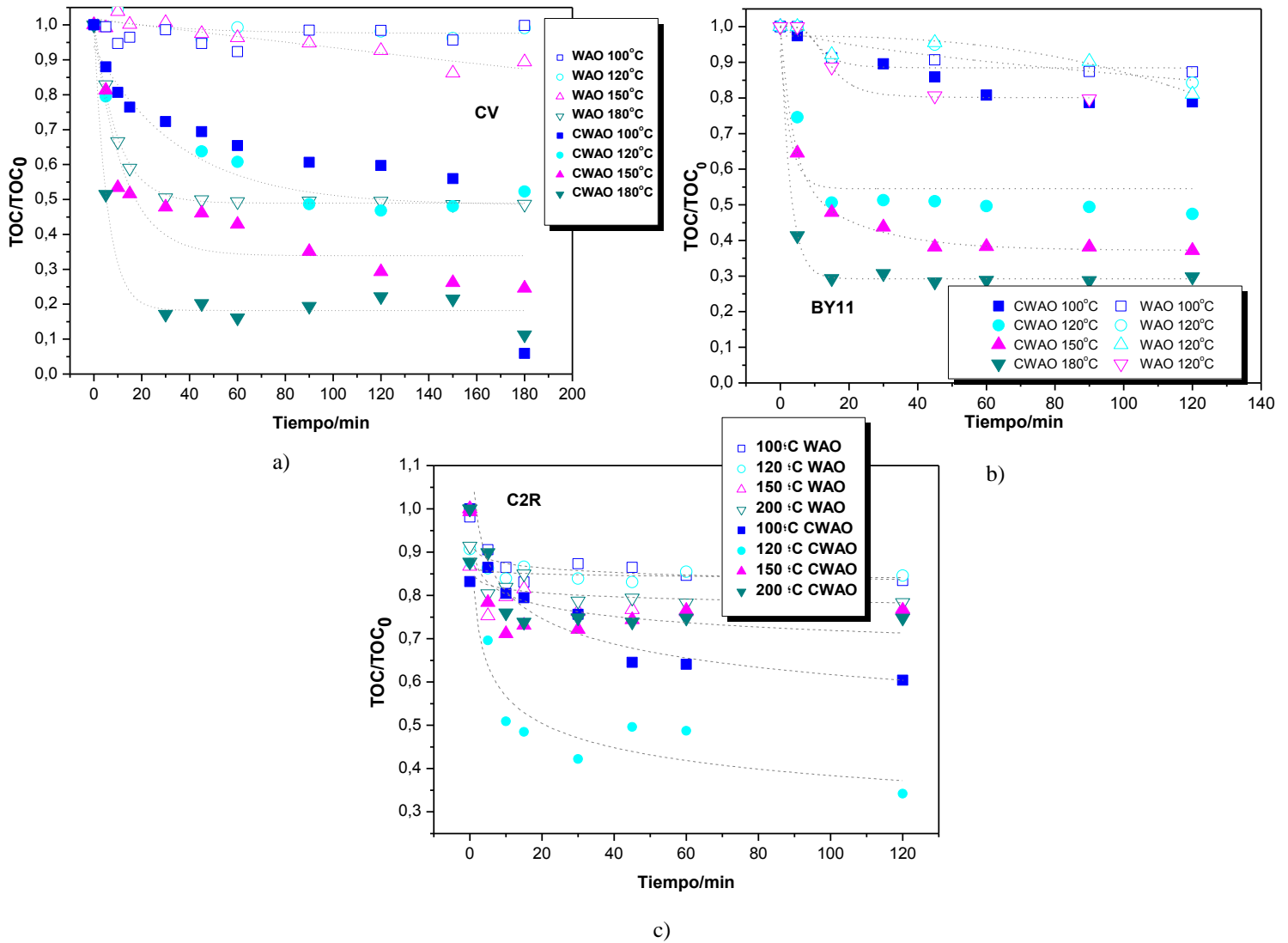


Figura 44. Influencia de la temperatura en la eliminación del TOC mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción para los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R.

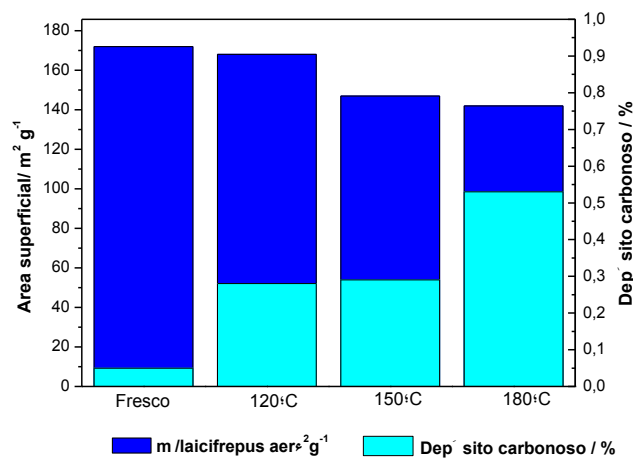


Figura 45. Evolución del área superficial y de la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador en función de la temperatura.

La evolución del TOC tan sólo da información sobre la eliminación del carbono presente en la fase líquida, por lo que es interesante el cálculo de la selectividad de la conversión del colorante hacia compuestos inorgánicos que puede ser asimilada a la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , tal y como se propone en la ecuación 3 y cuyos resultados se muestran en la figura 46, dónde se comparan los resultados calculados para cada uno de los experimentos. Las reacciones no catalíticas presentan, salvo para el colorante C2R a temperaturas elevadas, valores de selectividad hacia  $\text{CO}_2$  inferiores a las de los experimentos catalíticos, con una diferencia que puede alcanzar hasta el 64% a 180°C para el BY11. La selectividad aumenta con la temperatura para los colorantes CV y BY11 y para la reacción WAO con el C2R, debido a que valores más elevados de esta variable favorecen la formación de radicales hidroxilo y por tanto la degradación de posibles compuestos intermedios es más plausible en este escenario. Para las reacciones catalíticas con C2R se observa un máximo en la selectividad a 120°C ya que en este caso entran en juego dos efectos opuestos: la mayor formación de radicales hidroxilo y la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie de catalizador a temperaturas elevadas.

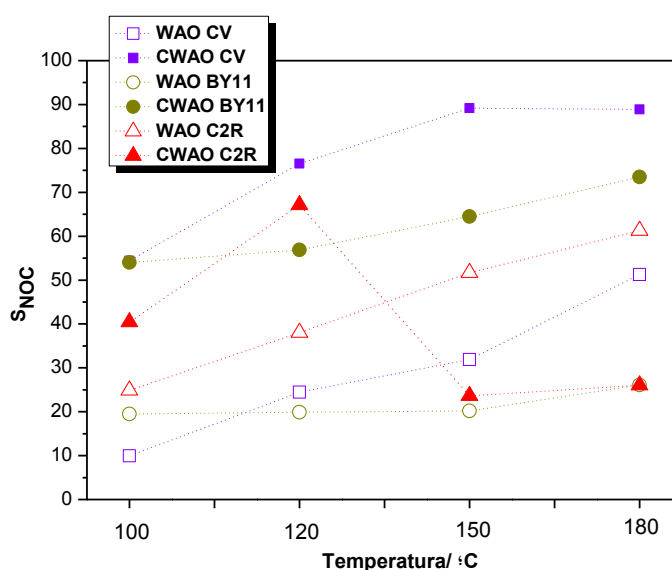


Figura 46. Evolución de la selectividad con la temperatura de reacción.

Por otra parte, la diferencia obtenida en la selectividad a  $\text{CO}_2$  para las reacciones WAO y CWAO refuerza la teoría de que la degradación catalítica del colorante discurra por un camino de reacción diferente al del proceso WAO, en la que se forman compuestos intermedios de reacción más sencillos de mineralizar.

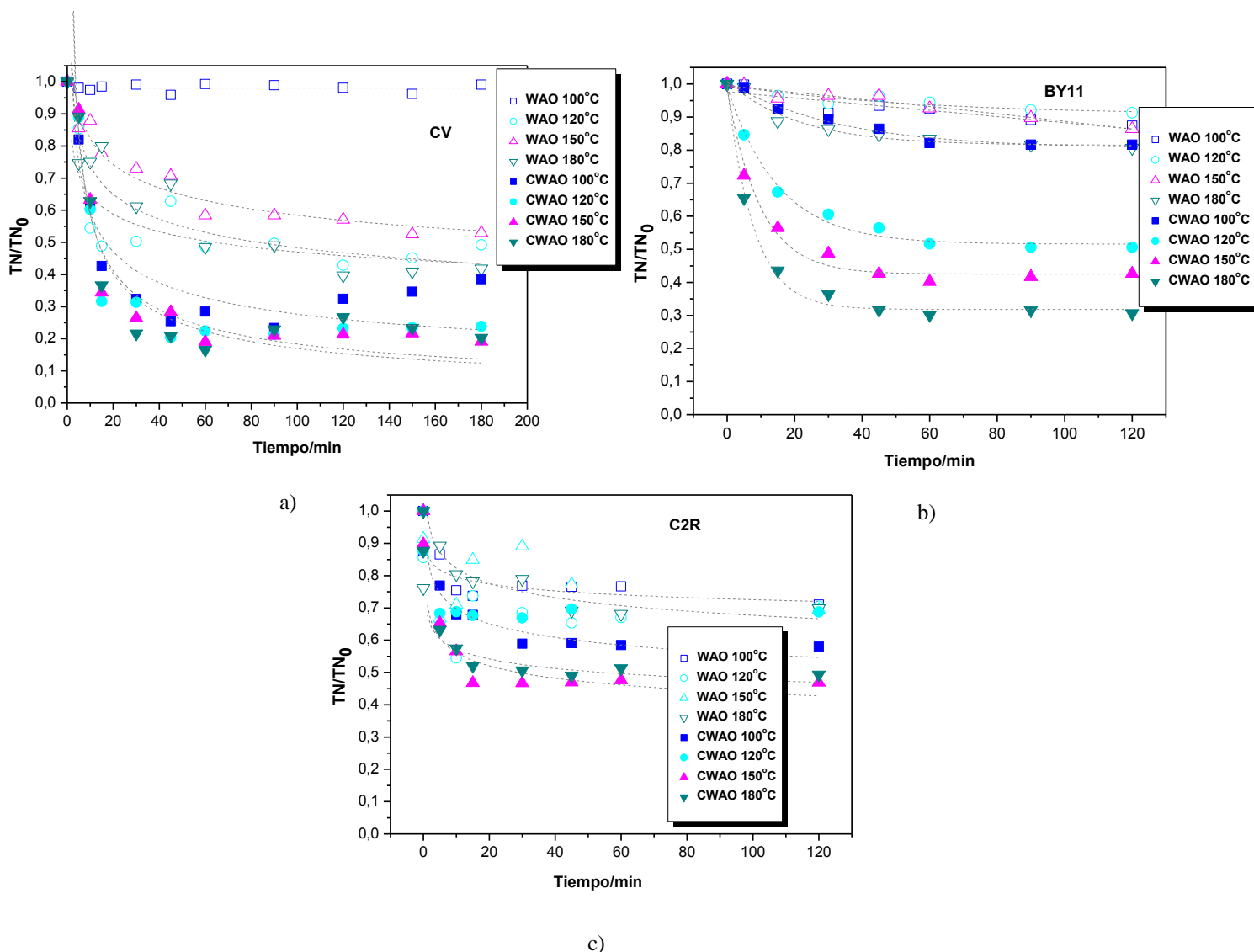
#### **6.4.4 Efecto en la degradación del TN.**

La figura 47 muestra los resultados obtenidos para la degradación del TN para los colorantes CV (100 ppm), BY11 (200 ppm) y C2R (50 ppm) a 50 bar, 800 rpm y a temperaturas comprendidas entre 100 y 180°C.

De forma general, puede constatarse que hasta 150°C la temperatura tiene un efecto positivo en la eliminación del nitrógeno en disolución, sin embargo a partir de este punto un aumento en esta variable no se ve reflejado en una mayor degradación.

Por otra parte, la presencia del catalizador supone una mejoría en la degradación del TN, obteniéndose diferencias de hasta el 65% con respecto al experimento no catalítico en el caso del CV a 100°C.

El mayor problema que afecta a la degradación de compuestos que contengan nitrógeno mediante reacciones de oxidación húmeda es la formación de subproductos no deseados como nitratos o nitritos. Los nitritos se forman mediante la oxidación de amonio a nitrito, en un proceso conocido como nitrificación, mientras que los nitratos se forman por oxidación de los nitritos. El nitrato es menos tóxico que el nitrito y es usado como una fuente de alimento por las plantas vivas. La peligrosidad de los nitritos radica fundamentalmente en que pueden transformarse fácilmente en nitrosaminas, sustancias de probado potencial cancerígeno.



**Figura 47.** Influencia de la temperatura de reacción en la eliminación del TN mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción para los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R.

Los valores mostrados en la tabla 31 corresponden a la concentración en ppm de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  obtenidos en los efluentes finales de cada una de las reacciones. Los parámetros aquí estudiados se encuentran regulados en las leyes 16/2002 y 10/1997 (BOE, 2007). De forma general las concentraciones de estos iones en el agua no deben superar los siguientes valores:  $[\text{NH}_4^+] < 60$  ppm;  $[\text{NO}_2^-] < 20$  ppm;  $[\text{NO}_3^-] < 100$  ppm, mientras que el pH debe estar comprendido entre 5 y 10. Los valores experimentales no siempre cumplen la normativa, especialmente en el caso de los nitritos, por ello sería necesario un tratamiento posterior antes de proceder a su vertido.

Resulta evidente la mayor selectividad de la reacción de oxidación hacia la formación de nitritos. Lee et al [8] demostraron que incluso en condiciones muy

oxidantes y en presencia de un catalizador de Pt/TiO<sub>2</sub>, el nitrito en disolución tiene más tendencia a reaccionar con el amonio para formar nitrógeno molecular que a ser oxidado a nitrato, lo que puede explicar la diferencia entre las concentraciones de los diferentes iones y la buena eliminación del TN mostrada en la figura 47.

Por otra parte, la temperatura no parece tener una influencia clara en la formación de uno u otro ion, aunque si se observa que la presencia del catalizador propicia menores concentraciones de estos iones indeseados en el efluente final.

**Tabla 31.** Concentración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en los efluentes de reacción.

| Crystal Violet               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ión/ ppm                     | WAO   |       |       |       | CWAO  |       |       |       |
|                              | 100°C | 120°C | 150°C | 180°C | 100°C | 120°C | 150°C | 180°C |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 1,2   | 0,3   | 0,3   | 0,2   | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 865   | 612   | 603   | 598   | 401   | 386   | 352   | 301   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 121   | 118   | 123   | 142   | 91    | 73    | 63    | 60    |
| pH                           | 4,6   | 4,7   | 4,1   | 3,0   | 8,6   | 8,6   | 8,3   | 7,0   |
| Basic Yellow 11              |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Ión/ ppm                     | WAO   |       |       |       | CWAO  |       |       |       |
|                              | 100°C | 120°C | 150°C | 180°C | 100°C | 120°C | 150°C | 180°C |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0,5   | 0,5   | 0,4   | 0,4   | 0,1   | 0,2   | 0,2   | 0,2   |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 765   | 746   | 716   | 723   | 384   | 371   | 305   | 312   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 82    | 81    | 45    | 35    | 31    | 30    | 25    | 19    |
| pH                           | 7,5   | 7,0   | 6,9   | 5,9   | 8,6   | 8,6   | 8,0   | 7,8   |
| Chromotrope 2R               |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Ión/ ppm                     | WAO   |       |       |       | CWAO  |       |       |       |
|                              | 100°C | 120°C | 150°C | 180°C | 100°C | 120°C | 150°C | 180°C |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0,2   | 0,2   | 0,3   | 0,3   | 0,2   | 0,1   | 0,2   | 0,2   |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 659   | 644   | 622   | 782   | 396   | 397   | 306   | 366   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 69    | 68    | 69    | 66    | 47    | 41    | 40    | 38    |
| pH                           | 9,1   | 9,8   | 6,6   | 7,0   | 9,9   | 9,7   | 9,3   | 9,5   |

En lo que concierne al pH, que las reacciones catalíticas dan lugar a valores de pH inferiores en las muestras analizadas, en comparación con los experimentos WAO, debido a la naturaleza básica del catalizador. Sin embargo, en todos los casos los valores se encuentran entre los límites marcados por la normativa vigente.

#### 6.4.5 Efecto en la toxicidad.

En la tabla 32 se muestran los resultados obtenidos para la toxicidad analizada en las muestras finales de la reacción. Puede constatarse la elevada toxicidad de la

disolución madre y como, tras el tratamiento, esta valor disminuye notablemente en todos los casos.

Las muestras con valores de UT superiores a 4 son consideradas como muy tóxicas (tabla 33), siendo las muestras tratadas en presencia de catalizador las que menores valores de este parámetro proporcionan. También es destacable que a mayores temperaturas, menores valores de toxicidad, lo que posiblemente esté relacionado con la mayor selectividad hacia CO<sub>2</sub> obtenida para las temperaturas más elevadas.

Tabla 32. Efecto de la temperatura en la toxicidad.

| Crystal Violet  |          |       |       |       |       |       |                  |
|-----------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
|                 | WAO      |       |       | CWAO  |       |       | Disolución madre |
|                 | 120°C    | 150°C | 200°C | 120°C | 150°C | 200°C |                  |
|                 | UT 5 min | 8,6   | 8,3   | 4,0   | 2,2   | 2,1   |                  |
| UT 15 min       | 8,2      | 8,3   | 4,5   | 2,1   | 1,7   | 1,2   | 21,0             |
| Basic Yellow 11 |          |       |       |       |       |       |                  |
|                 | WAO      |       |       | CWAO  |       |       | Disolución madre |
|                 | 120°C    | 150°C | 200°C | 120°C | 150°C | 200°C |                  |
|                 | UT 5 min | 2,1   | 1,5   | 1,2   | 1,4   | 0,8   |                  |
| UT 15 min       | 2,4      | 1,9   | 1,7   | 1,6   | 1,2   | 1,0   | 3,2              |
| Cromotrope 2R   |          |       |       |       |       |       |                  |
|                 | WAO      |       |       | CWAO  |       |       | Disolución madre |
|                 | 120°C    | 150°C | 200°C | 120°C | 150°C | 200°C |                  |
|                 | TU 5 min | 8,5   | 8,3   | 8,2   | 7,7   | 2     |                  |
| TU 15 min       | 5,7      | 5,5   | 2     | 8     | 2     | 3     | 5,7              |

Tabla 33. Clasificación de los valores de toxicidad

| UT     | TOXICIDAD<br>(referida al microorganismo) |
|--------|---|
| >4     | muy tóxico                                |
| 2-4    | tóxico                                    |
| 1,33-2 | toxicidad media                           |
| <1,33  | ligeramente tóxico                        |
| 0      | no tóxico                                 |

Como conclusión puede decirse que las temperaturas elevadas son favorables para la degradación de los colorantes, así como de sus intermedios de reacción. Sin embargo, una temperatura de reacción elevada se traduce en mayores costes de operación, así como problemas de corrosión debido a la presencia de HCl, generado

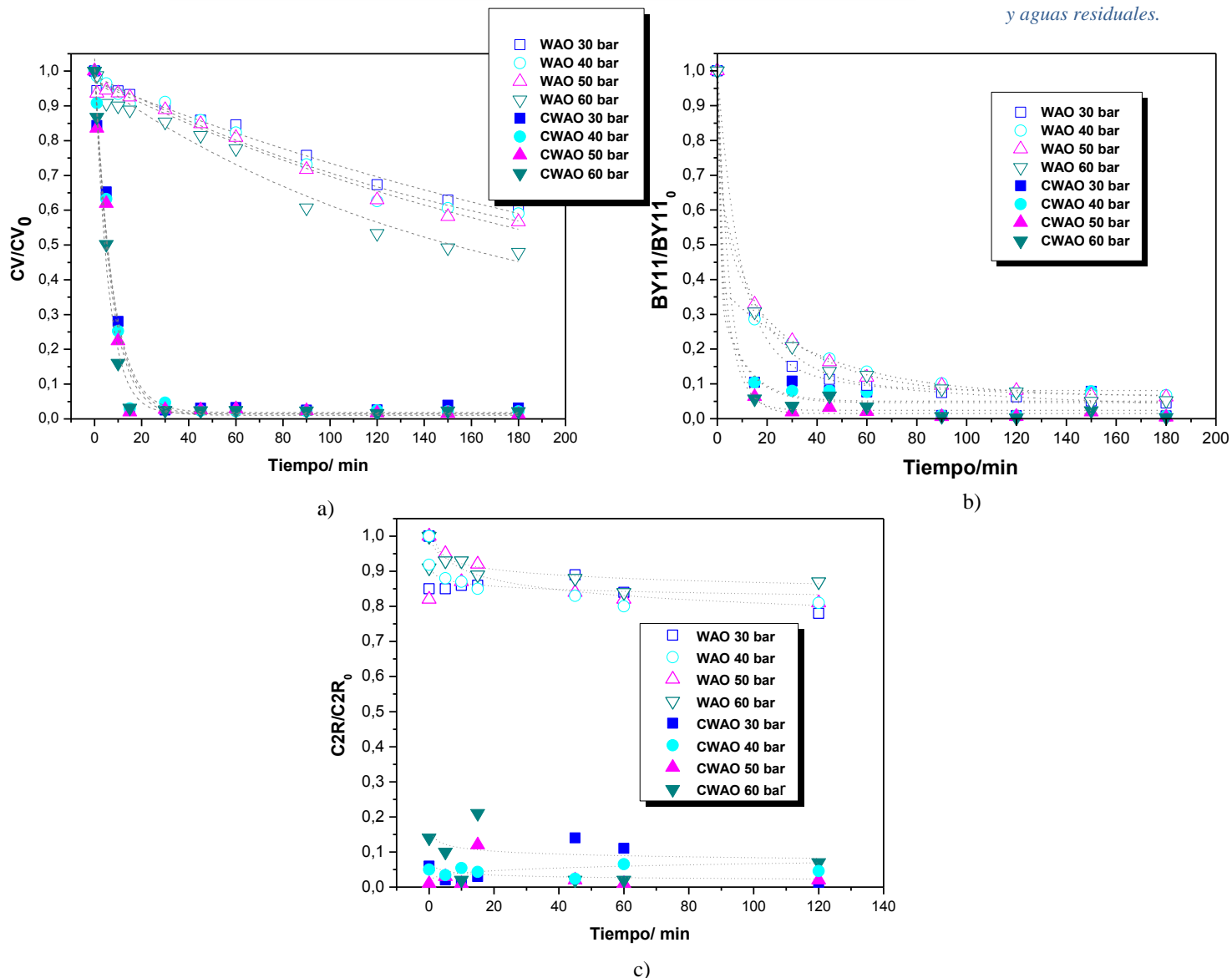
durante la reacción [9]. Por otra parte, es importante para este trabajo que la reacción se lleve a cabo bajo control químico y con el fin de observar la influencia de otros parámetros sobre el rendimiento de la reacción, es importante que esta no se lleve a cabo demasiado rápido. Teniendo en cuenta los motivos expuestos, para el estudio de otras variables diferentes de la temperatura y atendiendo a los resultados obtenidos, se fijará el valor de esta en 150°C para los experimentos llevados a cabo posteriormente.

## **6.5 Efecto de la presión.**

### **6.5.1 Efecto en la degradación de los colorantes.**

En estudios llevados a cabo por diversos autores [6, 10, 11] se ha demostrado que la presión es una variable que puede tener una influencia importante en la oxidación húmeda de compuestos orgánicos en disolución, ya que de este parámetro depende la cantidad de oxígeno disuelto en el medio de reacción y por tanto la cantidad de radicales libres susceptibles de formarse. Además, la presión en el medio de reacción está relacionada con la cantidad de oxígeno disponible en cada uno de los sitios activos, ya que de acuerdo con la ley de Henry la concentración de O<sub>2</sub> disuelto en la fase líquida es proporcional a la presión parcial de O<sub>2</sub> en la fase gaseosa.

Teniendo en cuenta la cantidad total de carbono presente en la disolución del colorante CV a 100 ppm, BY11 a 200 ppm y C2R a 50 ppm, introducidas en el reactor y mediante la Ley de Henry se ha determinado que la presión mínima necesaria para la oxidación completa de los colorantes es de 15, 13 y 12 bar respectivamente, por lo que para evaluar el efecto de esta variable se han escogido valores que superen este umbral, en concreto 30, 50 y 60. A 150°C la solubilidad del oxígeno es de aproximadamente 0,12; 0,20 y 0,25 g L<sup>-1</sup> a 30, 50 y 65 bar, respectivamente.



**Figura 48.** Influencia de la presión en la eliminación de los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción.

Tal y como se muestra en la figura 48, tan solo se observa una ligera mejoría en la eliminación del colorante para las reacciones WAO en las reacciones llevadas a cabo con CV, pasando de una conversión del 32% a 30 bar a un 53% a 60 bar. Como se ha comentado, esta mejoría puede estar asociada con la mayor producción de radicales libres a elevadas presiones [3]. Por otra parte, para presiones superiores a 60 bar no se observan variaciones en la eliminación del CV. Esto puede ser explicado debido a que a partir de esta presión la reacción deja de estar controlada por la difusión del oxígeno y pasa a tener control cinético [1], por lo que esto implica que existen dos etapas limitantes en la reacción, la transferencia de O<sub>2</sub> desde el gas al líquido y del líquido a la superficie del catalizador [7]. Puede decirse que a partir de este valor la presión es excesiva ya que su aumento no repercute en una mejor conversión y constituye por tanto un gasto energético inútil. Para los otros dos colorantes, la variación en la eliminación

del colorante es despreciable. En el caso del BY11 esto se debe a que incluso en las reacciones no catalíticas la conversión está muy cerca del 100%, por lo que apenas hay margen de mejora aunque se modifiquen las variables de reacción. En el caso del C2R ocurre lo contrario, en las condiciones ensayadas no se consigue llegar a la etapa de iniciación y la disminución en la concentración del colorante es de aproximadamente el 20%. Por otra parte, en las reacciones catalíticas no puede observarse ningún efecto ya que la conversión es total en todos los casos desde los 15 primeros minutos de reacción.

**Tabla 34.** Variación de la velocidad de reacción con la presión.

|                 | Experimento | Presión, bar | r, mol min <sup>-1</sup> o mol min <sup>-1</sup> g <sub>Ni</sub> <sup>-1</sup> |
|-----------------|-------------|--------------|--|
| Crystal Violet  | WAO         | 30           | 7,3x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 40           | 9,0x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 50           | 1,1x10 <sup>-6</sup>   |
|                 |             | 60           | 1,9x10 <sup>-6</sup>   |
|                 | CWAO        | 30           | 7,1x10 <sup>-4</sup>   |
|                 |             | 40           | 1,1x10 <sup>-3</sup>   |
|                 |             | 50           | 1,0x10 <sup>-3</sup>   |
|                 |             | 60           | 1,2x10 <sup>-3</sup>   |
| Basic Yellow 11 | WAO         | 30           | 3,3x10 <sup>-4</sup>   |
|                 |             | 40           | 3,4x10 <sup>-4</sup>   |
|                 |             | 50           | 3,6x10 <sup>-4</sup>   |
|                 |             | 60           | 3,6x10 <sup>-4</sup>   |
|                 | CWAO        | 30           | 6,4x10 <sup>-2</sup>   |
|                 |             | 40           | 8,1 x10 <sup>-2</sup>  |
|                 |             | 50           | 1,1 x10 <sup>-1</sup>  |
|                 |             | 60           | 1,1x10 <sup>-1</sup>   |
| Chromotrope 2R  | WAO         | 30           | 4,2 x10 <sup>-8</sup>  |
|                 |             | 40           | 2,1 x10 <sup>-7</sup>  |
|                 |             | 50           | 5,5 x10 <sup>-7</sup>  |
|                 |             | 60           | 5,9 x10 <sup>-7</sup>  |
|                 | CWAO        | 30           | 7,6 x10 <sup>-6</sup>  |
|                 |             | 40           | 1,4x10 <sup>-5</sup>   |
|                 |             | 50           | 1,8 x10 <sup>-5</sup>  |
|                 |             | 60           | 2,1 x10 <sup>-5</sup>  |

En la tabla 34 se muestra la velocidad de eliminación del colorante para cada una de las reacciones. Puede observarse que esta aumenta con el aumento de la presión, para los dos tipos de reacciones. Por tanto puede decirse que un aumento de esta variable no tiene efecto en el valor final de degradación o conversión del colorante, pero si puede favorecer que la reacción finalice más rápidamente. Esto se debe a que una

mayor concentración de oxígeno favorece la presencia de mayores concentraciones de radicales hidroxilo que aceleran la etapa de iniciación de la oxidación.

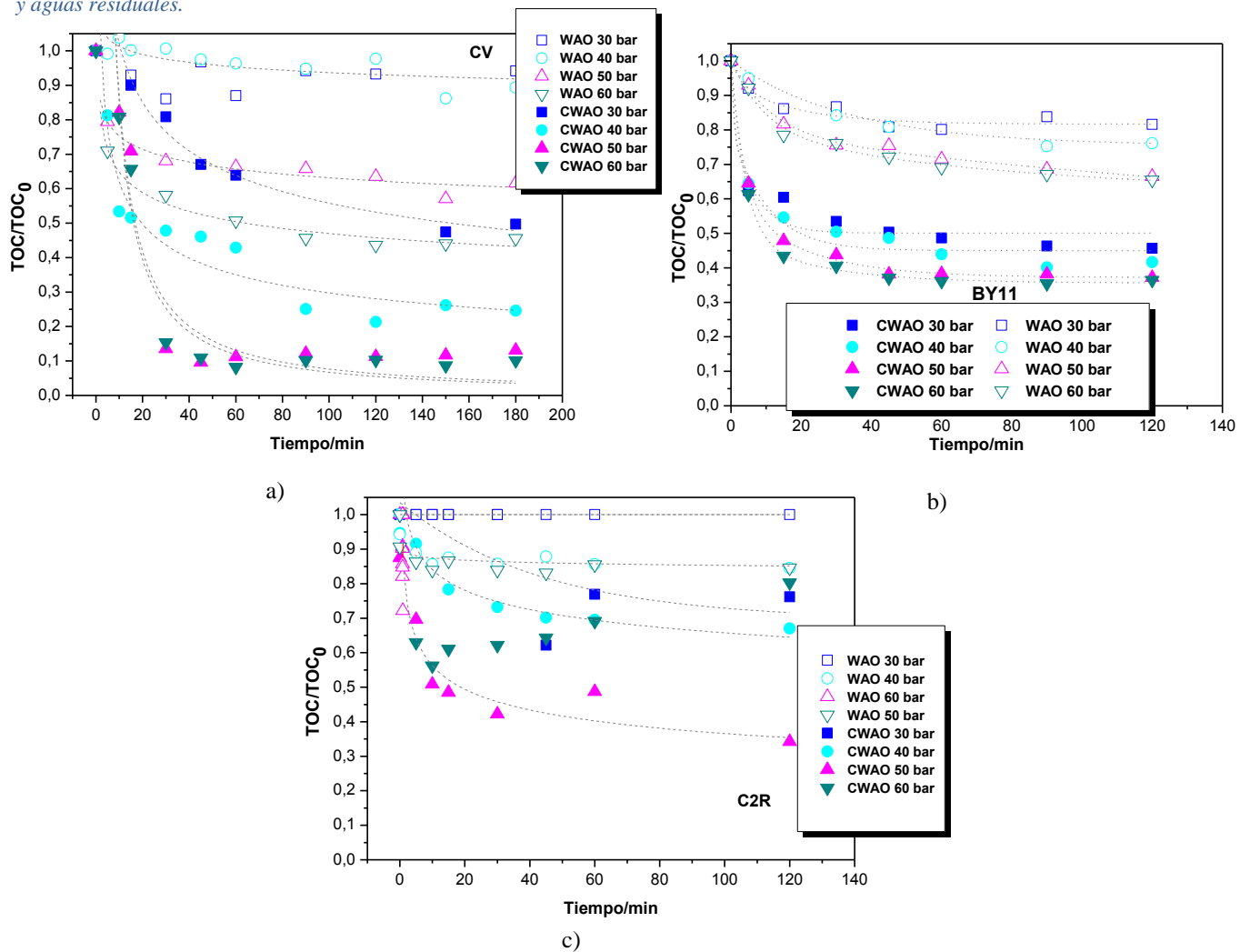
Por otra parte, para reacciones catalíticas, se ha determinado que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de  $O_2$  es muy próximo a 0, mostrando que la eliminación de colorante es independiente de este parámetro en las condiciones ensayadas, mientras que en el caso de las reacciones no catalíticas toma un valor de 0,5 para el CV y es igualmente nulo para los otros dos colorantes.

### **6.5.2 Efecto en la degradación del TOC.**

Para los colorantes CV y BY11 se observa una mejoría en lo que respecta a la eliminación del TOC, esta vez para los dos tipos de reacciones (figura 49) y al igual que ocurría para la eliminación del colorante, 50 bar parece ser la presión límite para que el aumento de esta variable tenga efecto en la conversión del carbono. En el caso de la reacción CWAO a 50 bar se consigue una mineralización de los compuestos orgánicos disueltos del 95% para el CV y del 69% para el BY11.

En el caso del C2R, la mayor degradación se produce a una presión de 50 bares tanto para experimentos catalíticos como no catalíticos. Esto puede explicarse por las bajas velocidades de reacción del colorante que se producen a 30 bares, mientras que a las presiones más elevadas se ve favorecida la formación de polímeros que son más refractarios a la oxidación o se depositan sobre la superficie del catalizador.

La figura 50 permite apreciar mejor como la velocidad en la eliminación del TOC es fuertemente dependiente de la presión aplicada durante la reacción, así como la diferencia entre los valores obtenidos para los procesos catalíticos y no catalíticos, tomándose como ejemplo la reacción de oxidación del colorante CV.



**Figura 49.** Influencia de la presión en la eliminación del TOC mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción.

La presión también tiene un importante efecto en la selectividad (Figura 50). Según aumenta la presión aplicada al sistema, la diferencia existente entre la selectividad del proceso WAO y el CWAO va disminuyendo para los colorantes CV y BY11, debido a que la mejoría en la difusión del O<sub>2</sub> en el medio de reacción compensa en parte la ausencia de catalizador. Se observa asimismo que a 60 bar la selectividad en la reacción CWAO para el CV es casi total, del 96%. Esto implica que prácticamente todo el colorante degradado es mineralizado, ya que la adsorción está muy desfavorecida a temperaturas tan elevadas y es improbable que el aumento de la selectividad con la presión se deba a este fenómeno. En el caso del C2R, la posición de las curvas se encuentra invertida con respecto a lo observado para los demás colorantes.

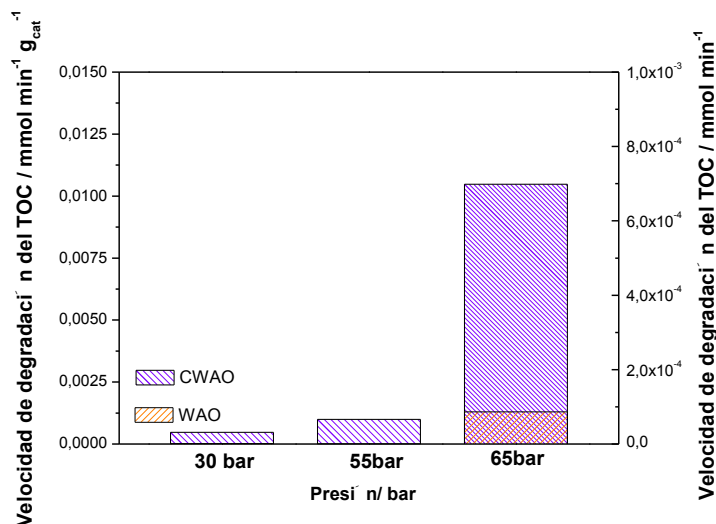


Figura 50. Velocidad de eliminación del TOC en función de la presión.

Esto puede deberse a que como se ha visto, la degradación de la molécula del colorante se lleva a cabo con buenos valores de conversión ya que la ruptura del enlace N=N se produce rápidamente, sin embargo la formación de polímeros tiene como consecuencia que la degradación del TOC no se dé con tanta facilidad, lo que produce bajos valores de selectividad hacia  $\text{CO}_2$ .

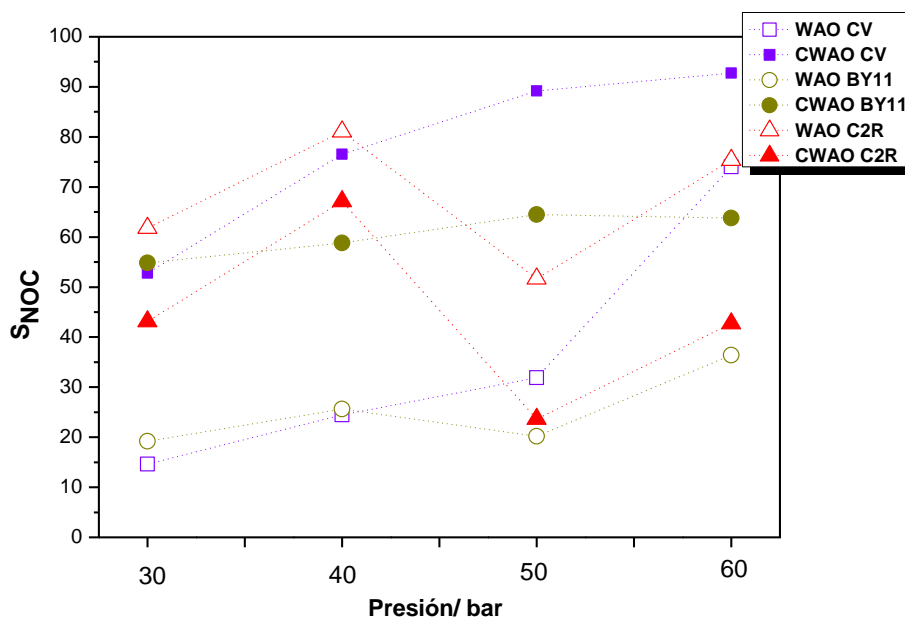
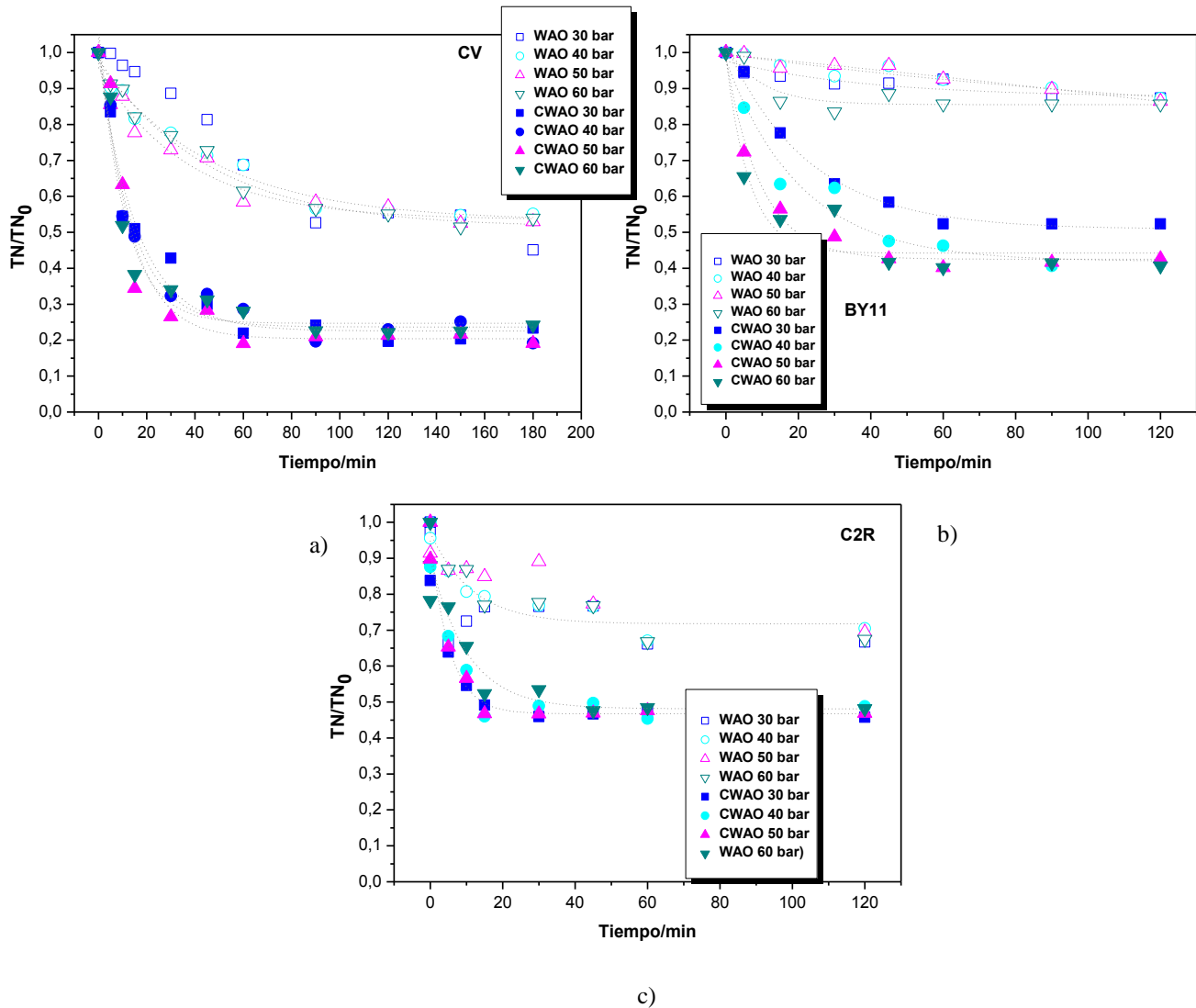


Figura 51. Evolución de la selectividad con la temperatura de reacción.

### 6.5.3 Efecto en la degradación del TN.

La figura 52 muestra los resultados obtenidos para la degradación del TN para los colorantes CV (100 ppm), BY11 (200 ppm) y C2R (50 ppm) a 150°C, 800 rpm y a presiones comprendidas entre 30 y 60 bar.



**Figura 52.** Influencia de la presión en la eliminación del TN mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción para los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R.

Se observa que la variación de la presión no tiene efecto en la eliminación del nitrógeno en disolución, ni en reacciones WAO ni en CWAO. Los mejores resultados se dan para los procesos catalíticos obteniéndose conversiones del 81, 62 y 59% para el CV, BY11 y C2R respectivamente.

### 6.5.4 Efecto en la toxicidad.

Si la selectividad a CO<sub>2</sub> aumenta con la presión, la evolución de la toxicidad de las muestras finales de reacción debería ser a la inversa; a mayor presión, menor toxicidad, sin embargo el efecto de esta variable no es evidente en los valores de toxicidad obtenidos, ya que no se observa la existencia de una relación clara entre estos dos parámetros (tabla 35).

Como ocurría en el caso de la variación de la temperatura las muestras más tóxicas son aquellas que han sido tratadas mediante el proceso WAO, en concreto los valores obtenidos para las reacciones no catalíticas con CV son los más elevados. Por otra parte es destacable que en el caso del colorante C2R, los efluentes de reacción de los experimentos WAO presentan valores de toxicidad superiores a los obtenidos para la disolución madre, lo que se explica por la formación de compuestos intermedios más perniciosos que la disolución original.

Tabla 35. Efecto de la temperatura en la toxicidad.

| Crystal Violet  |        |        |        |        |        |        |                  |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
|                 | WAO    |        |        | CWAO   |        |        | Disolución madre |
|                 | 30 bar | 50 bar | 60 bar | 30 bar | 50 bar | 60 bar |                  |
| UT 5 min        | 8,2    | 8,3    | 7,3    | 3,2    | 2,1    | 1,6    | 23,0             |
| UT 15 min       | 8,4    | 8,3    | 6,2    | 2,7    | 1,7    | 1,3    | 21,0             |
| Basic Yellow 11 |        |        |        |        |        |        |                  |
|                 | WAO    |        |        | CWAO   |        |        | Disolución madre |
|                 | 30 bar | 50 bar | 60 bar | 30 bar | 50 bar | 60 bar |                  |
| UT 5 min        | 1,6    | 1,5    | 1,3    | 0,8    | 0,8    | 0,7    | 2,9              |
| UT 15 min       | 1,8    | 1,9    | 1,8    | 1,2    | 1,0    | 1,1    | 3,2              |
| Cromotrope 2R   |        |        |        |        |        |        |                  |
|                 | WAO    |        |        | CWAO   |        |        | Disolución madre |
|                 | 30 bar | 50 bar | 60 bar | 30 bar | 50 bar | 60 bar |                  |
| UT 5 min        | 8,4    | 8,3    | 8,2    | 2,3    | 2      | 1,9    | 6,1              |
| UT 15 min       | 6,2    | 5,5    | 5,8    | 2,1    | 2      | 2,2    | 5,7              |

Se puede concluir que la presión más adecuada para llevar a cabo la oxidación húmeda de los colorantes CV, BY11 y C2R a las condiciones de temperatura y concentración de colorante ensayadas es de 50 bar. Esta será la presión que se fije en experimentos posteriores, ya que además de ser el valor óptimo permite observar claramente la influencia de otros parámetros.

## **6.6 Efecto de la concentración inicial de colorante.**

La influencia del ratio concentración inicial de catalizador/masa de catalizador se estudió mediante la variación de la concentración inicial del colorante dejando fijas la temperatura (150°C), la presión (50 bar), la masa de catalizador (0,5 g) y la velocidad de agitación (800 rpm).

### **6.6.1 Efecto en la degradación de los colorantes.**

La figura 53 muestra los resultados obtenidos en la degradación del colorante en reacciones llevadas a cabo con y sin catalizador, variando la concentración de colorante de la disolución madre de 25 a 100 ppm para el CV y C2R y para entre 100 y 400 ppm para el BY11, llevadas a cabo a 150°C, 50 bar y 800 rpm.

En el caso del BY11, puede observarse que como máximo existe un 3% de diferencia en la conversión de este, cuando se lleva a cabo la reacción con diferentes concentraciones iniciales de colorante, tanto en el caso de las reacciones catalíticas como en las no catalíticas. Esto, junto con los resultados mostrados en la Tabla 36, que muestran que la velocidad de reacción tampoco varía significativamente con la modificación de esta variable, es indicativo de que la reacción no está controlada por la adsorción de las moléculas de colorante sobre la superficie del catalizador [7].

En el caso del CV, puede observarse como la modificación de este parámetro no tiene demasiada influencia en los valores finales de conversión, si bien esta es más notable que en el caso del BY11. Tan sólo puede destacarse que en el caso de la eliminación del CV, al aumentar la concentración de 50 a 100 ppm se produce una ligera disminución en la conversión final, pasando del 99% al 89%. Esto puede deberse a que a partir de esta concentración el catalizador se encuentre saturado de colorante y por tanto no sea capaz de degradar de manera efectiva el exceso de colorante que se está introduciendo en el medio de reacción al pasar de 50 a 100 ppm. Por otra parte, la concentración inicial del colorante sí que parece tener efecto en la velocidad de eliminación de estos en presencia de catalizador. La Tabla 36 muestra que velocidad de las reacciones no catalíticas no parece seguir ninguna tendencia con la variación de la concentración inicial, sin embargo en presencia del catalizador, si se aprecia que esta aumenta con esta variable, pasando de  $6,7 \times 10^{-4}$  a  $1,1 \times 10^{-3}$  mol min<sup>-1</sup>. Esta variación puede ser debida al incremento de la tasa inicial de adsorción de las moléculas de

colorante sobre la superficie del catalizador, ya que esta se ve favorecida al aumentar la presencia de moléculas adsorbibles en la disolución inicial. Esta influencia muestra que las etapas iniciales de reacción están controladas por la adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador.

Finalmente, en el caso del C2R, se observa que se obtienen peores conversiones para la concentración más elevada (100 ppm), lo que concuerda con la aparente facilidad de esta molécula para formar depósitos carbonosos que impiden una actividad plena del catalizador, a la vez que forman compuestos difíciles de degradar mediante el proceso WAO. Esto también se ve reflejado en la velocidad de reacción que es inferior cuanto mayor es la concentración inicial del colorante (tabla 36).

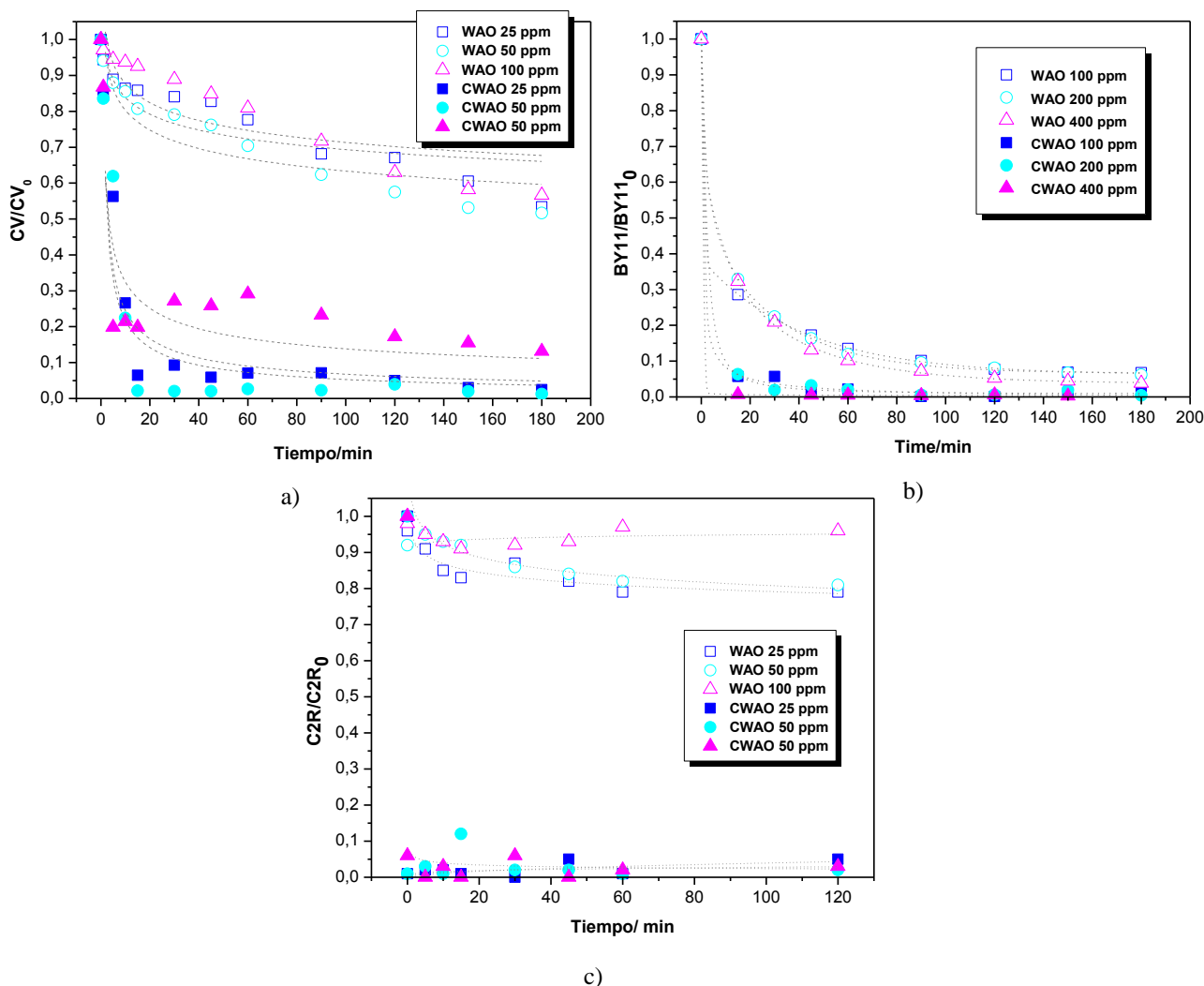


Figura 53. Influencia de la concentración inicial de colorante en la eliminación de los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción.

**Tabla 36.** Variación de la velocidad de reacción con la presión.

|                 | Experimento | Concentración inicial, ppm | r, mol min <sup>-1</sup> o mol min <sup>-1</sup> g <sub>Ni</sub> <sup>-1</sup> |
|-----------------|-------------|----------------------------|--|
| Crystal Violet  | WAO         | 25                         | 7,4x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 50                         | 9,0 x10 <sup>-7</sup>  |
|                 |             | 100                        | 4,6 x10 <sup>-7</sup>  |
|                 | CWAO        | 25                         | 6,7 x10 <sup>-4</sup>  |
|                 |             | 50                         | 6,6 x10 <sup>-4</sup>  |
|                 |             | 100                        | 1,1 x10 <sup>-3</sup>  |
| Basic Yellow 11 | WAO         | 100                        | 3,6 x10 <sup>-3</sup>  |
|                 |             | 200                        | 3,6x10 <sup>-4</sup>   |
|                 |             | 400                        | 3,6x10 <sup>-3</sup>   |
|                 | CWAO        | 100                        | 4,1x10 <sup>-2</sup>   |
|                 |             | 200                        | 1,1x10 <sup>-1</sup>   |
|                 |             | 400                        | 6,9x10 <sup>-4</sup>   |
| Chromotrope 2R  | WAO         | 25                         | 4,3x10 <sup>-6</sup>   |
|                 |             | 50                         | 5,5x10 <sup>-7</sup>   |
|                 |             | 100                        | 6,8x10 <sup>-8</sup>   |
|                 | CWAO        | 25                         | 2,0x10 <sup>-5</sup>   |
|                 |             | 50                         | 1,8x10 <sup>-5</sup>   |
|                 |             | 100                        | 1,9x10 <sup>-5</sup>   |

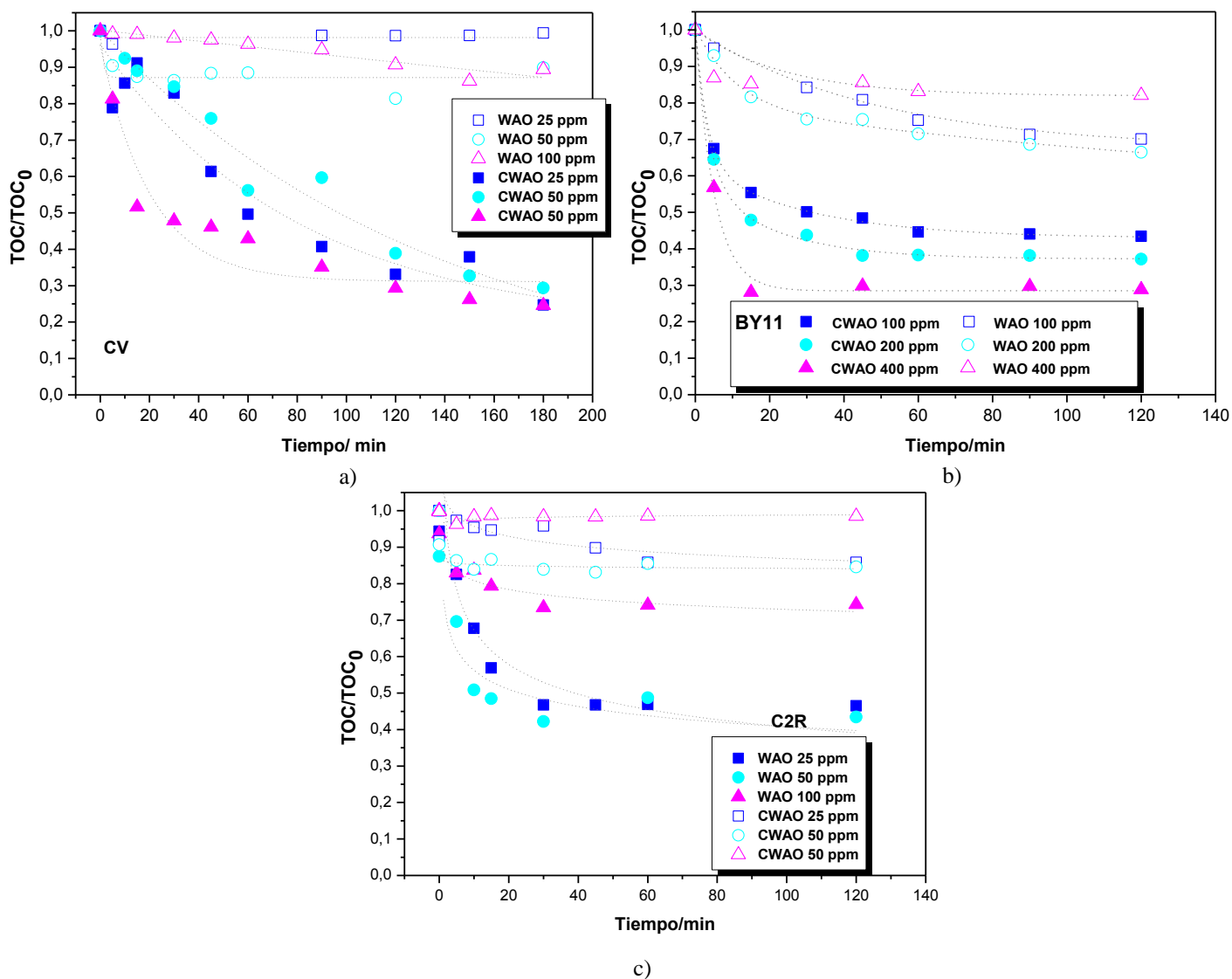
### 6.6.2 Efecto en la degradación del TOC.

La figura 54 muestra la influencia de la concentración inicial de los colorantes ensayados en la degradación del TOC.

En el caso del CV, puede observarse que al igual que ocurría con la degradación del colorante, el parámetro estudiado no tiene un efecto considerable sobre el valor final de la degradación del carbono en disolución, observándose sin embargo una mayor velocidad de desaparición de este para las concentraciones más elevadas, siendo los motivos análogos a los expuestos en el apartado 7.5.3.

Por otra parte, para el BY11, la eliminación del TOC muestra diferencias sustanciales entre las reacciones WAO y CWAO. Las diferencias de conversión obtenidas entre las reacciones a más alta (400 ppm) y más baja (100 ppm) concentración son del 12 y del 24% para las reacciones WAO y CWAO respectivamente. También se observa que a pesar de que la mineralización se vea favorecida por altas concentraciones de colorante, la diferencia observada entre los experimentos a 200 y 400 ppm es inferior a la obtenida entre las reacciones a 100 y 200 ppm, sobre todo en el caso de las reacciones no catalíticas. Esto puede deberse a que si a mayor concentración

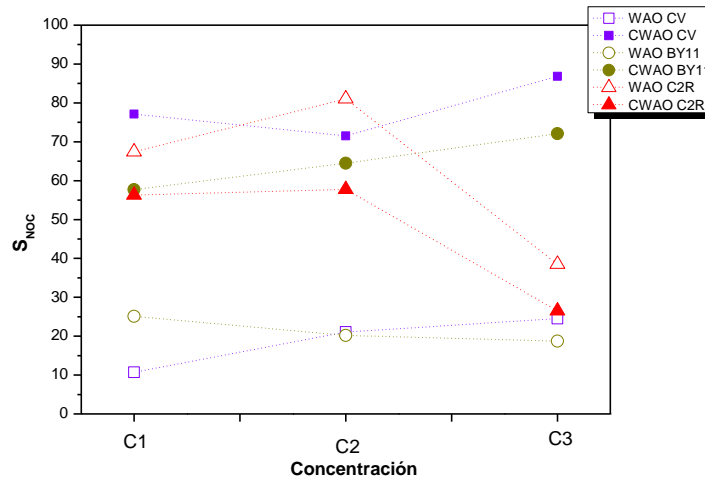
inicial de colorante, la conversión final de este se mantiene constante, se formará una mayor cantidad de intermedios de reacción que deben competir por el oxígeno presente en el medio, que ya se ha visto reducido por esta primera transformación. La selectividad (figura 55) se mantiene aproximadamente constante para las reacciones no catalíticas, mientras que en el caso de estar presente el catalizador, aumenta con esta variable.



**Figura 54.** Influencia de la concentración inicial de los colorantes a) CV, b) BY11 y c) C2R en la eliminación del TOC mediante WAO y CWAO con el tiempo de reacción.

Finalmente, en el caso del C2R, se observa al igual que para la eliminación del colorante, que se obtienen peores conversiones para la concentración más elevada (100 ppm), lo que concuerda con la aparente facilidad de esta molécula para formar depósitos carbonosos que impiden una actividad plena del catalizador a la vez que forman

compuestos difíciles de degradar mediante el proceso WAO. Esto también se ve reflejado en la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , que es inferior cuanto mayor es la concentración inicial del colorante (figura 55).



**Figura 55.** Evolución de la selectividad en función de la concentración inicial de colorante, dónde C1=25ppm, C2=50ppm, C3=100ppm para CV y C2R y C1=100ppm, C2=200ppm, C3=400ppm para BY11.

### 6.6.3 Efecto en la degradación del TN.

Como ocurría en el caso de la variación de la presión, la modificación de la concentración inicial no tiene efecto sobre la degradación del nitrógeno, siendo los valores obtenidos similares a los del apartado 7.4.3, por lo que se han omitido las gráficas en este apartado.

### 6.6.4 Efecto en la toxicidad.

En lo que concierne a la toxicidad, los resultados son muy similares a aquellos obtenidos para la variación de la presión, y en los que se observa una disminución importante con respecto a la solución madre, pero no se observan variaciones al modificarse esta variable. Los resultados se muestran en la tabla 37.

Tabla 37. Efecto de la concentración inicial de colorante en la toxicidad.

|           | Crystal Violet  |         |         |         |         |         |                  |
|-----------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|
|           | WAO             |         |         | CWAO    |         |         | Disolución madre |
|           | 25 ppm          | 50 ppm  | 100 ppm | 25 ppm  | 50 ppm  | 100 ppm |                  |
| UT 5 min  | 7,7             | 8,3     | 8,6     | 1,8     | 2,1     | 1,8     | 23,0             |
| UT 15 min | 7,7             | 8,3     | 9,4     | 0,9     | 1,7     | 1,4     | 21,0             |
|           | Basic Yellow 11 |         |         |         |         |         |                  |
|           | WAO             |         |         | CWAO    |         |         | Disolución madre |
|           | 100 ppm         | 200 ppm | 400 ppm | 100 ppm | 200 ppm | 400 ppm |                  |
| UT 5 min  | 1,4             | 1,5     | 1,5     | 0,7     | 0,8     | 0,7     | 2,9              |
| UT 15 min | 1,9             | 1,9     | 2,3     | 1,0     | 1,0     | 1,1     | 3,2              |
|           | Cromotrope 2R   |         |         |         |         |         |                  |
|           | WAO             |         |         | CWAO    |         |         | Disolución madre |
|           | 25 ppm          | 50 ppm  | 100 ppm | 25 ppm  | 50 ppm  | 100 ppm |                  |
| UT 5 min  | 8,1             | 8,3     | 8,2     | 2,1     | 2,0     | 2,3     | 6,1              |
| UT 15 min | 5,2             | 5,5     | 5,6     | 1,9     | 2,0     | 2,1     | 5,7              |

## 6. 6 Reutilización del catalizador.

Con el fin de evaluar la estabilidad del catalizador Ni/MgAlO II 7% se han llevado a cabo 3 reacciones consecutivas empleando el mismo catalizador que tras la reacción, fue recuperado mediante filtración, sometido a un lavado con agua ultra pura, y finalmente secado en la estufa a 110°C durante 12h. Las condiciones de reacción empleadas para llevar a cabo estos experimentos fueron: 150°C, 50 bar, 100 ppm y 800 rpm.

Los resultados de este estudio se presentan en la figura 56 y de ellos puede destacarse que tras las reutilizaciones, la conversión del colorante continúa siendo total para los colorantes CV y C2R, mientras que en el caso del BY11 se observa una disminución de aproximadamente el 8% entre el experimento llevado a cabo con el catalizador fresco y los llevados a cabo con los catalizadores recuperados.

Para la degradación del TOC en el caso del CV, no hay apenas diferencia entre los experimentos llevados a cabo con el catalizador fresco y el reutilizado por primera vez. Sin embargo, si se observa una disminución de aproximadamente el 10% en la conversión final después de la primera reutilización. Para los otros dos colorantes, la diferencia es mayor entre el experimento llevado a cabo con catalizador fresco y los catalizadores reutilizados

Una de las posibles explicaciones para la desactivación observada, es la lixiviación del níquel soportado sobre la hidrotalcita. Los análisis de los efluentes de reacción y los catalizadores recuperados, llevados a cabo mediante ICP-AES revelaron que tan solo un 0,6% del total del níquel presente en el catalizador pasa de la fase sólida a la líquida durante la reacción para todos los catalizadores, por lo que parece razonable descartar esta hipótesis. Además la naturaleza del colorante no parece influir en la lixiviación del metal.

Otra posible explicación a estos hechos, sería la formación de compuestos poliméricos durante la reacción, que se depositan sobre la superficie del catalizador, dificultando o incluso imposibilitando el acceso de las moléculas de colorante a los centros activos [12]. Esta hipótesis fue confirmada mediante medidas del carbono depositado en la superficie, tal y como se muestra en la tabla 38. Esto también se traduce en una disminución del volumen de poros y del área superficial. Las variaciones en estos dos parámetros son diferentes en función del colorante considerado, y se corresponden con las variaciones sufridas en las conversiones del colorante o TOC. Así, en el caso del CV, la diferencia es mayor entre el segundo y el tercer experimento, pudiendo estar el taponamiento de los poros en el origen del descenso de la actividad catalítica a partir de la segunda reutilización. Del mismo modo, para el BY11 y C2R, la mayor disminución del volumen de poros se produce entre el experimento llevado a cabo con el catalizador fresco y tras la segunda reutilización.

Los resultados obtenidos muestran que el catalizador es relativamente estable en las condiciones de reacción ensayadas, ya que la pérdida de actividad catalítica entre los tres ensayos no es demasiado importante (un máximo del 12% en la disminución de la conversión, en el caso del TOC) y parece estabilizarse tras el segundo ciclo. Sin embargo, resulta imprescindible la realización de experimentos en un reactor continuo para confirmar la estabilidad del catalizador.

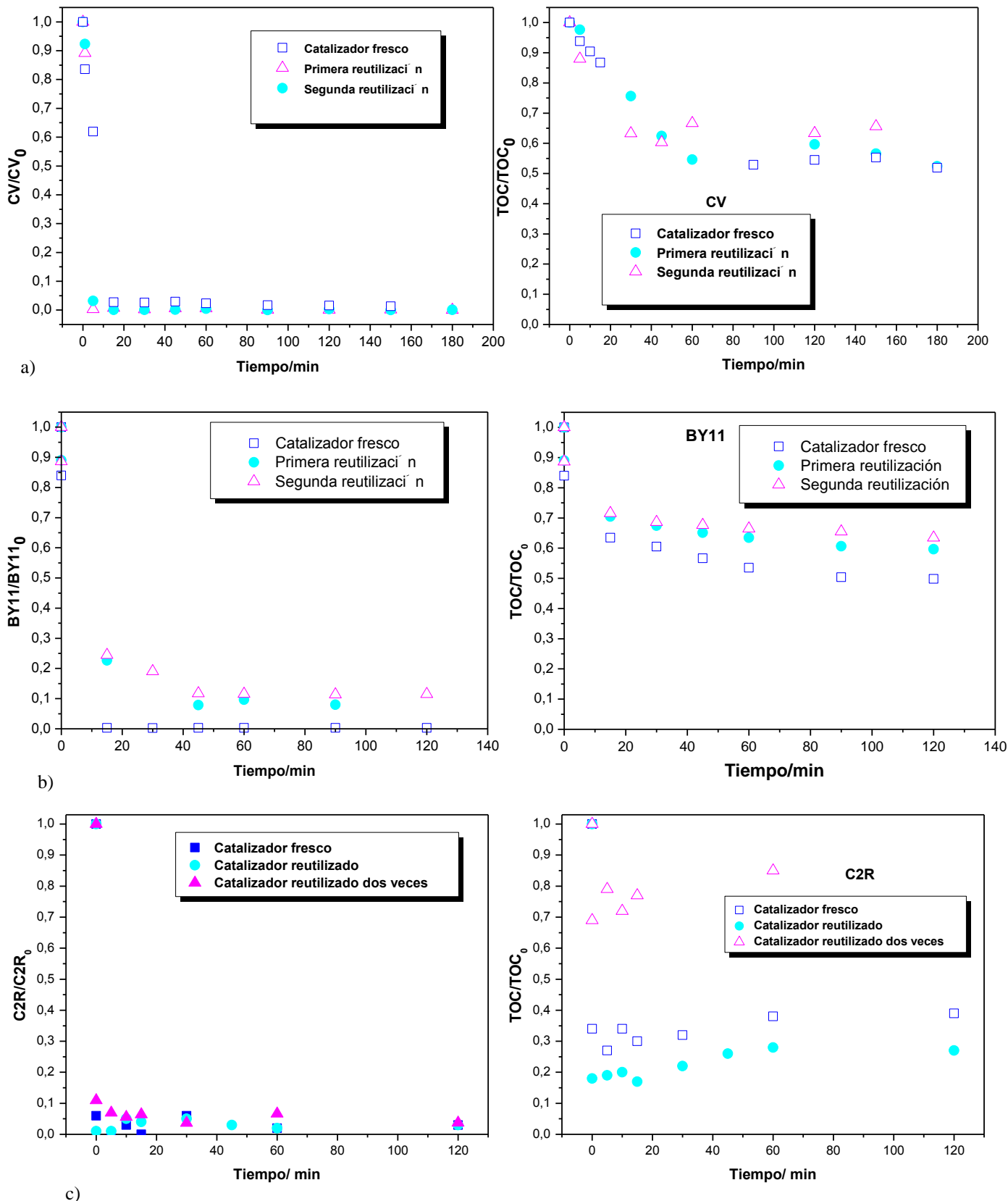


Figura 56. Variación de la concentración de colorante y TOC tras la reutilización del catalizador para experimentos llevados a cabo con a) CV, b) BY11 y c) C2R.

Tabla 38. Caracterización de los catalizadores recuperados.

| Colorante       | Catalizador                    | Área superficial/<br>$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | TOC/<br>% | Lixiviado/<br>% | Volumen poros/<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|-----------------|--------------------------------|---|-----------|-----------------|---|
| Crystal Violet  | Fresco                         | 179   | 0,01      | -               | 0,759   |
|                 | 1 <sup>era</sup> reutilización | 169   | 1,76      | 0,6             | 0,634   |
|                 | 2 <sup>a</sup> reutilización   | 151   | 3,21      | 0,2             | 0,512   |
| Basic Yellow 11 | Fresco                         | 179   | 0,01      | -               | 0,759   |
|                 | 1 <sup>era</sup> reutilización | 163   | 1,65      | 0,6             | 0,701   |
|                 | 2 <sup>a</sup> reutilización   | 153   | 2,81      | 0,2             | 0,564   |
| Chromotrope 2R  | Fresco                         | 179   | 0,01      | -               | 0,759   |
|                 | 1 <sup>era</sup> reutilización | 145   | 3,11      | 0,6             | 0,594   |
|                 | 2 <sup>a</sup> reutilización   | 132   | 4,32      | 0,2             | 0,485   |

## 6. 7 Bibliografía.

1. Kolaczowski, S.T., et al., *Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design*. Chemical Engineering Journal, 1999. **73**(2): p. 143-160.
2. Levec, J., Pintar, A. *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*. Catalysis Today, 2007. **124**(3-4): p. 172-184.
3. Kolaczowski, S.T., et al., *Wet Air Oxidation of Phenol: Factors that May Influence Global Kinetics*. Process Safety and Environmental Protection, 1997. **75**(4): p. 257-265.
4. Rivas, F.J., et al., *Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism*. Chemical Engineering Science, 1998. **53**(14): p. 2575-2586.
5. Besson, M., Gallezot, P. *Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts*. Catalysis Today, 2000. **57**(1-2): p. 127-141.
6. Béziat, J.-C., et al., *Catalytic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids on TiO<sub>2</sub>-Supported Ruthenium Catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **182**(1): p. 129-135.
7. Li, N., Descorme, C., Besson, M. *Application of Ce<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.63</sub>Pr<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol: Influence of the reaction conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **80**(3-4): p. 237-247.
8. Lee, D.K., Cho, J.S., Yoon, W.L. *Catalytic wet oxidation of ammonia: Why is N<sub>2</sub> formed preferentially against ?* Chemosphere, 2005. **61**(4): p. 573-578.
9. Kojima, Y., et al., *Catalytic wet oxidation of o-chlorophenol at mild temperatures under alkaline conditions*. Water Research, 2005. **39**(1): p. 29-36.

10. Lin, S.S., et al., *Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO<sub>2</sub> catalyst—effect of reaction conditions*. Water Research, 2003. **37**(4): p. 793-800.
11. Joglekar, H.S., Samant, S.D., Joshi, J.B. *Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols*. Water Research, 1991. **25**(2): p. 135-145.
12. Besson, M., Gallezot, P. *Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions*. Catalysis Today, 2003. **81**(4): p. 547-559.



# 7. REACCIONES EN CONTINUO

## 7. Reacciones en continuo.

El tratamiento en régimen continuo de una disolución de colorante mediante oxidación húmeda empleando como catalizador Ni/MgAlO II 7%, se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo trifásico. Estos reactores están caracterizados por el hecho de que una corriente líquida y otra gaseosa atraviesan un lecho fijo de partículas de catalizador, que se encuentra alojado dentro de un reactor tubular, lo que ayuda a poner en contacto todas las fases.

Según la forma en que circulan los flujos de gas y líquido en los reactores de lecho fijo, se puede operar de tres formas diferentes:

1. Flujo en paralelo descendente de gas y líquido.
2. Flujo en contracorriente de descendente de líquido y ascendente de gas.
3. Flujo en paralelo ascendente de gas y líquido.

El modo de operación del reactor de lecho fijo empleado en los ensayos de oxidación húmeda del colorante fue en paralelo descendente de gas y líquido.

En función de las propiedades físicas y velocidades de circulación de los fluidos, pueden distinguirse diferentes regímenes de flujo que determinan las características principales de funcionamiento de los reactores trifásicos de lecho fijo. Para el caso en el que los flujos de gas y líquido operando en paralelo descendente, pueden distinguirse los siguientes casos:

- Régimen de goteo (*trickle flow*): Se da fundamentalmente a bajas velocidades, tanto para la fase líquida, que gotea idealmente mojando todo el catalizador, como para la gaseosa. En este régimen, el flujo de una de las fases no se ve significativamente afectado por el flujo de la otra, siendo la zona de interacción entre ambas pequeña.
- Régimen de pulsos (*pulsing flow*): Se da con velocidades del líquido y gas elevadas, caracterizándose por el hecho de que a la entrada del reactor los canales de flujo formados por los huecos entre las partículas de catalizador, son taponados por el líquido. Por ello, la presión del gas aumenta y hace subir el tapón de líquido formado a lo largo del reactor. Inmediatamente, el líquido vuelve a formar un nuevo tapón a la entrada del reactor, repitiéndose el proceso

durante la duración del experimento. Esto provoca que existan en el reactor dos zonas diferenciadas, una de líquido con pequeñas burbujas de gas, y la otra de gas con el líquido mojando la superficie del catalizador. Estas dos zonas se encuentran apiladas de forma alternativa y se desplazan con el flujo atravesando el lecho de catalizador. Este régimen se conoce como régimen de alta interacción.

- Régimen de pulverización (*spray flow*): Se da para velocidades altas del gas y velocidades muy pequeñas del líquido. Esta diferencia de velocidades provoca que el líquido descienda en forma de gotas dispersas en la fase continua gaseosa.
- Régimen de burbujeo (*bubble flow*): Se obtiene cuando la fase continua, líquida, tiene caudales elevados, con velocidades lineales superiores a  $3 \text{ cm s}^{-1}$ , y la fase dispersa, gaseosa, tiene caudales bajos. En este caso, el gas asciende por la columna en forma de pequeñas burbujas que atraviesan el líquido.

Con el fin de determinar el tipo de régimen de circulación y las condiciones de transición de uno a otro, se han desarrollado un gran número de correlaciones y gráficas. Una de ellas es el mapa de flujo de Fukushima y Kusaka [1, 2], que determina el tipo de flujo en el reactor en función de la relación entre los números adimensionales de Reynolds del gas y el líquido modificados, que están definidos mediante las ecuaciones:

$$\text{Re}_L = \frac{u_L \rho_L D_i}{\mu_L} \quad [7-1]$$

$$\text{Re}_G = \frac{u_G \rho_G D_i}{\mu_G} \quad [7-2]$$

donde  $u$  es la velocidad del fluido,  $\rho$  su densidad,  $D_i$  es diámetro interno del reactor y  $\mu$  la viscosidad del fluido. Los subíndices G y L hacen referencia a las fases gas y líquido respectivamente.

**Tabla 39.** Propiedades de las fases líquida y gas a las condiciones de operación.

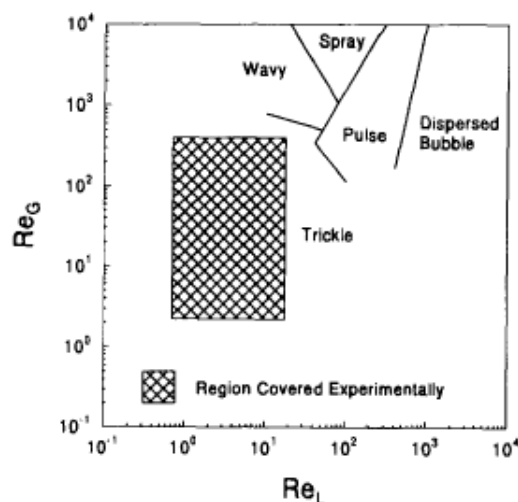
| FASE GAS                                |   |                            |               |
|---|---|----------------------------|---------------|
| $u_G, \text{m.s}^{-1}$                  | $\mu_G, \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $\rho_G, \text{kg m}^{-3}$ | $\text{Re}_G$ |
| $6,5 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ | $2,3 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ | 22,1 - 38,4                | 58 - 276      |
| FASE LIQUIDA                            |   |                            |               |
| $u_L, \text{m.s}^{-1}$                  | $\mu_L, \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $\rho_L, \text{kg m}^{-3}$ | $\text{Re}_L$ |
| $3,3 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-4} - 2,3 \cdot 10^{-4}$ | 889 - 943                  | 0,7 - 1,3     |

Para llevar a cabo el cálculo de estos parámetros, es necesario conocer las propiedades de líquido y gas en las condiciones de operación empleadas, así como las dimensiones del reactor (tabla 40). Las propiedades han sido estimadas mediante el programa de simulación Aspen Plus en su modo de Análisis de Propiedades (tabla 40). Se han tomado las condiciones límite de operación fijadas (valores máximos y mínimos de presión y temperatura) para el cálculo de estos parámetros.

**Tabla 40.** Dimensiones del reactor de lecho fijo.

|                          |      |
|--------------------------|------|
| Longitud, cm             | 30   |
| Diámetro interno, cm     | 0,92 |
| Sección, cm <sup>2</sup> | 0,66 |

Los números de Reynolds obtenidos para las fases gas y líquida (tabla 39) sitúan la región de trabajo experimental dentro del régimen de flujo de goteo (*trickle flow*), tal y como se aprecia en la figura 57. En este tipo flujo, en cada sección el líquido fluye en forma de película sobre las partículas de catalizador, mientras que el gas fluye de forma continua a través de los huecos que quedan libres. De esta forma, se asume que el líquido moja totalmente la pared de cada sección con una película de espesor uniforme, mientras que el gas fluye por la parte central que queda libre [1].



**Figura 57.** Plano hidrodinámico de los regímenes de flujo de gas y líquido en paralelo descendente de los reactores trifásicos de lecho fijo [2].

En el caso de la experimentación en continuo existe un gran número de factores potencialmente influyentes, por lo que es necesario reducir esta lista hasta un número manejable. Entre los posibles factores que afectan a la oxidación húmeda catalítica de

los colorantes en régimen continuo en un reactor que opera en régimen de goteo (*trickle bed*), podemos destacar:

- Presión
- Temperatura
- Masa de catalizador
- Concentración de contaminante
- Caudal de disolución líquida
- Caudal de gas

Debido al gran número de factores que pueden influir en el proceso se decidió mantener constante la masa de catalizador durante todos los experimentos realizados y fijar la presión a 50 bar ya que, según se observó en los experimentos llevados a cabo en el reactor discontinuo, esta variable tan sólo tiene efecto en la conversión del TOC con valores de presión bajos.

Algunas de estas variables pueden ser agrupadas, como por ejemplo la masa de catalizador  $W$  y el caudal de la disolución líquida, expresado como flujo másico del colorante  $F_L$ , cuya relación corresponde al tiempo de residencia  $T_r$ :

$$T_r = \frac{W}{F_L} \quad [7-3]$$

## 7.1 Estabilidad del catalizador.

Para comprobar la estabilidad del catalizador se llevó a cabo a una reacción a tiempos largos en el reactor continuo a 150°C, 50 bar, 0,5 mL min<sup>-1</sup> ( $T_r = 0,19$  g<sub>Ni</sub> min mL<sup>-1</sup>) y 25 ppm de concentración inicial para los colorantes CV y C2R y 100 ppm para el BY11, empleando para ello 1,4 g de catalizador.

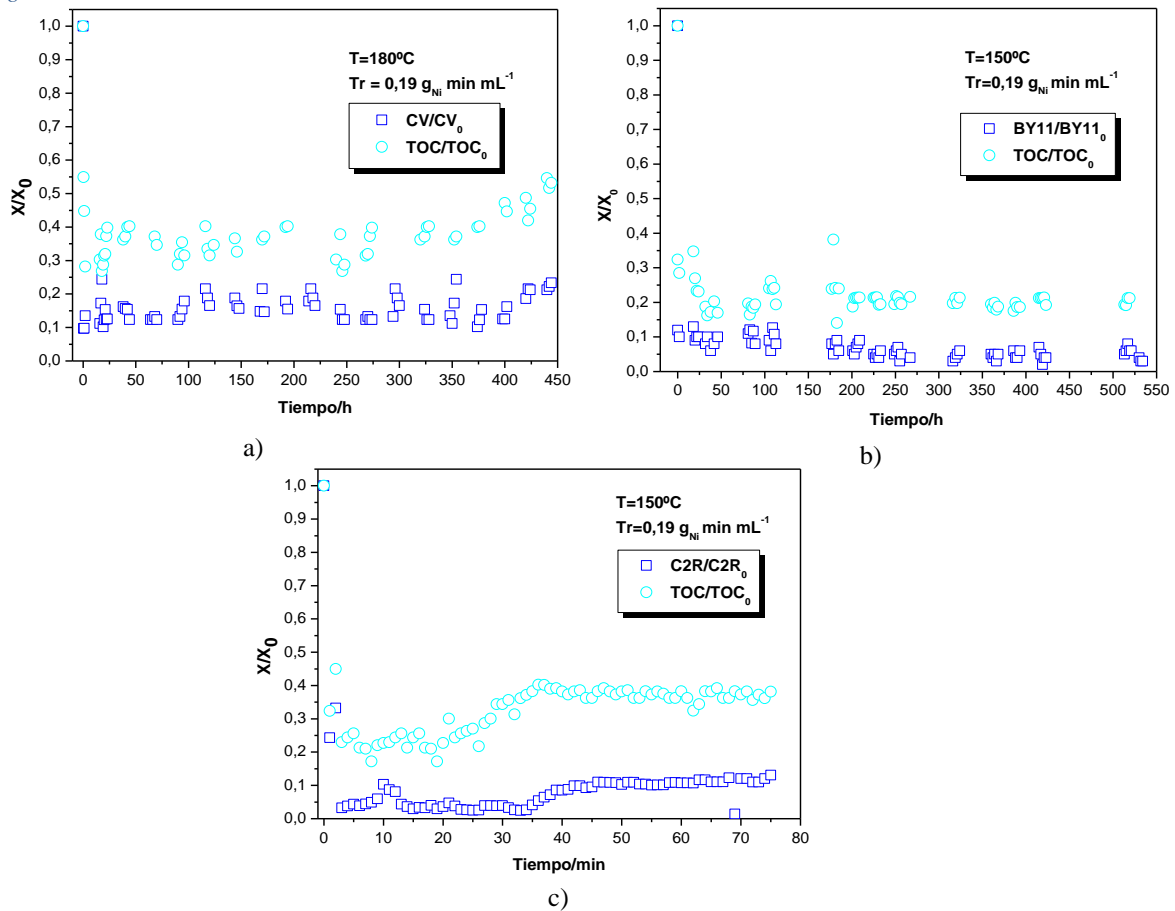
En la figura 58 se observa la variación de la concentración de los colorantes y del TOC normalizados con respecto al tiempo de reacción en las condiciones mencionadas. En el caso de la conversión del colorante, se observa un periodo inicial (entre 0 y 6 h, según el caso) en el que concentración normalizada de colorante fluctúa de manera importante debido a que el líquido todavía no ha mojado completamente la totalidad del catalizador, ya que en los instantes iniciales no hay suficiente fase líquida

disponible para el mojado de la parte externa del sólido, ni ha transcurrido el tiempo necesario para el mojado interno de las partículas por capilaridad [1, 3]. Una vez alcanzado el periodo estacionario, la conversión del colorante permanece prácticamente constante a lo largo de todo el experimento, obteniéndose un valor medio del 87% para el colorante CV, 93% para el colorante BY11 y 97% para el colorante C2R durante la duración del mismo.

En cuanto al TOC, se observa igualmente un periodo de transición, aunque en este caso parece prolongarse hasta al menos las 12 primeras horas de reacción, debido probablemente a que al tiempo necesario para el mojado del catalizador, tanto interna como externamente, hay que añadirle el tiempo necesario para la formación y posterior degradación de los compuestos intermedios obtenidos a partir del colorante CV. Una vez alcanzado el estado estacionario, el catalizador muestra niveles de conversión muy estables, tomando un valor medio de conversión del 64% para el colorante CV, 78% para el colorante BY11 y 72% para el colorante C2R (hasta las primeras 20 horas).

En el caso del colorante CV, partir de las 350 horas de reacción disminuye claramente hasta un valor final del 45%, alcanzado a las 450h. Aun así, el catalizador demuestra ser muy estable en las condiciones ensayadas, ya que su actividad catalítica permanece inalterada durante 15 días de uso continuo.

Con el fin de determinar las causas de la pérdida de actividad del sólido con el transcurso del tiempo de reacción, se llevaron a cabo diversos análisis del catalizador recuperado. Mediante análisis por FRX e ICP-AES de cada una de las muestras líquidas recogidas durante el experimento, se determinó que la pérdida de níquel por lixiviación tan sólo corresponde al 6% del total del metal impregnado, y este se produce únicamente durante las primeras 4 horas de reacción, lo que indica que este no es el motivo de la desactivación del catalizador a partir de las 350 h de reacción. Por otra parte, tras el análisis del sólido recuperado una vez finalizada la reacción, se apreció la existencia de un depósito de carbono del 0,6%, junto con una disminución del área superficial que pasa de 179 a 137 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, al igual que ocurría en el caso de las reacciones en el reactor discontinuo. La disminución en la actividad catalítica puede estar por tanto ligada a la formación de estos depósitos carbonosos que dificultan el acceso de los compuestos en disolución a los sitios activos del sólido.



**Figura 58.** Eliminación de los colorantes a) CV b) BY11 c) C2R y TOC en reactor continuo a  $150^{\circ}\text{C}$  y  $T_r=0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .

La reacción con el colorante BY11, se prolongó hasta las 550 horas, pero en no se pudieron apreciar signos de disminución de la actividad catalítica en el tiempo ensayado. Sin embargo en el caso del colorante C2R la desactivación si es clara y mucho más temprana que para los otros dos colorantes, ya que empieza a producirse a partir de las 20 horas en el caso del TOC y a las 30 horas para la eliminación del colorante. La diferencia existente entre el tiempo de desactivación es función de si se tiene en cuenta el TOC o la concentración de colorante se debe, como ya se explicó en capítulos anteriores, a que la ruptura del enlace  $\text{N}=\text{N}$  de la molécula de colorante C2R requiere de poca energía, por lo que no es necesario que el catalizador se encuentre en perfectas condiciones para contribuir a su ruptura, lo que no ocurre con los intermedios de reacción producidos, y que originan estos elevados valores de TOC, ya que pueden dar lugar a productos muy recalcitrantes a la oxidación en las condiciones ensayadas. Por ello la disminución de la actividad catalítica es mucho más importante en el caso del TOC, que pasa de una conversión media del 72% al 62%.

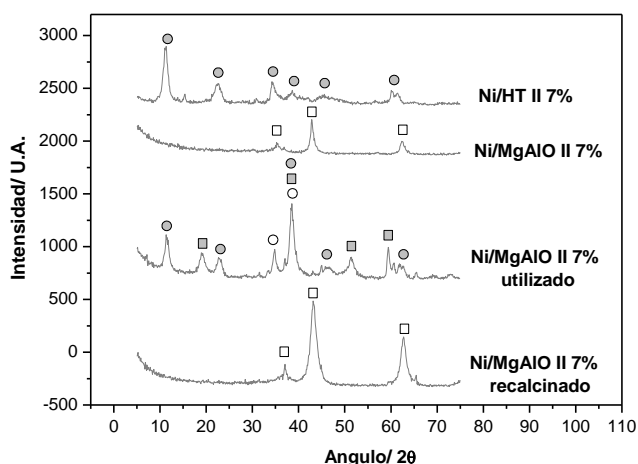
Con el fin de determinar el origen de esta disminución en la actividad catalítica, se llevaron a cabo análisis de mediante ICP-AES que mostraron que el lixiviado del níquel es tan sólo del 0,8% con respecto al total presente inicialmente en el catalizador y se produce únicamente durante las 4 primeras horas de reacción, por ello y al igual que ocurría en la reacción con CV, esta no es la causa de esta disminución en la actividad catalítica. Sin embargo, tal y como ocurría en las reacciones llevadas a cabo en el reactor discontinuo, se observa que sobre el catalizador recogido tras la reacción se produce la formación de un depósito de carbono del 1,1% a la vez que tanto el área superficial como el volumen de poros disminuyen en un 30%. Tanto la formación del depósito carbonoso como la disminución del área superficial y el volumen de poros son similares en extensión a las observadas en el caso de la reacción discontinua, a pesar de que la duración de esta es muy inferior (2h). Esto indica que la deposición de carbono sobre la superficie ha alcanzado su límite, lo que concuerda con la formación de la meseta que puede observarse en la degradación del TOC.

### **7.1.1 Regeneración del catalizador.**

La fuerte desactivación observada en el caso del colorante C2R hace que sea necesaria la implantación de un método para la regeneración del catalizador, con el fin de que su aplicación sea viable a escala de planta piloto o industrial.

Una de las propiedades más notables de las hidrotalcitas es su efecto memoria, que puede ser definida como la capacidad que tienen las muestras sometidas a descomposición mediante tratamiento térmico de regenerar su estructura laminar inicial cuando son puestas en contacto con disoluciones que contengan aniones o únicamente por exposición al aire [4].

Con el fin de observar las transformaciones del catalizador durante la reacción, se llevaron a cabo análisis mediante DRX de la hidrotalcita impregnada sin calcinar (Ni/HT II 7%), del catalizador fresco ya calcinado (Ni/MgAlO II 7%) y del catalizador recuperado tras la reacción y secado en estufa a 100°C (Ni/MgAlO II 7% utilizado) (figura 59).



**Figura 59.** DRX de los sólidos Ni/HT II 7%, Ni/MgAlO II 7%, Ni/MgAlO II 7% utilizado y Ni/MgAlO II 7% recalcinado. Hidrotalcita ○ MgO □; Brucita □ NiO ○ .

La hidrotalcita impregnada Ni/HT II 7% presenta los picos típicos de la hidrotalcita, mientras que tras la calcinación el catalizador Ni/MgAlO II 7% muestra la formación de óxidos mixtos de magnesio y aluminio pobremente cristalizados. Tras la reacción, la estructura del catalizador cambia por completo, detectándose una mezcla de fases correspondientes a la hidrotalcita, brucita y óxidos de níquel. Esto indica que la reconstrucción de la hidrotalcita original mediante el efecto memoria no se lleva a cabo de manera completa, según los resultados obtenidos por Cavani et al. [5], que demostraron que la reconstrucción de óxidos mixtos de magnesio y aluminio en presencia de níquel tan solo es total si estos se ponen en contacto en disoluciones que contengan nitratos, como es el caso, durante 12 h a 250°C y 40 bar, ya que en condiciones más suaves la inclusión de otros iones o moléculas en la estructura del sólido es mucho más probable.

La similitud del sólido recuperado con la hidrotalcita fresca hizo considerar la opción de volverla a calcinar, con el fin de observar si a pesar de la existencia de nuevas fases, podía recuperarse la estructura del catalizador mediante tratamiento térmico. El catalizador usado se volvió a someter por tanto al proceso de calcinación en la mufla a 550°C durante 5 horas. En la figura 59, se observa que tras la calcinación se recupera la estructura del catalizador calcinado fresco, aunque los nuevos picos formados son más finos e intensos lo que indica una mayor cristalinidad del sólido.

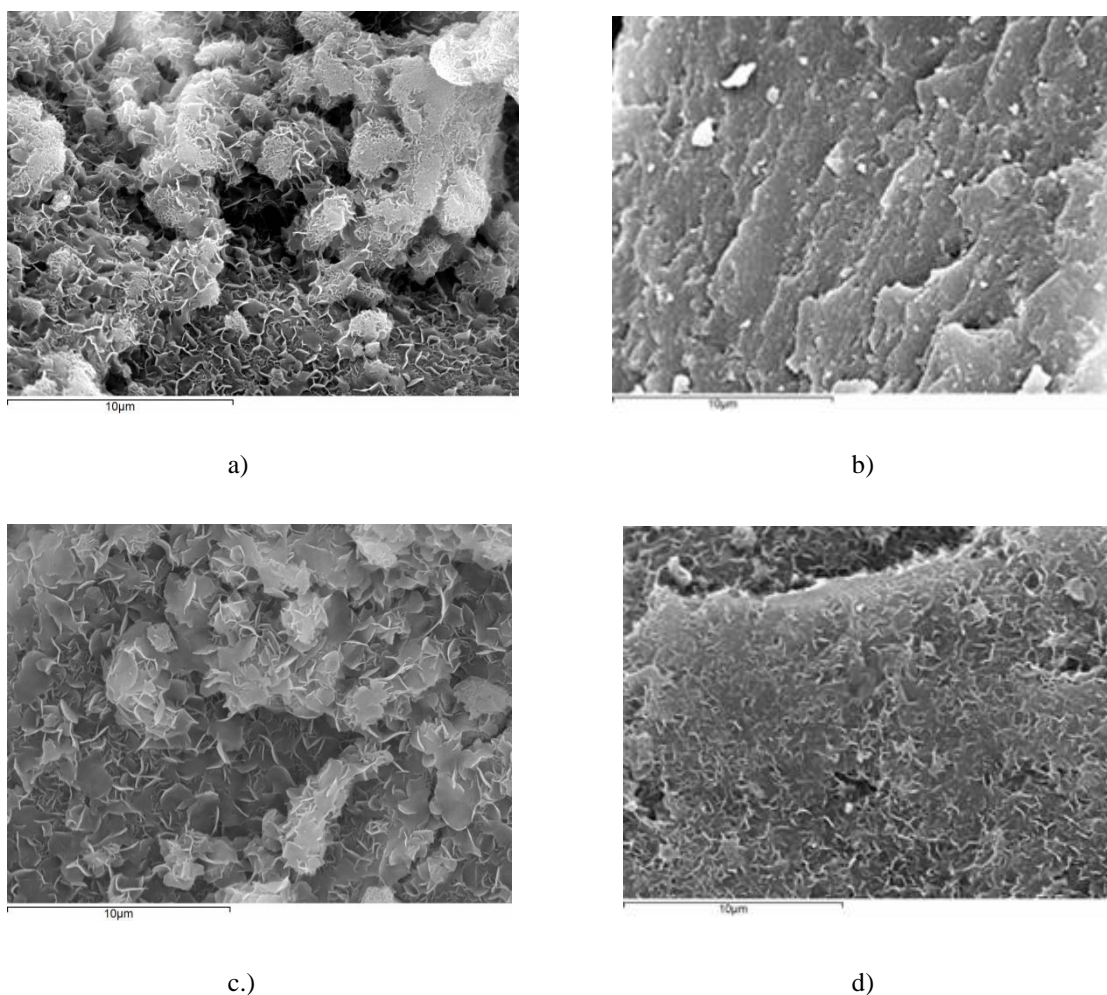
Tabla 41. Propiedades del catalizador en distintas fases.

|                               | Área superficial,<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | Carbono depositado,<br>% C | Volumen de poros,<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ |
|-------------------------------|--|----------------------------|---|
| Ni/HT II 7%                   | 168  | 0,1                        | 0,741   |
| Ni/MgAlO II 7%                | 179  | 0,1                        | 0,759   |
| Ni/MgAlO II 7%<br>utilizado   | 140  | 0,6                        | 0,459   |
| Ni/MgAlO II 7%<br>recalcinado | 176  | 0,2                        | 0,701   |

La table 41 muestra la evolución del área superficial, el contenido en carbono depositado y el volumen de poros del sólido. Se observa, que tras su uso, el catalizador reduce su área superficial en un 22%, mientras que tras la recalcinación, ésta prácticamente vuelve a su valor inicial. Lo mismo ocurre con los valores del carbono depositado y el volumen de poros.

Para una mejor comprensión de las modificaciones estructurales de los sólidos, la morfología de estos se estudió mediante microscopía SEM. En la Figura 60a se aprecia claramente la estructura laminar de la hidrotalcita, mientras que tras la calcinación, la estructura de este cambia por completo dando lugar a un sólido de apariencia rugosa y con numerosas hendiduras (figura 60b). El catalizador recuperado tras la reacción (figura 60c) presenta de nuevo la estructura laminar característica de la hidrotalcita, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante DRX. Tras la recalcinación (figura 60d), parece que el sólido adopta una estructura intermedia entre las observadas en las figuras 60a y b.

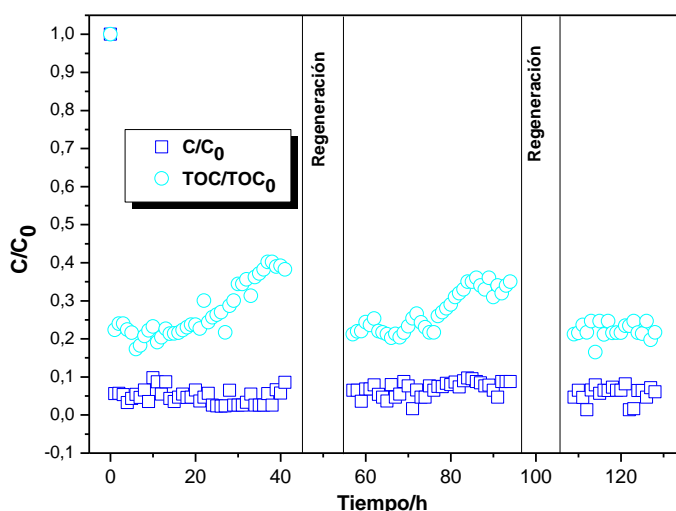
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos (figura 61), y el aparente buen resultado en la recuperación de las propiedades estructurales del catalizador, se llevó a cabo una regeneración *in situ* en el interior del reactor continuo. Para ello, tras las 40 primeras horas de reacción (llevada a cabo a 150°C, 50 bar, 200 mL min<sup>-1</sup> y 25 ppm de concentración inicial), cuando ya ha comenzado a producirse la desactivación, se comienza el bombeo de agua ultra pura en lugar de la disolución de colorante C2R, con el fin de proceder al lavado del catalizador.



**Figura 60.** Microfotografías SEM de a) Ni/HT II 7% ; b) Ni/MgAlO II 7% ;c) Ni/MgAlO II 7% utilizado y d) Ni/MgAlO II 7% recalcinado.

Después de someter al sólido al lavado a una temperatura de 30°C y 1 bar durante 1 hora, se detiene el bombeo de líquido y el sólido se seca con un caudal de aire de 200 mL min<sup>-1</sup> a 100°C durante otra hora. A continuación se fija una temperatura de 550°C y se mantiene durante 5 h, dejando fijas la presión de 1 bar y el caudal de gas a 200 mL min<sup>-1</sup>. Tras el proceso de calcinación, se espera a que el reactor vuelva a temperatura ambiente y se vuelven a programar las condiciones previas del experimento (150°C, 50 bar, 200 mL min<sup>-1</sup> y 25 ppm de concentración inicial). Los resultados del experimento se muestran en la figura 61, dónde se observa que, tras la regeneración del catalizador, la eliminación del TOC y del colorante vuelven a retomar valores similares a los obtenidos con el catalizador fresco antes de comenzar la desactivación, por lo que la regeneración del sólido se ha llevado a cabo de manera satisfactoria. Sin embargo, se observa que en el segundo ciclo, tras un periodo de unas 16 horas, vuelve a producirse

la desactivación del catalizador. Por ello se realiza de nuevo la regeneración *in situ* y tras esta se vuelve a llevar a cabo la reacción CWAO en las mismas condiciones. Se observa de nuevo que la regeneración del catalizado es efectiva, ya que las conversiones retoman los valores obtenidos para el primer ciclo de la reacción antes de producirse la pérdida de actividad catalítica. En total y teniendo en cuenta los tres ciclos, se ha llevado a cabo una reacción de 57 horas sin pérdida de actividad, con unas conversiones medias del TOC y de colorante C2R del 81 y 96% respectivamente.



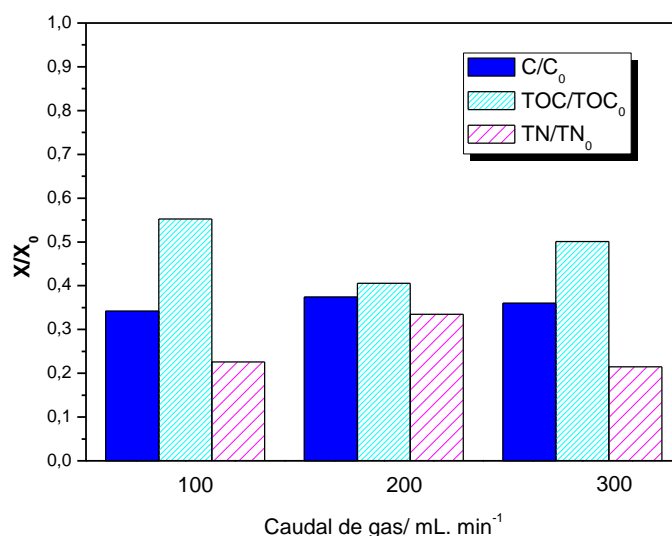
**Figura 61.** Degradación del colorante C2R y TOC en alternancia de ciclos de reacción regeneración llevado a cabo a 150°C, 25 ppm y  $T_r=0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .

## 7.2 Efecto del caudal de gas.

Dadas las condiciones experimentales empleadas, todos los experimentos se llevan a cabo en régimen de flujo de goteo (*trickle flow*), donde, en cada sección el líquido fluye en forma de película sobre las partículas de catalizador, mientras que el gas fluye de forma continua a través de los huecos que quedan libres. De esta forma, se asume que el líquido moja totalmente la pared de cada sección con una película de espesor uniforme, mientras que el gas fluye por la parte central que queda libre [1].

La figura 62 muestra el efecto del caudal de gas en la eliminación del colorante, TOC y TN en reacciones llevadas a cabo con una solución madre de 25 ppm de CV, 150°C, 50 bar y un tiempo de residencia de  $0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .

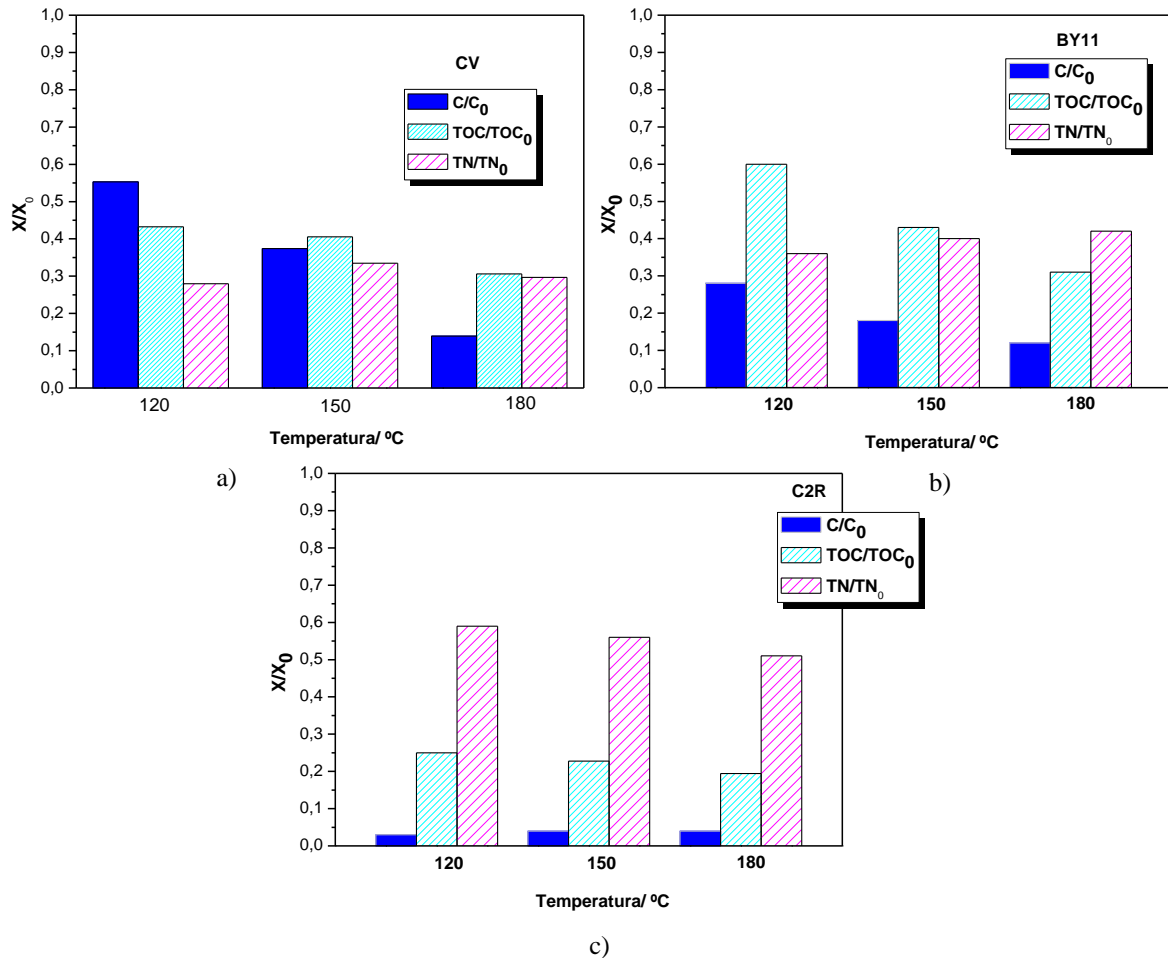
La modificación de esta variable no tiene efecto en la conversión del colorante, obteniéndose valores cercanos al 65% en todos los casos. Por otra parte, se observa que las conversiones del TOC y TN son máximas para un caudal de gas de 200 mL min<sup>-1</sup>. Esto puede explicarse ya que a mayor caudal de gas, la velocidad superficial de este aumenta, por lo que producen menores aglomeraciones de líquido en el lecho catalítico. Sin embargo, si la velocidad aumenta demasiado, pueden crearse zonas que no se mojen adecuadamente [6], por lo que el óptimo de entre las condiciones ensayadas es de 200 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 62.** Efecto del caudal de gas en la degradación del colorante CV, TOC y TN a 150°C, 25 ppm y  $T_r=0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .

### 7.3 Efecto de la temperatura.

En la figura 63 se observan los efectos de la variación de la temperatura de reacción entre 120 y 180°C sobre el TN, TOC y concentración de colorante en las reacciones llevadas a cabo en el reactor continuo a 50 bar, 0,5 ml min<sup>-1</sup> ( $T_r= 0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ ) y 25 ppm de concentración inicial, empleando para ello 1,4 g de catalizador. Los resultados mostrados corresponden a los valores medios calculados durante el estado estacionario antes de producirse la desactivación del catalizador.



**Figura 63.** Efecto de la temperatura de reacción en la degradación de a) colorante CV; b) colorante BY11; c) colorante C2R y sus respectivos TOC y TN.

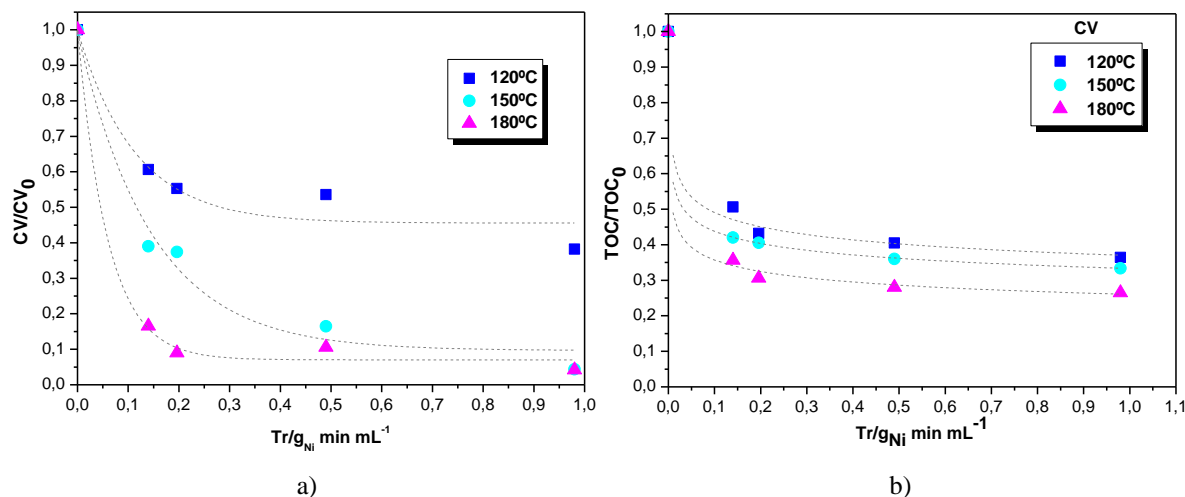
En el caso del colorante CV, la conversión del colorante aumenta desde el 45% obtenido a 120°C hasta el 86% a 180°C. Por otra parte, la diferencia en el caso del TOC es mucho menor, especialmente en la transición de 120 a 150°C, experimentos entre los cuales tan solo se observa una mejoría del 3% en la conversión, mientras que la mejoría observada para la reacción a 180°C con respecto a la de menor temperatura es del 13% (con una conversión media del 69%). Las causas de esta variación son análogas a las expuestas en el caso del reactor discontinuo.

Para el colorante BY11, la tendencia es similar tanto para la degradación del colorante como del TOC, con valores que oscilan desde una conversión del 72% a 120°C hasta el 88% a 180°C para el colorante BY11 y del 40 al 70% en el caso del TOC.

Para el colorante C2R, antes de la desactivación la conversión del colorante es prácticamente total, por lo que no se observa de manera clara el efecto de esta variable, mientras que la influencia en el TOC tampoco es notable.

La conversión media del nitrógeno en disolución (TN), no parece verse afectada por las variaciones de la temperatura en ninguno de los casos, obteniéndose conversiones entorno al 70, 65 y 40% para los colorantes CV, BY11 y C2R, respectivamente. La distribución de los compuestos nitrogenados obtenidos a partir de la oxidación del colorante varía en función de la temperatura, ya que a 120 y 150°C es mayoritaria la formación de amonio mientras que a 180°C se producen preferentemente nitratos y nitritos. Estas observaciones coinciden con las realizadas por Barbier et al. [3] para la oxidación húmeda de anilina empleando Ru/CeO<sub>2</sub> como catalizador.

Por otra parte, los tiempos de residencia en el interior del reactor se variaron entre 0,14 y 0,098 g<sub>Ni</sub> min mL<sup>-1</sup> para cada una de las temperaturas, con el fin de evaluar la influencia de esta variable en el proceso. En el caso del colorante CV (figura 64), la influencia del tiempo de residencia es mayor cuanto menor es la temperatura de reacción. Tal y como era de esperar, un aumento en el tiempo de residencia, correspondiente a un menor caudal de líquido, proporciona mejores valores en la degradación tanto del colorante como del TOC. Sin embargo, se observa que para tiempos de residencia superiores a 0,49 g<sub>Ni</sub> min mL<sup>-1</sup> (correspondiente a 0,2 mL min<sup>-1</sup>), no se producen mejorías significativas en la conversión. Esto puede deberse a un mojado insuficiente del catalizador y por tanto una utilización incompleta de este [7], ya que los caudales muy bajos dan lugar a la formación de canales preferentes. Otra posible explicación es que ya se haya alcanzado la máxima degradación posible y que en las condiciones ensayadas, los compuestos intermedios de reacción formados, como ácido acético y fórmico, detectados mediante HPLC, sean refractarios a la oxidación.



**Figura 64.** Efecto del tiempo de residencia en la degradación del a) colorante CV y b) TOC a 150°C y 25 ppm.

Para comprobar si efectivamente existe utilización incompleta del catalizador, se procede del siguiente modo. Los efluentes recogidos a la salida del reactor, correspondientes únicamente al estado estacionario del experimento se reciclan y se vuelven a alimentar al lecho catalítico empleando las mismas condiciones de reacción, es decir las mismas condiciones hidrodinámicas. Esto implica que el tiempo de residencia de la solución en el reactor habrá sido doblado cuando recojamos el efluente tras este segundo paso. Al no observarse ninguna mejoría en la degradación del TOC o del colorante puede concluirse que no existen ineficiencias en el mojado del catalizador, y que la máxima conversión del TOC y del colorante en las condiciones empleadas ya ha sido alcanzada para un tiempo de residencia de  $0,49 \text{ g}_{Ni} \text{ min mL}^{-1}$ . En ninguno de los experimentos realizados posteriormente se produjeron ineficiencias en el mojado del sólido, por lo que en todos los casos prima la hipótesis de la formación de compuestos de reacción refractarios a la oxidación en las condiciones ensayadas.

Esto se corrobora con los análisis realizados en HPLC que muestran que a 180°C, con un tiempo de residencia de  $0,49 \text{ g}_{Ni} \text{ min mL}^{-1}$ , la conversión de CV es prácticamente completa (superior al 98%), mientras que la conversión del TOC corresponde al 72%. Si se aumenta el tiempo de residencia hasta  $0,98 \text{ g}_{Ni} \text{ min mL}^{-1}$ , los valores de conversión se mantienen, pero se observa un aumento en la concentración de ácidos de cadena corta, refractarios a la oxidación en las condiciones ensayadas.

Por tanto, puede afirmarse que la degradación del TOC y del colorante CV aumentan con el tiempo de residencia hasta llegar a un valor asintótico que, en este caso comienza para  $T_r=0,49 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .

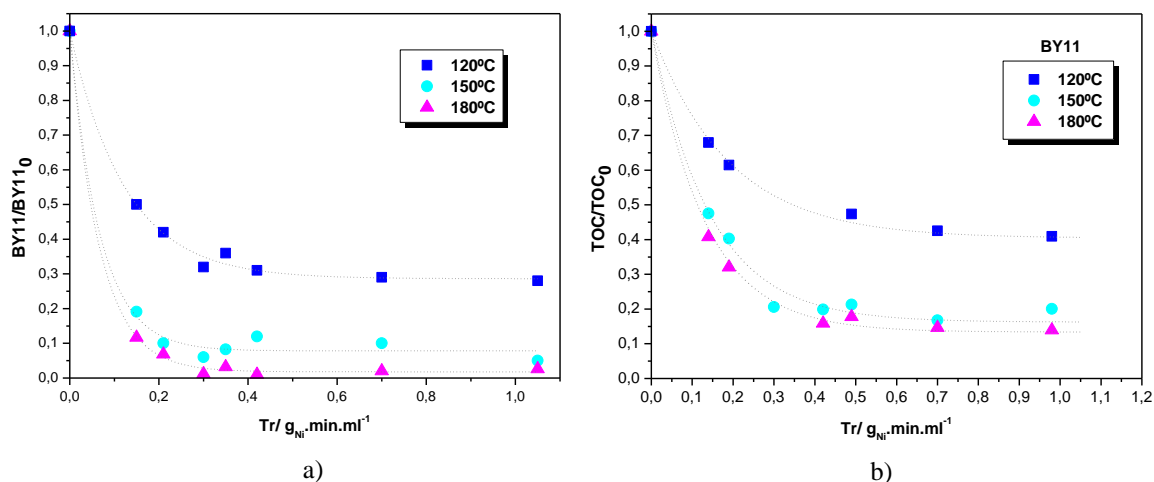


Figura 65. Efecto del tiempo de residencia en la degradación del a) colorante BY11 y b) TOC a 150°C y 100 ppm.

Los resultados obtenidos para los colorantes BY11 (Figura 65) y C2R (figura 66) son análogos y las explicaciones dadas para el colorante CV, extrapolables.

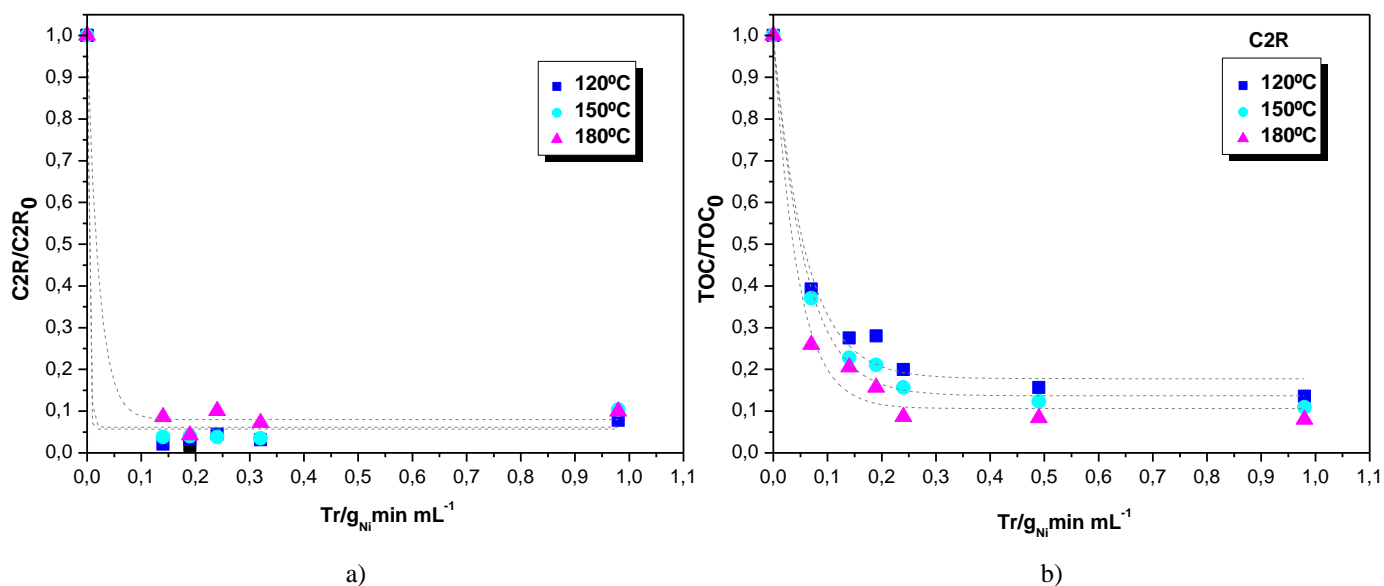


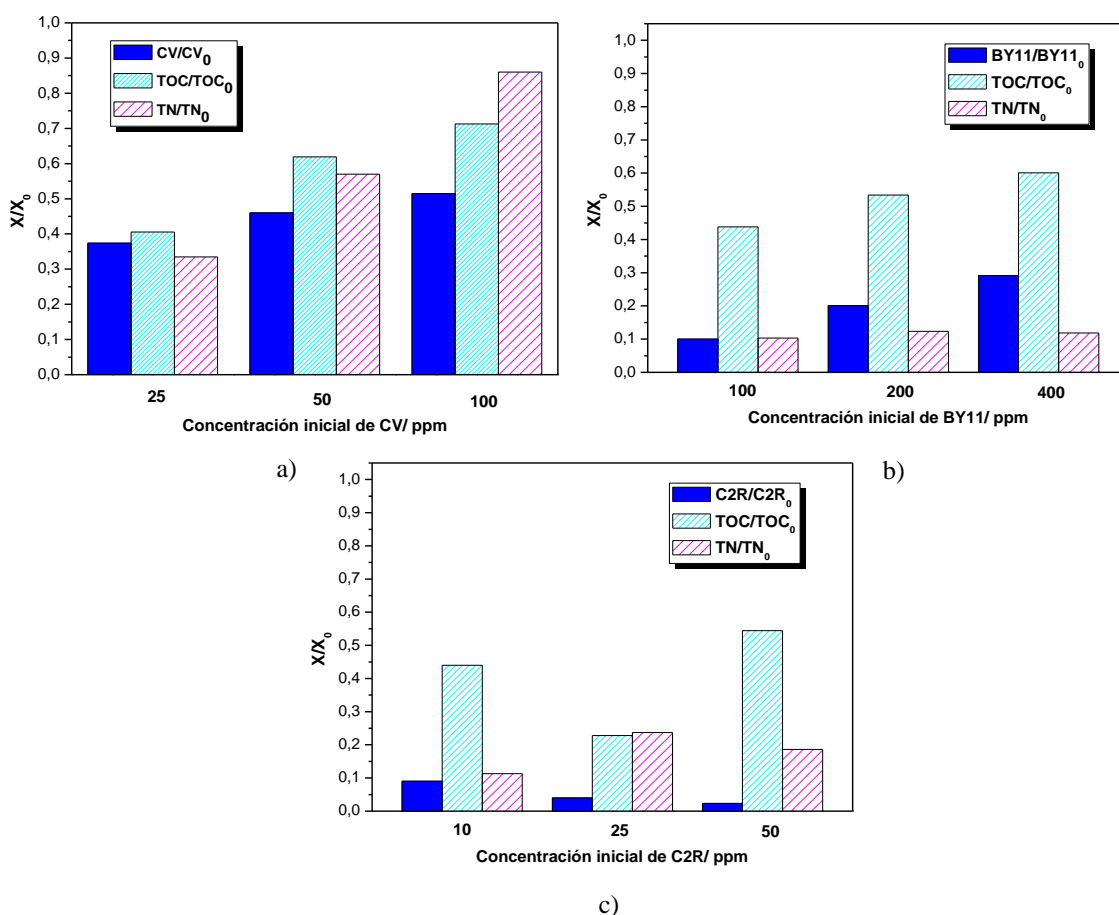
Figura 66. Efecto del tiempo de residencia en la degradación del a) colorante C2R y b) TOC a 150°C y 25 ppm.

Por tanto, puede concluirse que la variación de la temperatura tiene un efecto notable en la conversión de los colorantes y del TOC, aunque el efecto es menos importante que en las reacciones llevadas a cabo en el reactor discontinuo. Por otra parte, se ha establecido un tiempo de residencia óptimo para un valor de  $0,49 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .

## 7.4 Efecto de la concentración de colorante.

Una de las características de las aguas residuales es la variabilidad de su composición, por ello es importante comprobar que el catalizador es resistente a posibles variaciones en la concentración de los contaminantes.

Para ello, se han ensayado los efectos de la variación de la concentración sobre la degradación del TN, TOC y concentración de colorante en las reacciones llevadas a cabo en el reactor continuo a 50 bar,  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  ( $T_r = 0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ ) y  $150^\circ\text{C}$ , empleando para ello 1,4 g de catalizador. Los resultados mostrados en figura 67 corresponden a los valores medios calculados durante el estado estacionario antes de producirse la desactivación del catalizador.



**Figura 67.** Efecto de la temperatura de reacción en la degradación de a) colorante CV; b) colorante BY11; c) colorante C2R y sus respectivos TOC y TN.

Para los colorantes CV y BY11, puede observarse claramente que la degradación del TOC y del TN se ven dificultadas por el aumento de la concentración de colorante en la disolución madre, lo que contrasta con los resultados obtenidos para el reactor tipo

batch, dónde no existían diferencias destacables en la conversión final cuando se variaba la concentración de 25 a 100 ppm en el caso del CV y de 100 a 400 para el BY11. Esto puede achacarse a que si se hace aumentar la concentración inicial de colorante pero se mantiene constante la masa de catalizador, se produce una mayor adsorción de las moléculas de colorante sobre la superficie del sólido. Por ello aumenta la cantidad de sustrato acomodado sobre el catalizador, que puede llegar a saturarse, impidiendo de este modo la interacción de este con las moléculas de oxígeno, por lo que disminuye la eficiencia de la degradación.

La mayor parte de los estudios de catálisis heterogénea en reactores de lecho fijo muestran la existencia de una relación entre la degradación de los compuestos y la relación existente entre la concentración de contaminante y de catalizador [7] y solamente cuando la reacción ocurre únicamente en la superficie del catalizador, esta relación no tiene efecto sobre la degradación final [8].

Para el colorante C2R, se observa una ligera mejoría en la conversión al aumentar la concentración inicial, pasando esta del 91 al 98% entre 0 y 50 ppm. Por otra parte, tanto la conversión del TOC como del TN alcanzan un máximo a 25 ppm, la concentración intermedia de entre las ensayadas. Este máximo puede deberse a que por una parte, al aumentar la concentración inicial se inhibe la interacción del oxígeno con el catalizador, como ya se explicó antes, pero por otro lado, si las moléculas de colorante son degradadas lo suficientemente rápido como para no llegar a saturar el catalizador, se producirá una renovación más rápida de las moléculas adsorbidas y por tanto se llevarán a cabo más reacciones en la superficie del catalizador y se degradará una mayor proporción de contaminante durante el tiempo de residencia [9], lo que puede explicar que el óptimo se encuentre a la concentración intermedia ensayada. La existencia de este máximo tan solo para este colorante es coherente con los resultados obtenidos en el reactor discontinuo, ya que el colorante C2R presenta la energía de activación más baja, y por ello es posible que sea el único que se degrade lo suficientemente rápido para no producir la saturación de colorante en el sólido. También es posible, que a concentraciones elevadas se produzca una mayor producción de los depósitos carbonosos previamente estudiados, y que por ello se den menores conversiones para la concentración de 100 ppm.

La figura 68 muestra el efecto del tiempo de residencia a diferentes concentraciones iniciales del colorante CV. Como ya se observó para los experimentos llevados a cabo a diferentes temperaturas, tanto la degradación del colorante como del TOC se ven favorecidas por mayores tiempos de residencia, aunque la influencia de este parámetro es menos importante a partir de tiempos de residencia superiores a  $0,49 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ , especialmente en el caso del TOC. Los mismos resultados se obtienen para el colorante BY11 ( figura 69).

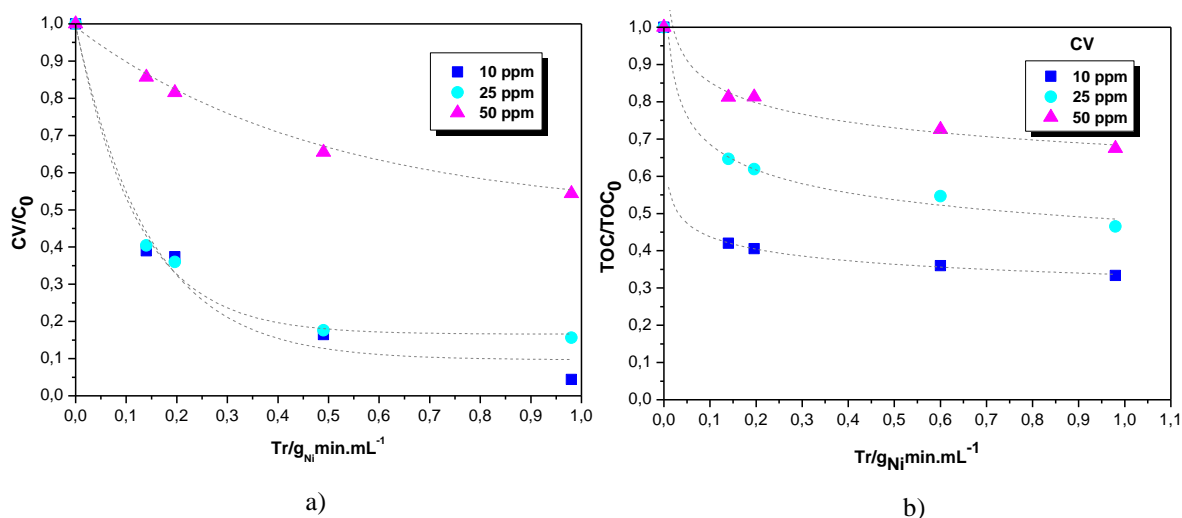


Figura 68. Efecto del tiempo de residencia en la degradación del a) colorante CV y b) TOC a  $150^{\circ}\text{C}$  y 25 ppm.

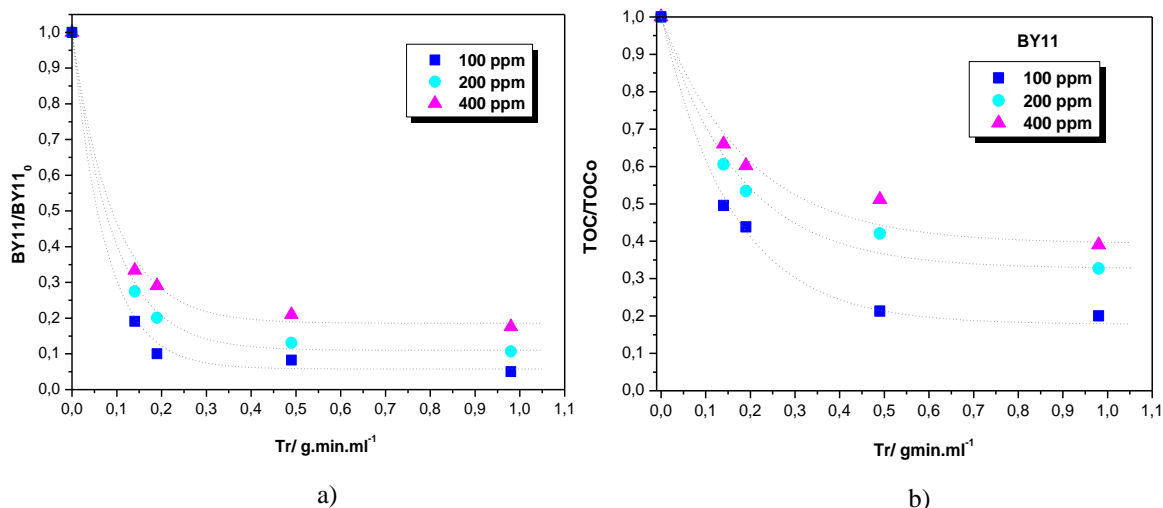
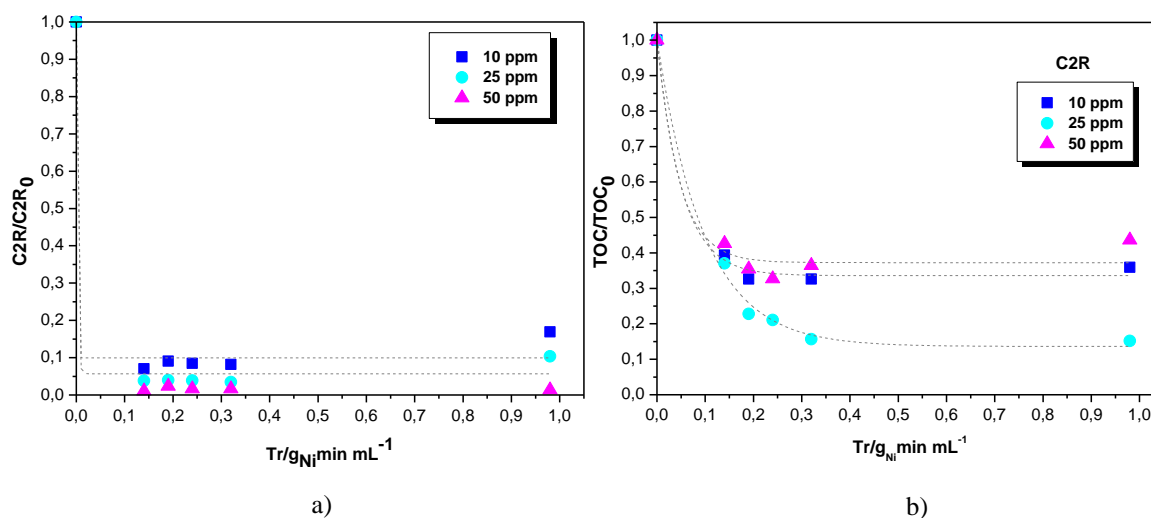


Figura 69. Efecto del tiempo de residencia en la degradación del a) colorante BY11 y b) TOC a  $150^{\circ}\text{C}$  y 100 ppm.

La figura 70 muestra los resultados obtenidos para el colorante C2R, en la que se observa claramente que la dependencia con la concentración inicial de C2R, para la

eliminación del TOC y del colorante es menor que para los colorantes CV o BY11, aunque la tendencia es similar.



**Figura 70.** Efecto del tiempo de residencia en la degradación del a) colorante C2R y b) TOC a 150°C y 25 ppm.

Puede concluirse que la concentración de colorante en la corriente de entrada al reactor tiene una gran importancia en la degradación de estas sustancias, así como del TOC y del TN. Por otra parte, el tiempo un mayor tiempo de residencia proporciona mejores conversiones, aunque a partir de 0,49 g<sub>Ni</sub> min mL<sup>-1</sup> un aumento de este no es realmente significativo, debido probablemente a la formación de intermedios de reacción refractarios a la oxidación en las condiciones ensayadas, ya que no se detectaron ineficiencias en el mojado del catalizador en los rangos ensayados para el tiempo de residencia

## 7.5 Bibliografía.

1. Al-Dahhan, M.H., Duduković, M.P. *Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure*. Chemical Engineering Science, 1995. **50**(15): p. 2377-2389.
2. Fukushima, S., *Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1977. **10**: p. 461-472.
3. Barbier Jr, J., et al., *Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO<sub>2</sub> catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants*. Catalysis Today, 2002. **75**(1-4): p. 29-34.

4. Gennequin, C., et al., *Use and observation of the hydrotalcite “memory effect” for VOC oxidation*. *Catalysis Today*, 2010. **157**(1–4): p. 191-197.
5. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. *Catalysis Today*, 1991. **11**(2): p. 173-301.
6. Lopes, R.J.G., de Sousa, V.S.L., Quinta-Ferreira, R.M., *CFD and experimental studies of reactive pulsing flow in environmentally-based trickle-bed reactors*. *Chemical Engineering Science*, 2011. **66**(14): p. 3280-3290.
7. Tukač, V., Hanika, J., *Influence of catalyst particles orientation on the pressure drop and the liquid dispersion in the trickle bed reactor*. *Chemical Engineering Science*, 1992. **47**(9–11): p. 2227-2232.
8. Ramachandran, V.S., et al., *16 - Paints and Coatings*, in *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. 2002, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 633-654.
9. Li, N., Descorme, C., Besson, M., *Application of Ce<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.63</sub>Pr<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol: Influence of the reaction conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **80**(3–4): p. 237-247.



## 8. IDENTIFICACIÓN DE INTERMEDIOS DE

## 8. Identificación de los intermedios de reacción.

El estudio de los intermedios de reacción que se producen durante las reacciones de oxidación húmeda tiene una gran importancia, ya que permite establecer con más claridad los mecanismos que entran en juego durante el proceso, y permiten aumentar la eficiencia del mismo.

En este trabajo se han estudiado los compuestos intermedios producidos durante la degradación de los colorantes CV y BY11, en reacciones llevadas a cabo a 150°C, 50 bar, 800 rpm, 0,4 g de catalizador y 200 ppm de concentración inicial de colorante.

No se ha considerado necesario realizar esta identificación para el colorante C2R, ya que el mecanismo de degradación de los colorantes azoicos y los intermedios formados en reacciones de oxidación húmeda ya ha sido estudiado por diversos autores [1-4].

Los análisis de las muestras se llevaron a cabo mediante HPLC y GC-MS, según el método indicado en los apartados 3.6.7 y 3.6.8.

### 8.1 Identificación de los intermedios del colorante CV.

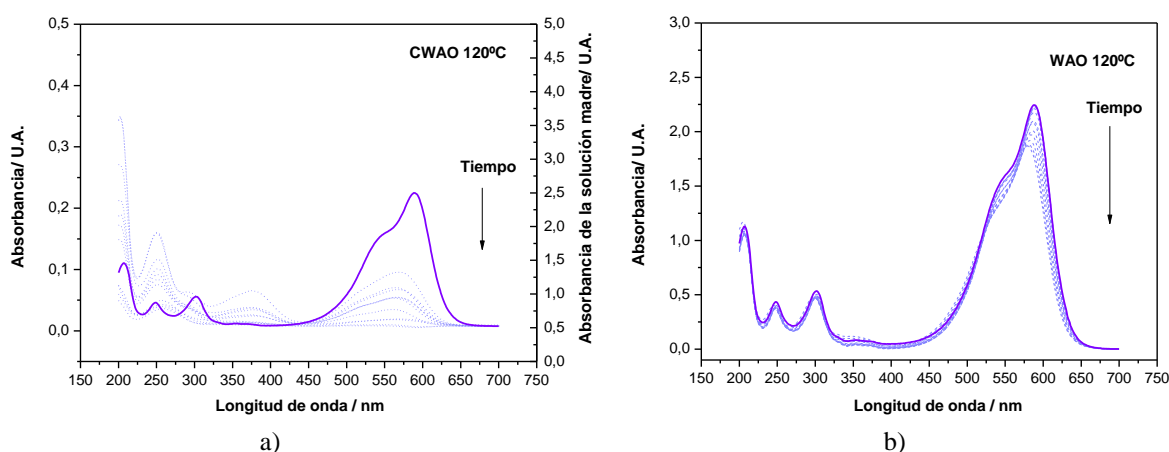
#### 8.1.1 Espectros de absorción.

La figura 71 muestra el espectro de absorción obtenido para las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción para experimentos catalíticos y no catalíticos a 120°C, donde el espectro de la disolución madre se representa con un trazo más grueso. Como ya se había demostrado anteriormente, se observa que en el colorante CV en reacción catalítica se destruye totalmente al final de la reacción, ya que su pico característico a 588 nm desaparece por completo.

Por otra parte, a la vez que la intensidad de este pico disminuye, se desplaza ligeramente hacia valores de longitud de onda inferiores en lo que se denomina efecto hipsocrómico, ocurriendo para los dos tipos de reacciones. Este efecto tiene mayor importancia en la reacción catalítica, en la que el desplazamiento tiene lugar desde una

longitud de onda de 588 nm hasta alcanzar un valor de 567 nm tras la primera hora de reacción, mientras que en el proceso WAO el desplazamiento tan sólo llega hasta los 572 nm. Esto es indicativo de la eliminación de los compuestos N-metilados periféricos de la molécula de colorante CV, siendo mayor el desplazamiento del pico a 588 nm hacia la izquierda del espectro cuanto mayor es la extensión de la eliminación de los N-metilos. Esto es indicativo de por qué la degradación del colorante se lleva a cabo de manera mucho más rápida que la del TOC, ya que la eliminación de estos N-metilos periféricos es mucho más sencilla y requiere de una energía menor que la mineralización de los compuestos carbonosos [5].

En el caso de la reacción catalítica también se observa la formación de nuevos picos a 360 y 250 nm, lo que indica la formación de intermedios de reacción diferentes a los formados en el caso del WAO y cuya naturaleza se discutirá más adelante, así como la posibilidad que el esquema de reacción seguido por cada uno de los procesos sea diferente.

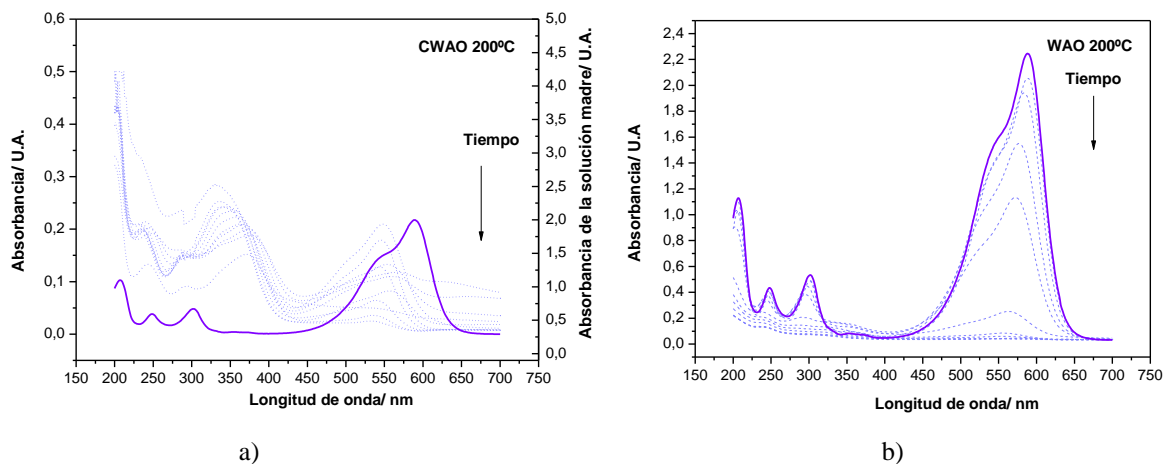


**Figura 71.** Espectro de absorción para la degradación del colorante CV mediante a) CWAO y b) WAO a 120°C.

La figura 72 muestra los espectros de absorción de los procesos WAO y CWAO, esta vez a 200°C. Comparándolos con los obtenidos a 120°C, se observa que efectivamente un incremento en la temperatura de reacción contribuye a una degradación más rápida del colorante estudiado.

En el caso del proceso catalítico, la formación de compuestos intermedios a 250 y 360 nm es mucho más intensa que la observada a 120°C. Por otra parte, el efecto hipsocrómico también es más notable, obteniéndose máximos a 550 nm, lo que sugiere que la desmetilación del colorante se lleva a cabo en una mayor extensión cuanto mayor

es la temperatura. Por tanto, la temperatura favorece la formación de una mayor variedad de intermedios de reacción.



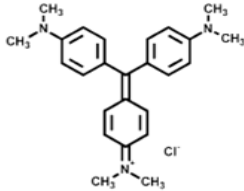
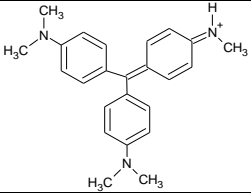
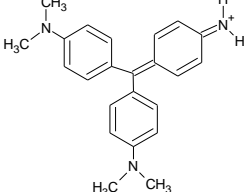
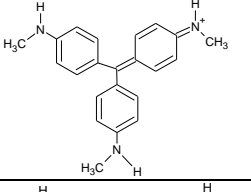
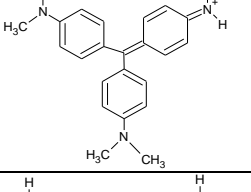
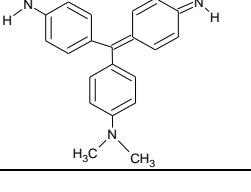
**Figura 72.** Espectro de absorbancia para la degradación del colorante CV mediante a) CWAO y b) WAO a 200°C.

### 8.1.2 Identificación de los intermedios de reacción en reacciones no catalíticas.

Los productos de reacción identificados durante la reacción no catalítica se muestran en la tabla 42, donde  $m/z$  corresponde a la relación masa/carga obtenida mediante análisis en GC-MS y  $\lambda_{máxima}$  a la longitud de onda máxima obtenida para el compuesto separado mediante HPLC. Su identificación se llevó a cabo combinando el análisis en HPLC y GC-MS, en el que se empleó la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST), procurando que la coincidencia entre los compuestos analizados y los obtenidos en la base de datos fuese siempre superior al 80%.

Puede observarse que todos los compuestos identificados corresponden únicamente a diferentes productos de la desmetilación del colorante CV. Esto sugiere, que en el caso de las reacciones catalíticas, los radicales hidroxilo tan sólo consiguen atacar a los metilos periféricos de la molécula de colorante, sin llegar a romper el enlace entre los grupos aromáticos. Los productos identificados son muy similares a los obtenidos por Chen et al. [5] para la oxidación del mismo colorante mediante el método Fenton.

**Tabla 42.** Intermedios de reacción identificados para la degradación del colorante CV mediante WAO a 150°C.

| Producto   | Estructura  | Fórmula química     | m/z    | Tiempo de retención, min | $\lambda_{\text{máxima}}$ , nm |
|--|---|---------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| Colorante CV   |    | $C_{25}H_{30}N_3Cl$ | 372,18 | 41,5                     | 588                            |
| N,N-dimetil-N',N'-dimetil-N''-metil pararosanilina (A) |    | $C_{24}H_{28}N_3$   | 358,1  | 40,6                     | 581,1                          |
| N,N-dimetil-N',N'-dimetil pararosanilina (B)           |    | $C_{23}H_{26}N_3$   | 344,5  | 37,9                     | 579,5                          |
| N-metil-N'-metil-N''-metilpararosanilina (C)           |   | $C_{22}H_{24}N_3$   | 330,1  | 37,2                     | 566,1                          |
| N,N-dimetil-N'-metilpararosanilina (F)                 |  | $C_{22}H_{24}N_3$   | 330,3  | 36,1                     | 570,7                          |
| N,N-dimetilpararosanilina (D)                          |  | $C_{21}H_{22}N_3$   | 316,7  | 33,2                     | 566,2                          |

Basándonos en los compuestos identificados mediante HPLC y GC-MS, se ha propuesto el esquema de reacción que se muestra en la figura 73. Sólo se identificaron los compuestos A, B, C, D y F, tal y como se muestra en la tabla 42, mientras que los compuestos E, G, H e I, que se muestran encuadrados, fueron deducidos a partir de los productos identificados. Los radicales hidroxilo atacan los N-metilos periféricos para formar N,N-dimetil-N',N'-dimetil-N''-metil pararosaniline (A). El compuesto A es a su vez atacado para formar los compuestos B y E que dan lugar a una serie de moléculas

que han perdido uno o más de sus N-metilos periféricos por degradación sucesiva, y que se encuentran representados por los productos C, D, F, G, H e I, habiendo perdido este último todos los N-metilos periféricos.

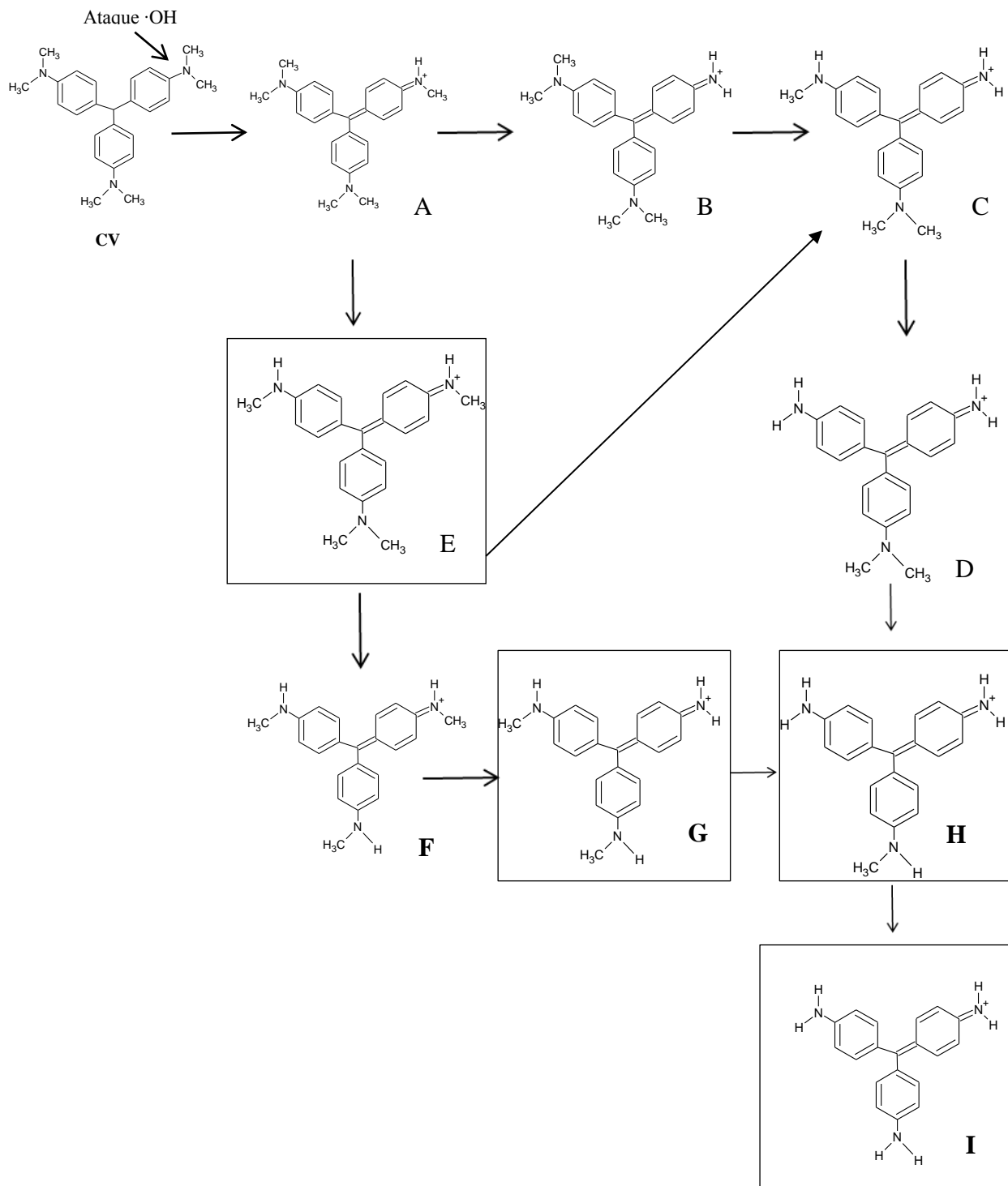


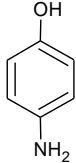
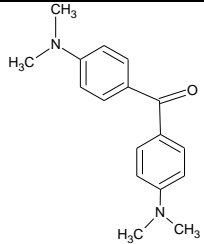
Figura 73. Esquema de reacción para la degradación del colorante CV mediante WAO.

### 8.1.3 Esquema de reacción para las reacciones catalíticas.

En el caso de las reacciones catalíticas se identificaron los mismos intermedios que los descritos en la Tabla 42 con la excepción de los compuestos 4-aminofenol y 4-(N,N-dimetilamino)-4'-(N',N'-dimetilamino)-benzofenona (Tabla 43), que tan sólo aparecen en el caso de las reacciones catalíticas.

La presencia de estos compuestos indica la existencia de un esquema de reacción diferente para las reacciones CWAO. En este caso, los radicales hidroxilo atacarían la estructura conjugada de la molécula de colorante y no únicamente los N-metilos periféricos. Esto llevaría a la formación de un carbocatión aromático que a su vez sería atacado por un radical  $\cdot\text{OH}$  para dar lugar a la formación de 4-aminofenol. A continuación, la degradación del 4-aminofenol puede proseguir mediante su oxidación a fenol, con la producción de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  [6, 7]. El fenol se oxidaría para formar hidroquinona y p-benzoquinona. A partir de aquí, el anillo podría romperse para formar ácido maléico y otros ácidos de cadena corta, tal y como se observa en figura 76, en los pasos finales de la oxidación de BY11.

**Tabla 43.** Intermedios de reacción identificados para la degradación del colorante CV mediante CWAO a 150°C.

| Producto   | Estructura  | Fórmula química                                | m/z   | Tiempo de retención, min | $\lambda_{\text{máxima}}$ , nm |
|--|---|--|-------|--------------------------|--------------------------------|
| 4-aminofenol   |  | $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$                | 110,1 | 9,3                      | 278,1                          |
| 4-(N,N-dimethylamino)-4'-(N',N'-dimetilamino) benzophenone |  | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ | 269,0 | 40,9                     | 376,4                          |

Otra opción para la degradación del 4-aminofenol sería su dimerización para formar 4-(N,N-dimetilamino)-4'-(N',N'-dimetilamino)-benzofenona. Sin embargo, debido a las bajas concentraciones de este compuesto encontradas, y los altos porcentajes de ácidos maléico, oxálico y acético, que indican la apertura del anillo

bencénico, parece que esta vía de reacción no sería la preferente en las condiciones ensayadas. El esquema de reacción propuesto se muestra en la figura 74.

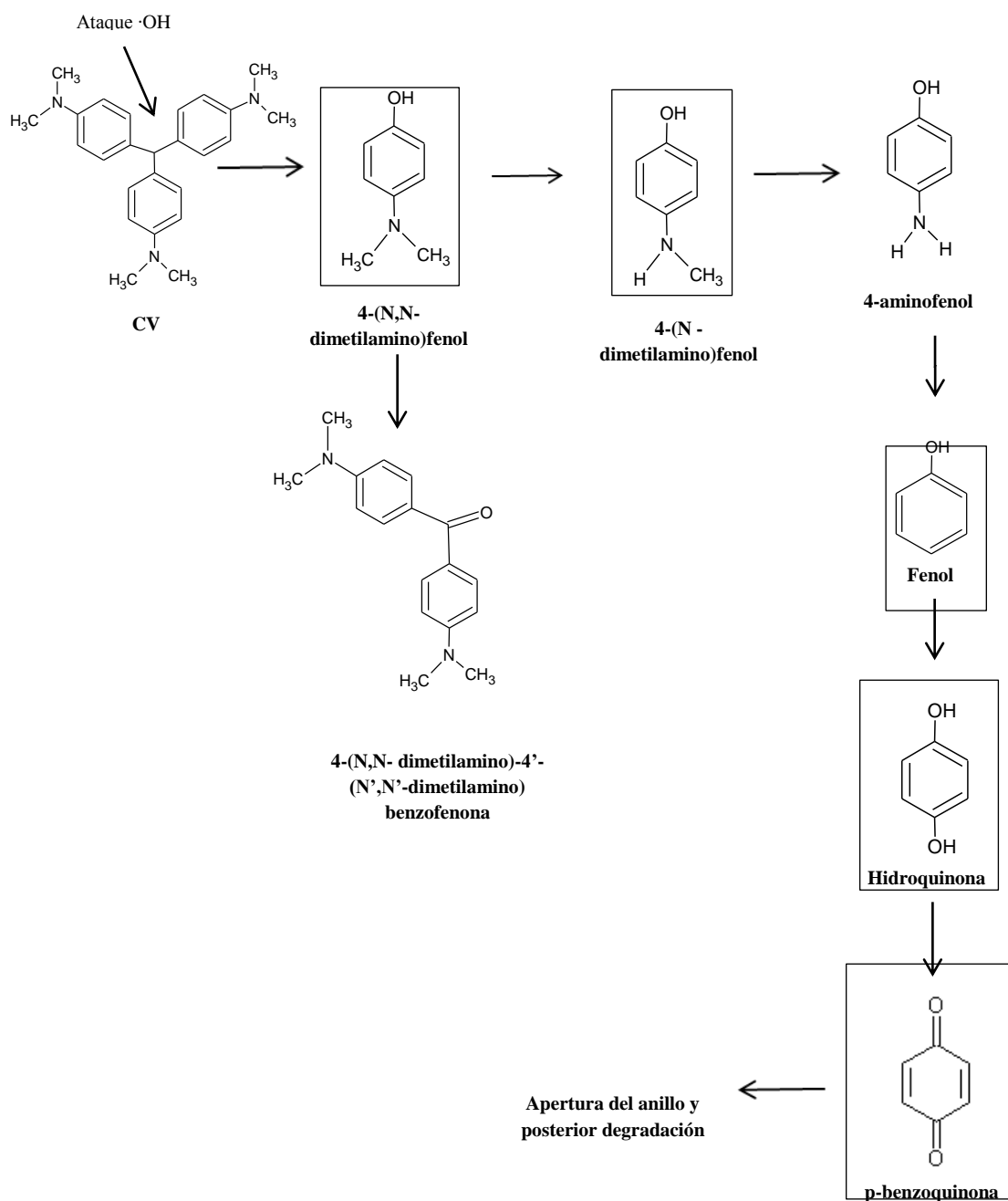


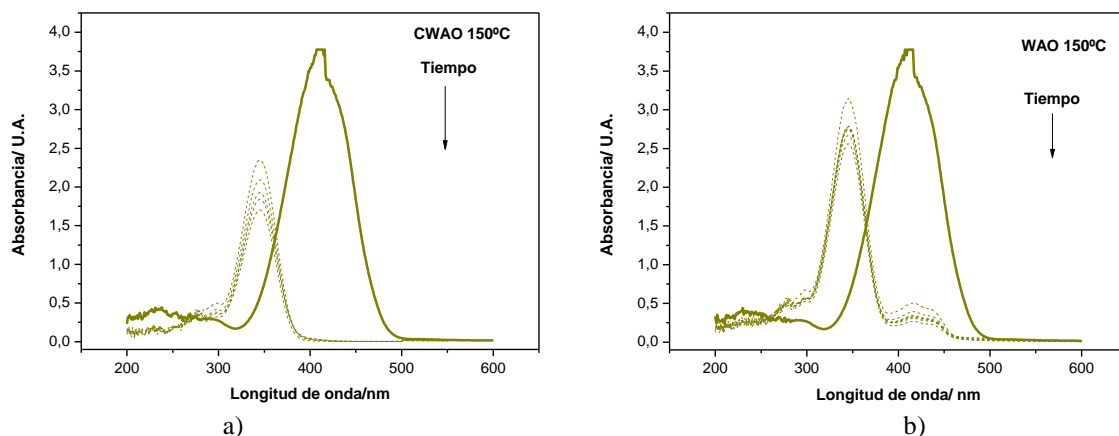
Figura 74. Esquema de reacción para la degradación del colorante CV mediante WAO.

## 8.2 Identificación de los intermedios del colorante BY11.

### 8.2.1 Espectros de absorbancia

En la figura 75 se muestra el espectro de absorbancia a diferentes tiempos de reacción para la oxidación del colorante BY11 mediante CWAO y WAO a 150°C, donde el espectro de la disolución madre se representa con un trazo más grueso. En este caso tan sólo se muestra el espectro de la reacción para la cual se ha llevado a cabo la identificación de los compuestos intermedios, ya que la modificación de la temperatura sólo afecta a la intensidad de los picos, no originándose nuevos al modificar esta variable.

En la figura 75 puede observarse que en la reacción catalítica se produce la eliminación completa del colorante BY11, mientras que en el caso de la reacción no catalítica, al final del tiempo de reacción todavía se observa cierta intensidad en el pico característico de este compuesto, lo que indica que la degradación no se lleva a cabo totalmente. Asimismo, en ambos casos, se aprecia la formación de nuevos picos a 345 nm y en una banda que abarca desde los 250 hasta los 305 nm.



**Figura 75.** Espectro de absorbancia para la degradación del colorante BY11 mediante a) CWAO y b) WAO a 150°C.

La similitud entre los espectros para la reacción catalítica y la no catalítica sugiere que la presencia del catalizador no modifica el esquema de reacción y tan solo afecta a la extensión de la misma, por lo que en este caso no será necesario presentar dos rutas oxidativas diferentes en función del tipo de proceso.

### 8.2.2 Identificación de los intermedios de reacción.

Tabla 44. Intermedios de reacción identificados para la degradación del colorante BY11.

| Producto  | Estructura | Fórmula química  | m/z | Tiempo de retención, min | $\lambda_{\text{máxima}}$ , nm |
|---|------------|------------------|-----|--------------------------|--------------------------------|
| (1-3-Dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ilideno)- acetaldehido |            | $C_{11}H_{13}NO$ | 205 | 60,3                     | 280-300                        |
| 1,3-Dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ona                     |            | $C_{10}H_{13}NO$ | 159 | 42,7                     | 280-300                        |
| 3-Metoxi-4,7-dimetil-1H-isoindol                              |            | $C_{11}H_{13}NO$ | 175 | 37,7                     | 280-300                        |
| 2-Metilindolina   |            | $C_9H_{11}N$     | 133 | 29,6                     | 280-300                        |
| 2,4-Dimetoxi-benzenamina                                      |            | $C_8H_{11}NO_2$  | 153 | 42,6                     | 240;290                        |
| Hidroquinona  |            | $C_6H_6O_2$      | 110 | 25,5                     | 211;300                        |
| p-Benzoquinona  |            | $C_6H_4O_2$      | 108 | 29,3                     | 246;293; 360                   |
| Ácido maleico   |            | $C_4H_4O_4$      | 116 | 5,6                      | 210                            |
| Ácido oxálico   |            | $C_2H_2O_4$      | 90  | 4,3                      | 220-250                        |
| Ácido acético   |            | $C_2H_4O_2$      | 60  | 2,5                      | 212                            |

Los intermedios de reacción identificados para la oxidación del colorante BY11 se muestran en la tabla 44, en la que se observa que las longitudes de onda máximas de los compuestos identificados son coherentes con los picos identificados en la Figura 75.

Atendiendo a los intermedios identificados, pueden suponerse dos rutas diferentes para la degradación del colorante BY11. El esquema de reacción propuesto se muestra en la figura 76.

En la primera rama del esquema de reacción, la degradación del colorante comienza con un ataque por parte de los radicales libres al enlace C-N del lado del doble enlace C=C, para dar lugar a productos como el (1-3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ilideno)-acetaldehído (A), la 1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ona (B), el 3-metoxi-4,7-dimetil-1H-isoindol (C) y la 2-metilindolina (D).

La segunda ruta de degradación comenzaría con la formación de 2,4-dimetoxibencenammina (E). Este compuesto puede sufrir reacciones de descarboxilación e hidroxilación para dar lugar a anilina (F) e hidroquinona (H). La oxidación de la anilina da lugar a la formación de fenol (G), cuya degradación ya ha sido explicada en el apartado 8.1.3.

La figura 77 muestra la evolución de alguno los compuestos detectados en mayores concentraciones. Puede observarse que durante los 30 primeros minutos de reacción el compuesto A se forma de manera mayoritaria. Por otra parte, la concentración del compuesto C toma su valor máximo a los 45 minutos de reacción, lo que coincide con el comienzo de la disminución del compuesto A. Además se observa que pequeñas cantidades de 2-metilindolina (D) comienzan a acumularse a partir de los 30 minutos de reacción. El compuesto B no se ha incluido en la gráfica debido a su baja concentración.

Por otra parte, puede observarse que la formación de 2,4-dimetoxi-benzenamina (E) alcanza su máximo a los 45 minutos de reacción, mientras que el comienzo en la disminución de la concentración de I corresponde con el inicio de la formación del ácido oxálico (K) y fórmico (M).

Las observaciones hechas para la distribución de los productos apoyan el esquema de reacción propuesto en la figura 76.

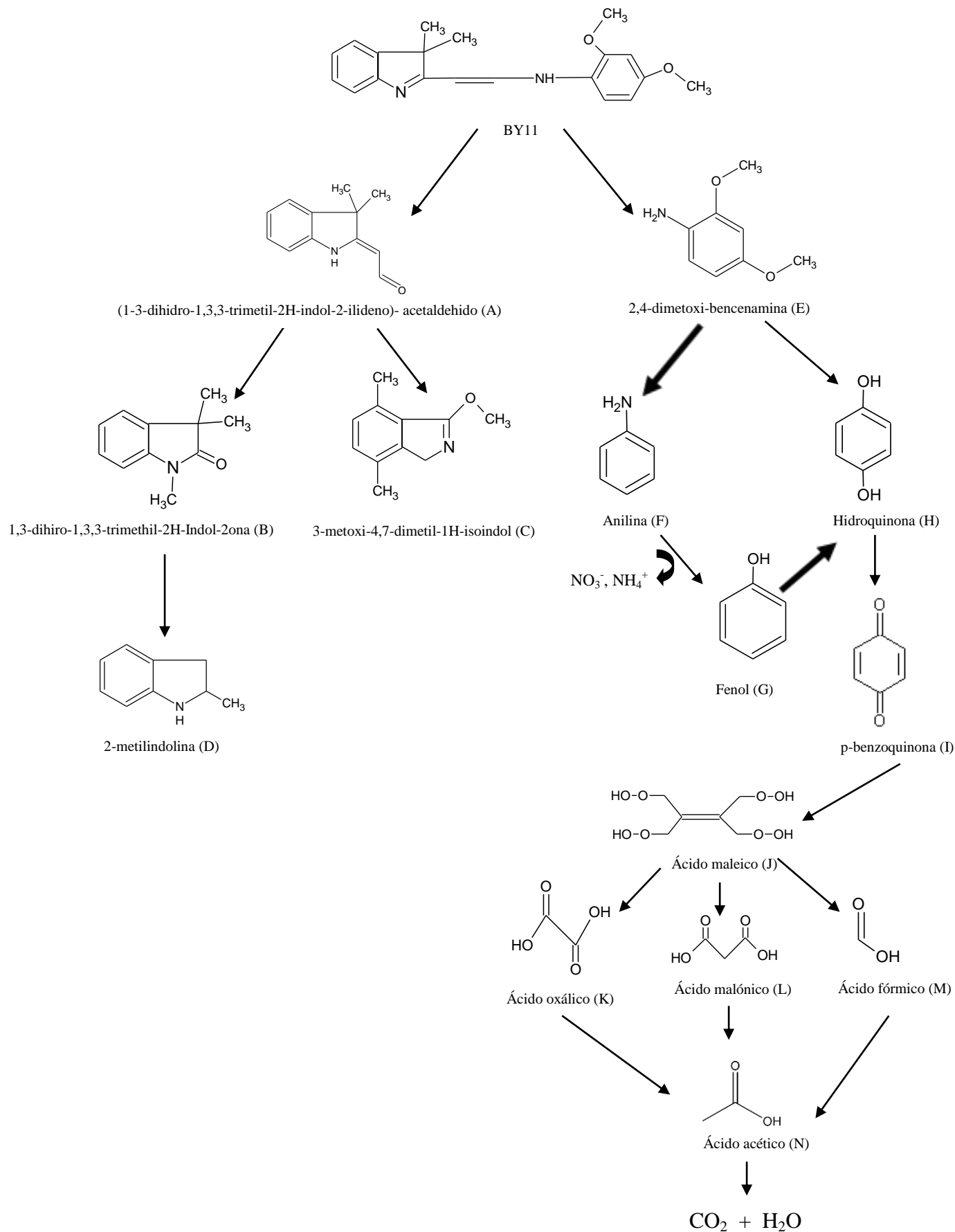


Figura 76. Esquema de reacción para la degradación del colorante CV mediante CWAO.

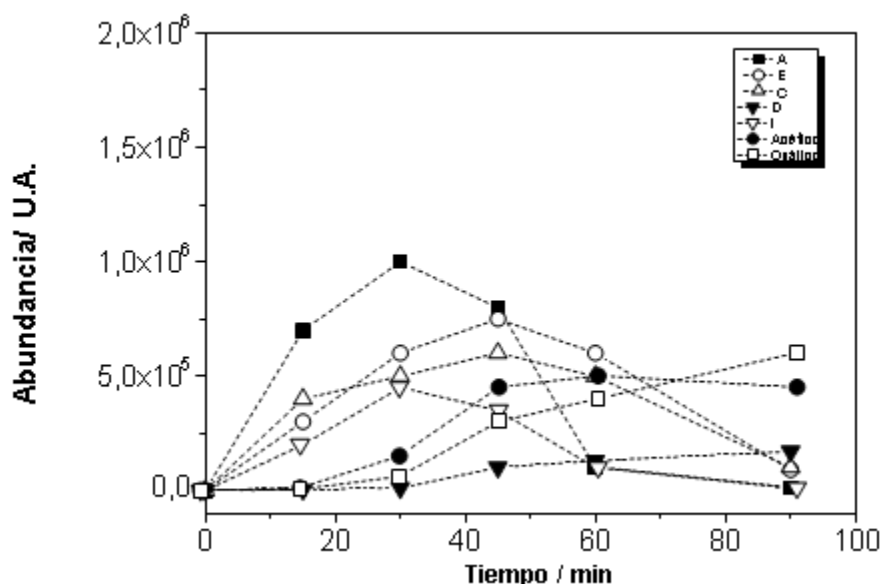


Figura 77. Distribución de productos con el tiempo de reacción para la degradación catalítica del colorante BY11 a 150°C.

### 8.3 Bibliografía.

1. Hua, L., Ma, H., Zhang, L., *Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Chemosphere, Aceptado y pendiente de publicación.
2. Zhang, F., Yediler, A., Liang, X., *Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation*. Chemosphere, 2007. **67**(4): p. 712-717.
3. Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács, E., *Mechanism of azo dye degradation in advanced oxidation processes: Degradation of sulfanilic acid azochromotrop and its parent compounds in aqueous solution by ionizing radiation*. Radiation Physics and Chemistry, 2011. **80**(3): p. 462-470.
4. Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T., *Photocatalytic degradation of commercial azo dyes*. Water Research, 2000. **34**(1): p. 327-333.
5. Chen, C.-C., et al., *Photooxidative N-de-methylation of crystal violet dye in aqueous nano-TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **184**(1-2): p. 147-154.
6. Santos, A., et al., *Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(2): p. 97-113.
7. Santos, A., et al., *Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **65**(3-4): p. 269-281.



# 9. AGUAS RESIDUALES REALES

## **9. Ensayos de oxidación húmeda con aguas residuales reales.**

Hasta el momento, los experimentos realizados han sido llevados a cabo empleando agua ultra-pura como disolvente, demostrando dar buenos resultados en la oxidación de disoluciones con un único compuesto. Sin embargo, las características de estas disoluciones son muy diferentes de las que pueda presentar una matriz real. Por ello es importante realizar ensayos con modelos que se aproximen lo más posible a las características de un agua residual real.

Para ello se han llevado a cabo dos tipos de experimentos:

- Modificación de la matriz acuosa: se disolvieron los colorantes (CV, BY11 y C2R) en agua proveniente del río Guadiana por un lado, y de un pozo ubicado en la cuenca del Jarama, en el Parque Regional del Sureste de Arganda del Rey, con el fin de realizar un proceso en el que intervengan matrices acuosas más complejas y así poder estudiar su influencia en la degradación de los colorantes.
- Empleo de aguas residuales reales: con el fin de comprobar la efectividad del proceso para la degradación de un agua residual real se emplearon muestras provenientes de una industria productora de productos agroquímicos y fitosanitarios (AR1), situada en Badajoz, y otra de origen farmacéutico (AR2), localizada en Aranjuez.

Antes de ser utilizadas, las aguas empleadas serán filtradas con el fin de eliminar las partículas más gruesas y evitar problemas posteriores en el reactor o en los equipos de medida.

### **9.1. Técnicas de caracterización de las aguas.**

Las aguas usadas como matriz en este estudio provienen del río Guadiana a su paso por Badajoz y de un pozo ubicado en la cuenca del Jarama en el Parque Regional del Sureste de Arganda del Rey (Madrid). Para su caracterización, se ha analizado el TOC, el pH, los sólidos disueltos y en suspensión, la aromaticidad, turbidez y DQO.

### 9.1.1. Cuantificación de sólidos.

Al tratarse de agua no purificada, es probable la existencia de sólidos en las matrices acuosas. Estos sólidos pueden clasificarse en dos clases, disueltos y en suspensión:

- Sólidos disueltos: Para cuantificarlos, en primer lugar, se centrifugan 25 mL del agua a analizar a 3600 rpm, con el fin de separar el líquido claro de los sólidos suspendidos. El líquido claro se deposita en una cápsula cerámica, previamente pesada ( $P_1$ ), y se calienta suavemente, sin llegar a ebulición, con el fin de evaporar el agua. Cuando no quede prácticamente agua en la cápsula, se introduce en la estufa a 105 °C durante al menos 12 horas. Pasado ese tiempo se deja enfriar en un desecador y se pesa ( $P_2$ ). Seguidamente la cápsula se calcina en horno-mufla a unos 550 °C durante 1 hora. Finalmente se dejar enfriar la cápsula y se vuelve a pesar ( $P_3$ ).
- Sólidos en suspensión: El residuo sólido obtenido de la centrifugación de los 25 mL de agua se deposita en otra cápsula y se realizan los mismos pasos que para los sólidos disueltos.

Para cada tipo de sólido (disuelto o en suspensión) se calcula la cantidad de sólidos totales ( $ST$ ), minerales ( $SM$ ) y volátiles ( $SV$ ) mediante las ecuaciones:

$$ST = \frac{(P_2 - P_1)10^6}{V} \quad [9-1]$$

$$SM = \frac{(P_3 - P_1)10^6}{V} \quad [9-2]$$

$$SV = ST - SM \quad [9-3]$$

Siendo,

- $P_1$ : la masa inicial de la cápsula (g).
- $P_2$ : la masa de la cápsula después de la desecación a 105 °C (g).
- $P_3$ : la masa de la cápsula después de la calcinación a 550 °C (g).
- $V$ : el volumen de agua (mL).

### 9.1.2 Determinación de la aromaticidad.

La aromaticidad se determina midiendo directamente la absorbancia a 254 nm en el espectrofotómetro UV-Vis, ya que es la longitud de onda a la que, en general, los compuestos aromáticos e insaturados presentan un máximo de absorbancia.

### 9.1.3 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).

Se añaden al vial 0,5 mL de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,64 N, una punta de espátula de sulfato de mercurio y 1,5 mL de  $\text{SO}_4\text{Ag}/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se introducen 2 mL del agua residual diluida 1 a 25 y se introduce en el digestor a 150°C durante 2h.

La medida de la DQO se realiza introduciendo la cubeta en el espectrofotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099 con un filtro específico para la DQO, después de que esta haya sido enfriada.

### 9.1.4 Determinación de la turbidez.

La turbidez, expresada en unidades nefelométricas de turbidez (NTU), se analiza directamente en el espectrofotómetro multiparamétrico Hanna HI 83099, seleccionando el método adecuado para ello.

## 9.2 Resultados de la caracterización de las aguas empleadas como matriz.

En la tabla 45 se muestran los valores de los parámetros analizados para la caracterización de las aguas residuales.

Las aguas naturales suelen tener un *pH* de entre 4 y 9, por lo que un *pH* más ácido o más básico puede ser indicativo de algún tipo de contaminación. Es importante tener en cuenta el carácter ácido del agua, ya que interesa conocer su tendencia corrosiva e incrustante. Ambas aguas naturales se encuentran dentro del intervalo mencionado.

Puede verse como el agua del pozo tiene una mayor carga orgánica que el agua del río Guadiana. Se estima que cerca del 75% de los sólidos en suspensión y del 40%

de los sólidos disueltos de un agua de concentración media son de naturaleza orgánica [1], por lo que la presencia de estos puede provocar elevados valores de *TOC*. El agua del pozo es la que más sólidos en suspensión presenta, sin embargo éstos no se tienen en cuenta en la medida del *TOC*, ya que las aguas han sido filtradas para su análisis por lo que la carga orgánica del agua del pozo se debe únicamente a la presencia de compuestos orgánicos disueltos.

La aromaticidad informa del grado de contaminación de un agua, principalmente por compuestos orgánicos (aromáticos e insaturados). En vista de los valores obtenidos, puede decirse que ambas aguas tienen una aromaticidad muy baja.

**Tabla 45.** Caracterización del agua del río Guadiana y del pozo de la cuenca del Jarama.

|                            |           | Guadiana | Pozo |
|----------------------------|-----------|----------|------|
| <i>pH</i>                  |           | 7,6      | 7,5  |
| <i>TOC</i> , ppm           |           | 40       | 57   |
| Aromaticidad, U.A.         |           | 0,18     | 0,14 |
| Sólidos en suspensión, ppm | <i>ST</i> | 460      | 4488 |
|                            | <i>SM</i> | 332      | 3848 |
|                            | <i>SV</i> | 128      | 640  |
| Sólidos disueltos, ppm     | <i>ST</i> | 100      | 8    |
|                            | <i>SM</i> | 40       | 0    |
|                            | <i>SV</i> | 60       | 8    |
| <i>DQO</i> , ppm           |           | 80       | 5    |
| Turbidez, <i>NTU</i>       |           | 6        | 18   |

Las dos aguas naturales presentan valores elevados de sólidos en suspensión, lo que resulta lógico teniendo en cuenta su origen. Sin embargo esto no afectará al desarrollo de la reacción ya que, como se ha comentado, las aguas serán filtradas antes de proceder a su tratamiento. Por otra parte, el promedio de sólidos disueltos totales para los ríos de todo el mundo ha sido estimado en 120 ppm [2]. Las aguas estudiadas están todas por debajo de esta medida, por lo que puede decirse que presentan valores bajos de este parámetro.

### 9.3 Resultados de la caracterización de las aguas residuales reales.

Previamente a su utilización, ambas aguas residuales se someten a un proceso de filtración para eliminar las partículas en suspensión más gruesas. Todos los parámetros analizados, salvo los relativos a los sólidos disueltos y en suspensión, se midieron tras la filtración. En la tabla 46 se muestran los valores de los parámetros obtenidos para la caracterización de las aguas residuales. Es destacable la alta carga orgánica que presentan ambas aguas, especialmente AR1, así como los altos valores de *DQO* y de turbidez, que en ambos casos superan los valores máximos permitidos [3].

**Tabla 46.** Caracterización de las aguas residuales y valores de vertido permitidos.

|                            |           | AR1  | AR2   | Valores permitidos |
|----------------------------|-----------|--|---|--------------------|
| <i>pH</i>                  |           | 5,6  | 8,8   | 5,5-9,5            |
| <i>TOC</i> , ppm           |           | 9237   | 408   | 400                |
| Aromaticidad/ U.A.         |           | 1,8  | 1,1   | -                  |
| Sólidos en suspensión, ppm | <i>ST</i> | 403  | 198   | 300                |
|                            | <i>SM</i> | 321  | 123   | -                  |
|                            | <i>SV</i> | 371  | 75  | -                  |
| Sólidos disueltos, ppm     | <i>ST</i> | 3620   | 2323  | -                  |
|                            | <i>SM</i> | 1267   | 1251  | -                  |
|                            | <i>SV</i> | 2535   | 1072  | -                  |
| <i>DQO</i> , ppm           |           | 28200  | 15140   | 500                |
| Turbidez, <i>NTU</i>       |           | 932  | 364   | 1                  |
| Composición                |           | Emulgentes<br>Disolventes orgánicos<br>Pesticidas<br>Herbicidas<br>Nematicidas<br>Fungicidas | Formaldehidos<br>Azitromicina<br>Penicilina<br>Fosfatos | -                  |

Asimismo es destacable la alta concentración de sólidos disueltos y en suspensión que presentan estas aguas.

## **9.4 Degradación de colorantes disueltos en diferentes aguas naturales.**

### **9.4.1 Disolución de colorantes en el agua procedente del río Guadiana.**

Para el análisis de la influencia de la matriz acuosa en la degradación de los colorantes, se han llevado a cabo experimentos catalíticos a tres temperaturas diferentes (120, 150 y 180°C) a 50 bar, 0,4 g de catalizador, 800 rpm y una concentración inicial de 100 ppm para el colorante CV, 50 pm para el colorante C2R y 200 ppm para el colorante BY11. Con el fin de llevar a cabo una comparación con un experimento no catalítico, se ha realizado una reacción WAO adicional a 180°C.

Las figuras 78,79 y 80 muestran los resultados para la degradación de los colorantes y sus respectivos *TOC*. En el caso de la degradación del colorante, el proceso presenta una alta eficacia en las reacciones catalíticas, con conversiones superiores al 95%, cuyos resultados son similares a los obtenidos para la degradación de los colorantes disueltos en agua ultra-pura (sección 7.4.1). Por tanto, puede decirse que para las reacciones CWAO, la naturaleza de la matriz acuosa no tiene influencia en el proceso. Para las reacciones no catalíticas, los rendimientos son igualmente buenos y similares a los obtenidos con las disoluciones con agua ultrapura para los colorantes CV y BY11. Sin embargo para el colorante C2R, la conversión para la reacción WAO a 180°C tan solo alcanza el 30%, mientras que con la disolución en agua ultrapura se produce la degradación del 60% del colorante. Ya se demostró que la energía de activación necesaria para la degradación del colorante C2R es superior a la de los otros dos, y ya en el caso de la disolución con agua ultrapura, las conversiones con este colorante fueron inferiores a las obtenidas para los otros dos compuestos. La introducción de una mayor carga orgánica al sistema supone una mayor resistencia a la oxidación en el caso del compuesto con mayores requerimientos energéticos, por ello, el proceso tan sólo se ve afectado por un cambio en la matriz acuosa en el caso de la reacción WAO con el colorante C2R.

En cuanto a la degradación del *TOC*, los resultados obtenidos son similares a los obtenidos para los experimentos llevados a cabo con agua ultrapura, tanto en el caso del WAO como del CWAO. Es destacable, que de nuevo, en los experimentos llevados a cabo con C2R, el efecto de la temperatura vuelve a estar invertido con respecto a lo observado para otros colorantes, es decir, un incremento en la temperatura tiene un efecto negativo sobre la conversión del *TOC*. Como ya se demostró esto se debe a la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.

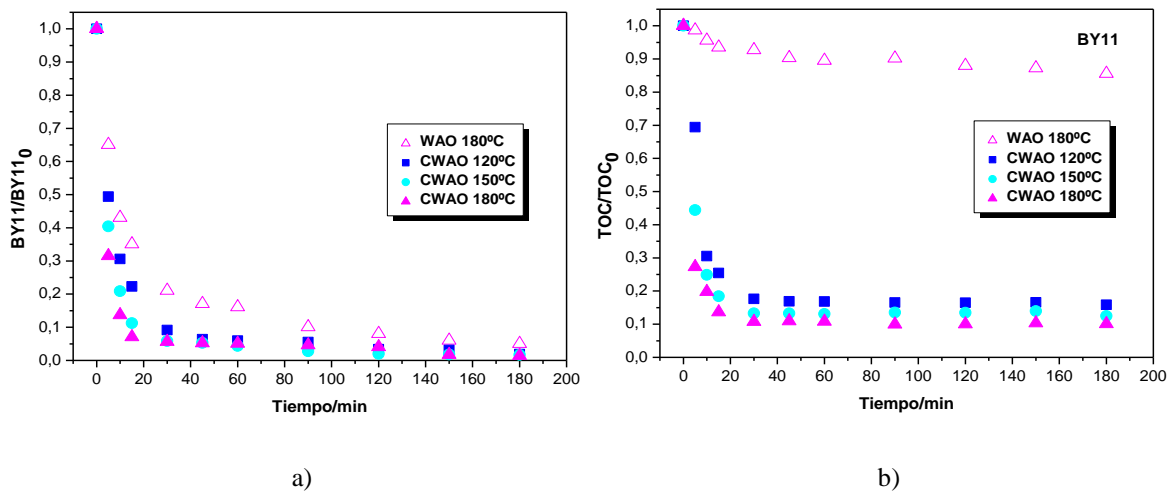


Figura 78. Degradación de a) colorante BY11 y b) *TOC* empleando agua del río Guadiana como matriz.

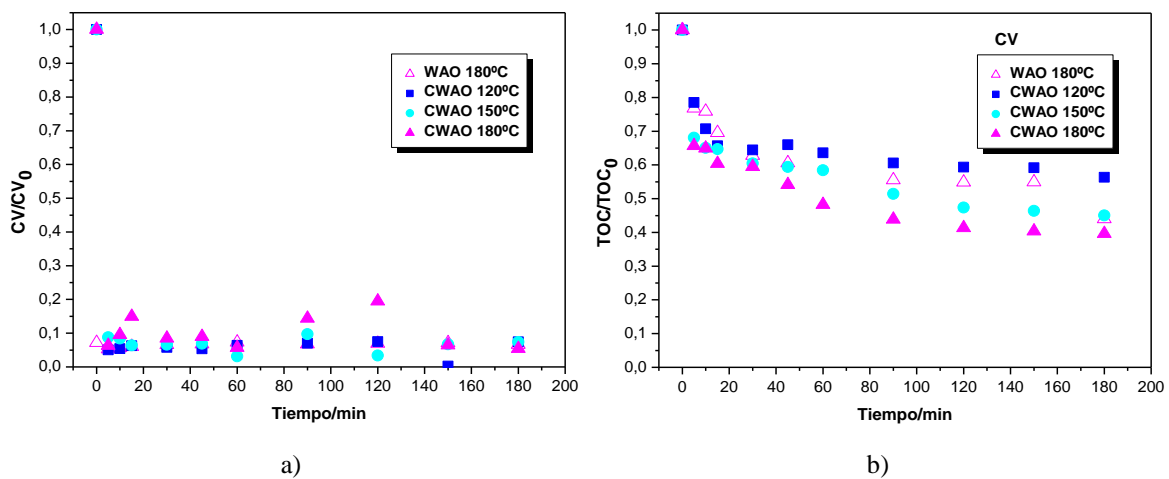


Figura 79. Degradación de a) colorante CV y b) *TOC* empleando agua del río Guadiana como matriz.

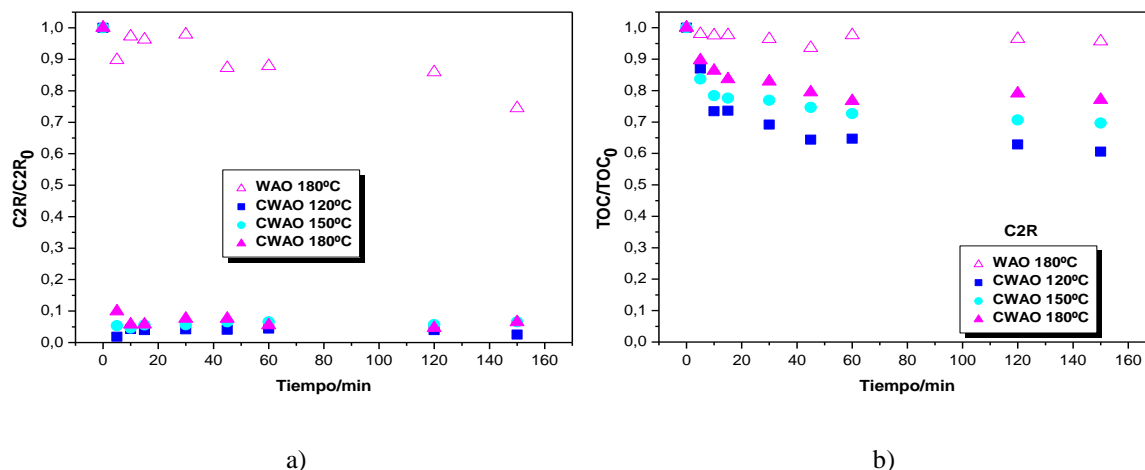


Figura 80. Degradación de a) colorante C2R y b) TOC empleando agua del río Guadiana como matriz.

Puede concluirse que en el caso de emplear agua proveniente del río Guadiana, el cambio de matriz acuosa no tiene un efecto significativo sobre la degradación del colorante o el TOC, con respecto a los experimentos llevados a cabo utilizando agua ultrapura.

#### 9.4.1 Disolución de colorantes en el agua procedente del pozo.

Las figuras 81, 82 y 83 muestran los resultados de los experimentos llevados a cabo con los colorantes CV, BY11 y C2R, en las mismas condiciones que en apartado anterior, pero empleando agua de pozo como disolvente.

Una vez más, los resultados son similares a los obtenidos para la degradación llevada a cabo con el agua ultrapura (sección 7.4.1), no observándose tampoco grandes diferencias entre las conversiones de las reacciones con agua del río Guadiana y las realizadas con agua de pozo.

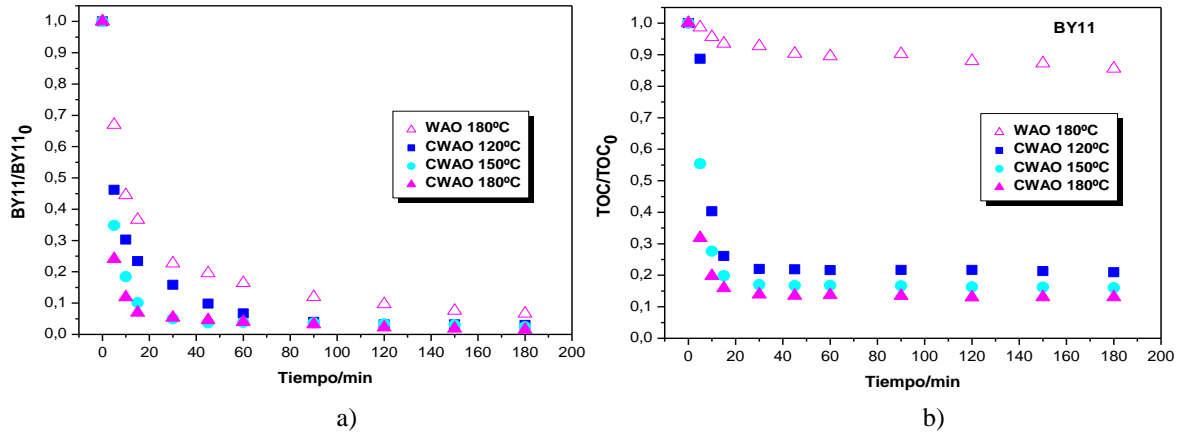


Figura 81. Degradación de a) colorante BY11 y b) TOC empleando agua de pozo como matriz.

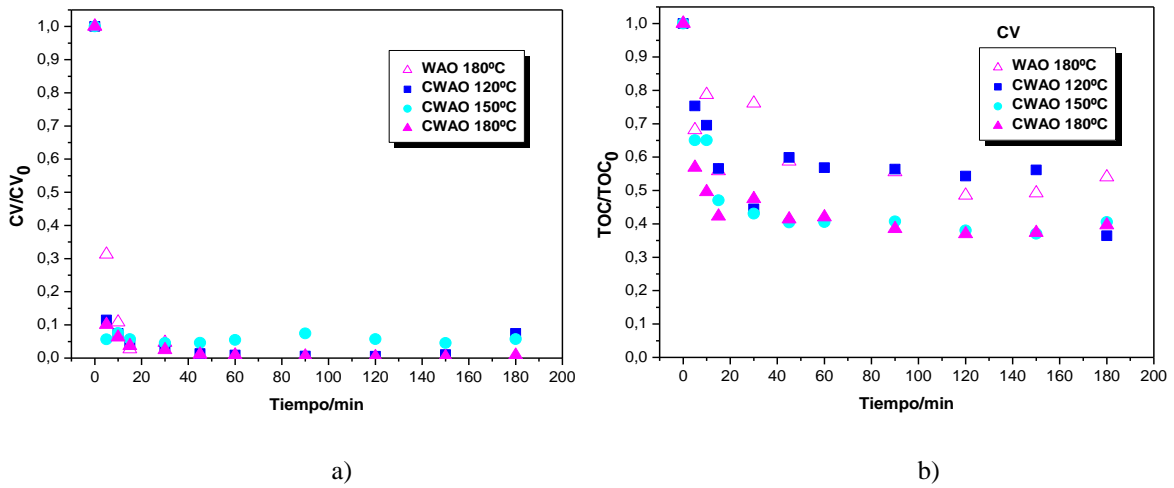


Figura 82. Degradación de a) colorante CV y b) TOC empleando agua de pozo como matriz.

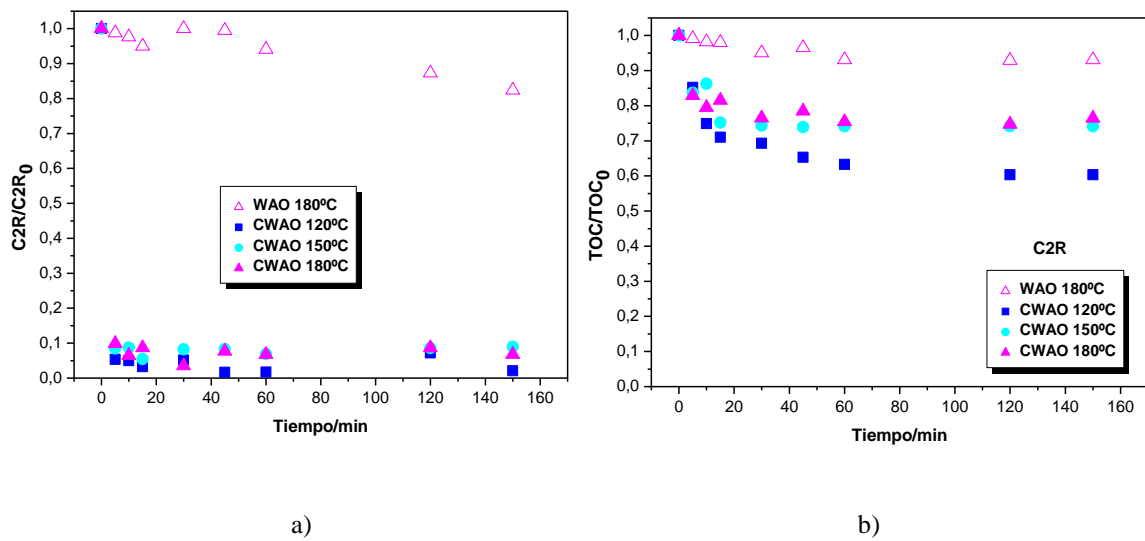


Figura 83. Degradación de a) colorante C2R y b) TOC empleando agua de pozo como matriz.

En la tabla 47, se muestran los valores calculados para la conversión de colorante y  $TOC$ , así como de la selectividad hacia  $CO_2$  del proceso. Los resultados corroboran que la modificación de la matriz no tiene efecto en la reacción.

**Tabla 47.** Valores de conversión de colorante,  $TOC$  y selectividad.

|                   |          |              | WAO    | CWAO   |        |        |
|-------------------|----------|--------------|--------|--------|--------|--------|
|                   |          |              | 180 °C | 120 °C | 150 °C | 180 °C |
| Colorante<br>BY11 | Pozo     | $X_{TOC}$    | 22,2   | 79,1   | 83,9   | 87,0   |
|                   |          | $X_{[BY11]}$ | 93,3   | 97,0   | 97,5   | 98,5   |
|                   |          | Selectividad | 23,8   | 81,5   | 86,1   | 88,3   |
|                   | Guadiana | $X_{TOC}$    | 14,4   | 84,1   | 87,5   | 89,9   |
|                   |          | $X_{[BY11]}$ | 94,9   | 98,1   | 98,3   | 98,6   |
|                   |          | Selectividad | 15,2   | 85,7   | 89,1   | 91,2   |
| Colorante<br>CV   | Pozo     | $X_{TOC}$    | 54,0   | 63,6   | 59,4   | 60,3   |
|                   |          | $X_{[CV]}$   | 93,3   | 92,6   | 92,6   | 94,6   |
|                   |          | Selectividad | 57,9   | 68,7   | 64,1   | 63,8   |
|                   | Guadiana | $X_{TOC}$    | 56,0   | 43,6   | 54,9   | 60,3   |
|                   |          | $X_{[CV]}$   | 93,4   | 93,3   | 94,3   | 97,4   |
|                   |          | Selectividad | 59,9   | 50,0   | 58,2   | 61,9   |
| Colorante<br>C2R  | Pozo     | $X_{TOC}$    | 6,9    | 40,2   | 35,6   | 28,8   |
|                   |          | $X_{[C2R]}$  | 17,7   | 97,9   | 91,0   | 93,2   |
|                   |          | Selectividad | 39,0   | 41,1   | 39,1   | 30,8   |
|                   | Guadiana | $X_{TOC}$    | 4,3    | 39,4   | 34,3   | 33,4   |
|                   |          | $X_{[C2R]}$  | 25,5   | 97,9   | 91,0   | 93,2   |
|                   |          | Selectividad | 17     | 40,2   | 37,7   | 35,8   |

## 9.5 Tratamiento de aguas residuales reales.

Se han llevado a cabo reacciones de oxidación húmeda catalítica y no catalítica con aguas residuales procedentes de una industria de productos agroquímicos y fitosanitarios (AR1) y de una industria farmacéutica (AR2). Los experimentos se llevarán a cabo a 150 y 180°C con 0,4 g de catalizador (en el caso de la reacción catalítica), a 50 bar y 800 rpm.

La figura 84 muestra los resultados obtenidos para el agua AR1. Puede observarse que existe una gran diferencia entre la conversión de *TOC* obtenida para los experimentos catalíticos y no catalíticos. Para las reacciones no catalíticas, la conversión es prácticamente nula, mientras que en presencia del catalizador se alcanza un valor del 55% a 180°C. En el caso de la reacción catalítica, la influencia de la temperatura es menor que en las reacciones llevadas a cabo con colorantes, aunque si se observa una ligera mejoría al aumentar esta variable.

Por otra parte, es clara la evolución del *pH*, que desciende progresivamente según transcurre la reacción, debido probablemente a la formación de ácidos por la degradación de los compuestos presentes en el agua residual. Los experimentos catalíticos presentan valores de *pH* más elevados, debido a la introducción de un catalizador básico en el medio.

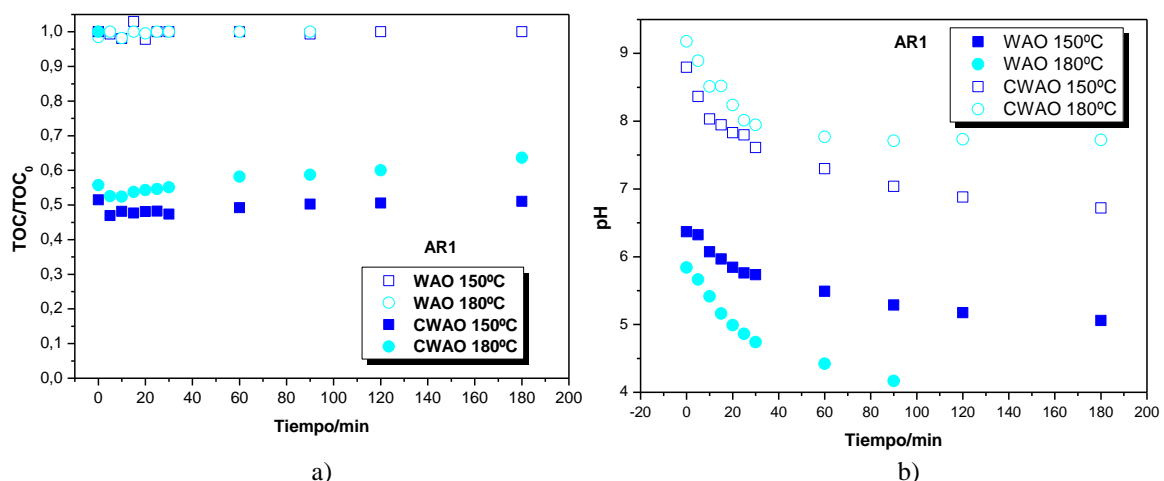


Figura 84. Evolución del a) *TOC* y b) *pH* durante la oxidación húmeda de AR1.

En el caso del agua residual AR2 (figura 85), la diferencia entre las conversiones para los experimentos WAO y CWAO es menor que para AR1, aunque sigue siendo

notable ya que se pasa de un valor del 20 al 40% para la temperatura más elevada. Es destacable que la presencia del catalizador no sólo contribuye a la obtención de mejores conversiones, sino también a que su obtención sea más rápida. Así en las Figura 84 Figura 85 puede observarse como a 180°C y 30 minutos ya se obtienen conversiones del 55 y del 35% para AR1 y AR2, respectivamente.

Adicionalmente a la determinación de la carga orgánica de las muestras líquidas, se llevaron a cabo ensayos de FRX con el fin de detectar la presencia tanto de metales presentes en las aguas residuales como de níquel en las muestras recogidas tras la reacción, con el fin de detectar una posible lixiviación del mismo. En todas las muestras analizadas tan solo se detectaron la presencia de potasio y sodio, aunque en baja proporción (inferior al 0,3%).

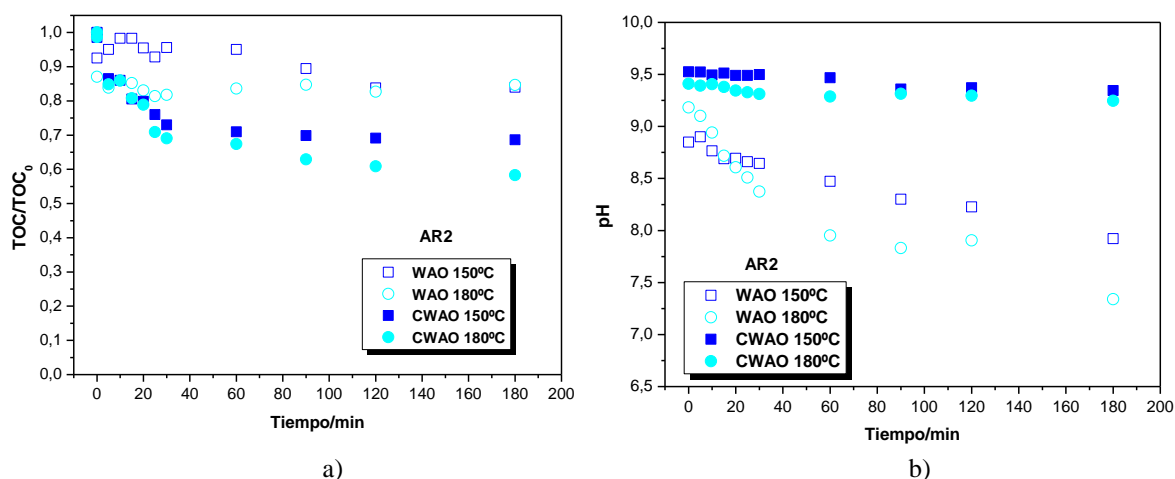


Figura 85. Evolución del a)  $TOC$  y b)  $pH$  durante la oxidación húmeda de AR2.

La tabla 48 recoge los valores previos al tratamiento y los obtenidos en última muestra de reacción recogida para diversos parámetros.

Ambas aguas residuales pueden ser catalogadas como muy tóxicas [1] antes de ser tratadas. Sin embargo, tras la reacción, pasarían a ser catalogadas como muestras ligeramente tóxicas, en el caso de las reacciones no catalíticas, o no tóxicas para las catalíticas. Esto es de gran importancia, ya que indica que este proceso podría ser empleado como tratamiento previo a los biológicos convencionales, ya que no solo consigue reducir la carga orgánica de la muestra a la mitad de la original, si no que contribuye a disminuir drásticamente la toxicidad de la misma.

El proceso también consigue atenuar en gran medida la *DQO* inicial, provocando incluso que los valores obtenidos para los experimentos catalíticos se encuentren por debajo (AR2) o muy próximos (AR1) de los valores de vertido permitidos. A diferencia del valor de la *DQO* que se relaciona con componentes orgánicos e inorgánicos, el *TOC* es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica y sólo mide el carbono orgánico convertido en  $\text{CO}_2$ , lo que sugiere que los cambios observados en la relación *DQO/TOC* puede estar relacionado con el grado de cambios en la estructura de los compuestos orgánicos tras la oxidación. A pesar de que la reducción del *TOC* es de aproximadamente el 50%, la disminución en la *DQO* es superior al 95% en todos los casos. Estos resultados sugieren que los compuestos orgánicos remanentes medidos como *TOC* sean muy recalcitrantes y difícil de degradar, como se indica por la baja relación *DQO/TOC* tras el tratamiento, e incluso con mayores reducciones de *DQO*, el *TOC* no se redujo. En la bibliografía se ha encontrado que relaciones de *DQO/TOC* inferiores a 1,3, indican que el carbono orgánico residual está relacionado con los compuestos orgánicos refractarios [4].

De los experimentos realizados puede concluirse que la oxidación húmeda, en especial su versión catalítica, pueden ser empleados eficazmente como tratamiento previo a los biológicos convencionales, ya que contribuye a hacer disminuir hasta valores aceptables parámetros como el *TOC*, la toxicidad o la *DQO*.

**Tabla 48.** Valores de toxicidad y *DQO* inicial y final para el tratamiento de AR1 y AR2.

|  | AR2   |       | AR1   |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
|  | WAO   | CWAO  | WAO   | CWAO  |
| <b>Toxicidad inicial, UT</b>                           | 9,37  | 9,37  | 4,35  | 4,35  |
| <b>Toxicidad final, UT</b>                             | 1,27  | 0,67  | 1,02  | 0,23  |
| <b><i>DQO</i> inicial, ppm <math>\text{O}_2</math></b> | 28200 | 28200 | 15137 | 15137 |
| <b><i>DQO</i> final, ppm <math>\text{O}_2</math></b>   | 635   | 437   | 786   | 502   |

## 9.6 Bibliografía.

1. J. Bennett, J.C., ed. *Review and evaluation of microtox test for freshwater sediments*. ed. Olympia. 1992, Olympia: Washington.

2. Crabtree, B., Hickman, M., Martin, D., *Integrated water quality and environmental cost-benefit modelling for the management of the River Tame*. Water Science and Technology, 1999. **39**(4): p. 213-220.
3. [http://www.aquaplan.es/DOC/Autorizaciones\\_vertidos\\_residuales.pdf](http://www.aquaplan.es/DOC/Autorizaciones_vertidos_residuales.pdf). Acceso 10 de Octubre 2012
4. Guedes, A., Madeira, L.M.P., Boaventura, R.A.R., Costa, C.A.V., *Fenton oxidation of cork cooking wastewater overall kinetic analysis*. Water Research, 2003, 37, 3061-3069.



# 10. APLICACIÓN DE OTROS CATALIZADORES

## 10. Aplicación de otros catalizadores para la oxidación húmeda del colorante BY11.

### 10.1. Catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (NTC) constituyen una nueva y fascinante clase de materiales con un amplio abanico de aplicaciones potenciales. Desde su descubrimiento en Japón, durante los trabajos de investigación sobre los fullerenos, muchos han sido los progresos que se han realizado tanto en su producción a gran escala como en la comprensión de sus propiedades. Estas nanoestructuras han despertado un gran interés por sus extraordinarias propiedades en el campo de los materiales carbonosos, ya que su elevada superficie mejora sus propiedades mecánicas, que junto a sus propiedades electrónicas únicas, abre camino a una amplia diversidad de nuevas aplicaciones tecnológicas, destacándose su interés como constituyentes de nuevos materiales y dispositivos nanoscópicos.

Los NTC están constituidos por hojas de grafito enrolladas de forma cilíndrica en las que los átomos de carbono están dispuestos de forma hexagonal. Existen dos grandes tipos de nanotubos: los SWN (*Single-Walled Carbon Nanotubes*) o monocapa y los MWNT (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*) o multicapa (Figura 1). Sus diámetros medios oscilan entre los 1,2-14 nm para los SWNT y 10 nm para los MWNT, siendo el orden de magnitud de su longitud de varias micras.

Son de gran interés en su aplicación como soportes en catálisis heterogénea, especialmente en reacciones en fase líquida, como las que se producen en reacciones de hidrogenación y/u oxidación [1-4].

La combinación de todas estas propiedades presenta a los NTC como soportes catalíticos atractivos y competitivos. En este trabajo se empleará un catalizador de platino soportado mediante impregnación a humedad incipiente sobre MWNT (Pt/MWNT), con un 3% de platino, cuya síntesis fue llevada a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, pudiéndose hallar la caracterización detallada de estos en el trabajo “Síntesis de Nanotubos de Carbono por CVD y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales” [5].

### 10.1.1. Blanco de reacción.

Con el fin de comprobar la eficacia del catalizador Pt/MWNT, así como la existencia de una posible actividad catalítica del soporte, se llevó a cabo un blanco de reacción en el que se compara la eliminación del TOC para un experimento no catalítico, en presencia del soporte MWNT y del catalizador Pt/MWNT a 150°C, 200 ppm, 50 bar, 0,4 g de catalizador o soporte, en caso de ser necesario y 800 rpm de agitación (figura 86).

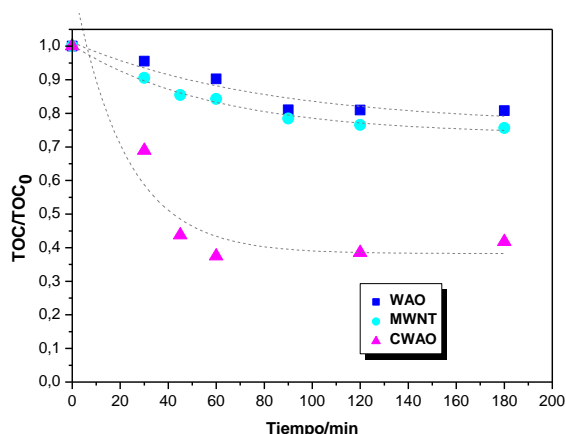


Figura 86. Blanco de reacción a 150°C, 200 ppm de colorante BY11 y 50 bar.

A primera vista, se observa claramente la diferencia existente en la conversión entre la reacción catalítica y las llevadas a cabo sin catalizador o únicamente en presencia de soporte. En el primer caso, la conversión de *TOC* alcanza el 64%, mientras que para la reacción WAO, el parámetro toma un valor del 18%, que aumenta hasta el 21% en presencia del soporte, debido probablemente a fenómenos de adsorción [5].

Los resultados obtenidos muestran la efectividad de la presencia del catalizador para la oxidación del *TOC* en el colorante BY11, así como la escasa actividad catalítica de los nanotubos de carbono en esta reacción.

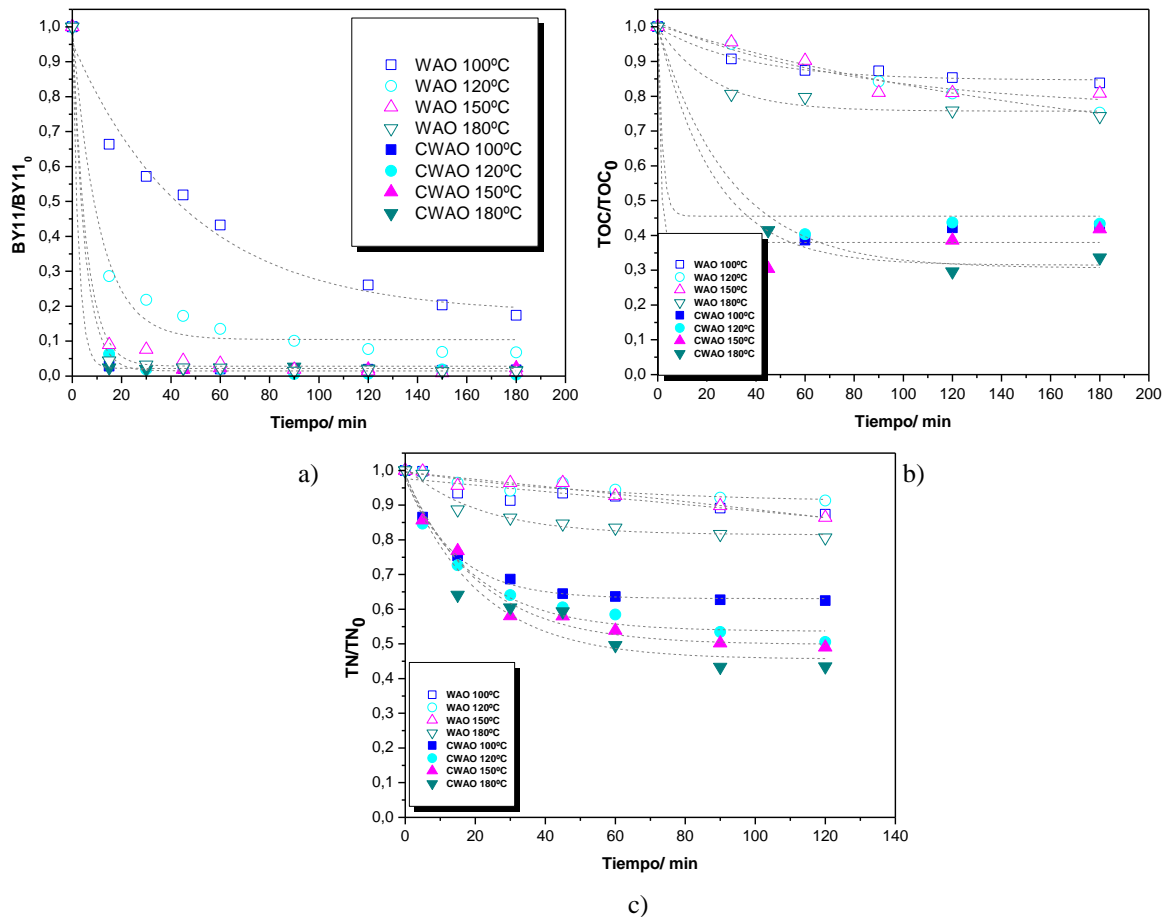
### 10.1.2. Influencia de la temperatura.

Se estudió la influencia de la temperatura en la degradación del colorante BY11 y el *TOC*, para las reacciones WAO y CWAO en presencia del catalizador Pt/MWNT en el rango de 100 a 180°C, manteniéndose fija la presión a 50 bar, 0,4 g de catalizador en caso de ser necesario, 800 rpm de agitación y una concentración inicial de colorante BY11 de 200 ppm.

En la figura 87a se observa que la temperatura tiene una gran influencia en la disminución de la concentración de colorante en el caso del proceso WAO. Se obtienen conversiones que varían desde el 83% a 100°C hasta el 98% a 180°C. En cuanto al *TOC* (figura 87b) las conversiones varían desde el 16% a 100°C al 26% a 180°C. En ambos casos se observa un aumento importante de la conversión con la temperatura, tal y como ocurría para el catalizador Ni/MgAlO II 7% y cuya causa ya ha sido explicada con anterioridad.

En el caso del proceso CWAO la disminución de la concentración del colorante con la temperatura es menor que en el caso WAO, oscilando entre el 98% y el 99%. Esto se debe a que se alcanza una conversión casi total en los primeros 30 minutos de reacción. En lo que respecta al *TOC*, se observa una eliminación mucho mayor que en el proceso WAO, obteniéndose conversiones que oscilan entre el 57% y el 72% a 100 y 180°C, respectivamente. La misma tendencia se observa para la eliminación del *TN* (figura 87c), en la que se consigue una eliminación máxima del 59% para la oxidación catalítica a 180°C.

La oxidación húmeda catalítica se da en la superficie de la fase activa del catalizador y procede según un mecanismo muy estudiado. La molécula de colorante se adsorbe sobre la superficie del Pt reducido, reaccionando con el oxígeno igualmente adsorbido para formar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Esto da lugar a que las moléculas de oxígeno deben competir con el exceso de oxígeno por los sitios activos [6]. En el caso de las reacciones CWAO en presencia de metales nobles, se introduce un efecto catalítico adicional debido a la capacidad de estos catalizadores de llevar a cabo reacciones de adición e inserción y en consecuencia, activar los sustratos por coordinación [6]. Esto requiere que el metal se encuentre inicialmente en un estado bajo de oxidación. En este caso la transición se da fácilmente desde su estado inicial como  $\text{Pt}^0$  hasta estados de oxidación más elevados ( $\text{Pt}^{+2}$  o  $\text{Pt}^{+4}$ ), lo que permite la formación de complejos de Pt que promueven reacciones catalíticas adicionales.



**Figura 87.** Influencia de la temperatura en reacciones WAO y CWAO con Pt/MWNT para la degradación de a) colorante BY11 b) *TOC* y c) *TN*.

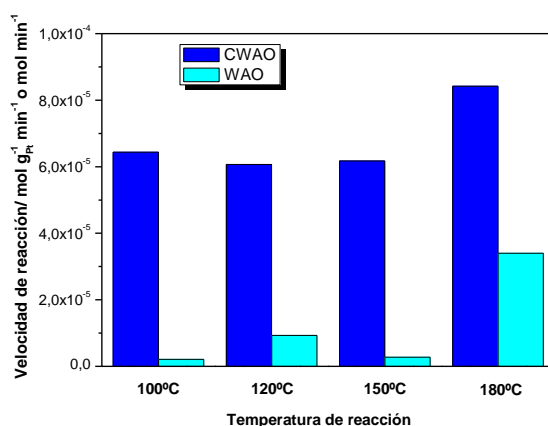
La selectividad del proceso catalítico es muy superior a la obtenida con el proceso WAO (tabla 49), debido a que la presencia de sólido promueve la oxidación total de los intermediarios de reacción, originados durante el proceso. Lo mismo ocurre con la temperatura, que favorece la degradación de estos compuestos intermedios.

Por otra parte, la toxicidad tras el tratamiento es dos veces menor en el caso de la reacción catalítica. Al llevarse a cabo el proceso en presencia de catalizador el grado de mineralización del contaminante es mayor, por lo que disminuye la toxicidad final, con respecto al proceso no catalítico.

**Tabla 49.** Conversiones, selectividad y toxicidad para reacciones WAO y CWAO.

|  | WAO   |       |       | CWAO  |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 100°C | 150°C | 200°C | 100°C | 150°C | 200°C |
| <b>Conversión BY11, %</b>                | 93    | 99    | 98    | 99    | 98    | 98    |
| <b>Conversión <i>TOC</i>, %</b>          | 25    | 19    | 26    | 57    | 58    | 73    |
| <b>Selectividad <math>CO_2</math>, %</b> | 26    | 19    | 27    | 57    | 60    | 74    |
| <b>Toxicidad madre, UT</b>               | 2,9   | 2,9   | 2,9   | 2,9   | 2,9   | 2,9   |
| <b>Toxicidad 15 min, UT</b>              | 0,2   | 0,2   | 0,2   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |

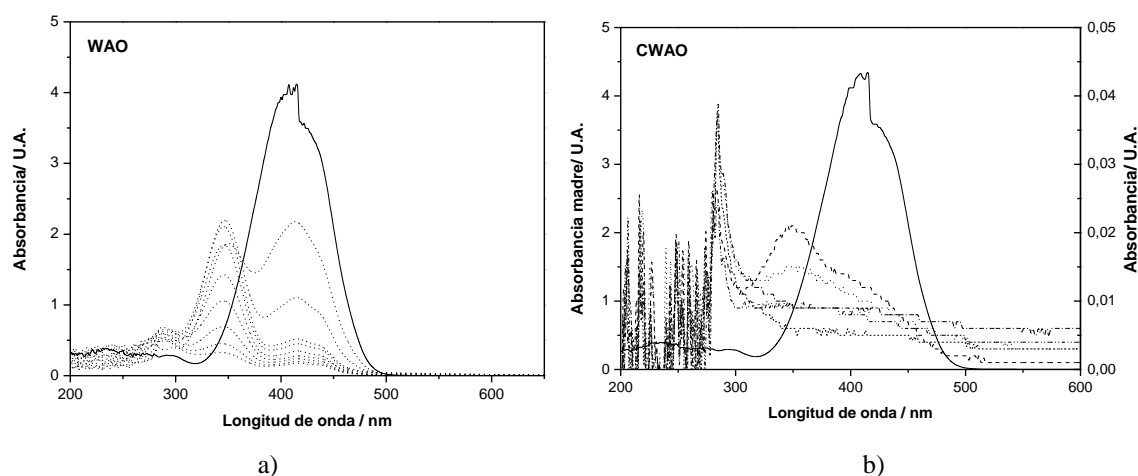
En la figura 88 se observa que las velocidades de las reacciones CWAO son claramente superiores a las no catalíticas por los motivos que se comentaron anteriormente.



**Figura 88.** Velocidad inicial de reacción en función de la temperatura para reacciones WAO y CWAO con Pt/MWNT.

También se observa que a mayores temperaturas se obtienen mayores velocidades de reacción. Esto puede deberse a que operar a temperaturas elevadas favorece la rotura homolítica de las moléculas de hidrógeno presentes en el aire, y por tanto la formación de radicales hidroxilo.

En la figura 89, se muestran los espectros de absorbancia obtenidos para los experimentos realizados con los procesos WAO y CWAO a 150°C. Los resultados obtenidos para experimentos llevados a cabo con otras condiciones experimentales se han omitido por presentar características muy similares. En los dos casos el espectro de la solución original está representado por una línea continua y el de la solución resultante del proceso a diferentes tiempos de reacción por líneas discontinuas.



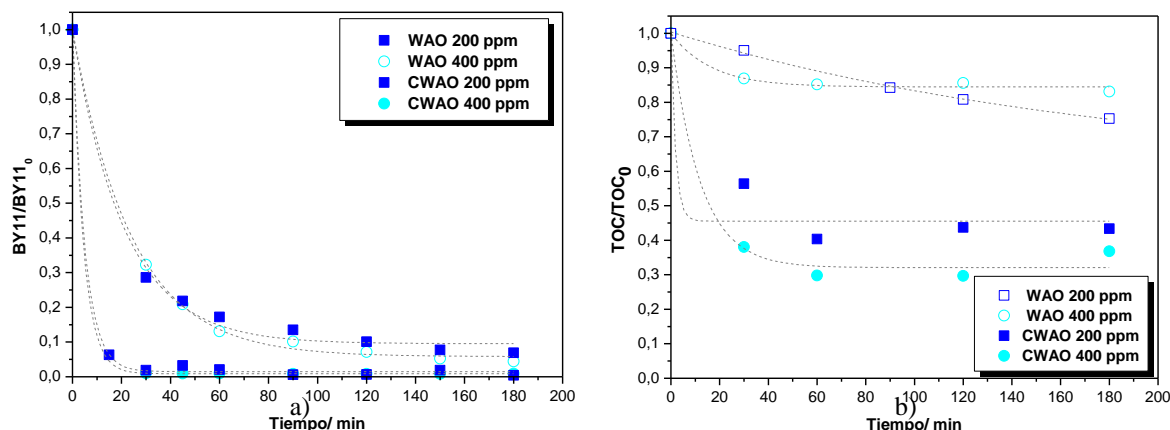
**Figura 89.** Absorbancia para reacciones a) WAO y b) CWAO con Pt/MWNT a 150°C.

En el caso del proceso WAO se observa que a medida que transcurre el tiempo de reacción va disminuyendo el pico de máxima absorbancia situado a 413 nm, responsable de la tonalidad amarilla de la disolución, hasta que este desaparece prácticamente transcurridas las dos horas de reacción. Por otra parte se observa la aparición de un pico a 340 nm debido a la generación de compuestos orgánicos volátiles durante el proceso. Este último pico también va disminuyendo con el transcurso de la reacción ya que se produce la oxidación de estos compuestos intermedios.

En la figura correspondiente al CWAO se representan dos ejes de ordenadas, correspondiendo el de la izquierda a los valores de absorbancia de la solución original y el de la derecha a los valores de las soluciones obtenidas tras el tratamiento. Como se puede observar la absorbancia de la solución a 413 nm disminuye en dos órdenes de magnitud desde los primeros 15 minutos de reacción. Esto se refleja en la eliminación total del color de la solución desde la primera toma de muestra. De igual modo, se forma el mismo pico a 340 nm que se obtenía con el proceso WAO, siendo esta vez de menor intensidad y disminuyendo más rápidamente con el transcurso de la reacción.

### 10.1.3. Influencia de la concentración inicial.

En la figura 90a, se observa para el proceso WAO, que la concentración inicial del colorante BY11 no ejerce un efecto importante en la disminución de la concentración del mismo, ya que la conversión es del 93 y del 96% para 200 y 400 ppm, respectivamente. Por otra parte se observa una disminución importante del *TOC* con esta variable, ya que en el primer caso la disminución es del 25% y en el segundo del 17%. Para el proceso catalítico apenas hay diferencias en los experimentos realizados, obteniéndose una conversión superior al 99% para ambas concentraciones iniciales. Esto se debe a que la efectividad del proceso es altamente elevada y es prácticamente total desde los primeros 10 minutos de reacción.



**Figura 90.** Influencia de la concentración inicial para la eliminación de a) colorante BY11 y b) *TOC* para reacciones WAO y CWAO con Pt/MWNT.

En cuanto a la conversión del *TOC* (figura 90b), se obtienen valores del 57 y del 63% para concentraciones iniciales de 200 y 400 ppm, respectivamente. Se observa que la introducción del catalizador produce tan sólo una ligera mejora en la eliminación del colorante (un 5% aproximadamente, dándose velocidades de reacción mucho mayores), mientras que en el caso del *TOC* la mejora es prácticamente del 40%, debido a que para el colorante BY11 la conversión es tan alta que no hay apenas margen de mejora.

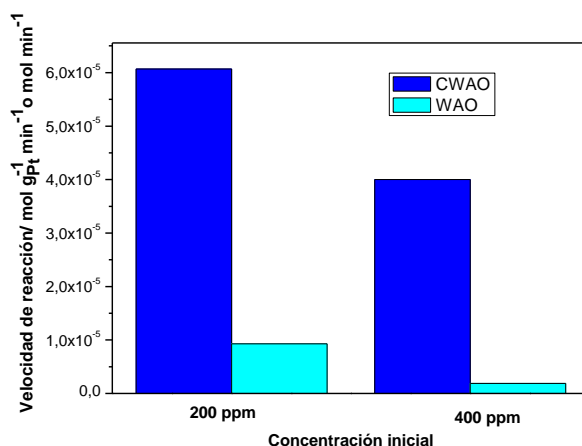
En la tabla 50 se observa que en el proceso catalítico las selectividades son más elevadas que para el proceso WAO. Esto se debe a que la presencia del mismo promueve la oxidación total de los intermediarios de reacción, originados durante la reacción. Se observa que en el caso del proceso catalítico la toxicidad disminuye prácticamente a la mitad. Esto se debe a que se consigue mineralizar una mayor parte del contaminante orgánico, reduciéndose así la toxicidad.

En la figura 91 se observa que las velocidades de reacción son dos órdenes de magnitud mayores para el proceso catalítico. Como ya se dijo, esto se debe a que la presencia del catalizador de platino promueve la formación de radicales hidroxilo que son responsables del proceso de oxidación de los contaminantes orgánicos [7].

**Tabla 50.** Conversiones, selectividad y toxicidad para reacciones WAO y CWAO.

|                                       | WAO     |         | CWAO    |         |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
|                                       | 200 ppm | 400 ppm | 200 ppm | 400 ppm |
| <b>Conversión BY11, %</b>             | 93      | 96      | 99      | 99      |
| <b>Conversión <i>TOC</i>, %</b>       | 25      | 17      | 57      | 63      |
| <b>Selectividad CO<sub>2</sub>, %</b> | 26      | 17      | 57      | 64      |
| <b>Toxicidad madre, UT</b>            | 2,9     | 3,8     | 2,9     | 3,8     |
| <b>Toxicidad 15 min, UT</b>           | 0,2     | 1,4     | 0,2     | 0,7     |

Se constata que en los dos procesos la velocidad de reacción es mayor cuando la concentración inicial de contaminante es menor. Este fenómeno puede deberse al hecho de que con el aumento de la concentración inicial del colorante, manteniendo constante la dosis de catalizador, más moléculas de colorante se absorben en la superficie del catalizador Pt/MWNT. Por lo tanto, un aumento en el número de sustratos en el catalizador inhibe la acción del mismo con el oxígeno molecular, con lo que disminuye la eficiencia de degradación [2].



**Figura 91.** Velocidad inicial de reacción en función de la temperatura para reacciones WAO y CWAO con Pt/MWNT.

## 10.2. Catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub>.

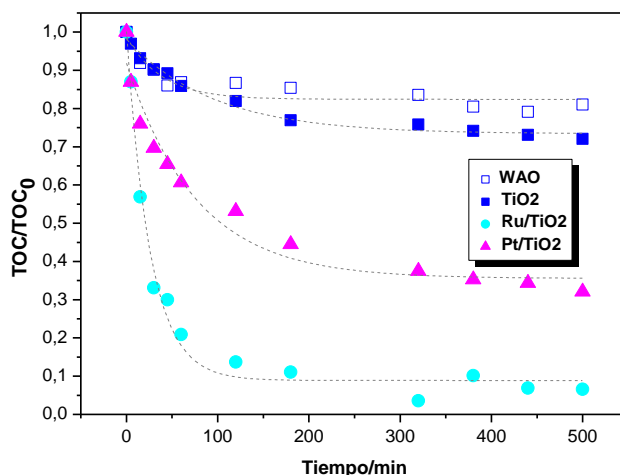
El dióxido de titanio ha sido objeto de numerosas investigaciones en los últimos años debido a sus excelentes propiedades fotocatalíticas, en particular en su aplicación para la eliminación de contaminantes tanto en fase líquida como gaseosa. Por ello y con el fin de mejorar estas propiedades, se han llevado a cabo un gran número de estudios en los que el TiO<sub>2</sub> ha sido modificado superficialmente por diversos métodos, como la platinización.

Otra de las grandes líneas de investigación en lo que concierne al TiO<sub>2</sub> gira entorno a sus magníficas propiedades como soporte catalítico. Se ha comprobado que los catalizadores de metales nobles (Ru, Pt, Pd...) soportados sobre titania presentan altas dispersiones así como fuertes interacciones soporte-metal, lo que hace que los sólidos sintetizados con este material sean poco propensos a la lixiviación.

En este trabajo el soporte de  $\text{TiO}_2$  se impregnó a humedad incipiente con platino y rutenio empleando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ru}(\text{NO})\text{NO}_3$  respectivamente para obtener un 3% de metal en el peso final del catalizador siendo posteriormente reducidos. Estos catalizadores fueron sintetizados en el *Institut de Recherches pour la Catalyse et l'Environnement* (IRCELYON) y se puede encontrar una caracterización detallada de estos en diversas publicaciones [7-10].

### 10.2.1. Blancos de reacción.

Los dos catalizadores fueron empleados en un blanco de reacción junto con el soporte  $\text{TiO}_2$ . El experimento se llevó a cabo a  $180^\circ\text{C}$ , 50 bar y 200 ppm de concentración inicial de colorante, en el que se analizó la variación del *TOC*.



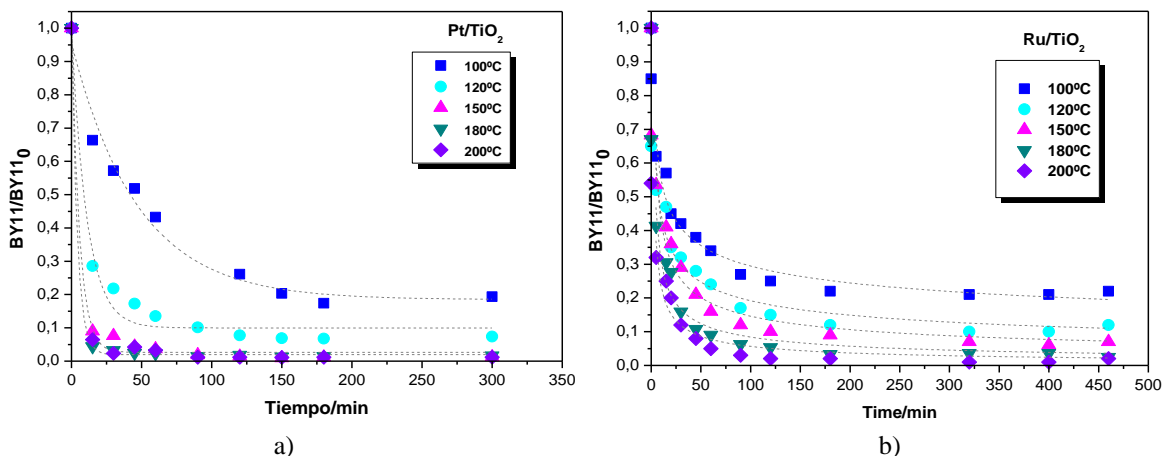
**Figura 92.** Blanco de reacción para la eliminación del *TOC* a  $180^\circ\text{C}$ , 200 ppm de colorante BY11 y 50 bar.

Para el experimento WAO, la conversión final del *TOC* alcanza el 19%, mientras que al llevarse a cabo en presencia de  $\text{TiO}_2$ , se consigue una ligera mejoría (28% de conversión), que probablemente se deba a la adsorción inicial de moléculas de colorante sobre el sólido [7]. Esto concuerda con el 13% de eliminación del *TOC* a tiempo cero, tanto para las reacciones llevadas a cabo con catalizador como con el soporte, lo que confirma la teoría anterior.

Por otra parte, la presencia del catalizador mejora sensiblemente la eliminación del *TOC* en disolución, obteniéndose conversiones del 68 y 93% para los sólidos impregnados con Pt y Ru respectivamente.

### 10.2.3. Influencia de la temperatura.

La influencia de la temperatura de reacción en la degradación del colorante BY11 y sus intermedios de reacción en presencia de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub> se estudió en el intervalo de 100 a 200°C en reacciones llevadas a cabo a 50 bar, 100 ppm de concentración inicial de colorante y 800 rpm (figura 93). En este caso tan solo se presentan los resultados para los experimentos catalíticos.



**Figura 93.** Eliminación del colorante BY11 en función de la temperatura para las reacciones CWAO con a) Pt/TiO<sub>2</sub> y b) Ru/TiO<sub>2</sub>.

Los resultados muestran que la eliminación del colorante BY11 es muy sensible a la temperatura. En presencia del catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> (figura 93a) a 100°C, se consigue una degradación del 74% de colorante, mientras que a 150°C, este valor alcanza el 98% a los 300 minutos de reacción. Por encima de esta temperatura, no se consiguen mejoras en la conversión con el aumento de esta variable, debido a la formación de compuestos intermedios de reacción refractarios a la oxidación en las condiciones ensayadas, como los ácidos fórmico o acético, que fueron detectados mediante análisis en HPLC.

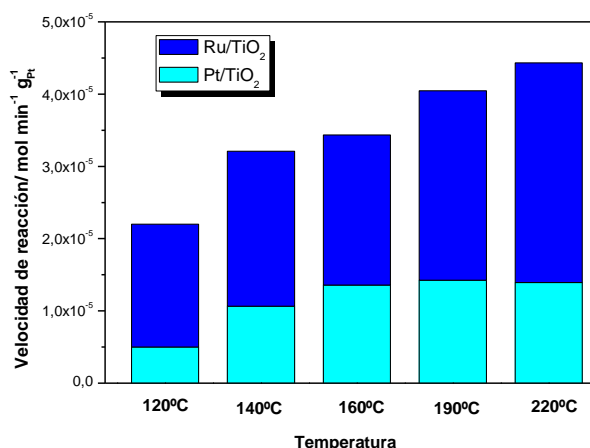
Es interesante destacar que a 150°C, la concentración de colorante se redujo en un 91% durante los 15 primeros minutos de reacción, lo que muestra que la degradación se efectúa de manera muy rápida. Las conclusiones son similares en el caso del catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> (figura 93b).

A partir de la ecuación de Arrhenius aplicada a la disminución en la concentración del colorante BY11 en la disolución en función de la temperatura, se determinó la energía aparente de activación para la reacción llevada a cabo con sendos

catalizadores. Para el Pt/TiO<sub>2</sub> este parámetro toma un valor de 126,5 kJ mol<sup>-1</sup> y 139,8 kJ mol<sup>-1</sup> para el Ru/TiO<sub>2</sub>, mientras que para el proceso WAO ya se calculó un valor de 219,9 kJ mol<sup>-1</sup>. Esto muestra de nuevo la efectividad del proceso catalítico, ya que permite obtener conversiones iguales o superiores con menores requerimientos energéticos.

La figura 94 muestra la evolución de la velocidad de reacción inicial en función de la temperatura, mostrando que la degradación del colorante se da de manera mucho más rápida en sus inicios en presencia del catalizador de rutenio, si bien las conversiones finales obtenidas son similares para ambos sólidos. Por ejemplo, para la reacción a 120°C, las velocidades iniciales fueron de 5 10<sup>-6</sup> y 1,8 10<sup>-5</sup> mol min<sup>-1</sup>g<sub>Me</sub><sup>-1</sup> para los catalizadores de platino y rutenio respectivamente. Barbier et al. [11, 12] obtuvieron resultados similares en el caso de los catalizadores Ru/CeO<sub>2</sub> y Pt/CeO<sub>2</sub>, mostrando que los catalizadores impregnados con rutenio eran más activos y proporcionan mayores velocidades de reacción para la degradación de anilina mediante CWAO.

Asimismo se observa que la velocidad de reacción se ve favorecida por un incremento de la temperatura de operación. De este modo, para la reacción a 180°C se obtuvieron valores de 1,4 10<sup>-5</sup> y 3 10<sup>-5</sup> mol min<sup>-1</sup>g<sub>Me</sub><sup>-1</sup> para los catalizadores con platino y rutenio respectivamente, siendo el efecto más notable para este último.



**Figura 94.** Velocidad inicial de reacción en función de la temperatura para reacciones CWAO con Pt/TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>.

Las mismas conclusiones pueden extrapolarse para la degradación del carbono orgánico total tal y como se muestra en la figura 95. Los resultados muestran que la conversión del TOC aumenta con la temperatura en el intervalo de los 100 a 200°C

desde un valor del 48 al 75% en el caso del platino y desde el 54 al 99% para el catalizador de rutenio. Una vez más, las mejores conversiones las proporciona el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub>, especialmente para las temperaturas más bajas. Por ejemplo, a 120°C la conversión final para el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> fue del 87%, mientras que para el Pt/TiO<sub>2</sub> tan sólo se consiguió una eliminación del 65%. Barbier [11, 12] también encontró que la conversión del TOC era superior para el rutenio cuando estos metales son soportados sobre CeO<sub>2</sub> para la degradación de la anilina. Al contrario, Grosjean [13] encontró que en la degradación de N,N-dimetilformamida se obtenían conversiones similares con los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>.

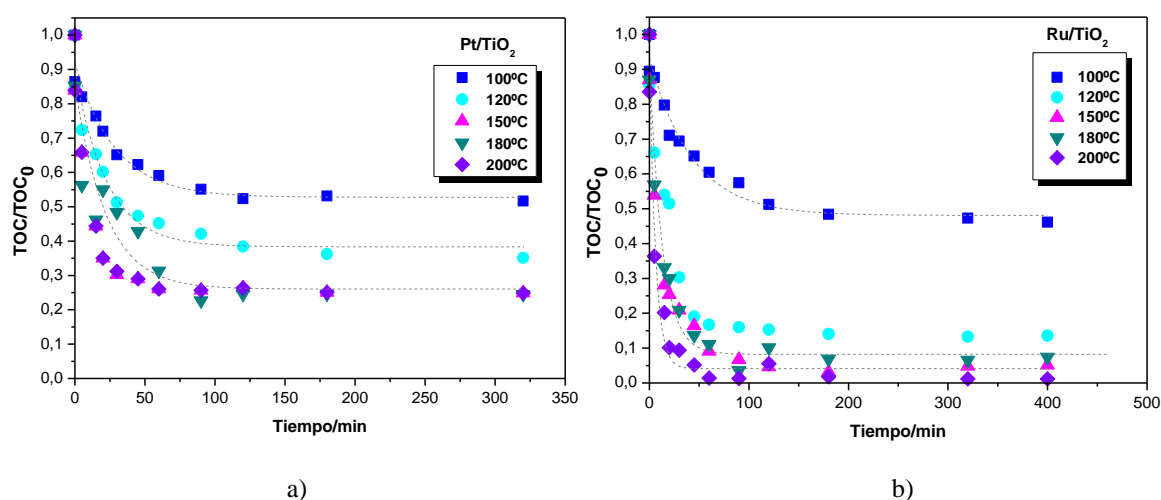
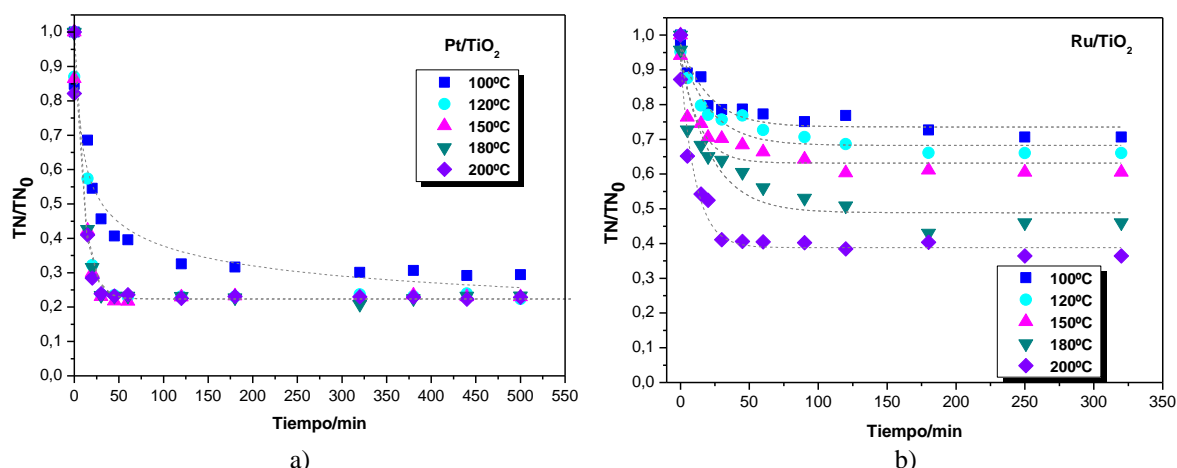


Figura 95. Eliminación del TOC en función de la temperatura para las reacciones CWAO con a) Pt/TiO<sub>2</sub> y b) Ru/TiO<sub>2</sub>.

Tabla 51. Conversiones, selectividad y toxicidad para reacciones CWAO con Pt/TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>.

|                                  | Pt/TiO <sub>2</sub> |       |       | Ru/TiO <sub>2</sub> |       |       |
|----------------------------------|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                                  | 100°C               | 150°C | 200°C | 100°C               | 150°C | 200°C |
| Conversión BY11/ %               | 81                  | 99    | 99    | 78                  | 93    | 98    |
| Conversión TOC, %                | 48                  | 75    | 75    | 54                  | 90    | 91    |
| Selectividad CO <sub>2</sub> , % | 59                  | 76    | 76    | 69                  | 94    | 93    |
| Toxicidad madre, UT              | 2,9                 | 2,9   | 2,9   | 2,9                 | 2,9   | 2,9   |
| Toxicidad 15 min, UT             | 0,4                 | 0,3   | 0,3   | 0,2                 | 0,1   | 0,1   |

En la tabla 51, se muestran los valores calculados para la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y toxicidad. Se obtienen valores muy altos de selectividad hacia CO<sub>2</sub>, especialmente para el catalizador de rutenio, en el que a partir de 150°C se alcanzan valores superiores al 90%. Esto repercute en la toxicidad, que en este caso es muy baja.



**Figura 96.** Eliminación del TN en función de la temperatura para las reacciones CWAO con a) Pt/TiO<sub>2</sub> y b) Ru/TiO<sub>2</sub>.

En lo que concierne al TN, en la figura 96 se observan claramente las diferencias entre ambos catalizadores. Mientras que en el caso del catalizador de platino la conversión máxima es del 87%, para el rutenio se obtiene un valor del 77% a 200°C.

Uno de los grandes problemas que afecta a la eliminación de compuestos nitrogenados mediante CWAO, es el control de los productos indeseados formados como intermedios de reacción. Por ello, resulta especialmente relevante el estudio de las especies nitrogenadas, que ha sido seguido en detalle las concentraciones en los efluentes finales de reacción mediante análisis en HPIC. La figura 97 representa las variaciones de las especies nitrogenadas después de 2 horas de reacción en presencia de cada uno de los catalizadores, en el rango de temperaturas ensayado. Los resultados se presentan en forma de selectividad hacia cada uno de los productos considerados y han sido calculados según la ecuación:

$$S_{tipoN} = \left( \frac{\text{átomos N}}{\text{átomos C}} \right) \frac{[Tipo N]}{[TOC]_0} (100) \quad [10-1]$$

Para temperaturas inferiores a 140°C y en el caso del catalizador Pt/TiO<sub>2</sub>, la mayor parte del nitrógeno queda incorporado a moléculas orgánicas, mientras que por encima de esta temperatura la ruptura del enlace N-C da lugar a grandes cantidades de amonio y nitratos, tal y como se muestra en la figura 97. Debellfontaine et al. [14] obtuvieron resultados similares para la oxidación húmeda catalítica de varios compuestos nitrogenados en presencia de peróxido de hidrógeno a 200°C y con un

catalizador homogéneo de hierro. La mineralización selectiva de los compuestos nitrogenados hacia  $N_2$  alcanza un máximo a  $180^\circ C$ . A partir de esa temperatura comienzan a igualarse las selectividades hacia  $N_2$  y hacia nitritos y nitratos hasta que a partir de  $200^\circ C$  la producción de estos últimos es predominante. Asimismo es destacable que no se detectaron nitratos durante la reacción. Lee et al. [15] postularon que incluso bajo condiciones extremadamente oxidantes, la reacción del  $NO_2^-$  con  $NH_4^+$  para formar  $N_2$  es mucho más probable que su oxidación hacia  $NO_3^-$  siempre que en la disolución esté disponible el  $NH_4^+$ , lo que puede explicar la ausencia de nitratos y las bajas cantidades de  $NH_4^+$ .

En lo que respecta al catalizador  $Ru/TiO_2$ , el máximo valor para la mineralización de nitrógeno se obtiene a  $120^\circ C$ , mientras que la presencia de nitratos indeseables es más baja si se compara con los resultados obtenidos para el catalizador de platino.

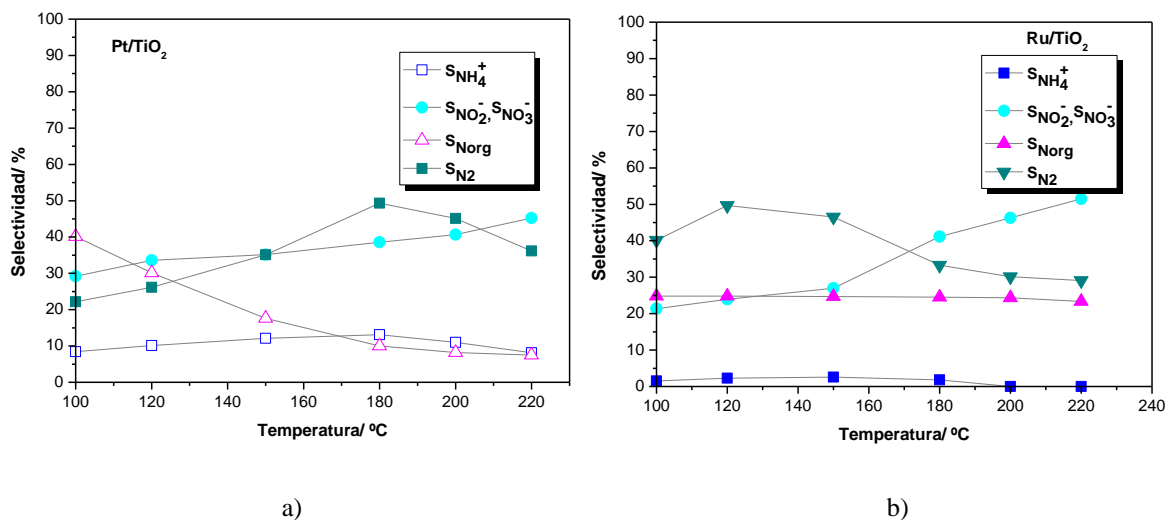


Figura 97. Selectividad hacia productos nitrógenados para reacciones CWAO con a)  $Pt/TiO_2$  y b)  $Ru/TiO_2$ .

Puede concluirse que el catalizador  $Ru/TiO_2$  es más efectivo para la mineralización del carbono pero más ineficaz en lo que concierne a la mineralización del nitrógeno.

### 10.2.3. Influencia de la concentración inicial.

La influencia de la concentración inicial del colorante se estudió modificando este parámetro entre 100 y 400 ppm, y dejando fijas la temperatura a  $180^\circ C$ , 50 bar y 800 rpm. Como puede verse en la Figura 98, la conversión de BY11 aumenta

ligeramente cuando se hace aumentar la concentración inicial de colorante, observándose la misma tendencia en el caso de la conversión de TOC (figura 99) para ambos catalizadores. Esto puede indicar que la reacción está controlada por la adsorción de colorante BY11 ya que no se llega a saturar el sólido en las condiciones ensayadas.

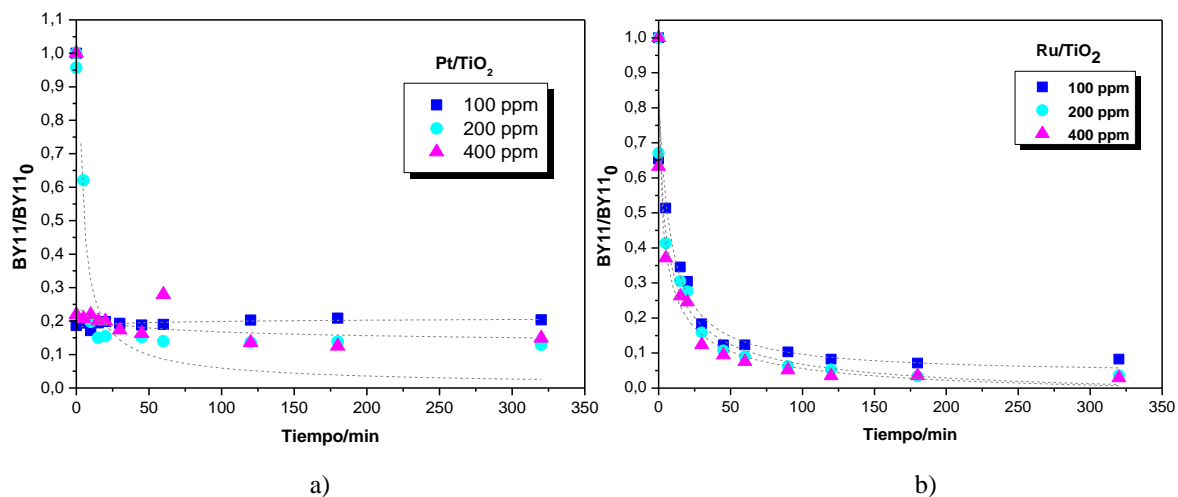


Figura 98. Eliminación del colorante BY11 en función de la temperatura para las reacciones CWAO con a) Pt/TiO<sub>2</sub> y b) Ru/TiO<sub>2</sub>.

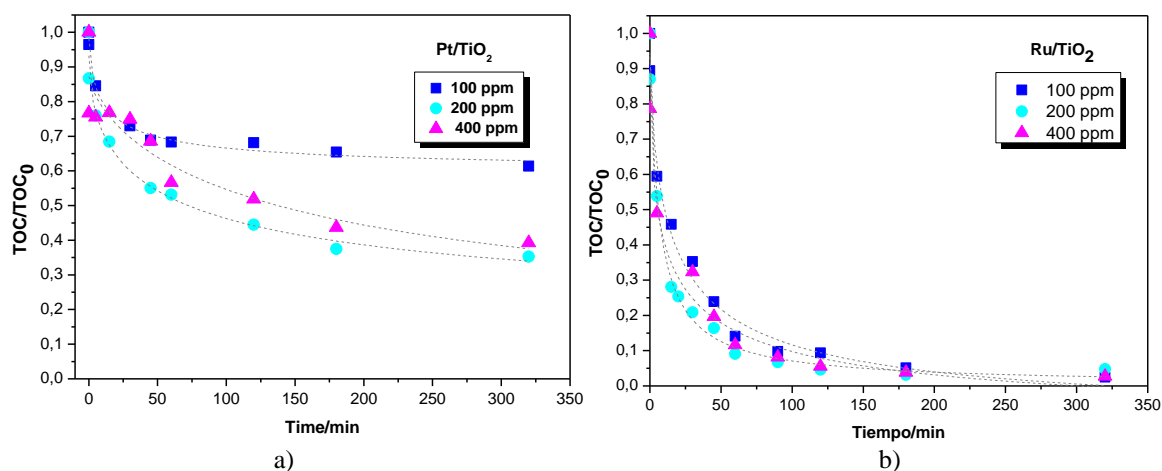


Figura 99. Eliminación del TOC en función de la temperatura para las reacciones CWAO con a) Pt/TiO<sub>2</sub> y b) Ru/TiO<sub>2</sub>.

En la tabla 52 se observan igualmente los altos valores de la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y en consecuencia la baja toxicidad en los efluentes finales.

**Tabla 52.** Conversiones, selectividad y toxicidad para reacciones CWAO con Pt/TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>.

|                                  | Pt/TiO <sub>2</sub> |         | Ru/TiO <sub>2</sub> |         |
|----------------------------------|---------------------|---------|---------------------|---------|
|                                  | 200 ppm             | 400 ppm | 200 ppm             | 400 ppm |
| Conversión BY11, %               | 86                  | 86      | 96                  | 97      |
| Conversión TOC, %                | 65                  | 61      | 94                  | 93      |
| Selectividad CO <sub>2</sub> , % | 76                  | 71      | 98                  | 96      |
| Toxicidad madre, UT              | 2,9                 | 3,8     | 2,9                 | 3,8     |
| Toxicidad 15 min, UT             | 0,2                 | 0,3     | 0,1                 | 0,1     |

### 10. 3. Comparación de los catalizadores.

Con el fin de comparar los diversos catalizadores empleados en este trabajo, en la tabla 53 se representan diferentes parámetros para cada uno de los catalizadores en las reacciones llevadas a cabo con 200 ppm de colorante BY11, 150°C, 50 bar, 0,4 g de catalizador y 800 rpm.

Todos los catalizadores proporcionan muy buenas conversiones de colorante BY11, superiores en todos los casos al 90%, sin embargo, si se tiene en cuenta la degradación del TOC, los resultados son más dispares. El que peor rendimiento dio fue el catalizador Pt/MWNT, con una conversión del 58%. Los catalizadores Ni/MgAlO II 7% y Pt/TiO<sub>2</sub> proporcionan conversiones similares, con un 78 y 75% respectivamente y muy por delante se encuentra el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> con una conversión del 90%. Esto se ve reflejado en la selectividad hacia CO<sub>2</sub>, que conserva el orden Ru/TiO<sub>2</sub> > Ni/MgAlO II 7% > Pt/TiO<sub>2</sub> > Pt/MWNT.

La conversión del TN proporciona valores similares, entre 47 y el 59%, excepto para el Pt/TiO<sub>2</sub> que presenta un valor de 77%. La toxicidad de los efluentes finales presenta valores bajos en todos los casos, siendo el mayor 1,2 UT para el catalizador Ni/MgAlO II 7%. Otro parámetro calculado fue la *turnover frequency* (TOF) que puede definirse como el número máximo de moléculas que pueden convertirse por sitio catalítico y unidad de tiempo y que se define según la ecuación:

$$TOF = \frac{R_{ini}(100)M_{Me}}{D} \quad [10-2]$$

donde TOF (en h<sup>-1</sup>), R<sub>ini</sub> es la velocidad de reacción inicial (en mol h<sup>-1</sup> g<sub>Me</sub><sup>-1</sup>), M<sub>Me</sub> es el peso molecular del metal considerado (en g mol<sup>-1</sup>) y D la dispersión metálica en el catalizador (en %). Resulta destacable que los catalizadores con menores TOF (Ru/TiO<sub>2</sub>

y Ni/MgAlO II 7%) son los que mayores conversiones y selectividades hacia CO<sub>2</sub> proporcionan, pudiéndose suponer que la degradación de las moléculas que se lleva a cabo más lentamente en cada uno de los sitios activos proporciona también mayores extensiones en la degradación de los contaminantes e intermedios de reacción.

En la tabla 53, también pueden observarse los valores de energía de activación obtenidas con cada catalizador. Altas energías de activación indican que la resistencia a la transferencia de materia externa es insignificante, y el proceso se realiza según el régimen cinético. Según Emig y Dittmeyer [16], la energía de activación para procesos que son controlados por el transporte de materia externo se encuentran en el intervalo de 5 - 10 kJ/mol, mientras que las energías de activación estimadas en este trabajo son bastante superiores. Por otro lado, energías de activación para procesos que están limitados por la difusión interna, son aproximadamente dos veces menos que las del régimen cinético. La menor energía de activación para Ni/MgAlO II 7% (32 kJ mol<sup>-1</sup>) sugiere que este proceso podría estar controlado por la difusión interna [16]. Cabe destacar que para todos los catalizadores las cantidades de metal lixiviados fueron despreciables (inferiores al 2%), por lo que todos presentan una buena estabilidad en las condiciones ensayadas.

Tabla 53. Comparación de catalizadores.

|                                       | Ni/MgAlO II 7% | Pt/MWNT | Pt/TiO <sub>2</sub> | Ru/TiO <sub>2</sub> |
|---------------------------------------|----------------|---------|---------------------|---------------------|
| Conversión BY11, %                    | 98             | 98      | 99                  | 93                  |
| Conversión TOC, %                     | 78             | 58      | 75                  | 90                  |
| Conversión TN, %                      | 59             | 47      | 77                  | 54                  |
| Selectividad CO <sub>2</sub> , %      | 80             | 60      | 76                  | 94                  |
| Toxicidad final, UT                   | 1,2            | 0,1     | 0,3                 | 0,1                 |
| E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup> | 32             | 151     | 126                 | 140                 |
| Dispersión, %                         | 25             | 20      | 35                  | 50                  |
| TOF, h <sup>-1</sup>                  | 16             | 36      | 36                  | 25                  |

Como conclusión puede decirse que los catalizadores empleados en este trabajo presentan buenos valores de conversión y selectividad, si bien es interesante destacar que el más económico de ellos sería Ni/MgAlO II 7%.

## 10.4. Bibliografía.

1. Coleman, J.N., et al., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
2. Herrera-Herrera, A.V., et al., *Carbon nanotubes applications in separation science: A review*. Analytica Chimica Acta, 2012. **734**(0): p. 1-30.
3. Ren, X., et al., *Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(2-3): p. 395-410.
4. *Nanotubos de carbono, hacia la miniaturización de circuitos integrados*. Citado el 15 de Octubre de 2012; disponible en: <http://nexfutura.com/nanotubos-carbono-miniaturizacion-circuitos-integrados/>.
5. Díaz, C., *Síntesis de nanotubos de carbono por CVD y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales.*, Tesis doctoral desarrollada en el Departamento de Ingeniería Química. 2009, Universidad Complutense: Madrid.
6. Soria-Sánchez, M., et al., *Efficient catalytic wet oxidation of phenol using iron acetylacetonate complexes anchored on carbon nanofibres*. Carbon, 2009. **47**(8): p. 2095-2102.
7. Besson, M., et al., *Treatment of aqueous solutions of organic pollutants by heterogeneous catalytic wet air oxidation (CWAO)*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, F.V.M.S.M. Avelino Corma and G.F. José Luis, Editors. 2000, Elsevier. p. 1553-1558.
8. Béziat, J.-C., et al., *Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids on TiO<sub>2</sub>-Supported ruthenium catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **182**(1): p. 129-135.
9. Perkas, N., et al., *Platinum and ruthenium catalysts on mesoporous titanium and zirconium oxides for the catalytic wet air oxidation of model compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **59**(1-2): p. 121-130.
10. Triki, M., et al., *Preparation of ruthenium supported catalysts for wet air oxidation of p-hydroxybenzoic acid*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.D.D.E.D.V.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux and P. Ruiz, Editors. 2006, Elsevier. p. 609-616.
11. Barbier Jr, J., et al., *Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1998. **177**(2): p. 378-385.
12. Barbier Jr, J., et al., *Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO<sub>2</sub> catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants*. Catalysis Today, 2002. **75**(1-4): p. 29-34.

13. Grosjean, N., Descorme, C., Besson, M., *Catalytic wet air oxidation of N,N-dimethylformamide aqueous solutions: deactivation of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **97**(1–2): p. 276-283.
14. Debellefontaine, H., et al., *Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation*®. Environmental Pollution, 1996. **92**(2): p. 155-164.
15. Lee, D.K., Cho, J.S., Yoon, W.L., *Catalytic wet oxidation of ammonia: Why is N<sub>2</sub> formed preferentially against ?* Chemosphere, 2005. **61**(4): p. 573-578.
16. Emig, G., Dittmeyer, R., *Simultaneous heat and mass transfer and chemical reaction*, Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 3, Capítulo 6.2, VCH, Weinheim, 1997.



# 11. CONCLUSIONES

## 11. Conclusiones.

A lo largo de esta memoria se ha descrito el uso de reacciones de oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica para la degradación de los colorantes Basic Yellow 11 (BY11), Violeta de Cristal (CV) y Chromotrope 2R (C2R) en reacciones en continuo y en discontinuo, demostrando ser una técnica viable para el tratamiento de aguas residuales. De los resultados obtenidos en la presente investigación, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- 1) Síntesis de catalizadores derivados de la hidrotalcita.
  - ✓ El método de preparación del catalizador (impregnación a humedad incipiente, impregnación por exceso de humedad o coprecipitación), el metal introducido y la cantidad de este, influyen en las propiedades estructurales de los sólidos.
  - ✓ Los catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente presentan mejores valores de área superficial, dispersión metálica y volumen de poros.
  - ✓ El área superficial, volumen de poros y cristalinidad de los catalizadores disminuye al aumentar el porcentaje de níquel o hierro introducido.
  - ✓ Los catalizadores sintetizados con hierro son más cristalinos pero presentan áreas superficiales y volúmenes de poros inferiores.
  
- 2) Elección del catalizador tipo hidrotalcita.
  - ✓ El orden en lo que se refiere a actividad catalítica para la eliminación del TOC en una reacción con el colorante BY11 a 150°C es el siguiente: Ni/MgAlO II > Ni/MgAlO C > Fe/MgAlO C > Ni/MgAlO EI > Fe/MgAlO II > Fe/MgAlO EI. Se establece por tanto que los catalizadores en presencia de níquel son más efectivos que los que contienen hierro y que el método más adecuado para la introducción del metal es el de impregnación a humedad incipiente.
  - ✓ El catalizador que mejor comportamiento mostró para la eliminación del TOC es el Ni/MgAlO II con un 7% de contenido en níquel, obteniéndose una eliminación de colorante BY11 del 99% y 66% para el TOC a 150°C. Este catalizador también fue el que menores pérdidas de actividad mostró

en las reacciones de reutilización, con tan sólo una diferencia del 12% en la eliminación del *TOC* con respecto al catalizador fresco.

3) Degradación de colorantes en el reactor discontinuo.

- ✓ A partir de 800 rpm la velocidad de agitación no es un factor limitante a la transferencia de materia.
- ✓ La presencia del catalizador consigue mejorar las conversiones obtenidas para la degradación de los colorantes CV, BY11 y C2R, así como del *TOC* y el *TN*. En las reacciones catalíticas se obtienen conversiones superiores al 98% a partir de 120°C en todos los casos y conversiones máximas de *TOC* del 89% para el colorante CV, 75% para el colorante BY11 y 55% para el colorante C2R. La presencia del catalizador también supone una mejoría en la degradación del *TN*, obteniéndose diferencias de hasta el 65% con respecto al experimento no catalítico.
- ✓ La presencia del catalizador consigue disminuir la energía de activación con respecto a los experimentos no catalíticos pasando de 81,4 a 11,1 kJ mol<sup>-1</sup> para el colorante CV, de 57,1 a 32,0 kJ mol<sup>-1</sup> para el colorante BY11 y de 15,5 a 8,5 kJ mol<sup>-1</sup> para el colorante C2R.
- ✓ La velocidad de reacción aumenta al menos en dos órdenes de magnitud con respecto al proceso WAO al introducirse el catalizador.
- ✓ El aumento de la temperatura de reacción en el intervalo de 100 a 180°C favorece la mineralización de los intermedios de reacción para los colorantes CV y BY11.
- ✓ En el caso del colorante C2R, las conversiones máximas de *TOC* se dan a 120°C, ya que al aumentar la temperatura se produce la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.
- ✓ Las concentraciones en nitratos, nitritos y amonio no siempre cumplen la normativa tras haber sido sometidos a tratamiento, especialmente en el caso de los nitritos, por ello sería necesario un tratamiento posterior antes de proceder a su vertido.
- ✓ La presión a la que se lleva a cabo la reacción no tiene efecto en la conversión de los colorantes, el *TN* o la toxicidad, pero sí en la velocidad inicial de reacción, aumentando de 30 a 50 bar y quedando estable para

valores superiores. La degradación del *TOC* mejora con esta variable hasta los 50 bar.

- ✓ La variación de la relación entre la masa de catalizador y la concentración inicial de colorante no tiene efecto sobre ninguno de los parámetros analizados. Sin embargo si presenta un efecto muy acusado en las velocidades de reacción inicial.
- ✓ Los resultados obtenidos para la reutilización del catalizador en tres ciclos sucesivos muestran que el catalizador es estable, ya que la pérdida de actividad catalítica entre los tres ensayos no es demasiado importante (un máximo del 12% en la disminución de la conversión, en el caso del *TOC*) y parece estabilizarse tras el segundo ciclo, detectándose lixiviados de tan solo el 6% del metal.

4) *Degradación de colorantes en el reactor continuo.*

- ✓ El régimen de flujo en el reactor trifásico de lecho fijo en paralelo descendente fue del tipo por goteo (*trickle flow*).
- ✓ Una vez alcanzado el estado estacionario, el catalizador mostró ser muy estable para las reacciones con los colorantes CV y BY11, sin pérdida de actividad hasta las 350 y 550 horas, respectivamente. Durante la duración total de la reacción tan sólo se pierde el 6% del níquel impregnado y siempre durante las 4 primeras horas de reacción.
- ✓ En la reacción con el colorante C2R, la conversión es estable hasta las primeras 20 horas de reacción y disminuye hasta estabilizarse de nuevo debido a la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.
- ✓ Durante el estado estacionario, la conversión del colorante permanece prácticamente constante a lo largo de todo el experimento, obteniéndose un valor medio del 87% para el colorante CV, 93% para el colorante BY11 y 97% para el colorante C2R a 150°C, 50 bar, y 0,5 mL min<sup>-1</sup> ( $T_r = 0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ ) de caudal líquido.
- ✓ Una vez alcanzado el estado estacionario, el catalizador muestra niveles de conversión de *TOC* muy estables, tomando un valor medio de conversión del 64% para el colorante CV, 78% para el colorante BY11 y 72% para el colorante C2R a 150°C, 50 bar, y 0,5 mL min<sup>-1</sup> ( $T_r = 0,19 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ ) de caudal líquido.

- ✓ La regeneración *in-situ* del catalizador mediante lavado y calcinación del sólido a 550°C para las reacciones con el colorante C2R muestra ser un método eficaz para la recuperación de los valores de actividad del catalizador previos a su desactivación.
  - ✓ Las conversiones de colorante, *TOC* y *TN* presentan un máximo para un caudal de gas de 200 mL min<sup>-1</sup>, ya que a mayor caudal de gas, la velocidad superficial de este aumenta, por lo que producen menores aglomeraciones de líquido en el lecho catalítico. Sin embargo, si la velocidad aumenta demasiado, pueden crearse zonas que no se mojen adecuadamente.
  - ✓ La variación de la temperatura no influye tanto en el proceso continuo como lo hacía en el discontinuo, sin embargo la tendencia es similar.
  - ✓ El tiempo óptimo de residencia de la disolución de colorante en el reactor es de  $T_r = 0,49 \text{ g}_{\text{Ni}} \text{ min mL}^{-1}$ .
  - ✓ Para los colorantes CV y BY11, la degradación del *TOC* y del *TN* se ven dificultadas por el aumento de la concentración de colorante en la disolución madre.
  - ✓ Para el colorante C2R, tanto la conversión del *TOC* como del *TN* alcanzan un máximo a 25 ppm.
- 5) Ensayos de oxidación húmeda con aguas reales.
- ✓ La modificación de la matriz de disolución del colorante BY11, empleando agua proveniente del río Guadiana y de un pozo localizado en la cuenca del Jarama, no tiene efecto en la degradación del colorante.
  - ✓ La determinación de los parámetros fisicoquímicos característicos de las aguas residuales AR1 y AR2 presentan valores elevados de *TOC*, *DQO*, toxicidad y sólidos en suspensión.
  - ✓ Para las reacciones no catalíticas, la conversión del *TOC* es prácticamente nula, mientras que en presencia del catalizador se alcanza un valor del 55% a 180°C para AR1. En el caso del agua residual AR2, la diferencia entre las conversiones para los experimentos WAO y CWAO es menor, aunque sigue siendo notable ya que se pasa de un valor del 20 al 40% para la temperatura a 180°C.

- ✓ A pesar de que la reducción del *TOC* es de aproximadamente el 50%, la disminución en la *DQO* es superior al 95% en todos los casos. Esto demuestra que durante el proceso se forman fundamentalmente compuestos no oxidables.
  - ✓ La toxicidad de las aguas residuales originales pasa de ser considerada como “extremadamente tóxica” a ser catalogadas como “moderadamente tóxicas” tras la reacción WAO y “poco tóxicas” tras el proceso CWAO.
  - ✓ De los experimentos realizados puede concluirse que la oxidación húmeda catalítica, puede ser empleada eficazmente como tratamiento previo a los biológicos convencionales, ya que contribuye a hacer disminuir hasta valores aceptables parámetros como el *TOC*, la toxicidad o la *DQO*.
- 6) Aplicación de otros catalizadores para la oxidación húmeda del colorante BY11.
- ✓ Todos los catalizadores empleados (Pt/MWNT, Ru/TiO<sub>2</sub>, Pt/ TiO<sub>2</sub> y Ni/MgAlO II 7%) en reacciones a 150°C proporcionan muy buenas conversiones de colorante BY11, superiores en todos los casos al 90%.
  - ✓ Si se tiene en cuenta la degradación del *TOC*, los resultados son más dispares. El que peor rendimiento dió fue el catalizador Pt/MWNT, con una conversión del 58%. Los catalizadores Ni/MgAlO II 7% y Pt/TiO<sub>2</sub> proporcionan conversiones similares, con un 78 y 75% respectivamente y muy por delante se encuentra el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> con una conversión del 90%. Esto se ve reflejado en la selectividad hacia CO<sub>2</sub>, que conserva el orden Ru/TiO<sub>2</sub> > Ni/MgAlO II 7% > Pt/TiO<sub>2</sub> > Pt/MWNT.
  - ✓ La conversión del *TN* proporciona valores similares para todos los catalizadores, entre 47 y el 59%, excepto para el Pt/TiO<sub>2</sub> que presenta un valor de 77%.
  - ✓ La toxicidad de los efluentes finales presenta valores bajos en todos los casos, siendo el mayor 1,2 UTs para el catalizador Ni/MgAlO II 7%.
  - ✓ Los catalizadores con menores *TOF* (Ru/TiO<sub>2</sub> y Ni/MgAlO II 7%) son los que mayores conversiones y selectividades hacia CO<sub>2</sub> proporcionan, pudiéndose suponer que la degradación de las moléculas que se lleva a cabo más lentamente en cada uno de los sitios activos proporciona

también mayores extensiones en la degradación de los contaminantes e intermedios de reacción.

- ✓ Para todos los catalizadores las cantidades de metal lixiviados fueron despreciables (inferiores al 2%), por lo que todos presentan una buena estabilidad en las condiciones ensayadas.
- ✓ Como conclusión puede decirse que los catalizadores empleados en este trabajo presentan buenos valores de conversión y selectividad, si bien es interesante destacar que el más económico de ellos sería Ni/MgAlO II 7%.