



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones Químicas
Área Académica de Química

Licenciatura en Química

“Oxidación en fase húmeda de 2-clorofenol con
catalizadores $\text{CuO/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para disminuir clorofenoles
en aguas residuales.”

T E S I S

Que para obtener el título de

LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

Luis Rey Hernández Flores

Asesor: Dr. Alfredo Guevara Lara.

Pachuca de Soto, Hidalgo, 2008

Índice

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VII
Índice de abreviaturas	IX
Índice de símbolos	X
Justificación	XI
Resumen	XII

CAPITULO I

1.1. Introducción.	1
1.2. Antecedentes.	2
1.2.1. Desechos industriales.	4
1.2.2. Clorofenoles.	6
1.2.2.1. Generación de clorofenoles.	8
1.2.2.2. Efectos y concentraciones de clorofenoles en el medio.	9
1.2.2.3. Toxicidad de clorofenoles.	9
1.2.2.4. Límites máximos permisibles de clorofenoles	11
1.2.3. Tratamiento de aguas residuales.	13
1.2.4. Oxidación en fase húmeda	16
1.2.4.1. Características de la oxidación en fase húmeda.	17
1.2.5. Catalizadores en los procesos de oxidación.	19
1.2.5.1. Características de los catalizadores.	21
1.2.5.2. Soportes de catalizadores.	22
1.2.6. Oxidación catalítica en fase húmeda.	23
1.2.6.1. Procesos de oxidación catalítica en fase húmeda en operación.	24
1.2.7. El CuO como catalizador.	25
1.2.8. El Al ₂ O ₃ como soporte.	30
1.2.9. El TiO ₂ como soporte.	32
1.2.10. Óxidos mixtos	34
1.2.11. Técnicas de preparación de óxidos mixtos.	35
1.2.12. Técnica sol-gel.	36
1.3. Conclusiones.	38
1.4. Objetivos.	39
1.4.1 General	39
1.4.2 Específicos	39
1.5. Bibliografía.	40

Índice

CAPITULO II

2.1. Metodología.	43
2.2. Preparación de óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃	43
2.2.1. Método sol-gel	44
2.3. Preparación de catalizadores.	47
2.4. Caracterización fisicoquímica.	47
2.4.1. Difracción de rayos X de polvos.	48
2.4.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visibles (EDR UV-Vis)	48
2.4.3. Fisorción de nitrógeno.	49
2.4.4. Potencial-ζ	50
2.5. Evaluación de la actividad catalítica.	50
2.5.1. Simulación de la actividad catalítica.	50
2.5.2. Actividad catalítica.	50
2.7. Bibliografía.	53

CAPITULO III

3.1. Efecto de la concentración y del método de preparación sobre TiO₂-Al₂O₃.	54
3.2. Caracterización de óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ por fisorción de nitrógeno.	54
3.2.1. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos.	54
3.2.2. Clasificación de las isotermas de adsorción de N ₂ .	56
3.2.3. Isotermas y parámetros morfológicos de óxidos mixtos TiO ₂ -Al ₂ O ₃	59
3.3. Efectos del contenido de TiO₂ sobre el pH neto superficial de Al₂O₃: potencial-ζ.	64
3.4. Caracterización de los óxidos TiO₂-Al₂O₃ por difracción de rayos X en polvos.	67
3.5. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta Visible (ERD UV-Vis) de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃.	69
3.6. Conclusiones parciales.	70
3.7. Bibliografía.	71

CAPITULO IV

4.1. Efecto del soporte sobre el óxido de cobre superficial.	72
4.2. Caracterización por ERD UV-Vis de las soluciones de impregnación.	72
4.3. Caracterización por ERD UV-Vis de los catalizadores de óxidos soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃.	75
4.3.1. Catalizadores CuO/Ti5Al95.	76
4.3.2. Catalizadores CuO/Ti10Al90.	77

Índice

4.3.3. Catalizadores CuO/Ti50Al50.	78
4.3.4. Catalizadores CuO/Ti90Al10.	79
4.4. Conclusiones parciales.	81
4.5. Bibliografía.	82
CAPITULO V	
5.1. Evaluación catalítica.	83
5.2. Simulación de las condiciones de reacción en oxidación en fase húmeda.	83
5.3. Evaluación catalítica.	86
5.4. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/TiO₂-Al₂O₃	87
5.4.1. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti5Al90	90
5.4.2. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti10Al90	91
5.4.3. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti50Al50	93
5.4.4. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti90Al10	94
5.5. Conclusiones parciales.	95
5.6. Bibliografía.	96
CAPITULO VI	
6.1. Conclusiones generales.	97
6.2. Perspectivas.	98
ANEXOS	
ANEXO I	99

Índice

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1.

Cloración de compuestos orgánicos en un medio acuático.

Figura 1.2.

Usos del agua por grupos de países según sus niveles de ingresos.

Figura 1.3.

Cloración de fenol en medio acuoso.

Figura 1.4.

Diagrama de flujo de un proceso OFH.

Figura 1.5.

Aplicación de los conocimientos en técnicas de abatimiento catalítico para el tratamiento de aguas residuales.

Figura 1.6.

Mecanismo de reacción para la oxidación del fenol con catalizadores CuO-soportados propuesto en trabajos previos.

Figura 2.1.

Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método sol-gel.

Figura 3.1.

Modelos comunes de poros.

Figura 3.2.

Tipos de poros.

Figura 3.3.

Tipos de isothermas de adsorción de N_2 usualmente empleados en la caracterización de catalizadores.

Figura 3.4.

Formas de las histéresis de absorción de N_2 usualmente obtenidas por fisorción de N_2 .

Índice

Figura 3.5.

Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del sólido Ti5Al95, calcinado a 550°C.

Figura 3.6.

Isoterma de adsorción- desorción del sólido Ti10Al90, calcinado a 550°C.

Figura 3.7.

Isoterma de adsorción-desorción del sólido Ti50Al50, calcinado a 550°C.

Figura 3.8.

Isoterma de adsorción-desorción del sólido Ti90Al10, calcinado a 550°C.

Figura 3.9.

Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de sólidos mixtos en una solución 1.0 M de KNO₃.

Figura 3.10.

Difractogramas de rayos X en polvos de los diversos sólidos.

Figura 3.11.

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos mixtos calcinados a 500°C.

Figura 4.1.

Diagrama de correlación simplificada entre los niveles de energía del ion libre Cu²⁺ (d⁹) y aquellos con el mismo ion sujeto a un campo cristalino de simetría tetraédrica y simetría octaédrica, respectivamente.

Figura 4.2.

Espectros de absorbancia UV-Vis de las soluciones acuosas del nitrato de cobre en función del pH (T= 25°C).

Figura 4.3.

Espectros de absorbancia visibles (400-1100) de las soluciones acuosas de nitrato de cobre como una función del pH (T=25°C).

Figura 4.4.

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti5Al95 y del catalizador CuO soportado en Ti5Al95, seco (100°C) y calcinado (400°C).

Índice

Figura 4.5.

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti10Al90 y del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, seco (100°C) y calcinado (400°C).

Figura 4.6.

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti50Al50 y del catalizador CuO soportado en Ti50Al50, seco (100°C) y calcinado (400°C).

Figura 4.7.

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti90Al10 y del catalizador de CuO soportado en Ti90Al10, seco (100°C) y calcinado (400°C).

Figura 5.1.

Simulación en ASPEN PLUS de las condiciones de oxidación en fase húmeda del 2-clorofenol empleando un separador FLASH.

Figura 5.2.

Diagrama de evaluación de cambio de estado líquido a gas en el agua.

Figura 5.3.

Distribución de 2-clorofenol en la fase acuosa y gaseosa en función de la temperatura a P = 20 bar.

Figura 5.4.

Reacción de oxidación del 2-clorofenol.

Figura 5.5.

Cromatograma estándar de las diferentes sustancias posibles presentes en la solución después de la oxidación catalítica del 2-clorofenol

Figura 5.6.

Selectividad del catalizador CuO soportado en Ti5Al95, calcinado a 400°C.

Figura 5.7.

Selectividad del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, calcinado a 400°C.

Figura 5.8.

Selectividad del catalizador CuO soportado en Ti50Al50, calcinados a 400°C.

Índice

Figura 5.9

Selectividad del catalizador CuO soportado en Ti90Al10, calcinados a 400°C.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.

Reparto del agua sobre la tierra.

Tabla 1.2.

Compuestos fenólicos clasificados por la EPA dentro de las 275 sustancias más peligrosas en lo que se refiere a su toxicidad.

Tabla 1.3.

Problemas relacionados con el contacto de clorofenoles.

Tabla 1.4.

Límite máximos permisibles de sustancias cloradas en el agua para su uso y consumo humano, según la NOM-127-SSAL-1994.

Tabla 1.5.

Límites máximos permisibles de sustancias cloradas en suelos para el PROY-NMX-AA-109-SCFI-2007.

Tabla 1.6.

Resumen de catalizadores usados en la oxidación de compuestos aromáticos contenidos en aguas residuales.

Tabla 1.7.

Catalizadores de CuO utilizados en la oxidación de compuestos aromáticos.

Tabla 1.8.

Resumen de la OCFH con catalizadores de CuO soportados.

Tabla 1.9.

Área específica BET de catalizadores soportados en γ -Al₂O₃.

Índice

Tabla 1.10.

Propiedades texturales de catalizadores de óxido de titanio.

Tabla 3.1.

Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 400°C .

Tabla 3.2.

Punto de carga cero (pcc) por el método de potencial- ζ aplicado a los óxidos mixtos.

Tabla 5.1.

Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti5Al95, calcinado a 400°C .

Tabla 5.2.

Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, calcinado a 400°C .

Tabla 5.3.

Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti50Al50, calcinado a 400°C .

Tabla 5.4.

Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti90Al10, calcinado a 400°C .

Índice

Índice de abreviaturas

EPA = Agencia de protección al medio ambiente de E.U.A.

OFH = Oxidación en fase húmeda.

OSCA = Oxidación supercritica acuosa.

POA = Proceso de oxidación avanzados.

HDC = Hidrodecloración.

OCFH = Oxidación catalítica en fase húmeda.

S = reactor de escurrido.

B = reactor tipo canasta.

FB = reactor de lecho fijo.

FBt = reactor de lecho fijo con trampa.

PEG-200 = Polietilenglicol con peso molecular de 200 g.

BET =

Ti5Al95 = 5% TiO_2 -95% Al_2O_3

Ti10Al90 = 10% TiO_2 -90% Al_2O_3

Ti50Al50 = 50% TiO_2 -50% Al_2O_3

Ti90Al10 = 90% TiO_2 -10% Al_2O_3

pcc = Punto de carga cero.

pie = punto isoeléctrico.

DRX = difracción de rayos X.

ERD UV-Vis = Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible.

Td = tetraédrico.

Oh = octaédrico.

2-CIF = 2-clorofenol.

Índice

Índice de símbolos.

α = alfa

γ = gama

ζ = zeta

Justificación

Justificación.

La industrialización de varios países está en crecimiento, así como, la descarga de tóxicos a los cuerpos acuáticos. La necesidad de agua "limpia" se ha vuelto un problema para los gobiernos desde décadas anteriores, lo cual ha provocado el establecimiento de normas estrictas para las industrias generadoras de aguas residuales. Por lo anterior, se ha iniciado el estudio de diversas técnicas para la remoción de estos contaminantes, como un tratamiento previo a su descarga al ambiente, para su posible reutilización, ya sea en la industria misma o para alguna otra actividad.

Dentro de los diversos tóxicos vertidos a los cuerpos de agua, se encuentran los clorofenoles (pesticidas, biocidas, tintes, fármacos, preservadores de madera, de la formación de compuestos aromáticos con el cloro), los cuales se han encontrado que aumentan la posibilidad de contraer cáncer y además son irritantes para los ojos y la piel, afectan al hígado y a los riñones. Por lo que su remoción de las aguas residuales es fundamental, ya que se evitaría que las personas entren en contacto con estos compuestos.

La oxidación catalítica en fase húmeda, se presenta como un proceso viable para la remoción de compuestos orgánicos tóxicos de aguas residuales. Esto debido a las condiciones de temperatura y presión moderadas, así como la eficiente remoción de estos compuestos.

De esta forma, se busca la obtención de un catalizador adecuado, que facilite la remoción de clorofenoles en un proceso de oxidación en fase húmeda. Ayudando a que las empresas cumplan con las medidas implementadas por los gobiernos en materia ambiental.

Resumen

Resumen.

Con la finalidad de remover compuestos fenólicos tóxicos presentes en las aguas residuales de diversas industrias; en este trabajo se presenta la síntesis de catalizadores $\text{CuO/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su empleo en la oxidación en fase húmeda de 2-clorofenol.

El capítulo I tiene por objetivo dar un panorama general de la contaminación de las aguas naturales por compuestos fenólicos, y del estudio de los procesos de oxidación en fase húmeda ya empleados por algunas empresas en el tratamiento de sus aguas residuales. Por otro lado se presentan las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de TiO_2 y Al_2O_3 , así como el uso de CuO como catalizador.

En el capítulo II se presenta la metodología que se empleó para la síntesis de los diversos óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y de los catalizadores $\text{CuO/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. También hace mención a las técnicas espectroscópicas que se emplearon para caracterizar los óxidos y los catalizadores.

En el capítulo III se muestran los resultados del efecto relativos al método de preparación (sol-gel) y la concentración del TiO_2 sobre los diversos óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las propiedades texturales se determinaron por medio de la técnica de fisisorción de N_2 , la cual mostró altas áreas superficiales de los sólidos, por otra parte, el potencial- ζ permitió conocer el pH neto superficial de los sólidos, que presentaron, en general, un pH neutro. Por medio de la Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis se identificaron bandas que mostraron la presencia de los óxidos mixtos con estructuras independientes, y con el análisis de Rayos X de polvos se identificó la estructura que presentaban los óxidos, la cual mostró un dominio de la estructura γ -alúmina en los soportes sintetizados.

En el capítulo IV se realiza un estudio del CuO por medio de la Teoría del Campo Ligando el cual permitió conocer el número de bandas asociadas al ion Cu^{2+} con simetría local tetraédrica y octaédrica en los espectros UV-Vis. Es así como se lleva a cabo el análisis de los catalizadores por medio de Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores $\text{CuO/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ secos y calcinados. Se observó que la distribución del Cu^{2+} en

Resumen

la superficie del soporte toma una simetría local tetraédrica y octaédrica, sin importar la composición del soporte.

En el capítulo V se muestran los resultados referentes a la actividad y la selectividad de los catalizadores sintetizados previamente activados. Cada catalizador se evaluó a temperaturas de 120, 140, 160 y 180°C, y P=20 bar. Se observó que después de 8 hrs de reacción de oxidación el catalizador con menor contenido de TiO₂ presenta menor actividad contrariamente al que contiene mayor cantidad de este óxido; el cual es más activo. La selectividad se presenta de manera inversa, ya que el catalizador con mayor cantidad de TiO₂ transforma al 2-clorofenol directamente en CO₂ y agua, mientras el de menor contenido genera compuestos parcialmente oxidados.

Finalmente en el capítulo VI se presentan las conclusiones generales de esta tesis, en este se concluye que los catalizadores sintetizados son una propuesta viable para la oxidación en fase húmeda de compuestos cloro-fenólicos.

CAPITULO I
INTRODUCCION

Capítulo I

1.1. Introducción

La necesidad de agua dedicada a la actividad humana ha aumentado durante las últimas décadas. El uso humano industrial, municipal y agrícola, genera aguas residuales que luego son desechadas en aguas naturales, frecuentemente sin tratamiento previo. Las aguas residuales industriales son las más tóxicas, debido a que realizan procesos químicos ^[1].

Los clorofenoles son sustancias que son utilizados por la industria de pesticidas, colorantes y papeleras, y posteriormente son desechadas de manera común al medio ambiente. Estas sustancias son nocivas para el ambiente por su escasa biodegradabilidad y toxicidad, por lo que el tratamiento previo a su descarga debe ser una prioridad.

El tratamiento de aguas residuales presenta problemas tecnológicos, sociales, económicos y políticos. En las últimas tres décadas, la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce, puesto que la escasez de la misma y el incremento dramático de enfermedades como el cáncer y disfunciones del sistema nervioso en los animales y en el hombre causado por la contaminación de los cuerpos de aguas, han dado la voz de alerta para que se tomen medidas sobre el cuidado del agua ^[2].

Las empresas pueden adoptar tres estrategias generales para poder cumplir con los nuevos estándares, las cuales son: i) minimizar la producción de desechos y contraer una cultura nueva de tecnología "limpia", reemplazando la tecnología actual, ii) mejorar el funcionamiento de la tecnología y elementos existentes con la adopción de nuevos métodos avanzados para protección del ambiente, iii) poner en función un sistema cerrado dentro de la industria en la que se rehusé el agua y sin que existan descargas de aguas residuales.

Capítulo I

En base a lo anterior, se han propuesto varios métodos físicos, biológicos y químicos que se puedan emplear para el tratamiento de estas sustancias, que a la fecha, no se han podido emplear por diferentes causas. En el tratamiento físico se puede utilizar la extracción líquido-líquido, pero las cantidades a remover de clorofenoles en aguas residuales es muy baja (1-2 g/L). El tratamiento biológico, generalmente no degradan este tipo de sustancias debido a su toxicidad para los microorganismos (700 mg/L)^[2]. Finalmente los procesos químicos pueden presentar una gran ventaja, si se encuentra el método adecuado. Una alternativa viable para la oxidación de compuestos tóxicos, es la oxidación en fase húmeda asistida por un catalizador. Este proceso involucra el contacto húmedo de la solución acuosa conteniendo el compuesto sobre un catalizador a temperaturas y presiones moderadas para la completa oxidación del compuesto.

Se ha reportado que el óxido de cobre soportado en alúmina es un buen catalizador para la oxidación de fenoles; sin embargo, el cobre es lixiviado por la acidez y temperatura de la solución acuosa. Esto genera un agua tratada tóxica por la presencia del cobre en la solución.

Con el objetivo de ofrecer un mejor tratamiento de aguas residuales que puedan ser descargados al medio ambiente o sean reutilizadas, en este trabajo se presenta la síntesis de soportes a base de TiO_2 y Al_2O_3 para brindar una mejor estabilidad al catalizador de óxido de cobre en la oxidación en fase húmeda de clorofenole.

1.1. Antecedentes.

Todas las formas de vida en la Tierra dependen del agua. Cada ser humano necesita diariamente consumir entre 2 y 5 litros de agua para vivir, por lo que el agua es muy preciada. Se calcula que en la Tierra existen aproximadamente 1 385 000 000 km^3 de agua^[3]. Alrededor del 97% es agua de mar y, por lo tanto, no es apta para consumo humano y tampoco para las prácticas agrícolas. Las tres cuartas partes del agua

Capítulo I

dulce están retenidas en los glaciares y en los casquetes de hielo. Los lagos y los ríos son una de las fuentes principales de agua de consumo, aunque, en conjunto, constituyen menos del 0.01% del suministro total de agua (tabla 1.1). Recientemente, se ha estimado que la humanidad consume actualmente alrededor de una quinta parte del agua de los ríos que va a parar al mar, la mayoría la emplea en prácticas agrícolas; se ha pronosticado que esta fracción aumente a unas tres cuartas partes hacia el año 2025^[4].

Tabla 1.1. Reparto del agua sobre la Tierra ^[5].

AGUA CONTENIDA EN:	Km ³
Océanos y mares	1 310 000 000
Mantos acuíferos	60 000 000
Hielos perpetuos y glaciares	29 170 000
Lagos	750 000
Humedad del suelo	65 000
Vapor atmosférico	14 000
Ríos	1 000

La renovación natural del recurso se realiza a través del ciclo hidrológico, por precipitación cae 28% del agua en la tierra y el 72% en el mar. Del 28% que cae en la tierra, el 7 % se infiltra a los acuíferos, 8% va al mar por escurrimientos y el 13% restante se evapora a la atmosfera. Por lo que solo el 7% del agua de lluvia se recupera en los diversos cuerpos de agua para su posible empleo como agua dulce, mientras que el 93% se pierde por medios físicos o biológicos (evapotranspiración) ^[3].

Para cada uso, el agua debe tener ciertas características. De esta forma podemos tener agua, pero si está contaminada, no podremos utilizarla. Se dice que está contaminada al cuerpo de agua se incorporan materias extrañas, como

Capítulo I

microorganismos, productos químicos, residuos industriales o municipales. Estas materias deterioran la calidad del agua y pueden inutilizarla ^[1].

Actualmente, los avances científicos y tecnológicos han repercutido en el desarrollo de técnicas analíticas y procesos capaces de identificar y de remover una amplia lista de compuestos, a tal grado que es posible hacer agua “potable” mediante la depuración del agua residual. Sin embargo, debido a su costo, tales tecnologías todavía no se aplican en forma común ^[2].

1.2.1- Desechos industriales en el agua.

La actividad industrial, especialmente la producción de pulpa y de papel, la elaboración de alimentos y los procesos químicos, generan una gran variedad de desechos que son descargados en las corrientes de agua. Algunos de estos desechos son tóxicos para el hombre, en tanto que los efectos de otros no se conocen aún. Algunos desechos se conocen desde la antigüedad como las aguas municipales y otros son muy recientes, nuevos tipos de desechos van apareciendo a medida que se desarrolla la tecnología. Muchos desechos industriales son compuestos orgánicos que pueden ser degradados por las bacterias lentamente, de modo que el mal olor provocado por estos compuestos persistirán largos periodos en el medio acuático. Además, algunos de estos desechos reaccionan con el cloro (Cl_2 , ClO^-) que se utiliza como desinfectante del agua potable, con solo la presencia de luz. El resultado de la reacción es la producción de compuestos orgánicos clorados que son más tóxicos que el producto de desecho original (fig. 1.1) ^[6].

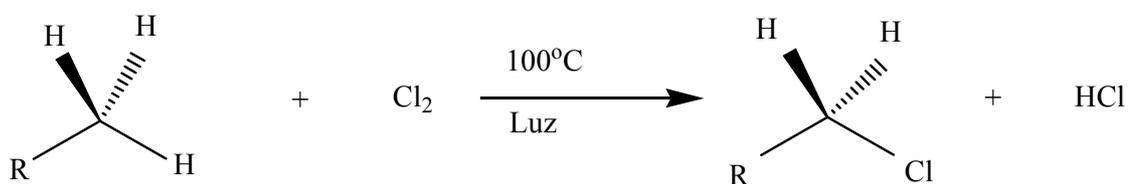


Figura 1.1. Cloración de compuestos orgánicos en un medio acuático.

Capítulo I

En los últimos años, el uso del agua ha aumentado en el sector industrial, lo cual implica una mayor cantidad de descargas residuales. De las extracciones de agua a nivel mundial se destina un 22% a la industria (fig. 1.2). En 1995, el volumen de agua anual utilizada por el sector industrial era de 752 km³ y se espera que para el año 2025 se incremente a 1 170 km³/año, así mismo el componente industrial representara un 24% del total de la extracción de agua dulce. Esto involucra unos 300-500 millones de toneladas de metales pesados, solventes, restos tóxicos y otros desechos de la industria que se irán acumulando año tras año en los cuerpos de agua. El 80% de desechos peligrosos del mundo se producen en Estados Unidos y otros países industrializados, en los países en desarrollo, un 70% de los desechos industriales se vierten al agua sin tratamiento, contaminando así el agua disponible [7].

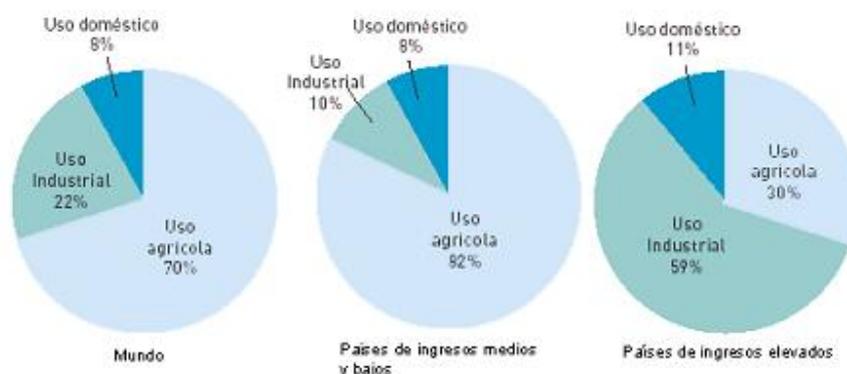


Figura 1.2. Usos del agua por grupos de países según sus niveles de ingresos [7].

La naturaleza del contaminante y sus concentraciones dependen del origen del agua residual industrial. Los desechos tóxicos provenientes de la industria, se generan en procesos específicos de separación, transformación y descomposición. Tal es el caso de los clorofenoles, los cuales se generan en papeleras y en las industrias de pesticidas, productos de limpieza y tintes. Los clorofenoles tienen un tiempo de vida media comprendida entre 2 y 72 días (dependiendo del número de cloros que

Capítulo I

contenga en su estructura) ^[8], son extremadamente tóxicos para la vida acuática. Además presentan un fuerte y desagradable olor; son irritantes para los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede en algunos casos conducir a la muerte. Por lo que en la utilización de clorofenoles se encuentra el problema de su adecuado manejo, transporte, control y eliminación posterior a su uso. En la siguiente sección se explicaran con más a detalle los efectos de los clorofenoles en el medio ambiente.

1.2.2. Clorofenoles ^[8].

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (EPA, por sus siglas en inglés) identifica los sitios de desechos peligrosos más críticos de Estados Unidos. Estos sitios aparecen en la Lista de Prioridades Nacionales (NPL, por sus siglas en inglés), y son los designados por el gobierno federal para una limpieza a largo plazo. A medida que se realicen más evaluaciones, podría aumentar el número de sitios contaminados con clorofenoles. Esta información es importante porque se trata de sustancias que son nocivas para la salud y porque estos sitios pueden ser fuentes de exposición. En México se carece de un estudio que indique la magnitud de la contaminación por el uso y desecho de clorofenoles.

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar átomos de cloros al fenol. El fenol es un compuesto aromático derivado del benceno, que se forma al agregar un grupo hidróxido a un carbono para reemplazar un hidrógeno. Hay cinco tipos básicos de clorofenoles: monoclorofenoles; diclorofenoles; triclorofenoles; tetraclorofenoles y pentaclorofenol, de los que se deriva 19 diferentes clorofenoles. En la tabla 1.2 se puede observar el posicionamiento de los fenoles de acuerdo a su toxicidad en una lista publicada por la E.P.A. en 1991.

Capítulo I

A excepción del 2-clorofenol, que es un líquido a temperatura ambiente, todos los clorofenoles son sólidos. Los clorofenoles tienen un olor y sabor desagradable. Su sabor se puede percibir en el agua aún a pequeñas concentraciones de partes por millón (ppm). También en cantidades muy pequeñas de clorofenoles pueden dar un sabor desagradable a pescado.

Tabla 1.2. Compuestos fenólicos clasificados por la EPA dentro de las 275 sustancias más peligrosas en lo que se refiere a su toxicidad ^[8].

Lugar según toxicidad	Nombre del Compuesto
31	Pentaclorofenol
85	Fenol
94	2,4,6-triclorofenol
115	2,4,5-triclorofenol
121	2,4-dinitrofenol
130	2,4-dimeltifenol
143	Tetraclorofenol
243	2,4-diclorofenol
245	2-clorofenol

Los clorofenoles con 2 átomos de cloros han sido utilizados como pesticidas o como reactivos en la síntesis de otros pesticidas. El 4-clorofenol, ha sido usado como antiséptico. Los clorofenoles pueden entrar al medio ambiente durante su producción o cuando se aplican como pesticidas. La mayoría de los clorofenoles liberados al medio ambiente va al agua, y en muy pocas cantidades al aire. Los compuestos que tienen más probabilidades de ingresar al aire son los mono- y diclorofenoles, ya que son los más volátiles.

1.2.2.1. Generación de clorofenoles.

Los clorofenoles presentes en el agua para beber son productos secundarios de la reacción del hipoclorito con ácidos fenólicos, biocidas o productos de la degradación de herbicidas fenotóxicas. Los clorofenoles que frecuentemente se hallan en el agua para su consumo, son el 2-clorofenol, el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol y por lo común, son inferiores a 1 µg/L. Esto se debe a que la cloración de los fenoles ocurre fácilmente, con o sin la presencia de algún catalizador (figura 1.3)^[9].

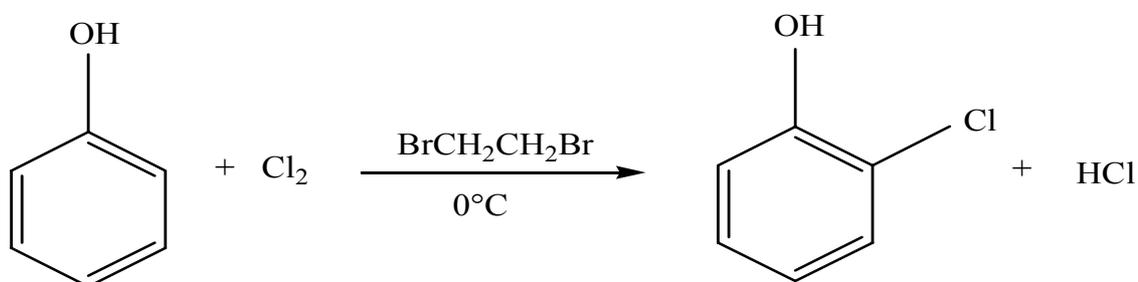


Figura 1.3. Cloración de fenol en medio acuoso.

La presencia de clorofenoles en el medio acuático provienen del uso industrial, por ejemplo, el 2,4,6-triclorofenol se utiliza como preservador de madera, bactericida, germicida y defoliante y para la producción de 2,3,4,6-tetrafenol y pentaclorofenol. Por otra parte el 2,4-diclorofenol es un intermediario en la síntesis orgánica y el 2-clorofenol se utiliza en la síntesis de colorantes. El pentaclorofenol es comercialmente producido como bactericida, herbicida, molusquicida y fungicida, su uso principal es para conservar la madera y sus derivados. El fenol se utiliza en la fabricación de explosivos, fertilizantes, pinturas, removedores de pinturas, caucho, asbesto, conservador de madera, resinas sintéticas, textiles, drogas, fármacos, perfumes, baquelita y otros plásticos, es desinfectante del petróleo, piel, papel, jabón, juguetes y agricultura [1].

Capítulo I

1.2.2.2. Efectos y concentraciones de clorofenoles en el medio ambiente.

La mayoría de las personas están expuestas a niveles bajos de clorofenoles en el agua para beber que ha sido desinfectada con cloro. Se han medido concentraciones de clorofenoles en el agua potable a niveles de partes por billón (ppb) ^[8].

La fuente más probable de exposición de clorofenoles para los niños es el agua desinfectada con cloro, puesto que los niños estarían recibiendo una dosis más grande que los adultos porque consumen más líquidos, en relación a su peso corporal. Los niños también pueden estar expuestos en zonas en donde se han aplicado pesticidas o herbicidas que contienen clorofenoles.

Las personas que laboran en la producción de clorofenoles o los usan como pesticidas son las que presentan mayor probabilidad de exposición a altas concentraciones de estas sustancias químicas. Por ejemplo, las mezclas de tetraclorofenoles son utilizadas en los aserraderos como conservantes de la madera. La fuente más probable de exposición es cuando la piel entra en contacto con la madera tratada con tetraclorofenoles. Otra posible ruta de exposición es el aire contaminado con mono- y diclorofenoles.

Los clorofenoles pueden estar presentes en muchos productos del hogar, como el 2,4-diclorofenol que se utiliza en forma común contra las polillas. El 4-clorofenol se utiliza como desinfectante en casas, granjas, hospitales, y como un antiséptico en el tratamiento de conductos radiculares (endodoncia). Los monoclorofenoles se han utilizado en el pasado como antisépticos, sin embargo han sido reemplazados por otras sustancias químicas.

1.2.2.3. TOXICIDAD DE CLOROFENOLES ^[8].

Cuando se inhalan clorofenoles, casi todos estos componentes entran rápidamente al cuerpo. También pueden entrar al cuerpo rápidamente por ingestión o a través de

Capítulo I

la piel. Se sabe muy poco sobre la cantidad de clorofenoles que puede entrar al cuerpo si uno respira el aire contaminado con estas sustancias químicas. Los monoclorofenoles no permanecen por mucho tiempo en el cuerpo; son transformados en productos menos perjudiciales y la mayoría sale por la orina en un período de 24 horas. Los otros clorofenoles (diclorofenol, triclorofenoles y tetraclorofenoles), también pueden salir por la orina en la forma de otras sustancias químicas menos perjudiciales; sin embargo pueden permanecer en el cuerpo por varios días.

En la tabla 1.3 se puede listar los tipos de lesiones que se han registrado tanto para animales como humanos. Como se puede apreciar, los estudios realizados en animales que consumieron altas concentraciones de clorofenoles en agua, presentan graves problemas, como son las lesiones al hígado.

Tabla 1.3. Problemas relacionados con el contacto de clorofenoles ^[8].

Especie	Tipo de contacto	Problemas que genera.
Humanos	Inhalación y cutánea.	Acné, lesiones en el hígado.
Animales	Consumo.	Lesiones en el hígado y sistema inmunológico.
	Cutánea.	Enrojecimiento, inflamación.
	Óptica.	Daños en la córnea.
Ratas embarazadas	Consumo.	Menor número de crías con bajo peso, retraso en endurecimiento de huesos.

Capítulo I

1.2.2.4. Límites máximos permisibles de clorofenoles.

Las personas que no viven cerca de los sitios de producción o de desechos pueden estar expuestas a los clorofenoles por otras vías. Las normas de salud a nivel mundial recomienda que el agua para beber en la cual el 2-clorofenol no representa un riesgo para la salud es de 39 mg/L (promedio mensual) ^[8].

Las recomendaciones y regulaciones también son actualizadas en forma periódica, a medida que se cuenta con más información.

La EPA recomienda que las concentraciones de 2-clorofenol en el agua para beber no sean mayores que 0.04 partes por millón (ppm) en peso y que las de 2,4-diclorofenol no rebasen las 0.02 ppm; a estos niveles se puede percibir el sabor. Para llegar a los niveles bajos en los cuales los clorofenoles no agregan sabor al agua, la EPA recomienda concentraciones de 0.1 partes por mil millones de partes de agua (ppb, por sus siglas en inglés) para los monoclorofenoles, 0.3 ppb para los 2,4-diclorofenoles y 1 ppb para el 2, 4,5-triclorofenol y el 2, 3,4,6-tetraclorofenol ^[8].

De igual forma la modificación a la norma oficial mexicana NOM-127-SSAL-1994, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. La cual tiene como objetivo asegurar y preservar la calidad del agua para su uso y consumo humano de calidad. En ella se establece los límites máximos permisibles de características químicas, en los cuales se encontraron las cantidades para compuestos fenólicos, los cuales se indican en la tabla 1.4 ^[10].

Capítulo I

Tabla 1.4. Limite máximos permisibles de productos clorados presentes en el agua para su uso y consumo humano según la norma NOM-127-SSAL-1994 ^[10]

Características	Limite permisible
Fenoles o compuestos fenólicos	0.3 mg/L
Haxaclorobenceno	100 µg/L
2,4-D	30 µg/L

De igual manera se encuentra en proyecto la norma mexicana PROY-NMX-AA-109-SCFI-2007 la cual establece las Materias, parámetros y características que determinan el desempeño ambiental de una industria para obtener un certificado ambiental en el marco del programa nacional de auditoría ambiental. En ella se establecen los límites máximos permisibles de sustancias contenidas en un suelo. En la tabla 1.5 se observan estos límites.

Tabla 1.5. Límites máximos permisibles de sustancias cloradas en suelos, para el PROY-NMX-AA-109-SCFI-2007 ^[11].

Sustancia	Cantidad mg/Kg	
	Uso residencial	Uso industrial
Clorobenceno	150	530
2-clorofenol	63	240
Pentaclorofenol	3	9

Capítulo I

1.2.3. Tratamiento de aguas residuales.

Para el tratamiento de aguas residuales industriales existe una variedad de procesos biológicos, físicos y químicos, o la combinación de estos. Pero cada técnica tiene inherentes limitaciones en su aplicabilidad, efectividad y costo.

El tratamiento biológico es muy efectivo para remover muchos contaminantes. A pesar de su éxito y efectividad en costo, el proceso de biodegradación no es adecuado en el tratamiento de compuestos tóxicos. Los residuos (lodos) formados durante el tratamiento biológico deben ser dispuestos en vertederos o ser incinerados, estos métodos de disposición debe ser viables. Evidentemente, el tratamiento biológico de las aguas residuales industriales es únicamente de uso limitado, y el tratamiento adicional por otros métodos frecuentemente se requiere [2].

La industria química genera aguas residuales que contienen compuestos tóxicos en bajas concentraciones así que su recuperación no es factible económicamente y, en muchos casos, el tratamiento biológico no es aplicable por la escasa biodegradabilidad de compuestos tóxicos. Por ejemplo, los compuestos aromáticos como los fenoles son considerados tóxicos para la población de microorganismos en concentraciones cerca de los 70-200 mg/L [12]. Bajo condiciones de tratamiento preliminar en el tratamiento de aguas residuales, los compuestos halógenados no son removidos eficientemente por los tratamientos biológicos existentes, aunque los microorganismos pueden metabolizar estos compuestos lentamente, ya que son resistentes al ataque microbiano [13].

Es necesario desarrollar opciones efectivos de tratamientos, tales como procesos químicos y catalíticos para descargas acuosas. La oxidación química es un método popular pues los reactivos son económicos, pero la técnica oxidativa puede no ser

Capítulo I

atractiva, cuando no podemos conseguir una completa oxidación de todos los contaminantes presentes en el agua residual. La oxidación parcial de contaminantes orgánicos en compuestos intermediarios permiten su tratamiento posterior por métodos biológicos para una completa oxidación, aunque resulten menos económicos.

La catálisis juega un papel especial en el combate de contaminantes en corrientes gaseosas atmosféricas y acuosas ^[14]. Los procesos catalíticos para el tratamiento de aguas residuales ofrecen varias ventajas ya que puede realizarse bajo condiciones de temperatura y presión relativamente bajas (400°C y 30 bar). Otra gran ventaja de los métodos catalíticos es la posibilidad de tratar un solo contaminante, o un grupo similar o una compleja mezcla de contaminantes (como un catalizador de reducción selectiva). Esto es de interés especial cuando debe procesarse una mezcla de contaminantes semejantes.

Los métodos catalíticos existentes no son ampliamente usados para el tratamiento de aguas residuales industriales por diferentes razones; las velocidades de reacción son lentas a temperatura ambiente y, aún a altas temperaturas, están significativamente limitadas por la resistencia de la transferencia de masa. Además, los procesos catalíticos requieren un mejor modelo de ingeniería y reactores industriales óptimos que impliquen las tres fases. El desarrollo de nuevos catalizadores y procesos catalíticos requiere una extensa y ardua investigación aplicada. Las propiedades de los catalizadores, como tiempo de vida media, susceptibilidad a venenos y estabilidad mecánica pueden ser mejoradas sucesivamente usando corridas en una planta piloto, pero resultan caros. La inversión en la investigación de un catalizador apropiado y de un proceso catalítico usualmente se compensa por la elevada eficiencia económica de tales unidades.

Capítulo I

Los procesos de reducción son típicamente más caros y menos populares como la hidrodecloración (HDC), pero en casos especiales, estos son indispensables ^[15]. Esto debido a que los compuestos orgánicos clorados, son transformados en sus compuestos orgánicos y el cloro es removido como ácido clorhídrico.

La oxidación supercrítica acuosa (OSCA) es otro método para la destrucción de contaminantes a temperaturas y presiones cerca del punto crítico, típicamente cerca de los 500 °C y presiones de 276 atm, estas condiciones pueden ser superiores a la OFH; esta eficiencia puede ser contrario al alto costo de la unidad supercrítica ^[16].

El uso de catalizadores sólidos en métodos de destrucción oxidativa para compuestos puros en solución revelan que la incorporación de catalizadores sólidos en las reacciones de OFH y OSCA ambientales pueden mejorar la velocidad de reacción y permitir llevar en estos procesos temperaturas y tiempos de reacción bajas.

Otro proceso es utilizar un catalizador combinado con la luz UV (fotocatálisis) logrando desarrollar altas velocidades de reacción en corrientes de aguas. A esto se le ha llamado Procesos de Oxidación Avanzados (POA) los cuales ya se han estudiado y aplicado ^[17].

En la figura 1.4 se representa cuantitativamente el estado de varias tecnologías capaces de reducir contaminantes peligrosos. Esta indica una mayor investigación de catalizadores dedicados a los procesos de oxidación, ya que es uno de los procesos usados para el tratamiento de aguas residuales en más de 200 plantas a nivel mundial.

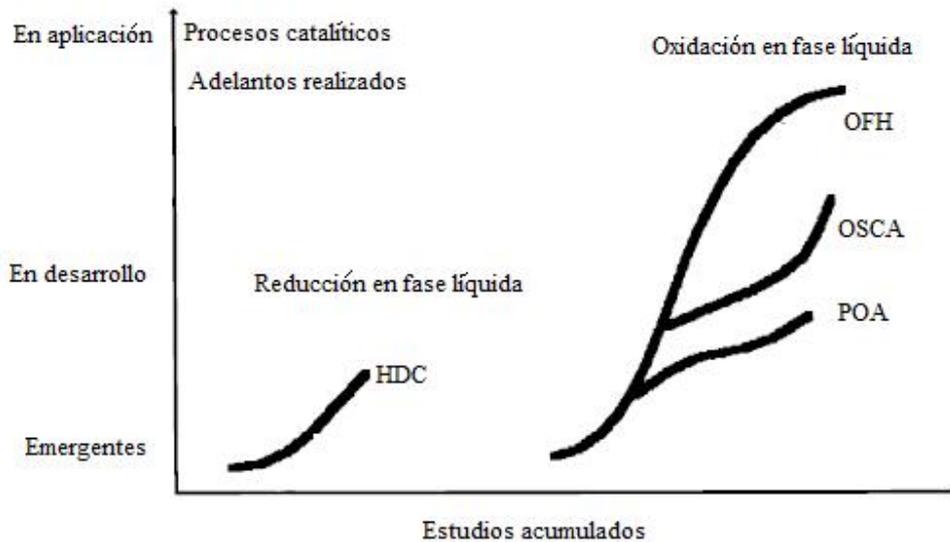


Figura 1.4. Aplicación de los conocimientos en procesos catalíticos para el tratamiento de aguas residuales ^[2].

Una importante consideración en un proceso catalítico es la posible formación de productos parcialmente oxidados, que pueden volverse más tóxicos que los contaminantes originales.

1.2.4. Oxidación en fase húmeda ^[18].

Hace más de 40 años, Zimmermann trabajó en un método alternativo para el tratamiento especial de un líquido negro de una fábrica de papel. Aunque en su usual método de evaporación y combustión (proceso Kraft) utilizaba siempre un contenido de sílica, esto no fue suficiente. Zimmermann encontró la posible combustión de los compuestos orgánicos disueltos o suspendidos en el líquido de la fábrica de papel y describe un método utilizando aire a altas presiones llevando a cabo la combustión de estos compuestos, a temperaturas relativamente bajas. La oxidación en fase húmeda fue iniciando. Zimmermann dedujo que este nuevo método era bastante similar a la incineración de residuos orgánicos, donde los compuestos orgánicos se quemaban completamente a dióxido de carbono, nitrógeno (amonio o N_2 molecular) y cenizas, con una cantidad límite de ácidos

Capítulo I

grasos volátiles (acético) y trazas de monóxido de carbono. La temperatura empleada fue cercana a lo 300°C, la materia orgánica fue removida eficientemente (95%), permitiendo que la fracción mineral del líquido oxidado fuera reciclado. A causa de la presión de vapor del agua (86 bar a 300°C) y del nitrógeno en el aire, la presión total fue de 175 bar y la alta energía requerida (compresión del gas y la recuperación de energía) por la oxidación en fase humedad fueron aspectos importantes de este método a considerar.

Por los años setenta, la oxidación en fase húmeda se realizó con polvo de carbón activado para el proceso de tratamiento de aguas residuales y para la industria química. El proceso ha sido utilizado en aguas residuales desde 1960, logrando diferentes resultados a través de cambios en la temperatura y la presión. Pero el proceso fue rediseñado durante la década de los ochenta recobrando popularidad como un medio desintoxicante de líquidos sujetas a restricciones y relacionados a regulaciones nuevas decretadas mundialmente para la protección del ambiente.

1.2.4.1. Características de la oxidación en fase húmeda.

La oxidación en fase húmeda (OFH) es una tecnología que involucra la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos disueltos o inorgánicos oxidables usando una fuente gaseosa de oxígeno (usualmente aire) a altas temperaturas (200-350 °C) y presiones (70-230 atm), con lo que muchos de los contaminantes pueden ser oxidados.

La idea básica del proceso es mejorar el contacto molecular entre el oxígeno y la materia orgánica. Las condiciones de alta temperatura convierte la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. La fase líquida es mantenida por una presión alta que incrementa la concentración de oxígeno disuelto y también la velocidad de oxidación ^[19]. El proceso puede tratar cualquier compuesto aromático orgánico productos de la actividad industrial en fase acuosa, o se puede acoplar a un

Capítulo I

tratamiento biológico para facilitar su eliminación. Este proceso ha sido usado bajo muchas condiciones que alteran la estructura molecular y mejora la biodegradabilidad de los desechos. Esto se da bajo condiciones que proporcionan casi oxidaciones completas de la materia orgánica y que permiten la generación de energía mecánica ^[20].

En la figura 1.5 se presenta un diagrama de flujo del proceso de oxidación en fase húmeda (OFH). Que consiste principalmente en una bomba de alta presión, el cual ayuda a obtener la alta presión para la reacción de oxidación. Un compresor de aire u oxígeno, el cual introduce el aire necesario en la reacción. Un calentador externo, el cual brinda la temperatura deseada. Un reactor con una válvula, en donde se lleva a cabo la reacción bajo las condiciones de temperatura y presión. Y un separador del efluente, donde se separa el efluente tratado y los gases generados (CO_2 , N_2 y compuestos parcialmente oxidados volátiles) ^[21].

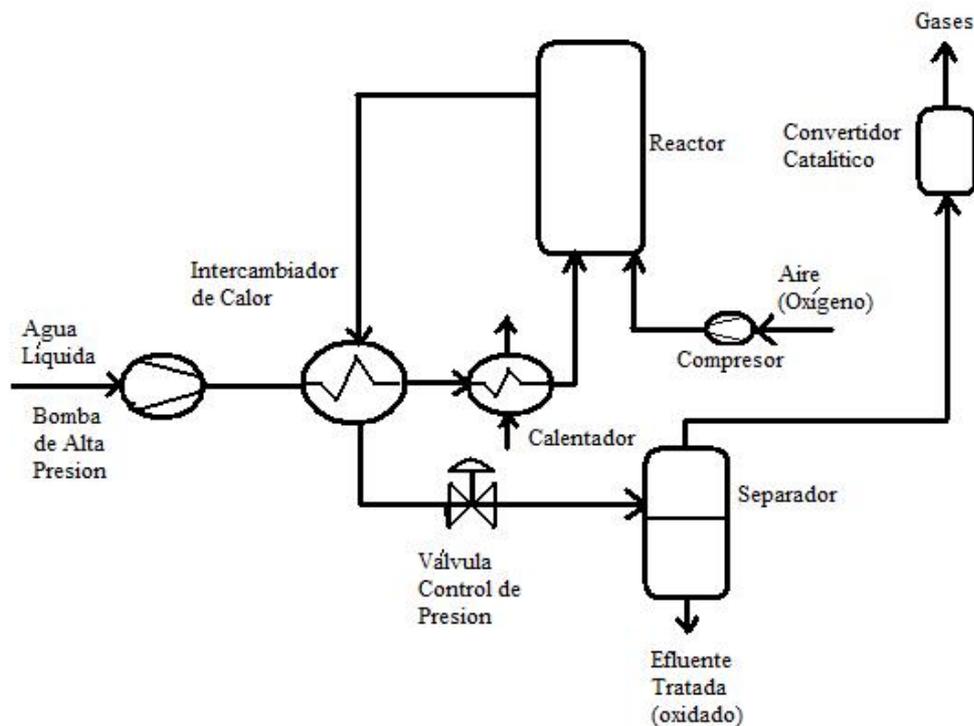


Figura 1.5. Diagrama de flujo de un proceso OFH ^[21].

Capítulo I

1.2.5. Catalizadores en los procesos de oxidación.

En el año de 1835, J.J. Berzelius utilizó el término catálisis para describir reacciones químicas en las cuales el progreso de la reacción es afectado por una sustancia que no es consumida en la reacción y por lo tanto aparentemente no participa en ella. Para 1852 W. Ostwald definió al catalizador como una sustancia que acelera la velocidad de reacción sin formar parte del producto final.

No fue hasta 1923 que Paul Sabatier, quien afina los términos catálisis y catalizador; “La catálisis es el resultado de la formación y transformación de intermediarios superficiales y un catalizador es una sustancia o sistema el cual altera la velocidad de reacción por un intermediario favorecido íntimamente en la secuencia de reacción sin favorecer un producto”.

El uso de catalizadores ha tenido un gran auge en las últimas décadas, por lo que el consumo de catalizadores en Europa para la industria ha provocado una derrama económica de 7 mil millones de euros para mayo del 2002, de los cuales 2. 6 mil millones de euros se han invertido en catalizadores relacionados con la descontaminación y tratamiento de residuos peligrosos.

Se ha venido trabajando para el desarrollo y aplicación de catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos que generados por la actividad industrial.

Un catalizador para la oxidación acuosa debe poseer las siguientes propiedades: 1) Exhibir alta velocidad de oxidación; en muchos casos, la reacción es limitada por la difusión y bajo tales condiciones la presión se debe aumentar para mejorar el contacto entre las fases; 2) no ser selectivo y exhibir una completa oxidación; 3) ser física y químicamente estable en soluciones acidas calientes; 4) mantener una alta selectividad para un prolongado uso a temperaturas elevadas y ser insensible a

Capítulo I

venenos contenidas en las cargas; 5) ser mecánicamente fuerte y resistente al desgaste.

Los procesos de oxidación catalítica son aplicados actualmente por la industria para el tratamiento de aguas residuales, pero el proceso se encuentra limitado por la relativamente baja velocidad de reacción a causa de la ausencia de un catalizador sólido activo capaz de establecer una operación en la oxidación de compuestos refractarios en la fase líquida. Estos procesos pueden no ser adecuados económicamente cuando son usados para alcanzar una oxidación completa de todos los compuestos orgánicos presentes a bióxido de carbono y agua. Como una alternativa, se puede utilizar el tratamiento biológico para tratar los residuos parcialmente oxidados del proceso de oxidación catalítica ^[2].

El origen del oxidante puede ser el oxígeno del aire, una solución de peróxido de hidrogeno ^[22] u ozono. La velocidad de oxidación con aire está limitada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua y la baja velocidad de transferencia de masa en el sistema aire-líquido. La mejora en la solubilidad del oxígeno se logra elevando la presión, lo que proporciona un amplio manejo en la fuerza de la reacción catalítica. Las elevadas presiones requiere mantener el agua en estado líquido por lo que se requieren elevar la temperatura.

Los agentes catalíticos convencionales usados para las reacciones de oxidación pueden ser divididos en tres clases; metales, óxidos de metales y sales o complejos de metales. Una variedad de catalizadores sólidos, incluyendo óxidos metálicos de Cu, Mn, Co, Cr, V, Ti, Bi y Zn, y también se han probado metales nobles (Ru, Pt y Pd) como componentes activos de catalizadores en la oxidación de contaminantes del agua. Todos estos metales se han utilizado tanto en sistemas catalíticos heterogéneos (catalizadores sólidos) y homogéneos (disueltos) pero estos

Capítulo I

catalizadores, en muchos casos, son tóxicos y el problema es sustraer o separarlos de la solución ^[23].

La oxidación catalítica en fase líquida ha sido estudiada para el tratamiento de aguas residuales generado por varias industrias y procesos: por ejemplo en los residuos de hidrodesulfuración de los gases, de la hidrogenación catalítica y gasificación del carbón, de la producción de pesticidas y detergentes, de la manufactura de papel y pulpa, del electro-platinado y operaciones metalúrgicas.

1.2.5.1. Características de los catalizadores.

La correlación de la actividad catalítica con las propiedades fisicoquímicas provee información preliminar para la selección de catalizadores y sugieren un posible desempeño para cada reacción. Los óxidos metálicos para la oxidación son característicos por la movilidad del electrón en su última capa y su estado de oxidación positiva, determinado por la configuración electrónica “d” de los metales ^[24]. Estas características pueden utilizarse para clasificar a los óxidos según su estabilidad. Los óxidos metálicos con alto estado de oxidación y que son estables ($\Delta H^\circ_{298} > 15.5$ KJ/mol) son los metales tales como el Ti, V, Cr, Mn, Zn y Al. Los óxidos con una estabilidad media ($\Delta H^\circ_{298} = 9.6-15.5$ KJ/mol) incluyen el Fe, Co, Ni y Pb. Los óxidos metálicos con estados de oxidación alta y que son inestables ($\Delta H^\circ_{298} < 9.5$ KJ/mol) incluyen algunos metales nobles son Pt, Pd, Ru y Au también como el Ag ^[25]. La utilidad de estos criterios para la clasificación de los catalizadores de óxidos de metal es que suponen que los metales no son más estables que sus óxidos, ya que estos se reducen en condiciones de oxidación a temperaturas moderadas.

Otra consecuencia de esta clasificación es la existencia de algunas fuerzas de interacción metal-oxígeno en un catalizador de óxido. La actividad de este tipo de catalizador, esta inversamente relacionada a la fuerza de la quimisorción de los

Capítulo I

reactantes, previniendo que la adsorción sea suficientemente fuerte para lograr una cobertura alta en la superficie ^[26].

La clasificación de los óxidos acorde a su conductividad eléctrica también refleja sus propiedades catalíticas ^[27]. Los óxidos de metal del tipo “n” son generalmente no activos en catalizadores de oxidación, aunque el V_2O_5 es una excepción, por otra parte los óxidos del tipo “p” son generalmente catalizadores activos, aunque sean deficientes de electrones en su enrejado y conduzcan carga por medio de “agujeros” positivos. Los aislantes tienen muy pocos electrones móviles y generalmente no son catalizadores activos pero se pueden utilizar como soportes ^[28].

Ya se han estudiado algunos componentes de catalizadores en la oxidación de compuestos aromáticos tóxicos contenidos en aguas residuales. En la tabla 1.6, se dan algunos ejemplos de catalizadores utilizados en la oxidación de compuestos orgánicos, en donde se observa que se han utilizado principalmente metales nobles. También se han reportado catalizadores soportados, en los que se han utilizado metales de transición o sus óxidos, que se han soportado en otros óxidos.

1.2.5.2. Soportes de catalizadores.

Los soportes cumplen tres importantes funciones en un sistema catalítico: 1) Incrementar el área superficial del metal u óxido de metal para proveer de una matriz que permita su dispersión como partículas muy pequeñas. 2) Inhibir la sinterización del material catalítico activo y mejorar su morfología y la estabilidad térmica, hidrolítica y química. 3) la estabilidad del soporte rige la vida media de un catalizador. Los soportes tipo óxidos deben aumentar la actividad del metal en el catalizador ^[29].

Capítulo I

Tabla 1.6. Resumen de catalizadores usados en la oxidación de compuestos aromáticos contenidas en aguas residuales ^[2].

Metal	Referencia	Agente catalítico/ soportes óxidos de	Referencia
Ru,Rh,Pt,Ir,	Frish et al.,	V,Mn(II),	Aki et al.,1996;Ding et
Rh/TiO ₂ ,Pt/ TiO ₂ ,	1994	Cr,Co,CuO(II);	al., 1995;Elliot et al.,
Ir/ TiO ₂ ,Ru/	Oguchi and	Al;Zr;	1993; Imamura et al.,
TiO ₂ ,Ni/ TiO ₂ , Ag/	Nitta, 1992	Ni;	1986; Frish et al., 1994;
TiO ₂	Higashi et al.,	V/Al,Mn/Al;	Krajnc and Levec, 1994;
Pt/Al ₂ O ₃ ,Pd/ Al ₂ O ₃ ,	1991,	Cr/Al,	Katzer et al., 1976;
Ru/Al ₂ O ₃ ,Ni/	1992,	Co/Al,	Pintar and Levec, 1992
Al ₂ O ₃ ,Ag/	1994	Cu/Al;	a,b;1994; Kochetkova et
Al ₂ O ₃ ;Rh/CeO ₂ ;Ru/		Cu/Si;	al., 1992 a,b; Ito et al.,
CeO ₂		Cu-Zn;	1989; Jiang et al., 1990;
		Cu-Zn-Co/Al;	Jie et al., 1991; Jin et al.,
		Cu-Co-Ti;	1992; Tukac and Hanika
		Mn/Ce,	1994; Njiribeako et al.,
		Co/Bi,	1978; Farha et al., 1978;
		Cu/Si-Mg-Ca	Seiyama, 1982.

1.2.6. Oxidación catalítica en fase húmeda.

El desarrollo de catalizadores para ser aplicados en la oxidación de contaminantes por el método de oxidación en fase húmeda ha sido importante en las últimas tres décadas; se han probado catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, siendo éstos últimos los que han acaparado la atención de diferentes grupos de investigadores en el mundo.

El desafío en las condiciones de operación de la oxidación en fase húmeda es aportar una extensa investigación de catalizadores, que permitan sustancialmente

Capítulo I

mejorar condiciones como la temperatura, presión y el tiempo de reacción. Estos diversos tipos de catalizadores heterogéneos han sido estudiados por décadas, muchos de ellos están basados en soportes o soportados en bases de óxido de metal. Estas investigaciones han preparado el camino para el desarrollo de varios sistemas de oxidación catalítica en fase húmeda donde se consigue una rápida destrucción con mucha menor temperatura y presión.

La oxidación catalítica en fase húmeda (OCFH) puede realizarse bajo mejores condiciones que en la OFH y en la OSCA. La OCFH involucra el contacto del compuesto orgánico y el oxígeno o aire sobre un catalizador. La OCFH requiere un capital alto debido a la necesidad de un catalizador y equipo para presiones moderadas. Sin embargo la oxidación catalítica en fase húmeda ofrece la ventaja de una completa y rápida oxidación, que generalmente no se dan bajo las operaciones y condiciones de la OFH ^[30].

1.2.6.1. Procesos de oxidación catalítica en fase húmeda en operación.

En Japón se han desarrollado dos tecnologías de oxidación catalítica en fase húmeda durante los años ochenta por Nippon Shokubai (proceso NS-LC) y Osaka Gas. Estos dos procesos dependen de catalizadores heterogéneos basados en metales preciosos depositados en soportes de Titania o Titania-Zirconia. Comparando con los estándares de OFH, estos procesos son capaces de oxidar dos compuestos refractarios: ácido acético y amoníaco, permitiendo la directa descarga de aguas tratadas o para un rehusó como agua industrial ^[31].

El proceso NS-LC involucra un catalizador en forma de panel de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂. Las dos fases fluyen en monolitos verticales dando un amplio rango de velocidades en fase gas-líquido en un parámetro de flujo muy bueno (flujo segmentado líquido-gas).

Capítulo I

Las condiciones de operación del NS-LC son de 220°C, 4 MPa de presión y 2 hrs de reacción. En estas condiciones la oxidación de compuestos como el fenol, formaldehído, ácido acético, glucosa, etc., alcanza o excede el 99% ^[32]. En ausencia del catalizador la remoción eficiente se limita a un 5-50%.

El proceso de Osaka que es la oxidación catalítica en fase húmeda gas está basado en una mezcla de metales preciosos soportados en Titania o Titania-Zirconia (en forma de panal o esferas). Este sistema opera bajo condiciones de 250°C, presión de 9 MPa y con tiempo de reacción de 29 min. Este proceso se ha utilizado: en un efluente de carbón gasificado de una planta piloto de la British Gas's London Research Station, en las aguas residuales de un horno de carbón, en aguas residuales con cianuro concentrado de los procesos de una planta de tratamiento (de un proceso de ablandamiento del acero), en aguas negras y aguas residuales.

1.2.7. El CuO como catalizador.

Por muchos años se han investigado catalizadores que presenten buena actividad en la oxidación de compuestos refractarios. El fenol se ha utilizado como una molécula modelo, ya que es uno de los compuestos mas tóxicos y refractarios, por lo que su oxidación por medios catalíticos ha sido de gran importancia ^[33].

La actividad catalítica de óxidos de metal durante la oxidación del fenol, típicamente presenta el orden;

$\text{CuO} > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{YO}_2 > \text{Cd}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3$

El óxido de cobre ha sido el catalizador más activo para la oxidación de fenoles en temperaturas que van de 160 a 250°C. La mezcla de óxido de cobre con óxidos de Co, Zn y Ti exhiben mejor actividad que el óxido de cobre por sí solo.

En la tabla 1.7 se pueden observar diversos catalizadores de óxido de cobre, ya sea soportado o en mezcla con otros óxidos, para llevar a cabo la oxidación de fenoles.

Capítulo I

En la tabla se observan diversas condiciones de reacción. El catalizador CuO-ZnO-CoO presenta condiciones suaves de reacción con respecto a los demás, y presenta una conversión del 100% del fenol, aunque la concentración a tratar de este es baja. De esta forma se observa que para transformar mayores concentraciones de fenol, se requieren condiciones de reacción más severas.

Tabla 1.7. Catalizadores de CuO utilizados en la oxidación de compuestos aromáticos ^[2].

Catalizador	Condiciones de operación			Conv. (%)	Tiemp. reacc. (min)
	Temp (°C)	Pres. (atm)	Co (g/ml)		
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	114-200	3.4-17	3.6-5.1	99	9
CuO-ZnO/cemento	380-390	230	5.0		0.25
CuO-ZnO-CoO	50-210	3.0-8.0	0.1-0.5	100	1
CuO-CoO-TiO ₂	14-200	0.8-1.8	4.0-5.5	85	30
CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	105-130	1.5-10	2.0	90	60

Pintar y Levec ^[34] reportaron que el catalizador CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ (42/47/10 %) y el catalizador CuO-ZnO-CoO (9.3/6.9/1.4 wt %) soportados en un cemento poroso tratado por vapor, son más efectivos en la oxidación del fenol y son más estables en la oxidación caliente de una solución acuosa de fenol que un catalizador que contiene 10% de CuO soportado en γ -Al₂O₃ usado en trabajos anteriores ^[35]. Kotchetkova y col. ^[2] también observaron que la mezcla de óxidos de CuO-CoO-TiO₂/Al₂O₃ sobre cemento mostró mejor actividad y estabilidad en la oxidación del fenol en una solución acuosa con 200°C, que los soportados CuO/Al₂O₃ ^[36].

Capítulo I

La actividad catalítica de varias mezclas de óxido de cobre con otros óxidos de metal presenta el siguiente orden;



Como el óxido de cobre es activo para la oxidación, este es comúnmente estudiado en el proceso de oxidación catalítica en fase húmeda (OCFH) para aguas residuales. Sin embargo, se han encontrado significantes cantidades de cobre en la fase líquida donde el catalizador heterogéneo soportado de cobre se ha utilizado.

Esto se muestra en la tabla 1.8, en donde se observa diferentes catalizadores de cobre utilizados en la oxidación del fenol, donde se muestra que al llevarse a cabo la reacción, el cobre se lixivia. Las cantidades de cobre lixiviado son considerables, provocando un fuerte desgaste del catalizador, provocando que no sea viable para el tratamiento de este tipo de sustancias.

Capítulo I

Tabla 1.8. Resumen de la OCFH con catalizadores de CuO soportados^[37].

Reactor	Catalizador		Condiciones de operación				C _{Cu} ²⁺ (mg/L)	
	Tipo	C _{CAT} (g/L)	C _{PHOH} (mg/L)	P O ₂ (atm)	T (°C)	t ^c (min)		pH _O
S	CuO/γ-Al ₂ O ₃	6	4600	1-17	120		2	100
S	CuO/γ-Al ₂ O ₃	6.5	4400	10.6	150		2	148
S	CuO/ZNO/γ-Al ₂ O ₃	0.1 del M	750	28	130	60	3.5	40
FBt	CuO/γ-Al ₂ O ₃	14.5	5000	9	140	10.7	5.9	70
FB	CuO/2CuO-Cr ₂ O ₃ /grafito		1000	16	140	9.60	3.5	250
B	Ce _{1-x} Cu _x O _{2-δ}	1	1000	7.3	157	50		229
B	CuO/carbono	8.8	1000	36	180	20		85
S	CuO/carbono	1	1000	7.56	180	20	6-7	80
	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃							100

El mecanismo de reacción de oxidación del fenol (figura 1.6) fue tomado en cuenta en el uso de un catalizador comercial de cobre. En el que se puede apreciar los diferentes intermediarios formados antes de oxidar completamente el fenol a dióxido de carbono y agua. Como se puede apreciar, se forman intermediarios que son un poco más tóxicos que el fenol mismo, como la p-benzoquinona. Por lo que la oxidación completa del fenol debe de llevarse a cabo, de otra forma, una oxidación parcial podría traer mayores problemas.

Capítulo I

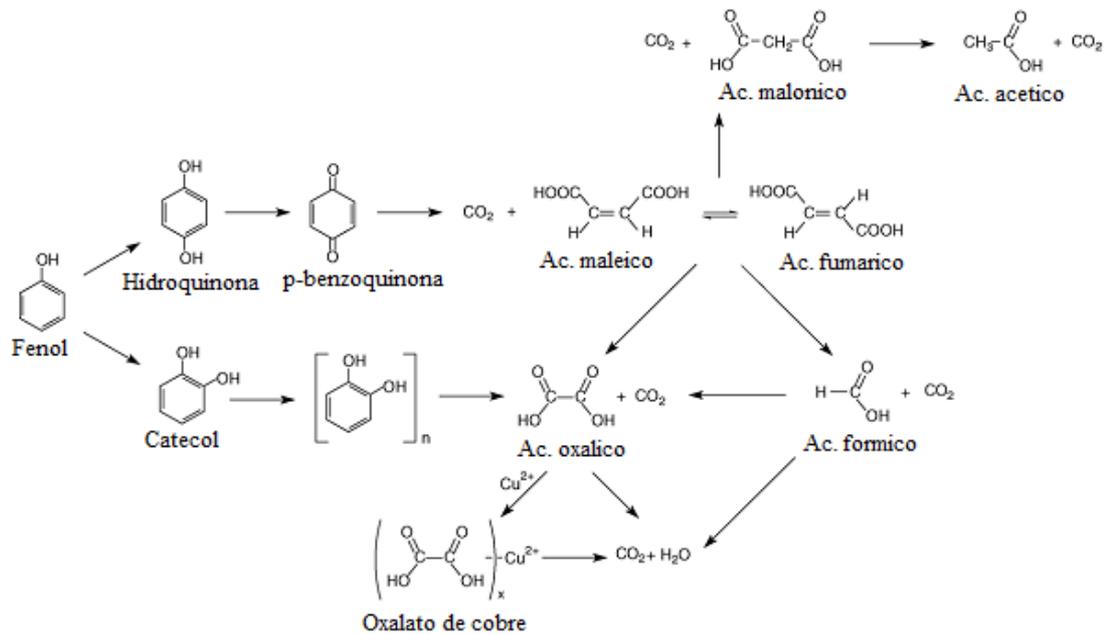


Figura 1.6. Mecanismo de reacción para la oxidación del fenol con catalizadores CuO-soportados propuesto en trabajos previos ^[37].

El fenol no fue directamente mineralizado en las reacciones con catalizadores de óxido de cobre, se obtuvieron intermediarios como el catecol, hidroquinona, p-benzoquinona, ácidos maleico, malónico, oxálico, acético y fórmico. La oxidación de estos intermediarios usando el catalizador heterogéneo de cobre presentó una significativa reacción teniendo lugar en la fase líquida. Esto fue debido a la baja conversión de los compuestos al principio de la reacción, los intermediarios formados en solución son transformados más tarde, así, se concluye que la oxidación homogénea observada fue causada por el cobre en solución que se forma durante la lixiviación del catalizador el cual se identificó en cantidades de 20 a 100 ppm en la reacción de oxidación de los compuestos intermediarios ^[38].

Por lo tanto, se puede deducir que el cobre lixiviado es provocado por la baja estabilidad del catalizador, esto influye en los mecanismos de reacción y, por lo tanto, influye en la velocidad de oxidación del fenol y de los intermediarios. Esto se

Capítulo I

lleva a cabo durante el periodo de inducción; este tiempo de inducción es requerido para alcanzar una concentración alta de cobre en la fase líquida. El prolongado tiempo de reacción en el líquido causado por el cobre lixiviado puede también influir la evolución de la toxicidad del efluente proveniente del reactor. La toxicidad es causada, no solo por el cobre en la solución, el efecto tóxico sinérgico fue encontrado entre el cobre en solución y los intermediarios cíclicos de la oxidación [37].

A pesar de la importancia del problema de lixiviación en el proceso de oxidación catalítica en fase húmeda por el uso de catalizadores heterogéneos, se carece de información acerca de las variables que afectan a este fenómeno. En este caso el efecto del pH, la temperatura y composición de la reacción media del cobre lixiviado debería ser estudiado cuando un catalizador de CuO soportado es usado en el funcionamiento de la oxidación catalítica en fase húmeda de compuestos fenólicos [39].

1.2.8. El Al_2O_3 como soporte.

La alúmina es un soporte anfótero con abundante cantidad de grupos OH superficiales. Existen varias modificaciones cristalinas del Al_2O_3 entre los 200 y 1200°C. Las formas más comunes son la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una de las sustancias más duras y tiene una forma cristalina. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un óxido metaestable y no se encuentra de forma natural, se caracteriza por formar partículas de tamaño pequeño, porosas y de gran superficie. Debido a esta propiedad es utilizado como absorbente, catalizador o soporte para el tratamiento de contaminantes.

Los óxidos utilizados como soportes deben mejorar la actividad del catalizador metálico. Por ejemplo la conversión del carbón orgánico total en la oxidación catalítica del PEG-200, a 200°C a un pH de 5.4 durante una hora en presencia de 5%

Capítulo I

de catalizador de Ru en peso sobre diversos soportes, presentaron el siguiente orden de actividad catalítica ^[2];

$CeO > \gamma-Al_2O_3 > zeolita NaY > ZrO_2 > TiO_2$

En la oxidación del p-clorofenol se han utilizado catalizadores de metales nobles soportados en $\gamma-Al_2O_3$. La actividad y selectividad de estos presentaron el siguiente orden; para una mayor conversión; $Pt > Pd > Ru$, y para formación de intermediarios; $Pt < Pd < Ru$ ^[40]. Además se ha reportado que el catalizador 1% Pt 1% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ fue más estable para la oxidación del p-clorofenol. Aunque el catalizador 10% Mn/ $\gamma-Al_2O_3$ presento remarcada actividad para la oxidación del p-clorofenol, el Mn fue fácilmente disuelto en solución ácida caliente. La $\gamma-Al_2O_3$ facilita la absorción de estos compuestos ya que 1.0 gr de $\gamma-Al_2O_3$ a temperatura ambiente absorbe 7.7 % de la carga de p-clorofenol del reactor (1500 ppm, 150 ml) respectivamente. A temperaturas mayores de 150°C la cantidad de p-clorofenol absorbido es despreciable.

La $\gamma-Al_2O_3$ nos representa una buena alternativa, pues proporciona una buena área superficial específica, ya que la estabilidad del catalizador consiste en una buena dispersión del componente activo en el soporte. La cobertura superficial y las propiedades químicas del soporte son parámetros muy importantes en la estructura de la monocapa.

En la tabla 1.9 se observa el area BET (por las siglas de los creadores de esta técnica de medición del area superficial: Brunauer-Emmett-Teller) medido a diversos catalizadores soportados en Al_2O_3 . Se observa que todos presentan altas áreas superficiales. El Al_2O_3 proporciona porosidad, debido a que presentan volumen de poros, esto es necesario para una buena actividad del catalizador.

Capítulo I

Tabla 1.9. Área específica BET de catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 .

Catalizador	Area específica BET (m^2/g)	Vol. De poro (ml/g)
γ - Al_2O_3	425	
1% Pt/ γ - Al_2O_3	108	0.82
1%Pd/ γ - Al_2O_3	100	0.58
1%Ru/ γ - Al_2O_3	110	0.50
5%Ru/ γ - Al_2O_3	138	
1%Pt/1% Pd/ γ - Al_2O_3	100	0.66
1%Pt/1% Pd/4% Ce/ γ - Al_2O_3	110	.58
Al_2O_3		
1%Mn/ γ - Al_2O_3	78	0.73
Mo/8%MgO-92% γ - Al_2O_3	98	
1%CuO/80%CeO-20% γ - Al_2O_3	79	
Al_2O_3		

1.2.9- El TiO_2 como soporte.

El óxido de titanio es un material de gran interés por su blancura y opacidad, tiene aplicaciones como pigmento en pinturas; en plásticos, en papel y en alimentos.

El óxido de titanio presenta tres diferentes estructuras cristalinas las cuales son la Anatasa, el Rutilio y la Brookita. Si se parte de un xerogel de Titanio, aplicando un pre-tratamiento de calor, este se transforma en óxido de titanio amorfo entre 45 y

Capítulo I

82°C. La fase anatasa se forma alrededor de 383-396°C. y finalmente la fase Rutilio se forma a partir de los 576°C ^[41].

El TiO₂ se usa como catalizador o soporte en la fase anatasa. En esta fase el TiO₂ tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos y reducción catalítica selectiva de óxido nítrico.

Per-Olof y Anderson ^[42] han estudiado los catalizadores de CuO soportados en óxidos de titanio y cerio reportando que el óxido de cobre disperso en óxido de titanio es activo para la oxidación completa del CO y compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo, sufre el problema de una rápida sinterización* del óxido de titanio en presencia del cobre.

Además, se ha observado la desactivación del catalizador (12% CuO/TiO₂) durante su uso en el incinerador de una planta de formaldehído. Esto debido a la sinterización del soporte con la fase activa. Por lo que estabilizaron al catalizador agregando CeO, propiciando buena superficie para el CuO, pero la interacción entre el Ce y el Cu produjo la reducción de la actividad del óxido de cobre.

A pesar de sus buenas propiedades de soporte, el TiO₂ tiene una baja área superficial (Tabla 1.10), en comparación con el óxido de aluminio, y una baja resistencia mecánica, por lo que su uso a escala industrial es limitada si no se mejoran las características texturales, sin tener que modificar sus propiedades catalíticas ^[43].

*La sinterización es la formación de partículas largas de pequeños cristales o partículas sin la formación de una fase líquida y consecuentemente resulta en la pérdida de área superficial y volumen de poro.

Capítulo I

Tabla 1.10. Propiedades texturales de catalizadores de óxido de titanio ^[42].

Muestra	Area Superficial BET (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
TiO ₂	42	280	0.31
12%CuO/TiO ₂	26	350	0.27
12%CuO/3%CeO _x - 97%TiO ₂	33	290	0.29
12%CeO _x -TiO ₂	39	280	0.28
12%CuO/12%CeO _x - 98%TiO ₂	37	280	0.26

1.2.10- Óxidos mixtos.

Los óxidos mixtos corresponden a un grupo de materiales con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas e interfaciales a las de los óxidos simples que lo conforman. Por ejemplo, estos óxidos mixtos tienen diferentes propiedades ácidas o básicas a las que poseen los óxidos puros, y actualmente se usan como soportes de catalizadores para sustituir sustancias líquidas ácidas y básicas.

Una ventaja de los óxidos mixtos es que al modificar la concentración de las partes que los conforman se pueden controlar sus propiedades ácidas o básicas.

- En el sistema MgO-SiO₂, la basicidad depende de la concentración de MgO.
- En el sistema TiO₂-SiO₂, la sustitución de iones de titanio por iones de silicio deriva en el aumento de la acidez.

Capítulo I

- En los soportes de óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, el comportamiento ácido es debido a la concentración máxima de 13% de aluminio en el sistema.
- En los sólidos de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, el zirconio se dispersa en la superficie de silica y le confiere características básicas al sistema.

Por lo tanto, la segregación del óxido y la sustitución del catión son los principales factores que determinan las propiedades ácidas o básicas de los sistemas. Cuando predomina la segregación, los óxidos conservan sus propiedades catalíticas originales sin modificar, en cambio, cuando sobresale la sustitución del catión, esta determinará las propiedades catalíticas^[44].

1.2.11- Técnicas de preparación de óxidos mixtos.

Existen diferentes clasificaciones para los procedimientos de síntesis utilizados en la obtención de óxidos mixtos. Desde el punto de vista de la naturaleza física de los reactivos, se pueden distinguir tres métodos:

- Reacciones sólido-sólido: método cerámico, método hidrotermal, método de descomposición de precursores mixtos, oxidación de aleaciones.
- Reacciones líquido-sólido: métodos químicos como el sol-gel, coprecipitación y acomplejamiento; métodos físicos como aerosoles, evaporación, impregnación y liofilización.
- Reacciones sólido-gas: descomposición de haluros volátiles y de alcoholes volátiles.

Por otra parte considerando la relación entre método de síntesis y el área superficial de los óxidos en forma de polvos, se pueden distinguir seis técnicas.

Capítulo I

- Método en fase sólida. Particularmente útil si los cationes presentan movilidad elevada en la red aniónica ya que genera óxidos homogéneos de elevada área a temperaturas moderadas.
- Descomposición térmica de hidróxidos co-precipitados. Implican elevadas temperaturas y por lo tanto áreas pequeñas.
- Hidrólisis de compuestos organometálicos. El calentamiento a baja temperatura permite obtener polvos de tamaño de partículas de 5-10 nm.
- Descomposición térmica de óxidos incipientes por liofilización en vacío. Esta técnica permite obtener óxidos de 90 m²/g de área superficial.
- Método de “tostado de rocío”. Es una alternativa del método anterior que permite obtener partículas esféricas mediante la utilización de aire caliente a 400°C para descomponer las microgotas de los precursores.
- Pirólisis de compuestos organometálicos. Permite obtener óxidos de 100 m²/g de área.

1.2.12- Técnica sol-gel.

La técnica sol-gel es un procedimiento a bajas temperaturas que permite controlar la porosidad del material: obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial.

Los compuestos moleculares que se forman por la co-polimerización de precursores inorgánicos usados en la síntesis sol-gel, forman estructuras sólidas estables a temperaturas bajas de reacción con áreas superficiales inusualmente altas, con tamaños de partículas del orden de nanómetros (nm) y tienen propiedades físicas y químicas adicionales que los hacen útiles como soportes para catalizadores.

Capítulo I

En el proceso los precursores organometálicos y metálicos se mezclan hasta formar una solución homogénea. El precursor organometálico es hidrolizado por medio de la adición de agua, controlando al mismo tiempo el pH y la temperatura de reacción. La síntesis de xerogeles y aerogeles ocurre en dos etapas: la pre-gelación y la post-gelación.

Durante la pre-gelación los alcóxidos y precursores metálicos se hidrolizan y condensan para formar un gel.

La hidrólisis ocurre cuando se agrega agua al alcóxido, el cual se encuentra disuelto en algún alcohol u otro disolvente, generando así intermediarios oligoméricos del ácido correspondiente al alcóxido usado y otros oligómeros que se transforman en el gel, el cual conserva gran cantidad de agua en la estructura y una microestructura heterogénea cristalina que se encuentra encapsulada dentro del sólido amorfo inicial.

En la condensación y polimerización, los alcóxidos (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH) formados durante la hidrólisis para producir metaloxanos (M-O-M). Durante este paso se determinan la estructura primaria y las propiedades del gel. Estas reacciones ocurren de manera simultánea y no compiten entre sí.

Mientras la hidrólisis y la polimerización ocurren, se forman partículas coloidales o micelas de 10 nm de diámetro. Conforme avanzan las reacciones las partículas continúan aumentando de tamaño hasta que se forma el gel del óxido. Posteriormente el disolvente se elimina, ya sea por calentamiento en presencia de aire, lo cual conduce a la formación de un xerogel: o en una autoclave bajo condiciones supercríticas, produciendo así un aerogel.

1.3. Conclusiones.

La utilización de un catalizador efectivo en la oxidación catalítica en fase húmeda mejora su viabilidad. Hasta el momento se han utilizado catalizadores de óxido de cobre soportados en alúmina ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) en la oxidación de fenoles presentando buena actividad. Sin embargo, el cobre se lixivia, produciendo un agua tratada toxica.

Por otro lado se ha empleado el catalizador de CuO/TiO_2 para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles con buena actividad, sin embargo, esta actividad se ve disminuida por la sinterización del cobre con el titanio, debido a las condiciones de temperatura de trabajo. En este sentido, la modificación del catalizador se presenta como una opción económica y tecnológica para tratar de solucionar el problema de la oxidación de compuestos tóxicos.

De esta forma, aprovecharemos las propiedades catalíticas del óxido de cobre en la oxidación de compuestos fenólicos. Por otro lado trataremos de sintetizar un soporte por medio de la técnica sol-gel, ya que presenta ventajas para la obtención de soportes óxidos.

Por lo tanto proponemos la mezcla de los óxidos de titanio (por su fuerte interacción con el óxido de cobre) y de aluminio (por su alta área superficial), para poder estabilizar al cobre y así poder lograr una eficiente oxidación del 2-clorofenol. Los óxidos de titanio y aluminio se utilizarán en su forma anatasa y rutilo, esperando tener un soporte que proporcione actividad y evite la lixiviación del catalizador de cobre.

Capítulo I

1.4. OBJETIVOS.

1.4.1. GENERAL.

- Llevar a cabo la oxidación del 2-clorofenol en fase húmeda con catalizadores CuO/TiO₂-Al₂O₃ como una propuesta viable para disminuir contaminantes clorofenólicos contenidas en aguas residuales industriales.

1.5.2- ESPECIFICOS.

- Sintetizar los soportes TiO₂-Al₂O₃ con 5, 10, 50 y 95% en peso de TiO₂ por el método sol gel.
- Caracterizar de los soportes de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃, por medio de area BET, potencial-ζ, difracción de rayos X en polvo y UV-vis.
- Sintetizar de los diversos catalizadores CuO/TiO₂-Al₂O₃ por el método de llenado de poro.
- Caracterizar de catalizadores por UV-vis.
- Evaluar de los catalizadores CuO /TiO₂-Al₂O₃ en la oxidación del 2-clorofenol en un reactor piloto.

Capítulo I

1.5. BIBLIOGRAFIA.

¹ Hernández Muñoz A. “Depuración de aguas residuales”. Colegio de ingenieros de caminos, canales y puentes. 3ra edición. Madrid España 1996

² Y. I. Matatov-Meytal, Moshe S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(1998) 309-326

³ Jiménez Cisneros. “La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada”. Ed. Limusa, México, 2002.

⁴ Colín Baird. “Química ambiental”. Ed. Reverte S.A. Madrid España, 2001

⁵ www.agua.org/ consultado 12-04-08

⁶ Turk Turk W. “Ecología, contaminación, medio ambiente”. Ed. Interamericana. 1973.

⁷ Programa mundial de evaluación de los recursos hídricos.
http://www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/agua_industria.shtml 10-01-08

⁸ Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1999. Reseña Toxicológica de los Clorofenoles (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts107.html 10-01-08

⁹ Carey, A. “Química Orgánica”. 3a ed. McGraw-Hill. 870-880.

¹⁰ Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSAL-1994, Diario Oficial de la Federación. Publicado el 22 de noviembre del 2000.

¹¹ Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, pagina web.
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Proyectos%20de%20Normas%20Mexicanas/roy-nmx-aa-109-scfi-2007.pdf> 10-01-08

¹² Metcalf & Eddy. “Wastewater Engineering; Tratment and Disposal Reuse”, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1991.

¹³ Adriaens, P. Vogel, T. “Biological Treatment of Chlorinated Organics. In Microbial Transformation And Degradation of Toxic Organic Chemicals”. Eds Wiley; New York, 1995.

¹⁴ Armor, J. *Enviromental Catalisys. Appl. Catal.*, B 1992, 1, 221

¹⁵ Kalnes, T.; James, R. *Environ. Prog.* 1988, 7, 185.

¹⁶ Gloyna, E.; Li, L. *Eviron. Prog.* 1995, 14, 182.

¹⁷ Matthews, R. *Pure Appl. Chem.* 1992, 64(9), 1285.

Capítulo I

- ¹⁸ Zimmermann Fj. Waste disposal. US Patent No. 2 666 249, US Patent Office 1954;6(10);630-1.
- ¹⁹ Himmelblau D. *Eng. Chem.* 1960, 10-15.
- ²⁰ Chou CL; Verhoff FH. *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.* 1981; 20; 12-19.
- ²¹ Beyrich, J.; Gautschi, W.; Regenass y Wiedmann. *Comp. Chem. Eng.*, 3 (1979) 161.
- ²² Borup, M.; Ashcroft, C. *Proc. Ind. Waste Conf.* 1992, 47, 301.
- ²³ Imamura, S.; Nishimura, H.; Ishida, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 718.
- ²⁴ Krylow. O. "Catalysis By Nanometals". Academic Press: New York. 1960.
- ²⁵ Golodets, G. "Heterogenous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen". Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1983.
- ²⁶ Bond, G. "Heterogeneous Catalysis; Principles And Applications". Oxford University Press: Oxford, U.K., 1974
- ²⁷ Bielanski, A.; Haer, J. "Oxygen in Catalysis". Marcel Dekker, Inc.: New York, 1991.
- ²⁸ Satterfield, C. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd ed. McGraw-Hill Inc.: New York, 1991.
- ²⁹ Frish, M.; Li, L.; Gloyna, E. "Catalytic Evaluation: Supercritical Water Oxidation Process". Proceeding of the 49th Annual Purdue University Industrial Wastewasters Conference, Purdue, IN, 1994.
- ³⁰ Maugans, C.; Akgerman, A. *Wat. Res.* Vol. 31. 12, 3116-3124.
- ³¹ Luck, F. A. *Catalysis Today* 27 (1996) 195-202.
- ³² T. Ishi; K. Mitsui; K. Sano; A. Inoue, *Eur. Pat.* 431 932 (1991).
- ³³ Katzer, J.; Ficke, H.; Sadana, A. "An Evaluation of Aquous Phase Catalytic Oxidation". *J.-Water Pollut. Control Fed.* 1976, 48, 920.
- ³⁴ Pintar, A.; Levec, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 3070.
- ³⁵ Sadana. A.; Katzer, *J. Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1974, 13, 140
- ³⁶ Kochetkova, R. "Tecnological Parameters of Liquid-phase Oxidation of Wastewater Phenols". *Kols Khim.* 1992b, 9, 44; *Chem. Abstr.* 1993, 119, 55256.

Capítulo I

³⁷ Santos, A.; Yustos, A.; Quintanilla, S.; Rodríguez, F.; Garcia, O. ; Rodríguez, J. *Environ. Sci. Technol.* 28 (2004) 133.

³⁸ Santos, A.; Yustos, A.; Quintanilla, S.; Rodríguez, F.; Garcia, O. *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002)97.

³⁹ Santos, A.; Yustos, A.; Quintanilla, S.; Rodríguez, F.; Garcia, O.; Ruiz, G. *Appl. Cat. B: Environmental* 61 (2005) 323-333

⁴⁰ Quin, J.; Zhang, Q.; Chuang, K. *Appl. Cat. B: Environ.* 29 (2001) 115-123.

⁴¹ Chang, H.;Jane, P. *J. Raman Spectrosc.* 29, 97-102 (1998)

⁴² Per-Olof, L.; Anderson, A. *J. of Catalysis* 179,72-89 (1998)

⁴³ Lozano, G. “Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diesel”, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006.

⁴⁴ Cruz, A. “Efecto del soporte en la hidrodeshulfuración de diesel: síntesis de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos MgO-TiO₂”, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2007.

CAPITULO II
METODOLOGIA

Capítulo II

2.1. Metodología.

Por muchos años el desarrollo y preparación de catalizadores fue considerado más una alquimia que ciencia, con la ayuda de experimentos de prueba y error ^[1]. Sin embargo, este tipo de trabajos eran caros, y no garantizaban buenos resultados finales y desalienta la relación entre catálisis y otras ciencias relacionadas, tal como la analítica o la química del estado sólido, espectroscopia, etc. Así que no es sorprendente que la catálisis siguiera una ruta solitaria hasta los 70s cuando la idea de bases científicas para la preparación de catalizadores comenzó, con significativa integración y coincidencias con las diferentes ciencias.

Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma de preparación, es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador serán determinadas por el método que se haya empleado para su elaboración ^[2].

El método sol-gel ha contribuido al avance en la preparación de catalizadores soportados en óxidos metálicos, mediante el mejoramiento de las características morfológicas como el volumen y tamaño de poro, combinado con la habilidad de formar materiales con elevada área superficial a bajas temperaturas ^[3].

Las variables a considerar para la síntesis de soportes metálicos por el método sol-gel incluyen: pH, estequiometría de los reactivos, temperatura de gelación, concentración del metal y del solvente, así como las condiciones de pre-tratamiento ^[4].

2.2. Preparación de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 5, 10, 50 y 90% peso en mol de TiO_2 , se prepararon por el método sol-gel.

Capítulo II

2.2.1. Método sol-gel.

El método sol-gel consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de algunas sales metálicas en medios alcohólicas o acuosas. Posteriormente, existe una hidrólisis controlada para generar un gel, sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel o bien a las condiciones críticas del solvente, generalmente bajo vacío, para formar un aerogel. El paso más importante en el método sol-gel es la hidrólisis, la cual puede ser representada por una serie de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, las cuales son catalizadas por ácidos o bases.

1. Hidrólisis de alcóxidos metálicos.



M= metal

R= alquilo

2. Condensación con la formación de puentes hidroxilo.



3. Condensación con la formación de enlaces oxígeno.



En este proceso (so-gel) se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interactúan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de Van der Waals. El disolvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel.

Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 5, 10, 50 y 90% peso mol de TiO_2 se prepararon por el método sol-gel (Fig. 2.1), a partir de los isopropóxidos de titanio $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ y de aluminio $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$. Los cálculos para obtener las

Capítulo II

cantidades de isopropóxido se obtuvieron por estequiometria. Las cantidades requeridas de reactivos se reportan en la tabla 2.1, los cuales se disolvieron en 2-propanol, en una reacción aproximada de 1 g de los Isopropóxidos por 5 ml de alcohol.

Tabla 2.1. Cantidades requeridas de los precursores de Isopropóxido para los diferentes sólidos.

Soporte	g Ti(OC₃H₇)₄	g Al(OC₃H₇)₃
Ti5Al95	1.41	38.48
Ti10Al90	2.84	36.86
Ti50Al50	15.59	22.47
Ti90Al10	31.08	4.97

A fin de evitar la humedad del medio ambiente (el Isopropóxido de titanio precipita fácilmente en presencia de humedad), la solución se preparó en atmósfera de N₂. La emulsión se colocó en agitación y con calentamiento suave (punto de ebullición del alcohol) para ocasionar un reflujo durante 36 hrs aproximadamente. Durante este tiempo se agregó más alcohol aproximadamente 50 ml. Cuando la dispersión se observó homogénea, se realizó la hidrólisis con 100 ml de una solución 0.01 M de NH₄OH, la solución se agregó lentamente hasta la obtención del gel. El gel se colocó en un recipiente y se secó a 120°C durante 12 hrs. Después se calcinó a 550°C (5°C/min) durante 6 hrs.

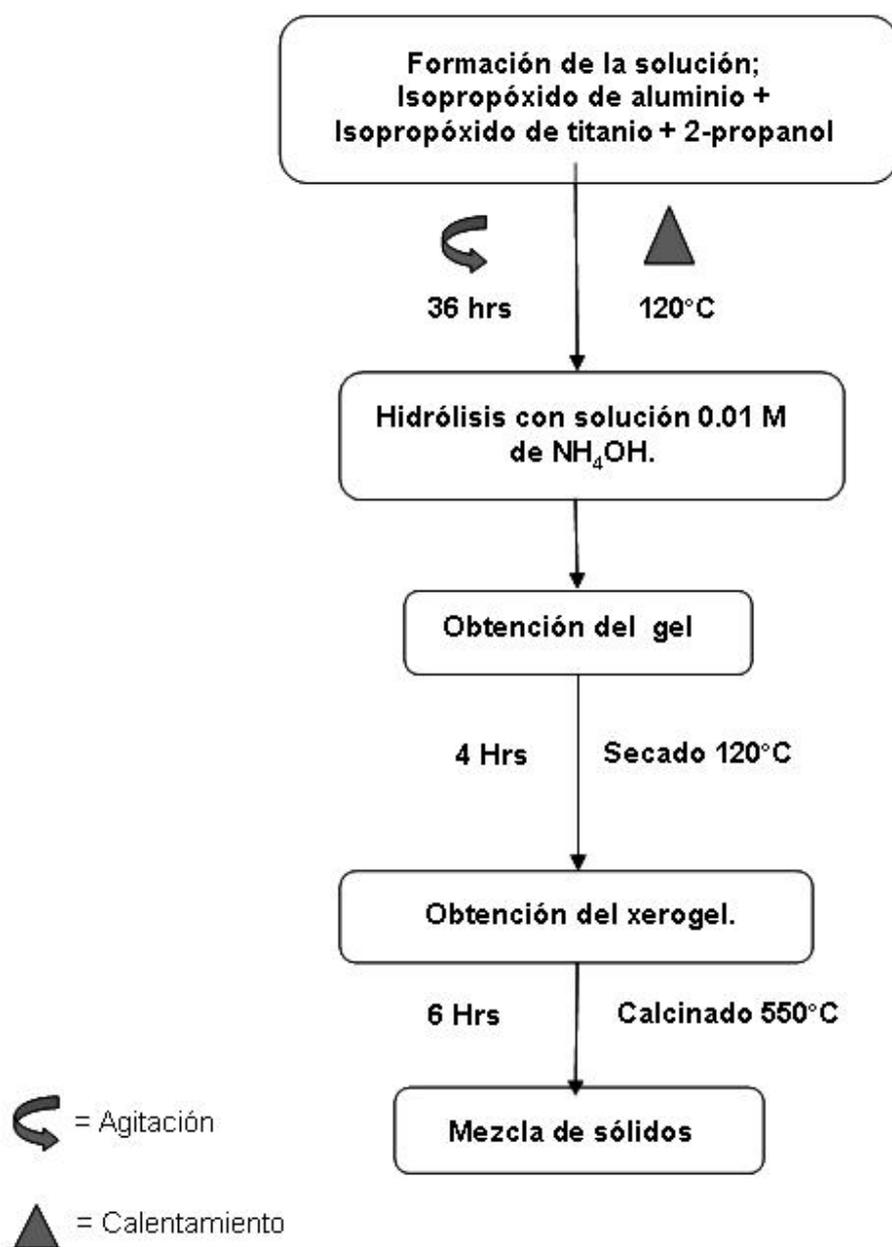


Figura 2.1. Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método sol-gel.

Capítulo II

2.3. Preparación de catalizadores CuO/TiO₂-Al₂O₃.

La impregnación es el procedimiento por el cual la solución con la fase activa entra en contacto con el soporte sólido, seguido de un secado, para remover el solvente.

Con la finalidad de tener catalizadores con 12% peso de CuO respecto al CuO/TiO₂-Al₂O₃, los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂]. Las cantidades de Cu(NO₃)₂ se muestran en la tabla 2.2 (los cálculos para las cantidades de [Cu(NO₃)₂] se realizó por estequiometría), los cuales se disolvieron en 2 ml de agua desionizada, después se mezcló homogéneamente con el soporte. Los sólidos impregnados se dejaron reposar 24 hrs a temperatura ambiente y después se secaron a 120°C por 12 hrs. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 400°C (5°C/min) durante 4 hrs.

Tabla 2.2. Cantidades requeridas de la sal Cu(NO₃)₂ y soporte para la preparación de 2grs de catalizador 12% peso de CuO.

Catalizador	Cantidad Soporte (g)	Cantidad Cu(NO ₃) ₂ (g)
CuO/Ti5Al95	1.8058	0.5678
CuO/Ti10Al90	1.8038	0.5734
CuO/Ti50Al50	1.7868	0.6232
CuO/Ti90Al10	1.7666	0.6824

2.4. Caracterización fisicoquímica.

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil para estudiar la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales. Por lo tanto, en este apartado se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este trabajo.

Capítulo II

2.4.1. Difracción de rayos X de polvos.

La difracción de rayos X permiten determinar los ángulos y la intensidad del enlace atómico en una estructura. Los sólidos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X, con la ayuda de un difractómetro Philips equipado con un cátodo de cobre $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en el dominio del ángulo $2\theta = 15^\circ$ a 80° con una velocidad de 2° min^{-1} .

La capacidad de los rayos X depende del número de electrones en un átomo. Los átomos de un cristal están alineados en planos, cada plano difractan los rayos X. La ley de Bragg supone que los rayos X chocan sobre el cristal en un ángulo θ . Los rayos incidentes en una longitud de onda λ se reflejan de manera especular (como si se tratara de un espejo) y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de refracción ^[5]. Para encontrar estos ángulos, es necesaria la siguiente ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde:

d = distancia que hay entre planos.

λ = longitud de onda.

θ = ángulo de incidencia o ángulo oblicuo.

n = número de reflexiones.

2.4.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultra Violeta-Visible (EDR UV-Vis).

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permite obtener información de la simetría local de los iones de cobre (Cu^{2+}). Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 nm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se utilizó el estándar Spectralon-SRS-99-010 (Reflectancia del 99%); los datos de reflectancia son presentados aplicando la función de Kubelka-Munk, ecuación 2.5. Los datos de

Capítulo II

Kubelka-Munk asumen que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción (k) y de dispersión (s) [6]. En el caso de muestras opacas y de espesor infinito se tiene que:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})}{2R_{\infty}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde:

R_{∞} = Reflectancia relativa en el infinito de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Las muestras, previamente pulverizadas, homogenizadas y tamizadas, fueron colocadas en una celda de cuarzo, los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 1100 a 200 nm, con un intervalo de 1 nm y valores de "suavizado" = 0, "slit" = 2 nm y una velocidad de 960 nm/min.

2.4.3. Fisorción de nitrógeno.

La adsorción de N_2 a 77 K representa la técnica más usada para determinar la superficie del área del catalizador, y para caracterizar su textura porosa. Se basa en la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa.

La caracterización de nuestros sólidos se realizó con un equipo Micrometrics ASAP 2020, A temperatura del nitrógeno líquido (-197.57°C). Previamente, las muestras se pulverizaron y tamizaron, se pesaron aproximadamente 0.5 grs y se desgasificaron a 30 mmHg y 300°C por 4 hrs.

Capítulo II

2.4.4. POTENCIAL- ζ .

La medición del potencial- ζ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer 3000. Una masa de 0.005 grs/L de sólido fue colocada en soluciones de KNO_3 con una concentración 10^{-2} M a diferentes pH. Para controlar el pH se emplearon soluciones de HNO_3 y de NH_4OH en una relación 1:1 con respecto a las soluciones.

2.5. Evaluación de la actividad catalítica.

2.5.1. Simulación de las condiciones del reactor.

Las condiciones para llevar a cabo la Oxidación Catalítica en Fase Húmeda requieren de una temperatura y presión que permita tener la corriente a tratar en estado acuosa. Por lo que, las condiciones óptimas de temperatura y presión del reactor se simuló con la ayuda de ASPEN PLUS versión 10.2 Simulation Engine. Esto se hizo con el fin de obtener las condiciones óptimas para la oxidación en fase húmeda, ya que en este tipo de reacciones, la presencia de la superficie catalítica en las proximidades de las moléculas de un gas reactivo hace que se efectúe la reacción. Para el cálculo de fugacidades, presión de vapor, actividades de los reactivos involucrados se usó como base el método ELECTRONRTL. El cual considera las interacciones de soluciones acuosas.

2.5.2. Actividad catalítica.

Los catalizadores calcinados a 400°C se activaron por oxidación con una corriente de aire extra seco ($\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm, 19.5-23.5% oxígeno, 80.5-76.5% N_2) $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ a una temperatura de 120°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) durante 1 hr. Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de oxidación catalítica en fase húmeda del 2-clorofenol en una micro-planta piloto a temperaturas de 120, 140, 160 y 180°C y una presión de 20 bar, con un reactor de lecho fijo alimentado por $1.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ una solución de 1500 ppm (0.01 M) de 2-clorofenol en agua. La actividad se evaluó durante 8 hrs, tomando muestras cada hora.

Capítulo II

Las muestras acuosas tomadas cada hora se sometieron a una extracción con una solución 0.005 M bifenil (estándar interno) en acetato de etilo. Con el fin de separar los compuestos orgánicos de los productos acuosos de la reacción.

La fase orgánica se analizó en un cromatografo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector de ionización de flama FID y columna capilar HP-5MS (L= 30m, D.I = 0.32 mm).

Los tiempos de retención de los componentes de la reacción tienen un promedio de 20-25 min.

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$X_{2-CIF} = \frac{C_{2-CIF_0} - C_{2-CIF}}{C_{2-CIF_0}} = \frac{\left(\frac{A_{2-CIF}}{A_{Bif}}\right)_0 - \left(\frac{A_{2-CIF}}{A_{Bif}}\right)}{\left(\frac{A_{2-CIF}}{A_{Bif}}\right)_0}$$

Ecuación 2.6

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

X_{2-CIF}= conversión del 2-clorofenol.

2-CIF₀= 2-clorofenol al inicio de la reacción.

2-CIF= 2-clorofenol a un tiempo de reacción.

La velocidad de reacción se estimó a partir de la siguiente fórmula:

$$-r = \frac{(F_{2-CIF_0}) \times (X_{2-CIF})}{(m_{catalizador})}$$

Ecuación 2.7

Capítulo II

Donde:

$F_{2\text{-ClF}}$ = flujo molar de 2-clorofenol a la entrada (mol/s).

$X_{2\text{-ClF}}$ = conversión de 2-clorofenol

$m_{\text{catalizador}}$ = masa del catalizador en gramos.

$-r$ = velocidad de transformación (mol/s \square g catalizador.)

Capítulo II

2.7- Bibliografía.

¹ Andrew S.P.S., CHEMTECH 9 (1979) 180.

² Germain, j. "La catalyse heterogene" Ed. Dunod, Paris (1959)29.

³ Girgis, M.J.; Gates, B.C. *Ind. Eng. Res.* 30 (1991)2021.

⁴ Schwats, J.: Contescu, C.: Contescu, A. *Chem. Rev.* 95, 1955, 477.

⁵ Laidlerb, k.: Meiser, J. "Fisicoquímica", Ed. Cecsca, México, 2005. 762, 829-831.

⁶ Christy, A.: Kvalheim, O. *Vibrational Spectroscopy*, 9, 1995, 19.

CAPITULO III
CARACTERIZACION DE OXIDOS MIXTOS

Capítulo III

3.1. Efecto de la concentración y del método de preparación sobre $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En estudios previos se ha utilizado el óxido de titanio y aluminio como soportes para diversos catalizadores ^[1]. La actividad de estos catalizadores depende de la estabilidad que les proporcione el soporte. Aunque el óxido de aluminio en su fase gama, proporciona buena porosidad y área superficial para una buena dispersión del catalizador, no proporciona la estabilidad necesaria en soluciones ácidas calientes ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ^[2], permitiendo la lixiviación del catalizador. El óxido de titanio de igual manera se ha utilizado como soporte, aunque este proporciona estabilidad al catalizador, se presenta la sinterización del Ti con el catalizador (CuO/TiO_2) ^[3], provocando que la actividad disminuya. Por lo que, en este trabajo, se sintetizaron óxidos mixtos de titanio y aluminio ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) a diversas concentraciones por el método sol-gel, esto para encontrar un sólido que proporcionara las características texturales y químicas para estabilizar al catalizador CuO para la oxidación en fase húmeda del 2-clorofenol. En este capítulo se presentan los resultados de los diversos estudios efectuados a los óxidos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La discusión de resultados se realizará en función de los efectos del método de preparación y de la concentración de TiO_2 .

3.2- Caracterización de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por fisiorción de N_2 .

La absorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) representa la técnica más usada para determinar el área superficial de los catalizadores además de caracterizar la textura de los poros. El área superficial, el tamaño y volumen de poro son importantes para la impregnación del catalizador ya que permite conocer la cantidad de solución exacta para su impregnación ^[4].

3.2.1. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos ^[5].

El conocimiento de los parámetros morfológicos de los sólidos, permiten el entendimiento de la evolución del catalizador durante su preparación y nos brinda información útil para modificar el método con el fin de obtener los resultados deseados, además de que el área superficial afecta fuertemente la actividad

Capítulo III

catalítica, ya que los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie del catalizador.

La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación.

Los poros se clasifican en diferentes tipos dependiendo su tamaño:

- **Diámetro de poro < 0.7 nm:** sólidos ultramicroporosos.
- **0.7 nm < diámetro de poro < 2 nm:** sólidos microporosos.
- **2 nm < diámetro de poro < 50 nm:** sólidos mesoporosos
- **Diámetro de poro > 50 nm:** sólidos macroporosos.

Los poros pueden tener forma regular, pero es más común que esta sea irregular, para representarlos se usan formas geométricas (fig. 3.1), entre las más comunes tenemos:

- **Cilindros:** característicos de los óxidos de magnesio y aluminio.
- **Placas:** presentes en el carbón activado y en las arcillas.
- **Huecos entre esferas sólidas:** característicos de los sólidos obtenidos por sol-gel o cúmulos de nanopartículas.

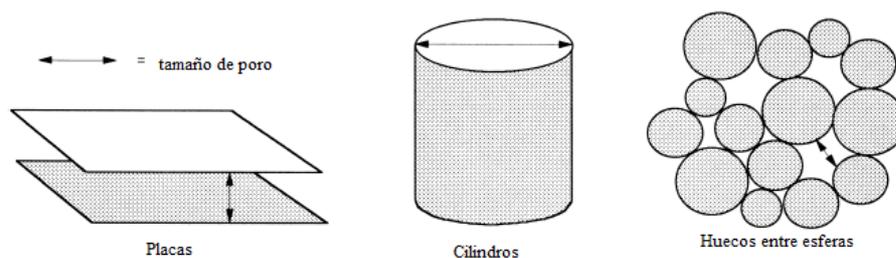


Figura 3.1. Modelos comunes de poros.

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él (Fig. 3.2), pero por lo general presentan forma de “botella”, en la que el cuerpo del poro es más grande que la boca del poro o al contrario. Es decir, en forma de embudo. Por otro lado, el término tamaño de poro depende del método empleado para

Capítulo III

conocerlo: entonces, para realmente identificar la textura del sólido se debe considerar la distribución del tamaño, que es la relación del volumen con el tamaño del poro.

Cada poro puede estar aislado, o conectado a otros poros en una red porosa, los poros pueden ser:

- **Cerrados:** sin acceso al exterior.
- **Ciegos:** abiertos por un extremo.
- **Transversales:** abiertos por ambos extremos.

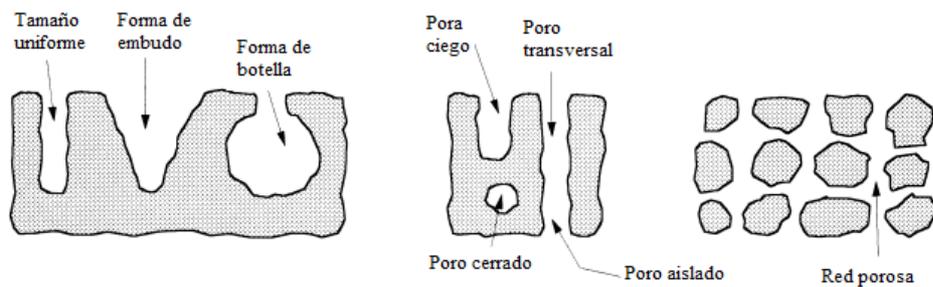


Figura 3.2. Tipos de poros.

El conocimiento de los parámetros morfológicos es usado para comprender el comportamiento del catalizador en la reacción en el ambiente. Ya que el proceso catalítico toma lugar sobre la superficie del catalizador, entonces si el área es firme afectara la actividad catalítica.

3.2.2- Clasificación de los isothermas de adsorción de N_2 .

La base de la fisorción de N_2 , es la determinación de la isoterma de adsorción de N_2 , que es la gráfica de volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de esta depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos, pero solamente cuatro son usados en la caracterización de catalizadores (figura 3.3), los cuales se describen a continuación:

Capítulo III

- 1) **Sólidos macroporosos (tipo II):** a baja presión relativa prevalece en el proceso de formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a elevada presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas: el grosor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación.
- 2) **Sólidos mesoporosos (tipo IV):** a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos; a elevada presión relativa la adsorción en mesoporo conduce a la formación de multicapas hasta que toma lugar una condensación según las reglas de Kelvin (mesoporos mas largo = mayor presión), lo que origina un aumento de volumen adsorbido más pronunciado. Los mesoporos se llenan mientras la adsorción continua en la superficie externa. La mayoría de los óxidos y catalizadores son de este tipo.
- 3) **Sólidos microporosos (tipo I):** la adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco mas de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas adsorbidas. Una vez llenados los microporos la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporoso. Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.
- 4) **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI):** por la presión a la que se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, si el sólido es energícamente uniforme, el proceso de adsorción ocurre completamente a una presión bien definida.

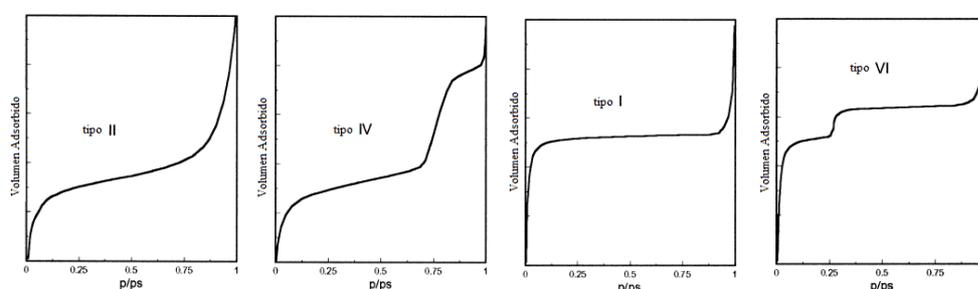


Figura 3.3. Tipos de isothermas de adsorción de N₂ usualmente empleados en la caracterización de catalizadores.

Capítulo III

La desorción del adsorbato después de que se alcanza la saturación, es lo contrario a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones menores a las de la condensación capilar, dando lugar a la histéresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos (fig. 3.4), estos son:

- 1) Histéresis tipo H1 y H2:** características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H1 y no uniformes en el tipo H2. En el caso de los poros con forma de botella, la histéresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.
- 2) Histéresis tipo H3 y H4:** son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3. En poros formados por platos paralelos el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción, por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histéresis.
- 3) No histéresis:** es el caso de los cilindros ciegos y en forma de cuña o cono. La presión relativa a la que cierra la grafica de histéresis es siempre a una presión de 0.42 de nitrógeno, independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y esta relacionada con las propiedades del adsorbato líquido.

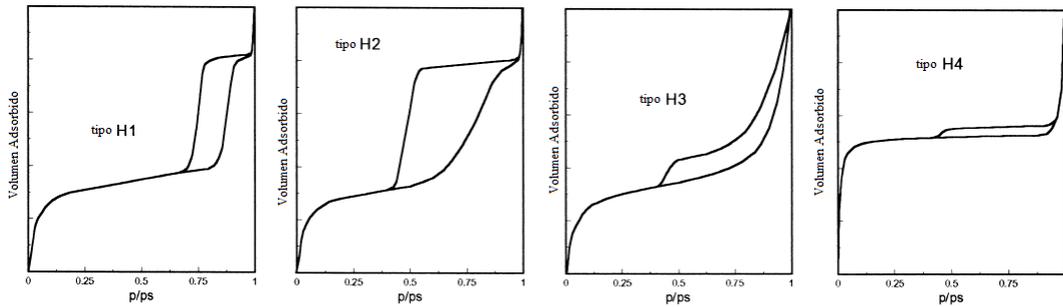


Figura 3.4. Formas de las histéresis de absorción de N₂ usualmente obtenidas por fisorción de N₂.

3.2.3. Isotermas y parámetros morfológicos de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃.

Los sólidos de TiO₂-Al₂O₃ sintetizados por el método sol-gel se sometieron a fisorción de N₂, con la que se cálculo su área superficial BET, tamaño y volumen de poro, además se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción de N₂, las cuales permitieron conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los diferentes sólidos se muestran en las siguientes figuras, en donde además se muestran las histéresis formadas entre las isotermas de adsorción-desorción, los cuales permiten identificar la forma de los poros.

Capítulo III

En la figura 3.5 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 del sólido Ti_5Al_9 , la cual corresponde a una isoterma del tipo II, que se asocia a la formación de macroporos. Según la IUPAC, esta isoterma presenta una histéresis de tipo H1, por lo que el sólido está conformado por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos, estos con forma y tamaños definidos.

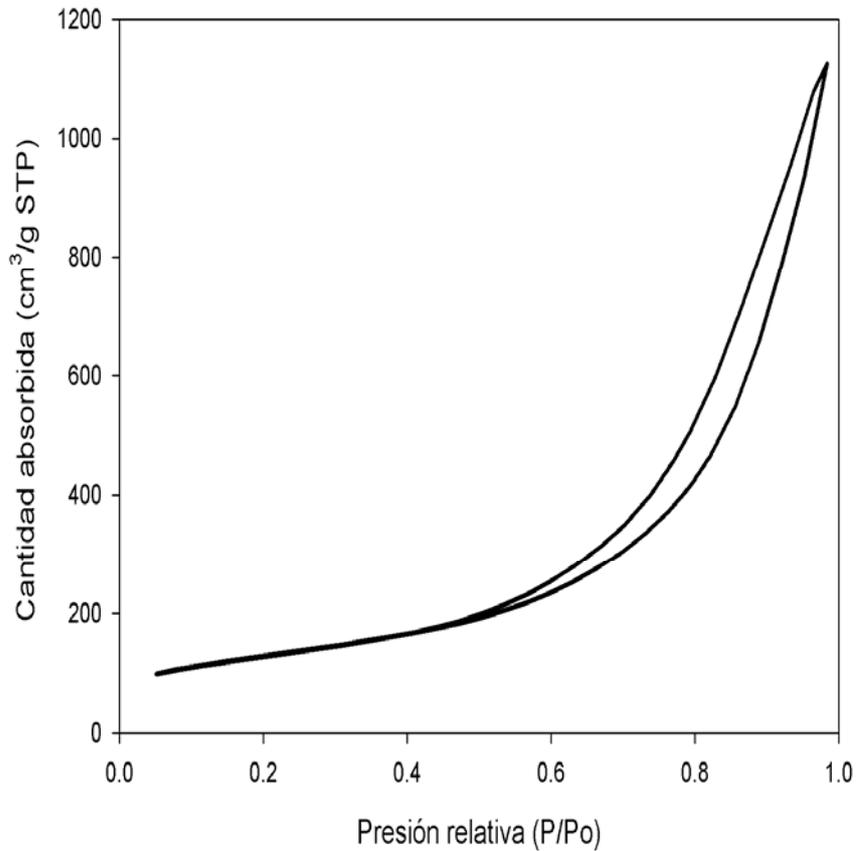


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del sólido Ti_5Al_9 , calcinado a $550^\circ C$.

Capítulo III

En la figura 3.6, se muestra la isoterma adsorción-desorción de N_2 para el sólido Ti10Al9O, que es de tipo IV, la cual se asocia a la formación de mesoporos. Su histéresis es del tipo H2, representativo de sólidos con poros cilíndricos y conglomerados de partículas esféricas, estos con formas y tamaños no uniformes.

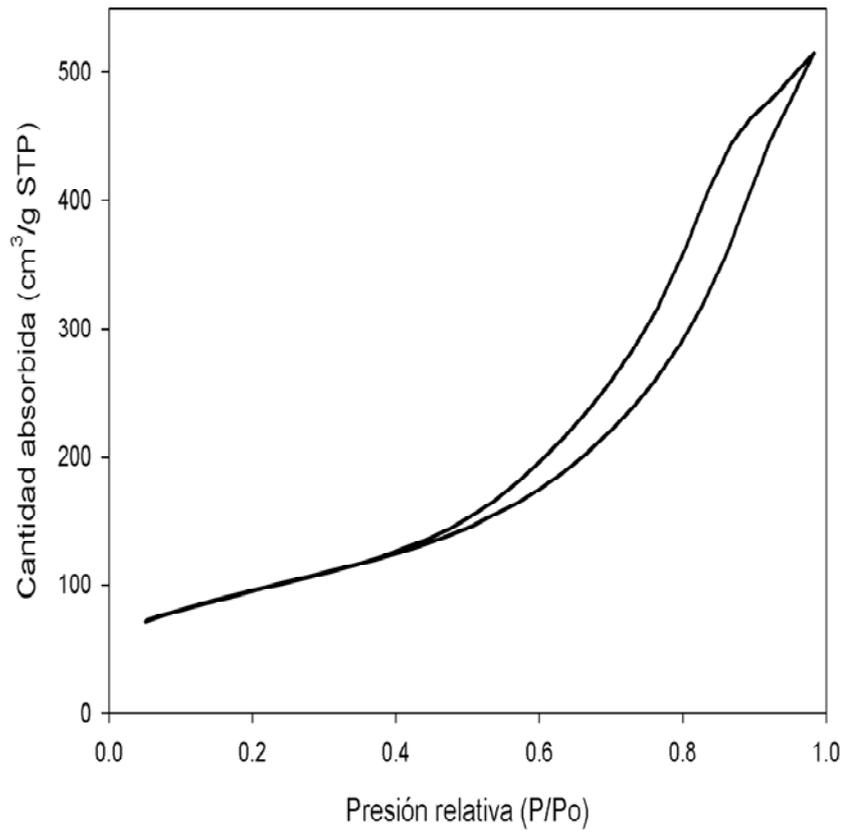


Figura 3.6. Isotherma de adsorción- desorción del sólido Ti10Al9O, calcinado a 550°C.

Capítulo III

En la figura 3.7 se muestra la isoterma de adsorción-desorción del sólido Ti50Al50, que se asocia a un isoterma de tipo IV, el cual es característico de los sólidos mesoporosos. La histéresis que presenta es de tipo H3, la cual es característica de sólidos con poros en formas de placas, con tamaño y formas no uniformes

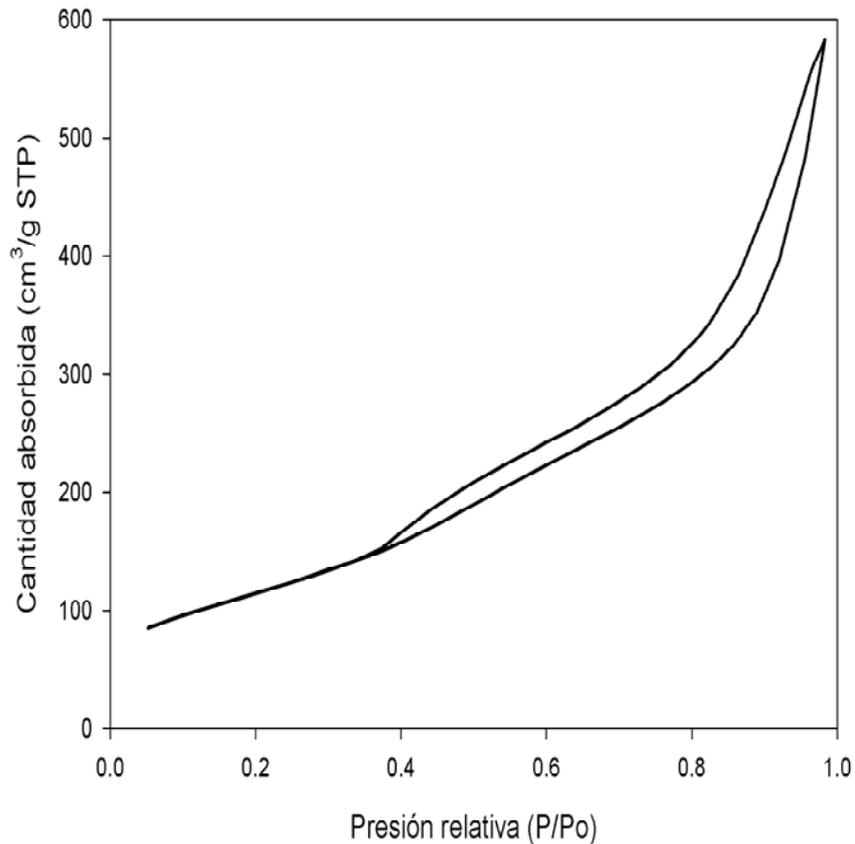


Figura 3.7. Isotherma de adsorción-desorción del sólido Ti50Al50, calcinado a 550°C.

Capítulo III

En la figura 3.8 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 del sólido $Ti90Al10$, el cual es de tipo IV, asociado a la formación de mesoporos. En este caso se presentan dos tipos de histéresis las cuales son del tipo H1 y H3, lo que nos indica que tenemos poros en formas de cilindros o conglomerados esféricos uniformes y poros en forma de placas no uniformes.

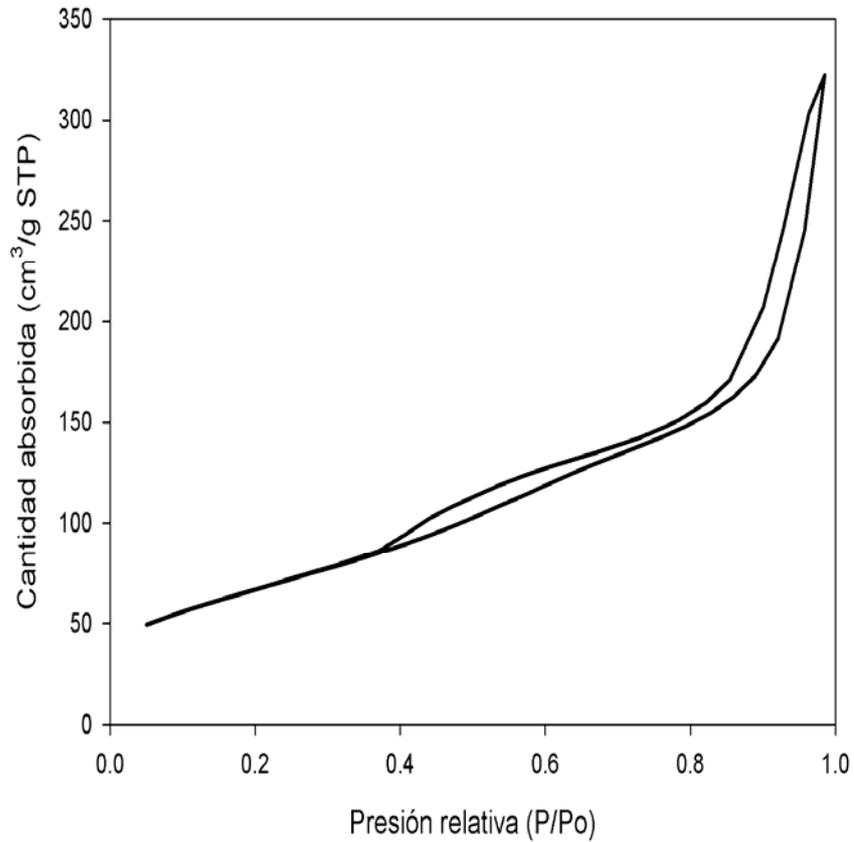


Figura 3.8. Isotherma de adsorción-desorción del sólido $Ti90Al10$, calcinado a $550^\circ C$.

Capítulo III

La tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos de la medición del área superficial BET, así como el tamaño y volumen de poro obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes de óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃.

Tabla 3.1. Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ calcinados a 400°C.

Sólidos	AREA _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
Ti5Al95	451	1.7	15.4
Ti10Al90	340	0.8	9.3
Ti50Al50	419	0.9	8.5
Ti90Al10	242	0.5	8.2

Como se puede observar, los sólidos presentan buena área superficial. Así el óxido con menor contenido de titanio (Ti5Al95) presenta mayor área superficial. El método sol-gel a partir de isopropóxido favorece la obtención de sólidos con mayor área superficial y buen volumen de poro. De acuerdo con el tamaño promedio de poro, todos los sólidos presentan una superficie conformada por mesoporos.

3.3. Efecto del contenido de TiO₂ sobre el pH neto superficial de Al₂O₃: potencial-ζ.

Durante el proceso de impregnación de los soportes, estos se ponen en contacto con una solución de Cu(NO₃)₂, por lo que pueden ocurrir distintas interacciones entre los iones en solución y los óxidos metálicos, dependiendo de la distribución de la carga, la cual es formada por sitios activos ácidos o básicos, de la superficie del soporte.

El método de potencial-ζ se basa en la suposición de que cuando el óxido es colocado en una disolución con pH igual al punto de carga cero (pcc), este no causará cambios en el pH de la suspensión coloidal. De esta manera podemos asociar el pcc o punto isoeléctrico (pie) al pH neto superficial del óxido ^[6]. En una grafica de potencial-ζ en función del pH de una solución coloidal, el punto donde ζ=0 es llamado el punto isoeléctrico, y siendo independiente de la fuerza iónica del KNO₃, se sugiere que este caso el pie, es el mismo que pcc.

Capítulo III

En su revisión, Parks y colaboradores ^[7] reportan que las interacciones de óxidos metálicos y los protones (H⁺) o los hidroxilos (OH⁻) del medio acuoso se pueden representar por las ecuaciones 3.1 y 3.2 y son catalogados como una adsorción física y por la ecuaciones 3.3 y 3.4 si es una absorción química.



Donde M es el metal, ya sea Ti o Al.

De esta manera, según la ecuación 3.3, si se aumenta la cantidad de protones, el pH disminuye y las cargas negativas superficiales de los óxidos se saturan hasta potenciales-ζ positivos. Por el contrario, si se aumenta la cantidad de hidroxilos y por lo tanto aumenta el pH, las cargas positivas superficiales se saturan hasta pasar a potenciales negativos (ecuación 3.4) ^[8].

En la figura 3.5 se observan las curvas de potencial-ζ para los cuatro sólidos de concentración Ti5Al95, Ti10Al90, Ti50Al50 y Ti90Al10. La curva del óxido Ti5Al95 muestra un descenso en el potencial positivo a negativo alrededor de 2 a 8, lo que significa que tenemos una mayor cantidad de hidróxilos y mayor saturación de las cargas superficiales positivas, y aumenta nuevamente el potencial entre 12 a 13, sugiriendo una saturación de OH⁻ por fisisorción. Comparado con el óxido Ti90Al10, la cual tiene un descenso de pH de 2 a 6, sugiriendo que contiene menor cantidad de hidróxilos que saturar con protones, y no presenta ascenso a pH mayores, sugiriendo que los OH⁻ no son suficientes para neutralizar los protones superficiales del óxido. Los óxidos Ti10Al90 y Ti50Al50 muestran un comportamiento similar. El óxido con mayor contenido de Al presenta una superficie más básica, contrario al que contiene un mayor contenido de Ti, el cual tiene un carácter más ácido.

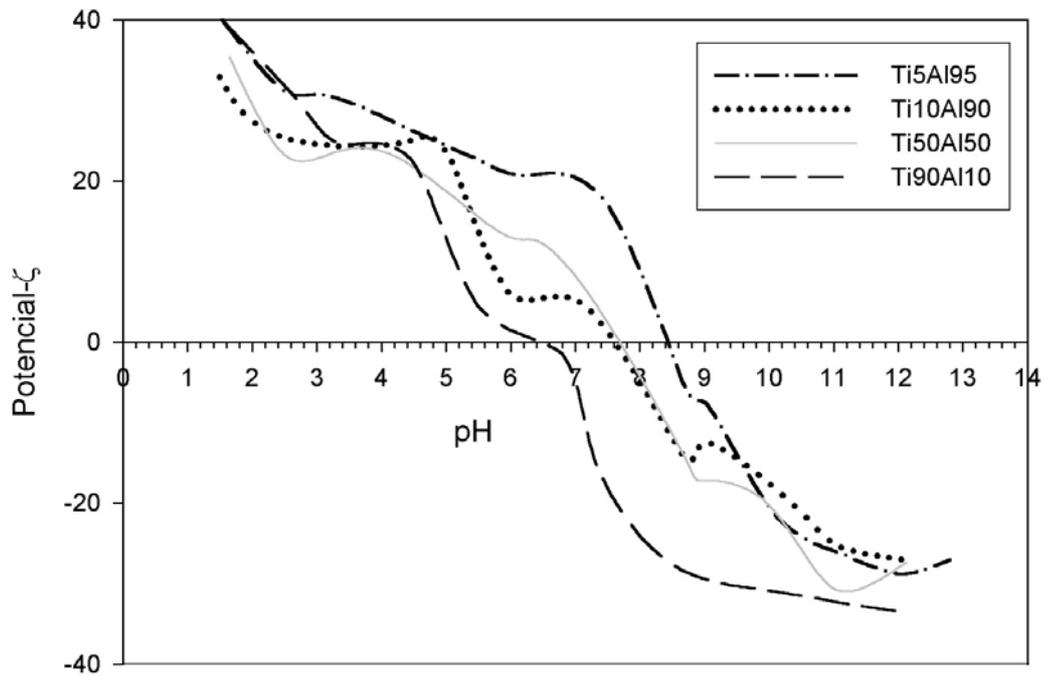


Figura 3.9. Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de sólidos mixtos en una solución 1.0 M de KNO₃.

En la tabla 3.2 se muestra los resultados del punto de carga cero que se obtuvieron por el método de potencial- ζ aplicado a las soluciones de los sólidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ dispersos en una disolución de KNO₃ 0.1 M para la formación de una suspensión coloidal.

Tabla 3.2. Punto de carga cero (pcc) por el método de potencial- ζ aplicado a los óxidos mixtos.

Sólidos	Punto de carga cero (pcc)
Ti5Al95	8.4
Ti10Al90	7.6
Ti50Al90	7.7
Ti90Al10	6.5

Capítulo III

Según los resultados obtenidos, el óxido Ti5Al95 presenta el mayor pcc, por lo que tiene mayor carácter básico, y el óxido Ti90Al10 presenta el menor pcc, siendo de mayor carácter ácido. Estos aspectos serán importantes para conocer su influencia sobre la impregnación del Cu^{2+} , la cual será la fase activa, observando que simetría tome este ion sobre la superficie del óxido, ya que estos se impregnarán al pH de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (pH = 4.5).

Por lo que se observara si el carácter ácido o básico del sólido, facilitara la distribución de especies Cu^{2+} , y esta de que manera influiría sobre la actividad del catalizador.

3.4. Caracterización de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por difracción de rayos X de polvos.

La difracción de rayos X es una de las técnicas que se utilizan en la mineralogía y la química del estado sólido para examinar las propiedades físico-químicas de los sólidos. Los difractogramas obtenidos se comparan con los difractogramas existentes en una base. De esta forma se puede identificar la estructura cristalina de los sólidos.

De esta manera, queremos observar si nuestros sólidos obtenidos por el método sol-gel, previamente calcinados, contienen la estructura cristalina que nos planteamos obtener. Así pues, necesitamos observar la alúmina en su fase gamma o al titanio en su fase anatasa. Esto con el fin de proporcionar a los catalizadores una mejor actividad catalítica.

Los difractogramas obtenidos de los sólidos Ti5Al95, Ti10Al90 y Ti50Al50 se muestran en la figura 3.6. En los que se observa que para los sólidos Ti5Al95 y Ti10Al90 presentan picos en $2\theta = 38, 46$ y 67 , los cuales son características del óxido de aluminio en su estructura cúbica llamada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS-10-425). Con respecto al sólido Ti50Al50, no se encontró alguna estructura relacionada, por lo que se concluye que posee una estructura de tipo espinela TiAl_2O_5 .

Capítulo III

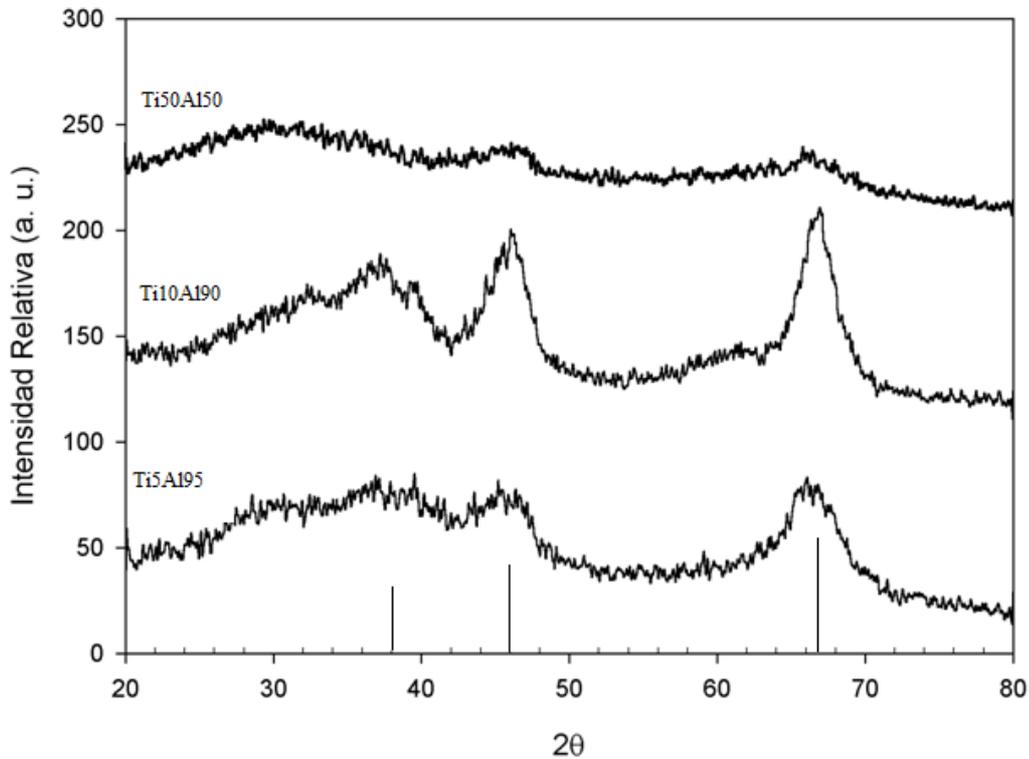


Figura 3.10. Diffractogramas de rayos X en polvos de los diversos sólidos.

Se puede apreciar en el difractograma que los picos del sólido Ti10Al90 presentan mejor intensidad, se puede decir que presentan un mayor carácter de la fase cristalina γ -Al₂O₃. El sólido Ti5Al95 que es la que contiene un mayor contenido de óxido de aluminio, si presenta los picos de la γ -Al₂O₃ aunque con menor intensidad, esto puede deberse a que el Al₂O₃ está cubriendo al TiO₂ perdiendo su cristalinidad total. Para el caso del sólido Ti50Al50 no se muestra claramente la formación de la estructura cristalina γ -Al₂O₃, pero tampoco la fase cristalina anatasa o rutilo del TiO₂, por lo que se concluye la formación de una espinela de TiAl₂O₅. En los sólidos analizados, al no observarse alguna fase cristalina del TiO₂, podemos decir que este óxido se encuentra de forma amorfa. La DRX nos indica que Al₂O₃ se encuentra en el orden de nanopartículas, no se pudo estimar el tamaño de las partículas.

3.5. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultra Violeta-Visible (ERD UV-Vis) de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$.

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica empleada para observar la simetría local de las especies de Cu soportados. Por lo que para poder ver la dispersión de la fase activa en un catalizador soportado, se realizó el estudio por esta técnica de los sólidos que se emplearan de soporte como referencia.

Los resultados obtenidos de ERDU UV-Vis se muestran en la figura 3.7, los espectros pertenecen solo a los sólidos. Se puede observar que para los sólidos Ti5Al95 y Ti10Al90 muestra una banda de poca intensidad cerca de 250 nm, el cual se relacionan a la γ -alumina^[9], en ellas se puede apreciar una banda a 280 nm la cual esta asociada a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, esta banda debería ser en 300 nm, su desplazamiento hacia la izquierda se debe a una mayor contenido de Al_2O_3 . Los sólidos Ti50Al50 y Ti90Al10 presentan dos bandas adicionales, una a 300 y otra a 350 nm, los cuales son característico de las transiciones $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ^[10].

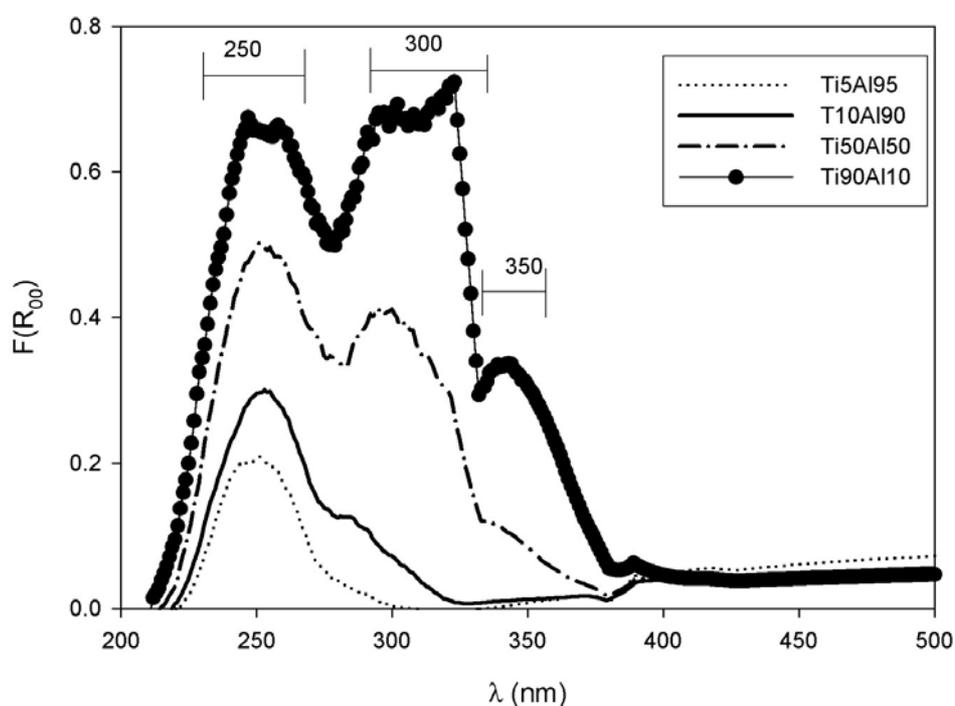


Figura 3.12. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos mixtos calcinados a 500°C.

Capítulo III

3.6. Conclusiones parciales.

- Se constato que el método sol-gel es una buena técnica para obtener óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ con altas áreas superficiales.
- El método de preparación sol-gel y los precursores utilizados, proporcionaron propiedades morfológicas a los sólidos, como fueron forma, volumen y tamaño de poros.
- Se obtuvieron sólidos macroporosos (Ti5Al95) y mesoporosos (Ti10Al90, Ti50Al50 y Ti90Al10).
- El sólido con mayor contenido de óxido de aluminio (Ti5Al95) presentó la mayor área superficial, con respecto a los demás.
- El pH superficial de los sólidos con mayor concentración de aluminio (Ti5Al95), presentó un carácter más básico, contrario al de mayor contenido de Titanio (Ti90Al10), el cual presentó un carácter más ácido.
- El pH superficial está en la relación con el porcentaje contenido de metales.
- En los sólidos Ti5Al95 y Ti10Al90 presentaron una estructura cristalina y Al_2O_3 , la cual se debe a una mayor concentración de Al_2O_3 .
- El sólido Ti50Al50 no presento ninguna estructura cristalina de TiO_2 o Al_2O_3 , por lo que debió formarse una espinela de tipo TiAl_2O_5 .
- En ninguno de los sólidos estudiados no se observo la presencia de la estructura anatasa o rutilo del TiO_2 , lo que indica que el TiO_2 se encuentre de forma amorfa.
- En canto el estudio por ERD UV-Vis se observo que el sólido Ti5Al95 presenta un pico característico a la alúmina, en los demás sólidos se observan, además, los picos que nos muestra la presencia del TiO_2 superficial.

Capítulo III

3.7. Bibliografía.

-
- ¹ Lozano, G. "Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diesel", tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006.
- ² Santos, A.; Yustos, A.; Quintanilla, S.; Rodríguez, F.; García, O.; Ruiz, G. *Appl. Cat. B: Environmental* 61 (2005) 323-333
- ³ Per-Olof, L.; Anderson, A. *J. of Catalysis* 179,72-89 (1998)
- ⁴ Atkins, P.W. "Fisicoquímica" 3^a edición. Ed. Adisson-Wesley Iberoamericana, 1991, p. 647.
- ⁵ Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G. *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
- ⁶ Hunter, R.J. "Zeta potential in colloid science; Principles and applications", Ed. R.H Otewill, R.L. Rowell London, 1981.
- ⁷ Parks, A.G. *Chem. Rev*, 65,1965,177
- ⁸ Lozano, G.; Lozada, E.M.; Guevara, A. *Rev. Méx. Ing. Quím.* 5, 3(2006) 311-320.
- ⁹ Ramírez, J.; Ruiz-Ramírez, L.; Cedeno, L.; Harle. V.; Vrinat, M.; Breyse, M. *Appl. Cat. A:General*, 93 (1993) 163-180.
- ¹⁰ Chang, H.; Huang, P.J. *J. Raman Spectroscopy*, 29, 1998,97.

CAPITULO IV
CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Capítulo IV

4.1. Efecto del soporte sobre el óxido de cobre superficial.

En este capítulo estudiaremos la forma en que se dispersa el catalizador de óxido de cobre sobre la superficie de los diferentes sólidos. Se ha visto que las estructuras superficiales que toman los catalizadores en la superficie del soporte dependen de la estructura y composición del soporte, las sales precursoras, la carga neta superficial del soporte, la cantidad depositada sobre el soporte y la temperatura de calcinación [1]. Una de las técnicas de caracterización que permite el conocimiento de la estructura molecular en particular del ión Cu^{2+} es la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (ERD-UV-Vis) [2].

4.2. Caracterización por espectroscopia de adsorción UV-Vis de las soluciones de impregnación.

La teoría del campo ligando permite predecir las transiciones de spin en función de la simetría local del ión cobre. La energía para la transición de spin se asocia al $10Dq$ [3]. Esta energía se asocia a la simetría octaédrica, tetraédrica o bien de sus simetrías distorsionadas. La teoría ligando nos permite predecir cuantas bandas se esperan en un espectro de un metal coordinado.

En la figura 4.1 se observa el diagrama de energía simplificada para el Cu^{2+} octaédrico y tetraédrico. En ella se observan la transición electrónica permitida de spin de la simetría tetraédrica, para la octaédrica se observa una transición electrónica no permitida, según la regla de Laporte. Para el conocimiento del número de bandas que se tienen que presentar en un espectro basta conocer el número de transiciones de spin permitidas en una simetría local. En este caso solo se observara una banda de adsorción en el espectro para identificar el Cu^{2+} tetraédrico, y otro para el octaédrico.

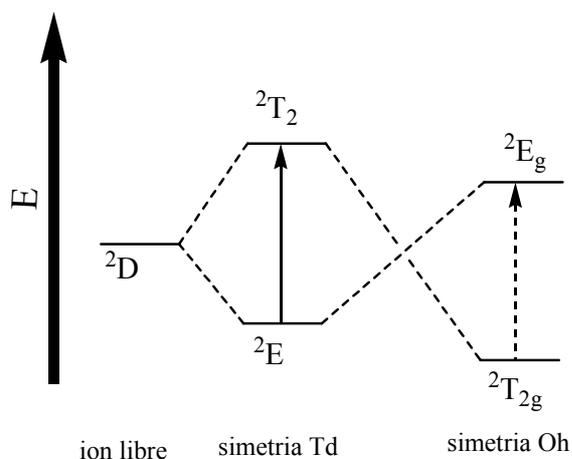


Figura 4.1. Diagrama de correlación simplificada entre los niveles de energía del ión libre Cu^{2+} (d^9) y aquellos con el mismo ión sujeto a un campo cristalino de simetría tetraédrica y simetría octaédrica, respectivamente.

Con la finalidad de estudiar las especies de cobre presentes en la solución de impregnación se preparó una solución 0.05 Molar de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada. El pH de la solución se ajustó a 11 y 4.5 (con la ayuda de un pH metro) con la adición de HCl (0.1 M) y NH_4OH (0.1 M), respectivamente ^[4].

En la figura 4.1 se muestran los espectros de las soluciones acuosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en función del pH. En la región comprendida entre 200 y 350 nm se observa una banda con un máximo en 240 nm, la cual corresponde al ión NO_3^- . La banda comprendida en 300 nm corresponde al ion Cu^{2+} coordinado con el agua, es más importante en solución a pH =11 que en solución a pH=4.5.

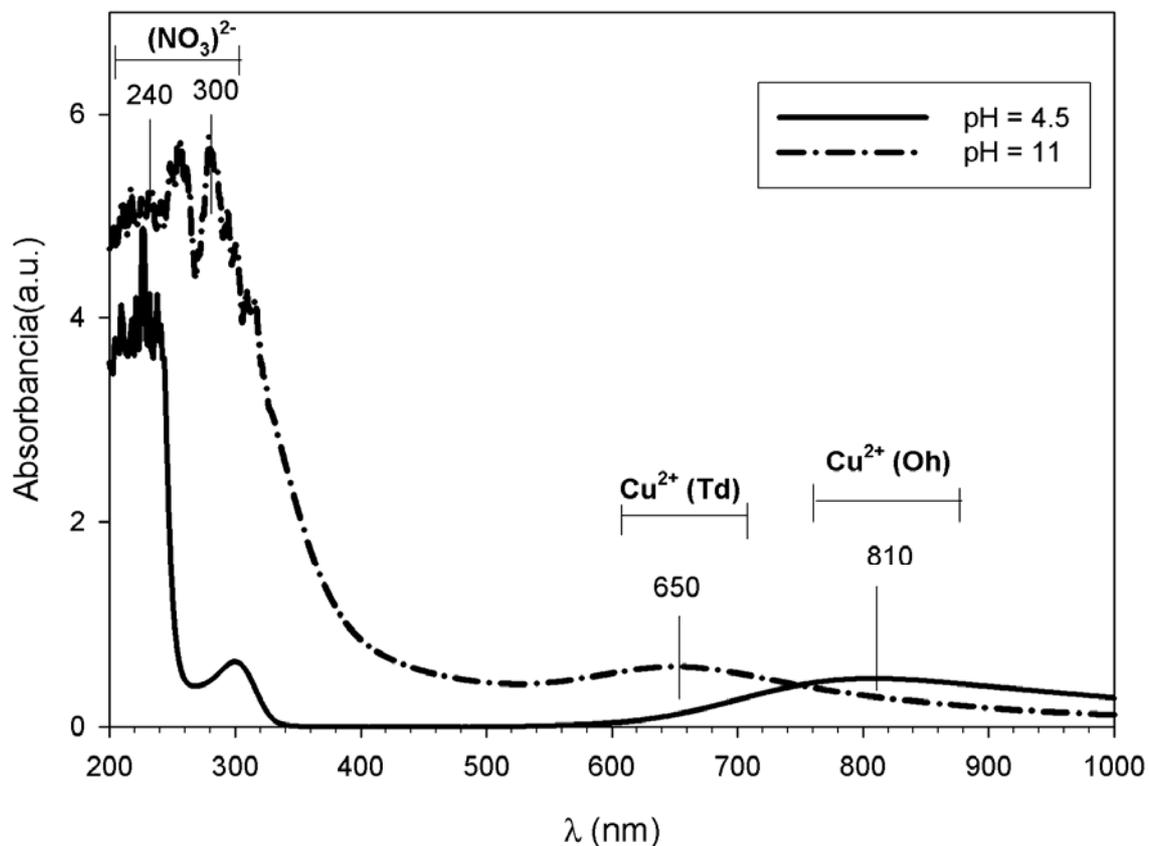


Figura 4.2. Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones acuosas del nitrato de cobre en función del pH ($T=25^{\circ}C$).

La figura 4.3 muestra una ampliación de los espectros entre el intervalo $\lambda = 400-1100$ nm. El espectro a pH=11 muestra una banda con un máximo a 650 nm la cual se asocia a una transferencia ${}^2E-{}^2T_2$ del ion Cu^{2+} con simetría tetraédrica. El espectro de la solución a pH = 4.5 muestra una banda con máximo a 810 nm la cual se asocia a la transferencia de spin ${}^2T_{2g}-{}^2E_g$ del ion Cu^{2+} con simetría local octaédrica.

Estas bandas servirán como referencia para asignar las bandas del cobre soportado.

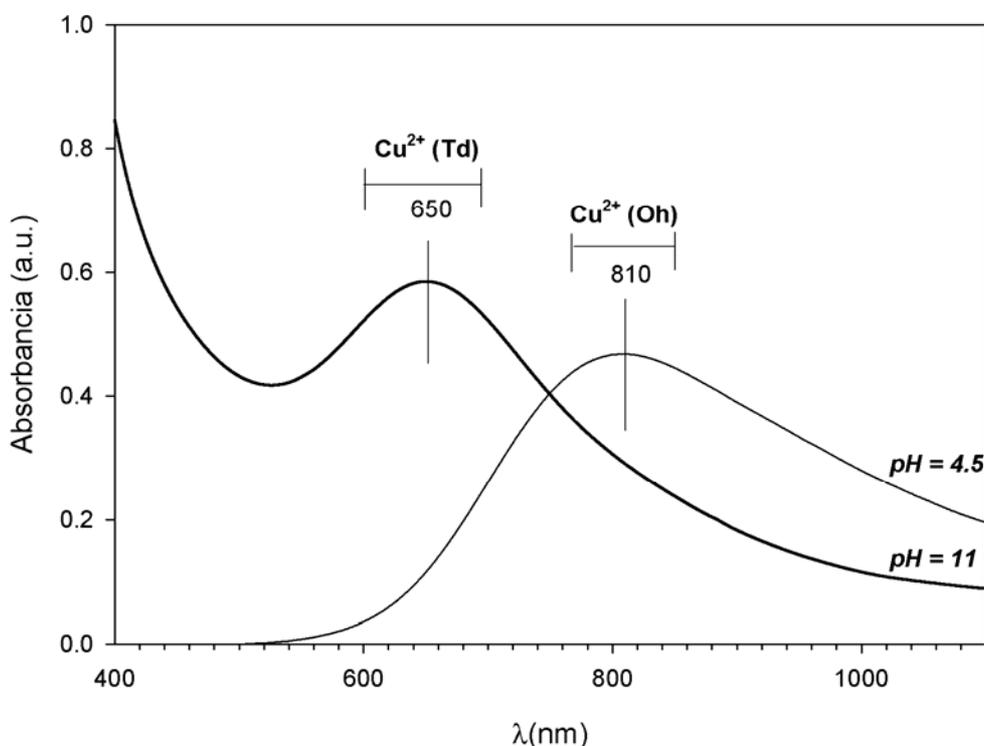


Figura 4.3. Espectros de adsorbancia visibles (400-1100) de las soluciones acuosas de nitrato de cobre como una función del pH ($T=25^{\circ}\text{C}$).

4.3. Caracterización por Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores de oxido de cobre soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Durante la síntesis de catalizadores de CuO sobre los soportes sintetizados, es importante estudiar la evolución de las especies durante la impregnación y posteriormente después de la calcinación.

Con el propósito de conocer el efecto del pH neto superficial del soporte sobre la distribución de especies de Cu^{2+} superficiales durante el proceso de impregnación, los sólidos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos se impregnaron con una solución acuosa de nitrato de cobre a $\text{pH}=5$. En este dominio predominan las especies del ion Cu^{2+} con simetría octaédrica, por lo que se analizará si la simetría es afectada cuando el ion Cu^{2+} se ancla sobre el soporte.

4.3.1. Catalizador CuO/Ti5Al95

En la figura 4.4 se observan los espectros de ERD UV-Vis del catalizador CuO soportado en Ti5Al95 seco y calcinado, así como del soporte Ti5Al95. En el espectro del soporte se observa solo una banda en 250 nm, la cual se asocia a la γ -alumina. En los espectros del catalizador se observan además de la banda a 250 nm con mayor intensidad, dos bandas en 300 y 350 nm que se relacionan a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ del óxido de titanio. Los catalizadores de CuO/Ti5Al95 secos y calcinados presentan bandas similares lo que sugiere que la simetría local del cobre impregnado se mantiene después del proceso de calcinación. Sin embargo, se observa que el máximo se encuentra a 760 nm lo que sugiere que la simetría local del ión cobre se distorsiona, indicando que se mantiene una interacción entre el cobre y el soporte.

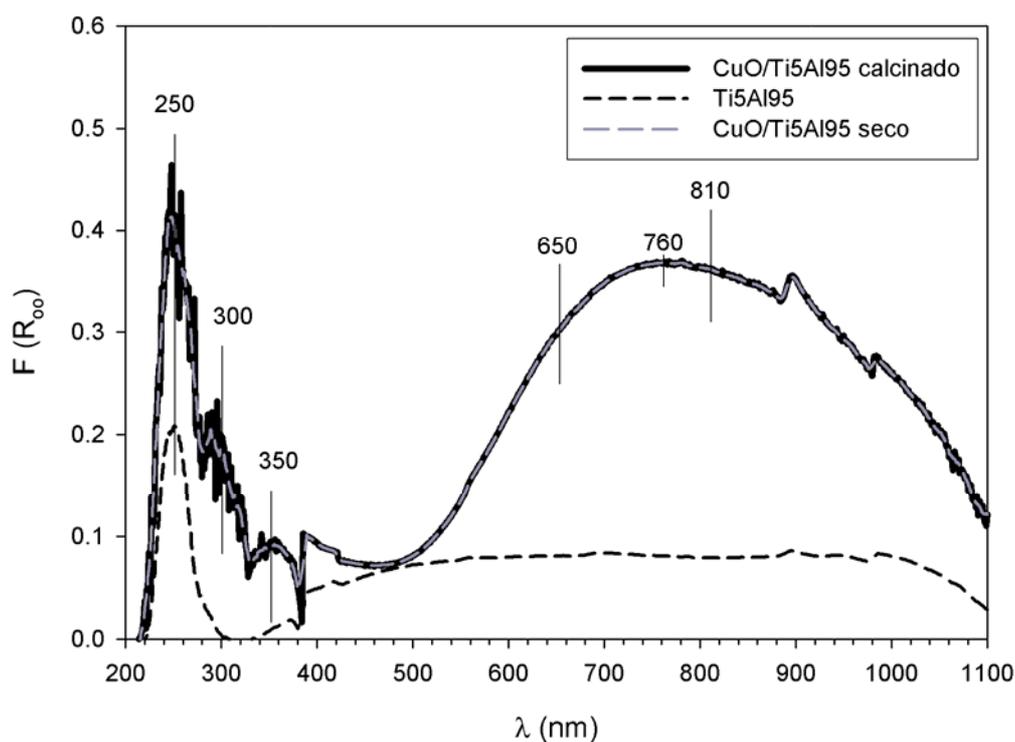


Figura 4.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti5Al95 y del catalizador CuO soportado en Ti5Al95, seco (100°C) y calcinado (400°C).

4.3.2. Catalizador CuO/Ti10Al90

En la figura 4.5 se observan los espectros de ERD UV-Vis del catalizador de CuO soportados en Ti10Al90, seco y calcinado, además del soporte Ti10Al90. En el espectro se puede apreciar que el soporte presenta una banda en 250 nm, la cual se relaciona a la γ -alumina y otra, cerca de los 300 nm relacionada al TiO_2 . Los espectros del catalizador seco y calcinado presentan bandas idénticas. En donde se observan bandas cercanas en 250, 300 y 350 nm con menor intensidad. Lo que indica, que durante la impregnación, el catalizador cubrió la γ -alumina superficial disminuyendo su presencia superficial. Además de que se presentó un reacomodo estructural en la superficie, provocando la presencia de TiO_2 en la superficie del catalizador. Se observa, además, una banda con un máximo a 760, donde se encuentran traslapadas las bandas del ión Cu^{2+} con simetría tetraédrica (650 nm) y octaédrica (810 nm).

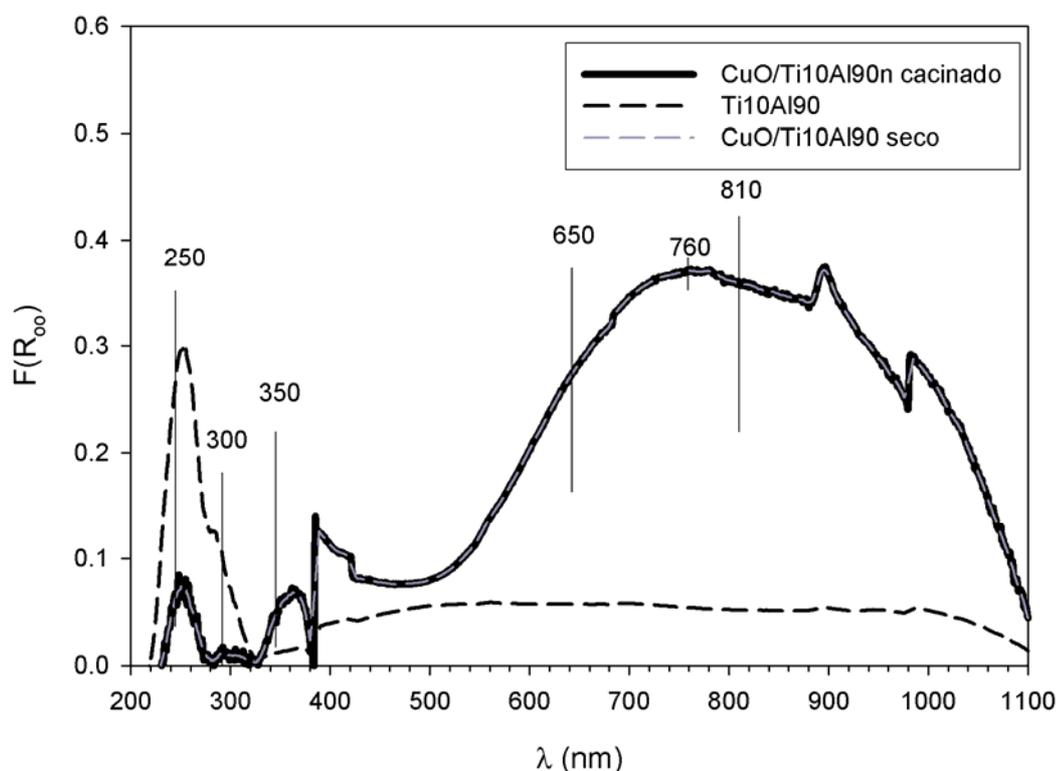


Figura 4.5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti10Al90 y del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, seco (100°C) y calcinado (400°C).

4.3.3. Catalizador CuO/Ti50Al50

En la figura 4.6 se observan los espectros de ERD UV-Vis del catalizador CuO soportado en Ti50Al50, seco y calcinado, también del soporte Ti50Al50. Se observa que el soporte presenta una banda en 250 nm relacionada a la γ -alumina, y otra banda en 300 nm relacionada al TiO_2 . El catalizador calcinado y seco no presenta cambios significativos en las bandas, presentando bandas en 250, 300 y 350nm con mayor intensidad. Muy similares a las de la solución de impregnación. Esta similitud sugiere una débil interacción entre las especies adsorbidas y el soporte. Además de presentar una banda con máximo en 810 nm indicando la presencia del cobre octaédrico.

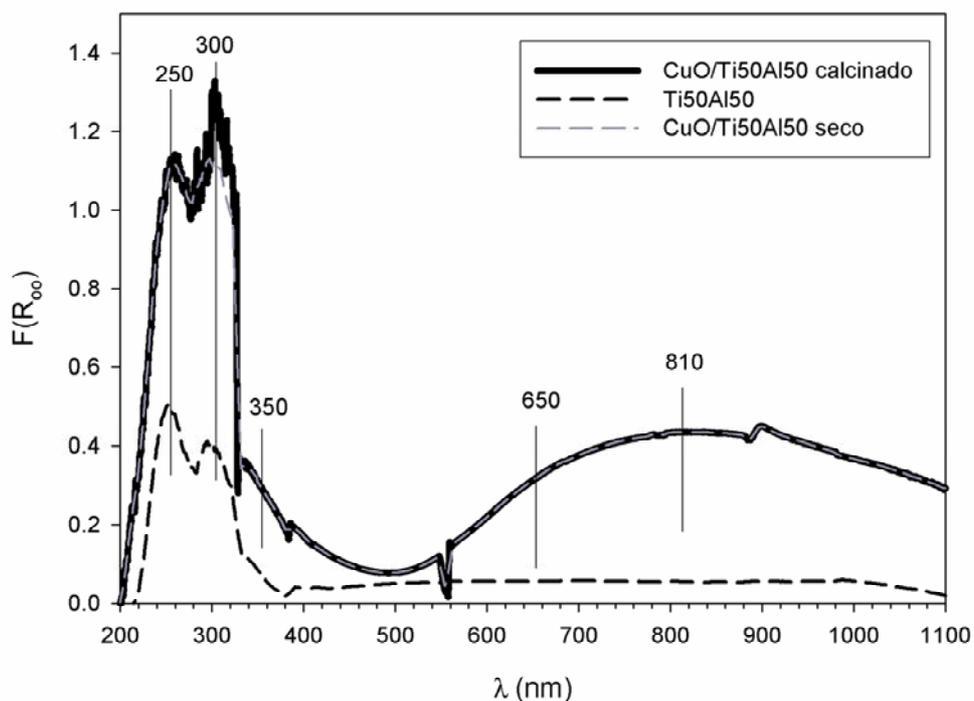


Figura 4.6. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti50Al50 y del catalizador CuO soportado en Ti50Al50, seco (100°C) y calcinado (400°C).

4.3.4. Catalizador CuO/Ti90Al10

En la figura 4.7 se observan los espectros de ERD UV-Vis del catalizador CuO soportado en Ti90Al10, seco y calcinado, también del soporte Ti90Al10. En el espectro del soporte se observa una banda en 250 nm relacionada a la γ -alumina, y otras dos cercanas a 300 y 350 nm las cuales se relacionan al TiO_2 . El catalizador seco y el calcinado presentan un máximo alrededor de 780 nm, lo que sugiere que las especies impregnadas interactúan con el soporte. El catalizador seco muestra que la intensidad de las bandas a 250 y 300 nm de la γ -alumina y TiO_2 , respectivamente aumenta. En el caso del catalizador calcinado su intensidad es casi nula. Lo que sugiere que durante el proceso de calcinación la superficie de Al_2O_3 y el TiO_2 se cubrieron con el CuO, lo que indicaría una mayor dispersión del CuO.

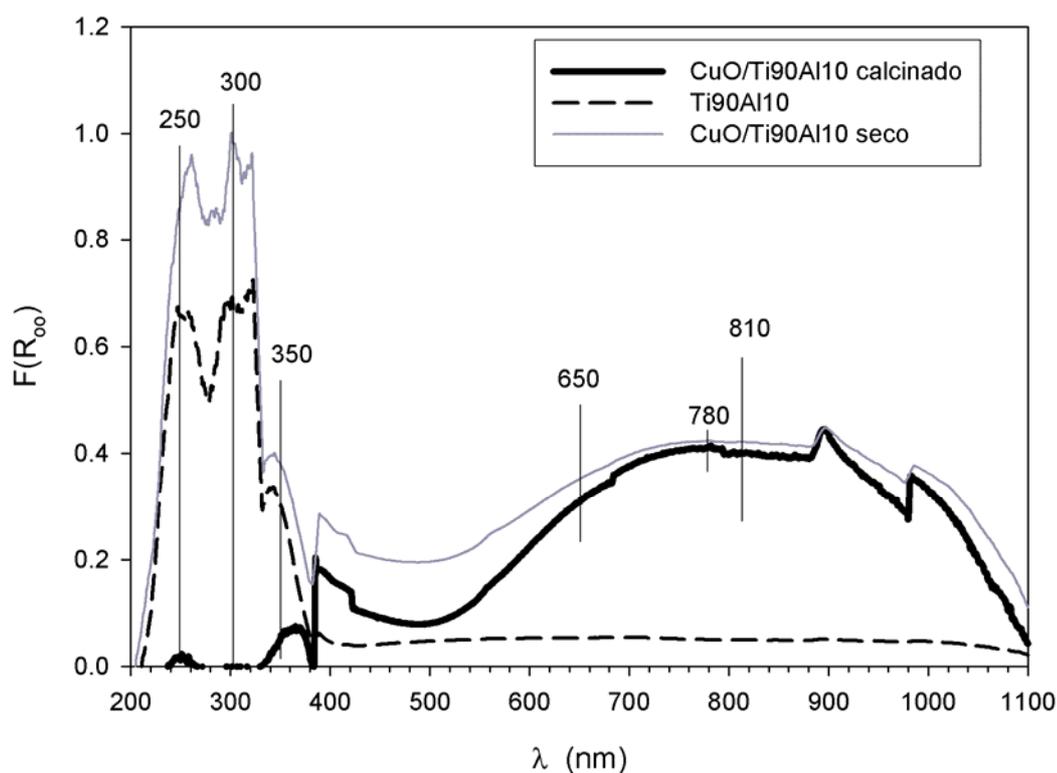


Figura 4.7. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Ti90Al10 y del catalizador de CuO soportado en Ti90Al10, seco (100°C) y calcinado (400°C).

Capítulo IV

La banda presente de 600-1100 nm en los espectros ERD UV-Vis de los catalizadores CuO/TiO₂-Al₂O₃ secos y calcinados, se puede atribuir principalmente al hecho de que el complejo no es una estructura estática de tipo rígido. Más bien, los enlaces entre el metal y los ligandos interactúan de forma diferente, de manera constante, y como resultado, el pico de absorción se integra sobre un conjunto de moléculas con estructura molecular ligeramente distinta.

Se han observado las características superficiales de los catalizadores CuO soportados en Al₂O₃-TiO₂. En ellos se observa que el CuO se distribuye sobre los catalizadores en forma tetraédrica y octaédrica. Lo cual sugiere que la composición del soporte no afecta la distribución del catalizador. Esto se ve afectado más bien por el pH neto superficial de los soportes el cual se encuentra entre 6.4-8.4.

Por otro lado la cantidad de TiO₂ en el soporte afecta la distribución del CuO sobre la superficie del soporte. Ya que a un mayor contenido de TiO₂ en el soporte favorece que el CuO se disperse de mejor manera, cubriendo la mayoría de la superficie del catalizador.

Capítulo IV

4.4- Conclusiones parciales.

- El conocimiento del campo ligando nos ayudo a predecir que en los espectros de ERD UV-Vis para las especies de Cu^{2+} con simetría local tetraédrica se presentaría en una banda a 650 nm y para la octaédrica otra banda a 810.
- Durante la impregnación el ion Cu^{2+} formó especies con simetría tetraédrica y octaédrica en la superficie de los soportes.
- La calcinación de los catalizadores soportados no afecta los cambios estructurales de las especies del ion Cu^{2+} sobre los diferentes soportes. Solo en algunos casos reacomodo de los constituyentes del soporte.
- El catalizador con mayor cantidad de TiO_2 , presentó una mejor distribución del CuO , debido a que el espectro de ERD UV-Vis mostró bandas con poca intensidad referente al TiO_2 superficial en el catalizador. .
- El pH de impregnación no favorece alguna especie en especial del ion cobre, ya que los espectros de ERD UV-Vis de los diferentes catalizadores mostraron una banda ancha entre 600 y 1100 nm.

4.5- BIBLIOGRAFIA.

¹¹¹ Cruz, A. "Efecto del soporte en la hidrodesulfuración de diesel: síntesis de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos MgO-TiO₂", Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2007.

² Jeziorowski, H.: Knozinger, H. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 1166.

³ Huheey, J.E.: Keiter, E.A. : Keiter, R.L., " Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad " Ed. Oxford (1997) 437-474

⁴ Fournier, M.: Louis, C.: Che, M.: Chaquin, P.: Masure, D. *J. of Catal.* 1989, 119, 400-414.

CAPITULO V
EVALUACION CATALITIC

Capítulo V

5.1. Estudio de la evaluación catalítica.

El costo de la unidad catalítica es un factor muy importante en el desarrollo de procesos industriales de oxidación catalítica en fase húmeda. Un proceso catalítico debe enfocarse en la selectividad. Una reacción catalítica que es selectiva hacia productos deseados se limita a consumir menos reactivos, minimizando la necesidad de procesos costosos en separación, creando menos subproductos contaminantes [1].

Nuestros catalizadores se evaluaron, simulando la concentración de 2-clorofenol en aguas residuales industriales, usando una solución acuosa conteniendo 1500 ppm de esta sustancia [2].

5.2. Simulación de las condiciones de reacción en oxidación en fase húmeda.

Para llevar a cabo la oxidación catalítica en fase húmeda del 2-clorofenol, se necesita conocer bajo qué condiciones se llevará a cabo dicha reacción. Por lo tanto, se llevo a cabo una simulación de las condiciones de operación con la ayuda del programa ASPEN PLUS. La reacción tiene lugar en la superficie del catalizador en fase húmeda, se tiene que encontrar las condiciones bajo las cuales la solución acuosa no se evapore totalmente por la temperatura y presión, además debe permitirse una alta disolución del oxígeno en el medio acuoso para una completa oxidación.

El modelo por ASPEN PLUS se simulo tomando los flujos de entrada de la solución de 2-clorofenol y gas (aire) en un mezclador, para después pasar esta mezcla por un separador FLASH donde se lleva cabo la reacción. Finalmente se presenta la salida del gas y líquido tratado (figura 5.1).

Capítulo V

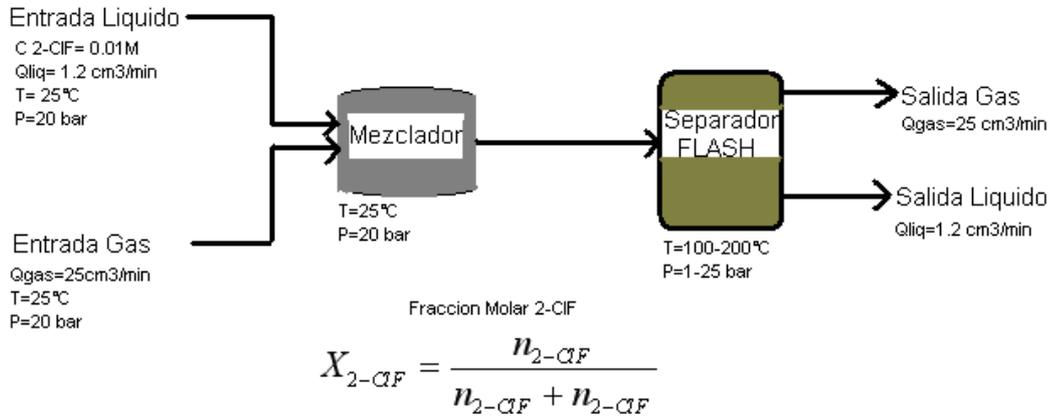


Figura 5.1. Simulación en ASPEN PLUS de las condiciones de oxidación en fase húmeda del 2-clorofenol, empleando un separador FLASH.

La figura 5.2 muestra las curvas de la relación líquido/gas en función de la temperatura. La curva a 5 bar muestra que los reactivos pasan a la fase gaseosa a partir de 150°C. Al aumentar la presión la temperatura a la cual el líquido pasa a la fase gaseosa aumenta. La curva de 15 y 20 bar son muy próximas y en estos casos la temperatura debe ser mayor a 180°C para que todos los reactivos pasen a la fase gaseosa. La catálisis de contacto requiere que al menos un reactivo este en contacto con la superficie del catalizador. Por lo que, se eligió la condición de 20 bar ya que permite mantener los reactivos en fase líquida en un mayor intervalo de temperatura. No se realizaron cálculos a mayor presión, ya que se buscan condiciones suaves de reacción.

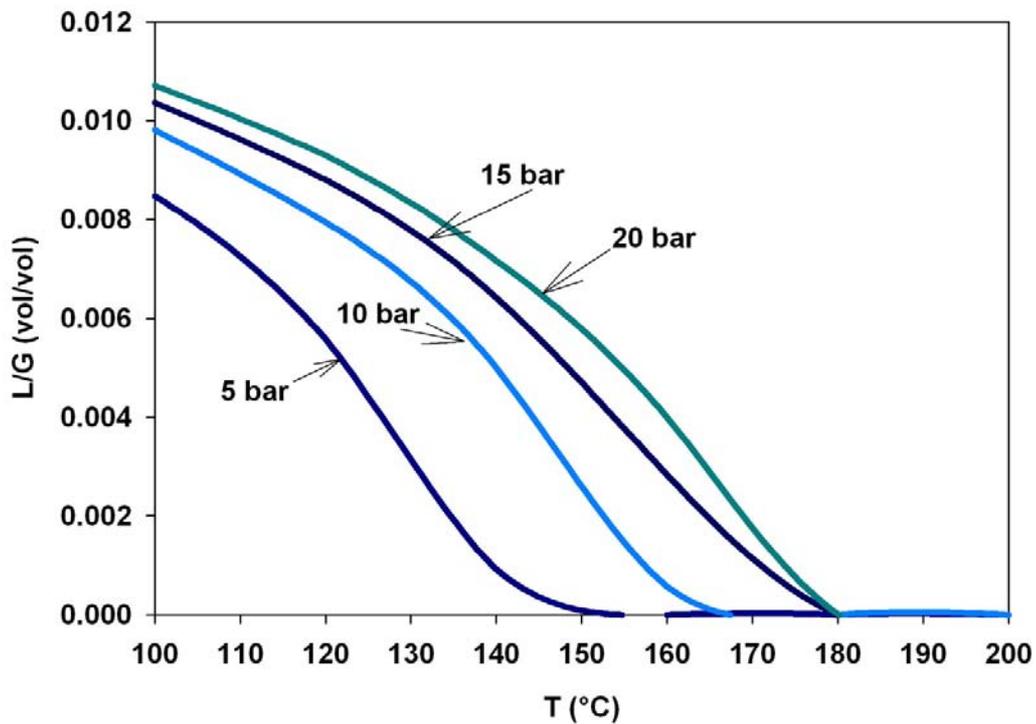


Figura 5.2. Diagrama de evaluación de cambio de estado, líquido a gas, en el agua.

La figura 5.3 muestra la distribución de 2-clorofenol en fase líquida y gaseosa. La fracción molar de 2-clorofenol en la fase gas ($Y_{2\text{-ClO}}$) se mantiene casi constante a lo largo de la temperatura. Por otro lado, de 120 a 140°C la fracción molar de 2-clorofenol en la fracción líquido ($X_{2\text{-clorofenol}}$) se mantiene constante y de 140 a 180°C esta fracción disminuye de manera constante de 1.4×10^{-7} a 0.7×10^{-7} . Sin embargo en el supuesto que realmente existe un equilibrio de fases, la fracción de 0.7×10^{-7} asegura que la difusión de la interfase líquido-gas es alta. Por lo que, se concluye que el catalizador está saturado de reactivo.

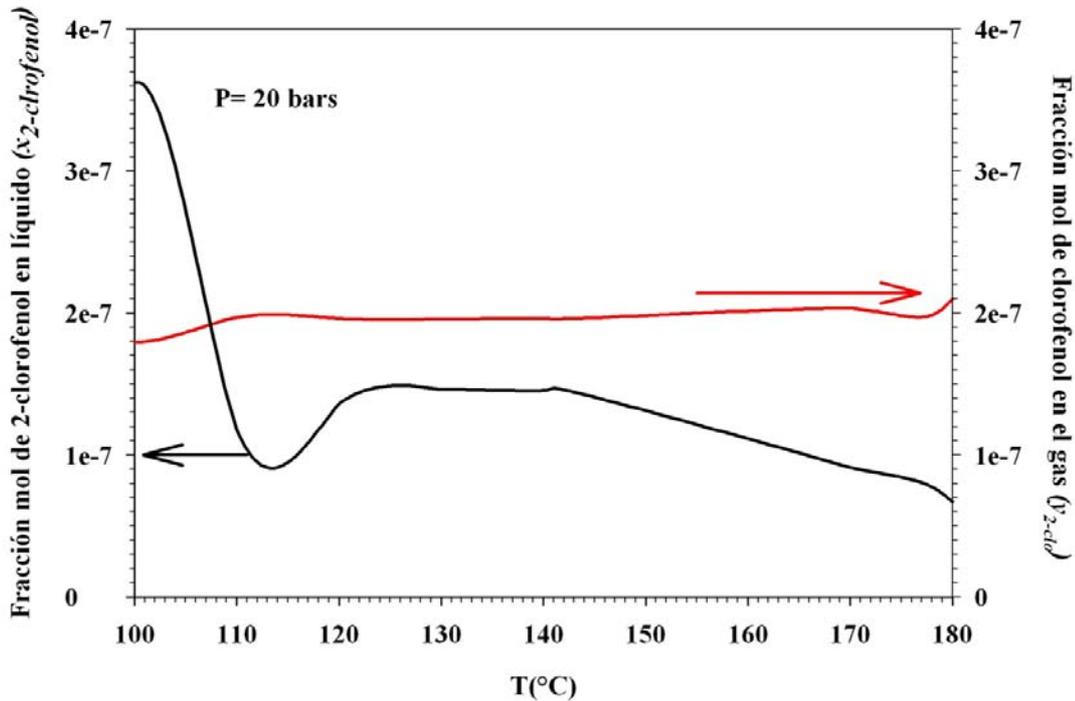


Figura 5.3. Distribución de 2-clorofenol en la fase líquido y gas en función de la temperatura a presión de 20 bar.

5.3. Evaluación de la actividad catalítica.

De acuerdo con el principio de Sabatier existe una interacción óptima reactivo-catalizador, para lo cual la velocidad de reacción es máxima, “La interacción no será débil para que no ocurra la formación del complejo superficial y no será muy fuerte para que no permita la desorción de los productos de reacción”. Así, un catalizador aumenta la velocidad de aproximación a una posición de equilibrio la cual es química y termodinámicamente posible en su ausencia ^[3]. Bajo esta característica, tratamos de llevar a cabo una oxidación completa del 2-clorofenol (2-ClF) en presencia de oxígeno proveniente del aire. La reacción general se considera como de primer orden con respecto al consumo de 2-ClF, tomando este aspecto se calculara su velocidad de reacción.

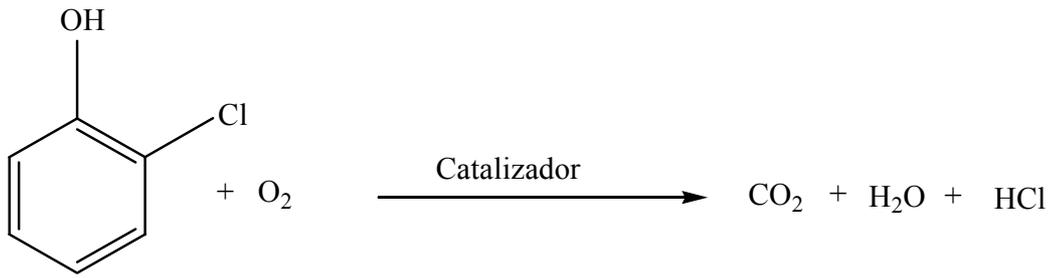


Figura 5.4. Reacción de oxidación del 2-clorofenol.

Se considera que la reacción es de primer orden en función de la concentración del 2-Clorofenol, la velocidad de transformación se calculó a partir de la siguiente ecuación.

$$-r = \frac{(F_{2\text{-ClF}_0}) \times (X_{2\text{-ClF}})}{m_{\text{catalizador}}} \quad \text{ECUACION 5.1}$$

Donde:

-r= velocidad de transformación = mol 2-clorofenol consumido/tiempo.

F_{2-ClF}= flujo molar inicial de 2-ClF a la entrada del reactor (mol/s).

m= masa del catalizador (g).

X_{2-ClF}= conversión de 2-ClF = mol 2-ClF convertido/mol 2-ClF de entrada.

La ecuación 5.1 considera un reactor diferencial y una velocidad de pseudo- primer orden con respecto al 2-ClF, además del flujo de reactivo y masa del catalizador. Los catalizadores de CuO fueron previamente activados con temperatura de 120°C y flujo de aire.

5.4. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/TiO₂-Al₂O₃.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo en el dominio de temperatura de 120-180°C, presión de 20 bar y 0.5 gr de catalizador. El reactor se alimentó con un flujo líquido acuoso de 0.12 cm³/min con 1500 ppm (0.01M de 2-clorofenol) y flujo de gas de 25 cm³/min de aire. La actividad se evaluó durante 8 hrs, tomando muestras cada hora.

Capítulo V

La extracción de los compuestos orgánicos de los productos acuosos de la reacción, se realizó con una solución 0.005 M bifenil (estándar interno) en acetato de etilo. Los productos de la reacción (fase orgánica) se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer equipado con un detector FID y columna capilar HP-5MS (L= 30m, D.I = 0.32 nm).

Como se ha visto, la oxidación de compuestos fenólicos no puede ser total, es decir, según las características del catalizador, se pueden generar compuestos parcialmente oxidados. Estos productos generalmente son el catecol, hidroquinonas, benzoquinonas y ácidos orgánicos.

Para identificar los posibles productos orgánicos generados en la reacción se realizó un análisis estándar de diversas sustancias en cromatografía de gases, identificando los diferentes picos como se observa en la figura 5.5.

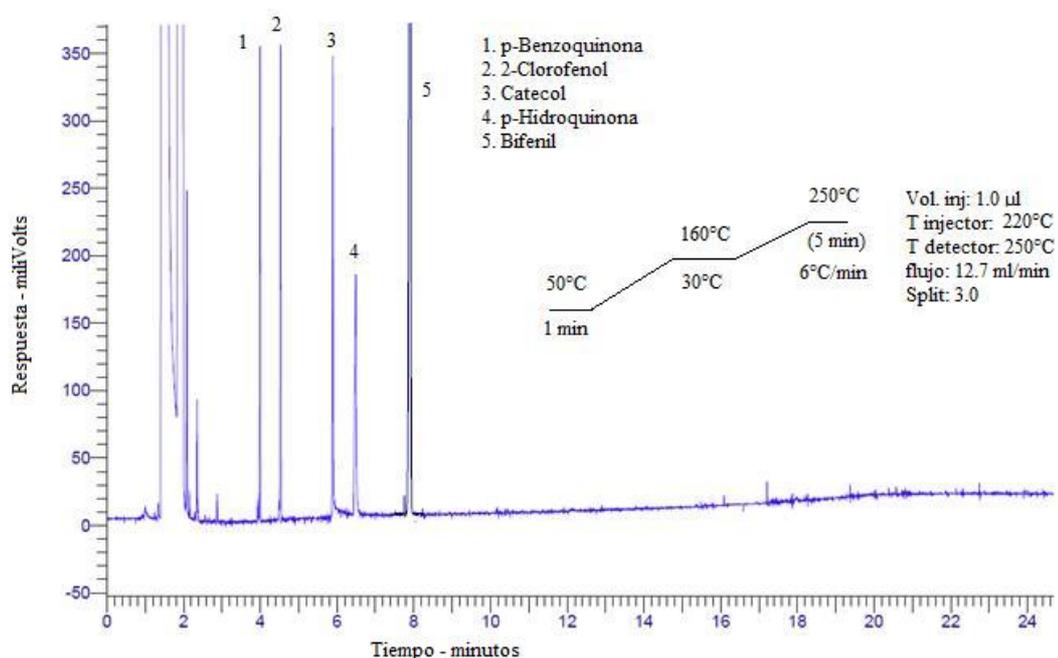


Figura 5.5. Cromatograma estándar de las diferentes sustancias posibles presentes en la solución después de la oxidación catalítica del 2-clorofenol.

Capítulo V

Uno de los problemas discutidos en la introducción es la pérdida de CuO superficial durante la reacción. Por lo cual evaluaremos solamente los catalizadores calcinados a 400°C, ya que el propósito de la calcinación es aumentar la interacción entre el CuO y el soporte.

Los resultados obtenidos durante la evaluación catalítica de los diversos catalizadores se discutirán en las siguientes secciones.

5.4.1. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti5Al95.

En la tabla 5.1 se muestran las velocidades de transformación del 2-clorofenol en presencia del catalizador CuO soportados en Ti5Al95, así como las ppm de 2-clorofenol transformado.

Tabla 5.1. Velocidades de reacción después de 8 horas de los catalizadores CuO/Ti5Al95 a diferentes temperaturas, y las cantidades de 2-ClF transformados.

Temperatura (°C)	r (E-8 mol/s*g) 8 hrs.	2-ClF transformado (ppm)
120	1.4	300
140	0.5	165
160	2.5	535
180	2.8	600

En la tabla 5.1 se observa que a bajas temperaturas la actividad se ve disminuida. A 180 °C aumenta al máximo, ya que se logra oxidar la mayor cantidad de 2-ClF.

La figura 5.6 muestra la gráfica de barras de la selectividad del catalizador CuO soportado en Ti5Al95 calcinados a 400°C.

Capítulo V

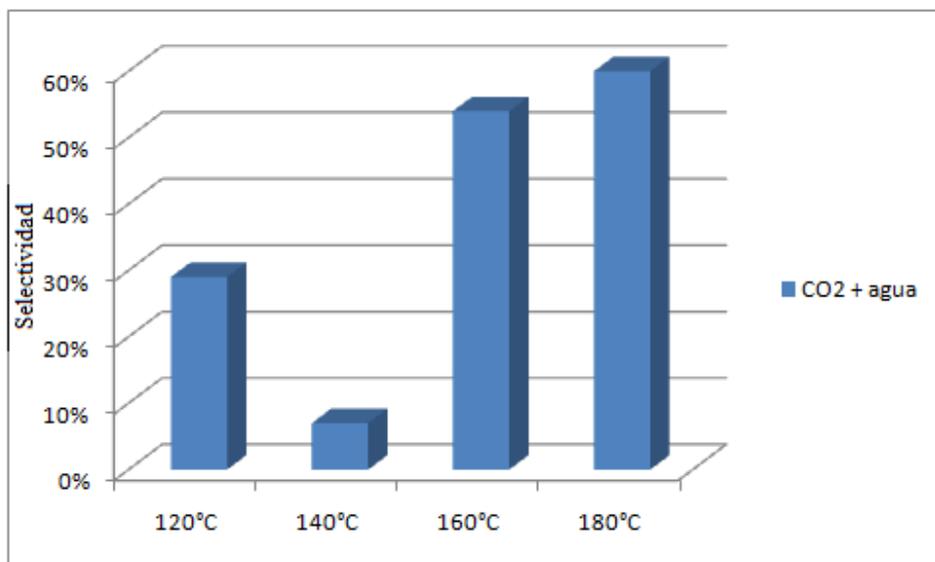


Figura 5.6. Selectividad del catalizador CuO soportado en Ti5Al95, calcinado a 400 ° C.

En el análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases, se observó una disminución en el pico de la cantidad de 2-clorofenol. No se observó ningún pico que identificara algún otro subproducto, por lo que se concluye que el 2-clorofenol tuvo una oxidación total a bióxido de carbono y agua.

5.4.2. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti10Al90.

En la tabla 5.2 se muestra las velocidades de transformación de 2-clorofenol en presencia del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, estos se evaluaron a temperaturas de 120, 140, 160 y 180°C, de igual forma se encuentran las cantidades de 2-CIF transformado.

Tabla 5.2. Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, calcinados a 400°C.

Temperatura (°C)	r(E-8 mol/s*g) 8 hrs	2-CIF transformado (ppm)
120	1.3	405
140	1.9	615
160	3.0	960
180	3.9	1275

Capítulo V

Se puede observar que a mayor temperatura el catalizador presenta una mayor actividad catalítica.

La figura 5.7 muestra la gráfica de la selectividad del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, calcinados a 400°C después de 8 hrs de oxidación de 2-clorofenol.

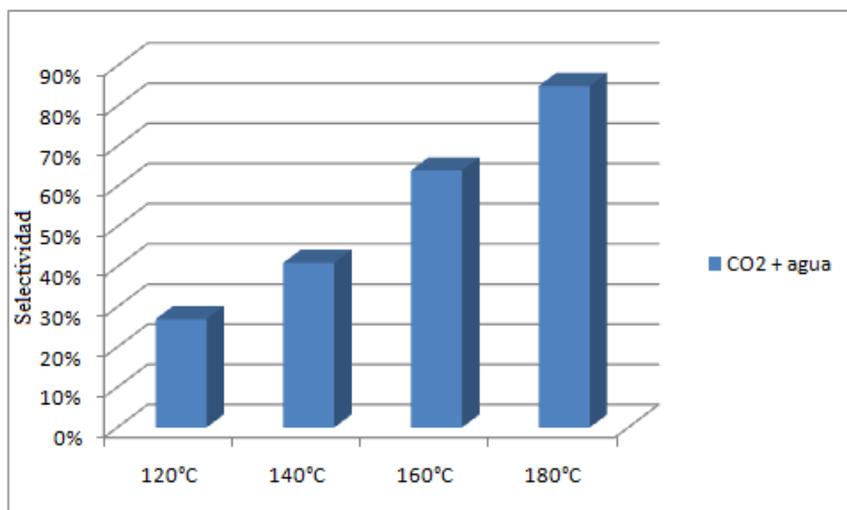


Figura 5.7. Selectividad del catalizador CuO soportado en Ti10Al90, calcinado a 400°C.

Al igual que el caso del catalizador anterior, en el análisis por cromatografía no se mostraron residuos de compuestos productos de una oxidación parcial. Por lo que se asegura que se obtuvo una oxidación total del 2-clorofenol tratado hasta bióxido de carbono y agua.

5.4.3. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti50Al50.

En la tabla 5.3 se muestra las velocidades de transformación de 2-clorofenol en presencia del catalizador de CuO soportado en Ti50Al50, estos se evaluaron a 120, 140, 160 y 180°C, así como la cantidad de 2-ClF transformado durante la reacción.

Capítulo V

Tabla 5.3. Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti50Al50, calcinado a 400°C.

Temperatura (°C)	r(E-8 mol/s*g) 8 hrs	2-CIF transformado (ppm)
120	2.1	690
140	1.2	390
160	2.9	930
180	3.7	1200

Se observa que a mayor temperatura se presenta una mayor actividad. Aunque a 140°C, se observa una disminución de la velocidad con respecto a 120°C, y por consiguiente un menor transformación del 2-CIF.

En la figura 5.8 se muestra la grafica de barras de la selectividad del catalizador de CuO soportado en Ti50Al50, calcinados a 400°C, después de 8 hrs de oxidación del 2-clorofenol.

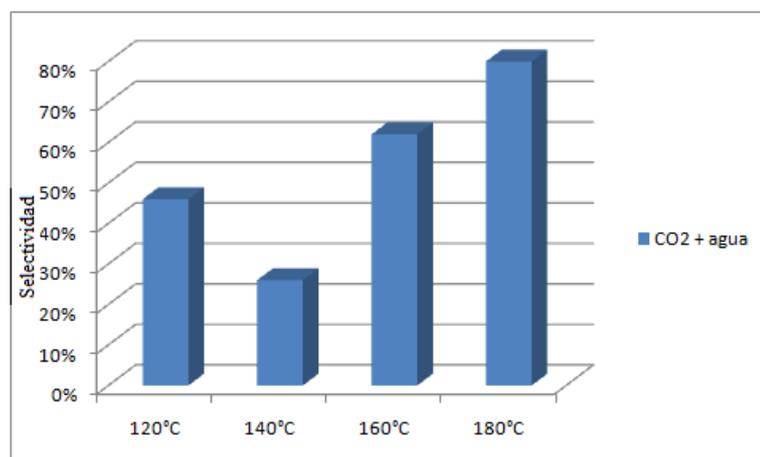


Figura 5.8. Selectividad del catalizador CuO soportado enTi90Al10, calcinado a 400°C.

La selectividad del catalizador CuO soportado en Ti50Al50 nos indica que el 2-clorofenol fue oxidado completamente a bióxido de carbono y agua. Esto debido a

Capítulo V

que el estudio cromatografico no mostro señal de la presencia de algún subproducto de la reacción de oxidación del 2-clorofenol.

5.4.4. Evaluación de la actividad catalítica del CuO/Ti90Al10.

En la tabla 5.4 se muestran las velocidades de transformación del 2-clorofenol después de 8 hrs de reacción en presencia del catalizador de CuO soportado en Ti90Al10 calcinado a 400°C. la reacción se efectuó a 120, 140, 160 y 180°C, así como las cantidades de 2-CIF transformados en la reacción.

Tabla 5.4. Velocidades de reacción después de 8 hrs del catalizador CuO soportado en Ti90Al10, calcinados a 400°C.

Temperatura (°C)	r(E-8 mol/s*g) 8 hrs	2-CIF transformado (ppm)
120	1.2	390
140	----	----
160	3.3	1065
180	4.0	1290

Se observa que el catalizador aumenta su velocidad de reacción con respecto al aumento de temperatura. De igual forma, este catalizador es el que presenta la mayor conversión del 2-CIF a temperaturas de 160 y 180°C. El catalizador a una temperatura de 140°C no presenta actividad.

En la figura 5.9 se muestra la grafica de barras de selectividad del catalizador CuO soportado en Ti90Al10 calcinados a 400°C, después de 8 hrs de reacción.

Capítulo V

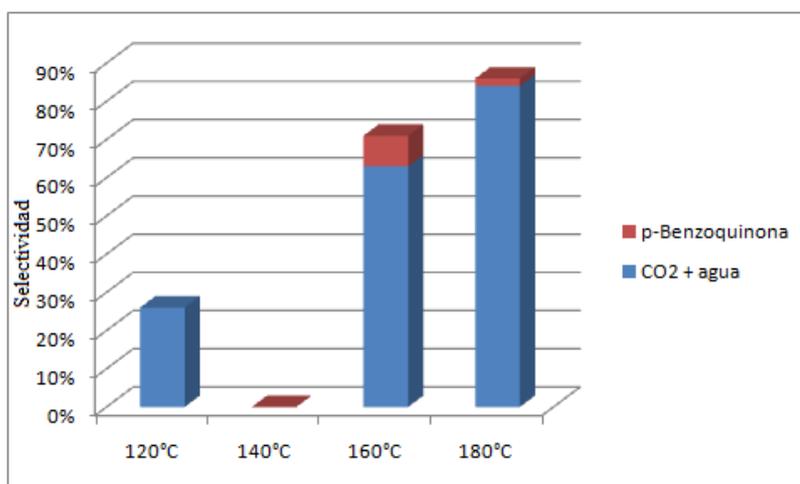


Figura 5.9. Grafica de barras que muestra la selectividad del catalizador CuO soportado en Ti90Al10, calcinados a 400°C.

Como se puede observar el catalizador CuO soportado en Ti90Al10 presenta la mayor actividad en comparación con los demás catalizadores. Sin embargo en este catalizador se observa una selectividad diferente, pues en el análisis cromatografico se observan trazas de benzoquinona. Esto como resultado de una oxidación parcial del 2-clorofenol.

Capítulo V

5.5. Conclusiones parciales.

- La simulación por ASPEN PLUS permitió obtener condiciones de reacción suaves para la oxidación en fase húmeda del 2-clorofeno.
- Los catalizadores de CuO soportado en los diferentes sólidos aumentan su actividad con el incremento de la temperatura.
- El catalizador CuO/Ti50Al50 presenta una mejor conversión del 2-clorofenol a una temperatura de 120°C, convirtiendo 690 ppm de los 1500 ppm del 2-CIF.
- El catalizador de CuO soportados en el sólido Ti90Al10 presentan la mayor transformación del 2-CIF a temperaturas de 160 y 180°C con respecto a los demás catalizadores, logrando transformar hasta 1290 ppm de los 1500ppm presentes en la solución a tratar.
- El catalizado CuO soportado en Ti90Al10 presenta la mayor actividad, pero también produce productos con oxidación parcial, como la 1,4-benzoquinona.
- Los catalizadores presentan problemas en su actividad a una temperatura de 140°C esto posiblemente a una pérdida en el equilibrio en la fase líquido-gas del 2-clorofenol.
- Se logro obtener catalizadores estables, ya que los catalizadores permanecieron estables durante las 8 hrs de reacción, además de que no hubo lixiviación del cobre.

5.6. Bibliografía

¹ Zaera, F. J. *Phys. Chem. B* 2002, 106, 4043-4050

² Qin, J.; Zhang, Q.; Chuang, T. *Appl. Catal. B: Environm.* 29 (2001) 115-123.

³ Sabatier, P. "Catalysis in Organic Chemistry", Ed. The Library Press, 1993.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES GENERALES

Capítulo VI

6.1. Conclusiones generales.

- El método sol-gel proporcionó características morfológicas a los soportes como buena área superficial, además de la formación de meso y microporos, esto debido principalmente a los precursores que se emplearon en la síntesis.
- El análisis de los soportes por DRX nos muestra que los soportes Ti5Al95 y Ti10Al90 muestran una estructura de γ -alúmina, para el Ti50Al50 se supone muestra una estructura del tipo espinela $TiAl_2O_5$, o de forma amorfa.
- El potencial $-\zeta$ permite conocer el pH neto superficial de los diversos soportes, los cuales son afectados por la cantidad de TiO_2 ; a mayor concentración, mayor acidez.
- Los espectros de ERD UV-Vis de los soportes nos mostro las bandas referentes a la alúmina y al TiO_2 .
- El método de llenado de poro permitió impregnar a los soportes con un 12% en peso de CuO.
- La impregnación de los soportes, permitió una distribución del ion Cu^{2+} en forma tetraédrica y octaédrica, lo cual no se vio afectado por la composición del soporte.
- Los catalizadores $CuO/TiO_2-Al_2O_3$ muestran actividad en la oxidación en fase húmeda del 2-clorofenol, logrando remover hasta un 86%(CuO/Ti90Al10; 180°C) del 2-ClF (1290 ppm de 1500 ppm).
- La actividad catalítica están controladas por la concentración de TiO_2 en el soporte. Esto indica que el TiO_2 proporciona mayor actividad al catalizador.

Capítulo VI

- ➔ A mayor cantidad de TiO_2 la selectividad del catalizador se ve desplazada hacia la formación de compuestos parcialmente oxidados, como la Benzoquinona.
- ➔ Se logro estabilizar al CuO con los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que no hubo lixiviación del metal.

6.2. Perspectivas

- ➔ Llevar a cabo un estudio más profundo de las características estructurales de los catalizadores sintetizados.
- ➔ Llevar a cabo la evaluación catalítica con cargas reales de aguas residuales industriales que contengan clorofenoles.

ANEXOS

Anexos

ANEXO I. Glosario

Reactor diferencial

El punto de partida para la evaluación de la velocidad de reacción de un reactor de flujo tubular son las ecuaciones siguientes:

$$r_i = \frac{d(QC_i)}{dV} \dots\dots\dots I.I$$

Donde

C_i = concentración de la especie i en cualquier momento

Q = velocidad volumétrica total de flujo

r_i = velocidad intrínseca de producción

V = volumen total del contenido

O bien:

$$\frac{dX_A}{dV} = -\frac{r_A}{Q_f C_{Af}} = -\frac{r_A}{F_A} \dots\dots\dots I.II$$

Donde

X_A = conversión

V = volumen del contenido

$Q_f C_{Af} = F_A$ = velocidad molar de alimentación constante

r_A = velocidad de producción de A

Si el reactor es lo suficientemente pequeño, el cambio de composición del fluido a medida que recorre el volumen será poco considerable. Además, supóngase que las condiciones de transferencia de calor son tales, que la temperatura tampoco sufre cambios de consideración. Puesto que la composición y la temperatura determinan la velocidad, r también será casi constante en todo el reactor. Expresado de otra forma, se mide una velocidad punto, que corresponde al promedio de composición y temperatura en el reactor. Un aparato de este tipo recibe el nombre de reactor diferencial, puesto que r_i es una constante, la integración de la ecuación I da:

Anexos

Donde

$$\frac{\Delta(QC_i)}{\Delta V} = r_i$$

ΔV = volumen del reactor diferencial

La cantidad $\Delta(QC_i)$ es la variación de la velocidad molal del componente i debida al flujo a través del reactor, si se usa la ecuación II, la ecuación del reactor diferencial en términos de reactante A es:

$$\frac{F_A(\Delta X_A)}{\Delta V} = -r_A$$

Bibliografía.

J.M. Smith, Ingeniería de la cinética química, compañía editorial continental, S.A. de C.V. México, 8ª Ed. 1993, p. 175.