

## CAPÍTULO 3

### EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describen las técnicas de preparación y caracterización de catalizadores, así como los equipos de reacción y de análisis que se han hecho servir para la oxidación catalítica del fenol y/o 2-clorofenol presentes en efluentes acuosos contaminados.

#### 3.1-Métodos de preparación de los catalizadores.

Para la obtención de los diferentes catalizadores se han utilizado dos técnicas diferentes: la de impregnación y la de precipitación.

- La primera, la de impregnación, consiste en la impregnación de un soporte,  $\gamma$ -alúmina, con una solución acuosa de una sal que contiene la especie o especies activas metálicas.
- La segunda, la de precipitación, se obtienen precursores tipo hidrotalcita a partir del método de coprecipitación.

##### 3.1.1-Catalizadores de impregnación soportados en $\gamma$ -alúmina.

El método de impregnación consta de tres etapas:

1. Impregnación
2. Secado

### 3. Calcinación.

El soportes usados para la preparación de los catalizadores han sido las  $\gamma$ -alúminas Norton SA-6275 ( $205 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y ALCOA CPN ( $365 \text{ m}^2/\text{g}$ ), suministrada por las compañías NORTON y ALCOA en forma de 4 y 6 mm de diámetro, respectivamente. Dado que la relación diámetro de partícula del soporte y diámetro interno del reactor es demasiado grande, se ha procedido a moler el soporte antes de realizar la impregnación sobre el. Para realizar este primer paso se ha utilizado un triturador de sólidos y, a continuación, se han separado las partículas molidas, según su tamaño, utilizando una tamizadora automática. De las diferentes fracciones obtenidas, la fracción escogida para la preparación de los catalizadores ha sido la comprendida entre 25 y 50 mesh (0.673-0.287 mm). Posteriormente, la fracción comentada de  $\gamma$ -alúmina se ha lavado con agua destilada, para eliminar los finos, y se la ha secado a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante dos días a la estufa, para eliminar totalmente el agua del interior de los poros.

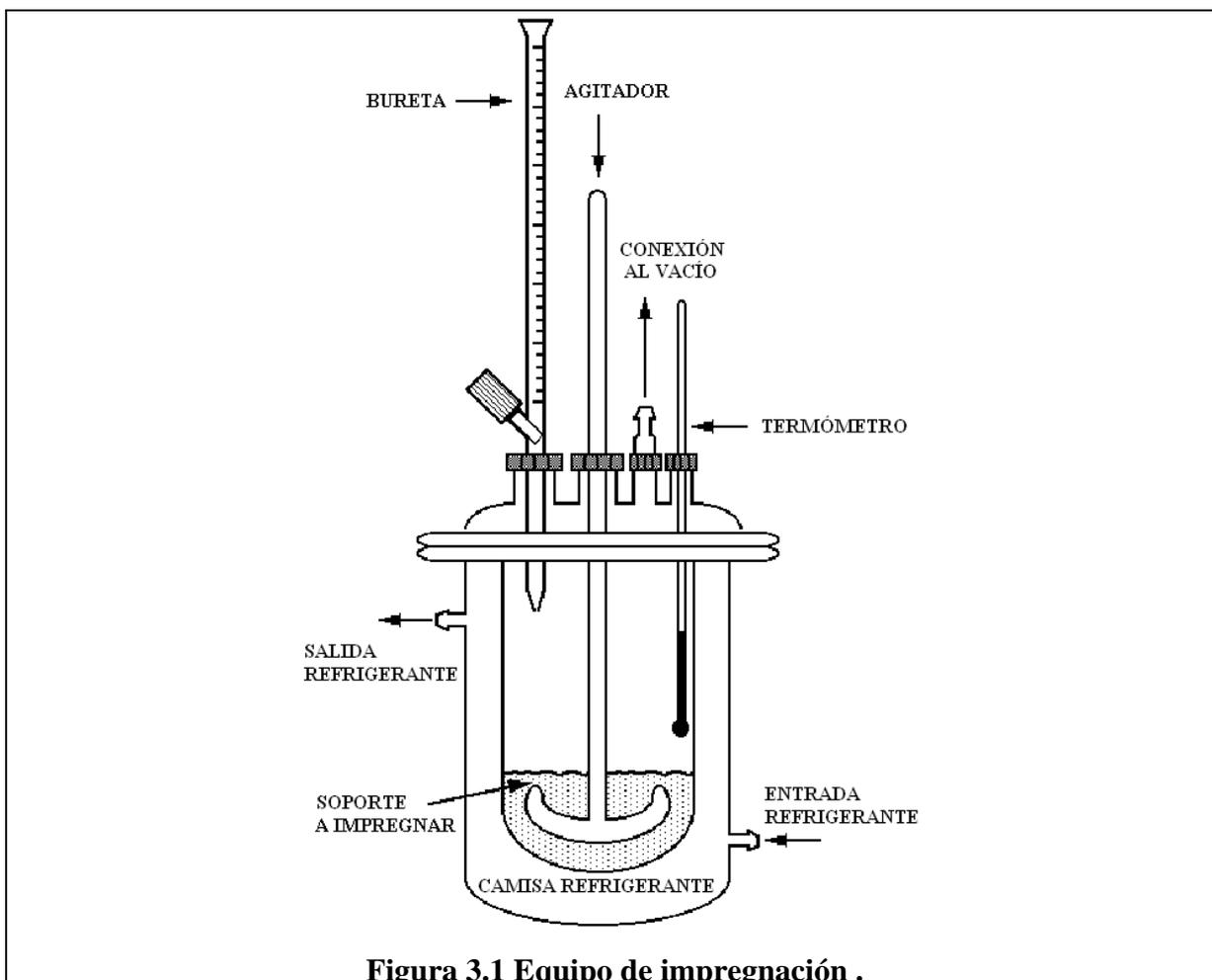
#### **3.1.1.1-Impregnación .**

La primera fase en la preparación de cualquier catalizador soportado es la dispersión de los metales sobre la totalidad de la superficie del soporte. Esto se consigue mediante una solución que contiene todas las especies activas escogidas que se vierte sobre el soporte, manteniendo unas estrictas condiciones de trabajo. De esta manera se consigue que el soporte se humedezca, y la solución que contiene las especies activas sean arrastradas al interior de los poros del soporte por adsorción capilar.

La técnica que se ha escogido para realizar la impregnación de los catalizadores es la llamada *pore filling*, o relleno de poros en seco, que usa sólo el volumen de solución necesaria para llenar totalmente los poros del soporte. Otras técnicas hacen servir una cantidad de líquido superior, pero tienen como inconveniente la necesidad de un control mucho más riguroso de las condiciones de trabajo.

La introducción de la especie o de las diferentes especies activas sobre el soporte con la carga deseada, se ha realizado por el método de la impregnación o coimpregnación, en este último caso si las especies añadidas son más de una se añaden conjuntamente en la misma solución. Otra manera de realizar este último proceso consistiría en añadirlos por separado mediante impregnaciones sucesivas, pero esto implica un control más riguroso del proceso.

El equipo utilizado para realizar las impregnaciones se muestra en la Figura 3.1.



El equipo está formado por un reactor de vidrio encamisado, para mantener la temperatura constante durante todo el proceso, una tapa de cuatro bocas por donde se introducen un agitador, un termómetro para medir la temperatura interna del reactor, una bureta para ir añadiendo la solución impregnadora y una conexión a vacío para poder trabajar a la presión deseada.

El proceso de impregnación comienza con la introducción dentro del reactor de la  $\gamma$ -alúmina, previamente lavada y secada. A continuación se conecta el baño termostático, SELECTA modelo Frigiterm, para mantener la

temperatura a 25 °C. Estabilizada la temperatura del baño, se conecta la bomba de vacío para conseguir una presión de 10 mm Hg absolutos, aproximadamente, durante 12 horas, para eliminar completamente el aire de dentro de los poros y facilitar la adsorción.

Durante el proceso de eliminación del aire contenido en los poros, se prepara la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , a la concentración necesaria para obtener la carga deseada de  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}/\text{MnO}$  o  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ , con el volumen de disolución igual al volumen total de poros de la alúmina usada.

Finalizado el tiempo de eliminación de aire en los poros, 12 horas, se sube la presión hasta a 300 mm de Hg absolutos. Con esta acción se evita la evaporación del agua cuando se añade la solución sobre el soporte en el proceso de impregnación. Bajo estas condiciones de trabajo, se introduce la disolución preparada a la bureta y se añade gota a gota la solución sobre la alúmina y al mismo tiempo se la agita para conseguir mojar completamente el soporte y asegurar una impregnación homogénea. Finalizada la operación de impregnación con el volumen deseado, se continua la agitación durante 2 minutos y se deja reponer en las mismas condiciones de vacío durante 12 horas.

Las sales que se han hecho servir en la impregnación son:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck ref. 2752)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck ref. 3883)

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka ref. 60833)
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fluka ref. 63547)
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka ref. 96482)

### **3.1.1.2-Secado.**

El objetivo de esta etapa es secar lentamente el catalizador, para evitar la salida rápida del agua que produciría la sinterización de la fase activa y por tanto una dispersión deficiente.

El secado comienza con la extracción de la alúmina impregnada del reactor de impregnación, e introducirla en un reactor tubular. A continuación se coloca el reactor con la alúmina impregnada en el horno a una temperatura de 120 °C durante 4 horas, haciendo pasar por el interior del reactor un caudal de aire seco de 400 ml/min.

### **3.1.1.3-Calcínación.**

Esta etapa tiene por objetivo la transformación de las especies precursoras que se han depositado sobre el soporte en las etapas anteriores en óxidos.

La calcinación se inicia aumentando progresivamente la temperatura del horno hasta la temperatura escogida de calcinación, la cual es mantenida durante 6 horas, con el mismo caudal de gas que en el secado. La finalidad de esta etapa es la transformación del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , depositados sobre la superficie y los poros del soporte, en  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}/\text{MnO}$  o  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ , respectivamente. La corriente gaseosa ayuda a eliminar otros productos de

descomposición como son óxidos de nitrógeno, agua o ácido nítrico, que pueden producir cambios en las propiedades estructurales, cimentaciones y acidez del soporte.

En la figura 3.2 se muestran el reactor donde se ha introducido el soporte impregnado y el equipo utilizado para la calcinación del catalizador, respectivamente.

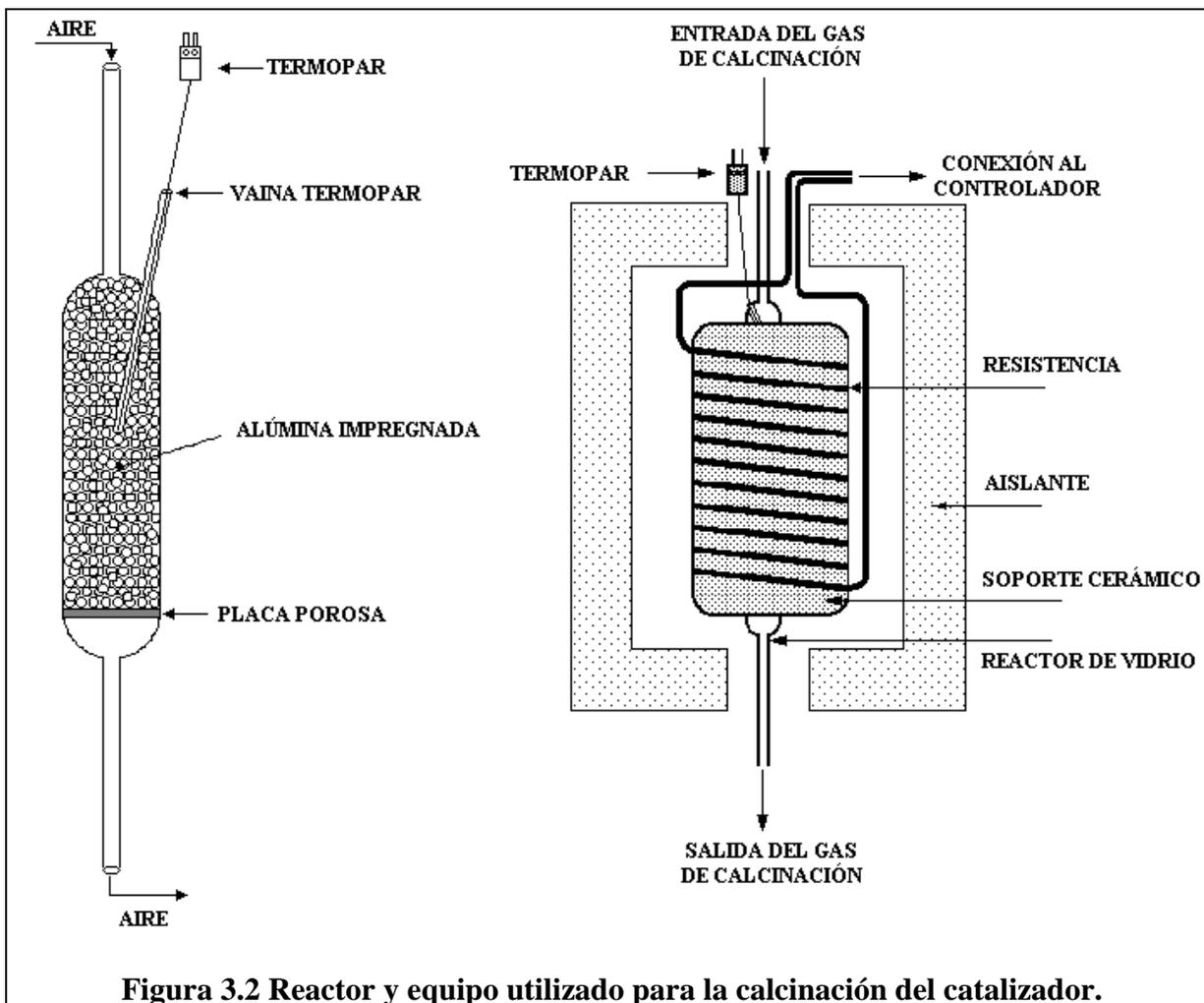


Figura 3.2 Reactor y equipo utilizado para la calcinación del catalizador.

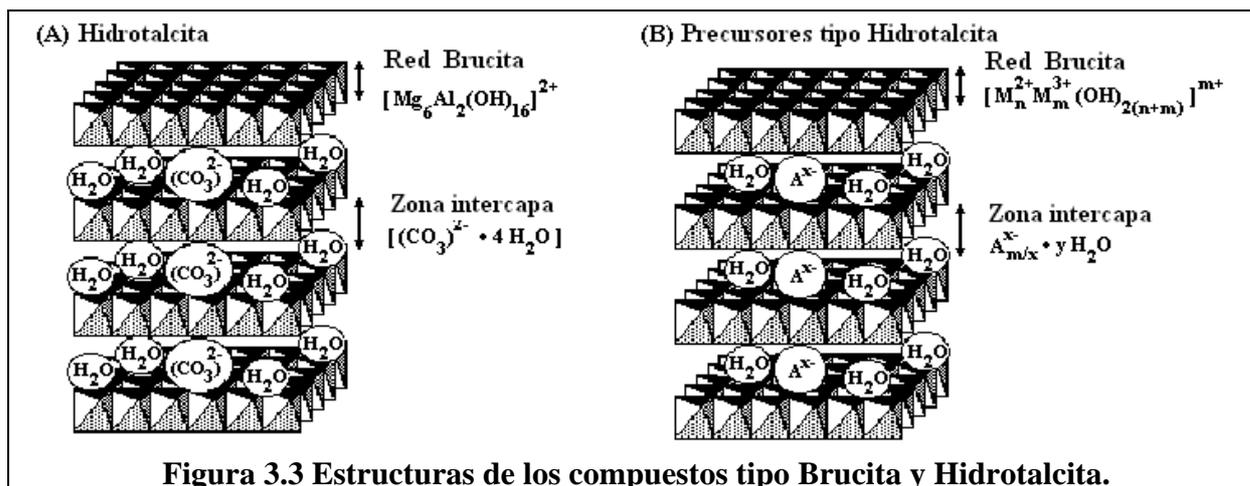
### 3.1.2-Catalizadores vía síntesis de precursores hidrotalcita.

El segundo método utilizado para la preparación de los catalizadores ha sido a partir de un precursor tipo hidrotalcita (334).

La hidrotalcita (HT) es un mineral de estructura laminar que se descubrió en Suecia en el año 1842. La hidrotalcita, químicamente hablando, se trata de un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, con la siguiente fórmula:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . La estructura de la HT es similar a la estructura de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), la cual está formada por una red de octaedros donde el  $Mg^{2+}$  se encuentra coordinado a 6  $OH^-$ . Si el  $Mg^{2+}$  es sustituido por un catión trivalente con un radio iónico similar, como puede ser el  $Al^{3+}$ , se genera una carga neta positiva en la red, que es compensada por un anión, en este caso particular el anión  $(CO_3)^{2-}$ , que se coloca, juntamente con las moléculas de agua, entremedio de dos redes de octaedros dando lugar a una estructura laminar.

Los compuestos derivados de la brucita con formula general:  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$  reciben el nombre de precursor tipo hidrotalcita (*hidrotalcite-like compounds* HTlcs). El anión  $A^{n-}$  es comúnmente el ión carbonato pero también pueden ocupar esta posición aniones tipo: sulfato, nitrato, perclorato, fluoruro, cloruro etc. Estos compuestos tienen estructura laminar, de la misma manera que la HT, donde el hidróxido de los metales correspondientes se encuentran dispuestos en láminas y los aniones hidratados se sitúan entre dos de estas láminas compensando el exceso de carga positiva generada por el catión trivalente.

Un esquema de las estructuras de estos compuestos se presenta en la Figura 3.3.



Las aplicaciones prácticas de las HTlcs son numerosas, así se pueden hacer servir como catalizador, soporte de catalizador, adsorbentes, intercambio iónico, estabilizadores y hasta incluso en medicina como antiácido.

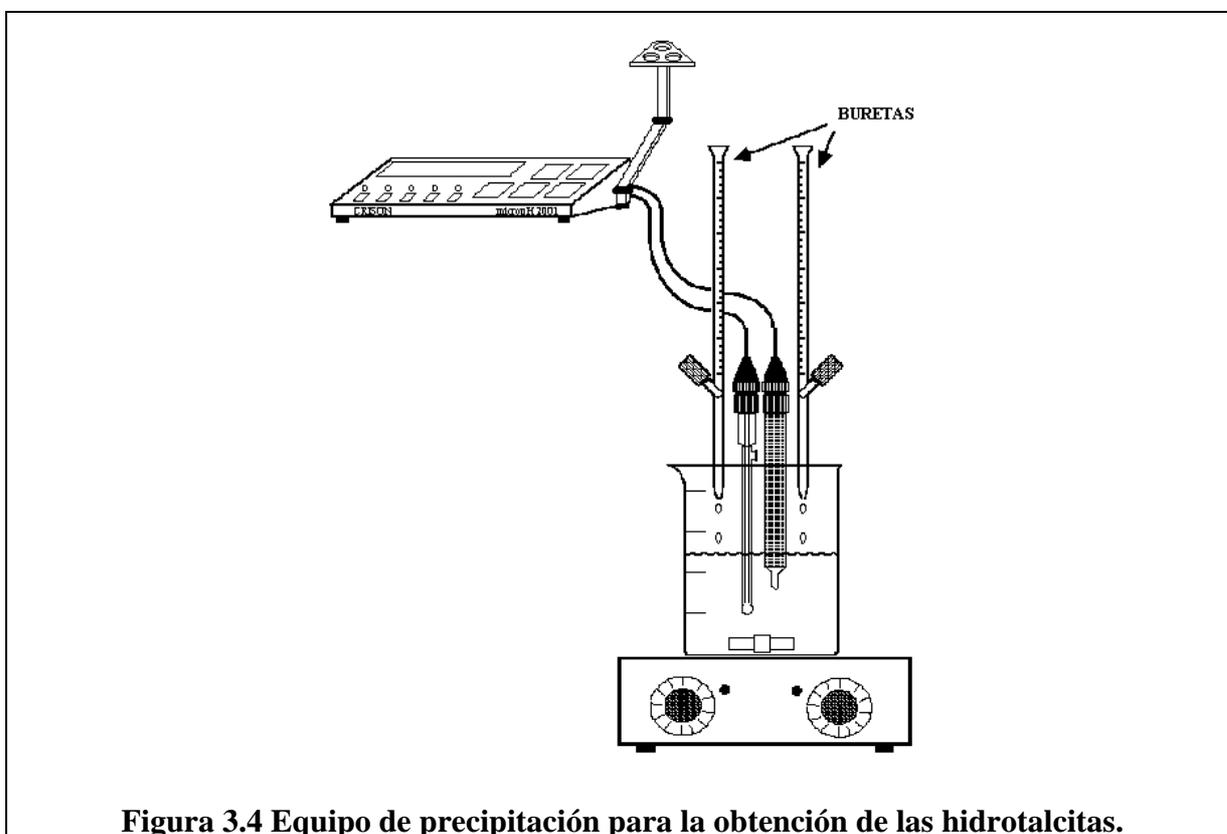
Las HTlcs son ampliamente utilizadas en el campo de la catálisis gracias a las excelentes propiedades de los óxidos obtenidos después de la calcinación:

- Elevada área superficial
- Propiedades básicas
- Formación de una mezcla homogénea de óxidos metálicos de tamaño de cristal muy pequeño y estables a tratamientos térmicos. Si se someten a un proceso de reducción, los óxidos evolucionan hasta la formación de pequeños cristales metálicos, los cuales son térmicamente estables y de gran utilidad catalítica.

El método utilizado para la síntesis de las HTlcs es la coprecipitación. Las hidrotalcitas de cobre y/o níquel y/o zinc y aluminio preparadas en este trabajo,

se han sintetizado utilizando el método de precipitación a pH constante y en condiciones de baja supersaturación. Bajo estas condiciones de operación la precipitación de los hidróxidos de cobre y/o níquel y/o zinc y de aluminio tienen lugar simultáneamente. Otros métodos la coprecipitación se realiza a pH variable para realizar una precipitación secuencial de los hidróxidos .

El equipo donde se realiza la preparación del coprecipitado está formado por un vaso de precipitados de 5 litros de capacidad, un agitador, dos buretas de 100 ml y un pHmetro. Un esquema del equipo para la preparación del coprecipitado se muestra en la Figura 3.4.



**Figura 3.4 Equipo de precipitación para la obtención de las hidrotalcitas.**

La síntesis de las HTIcs comienza introduciendo unos 400 ml de agua desionizada en el vaso de precipitados. A una de las buretas se introduce la disolución de  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$  y/o  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_3)$  y/o  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$  y  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ , en la relación

atómica Cu/Al, Ni/Al , Zn/Al , Cu/Zn/Al , Ni/Zn/Al, Cu/Ni/Al, Cu/ Ni/Zn/Al deseada.

En la otra bureta se introduce una base, normalmente se usa NaOH, NaHCO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pero el uso del NaHCO<sub>3</sub> presenta como inconveniente que en el precipitado obtenido se incorpora el catión sodio, contaminando el precipitado. Este se puede eliminar lavando abundantemente el precipitado con agua caliente, tal como afirman algunos defensores de esta técnica.

El uso de estas bases, NaHCO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tienen como ventaja, además de regular el pH de la solución donde se realiza la precipitación, la aportación al medio los carbonatos necesarios para la obtención de la hidrotalcita.

La base usada en este trabajo ha sido el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el NaOH, y el catión sodio se ha eliminado lavando abundantemente con agua a temperatura ambiente.

La precipitación se produce añadiendo gota a gota la solución de los nitratos de los cationes metálicos (Cu y/o Ni y/o Zn) y aluminio y la solución básica de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaOH al medio de reacción, bajo una fuerte agitación para mantener el pH del medio alrededor de 8.

Las sales que se han hecho servir en la preparación de las HTlcs son:

- Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck ref. 2752)
- Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka ref. 72253)
- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka ref. 96482)

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Fluka ref. 06274)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fluka ref. 71350)
- $\text{NaOH}$  (Fluka ref. 71691)

Cuando la precipitación es completa, el gel obtenido es filtrado y lavado varias veces con agua desionizada a temperatura ambiente. Seguidamente, el precipitado se seca en una estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 48 horas, y una vez seco, el catalizador es calcinado a la temperatura deseada en una mufla durante 16 horas.

Los aluminatos o espinelas se preparan a partir de las correspondientes HTlcs calcinándolas a unas temperaturas superiores a  $500\text{-}700^\circ\text{C}$ .

Una vez calcinadas las HTlcs y obtenidos los correspondientes aluminatos o espinelas (Cu y/o Ni y/o Zn), son lavados varias veces con una disolución 0.1 M de ácido clorhídrico, para lixiviar y eliminar los restos de óxido de cobre y/o níquel y/o zinc que siempre quedan presentes en el catalizador obtenido. Por este procedimiento de lixiviación y lavado se obtiene un catalizador másico de aluminato o espinela, libre de óxido de cobre y/o níquel y/o zinc que podría enmascarar inicialmente la actividad catalítica del aluminato o espinela.

### **3.2- Caracterización de los catalizadores.**

Las técnicas de caracterización utilizadas permiten conocer la estructura superficial de los catalizadores preparados, así como su evolución durante los procesos de calcinación y reacción.

Con la información obtenida se han podido determinar los mecanismos de desactivación que tienen lugar durante la reacción y cuales son las fases cristalinas catalíticamente activas. Y como consecuencia de estos resultados, se ha orientado la preparativa de catalizadores para obtener catalizadores estables y activos. Las técnicas de caracterización utilizadas se describen a continuación.

### **3.2.1-Fisorción, área BET.**

La técnica de caracterización de fisorción se usa ampliamente para la determinación de áreas superficiales y distribución de poros de catalizadores.

Los datos de fisorción no siempre se interpretan de forma directa, pero mediante una extensa investigación, se ha demostrado que los cálculos de áreas superficiales y de tamaño de poros, se justifican sólo si se cumplen una serie de condiciones previas.

Para conocer la extensión y las limitaciones de las medidas de fisorción, es necesario, identificar los diferentes mecanismos de fisorción y determinar su dependencia con la porosidad y otros factores.

El proceso de fisorción (o adsorción física) se produce cuando un gas (el adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (el adsorbente). El fenómeno de fisorción se debe a fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. Estas se pueden dividir en (Atkins 1982):

- Fuerzas de dispersión, o fuerzas de London, que provienen de fluctuaciones instantáneas de la distribución electrónica interior de un átomo o de una molécula.
- Fuerzas de tipo dipolo, debida a atracciones de tipo dipolo-dipolo o bien dipolo-dipolo inducido.

Tanto las unas como las otras tipos de fuerza producen energías de atracción del orden de 1-5 kJ/mol.

Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas, y las moléculas en fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante, se puede describir mediante una isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

La I.U.P.A.C. a proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro: los poros que no excedan de 2,0 nm de diámetro se denominan microporos, los poros hasta 50 nm se denominan mesoporos y los poros con un diámetro mayor de 50 nm se denominan macroporos.

Antes de proceder a realizar la adsorción, es necesario someter las muestras a un procedimiento experimental previo con el fin de limpiar la superficie desgasificandola de los gases que puedan tener adsorbidos. Esta labor se realiza mediante la combinación de bombas de vacío y un aumento de la temperatura del sólido a desgasificar.

Es imprescindible realizar un vacío mínimo de  $10^{-4}$  Torr para la determinación del área superficial y la distribución de poros. La temperatura de velocidad de desorción depende mucho de la temperatura, por ello cuanto más grande sea esta más rápidamente se desgasificará, pero teniendo en cuenta que no se produzca un cambio en la estructura del sólido por el efecto del aumento de la temperatura. Por esta razón el intervalo de temperaturas de desgasificación es muy variable y puede oscilar entre los  $100^{\circ}\text{C}$  y los  $400^{\circ}\text{C}$ .

Las isothermas de adsorción se determinan a temperaturas próximas a 77 K y se utilizan, generalmente, métodos volumétricos. El procedimiento para calcular las isothermas de adsorción comienza por, previamente desgasificada la muestra, introducir una cierta cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente, el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se determina punto a punto introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando el tiempo suficiente para el equilibrio a cada punto.

Normalmente, para determinar el volumen muerto se usa el helio, pero para materiales sólidos muy microporosos se ha apreciado en un determinado intervalo de temperatura cantidades variables de helio adsorbido. (335)

Otros métodos volumétricos determinan isothermas de adsorción con argón en continuo (336). Este método se usa en conjunción con métodos calorimétricos y da resultados comparables al método volumétrico convencional. Otra posibilidad es utilizar métodos gravimétricos para determinar las isothermas de adsorción (337). Si el adsorbato tiene una baja

volatilidad, se puede utilizar la cromatografía de gases como método alternativo a los métodos volumétricos y gravimétricos.

La mayoría de las isothermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos que se encuentran en la Figura 3.5.

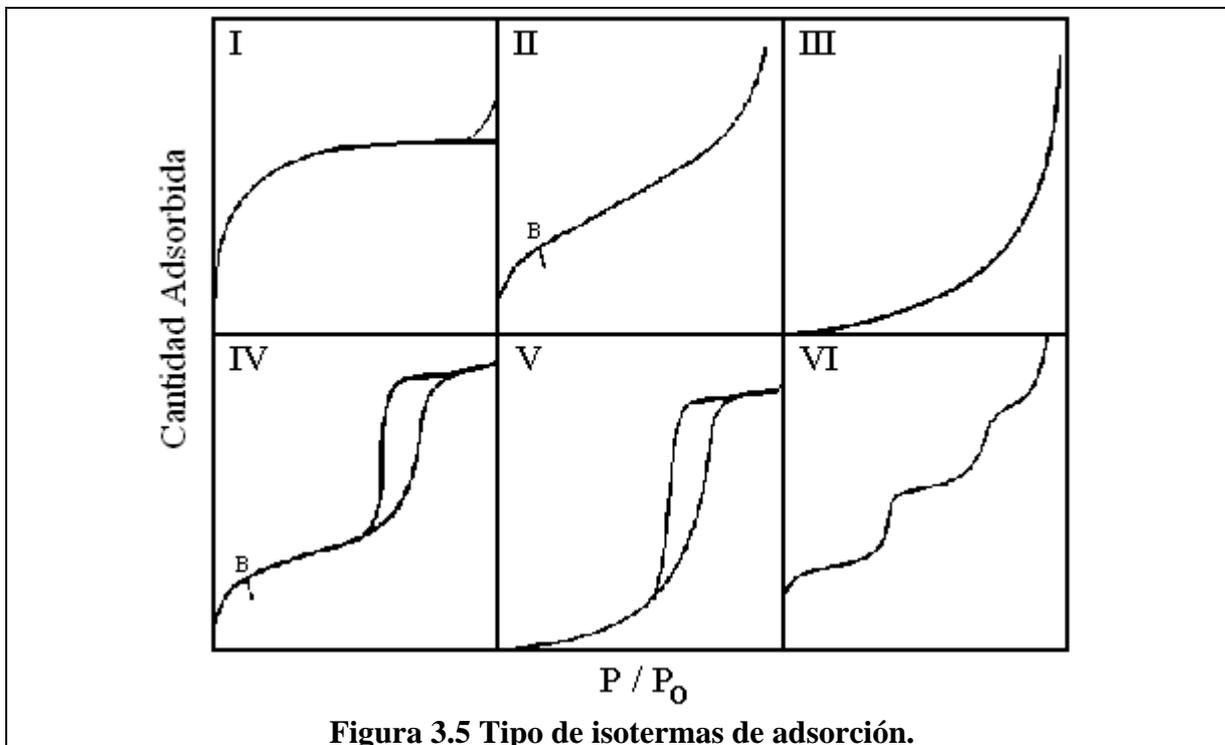
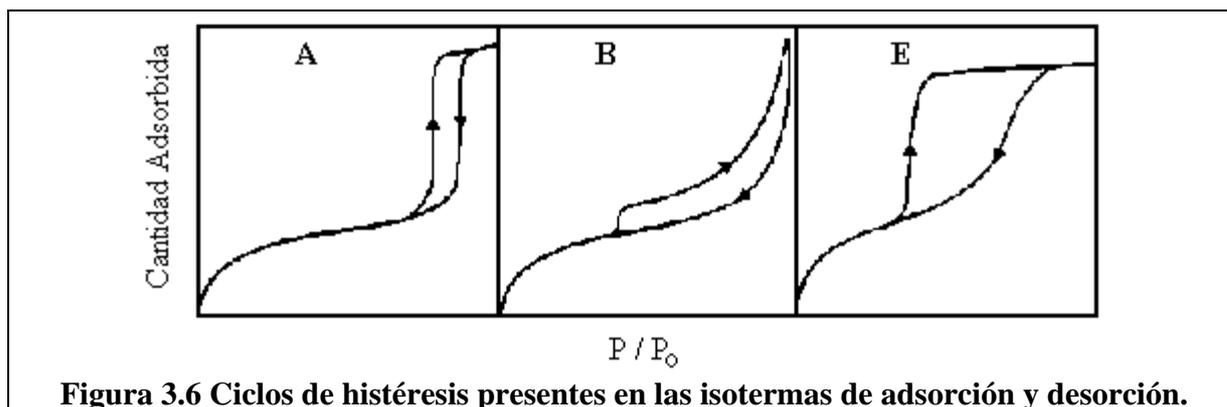


Figura 3.5 Tipo de isothermas de adsorción.

Las isothermas a menudo presentan histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes), que en algunos casos este fenómeno se extiende hasta presiones muy bajas.

Los tres tipos más característicos de ciclos de histéresis están incluidos en la clasificación de De Boer (338) y se muestran en la Figura 3.6.



**Figura 3.6 Ciclos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción y desorción.**

Las formas de histéresis del tipo A y E aparecen normalmente en isothermas del tipo IV, y las formas de histéresis del tipo B normalmente están asociadas a isothermas del tipo II.

La isoterma del tipo I es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la cantidad adsorbida  $n$  se aproxima a la máxima  $n_s$  a  $p/p_0$  próximas a 1. Pero algunos sistemas el valor de  $n$  aumenta mucho para  $p/p_0 < 1$  y presenta un ciclo de histéresis.

Durante muchos años, se pensó que  $n_s$  corresponde a la formación de la monocapa en concordancia con la teoría de Langmuir. Actualmente, se acepta el punto de vista que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos). El tipo de isoterma I acostumbra a encontrarse en muchos tipos de carbonos porosos y de zeolitas.

La isoterma reversible del tipo II, es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.

La isoterma tipo III es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo

B (punto de inflexión). Isotermas de este tipo, no son muy comunes y se dan cuando la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil.

La isoterma del tipo IV, es dada en los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a  $p/p_0 < 1$ . Las isotermas de este tipo se presentan en la mayor parte de los catalizadores industriales.

La isoterma del tipo V no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.

La isoterma del tipo VI se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas.

Para la determinación de áreas superficiales, se usa el método B.E.T como referencia patrón (ejemplo: British Standard, Deutch Normen, Norme Francaise, American National Standard, etc.).

El método B.E.T. se basa en la teoría de Langmuir, esta última hace las siguientes hipótesis:

1. La superficie es intrínsecamente homogénea.
2. La superficie tiene una serie de centros activos, los cuales pueden adsorber moléculas, donde cada molécula ocupa una posición; cuando están todos los centros ocupados no se produce la adsorción de nuevas moléculas.

3. Todos estos centros son equivalentes y la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas.

La teoría B.E.T. asume estas teorías pero las extiende a la formación de multicapas, y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presenten la misma calor de adsorción, siendo igual al calor latente de evaporación.

Si se suman todas las cantidades adsorbidas en todas las capas, se obtiene la ecuación B.E.T., que tiene la siguiente expresión:

$$\frac{p}{n \cdot (p_o - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c - 1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_o}$$

donde:

- n es la cantidad adsorbida en el equilibrio.
- n<sub>m</sub> es la capacidad de la monocapa.
- c es una constante que viene dada por la expresión:

$$c = \frac{\exp(H_1 - H_2)}{R \cdot T}$$

donde:

- H<sub>1</sub> es el calor de adsorción de la monocapa.
- H<sub>2</sub> es el calor latente de vaporización del adsorbato.

La ecuación BET presenta una relación lineal entre los factores

$$\frac{p}{n \cdot (p_o - p)} \quad \text{y} \quad \frac{p}{p_o}$$

Normalmente el intervalo de linealidad de la isoterma de B.E.T. se cumple para valores entre 0,05 y 0,30 de  $p/p_o$ .

Si previamente se conoce el área de cada molécula de adsorbato ( $a_m$ ), el área se puede calcular a partir de  $n_m$ , según la expresión siguiente:

$$A_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot a_m$$

donde  $N_A$  es la constante de Avogadro.

Emmett y Brunauer, asumieron dos premisas: el valor de  $a_m$  para el nitrógeno es de  $0,162 \text{ nm}^2$ , y que el empaquetamiento en la monocapa es el mismo que en la fase líquida.

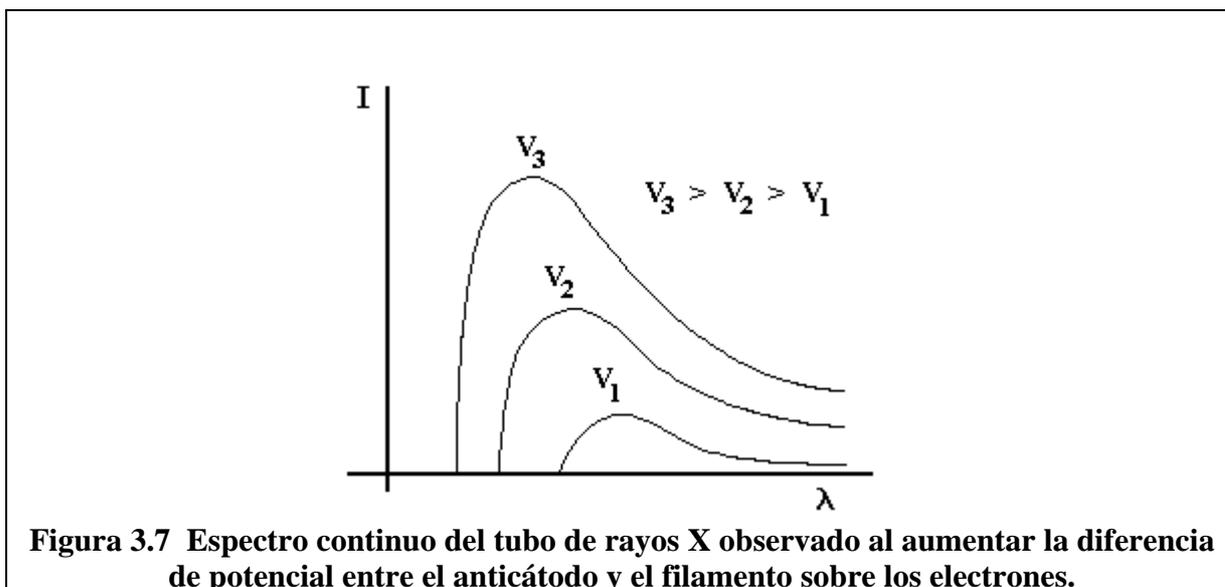
En este trabajo, se han determinado las áreas BET y la porosimetría del soporte utilizado ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), de los precursores preparados (Hidrotalcitas) y de los catalizadores calcinados. El equipo utilizado para realizar este tipo de caracterización es un equipo BET de nitrógeno (MICROMERITICS ASAP 2000).

### **3.2.2-Difracción de rayos-X (DRX)**

Los rayos X se producen por medio del bombardeo o choque de un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo de un metal duro. El fundamento de los tubos de rayos-X es el mismo que los de los tubos de rayos catódicos utilizados por Röntgen.

Los primeros tubos de rayos catódicos contenían un gas a ionizar a una presión aproximada de  $10^{-4}$  mm de Hg. Los tubos de rayos X actuales tienen un vacío permanente ( $10^{-6}$  mm Hg); los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el anticátodo mediante una diferencia de potencial de unos 20-100kV entre cátodo y ánodo.

La energía cinética de los electrones que chocan contra el anticátodo aumentará al incrementar la diferencia de potencial aplicada entre el filamento y el anticátodo, por el que aumentará la intensidad de la radiación X emitida y al mismo tiempo habrá un desplazamiento del máximo y de la longitud de onda mínima hacia la zona de longitudes de ondas cortas, tal y como se puede observar en la Figura 3.7, donde se observa el espectro continuo del tubo de rayos X.



Si un electrón con energía suficientemente elevada choca contra el anticátodo puede arrancar un electrón de la capa K de uno de los átomos del

elemento del anticátodo. La emisión de un electrón K será seguida por la transferencia de un electrón de una capa electrónica de energía más elevada para llenar el nivel energético vacante; una transferencia de este tipo será acompañada por la emisión de un fotón X, de energía igual a la diferencia energética entre los dos niveles energéticos del átomo del anticátodo.

Si el electrón incidente tiene poca energía, es decir, si el voltaje aplicado al tubo es bajo, no se podrán arrancar electrones superficiales (radiación incoherente), pero a medida que aumente la tensión serán expulsados electrones de capas cada vez más profundas.

Los Rayos X emitidos por un proceso de este tipo tendrán una longitud de onda fija (característica del elemento del anticátodo) que constituirá un espectro lineal descrito como la radiación característica del elemento del anticátodo.

En la Figura 3.8 (izquierda) se pueden observar los niveles energéticos que intervienen en la generación de la radiación característica del espectro del tubo de rayos X, mientras que en la Figura 3.9 (derecha) muestra la radiación característica del tubo de rayos X.

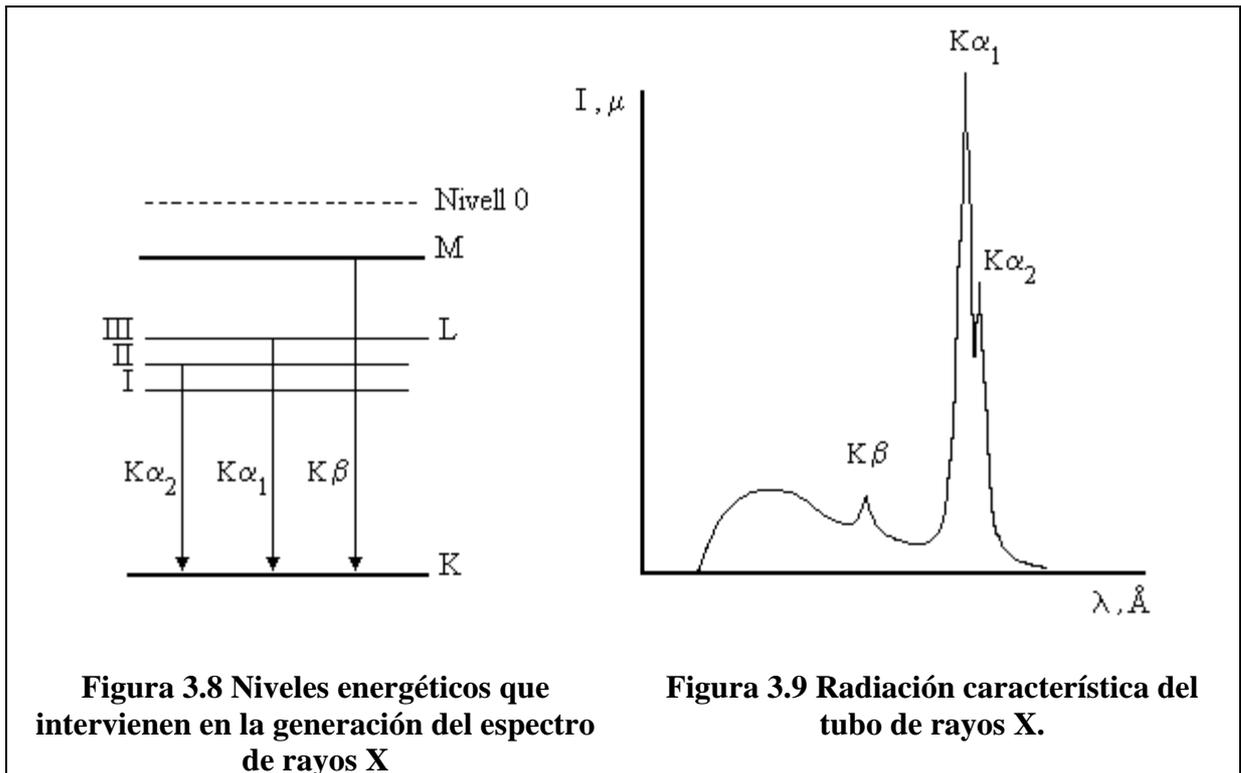


Figura 3.8 Niveles energéticos que intervienen en la generación del espectro de rayos X

Figura 3.9 Radiación característica del tubo de rayos X.

Una transición electrónica de la capa L a la capa K da lugar a una línea K<sub>α</sub>, y su energía vendrá dada por la expresión:

$$h \cdot \nu_{K\alpha} = E_L - E_K$$

mientras que una transición de una capa M a una capa K da lugar a una línea K<sub>β</sub>, y su energía vendrá dada por la expresión:

$$h \cdot \nu_{K\beta} = E_M - E_K$$

Las líneas K<sub>α</sub> son generalmente de intensidad más elevada, pero de menor energía que las correspondientes líneas K<sub>β</sub>.

Todos los elementos químicos dan lugar a dos líneas  $K_{\alpha}$ , denominadas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , las cuales tienen una diferencia en longitud de onda muy pequeña. La línea  $K_{\alpha 1}$  tiene una longitud de onda más corta y tiene una intensidad que es aproximadamente el doble de la intensidad de la línea  $K_{\alpha 2}$ . Si las dos líneas no se resuelven, sus longitudes de onda pueden ser ponderadas aproximadamente en una relación 2:1 para dar la longitud de onda del doblete solapado, que se describe como  $K_{\alpha}$ .

El espectro de emisión de una fuente de rayos X incluye líneas espectrales debidas a las transiciones electrónicas a la capa L, como son las líneas  $L_{\alpha}$ , y  $L_{\beta}$ , etc.; pero estas radiaciones no son normalmente utilizadas en aplicaciones cristalográficas.

En cristalografía de rayos X normalmente se usa la radiación monocromática, por ello se hace necesario eliminar la línea  $K_{\beta}$ . Esta línea se puede eliminar aplicando la propiedad que tienen algunos materiales de absorber los rayos X cuando estos pasan a su través, así colocando una lámina metálica (filtro) a la ventana del tubo de rayos X que presente una discontinuidad de absorción a una longitud de onda menor que la longitud de onda de la radiación  $K_{\alpha}$ . La radiación resultante del paso a través de un filtro metálico, aún que ya no sea policromática, tampoco lo es monocromática, sólo es filtrada.

Una radiación más monocromática se puede conseguir utilizando dos filtros (filtros de Ross) en lugar de uno, uno para longitudes de onda menores de la  $K_{\alpha}$ , y otro para longitudes de onda superiores a esta.

Actualmente se puede obtener una radiación monocromática mucho mejor cuando se hace reflejar la radiación X sobre una cara cristalina a un apropiado

ángulo de Bragg para la línea  $K\alpha$ . Los cristales de grafito son buenos monocromadores.

Una ayuda eficaz para mejorar la calidad de una radiación monocromática aparte del uso de los filtros o cristales monocromadores, es el uso de los sistemas de discriminación electrónica que actualmente llevan la mayoría de los aparatos comerciales.

En el año 1914, W.H. Bragg y W.L. Bragg mostraron que los rayos difractados por los cristales podían ser tratados como reflexiones de planos atómicos en la estructura cristalina, dependiendo del ángulo de difracción para una longitud de onda dada de la distancia interplanar.

La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal difracte un haz de rayos X incidente se conoce con el nombre de ecuación de Bragg y se escribe del siguiente modo:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Donde:

n tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d es el espacio interplanar

$\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada

Aunque la mayoría de las sustancias sólidas son cristalinas, sólo en casos muy aislados una muestra sólida es monocristalina. Normalmente la muestra

será policristalina, es decir, se compone de multitud de diminutos cristales, y estos cristales pueden tener orientaciones completamente al azar.

Uno de los dispositivos experimentales más utilizados en el método del polvo cristalino es el difractómetro de polvo. En este instrumento, la película fotográfica es reemplazada por un contador electrónico que puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X ( $2\theta$ , 0-180°).

La muestra es normalmente plana y es iluminada por un haz de rayos X ligeramente divergente, que permite que la reflexión del haz se lleve a cabo por una cantidad de materia más importante, lo cual produce haces reflejados más intensos y más fáciles de detectar, por contra, para que el haz reflejado sea focalizado de nuevo a la ventana de entrada del contador, es necesario que el portamuestra bisecte el ángulo que forma el haz incidente con el eje del contador. Mecánicamente el aparato funciona de forma que cuando la muestra gira un ángulo  $\theta$  el contador gira un ángulo  $2\theta$ .

Los diagramas de polvo, que son poco usados para la determinación de las estructuras cristalinas, tienen muchas aplicaciones como método de análisis y control de los materiales sólidos cristalinos. Entre las informaciones básicas que se pueden obtener de los datos de difracción destacan los siguientes:

- El espaciado interplanar.
- Los índices de Miller de las reflexiones.
- Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red.
- La intensidad de las reflexiones.

- La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- La determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*" (JCPDS), y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales.

La difracción de los rayos X se usa como método analítico para el estudio cualitativo de mezclas. Este estudio es fácil si los diagramas de los constituyentes de las mezclas son conocidos.

En el diagrama en polvo de una mezcla de diversos compuestos cristalinos, las intensidades relativas de los diagramas superpuestos son proporcionales a las concentraciones de estos compuestos en la mezcla. Esto que en principio parece simple, es, a la práctica, un poco más complicado, ya que influyen en la intensidad de las reflexiones otros efectos como los de adsorción, el tamaño de grano de la muestra, la homogeneidad de la misma, etc. De todas maneras, la difracción de rayos X es la única técnica de análisis cuantitativo de fases cristalinas.

Si se considera que el cristal no presenta imperfecciones en su red cristalina, se puede asumir que la amplitud de las líneas de difracción son debidas exclusivamente a la medida del cristal, juntamente a la amplitud debida al instrumento.

El diámetro de la partícula cristalina,  $d_p$ , se puede determinar por la ecuación de Scherrer:

$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

donde:

- $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X
- $k$  es la constante de Scherrer que adopta valores dentro del rango 0.84 y 0.89, dependiendo de la forma del cristal
- $B$  es la amplitud angular de la línea en radianes (medida a la altura media del pico), debida al tamaño de partícula y definida como:

$$B^2 = \beta^2 - b^2$$

donde:

- $\beta$  es la amplitud experimental
- $b$  es la amplitud debida al instrumento, la cual se puede determinar por calibración

Todos los catalizadores de precipitación han sido caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino, utilizando un difractómetro Siemens D5000, utilizando como fuente de radiación la línea  $K_{\alpha}$  del Cu y utilizando como filtro una lámina de níquel.

Las muestras son previamente molidas y colocadas en el portamuestras dando lugar al análisis detectando los ángulos de difracción para valores de  $2\theta$  dentro del rango de 5 y  $85^\circ$ . Las líneas de difracción se compararon con los patrones JCPDS incorporados dentro del archivo informático del equipo, para identificar los compuestos analizados. Para algunos catalizadores se han hecho cálculos de tamaños de partículas utilizando la ecuación de Scherrer.

### **3.2.3-Análisis Termogravimétrico (TGA).**

La Termogravimetría es una técnica muy utilizada para el estudio de sistemas sólido-gas. La mayor parte de los cambios físicos, químicos o fisico-químicos que puede sufrir un sólido van asociados a variaciones de masa de la muestra, así pues cuantificando estas variaciones de masa se pueden identificar los cambios producidos en el sólido.

El equipo utilizado para la realización de los experimentos es una termobalanza, que se compone básicamente de una balanza con un sensibilidad de un microgramo y de un horno programable en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta a 1273 K.

La muestra (aproximadamente 25 mg) es colocada en una cesta que se encuentra suspendida de la balanza, seguidamente se realiza la programación de la velocidad de calentamiento de la muestra (normalmente entre 5 y 25 K/minuto) y se conecta un flujo continuo de gas (He, N<sub>2</sub>, Ar, ...), que irá arrastrando todos los compuestos que se desprendan de la muestra. Así pues la balanza irá registrando las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura, obteniéndose finalmente un termograma característico de la muestra.

Las pérdidas de masa observadas pueden ser debidas básicamente a dos procesos, el primero es el de desorción de compuestos que se encontraban adsorbidos en el catalizador, y el segundo causado por un proceso de descomposición de la muestra.

Para estudiar los procesos de descomposición de las muestras, se ha utilizado conjuntamente a la TGA, el análisis mediante un espectrómetro de masas de los gases de salida del horno. Así se ha podido identificar y cuantificar los gases que es desprendían de la muestra durante el proceso de calentamiento del sólido.

### **3.2.4-Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

La reducción a temperatura programada (TPR), es una técnica relativamente nueva, extraordinariamente sensible, y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo que la especie química que se quiere estudiar pueda ser reducida.

La técnica TPR, evidentemente, no está restringida únicamente al estudio de la reducción de óxido o de óxidos soportados, pero prácticamente casi todos los datos existentes son datos referentes sobre la reducción de estos sistemas.

La reacción entre un óxido de un metal MO con el hidrógeno, para formar el metal M y el agua, se puede expresar mediante la siguiente ecuación general:



Para la mayoría de los óxidos la reacción comporta una variación de la energía libre estándar  $\Delta G^\circ$  negativa, siendo para esto posible el proceso de reducción. Dado que:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)$$

El proceso de reducción puede ser posible incluso con valores de  $\Delta G^{\circ}$  positivos, siempre y cuando el valor de la presión parcial del vapor de agua sea muy pequeño y por ello el término:

$$\log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)$$

sea lo suficientemente negativo para anular el valor de  $\Delta G^{\circ}$  positivo.

Para que esto se de a término, el agua producida en el proceso de reducción, se ha de ir evacuando constantemente de la zona de reacción.

Si se considera una partícula de óxido de forma esférica, que se está reduciendo directamente a metal mediante el paso de un flujo de hidrógeno, es muy común observar el grado de reducción,  $\alpha$ , este se define como:

$$\alpha = \frac{w_0(\text{peso del cataliz. a } t = 0) - w_t(\text{peso del cataliz. a } t = t)}{w_0(\text{peso del cataliz. a } t = 0) - w_{\infty}(\text{peso del cataliz. a } t = \infty)}$$

El grado de reducción,  $\alpha$ , se representa en función del tiempo,  $t$ , para varias temperaturas y diferentes presiones parciales de hidrógeno. Estos datos permiten estudiar la cinética de la reducción, y intentar dar una explicación sobre el mecanismo mediante el cual se produce la reducción.

Para interpretar el mecanismo mediante el cual se produce la reducción, se han postulado dos modelos, uno es el modelo de nucleación, y el otro es el modelo de contracción de la esfera de óxido, los cuales describen satisfactoriamente los diferentes tipos de comportamiento frente a la reducción.

A) Modelo de nucleación, Según este modelo, cuando el óxido y el hidrógeno se ponen en contacto, se produce un desplazamiento de los oxígenos de la red cristalina, produciéndose en el proceso unas vacantes en esta red. Cuando el número de vacantes aumenta hasta un valor crítico, se produce la nucleación de los átomos metálicos, para realizarse estos procesos se necesita un determinado tiempo, que se denomina tiempo de iniciación (339).

La reacción en la interfase núcleo metálico-óxido de metal se produce cada vez más rápidamente, sea por el aumento del tamaño del núcleo metálico, o bien por la formación de nuevos núcleos.

A continuación se produce una etapa, durante la cual los núcleos metálicos de grande medida, se aproximan y se ponen en contacto unos con los otros, solapándose con esto la fase metálica y produciendo un descenso de la reacción en la interfase y por tanto un descenso en la velocidad de la reducción, este proceso prosigue, hasta que todo el óxido está completamente reducido.

Este mecanismo se caracteriza, porque al hacer una representación del grado de reducción ( $\alpha$ ) frente el tiempo ( $t$ ), se obtiene una curva característica en forma de  $S$ , al mismo tiempo si se representa la  $d\alpha/dt$  frente  $\alpha$  se obtiene un máximo.

B) Modelo de contracción. En muchos otros casos, la velocidad de reducción decrece continuamente desde el inicio de la reducción que presenta un máximo. Normalmente se interpreta como un proceso de nucleación muy rápido, que como resultado producirá el total recubrimiento de toda la superficie de la partícula de óxido de una capa fina de metal, a partir de este momento decrece la velocidad de reducción.

En este modelo de contracción de la esfera de óxido, y que se caracteriza, porque, al representar el grado de reducción ( $\alpha$ ) frente al tiempo (t), no se obtiene una forma de S, sino, que se obtiene una curva ascendente, donde la pendiente va disminuyendo con el tiempo. Al representar la variación de  $\alpha$  respecto el tiempo frente  $\alpha$  se observa siempre una curva decreciente.

Si la reacción es autocatalítica, se observa el mismo comportamiento respecto a las dos representaciones gráficas anteriores.

La diferenciación entre el modelo de nucleación y el modelo de contracción de la esfera de óxido, muchas veces es muy difícil y artificiosa, ya que este último modelo, normalmente comienza con una nucleación rápida, y el modelo de nucleación, normalmente acaba mediante un proceso de contracción.

Otra información de gran interés que se puede obtener mediante la técnica de TPR, es la determinación de la energía de activación del proceso de reducción de un óxido.

Si se considera la reacción:



A una temperatura constante, la velocidad de la reacción se puede expresar como:

$$\text{Velocidad} = \frac{d[G]}{dt} = k \cdot [G]^p \cdot [S]^q$$

Donde la constante k viene dada por la expresión de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Muchas veces en un experimento de TPR la temperatura está relacionada en función del tiempo donde:

$$\beta = \frac{dT}{dt} ;$$

siendo  $\beta$  la velocidad lineal de calentamiento

$$\text{Entonces : } -\frac{d[G]}{dt} = -\frac{\beta \cdot d[G]}{dT}$$

Si el gas reductor está en exceso, la velocidad de reacción es independiente de la concentración del gas y la velocidad se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^q$$

donde  $\alpha$  es la fracción de sólido reducida.

Combinando estas ecuaciones e integrando se obtiene :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^q} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} \cdot dT$$

Usando una aproximación, la integral resulta:

$$1 - \frac{(1 - \alpha)^{1-q}}{1 - q} = \frac{ART^2}{\beta E} [1 - 2RT/E] e^{-E/RT}$$

Aplicando logaritmos da:

$$\log \left( 1 - \frac{(1 - \alpha)^{1-q}}{T^2(1 - q)} \right) = \log \frac{ART^2}{\beta E} [1 - 2RT/E]$$

Si se representa el miembro de la izquierda de la ecuación frente el inverso de la temperatura absoluta, para diversos valores de  $q$ , se obtiene una línea recta, y a partir de su pendiente se puede obtener la energía de activación del proceso ( $E$ ).

Este método integral se denomina método de Coats y Redfern ([340](#)).

Los experimentos de TPR han sido realizados en una termobalanza Perkin-Elmer TGA 7, con una sensibilidad de un microgramo. La termobalanza dispone de un horno programable en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta los 1273 K.

En todos los experimentos se ha puesto una cantidad de muestra aproximada de 15 micrograms, haciendo previamente un secado desde temperatura ambiente hasta 673 K con una velocidad de calentamiento de 5K/minuto y haciendo pasar un flujo de helio seco de 80 cm<sup>3</sup>/minuto. Posteriormente se ha enfriado la muestra hasta temperatura ambiente y se ha introducido una mezcla del 5% de hidrógeno en argón con un flujo de 80 cm<sup>3</sup>/minuto, aumentando la temperatura de forma programada, midiendo la pérdida de masa experimentada por la muestra, como una pérdida de oxígeno perdido en forma de agua.

Se han realizado TPR para los catalizadores de impregnación y los de coprecipitación preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita con fase espinela con la misma velocidad de calentamiento ( $\beta=5$  K/min.).

De las curvas de TPR se han determinado las energías de activación de cada catalizador aplicando el método de Coats, antes comentado.

### 3.2.5-Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

La oxidación a temperatura programada (TPO), es una técnica relativamente nueva, extraordinariamente sensible, y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo que la especie química que se quiere estudiar pueda ser oxidada.

La técnica TPO se utiliza, entre otras aplicaciones, para determinar los depósitos orgánicos adsorbidos en el catalizador tras ser utilizado en una prueba experimental. En este caso se procede evidentemente, no está restringida únicamente al estudio de la reducción de óxido o de óxidos soportados, pero prácticamente casi todos los datos existentes son datos referentes sobre la reducción de estos sistemas.

El equipo utilizado para la realización de los experimentos se compone básicamente de un horno programable en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta a 1273 K, un reactor tubular donde se ubica la muestra, y de un espectrómetro de masas, acoplado a la salida del reactor para cuantificar el CO<sub>2</sub> y CO producido durante la oxidación.

La muestra (aproximadamente 25 mg) es colocada dentro del reactor , seguidamente se realiza la programación de la velocidad de calentamiento de la muestra (normalmente entre 5 y 25 K/minuto) y se conecta un flujo continuo de gas (O<sub>2</sub>/He), que cumple dos funciones, proporcionar el reactivo oxidante (oxígeno) para transformar la especies adsorbidas en CO<sub>2</sub> y CO, y arrastrar todos los compuestos que se desprendan de la muestra hacia la entrada del espectrómetro de masas.

### 3.2.6-Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Los electrones interactúan con la materia más intensamente que los rayos X, o los neutrones, y se pueden dispersar mediante pequeños clusters atómicos. También se pueden deflectar convenientemente y enfocarlos mediante campos eléctricos y magnéticos, esto hace posible obtener imágenes amplificadas además de los patrones de difracción. La aplicación de la microscopia electrónica en el estudio de un catalizador depende básicamente de estos factores, existiendo hoy en día diferentes tipos de instrumentos que utilizan diversas técnicas de imágenes.

En la caracterización de algunos de los catalizadores, se han obtenido imágenes, utilizando la microscopia electrónica de barrido (SEM), y la microscopia electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM), se fundamenta en la utilización de un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras, se desplaza sobre la superficie de la muestra rastreándola. Desde los puntos de la superficie donde incide el haz de electrones primarios, se emiten electrones secundarios, rayos X o fotones que son captados por un detector y convertidos en imágenes.

Generalmente estos microscopios utilizan cañones termoiónicos convencionales, que operan entre 5 y 50 keV, correspondiente esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.05 amstrongs. El haz de electrones no atraviesa la muestra, consecuentemente la medida y grosor de la muestra no presenta ningún inconveniente.

Este microscopio permite operar con un gran margen de aumentos, comprendidos entre 10 y 100000, y con una profundidad de campo de hasta 10 $\mu$ m, por tanto se pueden observar imágenes de diferentes estructuras típicas de catalizadores, el límite de resolución está por encima de 50 amstrongs.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM), es el más parecido al microscopio óptico, la imagen se produce cuando la muestra es atravesada por un haz de electrones. Estos electrones, son producidos por calentamiento, al vacío, de un filamento, en el cátodo, siendo estos electrones acelerados gracias a una diferencia de potencial d'entre 40 y 100 kV entre el filamento y el ánodo.

El ánodo se compone de una placa metálica con un agujero en la zona central, que tan solo permite el paso de una parte de los electrones que inciden sobre ella. De esta manera se forma un haz que se dirige hacia la muestra con 1 o 2 lentes condensadoras electromagnéticas. Cuando los electrones atraviesan la muestra los que chocan contra algún obstáculo (metales pesados), se desvía formando la imagen, que es recogida y enfocada con una lente objetivo, y aumentada por una combinación de lentes difractoras, intermedia y proyectora.

La imagen es proyectada finalmente en una pantalla fluorescente, que permite la visualización. El límite de resolución que se consigue mediante esta técnica, depende del tipo de la muestra y oscila entre 2 y 10 amstrongs, pero para conseguirlo el grosor de la muestra tiene que ser menor de 200 amstrongs.

En los catalizadores preparados se han realizado microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). El aparato utilizado ha sido un microscopio LEICA STEREOSCAN 360 FE, equipado con un dispositivo de

emisión de campo, con un EHT = 5.00 kV, un WD = 5mm, y un aumento de 50000. La microscopia SEM se ha realizado a 20 kV.

### **3.3-Descripción de los equipos de reacción.**

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados, se han diseñado y construido tres equipos experimentales capaces de trabajar a alta presión y temperatura, que permitieran realizar dos de estos equipos la oxidación catalítica del fenol y del 2-clorofenol en discontinuo, y el otro en continuo.

Los catalizadores preparados por la técnica de impregnación *pore filling* han sido evaluados en un equipo experimental constituido principalmente por un Reactor de Goteo ("Trickle Bed Reactor"), durante un período de tiempo de 200 horas, aproximadamente.

Los catalizadores vía precursor de hidrotalcita preparados por la técnica de la coprecipitación han sido evaluados inicialmente en un equipo experimental constituido principalmente por un Reactor Semibatch tomando como base un Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 300 cm<sup>3</sup> de capacidad (Marca Autoclave Engineers), y finalmente en un Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 1000 cm<sup>3</sup> de capacidad (Marca Autoclave Engineers. Modelo Spectrum), durante un período de tiempo de 8 horas, aproximadamente. Posteriormente los catalizadores fueron evaluados en un equipo experimental constituido principalmente por un Reactor de Goteo (*Trickle Bed Reactor*), durante un período de tiempo de 200 horas, aproximadamente.

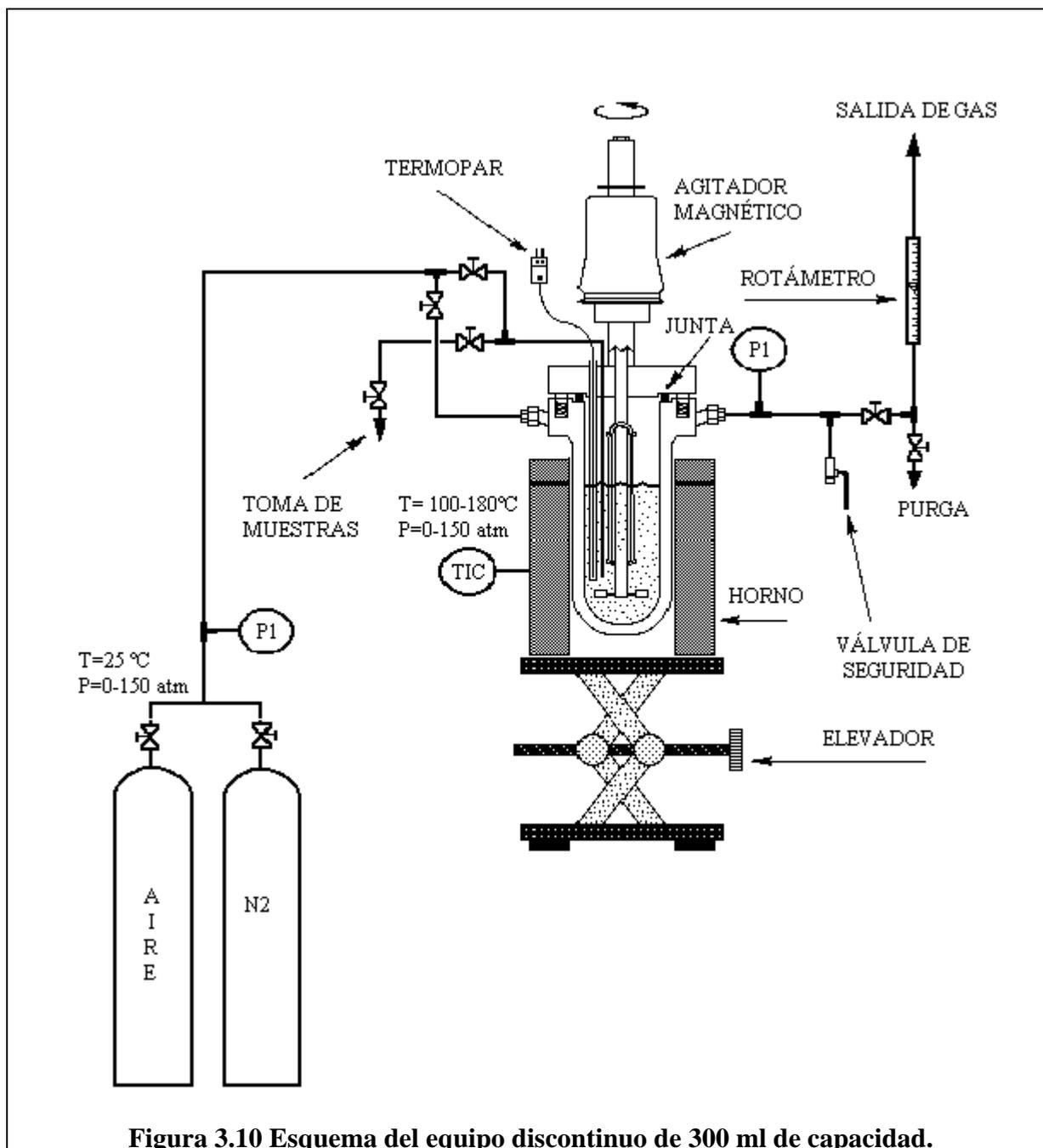
### **3.3.1-Equipos en discontinuo.**

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores de precipitación en un equipo que trabaja en discontinuo, se han diseñado y construido dos reactores semibatch. Estos reactores son autoclaves que pueden trabajar a alta presión y temperatura, en presencia de atmósferas reactivas.

#### **3.3.1.1-Descripción del primer equipo en discontinuo.**

Para la realización del primer grupo experiencias que permiten encontrar el rango óptimo de condiciones de operación, se ha utilizado un reactor autoclave al cual se le ha dotado de las modificaciones necesarias para poder operar en condiciones de reactor semibatch. El autoclave se de la marca ("AUTOCLAVE ENG.") que tiene una capacidad nominal de 300 cm<sup>3</sup> y puede trabajar simultáneamente en unas condiciones máximas de 34 MPa de presión y 485°C de temperatura, que sobrepasan muy por encima las condiciones de trabajo utilizadas durante la experimentación, aún así, se le ha dotado de los correspondientes sistemas de seguridad consistente en una conexión a una válvula de seguridad, tarada a 120 kg/cm<sup>2</sup>.

Un esquema detallado del mismo se muestra en la Figura 3.10.



Dado que la estanqueidad del conjunto tiene que ser absoluta, el sistema de agitación de los reactivos se realiza con un agitador magnético que permite conseguir velocidades hasta 3000 rpm.

El sistema de calentamiento consiste en un horno tubular que rodea el exterior del reactor. La temperatura de reacción se mide con un termopar Cromel-Alumel tipo "K", situado en una vaina dentro del reactor. Esta temperatura se controla con un PID "ultra therm" que actúa sobre el horno tubular. Este horno lleva también un termopar, similar al anterior, conectado a otro controlador de temperatura para evitar sobrecalentamientos del mismo.

La alimentación de líquido al reactor es discontinua. Esta contiene una solución acuosa que se introduce con un volumen determinado dentro del recipiente del autoclave juntamente con una cantidad específica de catalizador.

El agente inerte y el agente oxidante que se han hecho servir en los experimentos ha sido el nitrógeno y el oxígeno, este último proporcionado por el aire respirable, respectivamente contenidos en cilindros a una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup> suministrados por CARBUROS METÁLICOS. La presión de operación del reactor se regula mediante el uso de manoreductores.

El caudal de aire que entra al reactor burbujeando en la solución a tratar y se regula mediante un rotámetro AALBORG a la salida del reactor.

La toma de muestras del equipo se realiza utilizando la entrada de aire al reactor por medio de un By-Pass instalado a el equipo para realizar esta función. A la salida del tubo de entrada de aire al reactor se le ha dispuesto de un filtro metálico para evitar la pérdida de catalizador durante el proceso de recogida de muestra, que después será analizada.

### **3.3.1.2-Descripción del segundo equipo en discontinuo.**

Para evaluar los catalizadores de coprecipitación, se ha utilizado un reactor autoclave al cual también se le ha dotado de las modificaciones necesarias para poder operar en condiciones de reactor semibatch. El autoclave es de la marca ("AUTOCLAVE ENG." Modelo Spectrum) que tiene una capacidad nominal de 1000 cm<sup>3</sup> y puede trabajar simultáneamente en unas condiciones máximas de 380 Bar de presión y 538°C de temperatura, que sobrepasan muy por encima las condiciones de trabajo utilizadas durante la experimentación, y al igual que al anterior se le ha dotado de los correspondientes sistemas de seguridad consistente en una conexión a una válvula de seguridad, tarada a 120 kg/cm<sup>2</sup>.

Este autoclave dispone de unas mejoras respecto al anterior que consisten en que el sistema de calentamiento también es un horno tubular que rodea el exterior del reactor, pero con la particularidad que es modular, tiene tres zonas separadas de calentamiento. La de arriba tiene una potencia de 800 Watts, la del medio tiene 800 Watts y la del fondo de 1000 Watts. Cada zona tiene un termopar situado entre la cara interna del horno y la pared del reactor. La zona inferior esta gobernada directamente por un controlador de temperatura modular para proceso (Autoclave Engineers) mientras que las otras dos están gobernadas por un controlador de zona modular (Autoclave Engineers), conectados ambos equipos de tal manera que las otras zonas calientan de 0-100% en tiempo respecto a la principal. La temperatura de reacción se mide con un termopar Cromel-Alumel tipo "K", situado en una vaina dentro del reactor. Esta temperatura se controla con un PID ubicado en el controlador de temperatura modular para proceso (Autoclave Engineers) que dispone de un microprocesador que actúa sobre el horno tubular como referencia a la temperatura escogida para reacción, es decir, como "Set Point". También dispone, además, de un controlador de horno, el cual se puede ajustar una

temperatura máxima, por encima de la cual desconectaría el sistema de la red eléctrica para evitar sobrecalentamientos del mismo.

Un esquema detallado del mismo se muestra en la Figura 3.11.

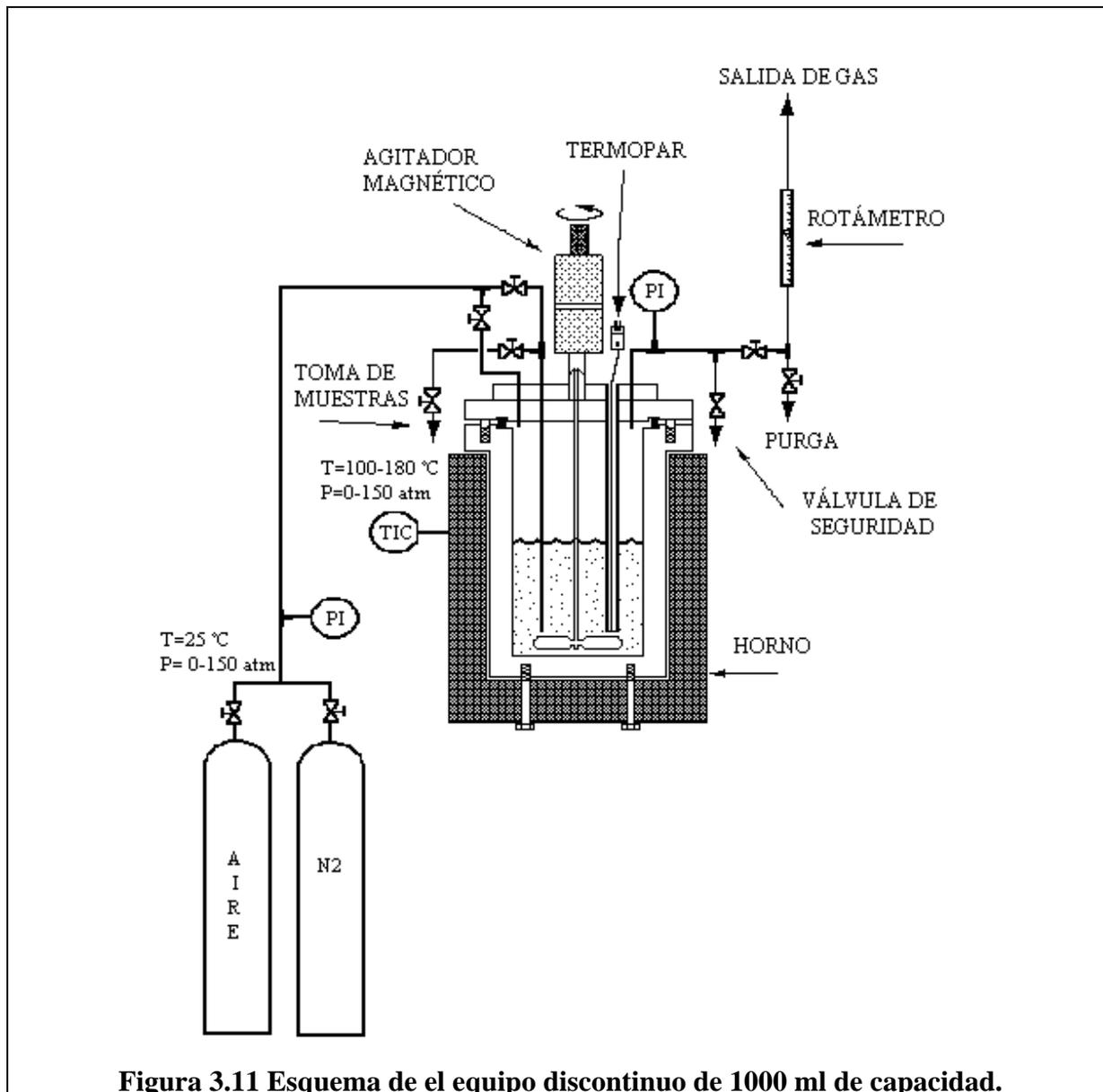


Figura 3.11 Esquema de el equipo discontinuo de 1000 ml de capacidad.

Este autoclave dispone de las mismas características físicas externas que el anterior, y se procede de la misma manera para la realización de los diferentes experimentos.

### **3.3.2-Descripción del equipo en continuo.**

El equipo experimental de reacción en continuo, se compone de: sistemas de alimentación, uno para gases y otro para líquidos, un reactor trifásico trabajando en régimen de *Trickle Bed*, y un sistema de tratamiento de la corriente de salida del reactor, para separar la fase líquida de la gaseosa. Un esquema detallado del equipo se muestra en la Figura 3.12.

El sistema de alimentación de líquido está formado por un depósito de vidrio de 5 litros de capacidad, donde se encuentra la solución de 2-clorofenol o fenol con una concentración de 5000 ppm (5g/l), preparada con agua desionizada (agua MILLIPORE). Además, se la somete a la desgasificación de la solución mediante un equipo de ultrasonidos, para eliminar el oxígeno de la solución.

Este depósito se encuentra presurizado con aire a una presión relativa de 300-400 mm de Hg, para facilitar la succión de la bomba y evitar desbombamientos de la misma. La solución de 2-clorofenol o fenol está continuamente homogeneizada mediante un agitador HEIDOLPH a unas 150 revoluciones por minuto, con la correspondiente barra de vidrio y pala de teflón, para garantizar una concentración constante de la alimentación. Para medir el caudal de alimentación al reactor, se dispone de una bureta autoenrasante de 5 ml, conectada en paralelo al depósito de alimentación.

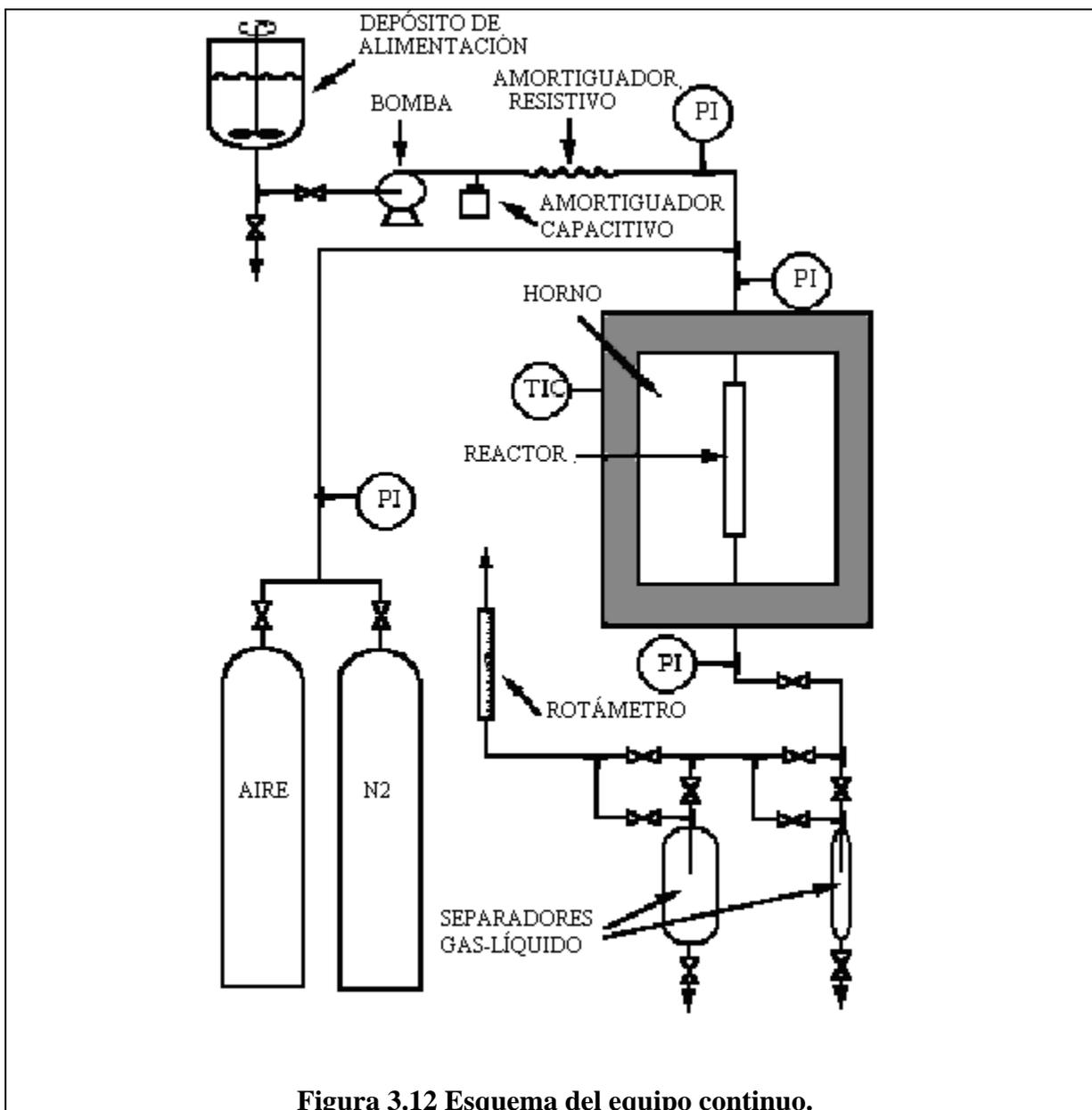


Figura 3.12 Esquema del equipo continuo.

El depósito y la bureta están conectados a la aspiración de una bomba de pistón de alta presión, DOSAPRO MILTON ROY modelo MINIPUMP A SIMPLEX, capaz de elevar la presión hasta a  $350 \text{ kg/cm}^2$  y que permite trabajar en un rango de caudales entre 10 y 150 ml/h. En la impulsión de la bomba están conectados en serie un amortiguador capacitivo y uno resistivo, para conseguir

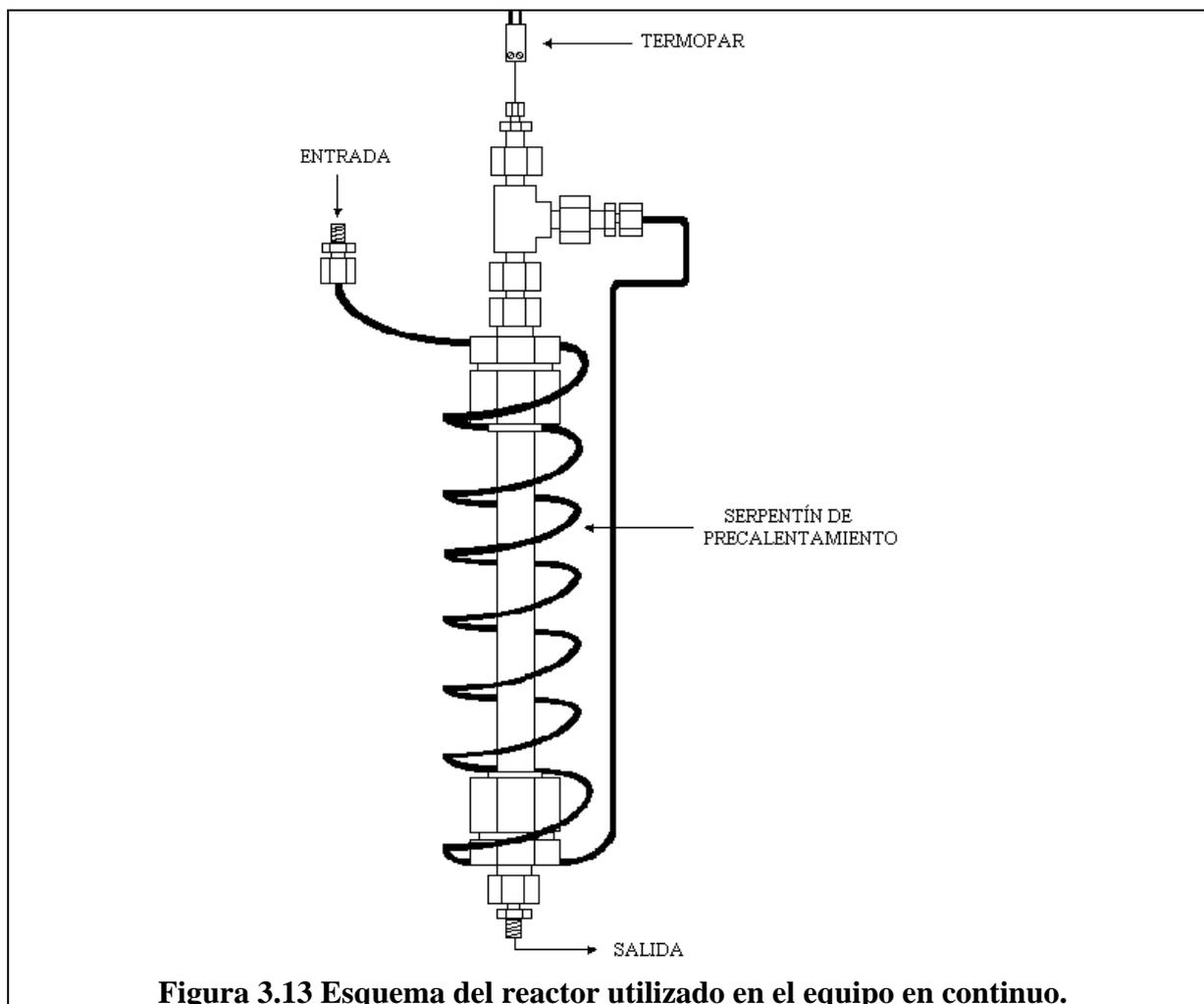
un flujo de alimentación al reactor sin pulsaciones. En esta línea también está conectado un manómetro con un rango de operación 0-150 kg/cm<sup>2</sup> y una válvula de seguridad tarada a 120 kg/cm<sup>2</sup> para proteger el equipo.

Seguidamente la alimentación gaseosa, aire respirable proveniente de un cilindro de gases suministrada por Carburos Metálicos donde la presión se regula mediante el uso de mano reductores, se une con la corriente líquida. Se dispone de dos manómetros más, de las mismas características que el anterior, uno conectado a la línea de aire y el otro para la fase mixta, justo antes de la entrada al reactor. Otra válvula de seguridad, tarada a la misma presión, está instalada a la entrada del reactor.

El reactor es de tipo tubular operando en cocorriente descendiente y en régimen de *Trickle Bed*. Consta de un precalentador, que es una espiral de tubo de 1/8" OD SS-316 de 1.5 m de longitud, y el reactor propiamente dicho construido con tubo de acero inoxidable de 1/2" SS-316 BWG 18 y de 20 cm de longitud, tal y como se puede observar en la Figura 3.13.

La alimentación del reactor, entra al precalentador y de este pasa al reactor, que está lleno de catalizador y es donde tiene lugar la reacción. El conjunto precalentador y reactor se encuentra dentro una estufa de alta temperatura, marca SELECTA modelo HIGHTEMP, con circulación forzada de aire que garantiza una uniformidad de temperatura con una variación de  $\pm 1.5\%$ .

La temperatura del reactor es medida con un termopar de Cromel-Alumel tipo K insertado dentro del reactor y conectado a un indicador de temperatura. La temperatura de reacción se ajusta actuando sobre el controlador de temperatura del horno.



A la salida del reactor está conectado otro manómetro y a continuación dos separadores gas-líquido, el primero es el de toma de muestra, y de poca capacidad, de donde sacan las muestras para analizar. El segundo, de 4 l de capacidad, sirve para almacenar el líquido, con la función de dar autonomía al equipo. El gas sale del depósito por la parte superior donde hay una válvula de aguja que permite regular la presión del reactor.

Posteriormente el gas pasa por un rotámetro que permite regular el caudal de gas que circula por el reactor, imprescindible para mantener el régimen hidrodinámico de goteo en el interior del reactor.

### **3.4-Pruebas de actividad catalítica en los reactores .**

Debido a la variedad de equipos de reacción que se han hecho servir para el tratamiento de aguas contaminadas con fenol o ortoclorofenol, ha sido necesario establecer métodos diferentes de operación según el tipo de reactor que se ha utilizado para el tratamiento. Estos métodos se relatan a continuación.

#### **3.4.1-Pruebas en reactores de proceso discontinuo.**

El método que s'ha utilizado para realizar los tests de actividad de los diferentes catalizadores, se inicia, si se quiere realizar una prueba catalítica con el 2-clorofenol, con la introducción dentro del depósito del autoclave de 200 ml d'agua MILLIPORE, y seguidamente, con la ayuda de una jeringa hipodérmica, ya que es un producto líquido a temperatura ambiente, la cantidad necesaria de 2-clorofenol para obtener una concentración de 5000 ppm (5g/l); si se quiere realizar una prueba catalítica con el fenol, se introduce 200 ml de una solución que contiene esta concentración. Posteriormente se añade una cantidad de catalizador, siempre en polvo, para evitar problemas de transferencia de materia.

Una vez que el reactor ya dispone de la solución a tratar, el catalizador a utilizar, el autoclave cerrado, con las conexiones de entrada y salida de gases, se procede a evaluar la estanqueidad del reactor con nitrógeno con el mismo caudal y presión del aire de operación. A continuación se conecta a la entrada y salida del MAGNEDRIVE aire proveniente de la línea general de aire comprimido,

para enfriarlo cuando está en funcionamiento. En este momento se pone en marcha el MAGNEDRIVE y el horno del autoclave.

Hasta llegar a las condiciones de operación el reactor se mantiene bajo una atmósfera inerte de nitrógeno para evitar la oxidación del fenol o del 2-clorofenol contenido en la solución. En el momento en que se llega a las condiciones de operación, que se considera como tiempo cero, se toma siempre una muestra de la solución contenida en el reactor y se cambian los caudales de gases, el de nitrógeno por el de aire hasta a la conclusión del experimento, que tiene una duración de 8 horas, aproximadamente.

Una vez finalizado el experimento se para el MAGNEDRIVE, la línea de enfriamiento de este, el horno del autoclave y se cierra la línea de aire al reactor, y se deja despresurizar y enfriar durante un tiempo de 12 horas. Transcurrido este tiempo se procede a la retirada de la solución y catalizador del autoclave y a la limpieza del mismo para dejarlo listo para el próximo experimento.

Con el primer reactor Semibatch se han realizado las primeras evaluaciones para encontrar las condiciones adecuadas de operación que se trataran en un próximo apartado, mientras que en el segundo se han realizado las pruebas de actividad catalítica de los precursores vía hidrotalcitas.

Las condiciones de trabajo en que los reactores han trabajado han sido a un rango de temperaturas de 140-160° C, a unas presiones de 30-45 kg/cm<sup>2</sup>, a unas velocidades de agitación de la solución del reactor de 500-1500 rpm y un caudal de aire d'1,6 ml/s. El volumen de solución siempre se ha mantenido a un valor de 200 cm<sup>3</sup> con un rango de concentraciones de 3000-5000 ppm de fenol o 2-clorofenol y la cantidad de catalizador utilizada para el tratamiento ha sido

desde 1 hasta a 3 g, siendo el valor de 1,5 g el que se ha utilizado en la realización de las pruebas catalíticas.

### **3.4.2-Pruebas en reactor de proceso continuo.**

El procedimiento utilizado para la realización de los tests de actividad de los diferentes catalizadores, comienza con el llenado del reactor con el catalizador. La cantidad utilizada, aproximadamente 10 g, es la que condiciona el caudal de líquido de alimentación al reactor, debido a que todos los experimentos se han realizado a un valor inverso WHSV (Weight Hourly Space Velocity) de 0.41 horas. Este parámetro, WHSV, se calcula dividiendo el caudal másico de líquido entre la masa del catalizador

A continuación se monta el reactor dentro de la estufa y se presuriza todo el sistema con nitrógeno a unos 45 kg/cm<sub>2</sub>, para determinar si hay alguna fuga. Después se conecta el horno, se cambia el nitrógeno por aire, también a 45 kg/cm<sup>2</sup>g de presión, y se espera que la temperatura del reactor llegue a 135 °C.

Seguidamente, se ajusta el caudal de gas a 2.4 ml/s mediante el rotámetro. Entonces se pone en marcha la bomba y cinco minutos después se observa una subida de la temperatura del reactor hasta a 145 °C, esta subida indica que ha comenzado a entrar líquido al reactor.

Este instante marca el tiempo cero del experimento. La temperatura del horno se estabiliza en unos minutos a 140 °C que será la temperatura de todo el experimento. Mediante una bureta se mide el caudal de líquido y se ajusta el índice de la bomba hasta conseguir el caudal deseado.

Una vez que se encuentra el equipo funcionando en régimen, cada hora, aproximadamente, se toma una muestra y se verifica el caudal de líquido y la temperatura del reactor. La duración del experimento es variable dependiendo del proceso a estudiar, pero normalmente se encuentra dentro del rango de las 200-360 horas.

Una vez finalizado el experimento, se para la bomba, se cambia la corriente de aire por nitrógeno, y se deja 12 horas con el horno conectado para secar completamente el catalizador, y facilitando así el vaciado del reactor.

### **3.5-Análisis de los productos de reacción.**

Cuando los equipos están en funcionamiento, hay una recogida periódica de muestras. Estas son recogidas en unos pequeños viales de 6 ml de color topacio, para evitar la formación de quinonas y otros productos por la acción de la luz solar.

El parámetro escogido para evaluar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores ha sido, según sea la sustancia a tratar, la desaparición del fenol o del 2-clorofenol. Así pues, para determinar la conversión de fenol o del 2-clorofenol, se ha medido la concentración de fenol o del 2-clorofenol en el efluente de salida del reactor, con la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La expresión usada por obtener la conversión de fenol o del 2-clorofenol en el reactor ha sido:

$$X = (1 - (C_R / C_{R0})) \times 100$$

Donde  $X$  se la conversión de fenol o del 2-clorofenol,  $C_R$  la concentración de fenol o del 2-clorofenol a la salida del reactor y  $C_{R0}$  la concentración de fenol o del 2-clorofenol en la alimentación al reactor.

Con estos datos obtenidos, se realiza un estudio de vida del catalizador en el caso en que se trabaje con el equipo que incorpora un reactor de goteo ("Trickle Bed Reactor"), o estudios de consumo total del producto a tratar respecto el tiempo o vida cuando se trabaja con un reactor Semibatch. En el caso de hacerse estudios de vida del catalizador en reactor Semibatch se ha procedido al cambio repetitivo de la solución de 2-clorofenol o fenol con la misma concentración de 5000 ppm, pero sin cambiar el catalizador, ya usado, para evaluar su actividad y estudiar posibles desactivaciones.

El aparato de HPLC utilizado es un cromatógrafo Beckman System Gold con un detector de absorbancia de ultravioleta. Este equipo está conectado a un ordenador, que procesa la señal mediante el software Gold obteniéndose así el área del pico correspondiente al fenol o del 2-clorofenol. Para poder determinar la concentración de fenol o del 2-clorofenol en las muestras, se realiza diariamente una recta de calibrado, con disoluciones acuosas patrón de fenol o del 2-clorofenol de concentraciones 100, 200, 1000, 2500 y 5000 ppm. En la recta se representa la concentración nominal de fenol o del 2-clorofenol frente el área del pico obtenido.

El método operativo seguido para el análisis ha sido el siguiente: la muestra extraída del reactor se desgasifica y se homogeniza con un aparato de ultrasonidos marca Selecta, posteriormente se inyectan 50  $\mu$ l de la muestra al inyector, de los cuales sólo 20  $\mu$ l se retienen en el *loop* y son introducidos a la columna. Pasados 7 o 12 minutos, según sea el fenol o del 2-clorofenol,

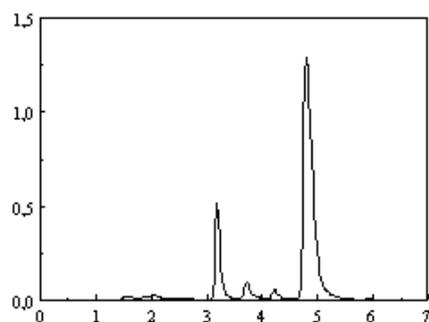
respectivamente, el análisis finaliza y se obtiene el área del pico del fenol o del 2-clorofenol. Posteriormente a partir de la recta de calibrado se obtiene la concentración de fenol o del 2-clorofenol en la muestra.

La columna usada es de fase reversa, del tipo Spherisob ODS-2 de 250 mm de longitud y 4 mm de diámetro y con un diámetro de partícula de 5 $\mu$ m. El eluyente es una mezcla de 35% de metanol (Methanol 205 Super Purity Solvent CASO No (67-56-1) ROMIL Chemicals) y 65% de agua desionizada (agua MILLIPORE) ajustada a pH=2.5 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con un caudal de 1ml/minuto. La longitud de onda del detector se de 254 nm.

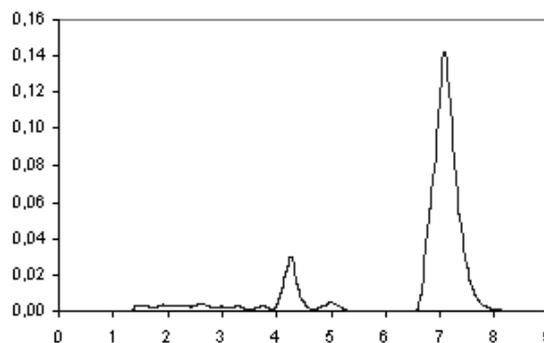
En la Tabla 3.1 se presentan las condiciones de operación del cromatógrafo. HPLC para el análisis del fenol o 2-clorofenol.

Marca:	BECKMAN <i>System Gold</i>
Número de columnas:	1
Columna:	Spherisorb ODS-2 250 mm x 4 mm
Diámetro de partícula:	5 $\mu\text{m}$
Tipo de Detector:	UV
Longitud de onda:	254 nm.
Volumen de Inyección:	20 $\mu\text{l}$
Duración:	7 min./12 min.
Caudal:	1 ml/min.
Eluyentes:	Metanol y agua a pH=2.5 ajustado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Concentración:	35% metanol y 65% agua.

En las Figuras 3.14 y 3.15 presentan un cromatograma típico de una muestra cuando se realiza la oxidación del fenol y otro cromatograma cuando la oxidación es del 2-clorofenol, respectivamente.



**Figura 3.14** Cromatograma típico de una muestra obtenida en la oxidación del fenol.



**Figura 3.15** Cromatograma típico de una muestra obtenida en la oxidación del 2-clorofenol.

Se puede observar que los picos correspondientes a los ácidos carboxílicos de cadena corta (fórmico, oxálico, acético...) tienen un tiempo de retención entre 1,5 y 3 minutos, seguidamente aparecen las quinonas, con tiempo de retención entre 3 y 4,5 minutos, y finalmente aparece el fenol alrededor de 5 minutos de tiempo de retención, en la primera Figura, mientras que a la segunda Figura sigue la misma secuencia expuesta anteriormente y el último en aparecer es el 2-clorofenol, con un tiempo de retención alrededor de 8 minutos.

Para algunos de los experimentos se ha utilizado la cromatografía líquida de alta resolución para la determinación y cuantificación de los intermedios de reacción. Este método usa gradientes de flujos y mezcla de solventes, para poder obtener un cromatograma con los picos perfectamente separados. En la Tabla 3.2 se muestra las condiciones de operación del equipo de cromatografía líquida HPLC, mientras que en la Tabla 3.3 se muestra la relación de los intermedios de reacción identificados con los sus tiempos de retención.

**Tabla 3.2 Condiciones de operación para el análisis de los intermedios de reacción por HPLC.**

<b>Marca:</b>	BECKMAN <i>System Gold</i>
<b>Número de columnas:</b>	1
<b>Columna:</b>	Spherisorb ODS-2 250 mm x 4 mm
<b>Diámetro de partícula:</b>	5 $\mu\text{m}$
<b>Tipo de Detector:</b>	UV
<b>Longitud de onda:</b>	219-254 nm.
<b>Volumen de Inyección:</b>	20 $\mu\text{l}$
<b>Duración:</b>	30 min.
<b>Caudal:</b>	1 ml/min.
<b>Eluyentes:</b>	<u>Inicial:</u> 100% Metanol <u>A partir del minuto 8:</u> Incremento lineal hasta 40% de solución tampón a pH=2,5 en 10 minutos
<b>Concentración:</b>	35% metanol y 65% agua.

<b>Tabla 3.3 Intermedios de reacción identificados por HPLC.</b>		
<b>Intermedio</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Rango del calibrado (ppm)</b>
<b>Ácido oxálico</b>	<b>2,1</b>	<b>0-300</b>
<b>Ácido fórmico</b>	<b>2,7</b>	<b>0-800</b>
<b>Ácido malónico</b>	<b>3,2</b>	<b>0-300</b>
<b>Ácido acético</b>	<b>4,4</b>	<b>0-800</b>
<b>Ácido maleico</b>	<b>5,0</b>	<b>0-60</b>
<b>Ácido fumárico</b>	<b>6,3</b>	<b>0-50</b>
<b>Ácido succínico</b>	<b>7,5</b>	<b>0-700</b>
<b>Ácido acrílico</b>	<b>9,8</b>	<b>0-160</b>
<b>Hidroquinona</b>	<b>12,0</b>	<b>0-110</b>
<b>Pirocatequina</b>	<b>18,0</b>	<b>0-360</b>
<b>P-Benzoquinona</b>	<b>20,5</b>	<b>0-310</b>
<b>Fenol</b>	<b>22,5</b>	<b>0-5000</b>
<b>2-clorofenol</b>	<b>24,5</b>	<b>0-5000</b>

### 3.6 Análisis de cationes metálicos en las muestras por absorción atómica.

Con el fin de determinar si la pérdida de actividad del catalizador a lo largo del experimento podría ser debida a la solubilización parcial de óxidos metálicos (CuO, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, ZnO o NiO) presentes en el catalizador, se ha analizado la cantidad de estos cationes metálicos presentes en las muestras de salida del reactor. La cuantificación se ha llevado a termino por absorción

atómica con un equipo HITACHI. Se han preparado rectas de calibrado, concentración del catión metálico frente absorbancia, con patrones de catión metálico entre 1 y 10 ppm. Se han diluido las muestras a analizar en una relación 1/10 con agua desionizada, para obtener valores de absorbancia dentro del rango del calibrado.

En la Tabla 3.4 se presentan las condiciones de operación del equipo de absorción atómica para la detección de cobre.

<b>Tabla 3.4 Condiciones de operación por el equipo de absorción atómica para la detección de Cu<sup>2+</sup>.</b>	
<b>Marca:</b>	HITACHI Z-8200
<b>Lámpara:</b>	Hollow Cathode Lamp (Cu) PHOTRONPTY LTD.
<b>Intensidad:</b>	7,5 mA
<b>Longitud de onda:</b>	324,8 nm
<b>Anchura de ventana:</b>	1,3 nm
<b>Gas combustible:</b>	C2H2
<b>Gas comburente:</b>	Aire
<b>Caudal / Presión de aire:</b>	15,0 l/min / 160 kPa
<b>Caudal / Presión de C2H2:</b>	2,2 l/min / 7 kPa.
<b>Quemador:</b>	Standard
<b>Altura quemador:</b>	7,5 mm.
<b>Rango de Trabajo:</b>	0-10 ppm

### **3.7-Análisis de los cloruros presentes en los efluentes de salida de los reactores.**

Un factor a tener en cuenta en la identificación de los productos de reacción cuando se realiza un tratamiento catalítico sobre el 2-clorofenol, es la ruta que sigue el cloro en la oxidación de este compuesto clorado. Las dos rutas posibles pueden ser la formación de compuestos intermedios de reacción clorados o bien la ruptura del enlace C-Cl del 2-clorofenol o de los posibles intermedios de reacción clorados formados en el proceso de oxidación. Por este motivo se procedió al análisis de los cloruros presentes en las aguas finales de las soluciones de o-clorofenol, una vez ya han sido sometidas a la acción del tratamiento catalítico.

El equipo que se utilizó para realizar este análisis de cloruros son dos electrodos de la marca CRISON, concretamente un electrodo selectivo de cloruros tipo 15 213 3000 y un electrodo de referencia tipo 373-90-WTE-ISE-S7.

### **3.8-Análisis del TOC (Carbón Orgánico Total) presente en los efluentes de salida de los reactores.**

Para poder evaluar la efectividad de los catalizadores sintetizados en el laboratorio en el proceso de oxidación del fenol o del 2-clorofenol es preciso conocer la cantidad de fenol o 2-clorofenol que se ha mineralizado, es decir, que se ha transformado en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y no ha quedado presente en los efluentes de salida del reactor en forma de reactivo no reaccionado (fenol o 2-clorofenol) o bien en forma de productos intermedios de reacción, ya que estos siguen

contaminando el efluente de salida del reactor, no consiguiendo el objetivo principal de esta tesis.

La técnica de análisis comúnmente aceptada para la detección de sustancias orgánicas presentes en los efluentes acuosos es el TOC (Carbono Orgánico Total).

Esta técnica consiste en realizar la combustión catalítica de la muestra a 680°C, asegurando de esta manera la mineralización de las sustancias orgánicas disueltas en la muestra en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El CO<sub>2</sub> generado es el que se analiza mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR), y es el que proporciona el valor de TOC. La diferencia entre el TOC inicial y el TOC final nos indica la cantidad de fenol o 2-clorofenol que se ha transformado en CO<sub>2</sub>.

El equipo utilizado para realizar este análisis ha sido un SHIMADZU modelo TOC-5000A, que puede medir valores de TOC dentro del rango de 4ppb y 4000 ppm. ). La expresión usada por obtener la conversión de TOC en el reactor ha sido:

$$X = (1 - (\text{TOC}_F / \text{TOC}_o)) \times 100$$

Donde X es la conversión de TOC, TOC<sub>F</sub> el TOC obtenido en los efluentes a la salida del reactor y TOC<sub>o</sub> el TOC inicial en la alimentación al reactor.