



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por apoyarme siempre.

A mis amigos por sacarme de cervezas cuando necesitaba desconectar.

A Javi y a los demás compañeros por su ayuda en el laboratorio.

A Javier y Antonio por darme la oportunidad de hacer el TFG en el ITQ.

RESUMEN

El ozono se trata de una sustancia beneficiosa cuando se encuentra en la estratosfera de forma natural, ya que la existencia de esta capa protege a los organismos vivos del daño que puede producir la radiación ultravioleta. Sin embargo, cuando esta sustancia se sitúa a nivel troposférico puede resultar perjudicial debido a su gran poder oxidante y a su participación en el smog fotoquímico. Genera un problema de contaminación atmosférica además de resultar tóxico para plantas, animales y personas.

Buscando una optimización energética y aprovechando el alto poder oxidante del ozono se ha incrementado el número de aplicaciones en la industria tales como síntesis de compuestos orgánicos u oxidación de contaminantes en fase gas. Sin embargo su principal aplicación es la desinfección y purificación de aguas debido a su capacidad para eliminar sabores y olores sin alterar el agua y sin dejar residuos.

Durante la utilización de estas técnicas de ozonización es inevitable la emisión de ozono que no ha llegado a autodescomponerse a la atmósfera, por ello es necesario adoptar medidas para eliminar el ozono residual de estos procesos.

A pesar del que el ozono se descomponga térmicamente el proceso es lento y no es viable económicamente, por ello la vía de descomposición más usada es la catalítica.

En el presente TFG se realizará la síntesis de materiales catalíticos basados en óxidos de manganeso estructurados para la descomposición del ozono en fase gas. Sus propiedades físico-químicas se determinarán con difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para el análisis químico, área BET, microscopía de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Finalmente se estudiará su actividad catalítica frente a la descomposición del ozono.

Palabras clave: Descomposición ozono, todorokita, birnesita.

RESUM

L'ozó es tracta d'una substància beneficiosa quan es troba en l'estratosfera de forma natural, ja que l'existència d'esta capa protegeix als organismes vius del dany que pot produir la radiació ultravioleta. No obstant això, quan esta substància se situa a nivell troposfèric pot resultar perjudicial a causa del seu gran poder oxidant i a la seua participació en el boirum fotoquímic. Genera un problema de contaminació atmosfèrica a més de resultar tòxic per a plantes, animals i persones.

Buscant una optimització energètica i aprofitant l'alt poder oxidant de l'ozó s'ha incrementat el nombre d'aplicacions en la indústria com ara síntesi de compostos orgànics u oxidació de contaminants en fase gas. No obstant això la seua principal aplicació és la desinfecció i purificació d'aigües degut a la seua capacitat per a eliminar sabors i olors sense alterar l'aigua i sense deixar residus.

Durant la utilització d'aquestes tècniques d'ozonització és inevitable l'emissió d'ozó que no ha arribat a autodescompondre's a l'atmosfera, per això és necessari adoptar mesures per a eliminar l'ozó residual d'aquests processos.

A pesar del que l'ozó es descomponga tèrmicament el procés és lent i no és viable econòmicament, per això la via de descomposició més usada és la catalítica.

En el present TFG es realitzarà la síntesi de materials catalítics basats en òxids de manganés estructurats per a la descomposició d'ozó en fase gas. Les seues propietats fisicoquímiques es determinaran amb difractometria de rajos X (DRX), espectroscòpia de plasma d'adaptament inductiu (ICP) per a l'anàlisi químic, àrea BET, microscòpia d'agranat (SEM) i de transmissió (TEM). Finalment s'estudiarà la seua activitat catalítica enfront de la descomposició d'ozó.

Paraules clau: Descomposició d'ozó, birnesites, todorokites.

ABSTRACT

Ozone is a beneficial substance when found in the stratosphere naturally given that the existence of its layer protects living organisms from the damage ultraviolet radiation can cause. However, ozone can be harmful due to its great oxidizing power and its participation in photochemical smog when located at the tropospheric level. It generates an air pollution issue as well as being toxic to plants, animals and people.

Looking for energy optimization and taking advantage of ozone high oxidant power, has increased the number of industry applications such as organic compounds synthesis or pollutants oxidation in gas phase. However, it is the disinfection and purification of water its main application due to its ability to eliminate flavors and odors without disturbing the water and without leaving leftovers.

During these ozonation techniques use, ozone that has not become self-decomposing emission to the atmosphere is unavoidable, consequently adopting measures to eliminate the ozone left from these processes is needed.

Even though ozone is thermally decomposed the process is slow and is not economically viable, so the catalytic decomposition is the most used way.

In the present TFG, the synthesis of catalytic materials based on structured manganese oxides for the ozone decomposition in the gas phase will be carried out. Its physical-chemical properties will be determined with X-ray diffractometry (XRD), inductive coupling plasma spectroscopy (ICP) for chemical analysis, BET area, scanning (SEM) and transmission (TEM) microscopy.

Finally, its catalytic activity against ozone decomposition will be studied.

Key words: Ozone decomposition, birnessite, todorokite.

ÍNDICE

Documentos contenidos en el TFG

- Memoria
- Presupuesto

Índice de la memoria

1. Introducción.....	11
1.1. Propiedades ozono.	11
1.2. Usos, aplicaciones y fuentes de emisión.....	12
1.3. Problemas de salud y medio ambiente.....	13
1.4. Descomposición catalítica y térmica.....	15
2. Objetivos.....	18
3. Metodología experimental.....	19
3.1. Descripción de los catalizadores OMS.	19
3.2. Síntesis de los catalizadores.....	20
3.2.1. 10% Óxido de manganeso sobre γ -alúmina.....	20
3.2.2. Óxidos de manganeso estructurados.	23
3.3. Técnicas de caracterización.	26
3.3.1. Difractometría de rayos X (DRX).	26
3.3.2. Plasma acoplado inductivamente (ICP).....	27
3.3.3. Área superficial (BET).....	28
3.3.4. Termogravimetría (TG).	29
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).....	29
3.4. Diseño de las reacciones.....	31
4. Resultados y discusión.....	38
4.1. Caracterización de catalizadores.	38
4.1.1. Óxido de manganeso sobre γ -alúmina (MnO_2/Al_2O_3).	38
4.1.2. Óxidos de manganeso estructurados.	39
4.2. Eficiencia frente a la descomposición de ozono.	46

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

5. Conclusiones.....	51
6. Bibliografía.....	52

Índice del presupuesto

1. Presupuesto.....	56
1.1. Reactivos.....	56
1.2. Equipo de reacción.....	57
1.3. Equipos auxiliares.....	58
1.4. Material fungible.....	59
1.5. Mano de obra.....	60
1.6. Coste total del proyecto.....	60
2. Bibliografía.....	62

Lista de figuras de la memoria

Figura 1. Estructuras resonantes del ozono [1].	11
Figura 2. Orbitales y distribución electrónica en el ozono [1].....	12
Figura 3. Actividad catalítica para óxidos tipo p y n en la descomposición de ozono. Tomada de la referencia [18].	17
Figura 4. Imágenes esquematizando la síntesis de M-todorokita. a) preparación de birnesita mezclando disoluciones A y B, b) intercambio iónico para obtener buserita, c) transformación en todorokita por tratamiento hidrotérmico. [19]	19
Figura 5. A la izquierda sin tratar alúmina, a la derecha alúmina después de haber impregnado nitrato de manganeso a volumen de poro.	21
Figura 6. Rampa de calcinación implementada para la síntesis de MnO_2/Al_2O_3	21
Figura 7. Termogravimetría de una muestra de $10\%MnO_2/\gamma-Al_2O_3$. Extraída de la referencia [20]. .	22
Figura 8. Síntesis de birnesita sódica.	23
Figura 9. Ejemplo de filtración y lavado.	24
Figura 10. Cintas indicadoras de pH.....	24
Figura 11. Autoclaves utilizados en la síntesis de todorokitas.	26

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Figura 12. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión. Extraída de la referencia [25].	30
Figura 13. a) Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. b) Representación esquemática de los procesos que tienen lugar como consecuencia de la interacción de los electrones con una superficie. c) Imagen obtenida con un microscopio SEM de un cristal de barita. Extraída de la referencia [25].	31
Figura 14. Equipo para pastillar formado por una prensa hidráulica, un troquel, mortero y maza y varios tamices de la luz de malla requerida.	33
Figura 15. Esquema del equipo experimental.....	34
Figura 16. Ejemplo de la corrección aplicada en la concentración de ozono.	36
Figura 17. DRX del catalizador de MnO_2/Al_2O_3 tras calcinarse a $450^\circ C$ indicando los picos de intensidad de cada fase.	38
Figura 18. Difractograma de rayos x de los catalizadores con estructura de birnesita.....	39
Figura 19. DRX de los catalizadores con estructura de buserita.	40
Figura 20. DRX de los catalizadores con estructura de todorokita.	40
Figura 21. Resultado del análisis termogravimétrico de una muestra de birnesita.	42
Figura 22. Todorokita dopada con cobalto vista con microscopio TEM a 6000 aumentos.....	43
Figura 23. Todorokita dopada con magnesio vista con microscopio TEM a 10000 aumentos.	43
Figura 24. Buserita dopada con níquel vista con microscopio TEM a 15000 aumentos.	44
Figura 25. Birnesita sódica vista con un microscopio SEM a 15000 aumentos.....	44
Figura 26. Todorokita dopada con níquel vista con un microscopio SEM a 250000 aumentos.....	45
Figura 27. Todorokita dopada con cobalto vista con un microscopio SEM a 15000 aumentos.....	45
Figura 28. Conversión del ozono para cada uno de los catalizadores usados en reacción.	48
Figura 29. Comparación de conversión de ozono para cada pareja de OMS según su metal.....	49
Figura 30. Comparación de conversión de ozono entre OMS con la misma estructura.	50

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Lista de tablas de la memoria

Tabla 1. Principales características del ozono [2].	11
Tabla 2. Condiciones de la reacción.....	32
Tabla 3. Análisis químico obtenido por ICP para el catalizador MnO_2/Al_2O_3	39
Tabla 4. Resultados de la ICP de la cual se obtiene los porcentajes en peso de distintos metales para los catalizadores sintetizados.	41
Tabla 5. Valores de BET y volumen de poro en los catalizadores OMS.....	41

Lista de tablas del presupuesto

Tabla 1. Coste de los reactivos [1,2,3].	56
Tabla 2. Coste del equipo de reacción [4,5,6,7,8,9].....	57
Tabla 3. Coste de los equipos utilizados [10,11].	58
Tabla 4. Coste del material fungible [12,13,14].	59
Tabla 5. Coste de la mano de obra.	60
Tabla 6. Coste total del trabajo de fin de grado.....	61



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Memoria

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

1. Introducción.

1.1. Propiedades ozono.

El ozono (O_3) es una sustancia cuya molécula está compuesta por tres átomos de oxígeno que se forma cuando dos átomos de una molécula de oxígeno se disocian. Cada uno de esos oxígenos liberados se une a otra molécula de oxígenos formando moléculas de ozono.

Bajo condiciones normales, el ozono es un gas azulado con un intenso olor característico. Se trata de un poderoso oxidante a pesar de su inestabilidad térmica [1]. En la Tabla 1 se muestran las principales características del ozono.

Tabla 1. Principales características del ozono [2].

Nº CAS	10028-15-6
Mr (g/mol)	48
T _{eb} (°C)	-111.9
T _{fus} (°C)	-192.5
Solubilidad en agua pura (pH=3.5, 0°C) ,(g/L)	1.06
Densidad relativa al aire	1.6
ΔG^0_{298} (kJ/mol)	-163

La molécula de ozono tiene forma triangular y simétrica con un ángulo de 116° y distancias entre oxígenos iguales, pero ligeramente mayores a la distancia entre oxígenos en la propia molécula de oxígeno. Las estructuras resonantes del ozono se muestran en la Figura 1.

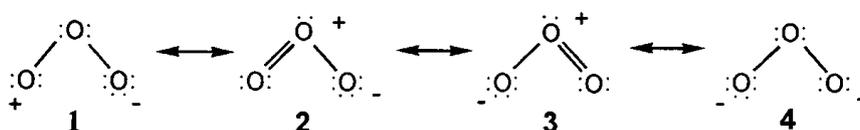


Figura 1. Estructuras resonantes del ozono [1].

Los átomos presentan una hibridación sp^2 . Los orbitales sp^2 no unidos contienen dos electrones, mientras que la molécula entera comparte una nube electrónica π que contiene cuatro electrones (Figura 2). El bajo momento dipolar del ozono puede ser explicado por el efecto equilibrante del par de electrones no compartidos en el átomo exterior.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

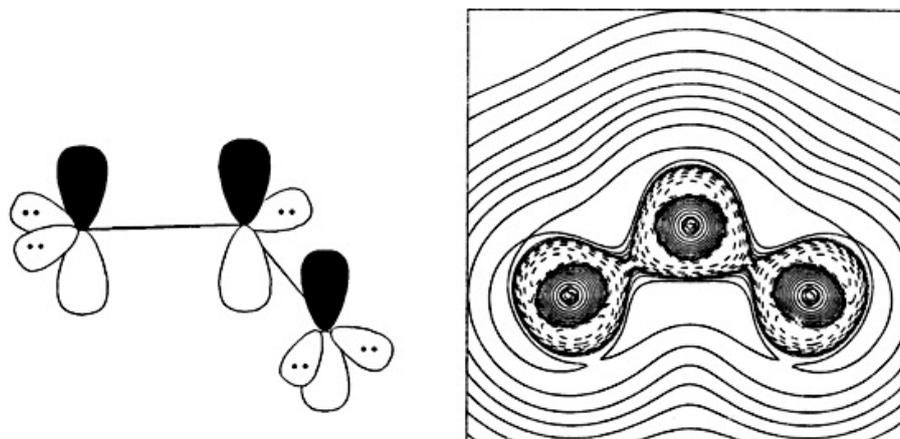


Figura 2. Orbitales y distribución electrónica en el ozono [1].

1.2. Usos, aplicaciones y fuentes de emisión.

El ozono es un agente altamente oxidante, reaccionando directamente o bien siguiendo un mecanismo vía hidroxilo con compuestos orgánicos e inorgánicos. Se ha encontrado que el ozono puede incrementar la biodegradabilidad de contaminantes orgánicos (incluyendo la propia materia orgánica natural) e induce a la eficiente inactivación de un amplio rango de microorganismos. Por tanto, los procesos de ozonización resultan una efectiva técnica tanto como método para el tratamiento eficiente de la mejora de aguas residuales como para la calidad de agua potable [3].

En las estaciones depuradoras de aguas residuales el ozono se emplea como tratamiento terciario para eliminar compuestos orgánicos no biodegradables de aguas. La principal ventaja de este método de oxidación avanzada frente a las demás es su mayor eficiencia energética para la generación de radicales frente a tecnologías como la de UV/H₂O₂ [4] debido a su capacidad para formar radicales hidroxilo [5].

También se utiliza para eliminar algunos agentes patógenos y desinfectar el agua. El ozono presenta frente al cloro la ventaja de que no deja ni sabor ni olor ni colorea el agua y es de gran efectividad en la eliminación de bacterias incluso a bajas concentraciones. Por otro lado tiene la desventaja de que su tiempo de vida es muy corto, esto se traduce en que solo puede usarse como desinfectante primario, en cuanto se cesa de introducir ozono en el agua cesa su actividad.

En aguas superficiales, la presencia de fitoplancton contribuye de forma significativa al aumento de la materia orgánica, mientras este está asociado también con problemas en el olor y el sabor de aguas potables. Las cianobacterias son miembros comunes de las comunidades de fitoplancton de agua dulce en aguas superficiales y son de gran preocupación cuando el agua superficial se utiliza como fuente de agua potable. Además, la Directiva marco europea sobre el agua 2000 (2000/60 / CE) caracteriza a las cianobacterias como contaminantes del agua de alta prioridad y posibles contaminantes peligrosos clave. Por lo tanto, la eliminación de las cianobacterias y sus toxinas (producidas por algas) por los sistemas de tratamiento de agua es de gran preocupación. El uso de la

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

oxidación química por el ozono podría abordar eficazmente estos problemas al dañar los organismos fitoplanctónicos y ayudar a su eliminación eficiente [3].

Aparte de su uso mayoritario en el tratamiento de aguas el ozono también tiene otras aplicaciones. El ozono es un desinfectante alternativo a los compuestos clorados en la industria alimentaria, con la ventaja frente a este de que gracias a su inestabilidad se descompone en radicales libres y no deja ningún componente residual en su descomposición, liberando principalmente oxígeno [6].

En la industria del papel el ozono permite un blanqueamiento de la pulpa del papel respetuoso con el medio ambiente. Las técnicas tradicionales para el blanqueo de la pulpa emplean cloro o compuestos orgánicos clorados, como el hipoclorito. Debido a los problemas medioambientales y a la gran cantidad de efluentes con elevada carga generados mediante estos procesos, el uso de otros agentes como el ozono es interesante. Además, el ozono se puede emplear para el tratamiento de los efluentes de las plantas de blanqueado, para eliminar materia orgánica [7].

A parte de las anteriores aplicaciones, el ozono también se utiliza en la síntesis de productos químicos, como en la industria farmacéutica [7].

Por otro lado, el ozono se emplea como agente oxidante en síntesis orgánica, ya bien sea a escala de laboratorio como a escala industrial, ya que tiene un gran poder oxidante. Algunos ejemplos de uso sintético del ozono son en la síntesis de sabores, fragancias y perfumes, de iniciadores de polimerización, perácidos y algunos fármacos.

Tanto durante la utilización de técnica de ozonización como en la síntesis orgánica con ozono es prácticamente inevitable la emisión de ozono residual que o bien no ha reaccionado o bien no ha llegado a autodescomponerse totalmente.

Además de estas emisiones de ozono, determinados equipos pueden generar ozono durante su funcionamiento normal, es el caso de fotocopiadoras, impresoras láser, lámparas ultravioletas...

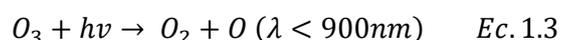
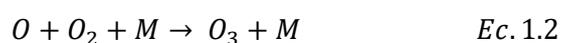
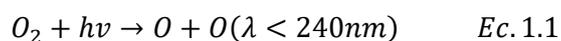
Entre las fuentes naturales que generan ozono troposférico se encuentran la inyección desde la estratosfera, fuente a la que se le atribuía el origen de este compuesto en las capas bajas de la atmósfera hasta el desarrollo de las "teorías fotoquímicas" [8], y la conversión natural de NO a NO₂. Las fuentes naturales aportan, aproximadamente, el 20% del ozono presente en la troposfera, teniendo el 80% restante un origen antropogénico [9].

1.3. Problemas de salud y medio ambiente.

El ozono se puede encontrar en las dos primeras capas de la atmósfera, la troposfera y la estratosfera. La mayor parte del ozono atmosférico se encuentra en la estratosfera, en torno al 90% del mismo. El contenido de ozono en la troposfera se aproxima al 10% [9]. El papel de este gas en una y otra capa es totalmente distinto. Mientras que en la zona estratosférica posee una faceta beneficiosa, al absorber parte de la radiación ultravioleta que proviene del sol, en las capas bajas de la atmósfera, a determinadas concentraciones, se torna como un importante contaminante secundario debido a su elevado poder oxidante [10].

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

En la estratosfera, el ozono actúa como filtro protector absorbiendo parte de la radiación ultravioleta nociva procedente del sol, Uv-B con longitudes de onda entre 280 y 320 nm. Esto se debe a que, en esta zona, dicho elemento es la única especie atmosférica capaz de atenuar radiaciones con longitudes de onda superiores a los 230 nm, las cuales podrían afectar negativamente a diversas macromoléculas constituyentes de las células vivas, tales como proteínas y ácidos nucleicos [11]. Se forma así un equilibrio dinámico en el que se forma y destruye ozono, consumiéndose de esta forma la mayoría de la radiación de longitud de onda menor de 290 nm. Así, el ozono actúa como un filtro que no deja pasar dicha radiación perjudicial hasta la superficie de la Tierra.



Donde M representa un tercer cuerpo, generalmente N₂ u O₂, que elimina la energía liberada en la reacción 1.2, al ser esta exotérmica, y estabiliza las moléculas de ozono generadas.

Como se observa en la reacción 1.1, la absorción de energía por parte de la molécula de oxígeno provoca la ruptura de la misma, originándose dos átomos de oxígeno libres, los cuales reaccionan con el oxígeno molecular formándose ozono según la reacción 1.2. Este ozono, por acción de la radiación solar, se disocia en oxígeno atómico y molecular, reacción 1.3. El oxígeno atómico generado se combina con el ozono para producir oxígeno molecular, reacción 1.4, que, junto que el formado en la reacción 1.3, inicia de nuevo el ciclo [12].

Como se ha comentado anteriormente, el ozono está presente en la troposfera de forma natural. Sin embargo, la emisión de determinadas sustancias, puede hacer que las concentraciones de este gas se incrementen hasta niveles perjudiciales. En este momento, el ozono pasa a ser un importante contaminante, pudiendo ocasionar numerosas afecciones de carácter negativo sobre la salud humana, las comunidades vegetales, los materiales e incluso el clima.

Son diversos los estudios que han puesto de manifiesto las posibles consecuencias adversas que la exposición a elevadas concentraciones de ozono puede ocasionar sobre la salud de las personas ya sea produciendo irritación en ojos, nariz y garganta (0.1 ppm, límite de exposición recomendado), producir dolor de cabeza, náuseas, o producir edemas pulmonares y propiciar susceptibilidad frente a infecciones respiratorias (0.5 ppm) [13,14].

Otro problema importante generado por la presencia del ozono en la troposfera es su participación en el smog fotoquímico. Se denomina smog fotoquímico a la contaminación del aire principalmente en áreas urbanas por ozono originado mediante reacciones fotoquímicas y otros compuestos.

Los principales contaminantes primarios son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), sin embargo, también existen contaminantes secundarios, los cuales son

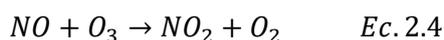
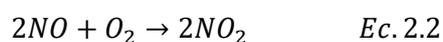
Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

formados a partir de los anteriores mediante una serie compleja de reacciones propiciadas por la radiación solar, entre estos está el propio ozono, el HNO₃, el nitrato de peroxiacilo (PAN) y otros compuestos.

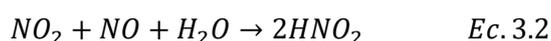
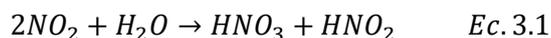
En la baja atmosfera, los óxidos de nitrógeno gaseosos se producen durante la combustión de combustibles fósiles a elevadas temperaturas en presencia de aire. Bajo estas condiciones se forma el NO como indica la ecuación 2.1.



Sin embargo, el óxido nítrico tiene poca vida media y tiende a generarse NO₂ rápidamente siguiendo las siguientes reacciones:



Los NO_x se eliminan de forma húmeda al combinarse con pequeñas gotas de agua existentes en la atmósfera produciendo ácido nítrico y nitroso como muestran las ecuaciones 3.1 y 3.2, que posteriormente se precipitará en forma de lluvia ácida.



Como se muestra en la ecuación 4, otra vía que produce la eliminación de NO_x en la atmósfera es la producción de PAN.



1.4. Descomposición catalítica y térmica.

Teniendo en cuenta las características de peligrosidad que presenta el ozono y lo perjudicial que es para el medio ambiente resulta necesario tomar medidas para eliminar todo el ozono residual que ha sido emitido a la troposfera [15]. La ecuación de descomposición general del ozono es la siguiente:



Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Además el ozono en fase gas puede descomponerse de varias formas distintas:

- Descomposición térmica.
- Descomposición fotoquímica.
- Descomposición fotocatalítica.
- Descomposición catalítica.

La descomposición del ozono por acción únicamente de calor es muy lenta a temperaturas bajas (<250°C). Trabajar a temperaturas mayores para aumentar suficientemente la velocidad de descomposición implica un coste energético elevado y por consiguiente poca viabilidad con este método, por ello resulta de gran interés investigar sobre los otros métodos de descomposición del ozono [16].

La descomposición fotoquímica consiste en irradiar al ozono con radiación UV ($305\text{nm} < \lambda < 310\text{nm}$) para que se desprenda de un oxígeno en forma de radical peróxido y una molécula de oxígeno. Este método de tratamiento tampoco suele ser un proceso muy eficaz porque el ozono absorbe débilmente en esta región [17].

Por otro lado, está la descomposición fotocatalítica. Esta tecnología ya se ha utilizado con éxito en la eliminación de una amplia gama de compuestos, puede aplicarse a temperaturas ambiente y presión atmosférica y además puede utilizar reacciones de reducción-oxidación para convertir sustancias contaminantes en productos inofensivos. El dióxido de titanio es el fotocatalizador más utilizado actualmente para la descomposición del ozono, ya sea dopado con diferentes elementos o contenido en distintos soportes [17].

Por último, se encuentra la descomposición catalítica, se trata del método de descomposición de ozono más estudiada y utilizada de las cuatro, en concreto catalizadores heterogéneos (sólido-gas). Entre las ventajas de este tipo de descomposición se encuentran por ejemplo el bajo coste económico debido a que no son necesarias altas temperaturas, las conversiones elevadas, altas velocidades de reacción y una fácil separación del catalizador con el medio de reacción. Debido a la serie de ventajas que presenta este método frente al resto, se ha decidido desarrollar este trabajo basándose en este tipo de descomposición.

La mayoría de materiales catalíticos normalmente utilizados son metales nobles como el paladio (Pd) o el platino (Pt), u óxidos de metales de transición como el manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni) y plata (Ag). Estos componentes son a menudo soportados sobre materiales como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 , zeolitas, carbón activo o una combinación de éstos. Hay muchos desafíos que enfrentar en el desarrollo de nuevos catalizadores porque las condiciones para su uso varían considerablemente. Actualmente, algunos catalizadores experimentan un declive en la actividad a largo plazo. El desarrollo de catalizadores ligeros, con mayor actividad y ausentes de desactivación supone un importante objetivo en la mejora de los catalizadores.

En una investigación reciente sobre Ag_2O se encontró que los óxidos tipo-p eran activos en la descomposición, y que el mecanismo probablemente involucrara especies cargadas tales como superóxido (O_2^-). En la Figura 3 se observa la capacidad catalítica de distintos óxidos [1].

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

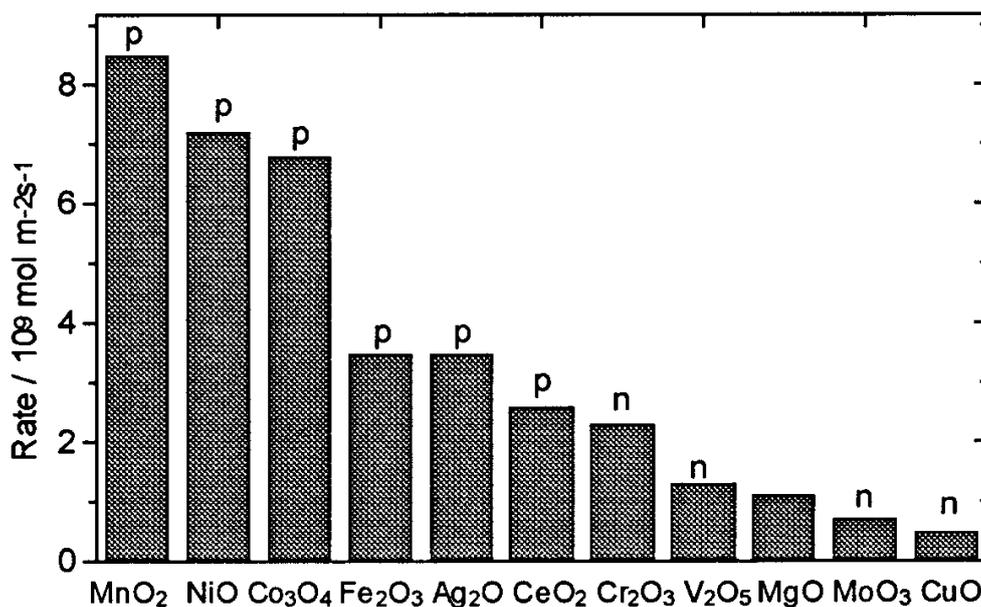
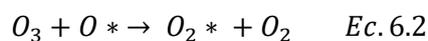
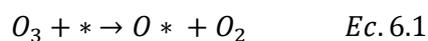


Figura 3. Actividad catalítica para óxidos tipo p y n en la descomposición de ozono. Tomada de la referencia [18].

La cinética y el mecanismo ha sido profundamente investigada en el dióxido de manganeso, el metal de transición más activo.



En estas reacciones, el asterisco (*) representa los sitios activos de la superficie y O₂* es la especie de peróxido.

En este trabajo se va a tratar de sintetizar catalizadores formados a base de óxidos de manganeso y además se van a dopar con metales de los dos óxidos siguientes que más actividad tenían, el níquel y el cobalto.

2. Objetivos.

El principal objetivo de este trabajo final de grado (TFG) es el desarrollo de materiales catalíticos heterogéneos eficientes en la descomposición de ozono, basados en óxidos de manganeso estructurados (OMS). Para estudiar su actividad se utilizará un reactor continuo de lecho fijo el cual se alimentará con ozono diluido en una corriente de aire ($20\text{g O}_3/\text{m}^3$).

Otro de los objetivos es la caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados mediante diferentes técnicas. Entre otras se utilizarán las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de plasma (ICP) para análisis químico, área superficial (BET), termogramimetría (TG), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM).

Como último objetivo está el estudio cinético de la formulación catalítica que presente mejores resultados en la reacción de descomposición del ozono.

3. Metodología experimental.

3.1. Descripción de los catalizadores OMS.

Los catalizadores OMS (óxidos de manganeso estructurados) son como su propio nombre indica catalizadores fundamentalmente formados por una base de óxidos de manganeso dispuestos según una determinada estructura. En este trabajo distinguimos entre birnesitas, buseritas (estructura laminar) y todorokitas (estructura de túnel unidimensional).

Por un lado, las birnesitas y las buseritas ambas están formadas principalmente por láminas de octaedros de óxidos de manganeso que comparten aristas, entre las cuales se situarían cationes (normalmente alcalinos o alcalinotérreos como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) junto a moléculas de agua las cuales compensarían el exceso de carga que producen las láminas octaédricas de manganeso. La principal diferencia entre ambas es que mientras la birnesita tiene una única lámina de hidratación la buserita está más hidratada y tiene dos, por ello la distancia interlaminar aumenta de 7 Å en el caso de la birnesita hasta 10 Å en el de la buserita. En la Figura 4 extraída de la referencia [19] se puede observar de forma esquematizada las estructuras de los materiales sintetizados.

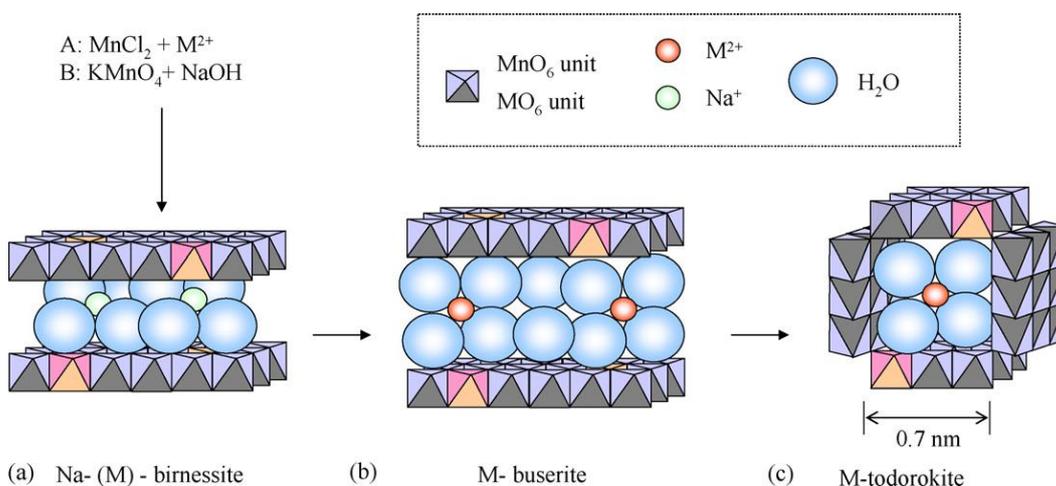


Figura 4. Imágenes esquematizando la síntesis de M-todorokita. a) preparación de de birnesita mezclando disoluciones A y B, b) intercambio iónico para obtener buserita, c) transformación en todorokita por tratamiento hidrotérmico. [19]

Por otro lado, las todorokitas son óxidos de manganeso que se estructuran en túneles unidimensionales, estos están formados también por octaedros de $Mn^{4+}O_6$ que comparten aristas y forman una red de 3x3. En el interior de este túnel se sitúan cationes trivalentes y/o divalentes y moléculas de agua. Además, algunos cationes no solo están situados en el interior del túnel, sino que se incorporan al esqueleto de la estructura en forma de sustituciones isomorfas.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

3.2. Síntesis de los catalizadores.

Los catalizadores que se van a sintetizar son los siguientes:

- Catalizador de referencia: 10%MnO₂/Al₂O₃
- Birnesitas
 - 5% Co
 - 5% Ni
 - Sin metal (Na)
 - Sin metal (Mg)
- Buseritas
 - 5% Co
 - 5% Ni
 - Sin metal (Mg)
- Todorokitas
 - 5% Co
 - 5% Ni
 - Sin metal (Mg)

3.2.1. 10% Óxido de manganeso sobre γ -alúmina.

El catalizador de óxido de manganeso sobre γ -alúmina se sintetiza siguiendo el método de impregnación a volumen de poro a vía húmeda o a humedad incipiente.

El soporte seleccionado es γ -alúmina comercial y como precursor del manganeso se ha utilizado nitrato de manganeso tetrahidratado (Mn(NO₃)₂·4H₂O). El método de impregnación consiste en una adición de una disolución acuosa con la concentración de nitrato de manganeso adecuada para alcanzar la cantidad de manganeso que deseamos en el catalizador.

El volumen de la disolución debe de ser el justo para que cuando se adicione totalmente se alcance el punto de humeado incipiente, por ello antes de proceder a la impregnación con el nitrato de manganeso se hace una impregnación previa de agua pura a la γ -alúmina.

En nuestro caso se ha ido añadiendo a 1g de γ -alúmina agua gota a gota hasta que cuando llevamos 1.6mL se ve que se satura. A continuación, como sabemos que el nitrato de manganeso está hidratado hacemos los cálculos correspondientes para saber el agua necesaria para nuestra disolución.

Suponiendo 2g de soporte y $\rho_{\text{agua}}=1\text{kg/L}$

$$\frac{m_{\text{MnO}_2}}{m_{\text{alúmina}}+m_{\text{MnO}_2}} = 10\% \rightarrow m_{\text{MnO}_2} = 0.222\text{g}$$
$$m_{\text{nitrato}} = \frac{0.222\text{g}}{PM(\text{MnO}_2)} \cdot PM(\text{Nitrato Mn}) = 0.64\text{g nitrato Mn}$$

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

$$V_{agua} = \frac{m_{nitrato}}{PM(nitrato)} \cdot 4 \cdot PM(agua) \cdot \rho_{agua} = 0.185 \text{ mL agua}$$

De este modo sabemos que para 2g de γ -alúmina de soporte necesitamos 3.2mL menos los 0.185mL de agua que aporta el nitrato, con lo que finalmente se nos quedaría una disolución de unos 3mL con 0.64g de nitrato de Mn. En la Figura 5 se puede apreciar el cambio de apariencia de la γ -alúmina antes y después de la impregnación.



Figura 5. A la izquierda sin tratar alúmina, a la derecha alúmina después de haber impregnado nitrato de manganeso a volumen de poro.

Una vez se ha procedido a la impregnación se somete a un proceso de secado y otro de calcinación siguiendo las rampas de calentamiento de la Figura 6.

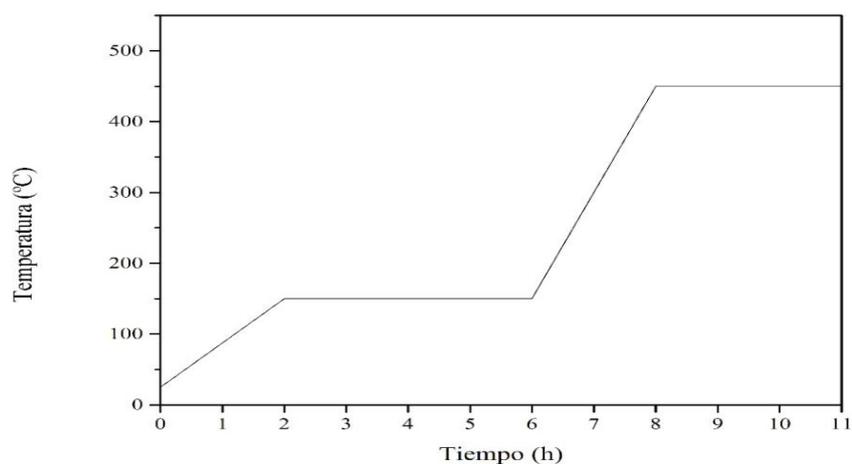
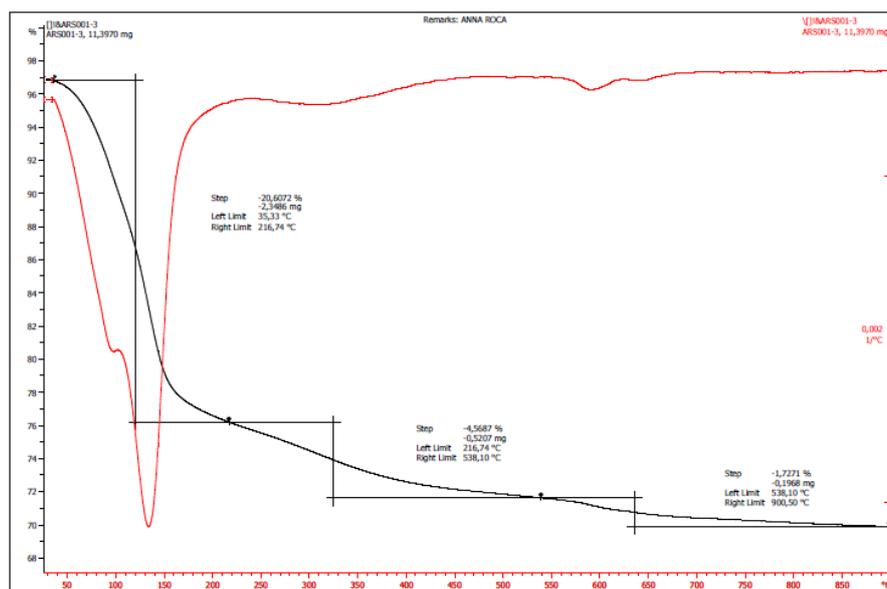


Figura 6. Rampa de calcinación implementada para la síntesis de $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Se han elegido dichas temperaturas para deshidratar y para eliminar los precursores del Mn utilizados, tomando como base los resultados de un análisis termogravimétrico del catalizador preparado sin calcinar. El resultado del TG se observa en la Figura 7. Como se puede observar, el agua desaparece de la muestra entre los 35°C y 216°C. También se aprecia que la pérdida de óxidos de nitrógeno producidos por los restos de nitratos del precursor desaparece entre los 216°C y 538°C. Finalmente a partir de esta temperatura se producía un cambio de fase del óxido de manganeso que pasaba de Mn^{+4} a Mn^{+3} .



Con estos datos se deciden las temperaturas de secado y calcinado, dejando un margen suficientemente amplio para que el óxido de manganeso presente en el catalizador se mantenga como Mn^{+4} [20].

Como resultado de la calcinación la muestra experimenta un cambio de color, pasa del blanco al negro del óxido de manganeso que se ha formado (MnO_2), lo cual es un indicativo de la oxidación que ha sufrido el manganeso.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

3.2.2. Óxidos de manganeso estructurados.

Los óxidos de manganeso estructurados que se van a sintetizar son birnesitas, buseritas y todorokitas. Se dispondrá de una muestra de cada una de ellas tal cual son sintetizadas. También se dispondrá de muestras a las que además se les añadirá un dopante como el Ni o Co.

El primer paso para comenzar la síntesis es preparar las siguientes disoluciones a 200mL [21]:

- Disolución A: 12.74 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Disolución B: 72 g NaOH + 4.04 g KMnO_4

Una vez se tiene ambas disoluciones, mientras la disolución está en agitación se debe de precipitar la disolución "A" sobre la disolución "B" gota a gota durante 20 min, esto provocará que se vaya formando un precipitado, y una vez se haya finalizado la adición se debe de mantener la agitación en la suspensión durante 40 min más, para un total de una hora (ver Figura 8). Una vez finalizado ese tiempo se para la agitación y se deja envejecer la suspensión durante 24h a temperatura ambiente.



Figura 8. Síntesis de birnesita sódica.

Pasadas las 24h se filtra la suspensión con un filtro de papel, un embudo Büchner y un kitasatos (ver Figura 9), también se lava con agua desionizada hasta que se obtenga un pH cercano al neutro (7-8) (ver Figura 10). Secando esta muestra a 60°C durante un día obtendremos óxido de manganeso con estructura de birnesita (BIR).

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.



Figura 9. Ejemplo de filtración y lavado.



Figura 10. Cintas indicadoras de pH.

Para la obtención de la buserita (BUS)(estructura necesaria para obtener todorokita) con Ni o Co debemos realizar un intercambio iónico con dicho metal, al añadirlo interlamina-mente se favorece

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

la retención de agua entre las láminas, lo cual es esencial para que se mantenga la estructura de buserita y posteriormente se sintetice la todorokita correctamente.

Al día siguiente se procede a doparlas con el metal que se desee, en este caso con Co y con Ni, para ello se han elegido nitratos de ambos metales como precursores. ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente).

Dado que queremos obtener unos catalizadores con un porcentaje en torno al 5% añadiremos las siguientes cantidades suponiendo que tenemos 4 g de birnesita sódica:

$$\frac{m_{\text{metal}}}{m_{\text{óxido}} + m_{\text{metal}}} = 5\% \rightarrow m_{\text{metal}} = 0.2105\text{g}$$

Dado que la masa molecular del Co y del Ni es muy similar (<0.3 g/mol de diferencia) los consideramos iguales para este cálculo.

$$m_{\text{nitrato}} = \frac{m_{\text{metal}}}{PM(\text{metal})} \cdot PM(\text{nitrato}) = \frac{0.2105\text{g}}{58.8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 290.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.041\text{g nitrato}$$

Una vez obtenida la disolución de 200mL con 1.041g del nitrato correspondiente se añaden 4g de birnesita sódica y nuevamente se deja envejecer durante 24h para que se realice el intercambio iónico. Tras esperar el tiempo indicado se debe de volver a filtrar y lavar con agua desionizada (al menos 2L). A continuación, se dejará secar o bien a 60°C si se desea obtener birnesita o bien a temperatura ambiente si se desea obtener buserita.

Para las birnesitas y buseritas sin metal se trata de dopar con magnesio como sustitutivo. La síntesis será muy parecida a la anterior. A la disolución "A" le añadiremos 3.3g de nitrato de magnesio, mientras que a la disolución "B" bajaremos la cantidad de sosa de 72g a 24g [21]. El método de mezclado y envejecimiento será el mismo que anteriormente. Después de filtrar, lavar y secar la muestra obtendremos birnesita sin metal (con magnesio).

Una vez se obtiene la birnesita sin metal se procede a otro intercambio iónico para tratar de intercambiar la máxima cantidad posible de magnesio, de esta manera eliminaremos la mayoría de sodio restante, por lo que se prepara una disolución 0.5M de magnesio en la cual añadiremos nuestra birnesita y dejaremos envejecer otras 24h. Una vez pasado este tiempo y después de filtrar, lavar y secar a temperatura ambiente la muestra obtendremos buserita sin metal (con magnesio) [21].

Por último, para obtener los óxidos de manganeso con estructura de todorokita (TOD) se somete a la buserita a un tratamiento hidrotérmico, se introducirá dicha buserita en un autoclave (ver Figura 11) con agua destilada (entre 2/3 y 3/4 del volumen máximo del autoclave) y se dejará durante 48h en un horno a 160°C.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.



Figura 11. Autoclaves utilizados en la síntesis de todorokitas.

Pasados los dos días se saca el autoclave y se deja en torno a 30 min en un baño con agua con el objetivo de reducir la temperatura del acero. Una vez haya bajado su temperatura, para poder trabajar con el catalizador se debe de filtrar nuevamente y se puede dejar a secar hasta a 100°C para eliminar los restos de agua.

Siguiendo estos pasos acabaremos obteniendo los óxidos de manganeso estructurados de la manera que deseemos y con el metal elegido. Si con una única síntesis no se tuviera masa suficiente para obtener todos los catalizadores se debe repetir la síntesis de nuevo.

3.3. Técnicas de caracterización.

3.3.1. Difractometría de rayos X (DRX).

Esta técnica consiste en analizar los picos obtenidos en un difractograma para obtener la estructura y grupos funcionales que tiene un compuesto químico determinado. Esta técnica de difracción de rayos X analiza las intensidades de los picos y les asigna un ángulo de rotación a cada uno de ellos, de esa manera podemos determinar las características estructurales del sólido, cómo están dispuestos los átomos en la red cristalina y las distancias entre los planos de la red.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

La difracción es un fenómeno de dispersión, los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados están completamente en fase, por lo que se refuerzan, obteniéndose rayos difractados según la constitución de la red cristalina y la separación entre planos de átomos. Los rayos dispersados estarán en fase completamente cuando la diferencia de fase sea igual a un número entero de n longitudes de onda. Esta relación se conoce como ley de Bragg, y se establece por medio de la siguiente fórmula:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 7}$$

Donde n es el índice de refracción del material, λ es la longitud de onda característica para un elemento atómico.

En resumen, la difracción es unos fenómenos de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos. Estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva salvo en unas pocas direcciones que es constructiva, formando rayos x difractados. La dispersión de rayos x debida a un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. La diferencia de fase en la onda generada por $2 e^-$ origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de esta interferencia entre los rayos dispersados por todos los electrones en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ [22].

A nivel práctico los difractogramas de rayos x se utilizarán para comprobar comparando con bibliografía que los catalizadores se han sintetizado correctamente y tienen la estructura atómica adecuada.

3.3.2. Espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para el análisis químico.

Las técnicas de espectroscopía atómica permiten el análisis elemental de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Mediante diferentes estrategias los elementos de una muestra se transforman en átomos o iones para ser analizados.

En las técnicas de plasma acoplado inductivamente (ICP) se introduce una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de los iones Ar^+ puede generar temperaturas de $8000^{\circ}C$. A esta temperatura se produce la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos (átomos e iones) presentes en la muestra. La medida de la radiación emitida en el plasma da lugar a la espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), mientras que la medida de las relaciones masa/carga de los iones producidos en el plasma da lugar a la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Con las técnicas de ICP actuales la determinación puede ser simultánea (análisis de diferentes analitos en la misma inyección) y los intervalos de concentración que se pueden determinar en las disoluciones medidas son más amplios que con las técnicas de absorción atómica. Con ICP-OES, en

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

función del elemento, se pueden determinar concentraciones desde mg/l a mg/l, mientras que con ICP-MS el intervalo de concentraciones medibles es de ng/l a mg/l.

Con la espectrometría ICP-MS, además de medidas cuantitativas, también se puede hacer un análisis cualitativo y estimaciones semicuantitativas sin necesidad de hacer calibrados con patrón de analito. Por otra parte, con esta técnica espectroscópica se puede obtener información isotópica [23].

3.3.3. Área superficial (BET).

El área superficial es un parámetro que permite conocer la superficie accesible del material, esta superficie es la que va a entrar en contacto con el reactivo y dónde se encontrarán los centros activos sobre los que ocurrirá la reacción, por ello es indispensable conocer la superficie disponible que tiene el catalizador ya que su actividad catalítica será directamente proporcional al valor de la superficie.

La técnica para determinar el valor de área superficial de un material se basa en fenómenos de adsorción de gases y/o líquidos en la interfase entre el material de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido [24].

En este caso se empleará el método BET (Brunauer–Emmett–Teller). La ecuación que describe el modelo es:

$$\frac{p}{\eta \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_n \cdot c} + \frac{(c + 1)}{\eta_n \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad Ec.8$$

Dónde:

η : número total de moles adsorbidos a la presión p ; o volumen de gas adsorbidos a la presión p por gramos de muestra (adsorbente).

η_n : número de moles para formar la monocapa de moléculas de adsorbato; o volumen de gas adsorbido para ello por gramo de muestra.

p : presión parcial.

p_0 : presión de saturación.

c : constante que relaciona de forma exponencial el calor de adsorción y condensación del adsorbato.

A partir de los datos de adsorción se puede determinar el parámetro η_n , con el cual se puede calcular el área superficial mediante la siguiente ecuación.

$$S_{BET} = \eta_n \cdot a_m \cdot N_A \quad Ec.9$$

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

El área superficial se determinó mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K en un equipo Micrometrics ASAP 2000. Previamente a las medidas, las muestras son desgasificadas a 100°C durante 24h [20].

3.3.4. Termogravimetría (TG).

El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico en el cual la masa de una muestra es medida conforme esta se somete a un cambio de temperatura. Esta medida proporciona información sobre fenómenos físicos tales como fases de transición, adsorción y desorción y también sobre fenómenos químicos tales como quimisorción, descomposición térmica y reacciones sólido-gas [21].

Mediante el análisis térmico se pretende conocer las temperaturas a las cuales ocurren las pérdidas más importantes de masa del catalizador impregnado sin calcinar. El objetivo es relacionar estos cambios con la pérdida de los componentes del precursor o con cambios de estado de oxidación del manganeso. El análisis mediante TG permitirá seleccionar la temperatura de calcinación de forma que el óxido de manganeso obtenido se encuentre en la fase deseada (MnO_2) [20].

Los experimentos de TG se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras a analizar fueron tratadas a 900°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en corriente de aire.

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

De forma muy simplificada, la aplicación de la microscopía electrónica de transmisión consiste en atravesar pequeñas partículas (de unos pocos Angstroms de espesor) con un haz de electrones de alta energía (generalmente de 1 a 4 keV) para luego construir una imagen a partir de los electrones difractados como puede observarse en la Figura 12. La resolución que puede alcanzar esta microscopía es muy elevada, pudiéndose distinguir en las imágenes obtenidas espaciados interplanares e incluso posiciones atómicas [25].

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

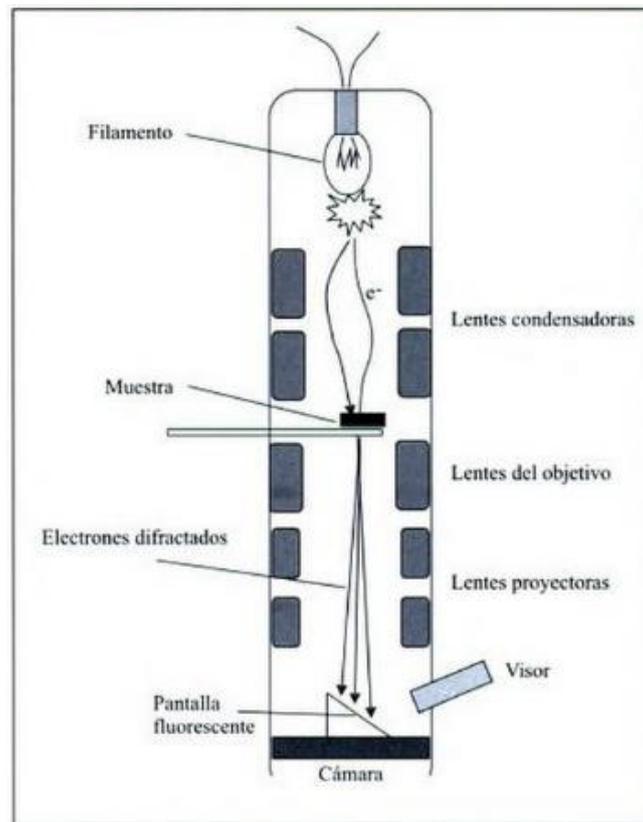


Figura 12. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión. Extraída de la referencia [25].

La microscopía electrónica de transmisión se emplea de forma convencional para estudiar relaciones texturales y cristalográficas entre granos minerales, lo que proporciona información sobre transiciones de fase, recristalizaciones y fenómenos de alteración [25].

- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido es la técnica más ampliamente utilizada para observar morfologías y superficies de minerales. La técnica consiste en realizar un barrido con un haz de electrones, los cuales interactúan con la superficie de la muestra como se muestra en la Figura 13. De esta interacción resultan tres tipos de electrones: los electrones retrodispersados, los electrones Auger y los electrones secundarios. Todos estos electrones pueden ser recogidos por un detector. Los electrones secundarios son originados en las bandas de conducción o de valencia de la muestra en las proximidades del haz incidente, lo que los convierte en los más adecuados para generar imágenes con mayor resolución [25].

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

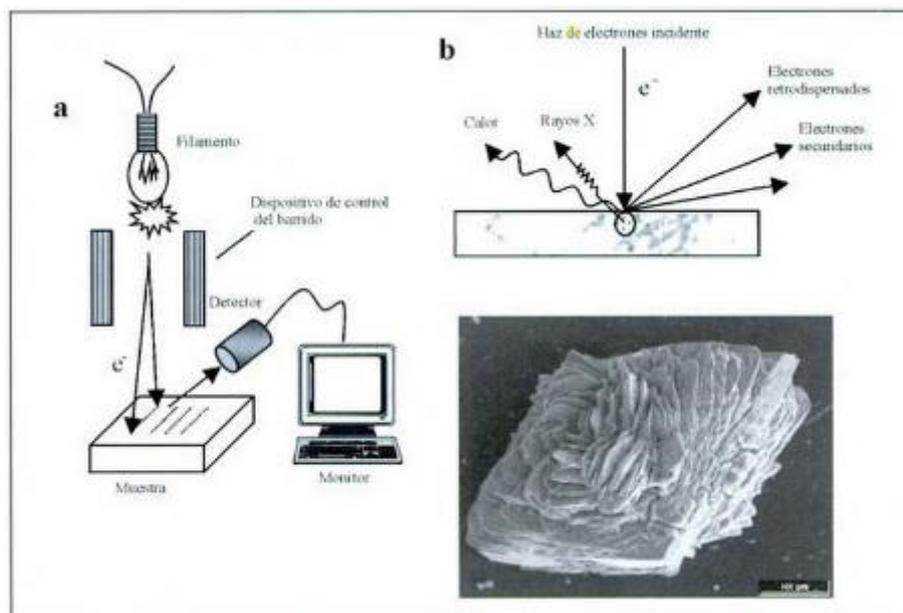


Figura 13. a) Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. b) Representación esquemática de los procesos que tienen lugar como consecuencia de la interacción de los electrones con una superficie. c) Imagen obtenida con un microscopio SEM de un cristal de barita. Extraída de la referencia [25].

El haz de electrones también tiene la capacidad de inducir transiciones electrónicas en los átomos de la muestra con la consiguiente emisión de radiación X característica para cada elemento químico. El análisis de esta radiación X es el fundamento de una técnica asociada a la microscopía electrónica de barrido: la microsonda electrónica, frecuentemente empleada para realizar análisis composicionales de minerales individuales. La resolución de cada punto de análisis es de aproximadamente una micra, lo que hace posible obtener mapas detallados de composición de muestras minerales [25].

3.4. Diseño de las reacciones.

- Condiciones de la reacción.

Para realizar los ensayos con los diferentes catalizadores se ha seguido siempre la misma metodología, mientras que se ha ido haciendo variar la temperatura de la reacción se ha tratado de mantener constantes el resto de condiciones que se encuentran en la Tabla 2:

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Tabla 2. Condiciones de la reacción.

Tiempo (min)	30
Presión (atm)	1
Caudal O₃/O₂ (L)	0.4
Alimentación O₃/O₂ (g/m³)	18
Caudal O₂ (L)	0.3
Carga de catalizador (mg)	50
Tamaño partícula catalizador (mm)	0.20-0.45
Volumen relleno CSi (mL)	3.5
Tamaño partícula relleno (mm)	>0.60
Temperatura (°C)	10-50

- Preparación de los catalizadores y el relleno.

Dado que para realizar los ensayos el catalizador siempre debe de tener un tamaño de partícula de entre 0.20 y 0.45 mm se debe de proceder a “pastillar” los catalizadores ya que estos se tienen previamente en polvo. El procedimiento de “pastillar” consiste en aplicarle una presión al catalizador en polvo para que se compacte y forme un disco de catalizador con forma de pastilla, para ello se introducirá una cantidad de catalizador en el interior de un troquel, la suficiente para que cubra toda la parte inferior, a continuación, se introduce un cilindro metálico en la cavidad. Una vez cargado el troquel se introduce en una pequeña prensa hidráulica, con la cual aplicaremos una presión sobre el cilindro suficiente para que se compacte (5 t), el cual bajará y “pastillará” el catalizador. Después de esperar en torno a 1 min para asegurar la compactación del material se retira el troquel de la prensa y la pastilla del troquel. Para finalizar, con la ayuda de un mortero y dos tamices de la luz de malla deseada se va troceando la pastilla a la par que se va tamizando, hasta que se tenga la cantidad suficiente de catalizador con el tamaño de partícula entre 0.20 y 0.45mm. En la Figura 14 se muestra el equipo necesario para “pastillar”.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.



Figura 14. Equipo para pastillar formado por una prensa hidráulica, un troquel, mortero y maza y varios tamices de la luz de malla requerida.

También es necesario usar del CSi con un tamaño de partícula $>0.60\text{mm}$, el cual se empleará como diluyente para tener un lecho catalítico constante y para evitar problemas de transferencia de calor. En este caso no hace falta “pastillar”, sino que se coge CSi comercial y se va tamizando con un tamiz de 0.60mm , de modo que el CSi con menor tamaño de partícula se retira.

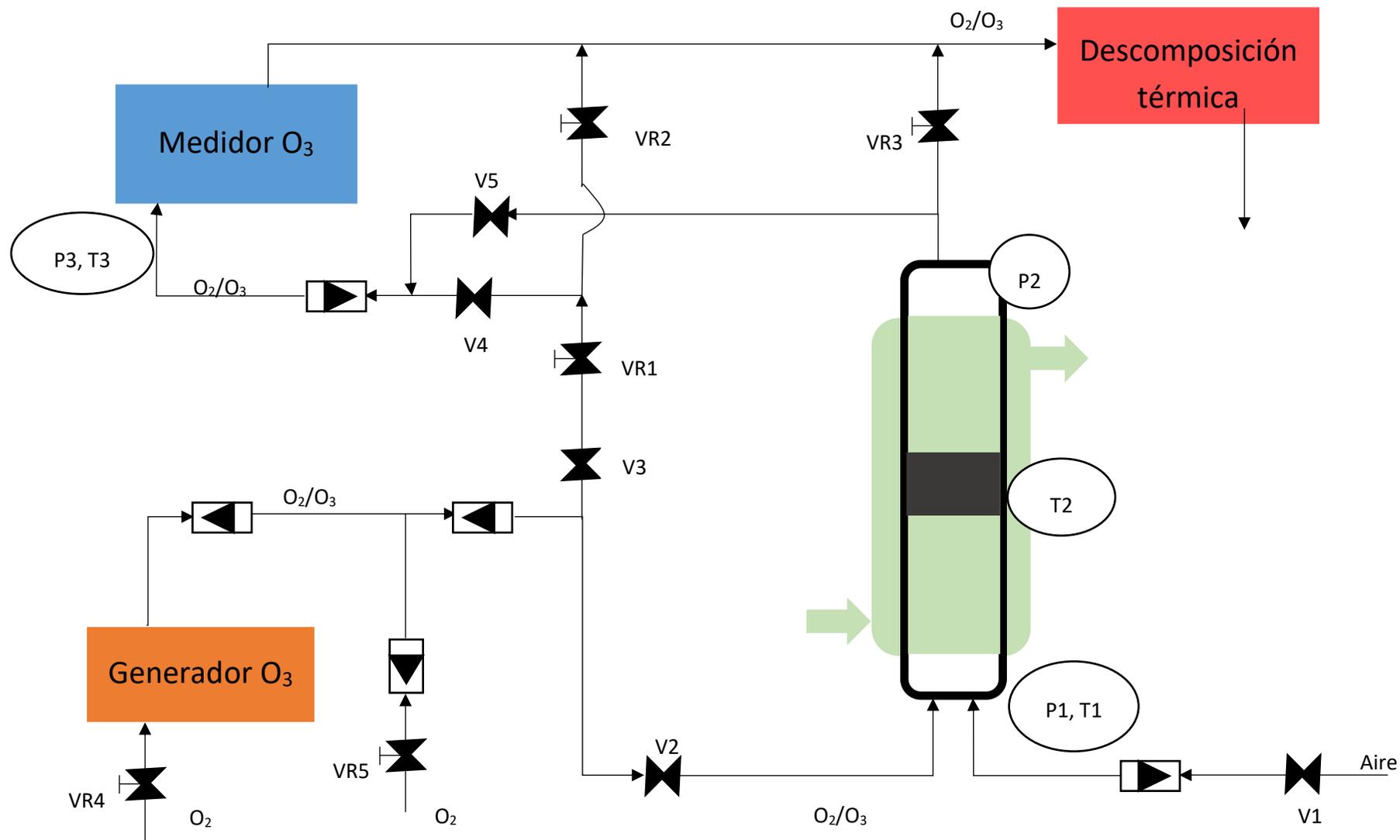


Figura 15. Esquema del equipo experimental.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

▪ Procedimiento.

Para cada catalizador se realizan 5 ensayos, cada uno a una temperatura diferente que irá desde los 10°C hasta los 50°C de 10 en 10°C. En todos los casos se mantendrá los valores de la tabla 2 constantes.

Antes de comenzar el ensayo de reacción se debe de pesar los 50mg de catalizador que se va a usar y se debe mezclar con los 3.5 mL de CSi que se utiliza como relleno.

Para medir la concentración de ozono el sistema dispone de un equipo de absorbancia de UV (Anseros Ozomat GM 6000 RTI Ozone Analyzer). Este equipo mide la concentración de ozono en un rango de 0.1 a 20.0 g/m³.

Para la generación del ozono el equipo cuenta con un generador (Ozone Solutions Modelo TG20) que introduce ozono directamente a partir de una corriente de oxígeno. Se trata de fijar la concentración de ozono cerca de 20 g/m³, pero sin superarla, únicamente por las limitaciones del medidor de ozono.

Antes de fijar la fracción de ozono la corriente de salida del ozono está circulando por un by-pass, a su vez, un flujo de aire con el caudal que fijemos (en torno a 1 L/min) circula por el reactor, lo que permite mantener constantes la presión y la temperatura en los valores a los que se trabajará en el ensayo. Existen unos caudalímetros digitales que registran el caudal que entra en el reactor y en el medidor de ozono, estos caudales serán regulados mediante controladores de flujo másico (Bronkhorst, Mod. EL-Flow F201CV).

Cuando la concentración de salida de ozono y el caudal están fijos se guardan datos de las variables del sistema, estos valores serán las condiciones iniciales de la reacción. Hay que mencionar que a la hora de trabajar con los datos experimentales se trabajará con fracciones ya que la temperatura y la presión, a pesar de estar fijas pueden tener pequeñas variaciones y pueden hacer variar la concentración, aunque la fracción siga siendo constante.

Una vez se tengan los valores de las condiciones iniciales guardados, se procede a comenzar el experimento de descomposición de ozono, para ello el software que controla la apertura de las válvulas cierra la válvula de entrada de aire al reactor (V1) y la del by-pass (V3) y abre la válvula que dirige el caudal de ozono al reactor (V2), de esta manera se redirige el caudal de ozono al reactor para que se ponga en contacto con el lecho catalítico y comience la reacción, y a su vez suprime la entrada de aire al reactor. A su vez el software del equipo va registrando y guardando los valores instantáneos de las variables del sistema, los cuales se pueden ver representados gráficamente a tiempo real. En la Figura 15 se puede ver un esquema del equipo de reacción.

Las variables que se registran durante el transcurso de los ensayos son las temperaturas, tanto a la entrada del reactor (T1), en el lecho catalítico (T2) como en el medidor de ozono (T3), las presiones a la entrada (P1) y a la salida del reactor (P2) como en el medidor de ozono (P3) y la concentración de ozono a la salida del reactor.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Una vez se haya terminado el ensayo se detiene el equipo, el caudal de ozono vuelve a pasar por el by-pass y la corriente de aire entra en el reactor arrastrando todo el ozono residual que quedara en las conducciones. Durante todo el ensayo, al igual que durante la puesta a punto hay ozono no convertido que debe de ser descompuesto antes de liberar la corriente a la atmosfera, por ello a la salida de la corriente del sistema está dispuesto un destructor térmico que fuerza la descomposición del ozono a oxígeno por el aumento de la temperatura. A continuación, se cambia la temperatura para poder realizar el siguiente ensayo. También se retira la masa del catalizador y el volumen de relleno para reemplazarlo por catalizador fresco.

Finalmente, cuando se hayan finalizado los ensayos de descomposición se procede a tratar los datos obtenidos, este tratamiento es el mismo para todas las temperaturas de todos los catalizadores. En primer lugar, se calcula la fracción inicial de ozono para posteriormente determinar la conversión, después se representa su evolución en función del tiempo. La conversión final de ozono es calculada con el promedio de los valores de concentración de ozono registrados los 10 últimos minutos del experimento. Habitualmente sucede que al inicio de la reacción cuando aún no está pasando nada de ozono por el medidor, éste marca un valor diferente al de cero, esto es debido en parte a que no está bien ajustado y también, a que la medida depende levemente de la temperatura a la que se realiza la reacción, por todo esto, cuando se vayan a representar los datos se resta a la concentración de ozono el promedio de los primeros datos de la propia concentración (los 7 primeros segundos aprox.), de tal manera que la concentración parta desde 0 g/m^3 en el instante inicial hasta la cantidad que corresponda al final de la reacción.

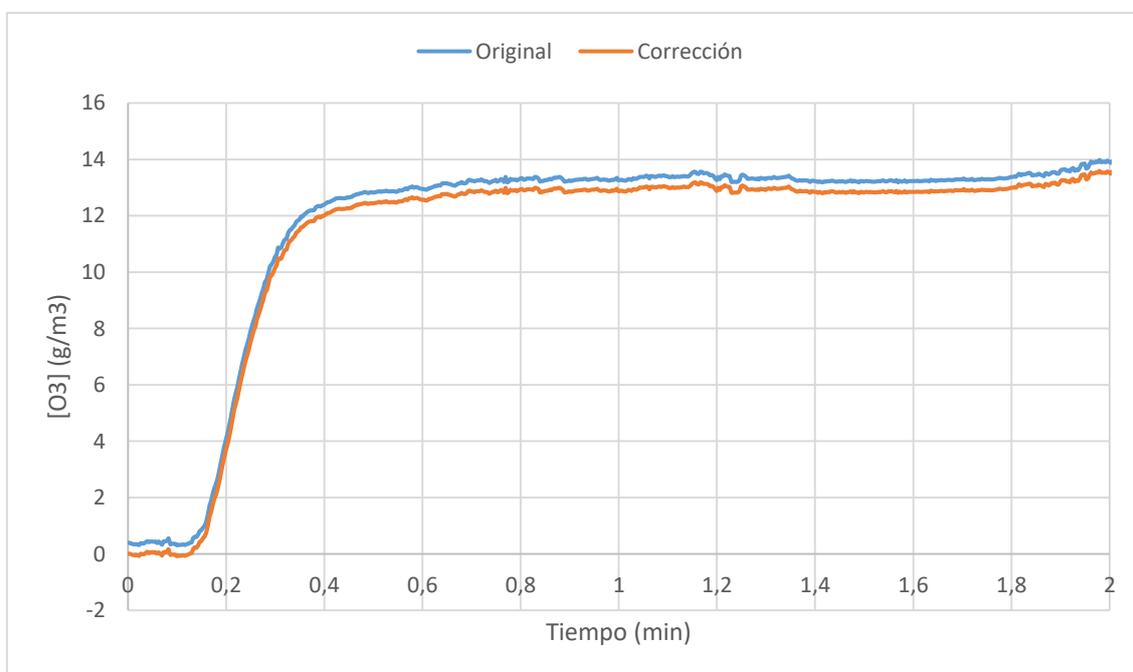


Figura 16. Ejemplo de la corrección aplicada en la concentración de ozono.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

En la Figura 16 se muestra gráficamente la corrección aplicada a los valores de concentración de ozono. Como se puede ver los valores originales comienzan a valores superiores de 0, tras la corrección estos se ajustan mejor, haciendo que la concentración final obtenida sea ligeramente menor en este caso, produciendo una pequeña variación en la eficiencia.

4. Resultados y discusión.

4.1. Caracterización de catalizadores.

4.1.1. Óxido de manganeso sobre γ -alúmina ($\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

- Difracción de rayos x (DRX).

En la gráfica siguiente se muestra el catalizador sintetizado de óxido de manganeso sobre γ -alúmina después de someterse a una calcinación a 450°C .

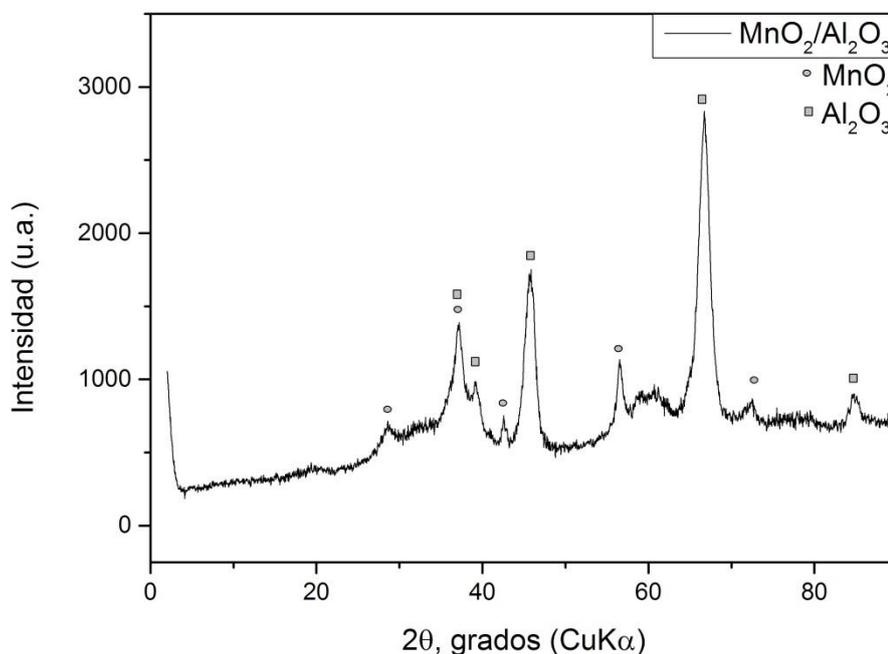


Figura 17. DRX del catalizador de $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tras calcinarse a 450°C indicando los picos de intensidad de cada fase.

Como se puede observar en la Figura 17, el catalizador sintetizado tiene los picos de intensidad de ambas fases, marcados con un cuadrado los picos de intensidad de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que los picos de intensidad del MnO_2 se han marcado con un círculo.

Se puede confirmar que el catalizador de referencia ha sido correctamente sintetizado.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

- Espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para el análisis químico.

A continuación se muestra una tabla el resultado del ICP.

Tabla 3. Análisis químico obtenido por ICP para el catalizador $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Mn (%)	7.74
Al (%)	52.44

Con estos resultados y con un cálculo rápido podemos confirmar que el porcentaje de MnO_2 en nuestro catalizador es de 12.24%.

Como podemos observar el valor obtenido en el catalizador es cercano al deseado (10%), las variaciones han podido ser producidas tanto por falta de homogeneización en la impregnación como por falta de precisión en el pesado de la masa; en cualquiera de los casos el valor obtenido se da por válido para usar el catalizador.

4.1.2. Óxidos de manganeso estructurados.

- Difracción de rayos x (DRX).

A continuación se muestran los difractogramas de rayos x de los catalizadores tal cual fueron sintetizados, sin haber sido sometidos a un tratamiento térmico.

En la Figura 18 se observan los picos característicos de un óxido de manganeso con estructura laminar de birnesita [24]. Como se puede observar todas las birnesitas sintetizadas tienen los picos de intensidad en los valores esperados, por ello se puede concluir que la síntesis de las birnesitas es correcta.

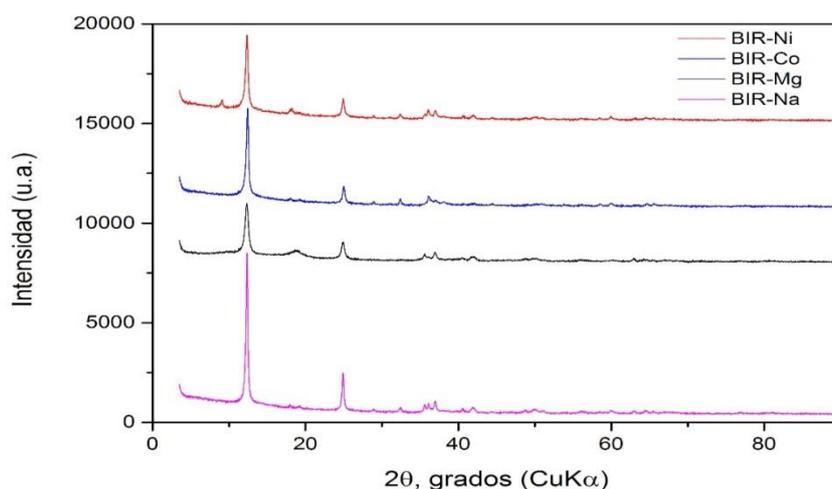


Figura 18. Difractograma de rayos x de los catalizadores con estructura de birnesita.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

En la figura 19 se muestran los difractogramas de los catalizadores que muestran los picos característicos de un óxido de manganeso con estructura de buserita [25]. Se observa como los picos de mayor intensidad se han desplazado a la izquierda y estando ligeramente más próximos. Con estos resultados se concluye que la buserita está bien sintetizada. Alcanzar esta estructura es fundamental para la síntesis posterior de la todorokita, la cual se obtiene a partir de la buserita por tratamiento hidrotérmico en autoclave.

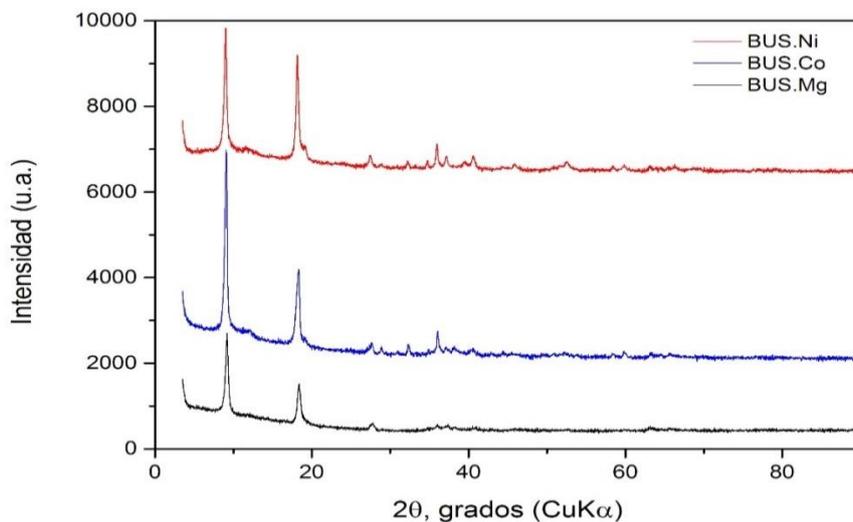


Figura 19. DRX de los catalizadores con estructura de buserita.

Por último en la figura 20 se observan los picos característicos del óxido de manganeso con estructura de todorokita [24]. Los rasgos más característicos es que existe una inversión en la intensidad relativa de los picos y a su vez se desplazan levemente hacia la derecha. La todorokita ha sido sintetizada correctamente.

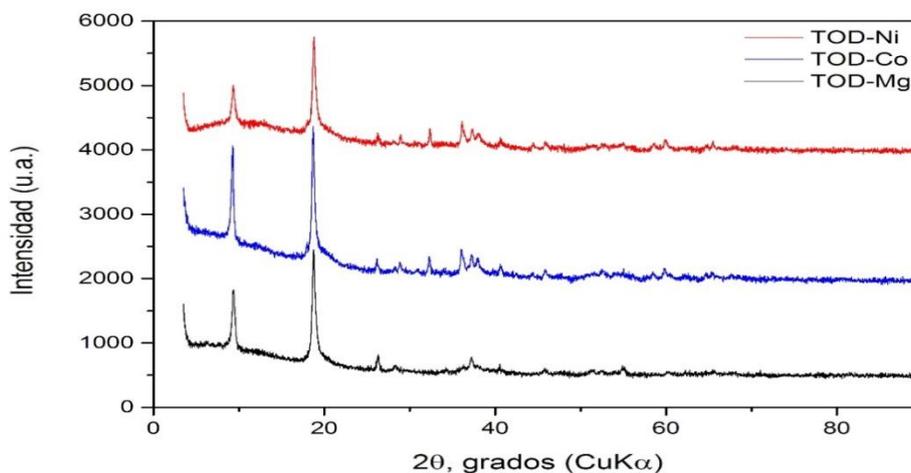


Figura 20. DRX de los catalizadores con estructura de todorokita.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

- Espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para el análisis químico.

Tabla 4. Resultados de la ICP de la cual se obtiene los porcentajes en peso de distintos metales para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Na (%w/w)	Ni (%w/w)	Co (%w/w)	Mg (%w/w)	Mn (%w/w)
BIR-Na	3.55	-	-	-	58.80
BIR-Mg	2.76	-	-	3.48	55.45
BUS-Ni	0.30	7.06	-	-	56.20
BUS-Co	0.30	-	6.83	-	56.86
TOD-Mg	-	-	-	6.71	59.31
TOD-Ni	0.26	7.65	-	-	64.02
TOD-Co	0.30	0.20	7.28	-	64.80

- Área superficial (BET).

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos en la caracterización de área superficial (BET) y volumen de poro para los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados.

Tabla 5. Valores de BET y volumen de poro en los catalizadores OMS.

Catalizador	BET (m ² /g)
BIR-Na	18
BIR-Mg	31
BUS-Ni	25
BUS-Co	25
TOD-Mg	33
TOD-Ni	29
TOD-Co	30

Como se puede observar en la tabla 5, en el paso de estructura laminar (tanto birnesita como buserita) a estructura microporosa se aprecia un leve incremento de área superficial.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

■ Termogravimetría (TG).

En un primer momento se planteó la posibilidad de calcinar los catalizadores obtenidos antes de utilizarlos en reacción, por ello se realizó un TG, sin embargo los resultados de TG indican una pérdida de la estructura tras la calcinación. Se planteó que al no calcinarse la formación de los óxidos de Ni y Co estaría desfavorecida, por otro lado la estructura microporosa favorecería el acceso a los centros activos.

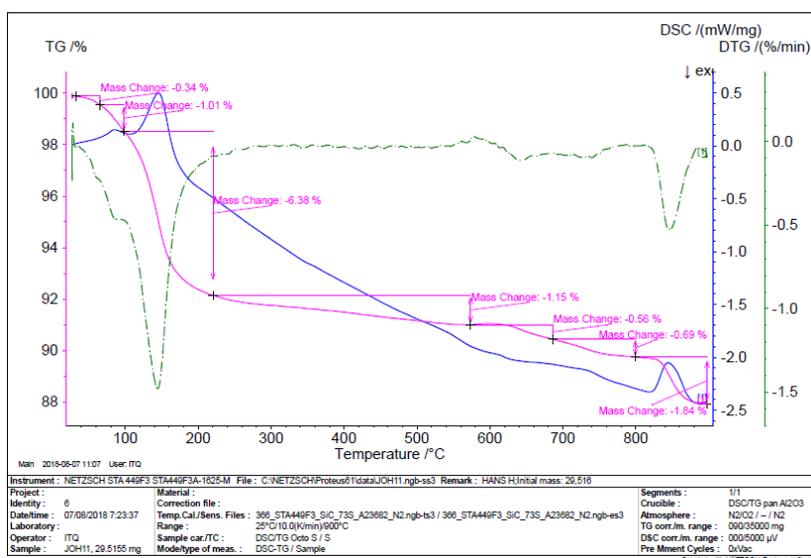


Figura 21. Resultado del análisis termogravimétrico de una muestra de birnesita.

■ Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

A continuación se van a adjuntar varias fotografías (Figuras 22, 23, 24, 25, 26 y 27) tomadas con los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión para visualizar los diferentes catalizadores usados en reacción y conocer de esta manera su topología.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

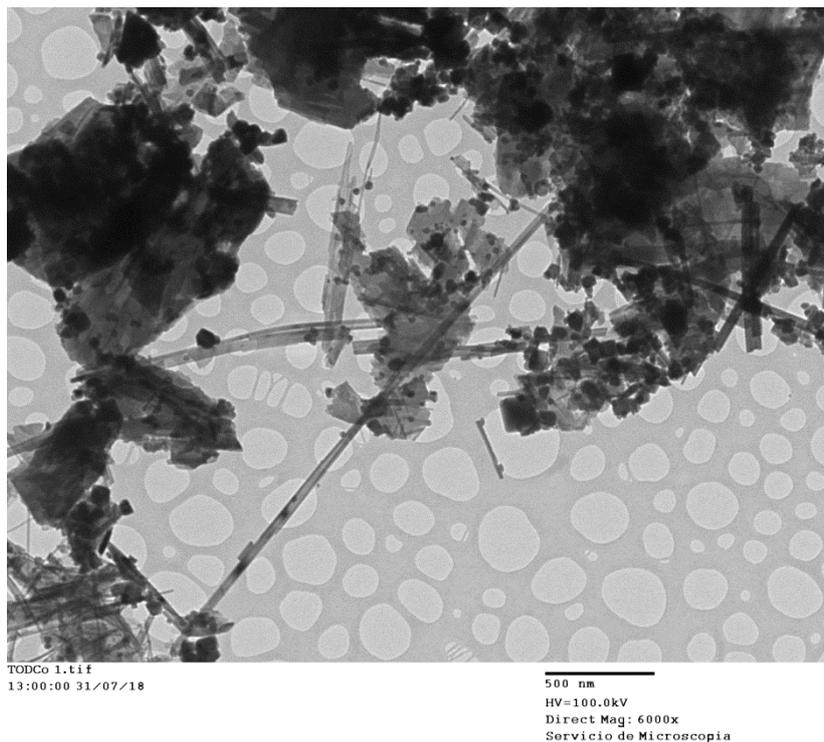


Figura 22. Todorokita dopada con cobalto vista con microscopio TEM a 6000 aumentos.

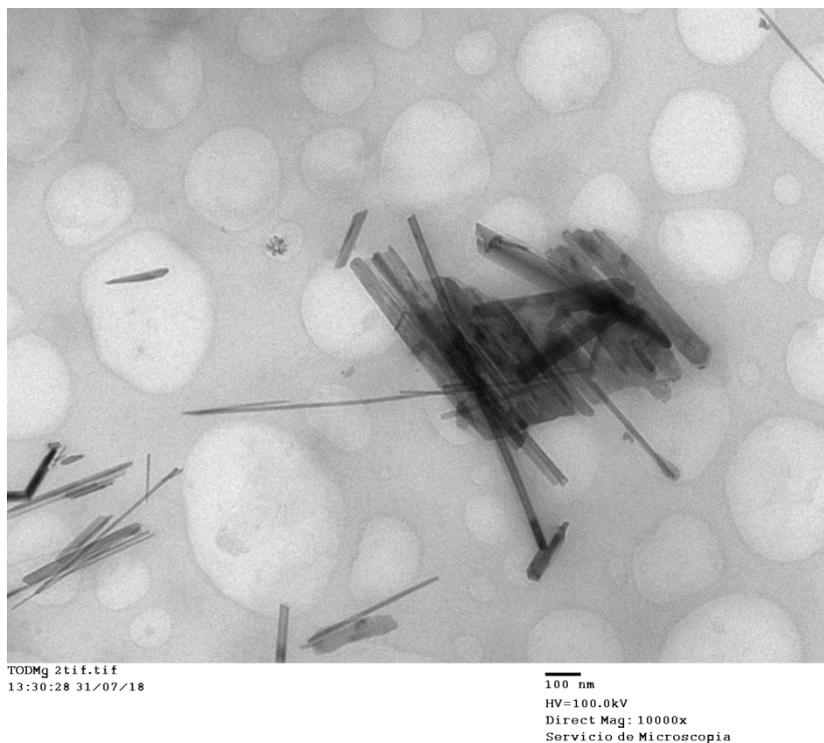


Figura 23. Todorokita dopada con magnesio vista con microscopio TEM a 10000 aumentos.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

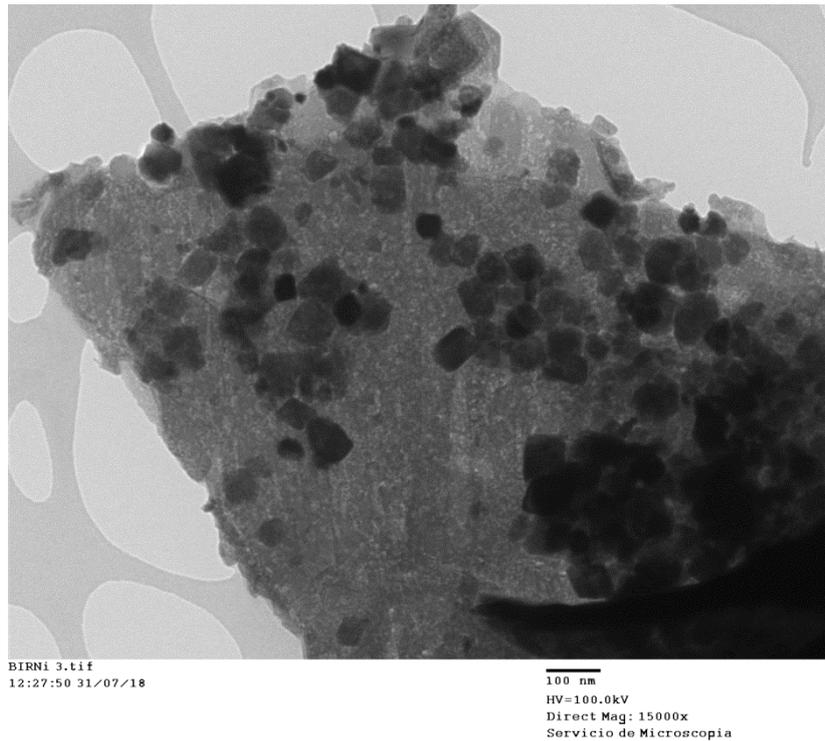


Figura 24. Buserita dopada con níquel vista con microscopio TEM a 15000 aumentos.

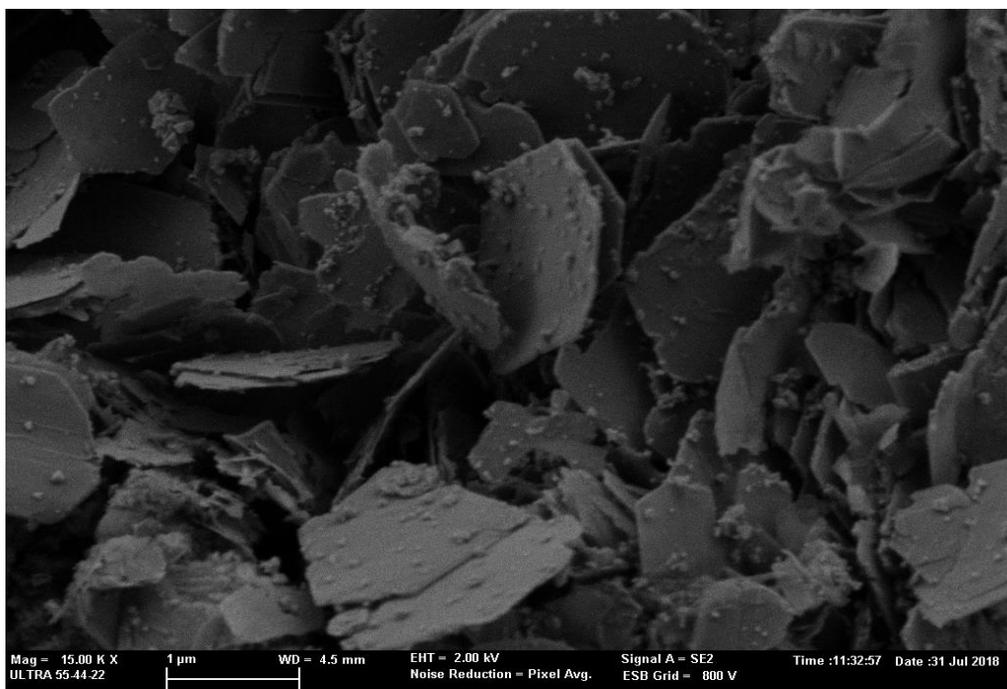


Figura 25. Birnesita sódica vista con un microscopio SEM a 15000 aumentos.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

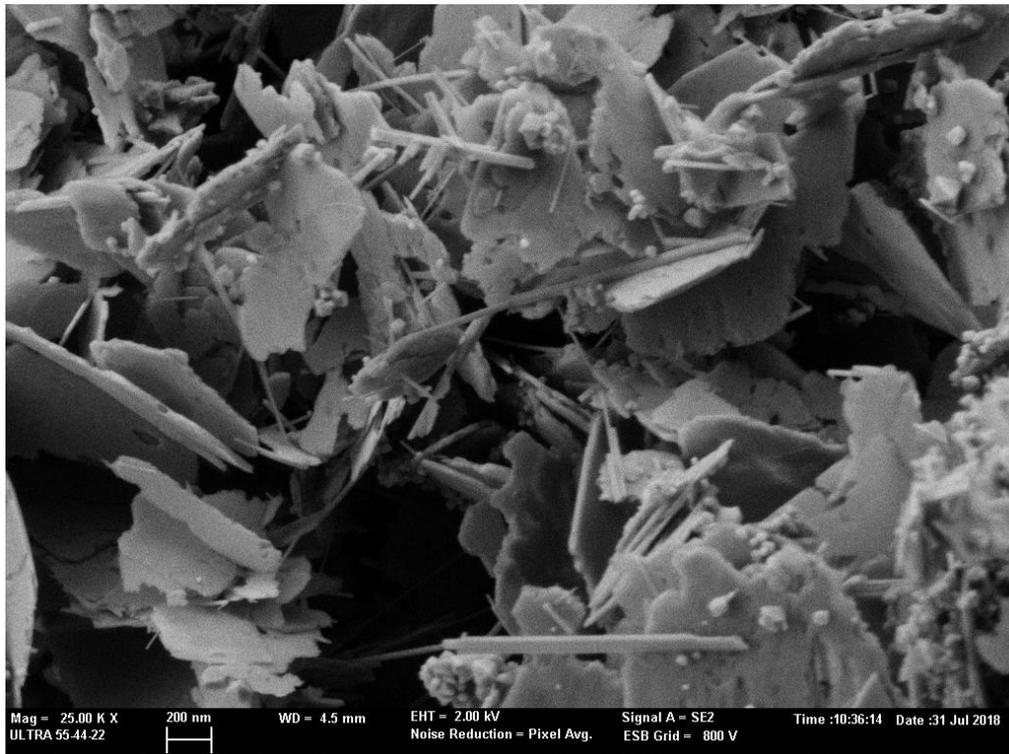


Figura 26. Todorokita dopada con níquel vista con un microscopio SEM a 25000 aumentos.

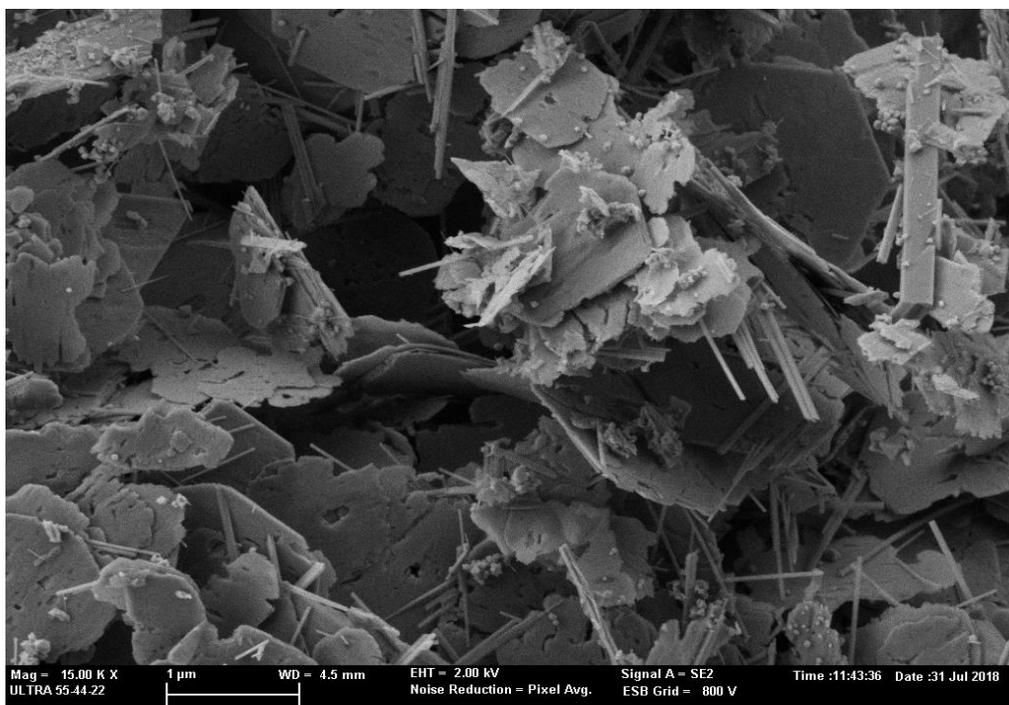


Figura 27. Todorokita dopada con cobalto vista con un microscopio SEM a 15000 aumentos.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Como se puede ver en las Figuras 22,23,26 y 27, las todorokitas presenta una mezcla de cristales en forma de escamas y finas barras, mientras que en las Figuras 24 y 25 se aprecia que la buserita y birnesita únicamente están formadas por cristales en forma de escamas.

4.2. Eficiencia frente a la descomposición de ozono.

En este apartado se van a mostrar y comentar los resultados obtenidos en las reacciones para la descomposición de ozono.

Finalmente los catalizadores usados en reacción fueron los siguientes:

- 12.2%MnO₂/γ-Al₂O₃ (catalizador de referencia).
- Birnesita Na.
- Birnesita Mg.
- Buserita Ni (7.06%).
- Buserita Co (6.83%).
- Todorokita Mg.
- Todorokita Ni (7.65%).
- Todorokita Co (7.28%).

La intención ha sido tener todorokitas dopadas con metales con interés en la descomposición del ozono tales como el níquel y el cobalto, además de una todorokita de referencia sin ninguno de estos metales, en ese caso se sustituye por el magnesio.

También se prueban en reacción los óxidos de manganeso con estructura laminar precursores de la todorokita, ya sean birnesita o buserita indistintamente.

Para comprobar si la eficiencia de la descomposición frente al ozono es lo suficientemente alta se utiliza también el óxido de manganeso sobre γ-alúmina, catalizador comercial y en este trabajo catalizador de referencia.

La actividad catalítica se determinará mediante la conversión de ozono. Todos los catalizadores fueron evaluados bajo las mismas condiciones de trabajo, estas condiciones se encuentran en la tabla 2.

Durante los ensayos de descomposición del ozono se trabaja con una concentración de ozono constante a la entrada del reactor, esto supone a su vez una fracción molar de ozono constante, sabiendo esto se puede definir la concentración según la ecuación 10 que aparece a continuación.

$$X_{O_3}(t) = \frac{y_{O_3_0} - y_{O_3}(t)}{y_{O_3_0}} \quad Ec. 10$$

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Dado que la lectura que se obtiene directamente del detector de ozono es la propia concentración de ozono, previamente se deberá de hacer una conversión para obtener los resultados en fracción molar de ozono. Para ello supondremos que nuestro gas se comporta como un gas perfecto debido a las bajas condiciones de presión y temperatura a las que está sometido. Se podrá calcular según la ecuación 11, en la cual la concentración será dada en g/m^3 tal y como se lee del detector, T y p son la temperatura y la presión en el medidor de ozono respectivamente y $M_{r_{O_3}}$ la masa molecular del ozono.

$$y_{O_3}(t) = \frac{C_{O_3}(t) \cdot R \cdot T}{p \cdot M_{r_{O_3}}} \quad \text{Ec. 11}$$

Cuando se han finalizado los ensayos de descomposición y habiendo exportado los resultados se procede a tratar los datos obtenidos, en primer lugar se calcula la fracción inicial de ozono con la ecuación 11, como concentración de ozono se usará la obtenida de hacer pasar el ozono por el by-pass, a continuación se calculará la fracción molar de ozono frente al tiempo e inmediatamente se obtendrá la conversión en función del tiempo con la ecuación 10. Dado que el equipo va registrando valores cada medio segundo lo ideal para el cálculo de la conversión sería coger el promedio de los últimos valores registrados (5-10%), sin embargo debido a que la generación de ozono tiende a ser inestable a tan bajas concentraciones (el ozonizador tiene capacidad para generar mucho más ozono) se ha hecho el promedio de los valores desde el minuto 20 hasta el minuto 30 (final de la reacción).

En la Figura 28 adjuntada a continuación se puede observar los resultados obtenidos para la conversión de ozono frente a distintas temperaturas para cada catalizador.

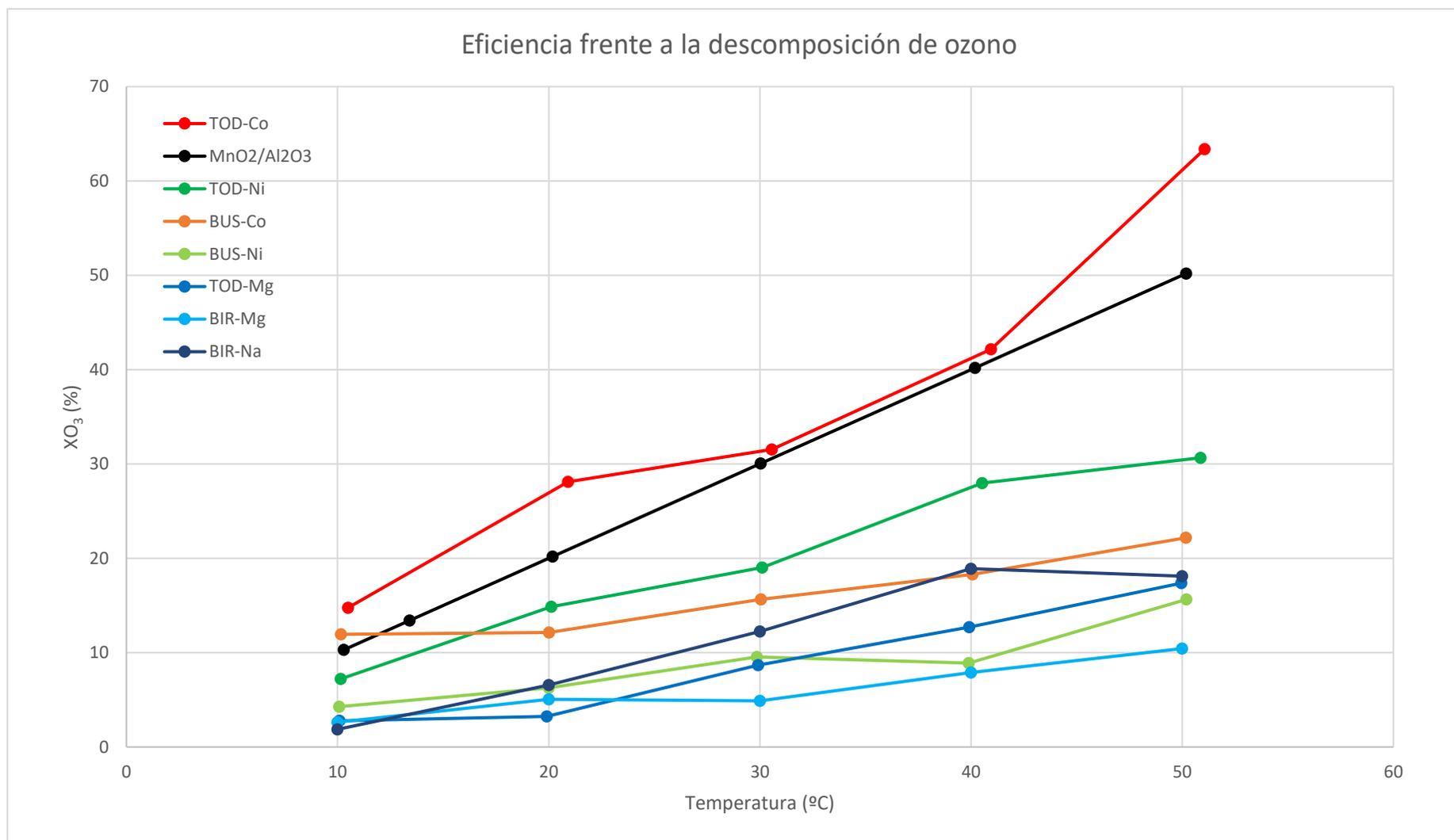


Figura 28. Conversión del ozono para cada uno de los catalizadores usados en reacción.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

En primer lugar se puede ver que a temperaturas bajas la conversión es muy parecida entre todos los catalizadores, también se aprecia que conforme aumenta la temperatura la conversión aumenta acentuándose las diferencias entre los distintos catalizadores. En segundo lugar se puede apreciar que la todorokita dopada con cobalto es el catalizador con el que más conversión de ozono se obtiene, seguido por el catalizador de referencia de $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los demás catalizadores dan una conversión bastante más baja que estos dos. Para las siguientes observaciones se deben de separar los resultados en varias gráficas mostradas a continuación.

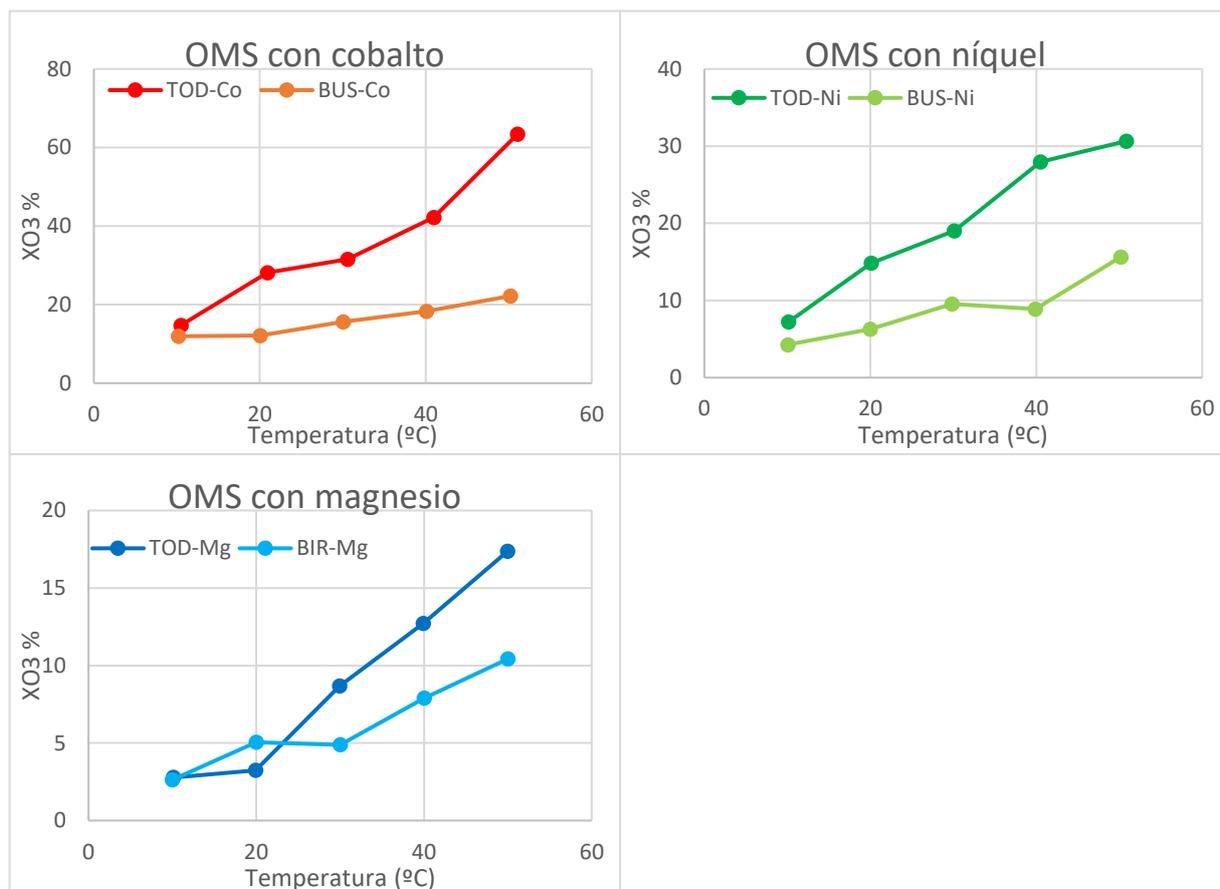


Figura 29. Comparación de conversión de ozono para cada pareja de OMS según su metal.

En la Figura 29 se han separado los OMS según el metal con el que han sido dopados, cobalto, níquel y magnesio. Como se puede observar en los tres casos el resultado de la todorokita es mejor que el de su correspondiente buserita o birnesita por tanto se puede confirmar que la transformación de estructura laminar a estructura microporosa es favorable.

En la Figura 30 se compararán los OMS con misma estructura entre ellos para comparar la influencia que tiene el metal sobre ellos a la hora de descomponer ozono.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

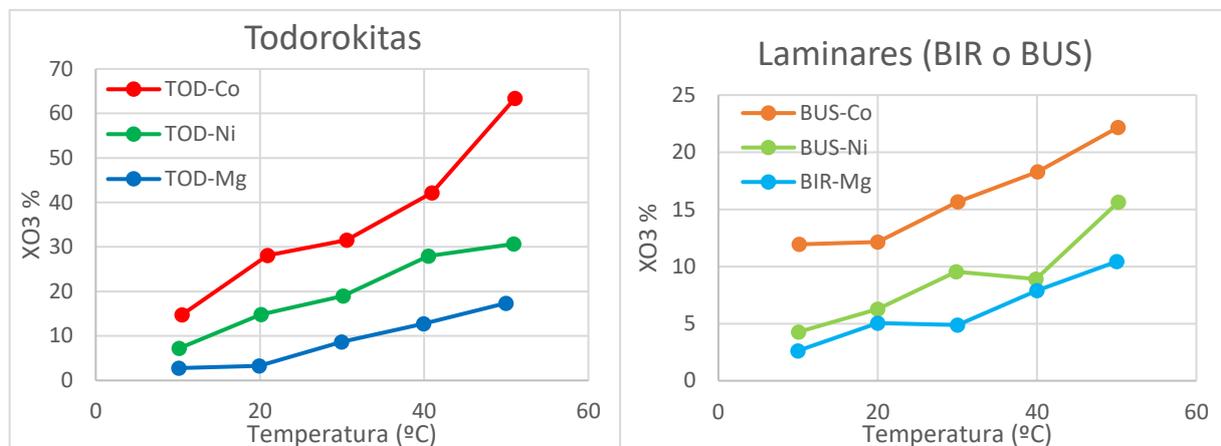


Figura 30. Comparación de conversión de ozono entre OMS con la misma estructura.

Como se puede apreciar en la Figura 30 tanto en estructura microporosa (todorokita) como en estructura laminar (birnesita o buserita), el catalizador dopado con cobalto es el que mayor actividad tiene, seguido por el níquel y por el magnesio.

Por tanto se puede confirmar que la adición de metales como níquel o cobalto mejora la actividad catalítica de descomposición de ozono, siendo el cobalto el que presenta mejores resultados.

5. Conclusiones.

Teniendo en cuenta los objetivos planteados en este TFG se puede concluir que se han cumplido los siguientes:

- Se han sintetizado los catalizadores necesarios para la realización del trabajo. Mediante las técnicas de caracterización mencionadas en el trabajo se concluye que estos cumplen los requisitos y se han sintetizado correctamente.

Respecto a los resultados en la descomposición eficiente del ozono se concluye lo siguiente:

- Respecto a la estructura de los óxidos de manganeso estructurados, la transformación de óxidos de manganeso laminares (buserita y/o birnesita) en todorokita siempre da como resultado una mayor actividad en la descomposición del ozono.
- Respecto al metal utilizado para dopar el óxido de manganeso estructurado se concluye que la adición es beneficiosa ya que cuando se añade níquel o cobalto se produce una mejora en la actividad de descomposición del ozono. Además se confirma que la adición de cobalto produce una mejora mayor que la adición de níquel.
- Al comparar el catalizador todorokita dopada con cobalto con el catalizador de referencia de 10% $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se puede concluir que el nuevo catalizador sintetizado es más eficiente que el de referencia y por tanto puede tener gran interés en el futuro seguir estudiando este tipo de catalizadores.

Finalmente se presentan algunas conclusiones resultado del trabajo experimental que no se han expuesto en el trabajo:

- Es necesario un buen control de la temperatura de secado a la hora de obtener buserita o birnesita, ya que es muy fácil errar en la obtención de una estructura determinada si esta depende de la humedad de la muestra.
- Calcinar el catalizador obtenido modifica la estructura sintetizada.

6. Bibliografía.

- [1] Oyama. S.T.; "Chemical and catalytic properties of ozone", Catal. Rev. Sci. Eng., 42 (3), 279-322 (2000).
- [2] Wojtowicz, J.A.; "Ozone", Encyclopedia Chem. Technol., Ed. John Wiley. 17, 953 (1996).
- [3] Zouboulis, A.; Samaras, P.; Ntampou, X.; Petala. M; "Potential Ozone Applications for Water/Wastewater Treatment", Separation Science and Technology, Volume 42, 2007 - Issue 7.
- [4] Rosenfeldt, E. (2006). "Comparison of the efficiency of *OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV H₂O₂". Water Research, 3696-3704.
- [5] Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Gunten, Urs von. 7, April 2003, Water Research, Vol. 37, pp. 1443-1467.
- [6] Segat, A.; Biasutti, M.; Lacumin, L.; Comi, G.; Baruzzi, F.; Carboni, C.; Innocente, N.; "Use of ozone in production chain of high moisture Mozzarella cheese", LWT - Food Science and Technology, Volume 55, Issue 2, March 2014, Pages 513-520.
- [7] <https://encyclopedia.airliquide.com/ozone> (19/06/2017).
- [8] Regener, E. (1952). On fluctuations of ozone in the troposphere and stratosphere. Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 2, 175-182.
- [9] Wayne, R.P. (2000). Chemistry of the atmospheres. Editorial Oxford University Press.
- [10] Babor, J.A. e Ibarz, J. (1974). Química general moderna. Editorial Marín.
- [11] Delgado, J. (2004). Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos del ozono troposférico y el dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral. Universidad Jaume I.
- [12] Domínguez, D; "Caracterización y comportamiento del ozono y los óxidos de nitrógeno en Andalucía Occidental", Tesis doctoral (2010), Universidad de Huelva.
- [13] Lippmann, M. (1989). Health effects of ozone. A critical Review. Air and Waste Managements Association, 39, No. 5, 672-695.
- [14] OMS, Organización Mundial de la Salud. (2000). Update and revision of the air quality guidelines for Europe. Ediciones Organización Mundial de la Salud.
- [15] Batakliiev, T.; Georgiev, V.; Anachkov, M.; Rakovsky, S.; Zaikov, G.; "Ozone decomposition", Interdisciplinary toxicology, 2014, Vol. 7, 48-56.
- [16] Radhakrishnan, R.; Oyama, S.T.; "Structure and Ozone Decomposition Reactivity of Supported Manganese Oxide Catalysts". Virginia Polytechnic Institute and State University, Tesis Doctoral (2001).
- [17] Wang, X.; Tan, X.; Yu, T.; "Kinetic Study of Ozone Photocatalytic Decomposition Using a Thin Film of TiO₂ Coated on a Glass Plate and the CFD Modeling Approach", Industrial & Engineering Chemistry Research, (2014), 53(19), 7902-7909.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

- [18] B. Dhandapani and S. T. Oyama, *Appl. Catal. B: Environ.*, 11, 129 (1997).
- [19] Onda A, Hara S, Kajiyoshi D, Yanagisawa K. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007;321:71-78.
- [20] Roca, A.; "Estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono", Trabajo final de master (2015), Universidad Politécnica de Valencia.
- [21] Onda, A.;Hara, S.; Kajiyoshi, K.; Yanagisawa, K.; "AppliedCatalisis A: General 321", *ScienceDirect*, (2007)71/78.
- [22] Rodríguez Fernández, J.; "Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales", *Revista digital. Innovación y experiencias educativas* Nº 39-febrero 2011.
- [23] <http://sct.uab.cat/saq/es/content/icps>
- [24] Luo, Jian, et al. "Double-aging method for preparation of stabilized Na- buserite and transformations to todorokites incorporated with various metals." *Inorganic chemistry* 38.26 (1999): 6106-6113.
- [25] Ibáñez, Carlos Ayora (2004). *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*. Ministerio de Educación. ISBN 9788436939248. Consultado el 20 de febrero de 2018.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Presupuesto

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

1. Presupuesto

En este apartado se tratará de hacer un análisis técnico-económico para llegar a conocer al coste que puede llegar a tener la realización del TFG. En el cálculo se tendrán en cuenta tanto el coste de productos químicos, materiales y equipos de reacción y equipos auxiliares como el coste de la mano de obra de la realización del trabajo.

Es importante mencionar que el cálculo del presupuesto es aproximado debido tanto a la dificultad para cuantificar el coste del uso de algunos equipos como para calcular su amortización.

1.1. Reactivos.

En la tabla siguiente se muestra el coste de los reactivos usados en el trabajo.

Tabla 1. Coste de los reactivos [1,2,3].

Producto	Unidades(u)	Precio/unidad (€/u)	Importe (€)
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (500g)	1	277.00	277.00
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (500g)	1	62.90	62.90
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (500g)	1	75.50	75.50
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (500g)	1	42.90	42.90
SiC (500g)	1	56.71	56.71
MnCl ₂ ·4H ₂ O (500g)	1	108.00	108.00
KMNO ₄ (500g)	1	58.80	58.80
NaOH (500g)	1	55.00	55.00
γ-Al ₂ O ₃ (500g)	1	34.20	34.20
O ₂ (5L)	3	92.04	276.12
TOTAL (€)		1047.13	

A pesar de que para el trabajo el gasto de los productos adquiridos no es total sí que se va a tomar la suma de todos estos para el cálculo del coste de los reactivos.

De esta manera el coste total de los reactivos necesarios asciende a la suma de 1047.13€.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

1.2. Equipo de reacción.

Para el cálculo del coste tanto del equipo de reacción como de los equipos auxiliares no se va a calcular como la suma de todos sus componentes, sino que este valor se va a ponderar según su uso. Este equipo es también usado por otros usuarios, y además de haber sido usado anteriormente se seguirá usando seguramente en un futuro. Será necesario introducir el concepto de amortización, para ello se hará uso de la siguiente ecuación:

$$Amortización = \frac{1.5 \cdot Coste\ equipo\ total \cdot Período\ trabajo \cdot Porcentaje\ utilización}{Vida\ útil\ del\ equipo} \quad Ec. 1$$

Tabla 2. Coste del equipo de reacción [4,5,6,7,8,9].

Equipo	Unidades (u)	Precio/unidad (€/u)	Importe (€)
Anseros Ozone Analyzer GM-RTI 20	1	6715.50	6715.50
TG-600 Ozone Generator	1	1500.00	1500.00
F12-ED Criotermostato de Circulación	1	3489.64	3489.64
Reactor de columna Ø7x150mm con camisa	1	78.00	78.00
Termopar RS Pro	3	27.00	81.00
Medidor-controlador digital de caudal másico Bronkhorst Hitec F-201CV	3	246.07	738.21
Medidor de caudal másico de gas por efecto térmico Bronkhorst Hitec F-111B	1	925.03	925.03
Válvula de bola	2	15.47	30.94
Válvula de membrana	2	380.00	760.00
Válvula con actuador eléctrico	5	365.70	1825.50
Válvula de ajuste fino PVDF	3	103.21	309.63
Sensor de presión PTX 1400	3	66.70	200.10
Tarjeta de adquisición NI USB 6218	1	1669.00	1669.00
Interruptor de circuito Siemens 5SY42 MCB	1	200.00	200.00
Sistema de conexión medidor/controlador másico	1	1560.30	1560.30
Monitor LG Flatron L1718S	1	75.00	75.00
CPU LG DC 5100	1	220.00	220.00
Tubería PVDF Ø4-6mm (m)	1	80.00	80.00
Tubería PVDF Ø2-4mm (m)	1	55.00	55.00

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Tubería PTFE Ø4-6mm (m)	1	50.00	50.00
Tubería PTFE Ø2-4mm (m)	0.5	20.00	20.00
TOTAL (€)	20582.35		

Para el cálculo del coste del equipo en este trabajo se ha considerado que se ha trabajado un periodo de 6 meses, un porcentaje de utilización del 50% y una vida del equipo de 5 años. Con el coste total del equipo y haciendo uso de la ecuación 1 obtenemos el coste del equipo para el trabajo.

$$A = \frac{1.5 \cdot 20582.35 \cdot 0.5 \cdot 0.5}{5} = 1543.68\text{€}$$

El coste estimado del equipo de reacción para la realización del trabajo es de 1543.68€.

1.3. Equipos auxiliares.

Al igual que el equipo de reacción, los equipos auxiliares también son utilizados por el resto del personal de laboratorio y no se han utilizado a tiempo completo, por ello es necesario calcular el valor de la amortización.

Tabla 3. Coste de los equipos utilizados [10,11].

Equipo	Unidades (u)	Precio/unidad (€/u)	Importe (€)
Balanza de precisión	1	2686.49	2686.49
Estufa	3	1085.00	3255.00
Tamices	3	85.00	255.00
Prensa hidráulica	1	15000.00	15000.00
Analizador automático de mesoporosidad ASAP 2020	1	46420.50	46420.50
Varian Spectraa IO plus	1	45000	45000
Difractómetro de rayos X CubiX3	1	20000.00	20000.00
Ultrasonidos J.P. Selecta Ultrasons	1	330.00	330.00
Microscopio TEM JEOL JEM-1010	1	1000000.00	1000000.00
Microscopio SEM JEOL JSM-6300	1	300000.00	300000.00
TOTAL (€)	1432946.99		

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

En este caso se considera que el tiempo e amortización es de 10 años, y además se va a considerar un porcentaje de utilización más bajo, el 5%. De modo que haciendo uso de la ecuación 1 obtenemos:

$$A = \frac{1.5 \cdot 1432946.99 \cdot 0.5 \cdot 0.05}{10} = 5373.56\text{€}$$

En este caso el coste de los equipos auxiliares asciende hasta 5373.56€

1.4. Material fungible.

El material fungible después de realizar el trabajo se podrá reutilizar para otros usos, sin embargo para no complicar el cálculo se va a considerar el coste total de estos sin tener en cuenta amortización.

Tabla 4. Coste del material fungible [12,13,14].

Equipo	Unidades (u)	Precio/unidad (€/u)	Importe (€)
Espátula	1	1.50	1.50
Máscara respiratoria FP3, pack 20uds	1	62.13	62.13
Bata	1	20.05	20.05
Gafas seguridad	1	3.40	3.40
Guantes desechables nitrilo, pack 100uds	1	6.64	6.64
Guantes ignífugos	1	9.75	9.75
Papel de filtro, pack 100uds	1	38.50	38.50
Papel aluminio	1	2.39	2.39
Embudo Büchner	1	130.46	130.46
Matraz kitasatos	1	50.00	50.00
Vaso precipitados PP 500mL	3	1.00	3.00
Agitador mecánico	1	1096.74	1096.74
Mortero porcelana	1	5.32	5.32
Mano para mortero	1	1.86	1.86
Cápsula de fondo redondo	6	2.00	12.00
Probeta graduada PP 10mL, 12ud.	1	9.55	9.55
Probeta vidrio 10mL	1	2.38	2.38

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Vial vidrio 3.5mL, 306 ud.	1	37.66	37.66
Tapón para viales, 25 uds.	1	1.67	1.67
Pipeta pasteur, 1000 uds.	1	64.86	64.86
Eppendorfs, 1000uds.	1	37.40	37.40
Pie de soporte	2	15.66	31.32
TOTAL (€)			1628.58

El coste del material fungible asciende a 1628.58€.

1.5. Mano de obra.

Para el cálculo del coste de la mano de obra se ha considerado un precio de 15€/h y un trabajo de 300h (tiempo equivalente a 12 créditos ECTS) repartidas entre las distintas tareas a realizar en el trabajo.

Tabla 5. Coste de la mano de obra.

Descripción	Horas (h)	Precio/hora (€)	Importe (€)
Búsqueda bibliográfica	20	50.00	1000.00
Trabajo de laboratorio	190	50.00	9500.00
Tratamiento de datos	20	50.00	1000.00
Redacción del TFG	70	50.00	3500.00
TOTAL (€)			15000.00

El coste de la mano de obra asciende a un total de 15000.00€

1.6. Coste total del proyecto.

Finalmente para el coste total del proyecto se han sumado los costes de cada apartado calculados anteriormente.

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso estructurados para su aplicación en la descomposición eficiente de ozono.

Tabla 6. Coste total del trabajo de fin de grado.

Descripción	Importe (€)
Reactivos	1047.13
Equipo de reacción	1543.68
Equipos auxiliares	5373.56
Material fungible	1628.58
Mano de obra	15000.00
TOTAL (€)	24592.95

El coste total del presupuesto (IVA incluido) asciende a un total de 24592.95€

2. Bibliografía.

- [1] www.sigmaaldrich.com
- [2] www.linde.es
- [3] <https://www.strem.com>
- [4] <https://www.anseros.de>
- [5] <https://www.ozonesolutions.com>
- [6] <https://www.julabo.com>
- [7] <https://es.rs-online.com>
- [8] <http://www.iberfluid.com>
- [9] <https://www.bronkhorst.com>
- [10] <https://www.malvernpanalytical.com/es/>
- [11] <https://www.jeol.co.jp/en/>
- [12] <http://tecno-products.com>
- [13] <https://www.tecnylab.es>
- [14] <https://www.eppendorf.com>