



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

RESUMEN

En este trabajo fin de grado se ha estudiado la reacción de oxidación catalítica del tricloroetileno (TCE) con oxígeno como agente oxidante. Este compuesto es muy utilizado en la industria y causa graves problemas atmosféricos, como el efecto invernadero y el smog fotoquímico, siendo además tóxico, por lo que es absolutamente necesario el control de sus emisiones. En este sentido, en el presente proyecto se ha estudiado la posibilidad de usar la oxidación catalítica como medio para la eliminación del TCE de una corriente gaseosa.

Para ello, se ha puesto a punto el sistema de reacción necesario para esta reacción, analizando el CO, el CO₂, el TCE y los distintos COVs por cromatografía gaseosa, mientras que se ha utilizado la potenciometría y la volumetría para analizar el ácido clorhídrico y el cloro libre residual, respectivamente. Se han preparado dos catalizadores con distintos precursores metálicos impregnados en zeolita beta; el primero de ellos estaba compuesto por cerio y el segundo por cerio y cobalto. Con estos catalizadores se ha llevado a cabo la oxidación del TCE en ausencia y presencia de agua, trabajando a distintas temperaturas (150°C-550°C) con cada uno de ellos.

Todo ello ha permitido obtener resultados sobre la actividad y la selectividad a la formación de los productos de los catalizadores utilizados. Mediante estos estudios ha sido posible determinar que el catalizador de cerio es más activo que el de cerio-cobalto, a pesar de que este último mejora su actividad en presencia de agua, especialmente a bajas temperaturas. Sin embargo, el catalizador de cerio-cobalto ha resultado ser más selectivo a la formación de los productos deseados, sobretodo en presencia de agua, lo que indica que habría que seleccionar uno u otro según las condiciones de reacción y según las características del gas que acompañe al contaminante. Por último, se ha deducido que durante la reacción se produce coque y se quedan especies cloradas adsorbidas sobre el catalizador.

El desarrollo de este proyecto ha permitido comprobar, por un lado, que la oxidación catalítica es una técnica adecuada para eliminar el TCE de una corriente de gas empleando catalizadores de cerio y, por otro lado, que esta técnica permite eliminar este contaminante a temperaturas más bajas que una oxidación térmica y, por tanto, las necesidades térmicas son mucho más elevadas.

Palabras clave: Contaminación atmosférica, COV, tricloroetileno, oxidación catalítica, cerio, zeolita.

ÍNDICE

MEMORIA

1.	INTRODUCCIÓN	7
1.1	La atmósfera y la contaminación atmosférica	7
1.2	Contaminación atmosférica y salud	8
1.3	Contaminación atmosférica por compuestos orgánicos volátiles (COV's)	10
1.3.1	Definición y fuentes de emisión	10
1.3.2	Efecto de los COV's sobre el medio ambiente y la salud	11
1.3.3	Normativa.....	13
1.3.4	Emisiones de COV en España	16
1.3.5	El tricloroetileno.....	17
1.4	Control de las emisiones de COV's.....	18
1.4.1	Medidas primarias de control	18
1.4.2	Medidas secundarias de control	19
1.4.3	Técnicas emergentes.....	20
1.5	Catálisis y cinética química.....	21
1.5.1	La ley de la velocidad.....	21
1.5.2	Catálisis.....	22
1.5.3	Oxidación catalítica	23
2.	OBJETIVOS	25
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
3.1.	Materiales.....	26
3.1.1.	Sólidos	26
3.1.2.	Líquidos	26
3.1.3.	Gases	26
3.2.	Sistema de reacción.....	26
3.3.	Sistema de análisis de los productos de reacción	28
3.3.1.	Cromatografía de gases.....	28
3.3.2.	Potenciometría.....	32
3.3.3.	Volumetría.....	32

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

3.4.	Preparación de la corriente de reacción y puesta a punto de los sistemas de análisis	33
3.4.1.	Preparación de la corriente de TCE	33
3.4.2.	Puesta a punto del sistema cromatográfico.....	35
3.4.2.1.	Parámetros del cromatógrafo	35
3.4.2.2.	Estudio de la reproducibilidad.....	37
3.4.2.3.	Identificación de los posibles productos de reacción	37
3.4.2.4.	Cálculo factores de respuesta	40
3.4.3.	Calibración sistema análisis cloruros.....	42
3.4.4.	Determinación factor de calibrado de la disolución para valorar el Cl ₂	43
3.5.	Preparación de los catalizadores.....	44
3.6.	Descripción del experimento	47
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	50
4.1.	Actividad catalítica	50
4.2.	Selectividad a productos	54
4.3.	Balances de carbono y cloro.....	56
5.	CONCLUSIONES	59
6.	BIBLIOGRAFÍA	60
PRESUPUESTO		
1.	INTRODUCCIÓN	63
2.	CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS	64
2.1.	Preparación de los catalizadores.....	64
2.2.	Ensayos catalíticos.....	65
2.2.	Valoración de los productos clorados	66
3.	CUADRO DE COSTES TOTALES.....	67
ANEXOS		
1.	RESULTADOS OBTENIDOS	69
1.1.	Resultados análisis cromatográficos	69
1.2.	Resultados potenciometría	70
1.3.	Resultados volumetría.....	72
2.	CÁLCULOS Y PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES	74

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

2.1.	Preparación de 5L de disolución 0.0125 M de NaOH.....	74
2.2.	Preparación de 1L de disolución de nitrato de sodio (ISA) 5M	74
2.3.	Preparación de 100 ml de disolución 0.1M de $K_2Cr_2O_7$	74
2.4.	Preparación de 1L de disolución H_3PO_4 al 10%	74
2.5.	Preparación de 1L de indicador, disolución DPD	75
2.6.	Preparación de 1L de disolución tampón.....	75
2.7.	Preparación de 1L de disolución sulfatoferroso amoniacal (FAS).....	75
3.	SEGURIDAD EN LABORATORIO.....	76

DOCUMENTO 1: MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La atmósfera y la contaminación atmosférica

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea la litosfera e hidrosfera y está compuesta de gases y partículas en suspensión atraídas por la gravedad terrestre. En ella se producen todos los fenómenos climáticos y meteorológicos que afectan al planeta, regula la entrada y salida de energía de la tierra y es el principal medio de transferencia de calor. Todo ello, hace que sea imprescindible para la existencia de vida, sin embargo, debido a la actividad humana y a los procesos industriales pueden variar sus características y aparecer fenómenos de contaminación atmosférica.

Se entiende por contaminación atmosférica la presencia en el aire de materias o formas de energía en concentraciones superiores a su nivel ambiental normal, de tal forma que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza.

Los contaminantes se pueden clasificar de distintas formas según lo que se quiera estudiar de ellos. Según su origen, existen dos tipos de contaminantes:

- **Primarios:** Son los que proceden directamente de las fuentes de emisión y son responsables de la mayor parte de la contaminación atmosférica. Entre ellos se pueden destacar los compuestos de azufre (SO_2), los de nitrógeno (NO , NO_2 , N_2O y NH_3), los óxidos de carbono (CO y CO_2), los hidrocarburos (CH_4), y los compuestos halogenados (Cl_2 y HCl). La gran mayoría de ellos proceden de combustiones o bien de fenómenos naturales como las erupciones de volcanes, los incendios o las descomposiciones anaeróbicas.
- **Secundarios:** Son los que se forman por la interacción química entre contaminantes primarios y los componentes normales de la atmósfera, como el vapor de agua y la radiación solar. Entre los contaminantes secundarios más importantes se encuentran el ácido sulfúrico o el ozono troposférico.

Las características de los principales contaminantes químicos y sus fuentes de emisión más importantes se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Descripción de los principales contaminantes atmosféricos y sus fuentes de emisión.

Contaminante	Formación	Estado físico	Fuentes
Partículas en suspensión	Primaria y secundaria	Sólido, líquido	Vehículos, procesos industriales, humo del tabaco
Dióxido de azufre (SO_2)	Primaria	Gas	Procesos industriales
Dióxido de nitrógeno (NO_2)	Primaria y secundaria	Gas	Vehículos, procesos industriales
Monóxido de carbono (CO)	Primaria	Gas	Vehículos, combustiones en interiores, humo de tabaco
Compuestos orgánicos volátiles (COV)	Primaria y secundaria	Gas	Vehículos, industria, humo del tabaco, combustiones en interiores
Ozono (O_3)	Secundaria	Gas	NO_x + UV

1.2 Contaminación atmosférica y salud

La organización Mundial de la Salud (OMS) considera la contaminación atmosférica como una de las preocupaciones mundiales más importantes, ya que grandes sectores de la población se encuentran expuestos a contaminantes atmosféricos con posibles repercusiones negativas sobre su salud. Esta organización ha elaborado un nuevo modelo de calidad de aire que confirma que gran parte de la población mundial vive en lugares donde los niveles de contaminación de aire exceden los límites fijados por ellos.

En la siguiente imagen se muestra una representación de los distintos efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud y su relación con la población afectada. Así, tal como se observa, a medida que los efectos son menos graves, el porcentaje de la gente afectada es mayor.



Ilustración 1. Representación de los diferentes efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud.

En base a lo anterior, la OMS establece unas directrices sobre la Calidad del Aire que permiten ofrecer una orientación general relativa a umbrales y límites para contaminantes atmosféricos. Dichos límites y umbrales se ven reflejados en la siguiente tabla:

Tabla 2. Límites tolerables de contaminantes.

Contaminante	Límite anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas $\text{PM}_{2.5}$	10
Partículas PM_{10}	20
Ozono (O_3)	100 (en 8 horas)
Dióxido de nitrógeno (NO_2)	40
Dióxido de azufre (SO_2)	20 (en 24 horas)

Entre todos los contaminantes, las principales agencias encargadas de la protección de la salud y del medio ambiente (OMS, Agencia Europea de Medio Ambiente y Agencia de Protección Ambiental de los EEUU), reconocen que la inhalación de partículas finas es uno de los principales problemas pues pueden aumentar el riesgo de defunción prematura.

En este sentido, la NASA ha publicado el primer mapa mundial que muestra la densidad de partículas menores a 2,5 micrómetros de diámetro. Este tamaño es importante porque es lo suficientemente

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

pequeño para atravesar las defensas del cuerpo y acumularse en los pulmones, lo que resulta más peligroso para la salud humana.

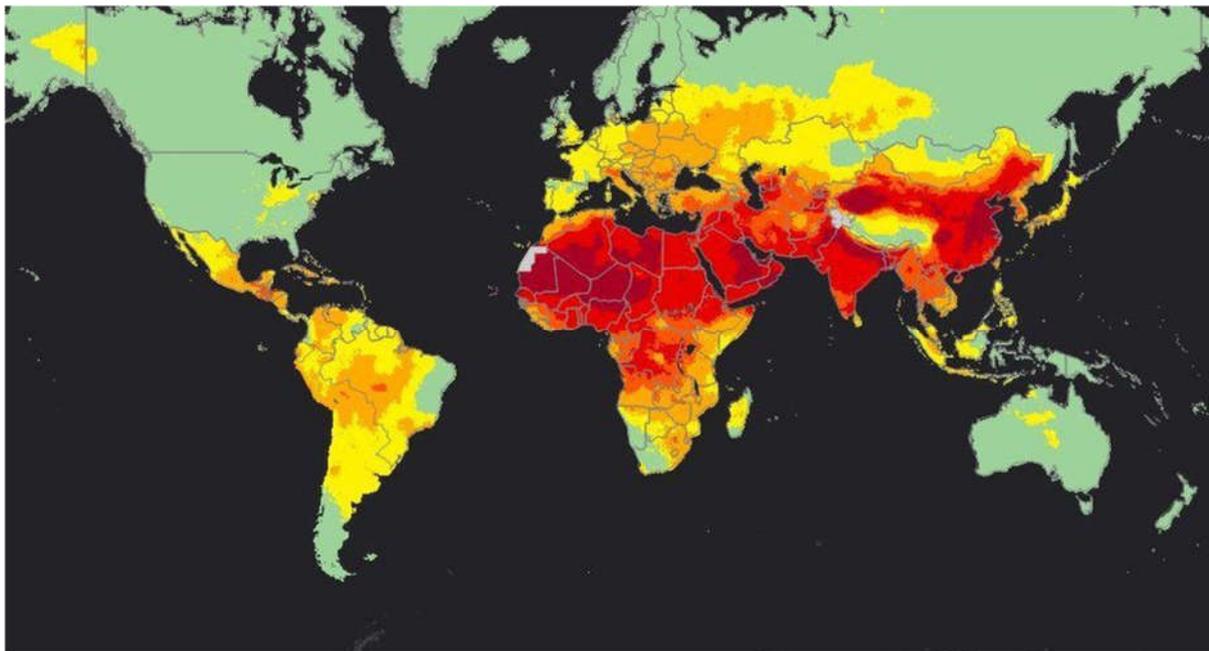


Ilustración 2. Mapa global de la contaminación del aire por partículas.

Las zonas en color verde son aquellas que cumplen con los parámetros fijados por la OMS, mientras que las rojas son las zonas más afectadas por la contaminación del aire. Como se observa en la imagen anterior, este es un problema mundial y la calidad del aire es más pobre en las regiones de Asia oriental y el sudeste del Mediterráneo, seguidas por los países africanos.

Por ello, el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España (MAGRAMA) publicó el Plan Nacional de Calidad de Aire y Protección de la Atmósfera donde se establecieron objetivos específicos y medidas eficaces para reducir las emisiones en las ciudades. En la siguiente tabla se resumen los objetivos y medidas mencionadas.

Tabla 3. Medidas propuestas en el Plan Nacional de Calidad de Aire y Protección de la Atmósfera.

Objetivos	Medidas
Reducir las emisiones derivadas de la circulación por vías no asfaltadas.	Regulación de la velocidad a nivel nacional por vías no asfaltadas.
Apoyar el uso de la bicicleta como medio de transporte alternativo.	Inclusión en el reglamento general de circulación de un capítulo específico sobre circulación en bicicleta.
Realizar campañas de control de cumplimiento de la normativa de inspección técnica de vehículos.	Control de parámetros adicionales relacionados con la contaminación atmosférica en la ITV.

Objetivos	Medidas
Establecer carriles BUS-VAO	Evaluación de la viabilidad del establecimiento de carriles BUS-VAO
Regular la velocidad y los flujos de tráfico en las zonas urbanas y metropolitanas.	Coordinación de la implementación de la Directiva 2010/40 con la gestión de la calidad del aire, en particular el uso de los sistemas de transporte inteligentes.
	Regulación de la velocidad en las áreas metropolitanas y entornos de las ciudades.
	Establecimiento de calles 20, 30 y 50.
	Empleo de la señalización electrónica: velocidad variable y regulación semafórica.
Mejorar el transporte público.	Regulación de criterios y procedimientos para contratos y obligaciones del servicio público.
	Mejoras de redes de cercanías.
	Fomento de taxis con tecnologías menos contaminantes.
	Mejoras de redes y flotas de autobuses.
Identificar los vehículos de alto potencial contaminador.	Programa de actuaciones para la detección de vehículos de alto nivel emisor de contaminantes.
Regular las instalaciones técnicas del sector residencial, comercial e institucional.	Regulación de las instalaciones que utilizan combustible líquido o gas.
	Regulación de las instalaciones que utilizan combustibles sólidos.
	Regulación de la biomasa a emplear como combustible en las calderas del sector residencial, comercial e institucional.

1.3 Contaminación atmosférica por compuestos orgánicos volátiles (COV's)

1.3.1 Definición y fuentes de emisión

Entre los distintos contaminantes atmosféricos, ocupan un lugar destacado los compuestos orgánicos volátiles, los cuáles son unos de los más difíciles de controlar. En este trabajo se va a estudiar la posibilidad de eliminar un contaminante de este tipo mediante un proceso catalítico.

Se entiende por compuesto orgánico volátil, en lo siguiente COV, cualquier compuesto orgánico que a 20°C tenga una presión de vapor de 0,01 KPa o más.

Son compuestos ligeros que suelen tener un número de carbonos inferior a 12 y que contienen otros elementos como nitrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Los más abundantes en

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno, pero existen muchos más.

Las características más destacables de este tipo de compuestos son las siguientes:

- **Volatilidad:** Se evaporan rápidamente a la atmósfera.
- **Inflamabilidad:** Arden con facilidad en contacto con el aire.
- **Toxicidad:** Las propiedades tóxicas dependerán de cada compuesto. Estas pueden ser a corto plazo provocando reacciones alérgicas o mareos, o a largo plazo ocasionando a veces lesiones neurológicas y otros efectos como irritabilidad, falta de memoria...
- **Liposolubilidad:** Son moléculas orgánicas, por lo tanto, presentan afinidad por las grasas y se acumulan en los tejidos grasos del cuerpo humano.
- **Reactividad química:** Por acción de la luz solar y en presencia de óxidos de nitrógeno, generan un tipo de contaminación atmosférica conocido como smog fotoquímico. Algunos de ellos se han relacionado con la destrucción de la capa de ozono.

Proviene de fuentes naturales como la descomposición de la materia orgánica y la quema de biomasa o son producidos por animales rumiantes. Pero, además, existen fuentes de origen antropogénico provenientes del uso de disolventes y otros productos en el sector industrial, de la combustión incompleta en el transporte y de la evaporación de sustancias derivadas del petróleo o de otras sustancias orgánicas.

No existe una única clasificación para los COVs, y esta depende del parámetro analizado (peligrosidad, utilización, composición...). Las más comunes son las que los clasifican según su peligrosidad y según sus propiedades físico-químicas.

Tabla 4. Clasificación de los COVs según su peligrosidad.

Peligrosidad	Ejemplos
Extremadamente peligrosos para la salud	Benceno
Clase A (pueden causar daños significativos del medio ambiente)	Tricloroetileno, tetracloruro de carbono
Clase B (con menor impacto en el medio ambiente)	Acetona, etanol

Tabla 5. Clasificación de los COVs según sus propiedades físico-químicas.

Propiedades físico-químicas	Ejemplos
Oxigenados	Alcoholes, ésteres, cetonas
Hidrocarburos	Alifáticos, aromáticos
Halogenados	Clorados, fluorados

Este trabajo se centrará en el tratamiento de un COV clorado, el tricloroetileno, que como se puede observar en las tablas anteriores pertenece al grupo A de peligrosidad y es un compuesto halogenado.

1.3.2 Efecto de los COV's sobre el medio ambiente y la salud

Los efectos de los compuestos orgánicos volátiles sobre la salud pueden variar mucho según el compuesto y dependen de la naturaleza de cada compuesto y del grado y período de exposición al mismo. Estos contaminantes juegan un papel importante en muchos de los problemas medioambientales actuales:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

- **Agotamiento del ozono estratosférico:** Algunos COVs presentan gran estabilidad química y son capaces de alcanzar la estratosfera. Si contienen cloro o bromo en su estructura, los procesos de fotólisis estratosférica y la destrucción a cargo del radical hidroxilo pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción del ozono estratosférico. (Derwent, 1995)
- **Efectos tóxicos o cancerígenos en la salud humana:** Muchos COVs causan efectos directos sobre la salud humana. (Ho y Lee, 2002)
- **Formación fotoquímica de ozono troposférico:** En presencia de óxidos de nitrógeno y luz solar, los COVs reaccionan en la troposfera formando ozono (Atkinson, 2000), que resulta peligroso tanto para la salud humana como para cultivos y vegetación. El mecanismo de esta reacción es muy complejo y se inicia con la disociación del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno atómico. Este oxígeno es muy reactivo y reacciona con el oxígeno molecular del aire formando el ozono, el cual puede reaccionar con los COVs generando el smog fotoquímico, que es una combinación de humo, niebla y diversas partículas que se encuentran en la atmósfera de los lugares con elevados índices de contaminación. Este fenómeno se produce cuando el aire y las partículas contaminantes quedan flotando en las capas atmosféricas inferiores.

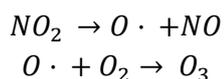


Ilustración 3. Efecto del smog fotoquímico sobre grandes ciudades.

- **Potenciación del efecto invernadero global:** Algunos COVs que se acumulan en la troposfera tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja terrestre o solar y pueden potenciar el efecto invernadero (Derwent, 1995), por el cual determinados gases, que son componentes de la atmósfera planetaria, retienen parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar. Este fenómeno se da en todos los cuerpos planetarios dotados de atmósfera y evita que la energía solar recibida constantemente por la Tierra vuelva inmediatamente al espacio, produciendo un efecto similar al observado en un invernadero y pudiendo provocar grandes cambios en el clima a nivel mundial, entre ellos:
 - El deshielo de los casquetes polares, lo que provocaría el aumento del nivel del mar.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

- La alteración de las temperaturas regionales y los regímenes de lluvia también, lo que afectaría negativamente a la agricultura.
- Un aumento de la desertificación.
- Cambios en las estaciones, lo que afectaría a la migración de aves, reproducción de los seres vivos, etc.
- **Acumulación y persistencia en el ambiente:** Algunos COVs son persistentes en el medio ambiente, pudiendo ser transportados a larga distancia. (Guo et al, 2004).

Como se acaba de exponer, los COVs participan activamente en numerosos problemas de contaminación atmosférica, contribuyendo a la formación del smog fotoquímico, al efecto invernadero y a la destrucción de la capa de ozono, por lo que es absolutamente necesario el control de sus emisiones.

1.3.3 Normativa

La Normativa actual sobre calidad y evaluación del aire tiene su origen en la **Ley 38/1972**, de 22 de diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico y en la **Directiva 96/62/CE** (Directiva Marco de Calidad del Aire), y a partir de ella se han ido creando nuevas normas sobre la calidad del aire como se puede observar en la *Ilustración 4*.

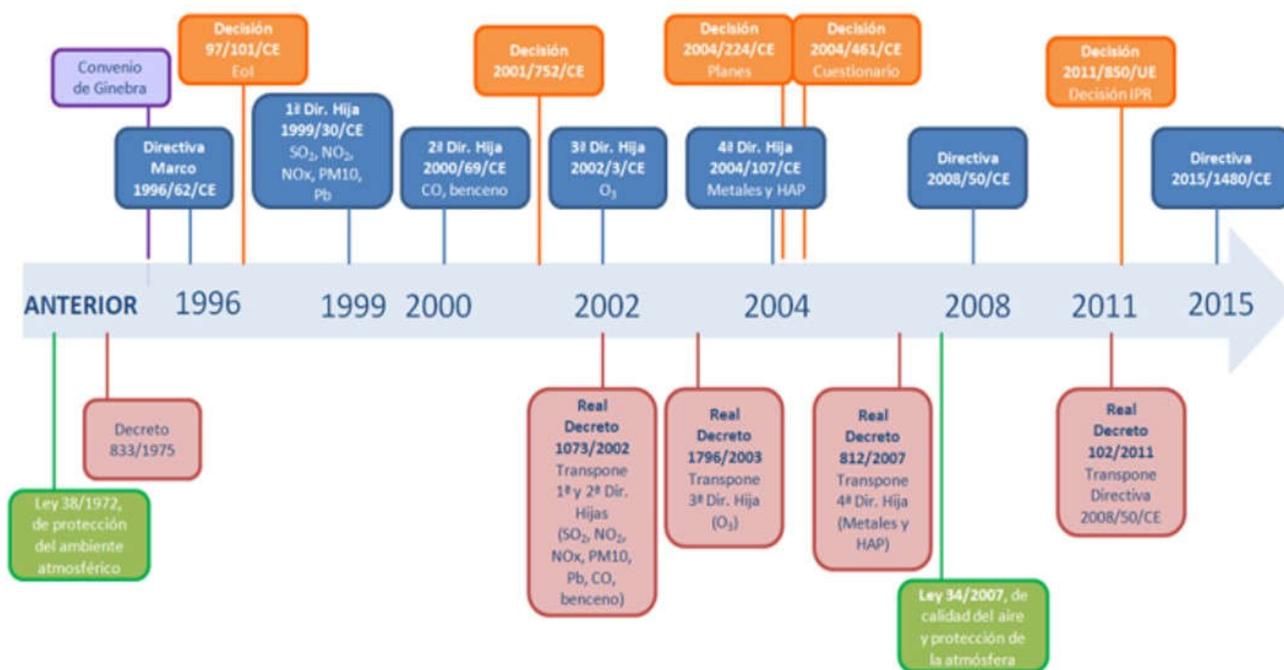


Ilustración 4. Normativas relacionadas con la calidad del aire.

La normativa europea sobre calidad del aire actualmente en vigor comprende las siguientes normas:

- **Directiva 2008/50/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiental y a una atmósfera más limpia en Europa.

Esta Directiva sustituye a la Directiva Marco y a las tres primeras Directivas Hijas e introduce nuevos contaminantes, como las partículas de tamaño inferior a 2.5 μm , así como nuevos

requisitos en cuanto a la evaluación y los objetivos de calidad del aire, teniendo en cuenta las normas, directrices y los programas correspondientes a la Organización Mundial de la Salud.

Ha sido transpuesta en España mediante el **Real Decreto 102/2011**, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

- **Directiva 2004/107/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

También conocida como 4ª Directiva Hija, es la única norma derivada de la Directiva Marco original que sigue en vigor. La Directiva establece valores objetivos para el arsénico, el cadmio, el níquel y el benze(a)pireno, fijando su concentración en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos perjudiciales de dichos contaminantes en la salud humana y el medio ambiente en su conjunto.

- **Directiva 2015/1480/CE**, de la comisión, de 28 de agosto de 2015 por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.
- **Decisión 2011/850/UE**, aprobada con fecha 12 de diciembre de 2011, relativa al intercambio recíproco de información y a la notificación sobre la calidad del aire ambiente a la Comisión europea. Establece que los Estados miembros facilitarán la información sobre el sistema de evaluación que debe aplicarse en el año civil siguiente respecto a cada contaminante en zonas y aglomeraciones.

Esta decisión se aplica desde el 1 de enero del 2014 y deroga a partir de esa fecha la **Decisión 97/101/CE** sobre intercambio de información, la **Decisión 2004/224/CE**, de 20 de febrero de 2004 de planes o programas y la **Decisión 2004/461/CE**, de 29 de abril de 2004 relativa al cuestionario sobre la evaluación de la calidad del aire ambiente.

La Legislación española sobre calidad del aire actualmente en vigor incluye las siguientes normas:

- **Ley 34/2007**, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
Esta Ley actualiza la base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y la gestión de la calidad del aire en España, y tiene como fin último el alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire para evitar, prevenir o reducir riesgos o efectos negativos sobre la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza. Mediante la misma se habilita al gobierno a definir y establecer los objetivos de calidad del aire y los requisitos mínimos de los sistemas de evaluación de la calidad, y sirve de marco regulador para la elaboración de los planes nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire.
- **Real Decreto 102/2011**, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
Esta norma, como se ha mencionado anteriormente, transpone al ordenamiento jurídico español el contenido de la **Directiva 2008/50/CE**, de 21 de mayo de 2008 y la **Directiva 2004/107/CE**, de 15 de diciembre de 2004.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Se aprueba con la finalidad de editar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

Este Real Decreto fue modificado por el **Real Decreto 678/2014** para modificar los objetivos de calidad del sulfuro de carbono establecidos en la disposición transitoria única, y por el **Real Decreto 39/2017**, para transponer a nuestro ordenamiento jurídico la Directiva 2015/1480, que establece normas relativas a los métodos de referencia, validación de datos y ubicación de los puntos de medición para la evaluación establecidos en la **Decisión 2011/850/UE**. Además, este último real decreto prevé la aprobación de un Índice Nacional de Calidad del Aire que permita informar a la ciudadanía, de una manera clara y homogénea en todo el país, sobre la calidad del aire que se respira en cada momento.

La normativa anterior es, en general, sobre la calidad del aire, pero si nos centramos en la normativa específica de compuestos orgánicos volátiles tendríamos las siguientes:

La **Directiva 1999/13/CE** del Consejo, de 11 de marzo de 1999, incorporada al Derecho interno mediante el **Real Decreto 117/2003**, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de COVs debida al uso de disolventes en determinadas actividades. Establece los requisitos que deberían cumplir las nuevas instalaciones que utilicen determinadas cantidades de disolventes para el desarrollo de sus actividades. Su objeto es evitar o reducir los efectos nocivos de las emisiones de COV, sobre el medio ambiente y las personas, que pueden derivarse de algunas actividades que utilizan en sus procedimientos de fabricación o de trabajo disolventes orgánicos en cantidades importantes.

Las categorías de actividades mencionadas anteriormente, a las cuales les afecta dicho Decreto son las siguientes:

- Recubrimiento con adhesivos.
- Actividades de recubrimiento.
- Recubrimiento de bobinas
- Limpieza en seco
- Fabricación de calzado
- Fabricación de recubrimiento, barnices, tintas y adhesivos
- Fabricación de productos farmacéuticos
- Imprenta
- Conversión de caucho natural o sintético
- Limpieza de superficies
- Actividades de extracción de aceite vegetal y de refinado de grasa y aceite vegetal
- Renovación del acabado de vehículos
- Recubrimiento de alambre en bobinas
- Impregnación de fibras de madera
- Laminación de madera y plástico.

Por otra parte, **la Directiva 2001/81/CE**, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, estableció los techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, entre ellos los COV. Para impulsar el cumplimiento de los objetivos de esta Directiva, por acuerdo de Consejo de Ministros, de 25 de julio de 2003, se aprobó el Programa nacional de reducción progresiva de

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

emisiones nacionales, publicado por resolución de 11 de septiembre de 2003, de la Secretaría General de Medio Ambiente.

Posteriormente, la **Directiva 2004/42/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, limitó el contenido total de COV en determinadas pinturas, barnices y productos de renovación del acabado de vehículos modificando además ciertos aspectos de la Directiva 1999/13/CE. Conforme con la Directiva 2004/42/CE deben adoptarse medidas transitorias para los productos fabricados antes de que entren en vigor las exigencias que recoge, y se faculta a los Estados miembros para conceder permisos individuales para la venta y adquisición, para fines específicos y en cantidades estrictamente limitadas, de productos que no cumplan los valores límite sobre disolventes previstos en la misma. Finalmente, esta Directiva completa las exigencias relativas al etiquetado de sustancias y preparados químicos. Esta directiva se incorpora al derecho interno mediante el **Real Decreto 227/2006**, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación de cavado de vehículos.

Se establecen dos definiciones que difieren de las que recoge el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero. La primera, relativa a compuesto orgánico volátil, cuya aplicación, de acuerdo con el criterio de la Comisión Europea, exige, en este caso, una definición más sencilla que simplifique el control del cumplimiento. La segunda, referente al disolvente orgánico, cuya modificación se ha hecho necesaria para no excluir de la definición aquellos COV que reaccionan químicamente.

1.3.4 Emisiones de COV en España

El Sistema Nacional de Inventario de Emisiones cifra las emisiones nacionales de 2015 en 584 kilotoneladas de compuestos orgánicos volátiles distintos de metano (COVNM).

A continuación, se puede observar la evolución de este tipo de emisiones desde el año 1990 hasta el 2015.

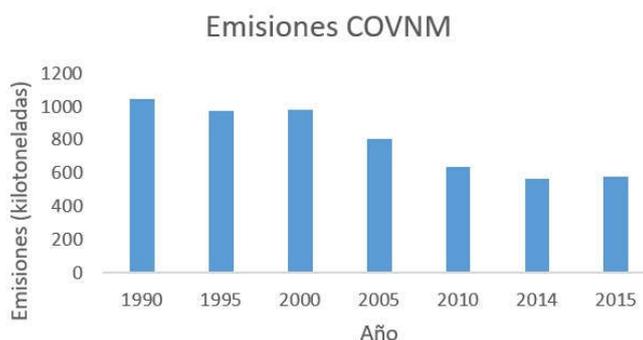


Gráfico 1. Evolución de las emisiones de COVNM en España.

Como se observa en el gráfico anterior, las emisiones de COVNM presentan una tendencia a la baja a lo largo de toda la serie, aunque aparece un ligero repunte observado en 2015. Desde el año 1990, las emisiones han disminuido un 44% por efecto de las mejoras tecnológicas en el parque móvil y la disminución del contenido de COVNM en disolventes y pinturas.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

En cuanto al tipo de actividades que emiten COVNM a la atmósfera, como se observa en el *Gráfico 2* para el año 2015, la categoría de actividades que más emisiones produce son los procesos industriales y el uso de disolventes, seguida por el procesado de energía, la agricultura y los tratamientos de eliminación de residuos.

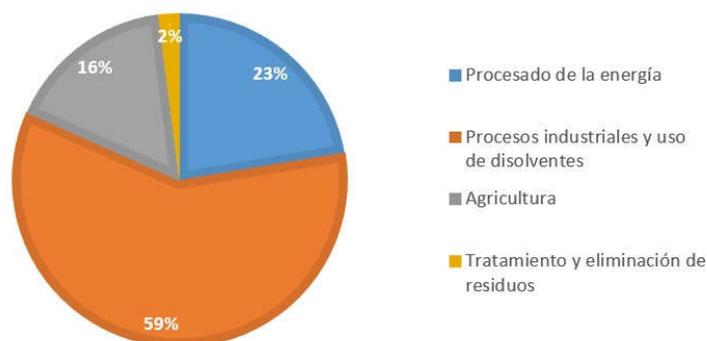


Gráfico 2. Distribución de las emisiones de COVNM en España.

1.3.5 El tricloroetileno

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles que existen, en este trabajo se van a estudiar los compuestos orgánicos volátiles clorados y, en concreto, el tricloroetileno por ser uno de los más utilizados en la industria y una importante fuente de contaminación ambiental.

El tricloroetileno es un disolvente clorado, y se trata de un líquido denso e incoloro, no inflamable, de aroma más bien dulce y sabor dulce ardiente. Se caracteriza por presentar una baja solubilidad en agua y baja inflamabilidad, sin embargo, posee una elevada volatilidad.

Las propiedades físicas de este compuesto se detallan a continuación:

- Fórmula química: C_2HCl_3
- Masa molecular: 131,4 g/mol
- Punto de ebullición: 87°C
- Punto de fusión: -73°C
- Densidad relativa: 1,5 g/mL
- Solubilidad en agua: 0,1g/100mL a 20°C
- Presión de vapor: 7,8 kPa a 20°C

No se encuentra de forma natural en el medio ambiente, y su estructura esquematizada se muestra en la siguiente imagen:

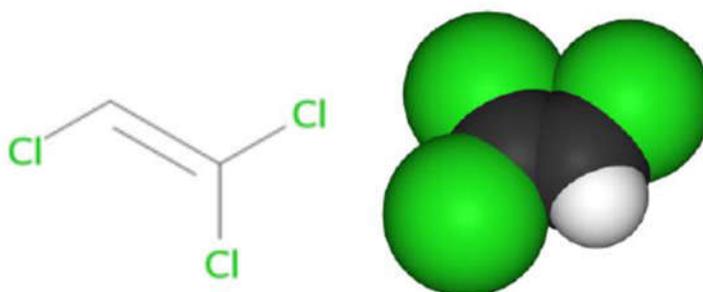


Ilustración 5. Estructura de una molécula de tricloroetileno.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Químicamente, reacciona de forma violenta con metales, y se descompone lentamente por acción de la luz y en presencia de humedad, liberando cloruro de hidrógeno. Este compuesto se evapora rápidamente, por lo que lo más habitual es encontrarlo en forma de vapor en la atmósfera.

A nivel industrial esta sustancia es utilizada fundamentalmente como producto de limpieza para el desengrase de metales, no obstante, posee otras aplicaciones en el procesado textil y en la producción de cerámica especial.

La principal fuente de emisión se produce por vertidos industriales accidentales, teniendo como consecuencia la contaminación del medio marino y de los acuíferos subterráneos de la zona al producirse su lixiviación.

Respirar pequeñas cantidades de esta sustancia puede producir dolores de cabeza, irritación del pulmón, mareo, falta de coordinación y dificultad para concentrarse, entre otros síntomas. Sin embargo, la exposición a dosis más elevadas puede provocar alteraciones en la funcionalidad del corazón, pérdida del conocimiento e incluso la muerte. Si, además, esta exposición se produce durante largos períodos de tiempo, puede verse afectado el sistema nervioso, los riñones y el hígado.

Además, la ingestión de este compuesto puede causar náuseas, daños en el hígado, pérdida del conocimiento y alteración en la función cardiaca. Por otra parte, la ingesta de pequeñas cantidades pero de forma repetitiva o continua, provocan efectos adversos en el hígado y los riñones, alterando la función inmunitaria y el desarrollo del feto, aunque la magnitud de algunos de estos efectos aún no está clara.

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ha determinado que este compuesto es, probablemente carcinogénico para los seres humanos. No se acumula de forma significativa en plantas o animales, sin embargo, presenta una elevada toxicidad para los organismos acuáticos, pudiendo provocar efectos nocivos y alteraciones en su salud.

1.4 Control de las emisiones de COV's

Por todos los problemas medioambientales y de salud mencionados anteriormente es necesario tener un control sobre las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles, disminuyendo o a ser posible eliminando dichas emisiones. En este sentido existen dos tipos de medidas que permiten reducir las emisiones de estos compuestos, por un lado, las medidas primarias que se basan en la prevención de la contaminación y, por otro lado, las medidas secundarias que consisten en el tratamiento de los gases una vez son emitidos. A continuación, se presentan las medidas más importantes llevadas a cabo para eliminar cualquier COV.

1.4.1 Medidas primarias de control

Este tipo de medidas no requieren equipos especiales ni adicionales, si no que se basan en la limitación de emisiones de contaminantes al aire llevando a cabo ciertas prácticas como pueden ser el cambio de los procesos, el cambio de combustibles, las buenas prácticas de operación o el cierre de plantas.

En este caso, como se ha visto anteriormente, el sector con mayores emisiones de COVs es aquel donde se utilizan disolventes, por lo que lo más apropiado sería reducir la cantidad de dicho disolvente, o bien, cambiar de disolvente utilizando uno de base acuosa o biodegradable.

Si no es posible llevar a cabo este cambio o reducción, se recomienda como buena práctica de operación trabajar con el disolvente en espacios confinados para poder controlar las emisiones y depurarlas correctamente.

1.4.2 *Medidas secundarias de control*

Sólo con medidas primarias es difícil controlar las emisiones de COVs, por lo que es necesario adoptar también medidas secundarias con el fin de eliminar los COVs formados en los distintos procesos industriales antes de salir al ambiente.

Existen métodos destructivos, por los cuáles los compuestos orgánicos volátiles se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida, los más importantes son:

- **Incineración térmica:** Es una técnica donde un gas que contiene COVs es oxidado a altas temperaturas para formar productos de combustión (CO_2 y H_2O principalmente). La corriente de gas pasa a través de un intercambiador de calor para aumentar su temperatura. Tras esto, entra en la cámara de combustión donde se quema el gas destruyéndose así los vapores orgánicos, finalmente el gas es evacuado por la chimenea. Estos sistemas se caracterizan por tener una eficacia muy elevada y ofrecer la posibilidad de valorización energética de los residuos gaseosos, pero como todos los procesos también conlleva unas desventajas, las más importantes son la inversión inicial y los costes de energía calorífica, al tener que conseguir temperaturas muy elevadas (1000°C), así como la necesidad de instalar equipos adicionales cuando se tratan disolventes halogenados.
- **Incineración catalítica:** El proceso es muy similar a la incineración térmica, sin embargo, un catalizador dentro del sistema disminuye la energía de activación requerida para la oxidación total, por lo que ésta ocurre a temperaturas menores. De esta forma, la oxidación de COVs realizada en presencia de catalizadores reduce el consumo de combustible adicional y la formación de óxidos de nitrógeno. Los gases a depurar deben ser calentados hasta alcanzar la temperatura de funcionamiento del catalizador. Este calor necesario es suministrado por un quemador o un calentador eléctrico. Para reducir el consumo energético, puede instalarse un precalentador que aproveche el calor de los gases ya depurados. Este tipo de técnica es recomendable cuando la cantidad de compuesto orgánico volátil es baja.
- **Biofiltración:** Se basa en la capacidad de los microorganismos para convertir, bajo condiciones aeróbicas, los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y biomasa. La corriente gaseosa ha de ser tratada previamente: humidificada, enfriada y limpiada de material particulado. La biofiltración depende de la biodegradabilidad de los contaminantes, ya que algunos compuestos pueden tener estructuras que resisten a las reacciones microbianas y pueden llegar, incluso, a formar subproductos más tóxicos que los compuestos originales. La principal ventaja es que no transfiere la contaminación a otro medio y se caracteriza, además, por el bajo consumo de energía.

Por otro lado, existen técnicas no destructivas o recuperativas, en las cuales los COVs presentes en la corriente gaseosa son retenidos, pero no transformados. Las más importantes son:

- **Adsorción:** Es el proceso por el cual las moléculas de un gas contactan y se adhieren a la superficie de un sólido, debido a fuerzas de atracción. Existen dos tipos de procesos de adsorción: química o física. La adsorción química no es utilizada en sistemas de control de

contaminantes gaseosos por la dificultad que implica su regeneración. En la adsorción física, la molécula de contaminante es retenida en la superficie del adsorbente por débiles fuerzas electrostáticas, de manera que el material puede ser fácilmente regenerado. Existen tres tipos de adsorbedores: rotatorios, los cuales permiten realizar en continuo el ciclo de adsorción-desorción-enfriamiento; de lecho fijo, en los cuales el ciclo adsorción-desorción es discontinuo y necesita de dos lechos gemelos y el adsorbedor de lecho fluidizado que elimina la necesidad de duplicar el equipo, ya que los procesos de adsorción y regeneración pueden ser llevados a cabo continuamente en el mismo lecho. El carbón activo es el adsorbente más utilizado hoy en día para adsorber COVs, y existen tres tipos comunes: granular activado, polvo activado y fibra de carbono.

Las ventajas de utilizar esta técnica es que existe la posibilidad de reutilizar los compuestos adsorbidos y que el lecho adsorbente se puede regenerar y utilizar numerosas veces. En cuanto a sus desventajas se puede mencionar la contaminación secundaria que se produce al regenerar el adsorbente.

- **Absorción:** En este caso, el gas a depurar asciende a la vez que un líquido cae, y durante el tiempo de contacto se transfieren uno o varios compuestos de la fase gaseosa a la líquida. Existen varios tipos de absorbedores: torre de burbujas, torres de relleno o torres de platos. Este método permite trabajar con un alto rango de concentraciones si el contaminante es soluble en el líquido absorbente, además es posible regenerar el disolvente a un coste bajo y los costes energéticos son menores que en otras técnicas. Como inconveniente se puede destacar la dificultad en encontrar un absorbente eficaz y el tamaño de los equipos necesarios para conseguir una alta eficacia.
- **Condensación (criogénesis):** Se basa en la condensación de los disolventes a baja temperatura, para recuperarlos de la corriente de gas a depurar. La corriente de gas de chimenea se pasa a través de un componente enfriador con temperaturas bajas (0°C-50°C), condensando gran parte de los disolventes, los cuales se pueden reutilizar directa o indirectamente en el proceso. Estas temperaturas tan bajas se consiguen acoplado los condensadores a unidades de refrigeración únicas o en cascada, donde el calor del gas absorbido en el condensador evapora el refrigerante, el cual se comprime a alta temperatura y presión y arroja el calor latente y sensible en el condensador. Tras pasar por una válvula, el refrigerante se vaporiza completando el ciclo. Las ventajas de este tipo de técnicas son la posibilidad de trabajar en continuo e intermitente, así como la seguridad tecnológica, el único inconveniente es que solo se puede aplicar a caudales bajos de gas.

1.4.3 Técnicas emergentes

- **Separación con membranas:** Utiliza una estructura basada en compuestos poliméricos semipermeables para separar los vapores orgánicos de la corriente gaseosa. La fuerza impulsora para el flujo de aire es el gradiente de presión a través de la membrana conseguido con ayuda de una bomba de vacío, o bien de un gas de barrido. Las membranas más apropiadas para esta aplicación son de 10 a 100 veces más permeables a los COVs que al aire. Aunque la recuperación basada en membranas es un sistema con buenos resultados, se encuentra todavía en su etapa experimental.

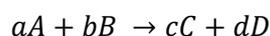
1.5 Catálisis y cinética química

La oxidación catalítica es la técnica que se va a utilizar en este trabajo para controlar las emisiones de tricloroetileno a la atmósfera, por ello en este apartado se van a explicar sus bases para un mejor conocimiento del método utilizado. Esta técnica permite aumentar la velocidad de la reacción de oxidación minimizando la temperatura de trabajo y el volumen del reactor.

1.5.1 La ley de la velocidad

La cinética química estudia la velocidad con que sucede una reacción y las variables que le afectan (concentración, temperatura, presión, etc.), así como de los mecanismos a través de los cuales éstas se producen. Se entiende por velocidad de reacción la cantidad de sustancia que se transforma en una determinada reacción por unidad de volumen y tiempo.

Para una reacción química general como es la siguiente:



Se puede escribir una relación empírica entre la velocidad y las concentraciones de los reactivos, que se conoce como *ley de la velocidad* y tiene la siguiente forma:

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

Donde, $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de los reactivos, x e y son los órdenes de reacción con respecto a la especie A y B respectivamente (órdenes de reacción parciales), la suma de estos es el orden total de la reacción e indica la dependencia de la velocidad con la concentración y k es una constante de proporcionalidad, denominada *constante cinética*, independiente de la concentración, pero dependiente de la presión y temperatura.

Según la *teoría de las colisiones*, para que una reacción ocurra las partículas reaccionantes deben colisionar, pero solo una cierta fracción de las colisiones totales (colisiones exitosas) provoca un cambio químico. Esto es debido a que existe una mínima energía, por debajo de la cual no habrá ningún cambio después del choque, esta energía se conoce como energía de activación, E_a . Las colisiones exitosas son las que tienen energía suficiente, al momento del impacto, para romper los enlaces existentes y formar nuevos enlaces, dando lugar a los productos de la reacción.

Mediante observaciones experimentales, Arrhenius obtuvo una relación matemática entre la constante de velocidad y la temperatura, conocida como ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Donde $k(T)$ es la constante cinética en función de la temperatura, A es un factor que indica la frecuencia de las colisiones y depende de la reacción, E_a es la energía de activación en J/mol, R es la constante universal de los gases, expresada en J/mol y T es la temperatura absoluta, en K.

Esta expresión nos indica que la constante de velocidad, y por tanto la velocidad, es directamente proporcional a la frecuencia de las colisiones. También aumentará la velocidad al aumentar la temperatura y al disminuir la energía de activación.

No se debe dejar de mencionar que la relación empírica mencionada, solo es realmente válida si tenemos una reacción elemental. Si se tiene una secuencia de reacciones elementales que conducen

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

a la formación del producto, la ley de la velocidad para el proceso global estará determinada por el paso determinante de la velocidad, que es el paso más lento de la secuencia. Además, también hay que tener en cuenta que la velocidad de reacción puede modificarse en presencia de un catalizador.

1.5.2 Catálisis

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada.

Las características más importantes de un catalizador son las siguientes:

- Interviene en el mecanismo de la reacción.
- No se consume, puede ser recuperado al finalizar la reacción.
- Se utiliza en pequeña cantidad.
- No altera el rendimiento de la reacción.
- Aumenta la velocidad de la reacción disminuyendo la energía de activación.

Y sus propiedades son:

- Actividad, eficacia para aumentar la velocidad de una determinada reacción.
- Selectividad, formación del producto deseado frente al no deseado.
- Estabilidad, relacionada directamente con la vida útil del catalizador.

En la siguiente imagen se puede observar la diferencia de una misma reacción con catalizador y en ausencia de él.

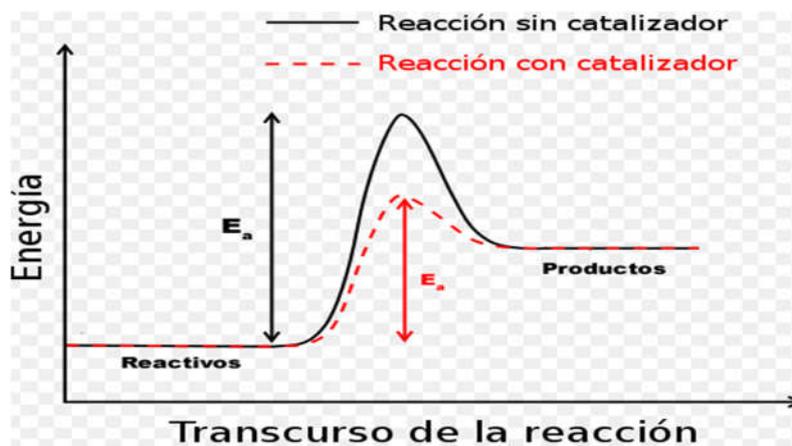


Ilustración 6. Comparación de una misma reacción con y sin catalizador.

Como se observa, la energía total de los reactivos y de los productos no se ve afectada por la presencia del catalizador. Pero la energía de activación es menor en el caso de la reacción catalizada, de tal manera que la constante de velocidad de la reacción catalizada es mayor que la no catalizada. Esto conlleva ventajas económicas, ya que se pueden utilizar temperaturas y presiones más bajas, lo que permite disminuir el consumo de energía.

Existen tres tipos de catálisis en función de la naturaleza del catalizador: heterogénea, homogénea y enzimática. En este trabajo se ha optado por utilizar la catálisis heterogénea.

- **Catálisis heterogénea:** El catalizador está en una fase distinta de la mezcla de reacción, normalmente el catalizador es sólido y los reactivos gases, vapores o líquidos. Es la más importante desde el punto de vista industrial, los reactivos se adsorben sobre determinados centros del catalizador, denominados centros activos, para dar compuestos intermedios adsorbidos que luego se transforman en productos. Los pasos elementales de la catálisis heterogénea son los siguientes:
 - Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador.
 - Difusión de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
 - Adsorción de reactivos en la superficie del catalizador.
 - Reacción química en el centro activo.
 - Desorción del producto del centro activo.
 - Difusión de los productos sobre la superficie del catalizador.
 - Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador.
- **Catálisis homogénea:** En este caso, los reactivos y el catalizador se encuentran en una misma fase, ya sea líquida o gaseosa, lo que asegura una gran eficacia. El catalizador actúa cambiando el mecanismo de reacción, es decir, se combina con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable. Este a su vez se combina con más reactivo dando lugar a la formación de los productos, al mismo tiempo que se regenera el catalizador. Dentro de este tipo de catálisis, la más importante y estudiada es la catálisis ácido-base. La mayor desventaja de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que significa un mayor coste comparado con la heterogénea.
- **Catálisis enzimática:** Los enzimas son los catalizadores que tienen los seres vivos dentro de cada una de sus células para llevar a cabo las reacciones biológicas. Generalmente, son proteínas que disminuyen la energía de activación de los procesos bioquímicos. El mecanismo es complejo, pero se puede simplificar con el modelo llave-cerradura de Fischer. Los enzimas tienen un centro activo donde el reactivo o sustrato se une, establece una serie de enlaces con la proteína que estabilizan tanto al sustrato como a la proteína y permite que la reacción química se produzca de una manera más eficaz. En este tipo de catálisis tanto el pH como la temperatura tienen una gran influencia en la velocidad de la reacción, existiendo unos valores óptimos para los que la velocidad de reacción es máxima.

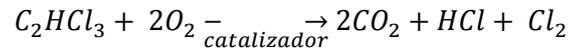
1.5.3 Oxidación catalítica

Como ya se ha comentado en el apartado 1.4 *Control de las emisiones de COVs* una de las técnicas para el tratamiento de COVs, si no se quiere recuperar el contaminante, es la incineración catalítica la cual se utiliza en este proyecto para controlar las emisiones de tricloroetileno.

Esta técnica tiene unos costes de operación, referidos al consumo energético, mucho menores que la incineración térmica ya que disminuye la energía de activación requerida para comenzar la reacción, lo que conlleva unas temperaturas más bajas y, por tanto, un ahorro de tiempo tanto en la puesta en marcha como en la parada del sistema. También se reducen los costes de equipos al requerir menos cantidad de material aislante y los materiales de construcción son más baratos. Además, esta tecnología permite alcanzar una elevada eficiencia de incineración.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

En este trabajo se aplica esta técnica para eliminar el tricloroetileno presente en una corriente gaseosa, y la reacción que se pretende conseguir es la siguiente:



De manera que el oxígeno del aire oxide al tricloroetileno en presencia de un catalizador, generando CO₂ y dos productos (HCl y Cl₂) fácilmente separables de la corriente gaseosa.

De acuerdo con las características especificadas en el apartado anterior se necesitará un catalizador activo a temperaturas bajas para reducir costes energéticos, selectivo a la producción de CO₂ y HCl para evitar formación de subproductos que pueden ser contaminantes y peligrosos y tener una buena resistencia a la desactivación por cloro y sus derivados.

2. OBJETIVOS

En el apartado anterior se ha mostrado que los compuestos orgánicos volátiles son muy peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, además de que la legislación es cada vez más exigente con los límites de emisión de estos contaminantes. Todo ello hace que se deba contar con un método eficaz que permita la eliminación de los mismos, siendo la oxidación catalítica uno de los métodos adecuados para conseguirlo.

El objetivo de este proyecto, por tanto, es el estudio de la reacción de oxidación catalítica como medio para la eliminación de compuestos orgánicos clorados utilizando como molécula prueba el tricloroetileno y empleando el oxígeno como agente oxidante. Para ello, en este trabajo fin de grado se pretende:

- Poner a punto el sistema de reacción y los métodos de análisis.
- Preparar distintos tipos de catalizadores.
- Realizar ensayos catalíticos.
- Analizar los productos obtenidos de la reacción.

Con los datos obtenidos, se comprobará la viabilidad de esta técnica y se establecerá que tipo de catalizador ofrece los mejores resultados para la eliminación de este contaminante.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

3.1.1. Sólidos

Los sólidos utilizados en este proyecto son los siguientes:

- Zeolita beta CP811 comercial
- Nitrato de cerio hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de cobalto, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Hidróxido sódico, NaOH
- Sulfato ferroso amoniacal (FAS), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Fosfato potásico monobásico (KH_2PO_4)
- Fosfato disódico (Na_2HPO_4)
- Dicloruro de mercurio (HgCl_2)

3.1.2. Líquidos

Los reactivos líquidos utilizados en este proyecto son del proveedor Aldrich y se nombran a continuación:

- Tricloroetileno (C_2HCl_3), > 99.5%
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), 95-98%
- Ácido fosfórico (H_3PO_4), 85%
- Difenilamina (DPD)
- Nitrato de sodio (NaNO_3) 5M

3.1.3. Gases

Los gases utilizados en el proyecto son los siguientes:

- Helio 5.0 al 99,999% como gas portador en el sistema cromatográfico.
- Aire sintético 5.0 para llevar a cabo la reacción de oxidación.
- Hidrógeno 5.0 al 99.999% como gas auxiliar en el sistema cromatográfico.
- Balas de composición conocida de CO_2 , CO y TCE para obtener el factor de respuesta.

3.2. Sistema de reacción

Para llevar a cabo el estudio de la reacción de oxidación catalítica del tricloroetileno se necesita un sistema de reacción que permita un análisis rápido, fiable y sencillo. Para ello se utiliza el sistema de reacción que se muestra en la siguiente imagen:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

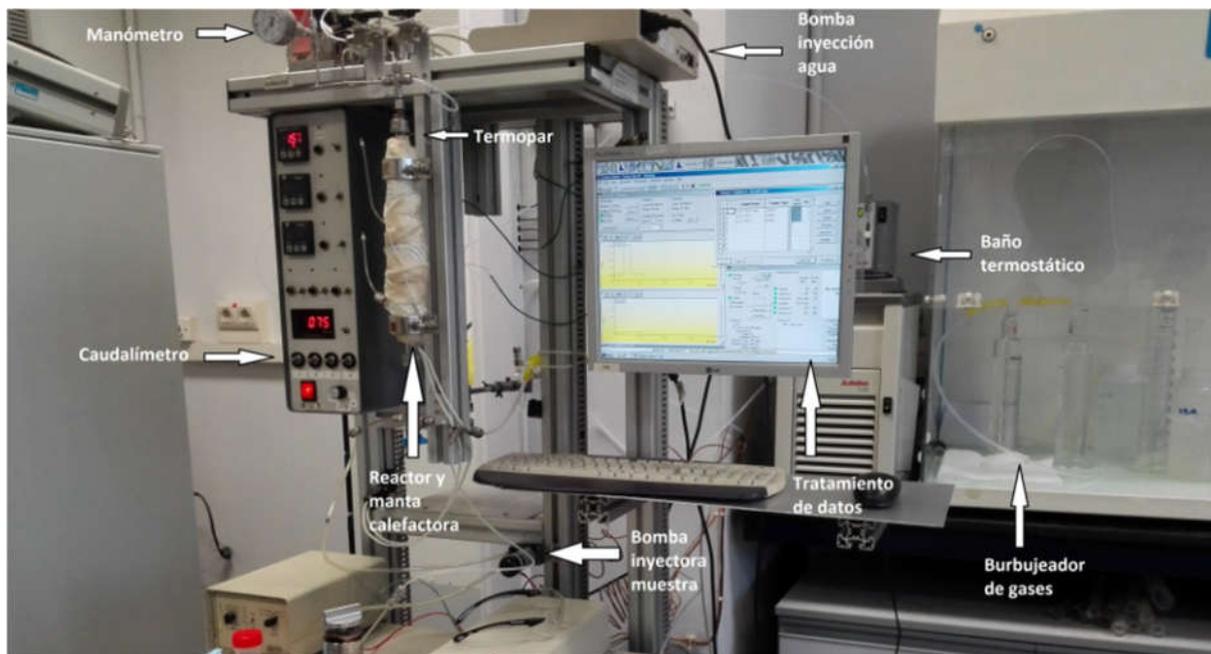


Ilustración 7. Sistema de reacción utilizado.

El sistema de reacción consta de un reactor de cuarzo de lecho fijo convencional, el cual contiene en el centro una placa porosa de cuarzo sobre la que se carga el catalizador, también dispone de una apertura en la parte superior por la cual se introduce un termopar que controla la temperatura a la que se encuentra el catalizador. Para distribuir de forma uniforme esta temperatura en todo el reactor se envuelve éste con una manta calefactora eléctrica.

Al reactor se le hace pasar en continuo, y por su parte superior, una corriente gaseosa controlada mediante caudalímetros de flujo másico. Una proporción de este caudal de aire se desvía hacia un burbujeador, colocado en un baño termostático que contiene un volumen de 500 mL de TCE en fase líquida a 0°C, consiguiendo que el aire que entra arrastre una cantidad determinada de este contaminante. Esta corriente se redirige hacia la entrada del reactor donde se mezcla con la corriente de aire, obteniendo un caudal de gases y una concentración de TCE determinadas.

Una vez los gases atraviesan el lecho catalítico del reactor, se analizan los productos de la reacción mediante cromatografía gaseosa y técnicas de volumetría y potenciometría.

Para el análisis cromatográfico se dispone de una bomba encargada de introducir la muestra en el cromatógrafo, la cual asegura la total reproducibilidad de las inyecciones ya que introduce exactamente el mismo volumen de gas en todos los experimentos realizados. Una vez realizado el ensayo completo los resultados se recogen mediante un software informático.

Para los análisis de volumetría y potenciometría se instala a la salida de los gases un burbujeador de 500 mL, el cual contiene una disolución de NaOH encargada de captar el HCl y el Cl₂ formado.

En algún experimento se estudia la influencia del agua en la reacción, para ello se realiza la inyección de agua en el gas con una bomba inyectora provista con una jeringuilla cargada de agua tal y como se puede observar en la siguiente imagen. Esta inyección de agua también se realiza por la parte superior

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

del reactor y gracias a las características del dispositivo se puede controlar exactamente el caudal que entra.



Ilustración 8. Bomba inyectora de agua en el sistema.

Como elemento de seguridad, ya que los ensayos se realizan a presión atmosférica, el sistema dispone de un manómetro el cual permite controlar la presión del proceso en todo momento por si aparecieran sobrepresiones.

Al ser un equipo experimental a escala de laboratorio las cantidades de catalizador y reactivos utilizadas son mínimas lo cual nos permite una rápida obtención de datos.

3.3. Sistema de análisis de los productos de reacción

En este apartado se explican las distintas técnicas utilizadas para el análisis de los reactivos y productos de la reacción de tricloroetileno con oxígeno.

Para obtener las concentraciones de CO, CO₂, tricloroetileno (TCE) y los distintos COVs se utiliza la cromatografía de gases. Sin embargo, mediante este método no se pueden analizar el HCl y el Cl₂, ya que esto solo sería posible hacerlo mediante un detector de conductividad, pero esto implicaría tener que separarlos previamente con una columna y no existe ninguna con estas propiedades en el laboratorio, por lo que es necesario pasar estos compuestos clorados por un medio líquido para analizarlos. Con este fin se burbujan los gases de reacción durante 20 minutos en 500 mL de una disolución de NaOH 0.0125M que es la encargada de captar tanto el Cl₂ como el HCl, tras este tiempo se analiza el cloro mediante volumetría y el ácido clorhídrico midiendo los cloruros que hay en disolución.

3.3.1. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica que permite separar, identificar y determinar la concentración de los componentes de una muestra. Es una técnica de amplia utilización y presenta una elevada sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles.

Los cromatógrafos constan de cuatro partes fundamentales: sistema de inyección, sistema de separación (fase estacionaria), sistema de detección y gas portador (fase móvil).

- **Sistema de inyección:** Para que la inyección sea eficaz se necesita un sistema que permita la introducción de una muestra de volumen adecuado de forma rápida, ya que, si se introducen muestras con un volumen grande y a velocidades lentas aparecen bandas anchas, lo que se traduce en una resolución pobre.

En este sentido, existen fundamentalmente dos sistemas de inyección:

- Jeringa: se realiza la introducción de la muestra por medio de una jeringa cuya aguja entra en el sistema cromatográfico a través de una membrana, lo que permite depositar la muestra en la cabeza de la columna.
- Válvula: el sistema de inyección mediante válvula consiste en una válvula de seis vías, dos de las cuales están conectadas entre sí por medio de una espira ("loop"), la cual es un tubo de volumen conocido cuya misión es la de contener la muestra antes de efectuarse la inyección. La introducción de la muestra en la columna se lleva a cabo en dos etapas: la primera se realiza a presión atmosférica y consiste en cargar la muestra en la espira con ayuda de una jeringa; en la segunda, mediante un giro de válvula, se hace pasar el eluyente a través de la espira hacia la columna.

En cuanto a la técnica de inyección se pueden diferenciar tres tipos:

- Split: Consiste en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización, desviando la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y enviando una pequeña fracción a la columna.
 - Split-less: Como la técnica de split consiste en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización pero, en este caso, se dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles.
 - On column: Esta técnica de inyección se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles.
- **Sistema de separación:** Este sistema está compuesto por una o varias columnas cromatográficas situadas en un horno termostatzado. En ellas se produce la separación de los analitos. Existen dos tipos de columnas, empaquetadas (o de relleno) y capilares (o tubulares abiertas). Las empaquetadas son columnas rellenas con un soporte sólido de grano muy fino que actúa como fase estacionaria o está recubierto de una fina capa de fase estacionaria líquida no volátil. Las columnas capilares son más estrechas (0.2-0.5 mm) y suelen ser mucho más largas (10-100 m). La pared interior se recubre con una película de la fase estacionaria con un espesor de unas pocas micras y la cantidad de muestra necesaria para este tipo de columnas es menor que para las empaquetadas. Por todo esto las columnas capilares poseen mejor resolución, mayor sensibilidad y necesitan un tiempo menor para realizar el análisis.
 - **Sistema de detección:** Es el encargado de detectar los productos que salen de la columna cromatográfica. Las características de un detector ideal en cromatografía de gases son:
 - Adecuada sensibilidad
 - Buena estabilidad y reproducibilidad
 - Respuesta lineal en un intervalo amplio de concentraciones
 - Amplio intervalo de temperatura de trabajo
 - Tiempo de respuesta corto

Los detectores más habituales son:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

- Detector de ionización de llama (FID): La respuesta del detector se debe a la combustión de los compuestos orgánicos en una llama de aire-hidrógeno.
 - Detector de conductividad térmica (TCD): Responde a cualquier soluto cuya conductividad térmica sea diferente de la del gas portador.
 - Detector de nitrógeno y fósforo (NPD): La presencia de iones alcalinos en una llama disminuyen las ionizaciones de los grupos C-H y aumentan la de grupos que contienen átomos de N y P, generando una respuesta muy selectiva para moléculas que contienen estos átomos.
 - Detector de captura electrónica: Las especies muy electronegativas pueden captar electrones formando iones cargados negativamente. La producción de electrones se consigue mediante un emisor beta. Es un detector muy sensible a moléculas que contengan átomos halógenos.
- **Gas portador:** Los gases más utilizados son helio, argón y nitrógeno. El gas suele venir determinado por el tipo de detector que se va a emplear. Con el suministro de gas portador van asociados reguladores de presión, manómetros y medidores de flujo.

Durante el proceso de medida se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar (1) en el gas portador (2), el cual es el encargado de introducirla y empujarla a través del sistema de separación. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre ambas fases. Una vez separados, los componentes alcanzan el detector (4) emergiendo de la columna a tiempos distintos y a su llegada se produce una señal en forma de pico (5), siendo el área bajo la curva directamente proporcional a la concentración del componente en la muestra.

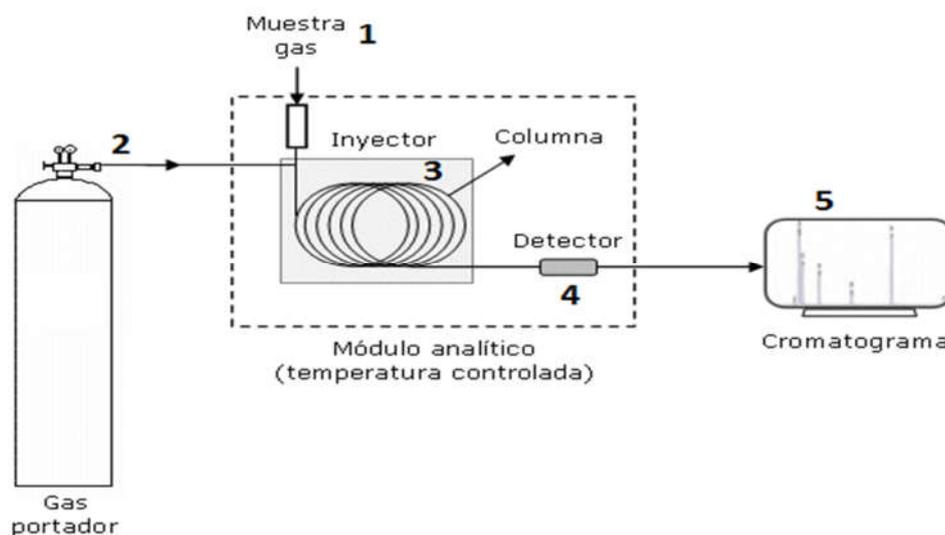


Ilustración 9. Esquema de un cromatógrafo

Con el fin de obtener unos buenos resultados, además de la elección de la columna a utilizar, se deben fijar una serie de parámetros experimentales que pueden influir a la hora de realizar la separación. Estos parámetros a fijar serán:

- Naturaleza y velocidad del gas portador
- Temperatura de detector

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

- Temperatura de inyección
- Temperatura de columna

El gas portador debe ser inerte y su elección dependerá de las necesidades del equipo y de las de rapidez del análisis.

La temperatura del detector no es un parámetro que requiera una optimización excesiva, debe ser siempre más elevada que la máxima temperatura de trabajo a que se someta la columna, con el fin de evitar que se puedan condensar en el detector compuestos eluidos de baja volatilidad.

La temperatura de inyección debe ser lo suficientemente elevada como para volatilizar por completo todos los componentes de la muestra, no debiéndose elevar más allá de este nivel para evitar la posible descomposición térmica de la muestra.

La temperatura de la columna o su programa de calentamiento son los parámetros instrumentales que pueden tener una influencia decisiva en la separación. Debe elegirse de forma que los componentes de interés de la mezcla aparezcan con volúmenes de retención medios, aun dejando retenidos en la columna los componentes que tengan mayor tiempo de retención.

En este trabajo se utiliza un cromatógrafo Varian Star 3600CX para analizar los componentes de los gases de la corriente de salida.

El sistema de inyección está compuesto por dos válvulas, la primera de ellas se encarga de realizar la inyección de la muestra en el sistema mediante dos loops, mientras que la segunda se utiliza para poder analizar el CO y el CO₂. La utilizada para realizar la inyección es una válvula neumática de 10 vías con conexiones 1/16", cuyo rotor interno está compuesto por Valcon T (grafito y polímero) y la utilizada para analizar CO y CO₂ es una válvula de seis vías con las mismas propiedades que la anterior y del mismo proveedor, VICI. Ambas tienen una longitud del actuador neumático de 4", un paso interno de 0.45 mm y una temperatura máxima de calentamiento de 350°C.

El sistema de separación está formado por tres columnas cromatográficas; La utilizada en el análisis de los compuestos organoclorados se trata de una columna capilar de sílice fundida con una fase compuesta por un 5% de fenil y un 95% de dimetilpolisiloxano del tipo TRB5 (Fabricante: TEKNOROMA, longitud: 30 metros, diámetro interno: 0.25 mm, fase: 0.25 micras) que separa los componentes de la mezcla por su temperatura de ebullición. Para analizar el CO y el CO₂, se utilizan dos columnas en serie. La primera se trata del modelo Shincarbon ST 80/100 de RESTEK, la cual es una columna metálica microempaquetada con relleno de carbón activo (Longitud: 2 metros, diámetro interno: 0.53mm) y separa las moléculas pequeñas por su polaridad. La segunda, es una columna metálica microempaquetada del tipo Molsieve 13X 80/100 con relleno de zeolita X (Fabricante: Agilent, longitud: 1.2 metros, diámetro externo: 1/16 pulgadas), tiene un diámetro interno estándar que permite la conexión directa a la válvula, mientras que la Shincarbon emplea un adaptador. Con la finalidad de mantener la línea de análisis estable se dispone de un restrictor de paso capilar que presenta la misma restricción que la columna Shincarbon.

El sistema de detección consta tanto de un detector de ionización de llama (FID) como un detector de conductividad térmica (TCD).

Como gas portador se utiliza helio ya que es un gas inerte que permite una mayor velocidad en el análisis.

3.3.2. Potenciometría

Para medir los cloruros obtenidos en la reacción se utiliza el método de potenciometría, por el cual se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución. El electrodo utilizado se calibra previamente, como se expone más adelante, con una disolución patrón de concentraciones de Cl⁻ conocidas con el fin de conocer la relación entre el potencial medido y la concentración de cloruro presente en la muestra a analizar.

Una vez calibrado el electrodo se puede medir la cantidad de Cl⁻ retenidos en las muestras, para ello se toman 50 mL de los gases burbujeados en la disolución captadora de NaOH 0.0125M y se le añaden 3 mL de ISA, el cual es un ajustador de fuerza iónica que no interfiere con la muestra y hace que la actividad del ion se parezca a su concentración, y 0.6 mL de H₃PO₄ al 10% necesario para corregir la basicidad de la muestra. Una vez hecho esto, se mide mediante esta técnica el valor del potencial que ofrece dicha muestra.

A continuación, se muestra la relación existente entre la concentración de HCl en el aire con el valor de potencial medido:

$$ppm \text{ HCl} = \frac{e^{\left(\frac{mV-B}{A}\right) \cdot V \cdot 0.001}}{\frac{P \cdot Q \cdot 0.001}{R \cdot T}} \cdot 10^6$$

Donde:

A= Primer término de la ecuación de calibrado (adimensional)

B= Segundo término de la ecuación de calibrado (adimensional)

mV= Valor del potencial medido (mV)

V= Volumen de disolución NaOH 0.0125M utilizada en el borboteador (ml)

t= tiempo de borboteo (min)

P= Presión a la que se lleva a cabo el borboteo (atm)

Q= Caudal de aire que se borbotea (mL/min)

R= Constante universal de los gases ideales (atmL/molK)

T= Temperatura a la que se lleva a cabo el borboteo (K)

3.3.3. Volumetría

Para medir el cloro libre residual se utiliza el método de volumetría, en concreto el método colorimétrico con difenildiamina (DPD). El cloro de la muestra reacciona con este indicador oxidándolo y formando un complejo de color rosa, seguidamente esta disolución se valora con sulfato ferroso amoniacal (FAS), el cual reduce al DPD oxidado hasta que se vuelve incolora la muestra.

Para la valoración de las muestras, se toman 50 mL de la disolución captadora de NaOH y se le añaden 0.6 mL de H₃PO₄ al 10% para corregir la basicidad de la muestra, 2.5mL de disolución tampón para mantener estable el pH y 2.5mL de indicador. Una vez todos los reactivos han sido añadidos se valora la disolución con FAS y se anota el volumen añadido hasta que se observa el viraje. La cantidad de FAS

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

añadida es proporcional a la cantidad de cloro que presenta la muestra, ya que un mililitro de la disolución de sulfato ferroso amoniacal equivale a 0.1 mg de cloro (M. Fernández y otros, 2001).

La expresión para calcular la concentración de cloro libre residual que contiene la corriente gaseosa es la siguiente:

$$ppm Cl_2 = \frac{\left(\frac{FAS \cdot f}{Mr \cdot 1000} \right) \cdot V \cdot 0.001}{\frac{P \cdot Q \cdot 0.001}{R \cdot T}} \cdot 10^6$$

Donde:

FAS= Volumen de disolución FAS utilizada (mL)

f= Factor de calibrado de la disolución FAS

Mr= Masa molar del cloro (g/mol)

V= Volumen de disolución NaOH 0.0125M utilizada en el borboteador (ml)

t= tiempo de borbotado (min)

P= Presión a la que se lleva a cabo el borbotado (atm)

Q= Caudal de aire que se borbotea (mL/min)

R= Constante universal de los gases ideales (atmL/molK)

T= Temperatura a la que se lleva a cabo el borbotado (K)

Para obtener el valor del factor de calibrado de la disolución de FAS es necesario realizar una valoración de la misma con dicromato potásico, tal y como se explicará en el siguiente punto.

3.4. Preparación de la corriente de reacción y puesta a punto de los sistemas de análisis

En este apartado se explican las tareas llevadas a cabo para preparar la corriente de gas entrante al reactor y para realizar la puesta a punto de los tres métodos de análisis de los productos de reacción mencionados en el punto anterior.

3.4.1. Preparación de la corriente de TCE

Se quiere conseguir una corriente de aire que contenga 1000 ppm de TCE con un flujo de gas de 400mL/min a una temperatura del TCE de 0°C.

Si todo el caudal de aire se dirigiera al baño termostático donde se encuentra el TCE sería necesaria una temperatura mucho menor de 0°C para conseguir una concentración de 1000 ppm. Esta temperatura no es posible alcanzarla con el baño termostático disponible, por lo que para conseguir la concentración deseada se hace pasar una parte de los 400 mL de la corriente de aire por un burbujeador que contiene TCE líquido a 0°C y luego esta corriente se mezcla con otra de aire sin TCE, tal y como muestra la imagen siguiente:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

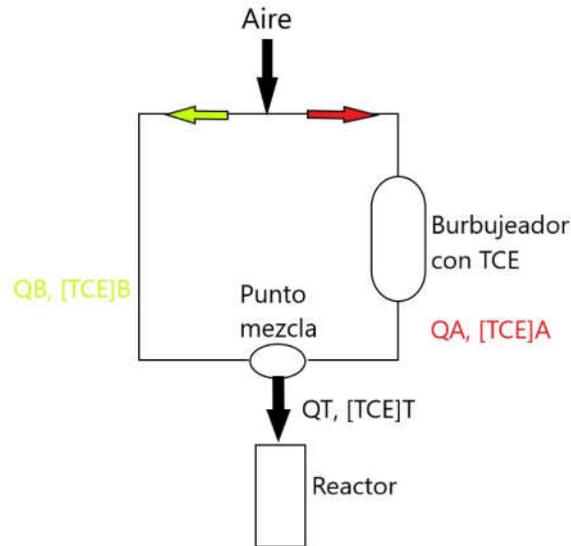


Ilustración 10. Preparación corriente TCE.

Para determinar el caudal necesario a pasar por el borboteador con TCE se realizan los siguientes cálculos:

La presión de vapor del tricloroetileno se puede calcular mediante la ley de Antoine, tal y como sigue:

$$\log P_v (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}\text{C})}$$

Donde:

P_v : Presión del tricloroetileno a la temperatura de trabajo (bar)

T: Temperatura de trabajo ($^{\circ}\text{C}$)

A, B, C, D: Coeficientes de la ley de Antoine

Los valores de A, B y C están tabulados dependiendo del componente a utilizar, en este caso, se utiliza TCE líquido a 0°C . Los valores de estos parámetros en estas condiciones son los siguientes:

Tabla 6. Parámetros de la Ley de Antoine.

A	B	C
7,03	1315,10	230,01

Con estos datos se obtiene la siguiente presión de vapor:

$$P_v = 20,44 \text{ mmHg}$$

Como la corriente de aire que atraviesa el TCE está a presión atmosférica (760 mmHg) se puede establecer que tras alcanzar el equilibrio el porcentaje molar de TCE en el gas saturado será de:

$$[\text{TCE}] = \frac{20.44}{760} \cdot 100 = 2.69\%$$

Se sabe que 1% molar de TCE corresponde a 10000 ppm en volumen, por tanto, la concentración de TCE en el flujo de gas será:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

$$[TCE] = 2.69 \cdot 10000 = 26900 \text{ ppm}$$

Conociendo este valor y teniendo en cuenta el caudal de gas total que se quiere utilizar, es posible conseguir un sistema de ecuaciones planteando un balance de materia, tal y como sigue:

$$Q_{TOTAL} = Q_A + Q_B = 400 \frac{mL}{min}$$

$$Q_A \cdot [TCE]_A + Q_B \cdot [TCE]_B = Q_{TOTAL} \cdot [TCE]_{TOTAL}$$

Siendo:

Q_A = Caudal de aire a pasar por el burbujeador de TCE (mL/min)

$[TCE]_A$ = Concentración del TCE saturado (ppm)

Q_B = Caudal de aire puro (mL/min)

$[TCE]_B$ = Concentración de TCE en la corriente de aire puro (ppm)

Q_{TOTAL} = Caudal de gas total a pasar por el reactor (mL/min)

$[TCE]_{TOTAL}$ = Concentración de TCE en la corriente de gas entrante al reactor (ppm)

Con lo que se obtienen los siguientes caudales:

$$Q_A \cdot 26900 + Q_B \cdot 0 = 400 \cdot 1000$$

$$Q_A = 14.87 \frac{mL}{min} \quad Q_B = 385.13 \frac{mL}{min}$$

Esto significa que teóricamente habrá que pasar un caudal de 385 ml/min de aire puro al reactor y un caudal de aire de 15 mL/min por el burbujeador con tricloroetileno que hará que este se sature y al mezclarse con la otra corriente se consiga la concentración final deseada para llevar a cabo el proceso.

3.4.2. Puesta a punto del sistema cromatográfico

En este punto se explican las distintas tareas llevadas a cabo para poner a punto el sistema cromatográfico usado para analizar los productos de la reacción.

3.4.2.1. Parámetros del cromatógrafo

El esquema de la siguiente imagen muestra el recorrido que sigue la muestra inyectada en el cromatógrafo desde que entra en el sistema hasta que sale y se obtienen los datos.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

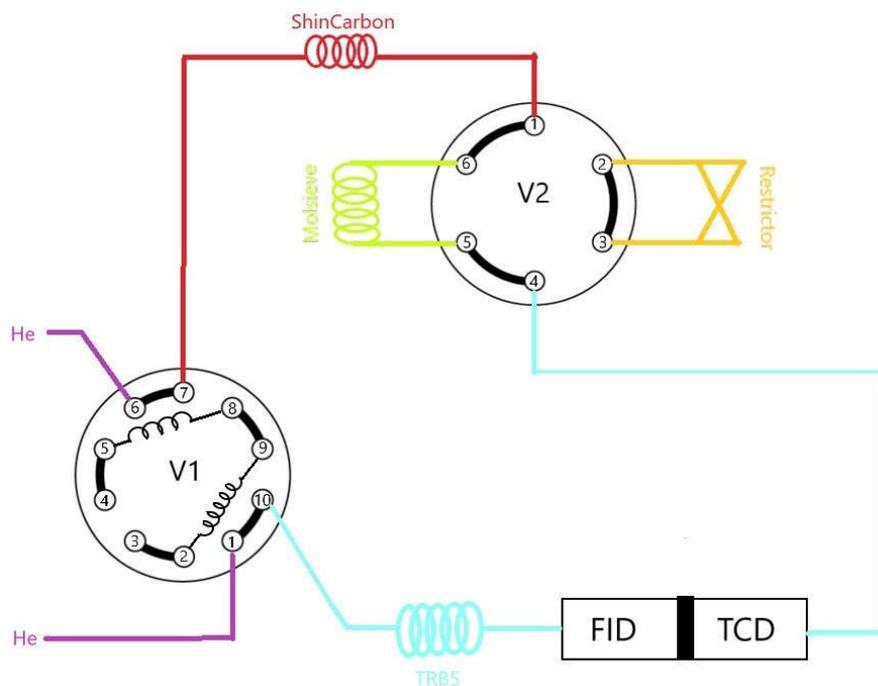


Ilustración 11. Esquema del funcionamiento del cromatógrafo.

La muestra se inyecta mediante la primera válvula (V1), la cual contiene dos loops que regulan la cantidad de muestra introducida al sistema de análisis. Desde estos loops la muestra es arrastrada por el gas portador hasta las columnas de separación.

Por un lado, la muestra de uno de los loops alcanza la columna TRB5, la cual separa los productos organoclorados y los introduce en el detector de ionización de llama (FID).

El otro loop dirige la muestra a la columna ShinCarbon que retiene el CO₂, separándolo del CO y del aire. Estos últimos compuestos se separan en la columna Molsieve y van al detector de conductividad térmica. A continuación, la válvula V2 gira (Ilustración 12) dirigiendo el CO₂ al mismo detector, y de esta manera se analizan los tres gases.

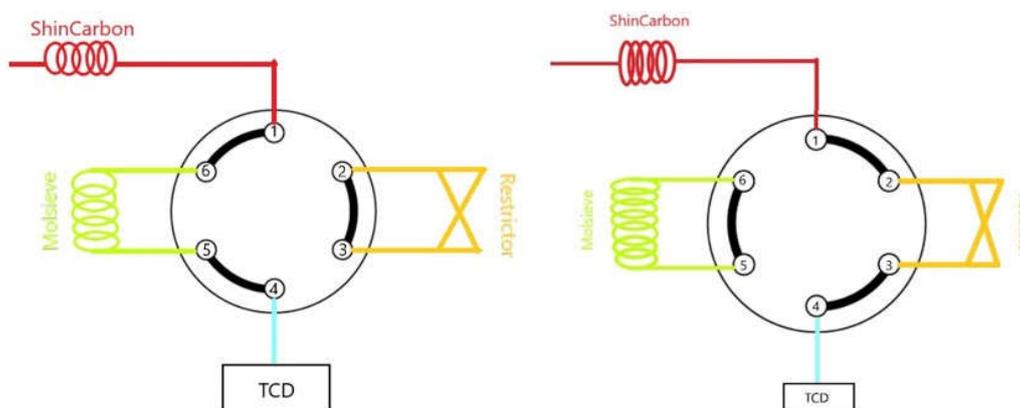


Ilustración 12. Distintas posiciones de la válvula V2.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Para el correcto funcionamiento del sistema es necesario fijar ciertos parámetros instrumentales para adecuarlos a las necesidades de las muestras que se vayan a inyectar, siguiendo las directrices explicadas en el apartado 3.3.1. *Cromatografía de gases*, ya que de estos parámetros dependerá la correcta separación de los distintos componentes presentes en la muestra inyectada. En este sentido, se han fijado los siguientes parámetros de proceso:

Tabla 7. Parámetros fijados para el funcionamiento del cromatógrafo.

Temperatura detector	Temperatura inyección	Temperatura columna
150°C	50°C	70°C

Por otro lado, se fijó el tiempo al que debía girar la válvula V2, para la correcta detección del CO₂ en 2,85 minutos.

Durante el proceso de experimentación se han ido modificando algunos de estos parámetros con el fin de ajustarlos lo máximo posible a las condiciones de trabajo. Estos cambios se irán explicando durante la memoria.

3.4.2.2. Estudio de la reproducibilidad

Con el fin de comprobar que los análisis obtenidos de tricloroetileno son reproducibles con los parámetros cromatográficos fijados, se llevan a cabo varias inyecciones de éste en el sistema cromatográfico y se observa si todos los picos tienen la misma área y aparecen en el mismo tiempo. Tras el análisis realizado se han obtenido los siguientes resultados

Tabla 8. Reproducibilidad del tricloroetileno.

Inyecciones	Área	Tiempo
1	101134215	0,573
2	9866369	0,578
3	9865870	0,572
4	9851724	0,580

A la vista de los resultados obtenidos se concluye que los datos son reproducibles, ya que aparece el pico al mismo tiempo y con la misma área aproximadamente en todos los casos, por lo que los parámetros escogidos a priori del sistema cromatográfico estarían bien definidos para el análisis del tricloroetileno.

3.4.2.3. Identificación de los posibles productos de reacción

Para identificar los posibles productos de la reacción se prepara un vial con distintas cantidades de los mismos en estado líquido y se inyecta parte de la disolución en el cromatógrafo con la finalidad de determinar los distintos tiempos de retención de cada componente.

En la tabla siguiente se muestra el porcentaje en peso de cada uno de los productos de la disolución preparada:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Tabla 9. Porcentajes en peso inyectados de los posibles productos de reacción.

Componente	% peso
Diclorometano	12.344
Triclorometano	12.398
1,2-dicloroetano	15.430
Tetracloruro de carbono	7.200
Tricloroetileno	34.759
Tetracloroetileno	17.866

Por tratarse de una muestra líquida, la inyección se realiza mediante una jeringuilla cargada con cierta cantidad de esta disolución. Realizando la inyección de este modo la muestra va dirigida directamente a la cabeza de la columna.

El experimento se realizó, en primera instancia, a la temperatura fijada anteriormente en la columna, es decir 70°C, pero se observó que los picos obtenidos no mostraban una buena separación por lo que se decidió disminuir esta temperatura a 40°C.

El disminuir la temperatura de la columna supone el cambio del tiempo de retención del CO₂, ya que este tarda más tiempo en desorberse y, por tanto, su tiempo de retención aumenta.

Por este motivo era necesario volver a fijar el tiempo del giro de la válvula V2. Para ello, se toma una muestra de aire del ambiente mediante una jeringuilla y se inyecta directamente en la cabeza de la columna que se encuentra a 40°C.

Se observa que el CO₂ aparece a los 6 minutos de haber empezado el análisis, por lo que se fija el tiempo del giro de la V2 en 5.5 minutos y se realiza otra inyección del mismo modo. Sin embargo, tras esta segunda inyección de aire se observa que el pico del CO no aparece, lo que indica que la válvula ha girado antes de obtener la señal producida por este componente.

Por ello, se decide retrasar el tiempo de giro a 5.8 minutos, comprobándose que en estas condiciones se obtiene una buena separación de los picos de CO y CO₂.

Con esta modificación de los parámetros se consigue una mejor separación de los picos de los componentes de la muestra inyectada y, por tanto, una mejor detección de los mismos.

En la siguiente imagen se muestran los tiempos de retención obtenidos tras esta modificación para cada uno de los componentes de la disolución:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

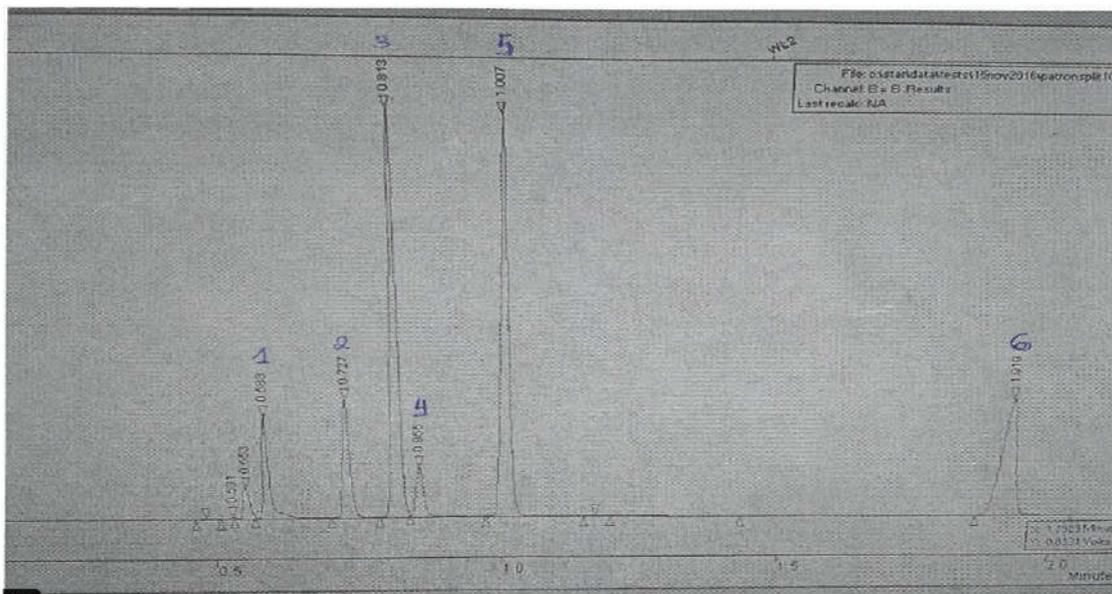


Ilustración 13. Separación de COVs obtenidos en la columna TR5.

Mediante la comparación de los tiempos de retención obtenidos con los que se han encontrado en bibliografía (Blanch Raga, 2014) los cuales se muestran en la gráfica siguiente, ha sido posible identificar cada COV inyectado en la muestra.

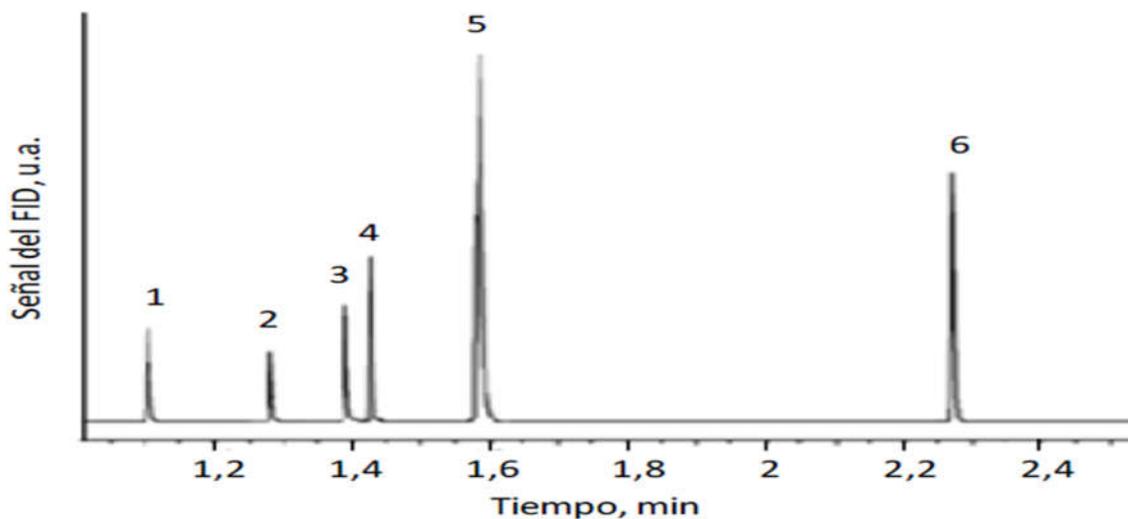


Ilustración 14. Datos bibliográficos de los tiempos de retención de cada componente.

Donde:

- | | | |
|-------------------|----------------------------|----------------------|
| 1-Diclorometano | 3- 1,2 dicloroetano | 5- Tricloroetileno |
| 2- Triclorometano | 4- Tetracloruro de carbono | 6- Tetracloroetileno |

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

3.4.2.4. Cálculo factores de respuesta

Se define como factor de respuesta a la relación entre la concentración de una sustancia química y la respuesta del detector, es decir, que los cálculos de dichos factores nos permiten conocer la concentración de los gases del cromatógrafo a partir de las áreas de los picos obtenidos en él.

Para ello se han inyectado en el cromatógrafo los gases con concentración conocida de los cuales se quiere saber su factor de respuesta para, posteriormente, poder calcular las concentraciones de los productos que se obtendrán al producirse la reacción.

La expresión para calcular el factor de respuesta es la siguiente:

$$FR = \frac{\text{Concentración(ppm)}}{\text{Área}}$$

Para calcular el factor de respuesta, tanto de TCE como del CO₂, se utilizan gases de una bala de calibrado de la cual se conoce la concentración exacta de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación

- TCE 1030 ppm

Tabla 10. Factor de respuesta del tricloroetileno.

	Área	Factor respuesta
Inyección 1	232376	0.00443
Inyección 2	231586	0.00444
Media	231982	0.00440

- CO₂ 800 ppm

Tabla 11. Factor de respuesta del CO₂

	Área	Factor respuesta
Inyección 1	245378	0.00326
Inyección 2	249978	0.00320
Media	247678	0.00323

Para calcular el factor de respuesta del CO se inyecta una muestra de una bala de calibrado que contiene CO₂, CO y CH₄, de los cuales se conoce su porcentaje en volumen analítico.

En este caso, es necesario calcular la concentración en ppm de cada componente a partir del dato del que se dispone (% volumen analítico) para obtener su factor de respuesta.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Tabla 12. Factores de respuesta del CH₄ y el CO.

	Área	%V analítico	Concentración (ppm)	FR
CO₂	460371	0.1487	1487	0.00323
CH₄	722561	4.043	40430	0.05595
CO	417302	0.164	1640	0.00393

Para el cálculo del factor de respuesta de los compuestos organoclorados se utilizan las áreas obtenidas en el ensayo realizado en el apartado anterior, las cuales se muestran a continuación:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Tabla 13. Áreas obtenidas de los posibles productos de reacción.

Producto	Área
Diclorometano	184777
Triclorometano	227976
1,2-dicloroetano	741848
Tetracloruro de carbono	128037
Tricloroetileno	824622
Tetracloroetileno	481449

Debido a que la muestra inyectada de los productos de reacción estaba en estado líquido no era posible pasarla por los loops, por lo que no se podía controlar la cantidad exacta de muestra inyectada en el sistema. Por ello, es necesario calcular un factor de respuesta relativo intermedio con el que encontrar la relación existente entre las distintas condiciones de inyección.

En este sentido, se calcula el porcentaje molar de cada producto presente en la muestra a partir del porcentaje en peso conocido, lo cual permite calcular el factor de respuesta relativo.

Tabla 14. Porcentaje molar de cada componente en la disolución.

Componente	% peso	PM (g/mol)	%peso/PM	%molar
Diclorometano	12.344	84.90	0.145	17.64
Triclorometano	12.398	119.40	0.104	12.60
1,2-dicloroetano	15.430	98.96	0.156	18.91
Tetracloruro de carbono	7.200	153.82	0.047	5.67
Tricloroetileno	34.759	131.40	0.264	32.09
Tetracloroetileno	17.866	165.83	0.108	13.07
			0.824	100

De este modo, se realizan los siguientes cálculos para hallar el factor de respuesta real de estos productos:

$$FR_{relativo} = \frac{\% molar}{Área}$$

La relación entre las condiciones de inyección se calcula mediante el cociente entre el factor de respuesta del TCE calculado anteriormente, el cual se inyectó en condiciones controladas, y el relativo mediante la expresión anterior:

$$Relación = \frac{FR_{TCE}}{FR_{TCE\ relativo}}$$

Y mediante la siguiente expresión se obtienen los factores de respuesta reales para cada componente:

$$FR = Relación \cdot FR_{relativo}$$

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 15. Factores de respuesta de los productos de reacción.

Componente	FR relativo	FR
Diclorometano	$9.55 \cdot 10^{-5}$	0.0109
Triclorometano	$5.53 \cdot 10^{-5}$	0.0063
1,2-dicloroetano	$2.55 \cdot 10^{-5}$	0.0029
Tetracloruro de carbono	$4.43 \cdot 10^{-5}$	0.0051
Tricloroetileno	$3.89 \cdot 10^{-5}$	0.0044
Tetracloroetileno	$2.72 \cdot 10^{-5}$	0.0031

A continuación, se presenta una tabla resumen con los valores de los factores de respuesta necesarios:

Tabla 16. Resumen de los factores de respuesta.

	Factores respuesta
TCE	0.0044
CO ₂	0.0032
CO	0.0039
CCl ₄	0.0051

3.4.3. Calibración sistema análisis cloruros

La calibración del electrodo utilizado en este método se lleva a cabo mediante la preparación de un patrón externo con concentraciones de cloruro conocida. Para ello, se pesan 0.00058g, 0.058g, 0.58g, aproximadamente, de NaCl los cuales se diluyen en 100 mL de NaOH 0.0125M y se enrasa hasta 1L con agua miliQ. Se toman 25 ml de cada disolución y se le añade 3 ml de H₃PO₄ y 0.6 ml de ISA.



Ilustración 15. Calibración del electrodo.

Para conocer la cantidad de cloruros de cada muestra se representan gráficamente los potenciales obtenidos frente al log [Cl⁻] y se obtiene una recta. La ecuación de esta recta obedece a la ley de

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Nerst y el potencial medido es consecuencia de la diferencia de actividad del anión cloruro a uno y otro lado de la membrana del electrodo de la siguiente manera:

$$mV = A \cdot \ln|Cl^-| + B$$

A continuación, se muestran los datos obtenidos de la calibración del electrodo:

Tabla 17. Datos disoluciones patrón

Patrón	[NaCl] (g/L)	[Cl ⁻] (mol/L)	mV
1	0.0067	0.0001	129.2
2	0.0592	0.0010	73.8
3	0.5803	0.0099	16.6

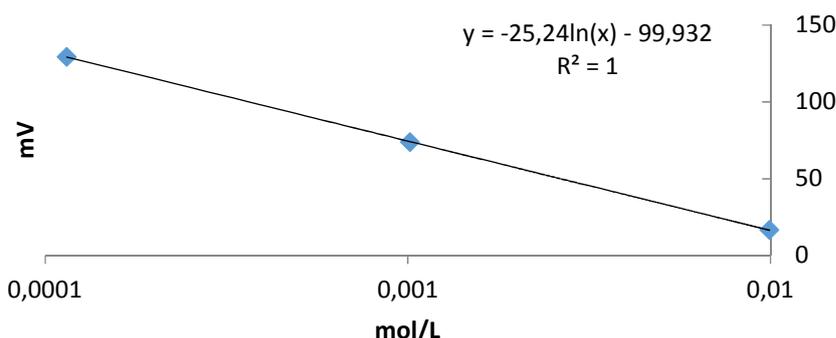


Gráfico 3. Recta de calibrado del electrodo de cloruros.

De la recta calculada mediante los patrones producidos se obtienen los parámetros A y B de la ecuación de la ley de Nerst mostrada anteriormente, lo que permite calcular la concentración de cloruros mediante la medida del potencial de la disolución.

3.4.4. Determinación factor de calibrado de la disolución para valorar el Cl_2

Como se ha expuesto en el apartado 3.3.3. *Volumetría*, era necesario valorar la disolución de FAS con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) para conocer su factor de calibrado y establecer su concentración exacta.

Para realizar la valoración se introducen en un Erlenmeyer de 250 mL las siguientes cantidades de reactivos:

- 100 ml de FAS
- 10 ml de H_2SO_4 al 10%
- 5 ml de H_3PO_4 al 85%
- 2ml de DPD

Esta disolución se valora con dicromato potásico 0.01M hasta que se observa el viraje del color de la misma de morado a transparente.

En la valoración realizada se han necesitado 0.9 mL de dicromato potásico para observar el viraje, cuando el valor teórico era 1 mL, por lo que el factor de calibrado de la disolución es 0.9.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

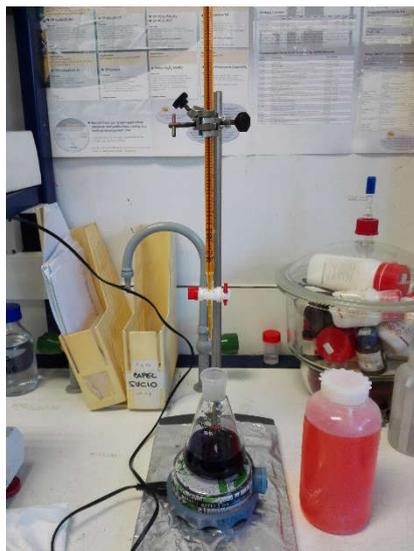


Ilustración 16. Estado inicial de la valoración con dicromato potásico.

3.5. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores necesarios en este proyecto se preparan mediante impregnación a humedad incipiente. En este método se debe disolver el precursor metálico en la mínima cantidad de disolvente necesario para conseguir impregnar completamente con él toda la masa del soporte a utilizar.

Tras realizar la impregnación se tapa el crisol con papel de aluminio y se deja durante 24 horas a temperatura ambiente, transcurrido este tiempo se calcina la muestra en una mufla a presión atmosférica siguiendo la rampa de calcinación de la siguiente imagen:

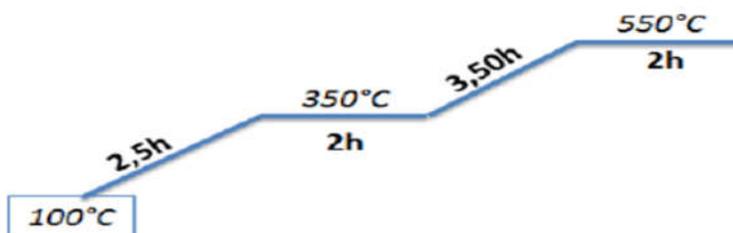


Ilustración 17. Rampa de calcinación.

Una vez calcinado, se prensa el sólido para luego molturarlo y tamizarlo hasta conseguir el tamaño de partícula adecuado para que no haya pérdidas de carga importantes en la corriente gaseosa al atravesar el lecho catalítico.

Para ello se utiliza un troquel pequeño, se coloca el cilindro exterior (1) sobre la base (2) y se introduce el cilindro pequeño (3), el catalizador y el cilindro grande (4) tal y como muestra la *Ilustración 18*.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

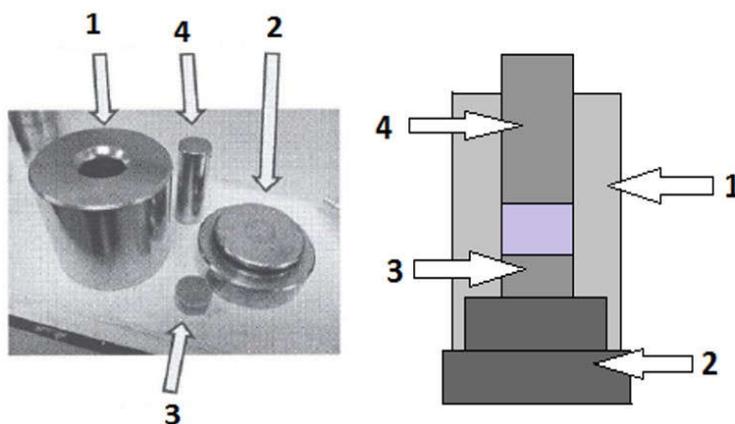


Ilustración 18. Montaje del troquel.

Se coloca el troquel en una prensa hidráulica y se aplica una presión de 4 bar durante 30 segundos, de aquí se obtiene una pastilla la cual se debe romper en trozos pequeños utilizando un mortero, estos trozos se hacen pasar por los tamices colocados de mayor a menor luz de malla y se recoge el catalizador que queda entre los tamices de 0,4 y 0,2 mm. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta conseguir la cantidad de catalizador deseada.



Ilustración 19. Material utilizado para el tamizado del catalizador.

En este TFG se ha decidido, de acuerdo con los datos bibliográficos, usar la zeolita beta como soporte y el cerio y el cobalto como metales activos en el catalizador (De Rivas y otros, 2012).

A continuación, se muestran los catalizadores a preparar:

Tabla 18. Catalizadores a preparar para el proyecto.

	Catalizador 1	Catalizador 2
Soporte	zeolita beta	zeolita beta
Fase activa	cerio	cerio + cobalto

Para cada ensayo se van a utilizar 0.68 gramos de catalizador. Como se realizan dos ensayos con cada catalizador será necesario preparar un total de 1.36 gramos de cada uno de ellos. Para evitar problemas se prepararon 2 gramos en total de cada catalizador.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

La cantidad de metal a añadir en la fase activa se calcula a continuación:

- Catalizador 1

Para la preparación de este catalizador se toma como referencia un catalizador con un 3% en peso de cobre, que en bibliografía se cita como muy activo para esta reacción (Gracia Soguero, 2017). Por eso, se prepara un catalizador que contenga el mismo porcentaje de moles de metal que el descrito en bibliografía pero usando, en este caso, cerio en lugar de cobre.

El porcentaje molar de cerio se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{3\%}{PM_{Cu}} = \frac{\%Ce}{PM_{Ce}}$$
$$\%Ce = \frac{3 \cdot 140.116}{63.546} = 6.16\%$$

Por lo que para que sean equivalentes se tiene que preparar el catalizador con un 6.16% en peso de Ce.

Para preparar este catalizador se utiliza nitrato de cerio hexahidratado, por lo que es necesario calcular la cantidad de este compuesto a añadir para conseguir un 6.16% en peso de cerio.

Se sabe que:

$$moles_{Ce} = moles_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$$

Por lo que:

$$\frac{m_{Ce}}{PM_{Ce}} = \frac{m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}}{PM_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}}$$

Sabiendo que por cada 100 gramos de catalizador debe haber 6.16 gramos de cerio, la cantidad de nitrato de cerio hexahidratado equivalente es la siguiente:

$$m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = \frac{6.16 \cdot 434.23}{140.116} = 19.09 \text{ gramos}$$

Por tanto, debe haberse añadido 19.09 gramos de nitrato de cerio hexahidratado por cada 100 gramos de catalizador preparado, como se quieren preparar 2 gramos de catalizador:

$$100 \text{ gr catalizador} \rightarrow 19,09 \text{ gr } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

$$2 \text{ gr catalizador} \rightarrow m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$$

$$m_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = \frac{2 \cdot 19,09}{100} = 0.38 \text{ gramos}$$

Conociendo la cantidad de metal a introducir se obtiene la cantidad de zeolita que se necesita para preparar 2 gramos de catalizador.

$$m_{zeolita} = 2 \cdot (1 - 0.0616)$$

$$m_{zeolita} = 1.88 \text{ gramos}$$

En conclusión, se deben impregnar 0.38 gramos de nitrato de cerio hexahidratado en 1.88 gramos de zeolita para conseguir que el catalizador contenga un 6.16% en peso de cerio.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

- Catalizador 2

En este caso, el catalizador se prepara con la misma cantidad de cerio calculada anteriormente, pero se le añade 0.3 gramos de la sal precursora de cobalto (*Gracia Soguero, 2017*).

A continuación, se muestra el aspecto que tiene la zeolita tras ser impregnada con los precursores metálicos:



Ilustración 20. Impregnación en zeolita beta de una disolución de Ce-Co.

Por último, en ambos casos se debe conocer el volumen de disolvente mínimo que es capaz de absorber la zeolita a utilizar, para ello se añade gota a gota agua mili-Q sobre 1 gramo de zeolita mientras se mezcla con una espátula hasta observar que la mezcla tiene un aspecto de masa homogénea sin tener exceso de agua. Se ha necesitado 1 mL de disolvente para impregnar 1 gramo de zeolita. Por lo que, en el catalizador 1, la fase activa se disolverá en 1.88 mL de agua mili-Q y, análogamente se hará con el catalizador 2.

3.6. Descripción del experimento

En este apartado se explican todos los pasos realizados en cada uno de los experimentos.

1. Carga del reactor

Para cargar el reactor se colocan 0,68 gramos de catalizador tamizado sobre la placa porosa que hay en el centro del mismo. Sobre el catalizador se introducen 1,30 gramos de carburo de silicio con un diámetro mayor de 0,6mm, el cual permite la homogeneización de la corriente gaseosa y su precalentamiento antes de entrar en contacto con el catalizador y, por último, se conecta el reactor al montaje. Con estos parámetros se consigue que la velocidad espacial del gas (GHSV) sea de 15000 h^{-1} con un tiempo de residencia de 0.24 segundos.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

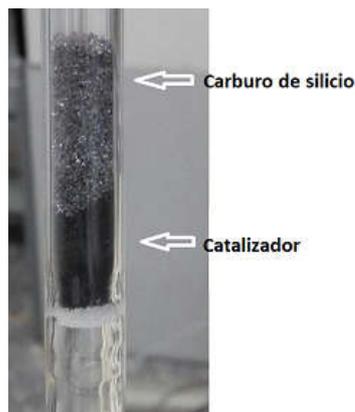


Ilustración 21 .Reactor cargado.

2. Comprobación de fugas

Para comprobar si el sistema de reacción tiene fugas se cierra la salida del reactor y se abre el flujo de aire observándose si hay un aumento de la presión, si esto ocurre se puede afirmar que no hay fugas en el sistema.

3. Inicio de la reacción

Cargado ya el reactor y comprobada la ausencia de fugas, se enfría el baño a 0°C y mientras alcanza la temperatura deseada, se hace pasar una corriente de aire por el cromatógrafo y se ajustan los caudalímetros con los valores calculados en el apartado 3.4.1. *Preparación de la corriente de TCE*, para conseguir una corriente gaseosa de 400 mL/min. Se eleva la temperatura del reactor a 150°C y se deja estabilizar el sistema durante aproximadamente 30 minutos.

Si el ensayo se va a llevar a cabo con inyección de agua se enciende la bomba y se ajusta el caudal de inyección en 0,1mL/h.

Cuando el sistema está estable se abre la llave de paso del tricloroetileno, se anota la hora exacta de la apertura, se etiqueta el ensayo en el programa con el nombre del catalizador y la temperatura y se inicia la reacción.

4. Captación de Cl₂ y HCl y análisis de los cloros y cloruros

Tras iniciar la reacción, se debe captar el cloro y el ácido clorhídrico formado. Para ello, se hacen pasar los gases de reacción durante 20 minutos por un burbujeador con una disolución de NaOH 0.0125M.

Transcurrido este tiempo se intercambia este burbujeador con otro que contiene la misma disolución y se analiza el cloro y los cloruros presentes en la muestra recogida siguiendo los métodos comentados en los apartados 3.3.2. *Potenciometría* y 3.3.3. *Volumetría*.

5. Adquisición de datos cromatográficos

El análisis de los productos de reacción mediante cromatografía se hace con un software informático que proporciona gráficos y tablas donde se determinan las áreas y los tiempos de retención de cada compuesto de la mezcla, pudiéndose determinar la concentración de los mismos, como se ha comentado en puntos anteriores.

6. Modificación de la temperatura de reacción

Al acabar la reacción se aumenta 50°C la temperatura del reactor, se deja estabilizar, se vuelve a cambiar el burbujeador por otro con una nueva disolución de NaOH 0.0125M y se repite el proceso

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

explicado a partir del punto 4 hasta alcanzar una temperatura de 550°C. Para cada temperatura se llevan a cabo dos experimentos.

7. Fin del análisis

Cuando se finaliza el análisis completo (reacción a 550°C), se cierran las llaves de paso de la corriente gaseosa, se apaga todo el sistema y se deja pasar una corriente de aire para enfriar más rápido el reactor. Cuando el reactor ya está frío se saca del montaje y se recupera el catalizador utilizado.



Ilustración 22. Ejemplo de catalizadores recuperados.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado analizan los resultados obtenidos tras los ensayos explicados anteriormente, cuyos datos están detallados en el *Anexo 1*. Con estos estudios es posible determinar cuál de los catalizadores utilizados ofrece mejores resultados en la eliminación del TCE de la corriente gaseosa.

4.1. Actividad catalítica

La actividad catalítica se define como la eficacia de un catalizador para aumentar la velocidad de una determinada reacción, de modo que cuanto mayor sea la velocidad de reacción más rápido se consumirán los reactivos, consiguiendo conversiones de TCE más elevadas para la misma temperatura de reacción.

En este sentido, es posible estudiar la actividad catalítica de los catalizadores utilizados mediante el cálculo de la conversión sufrida por el TCE a los productos de reacción para las temperaturas ensayadas.

A continuación, se muestra la expresión a utilizar para el cálculo de la conversión del TCE:

$$\text{Conversión TCE (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

Donde:

C_0 = Concentración de TCE al inicio de la reacción (ppm)

C = Concentración del TCE a las diferentes temperaturas de reacción (ppm)

Realizando la representación de la conversión obtenida frente a las temperaturas de reacción (curvas de encendido) es posible obtener las temperaturas $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ a las cuales se alcanza el 50% y el 90% de conversión, estimando de este modo, la actividad catalítica de los catalizadores utilizados.

Para realizar un correcto análisis es necesario comparar los resultados obtenidos con los catalizadores con los obtenidos en un experimento sin catalizador, lo que sería una oxidación térmica. Con ello, es posible conocer si las fases activas escogidas ofrecen beneficios significativos en la eliminación del tricloroetileno de la corriente gaseosa.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

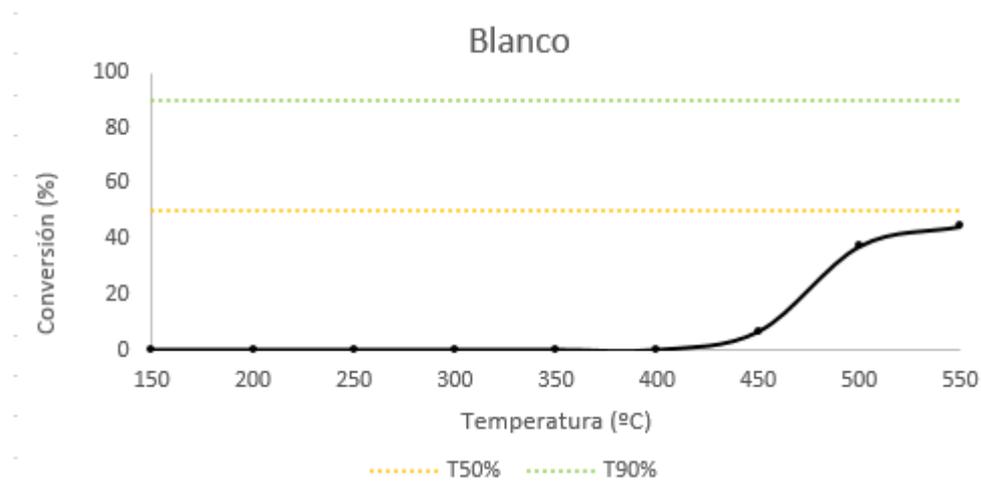


Gráfico 4. Conversión TCE en oxidación térmica.

Como se observa, sin catalizador no se consigue alcanzar una oxidación completa del TCE por debajo de 550°C, alcanzando a esta temperatura una conversión máxima del 50%.

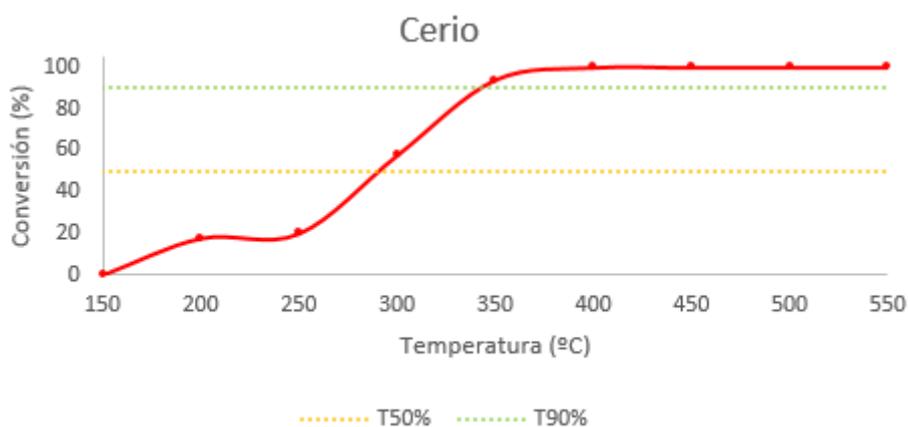


Gráfico 5. Conversión del TCE con el catalizador de cerio.

Sin embargo, tal y como muestra el *Gráfico 5*, un catalizador conteniendo un metal como el cerio, permite que aumente significativamente la conversión, consiguiendo una eliminación completa del TCE a 350°C aproximadamente y obteniendo una $T_{50\%} = 290^\circ\text{C}$ y una $T_{90\%} = 345^\circ\text{C}$.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

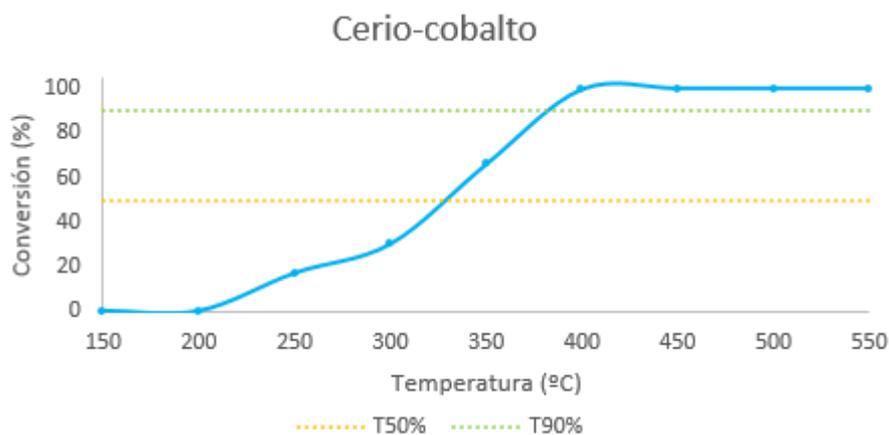


Gráfico 6. Conversión del TCE con el catalizador de cerio cobalto.

Por el contrario, cuando al catalizador de cerio se le añade cobalto no se observa ningún beneficio en lo que a eliminación de TCE se refiere ya que, como se puede observar, en este caso la $T_{50\%}$ es de 325°C y la $T_{90\%}$ es de 385°C , siendo necesaria para conseguir una temperatura mayor que en el caso anterior para conseguir la conversión completa.

En cualquier caso, lo que resulta evidente es que la presencia de metales en el catalizador reduce la energía de activación y aumenta la velocidad de la reacción, consiguiendo una conversión mayor a menor temperatura que cuando no se añade catalizador.

Se estudió también el efecto del agua en la actividad de estos catalizadores. Los resultados obtenidos al inyectar agua al sistema de reacción son los siguientes:

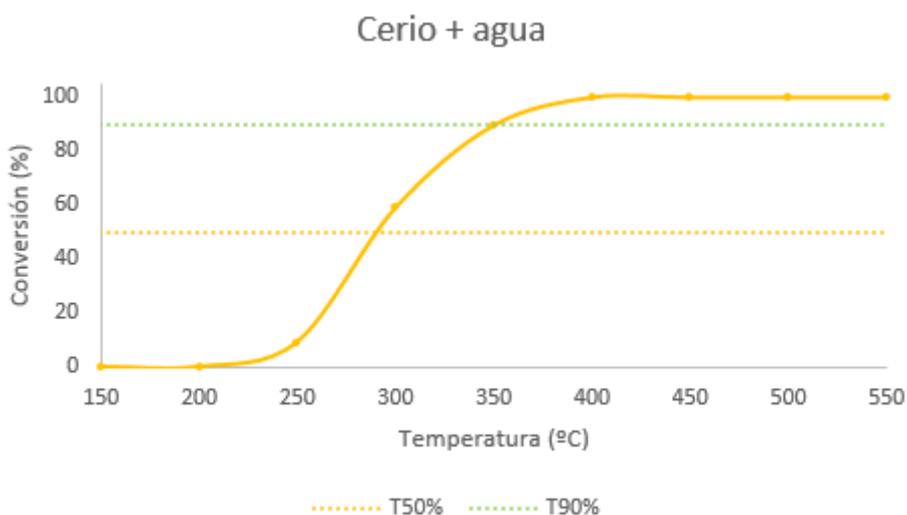


Gráfico 7. Conversión del TCE con catalizador de cerio e inyección de agua.

Si se compara este gráfico con el obtenido con el mismo catalizador y sin utilizar agua en el sistema (Gráfico 5), se observa que los resultados son similares alcanzando una $T_{50\%}$ de 290°C y una $T_{90\%}$ de 350°C , consiguiendo la conversión completa a la misma temperatura que en el experimento sin agua.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

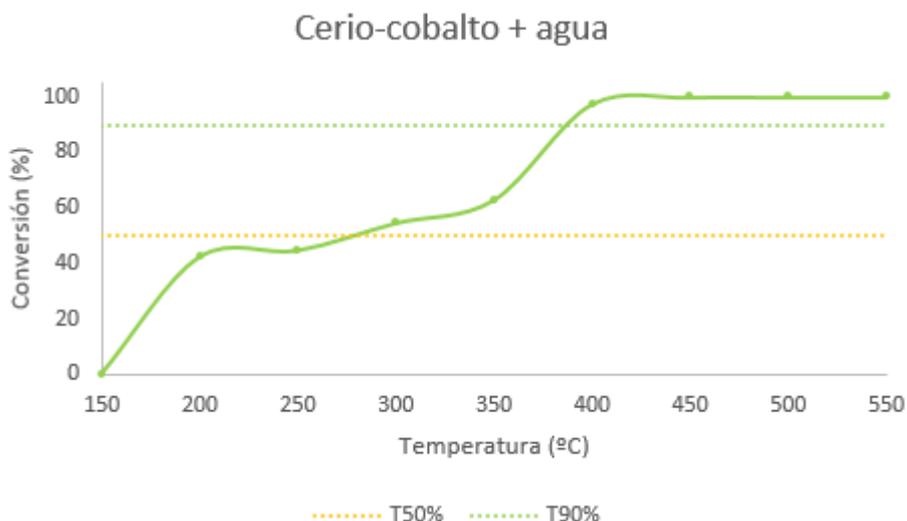


Gráfico 8. Conversión del TCE con catalizador de cerio y cobalto e inyección de agua.

Sin embargo, cuando se estudia la influencia del agua en el catalizador de Ce-Co, se observa que en este caso disminuye la $T_{50\%}$ y aumenta la actividad a bajas temperaturas si se compara con los resultados del catalizador sin agua (Gráfico 6). Esto indicaría que la presencia de agua mejora la actividad de este catalizador consiguiendo resultados similares a los obtenidos con el catalizador de cerio sin cobalto, especialmente a bajas temperaturas.

A continuación, se muestra una tabla resumen con las $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ de los distintos catalizadores:

Tabla 19. Actividad catalítica de los distintos catalizadores.

Catalizador	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
Blanco	550	-
Catalizador Ce	290	345
Catalizador Ce-Co	325	385
Catalizador Ce + agua	290	350
Catalizador Ce-Co + agua	280	390

Se comprueba claramente que la presencia de un catalizador metálico permite eliminar el tricloroetileno a temperaturas mucho menores que en ausencia de este, consiguiéndose la oxidación total del TCE a temperaturas menores de 400°C. Por contra, en ausencia de catalizador, a esta temperatura no se consigue eliminar más del 5% del TCE presente en la corriente a depurar. Esto se puede deber a que las propiedades redox de los catalizadores metálicos favorecen que el contaminante se oxide al disminuir la energía de activación necesaria para llevar a cabo esta reacción.

Comparando los resultados obtenidos con los catalizadores en ausencia de agua se puede ver como los mejores resultados se obtienen con el catalizador que solo contiene cerio, mientras que la adición de cobalto al catalizador únicamente consigue disminuir la actividad del mismo, lo que indicaría una mayor actividad de las especies del cerio frente a las del cobalto. Por este motivo al añadir cobalto, los centros más activos, es decir, los del cerio, quedan cubiertos por el cobalto, reduciendo la actividad media del catalizador.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Sin embargo, al estudiar la actividad de los catalizadores en presencia de agua, se obtienen resultados diferentes. Parece que la presencia de agua no afecta a la actividad del catalizador de cerio, mientras que mejora la actividad del catalizador que contiene cerio y cobalto, especialmente a bajas temperaturas.

Cabría esperar que la presencia de agua favoreciera la reacción de oxidación al aportar más hidrógeno, necesario para formar HCl. Sin embargo, este efecto únicamente se pone de manifiesto con el catalizador menos activo, este es el que contiene cerio y cobalto, aunque en ningún caso la actividad de este catalizador supera a la del catalizador que solo tiene cerio. Esto, probablemente, podría explicarse porque la actividad catalítica y el número de centros de cerio es tan alto que no es necesaria la presencia de agua para conseguir disminuir la energía de activación de esta reacción y permitir así la oxidación total del TCE. Por el contrario, en el catalizador con cobalto, al haber menos centros de cerio disponibles, el efecto promotor del agua sí que es perceptible.

En conclusión, estos resultados muestran que el cerio es el que aporta la mayor actividad catalítica, ofreciendo los mejores resultados y favoreciendo la reacción de oxidación del tricloroetileno.

4.2. Selectividad a productos

En este apartado se estudia la selectividad a productos que tiene cada uno de los catalizadores utilizados. Esto permite conocer la capacidad de los mismos para dirigir la reacción hacia la formación de los productos deseados.

Para ello, se calcula la concentración de los productos obtenidos tras la reacción tal y como se ha descrito en los apartados 3.4.2.4. *Cálculos factores de respuesta*, 3.3.2. *Potenciometría* y 3.3.3. *Volumetría*.

Mediante la representación de estas concentraciones a las distintas temperaturas de reacción es posible estudiar la selectividad a productos de los distintos catalizadores utilizados obteniendo información sobre la distribución de estos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos:

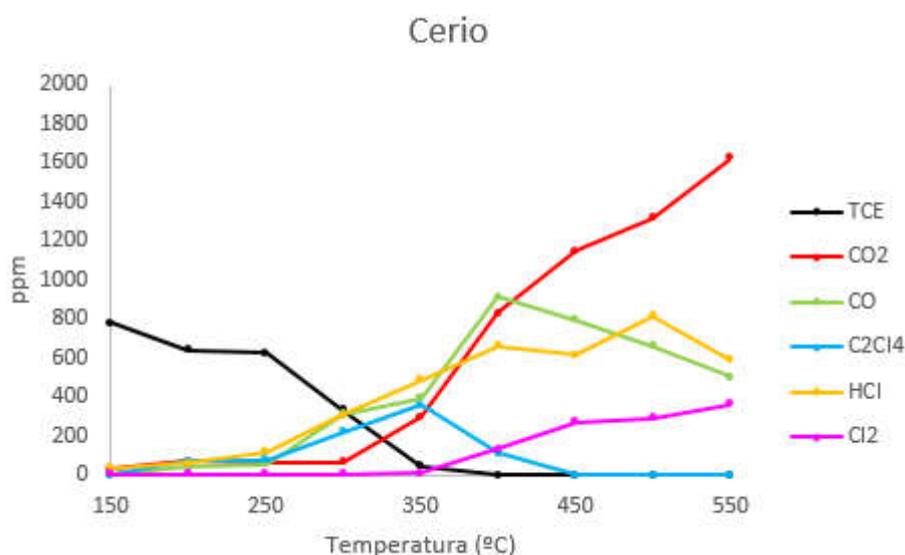


Gráfico 9. Selectividad a productos del catalizador de cerio.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Tal como se observa en el gráfico anterior, a temperaturas elevadas el principal producto carbonáceo es el CO₂ y el principal producto clorado es el HCl que son los productos deseados de la reacción, indicando que este catalizador a temperaturas elevadas es muy selectivo.

Sin embargo, a temperaturas menores a 350°C se forman principalmente HCl y C₂Cl₄ y la selectividad a CO₂ disminuye, formándose tanta cantidad de CO como de CO₂. Los resultados también muestran que el Cl₂ se forma a partir de la descomposición del C₂Cl₄, pues comienza a aparecer cuando el tetracloroetileno empieza a caer.

Estos resultados indican que con este catalizador, aunque es muy activo, convendría trabajar a altas temperaturas (450-550°C) para favorecer la formación de CO₂ (productos deseado) y minimizar la formación de CO (producto indeseado).

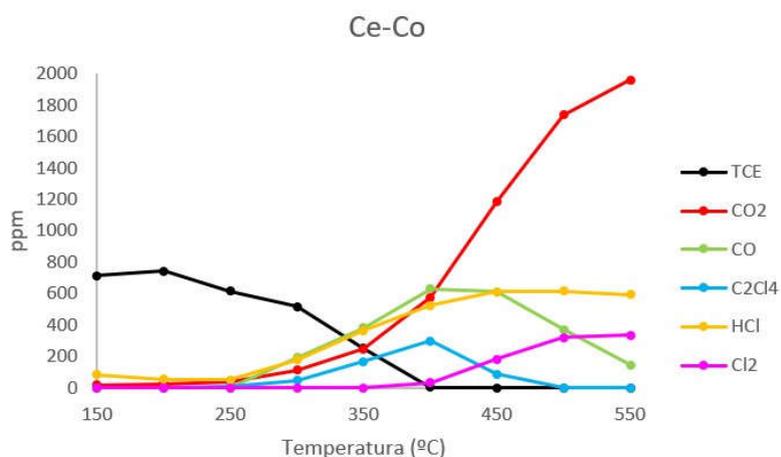


Gráfico 10. Selectividad a productos del catalizador de cerio-cobalto.

Los resultados obtenidos con el catalizador de cerio y cobalto aparecen en el Gráfico 10, y en este caso se observa una tendencia similar a la del catalizador de cerio, pero se puede apreciar que mejora la selectividad a CO₂ frente a la del CO especialmente a temperaturas elevadas. En cuanto a los productos clorados se observa también una mayor selectividad a HCl y, como en el caso anterior se forma cloro únicamente cuando empieza a desaparecer el C₂Cl₄ a temperaturas superiores a 400°C.

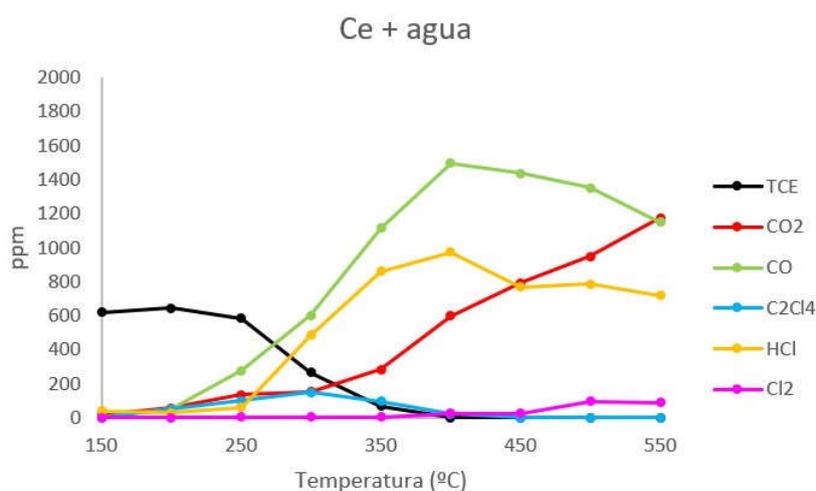


Gráfico 11. Selectividad a productos del catalizador de cerio + agua.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Es interesante resaltar que la presencia de agua en el sistema de reacción modifica la selectividad del catalizador de cerio en lo que a productos carbonáceos se refiere, ya que aumenta la selectividad a CO en lugar de a CO₂ tanto a bajas como a altas temperaturas, lo que indica que no es conveniente la presencia de agua en el medio de reacción cuando se usa este catalizador.

En cuanto a los productos clorados también se observan cambios de selectividad, pero en este caso, aumenta la selectividad a HCl que es el producto deseado de la reacción, minimizando la producción de C₂Cl₄ y de cloro, lo que sí sería un efecto beneficioso.

Estos resultados se podrían explicar por el efecto inhibitor del agua en la oxidación completa del TCE lo que hace que se forme más cantidad de CO. Por contra, al aportar el agua más átomos de hidrógeno a la reacción se favorece la formación de HCl frente a la del Cl₂.

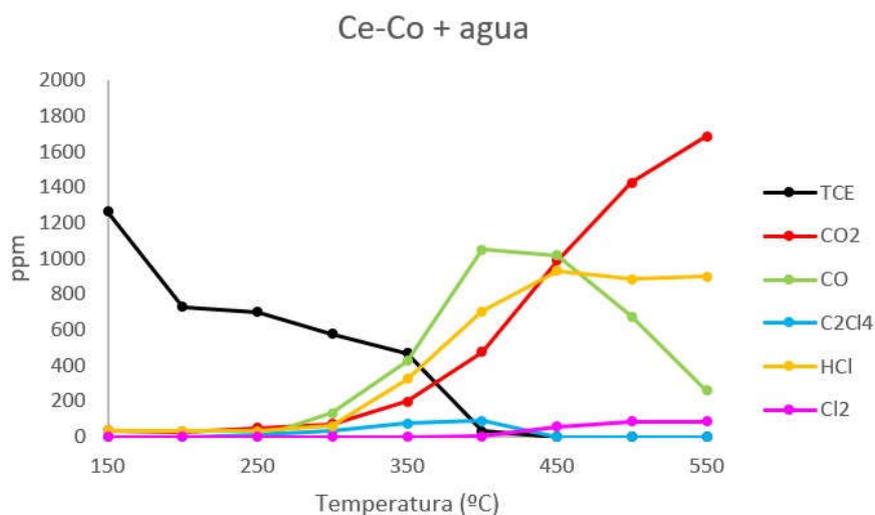


Gráfico 12. Selectividad a productos del catalizador de cerio-cobalto + agua.

Para el catalizador de Ce-Co, como en el caso anterior, se observa como la presencia de agua favorece la selectividad a HCl frente al Cl₂ a partir de temperaturas superiores a 300°C y una mayor producción de CO. Sin embargo, con este catalizador no se forma tanto CO como ocurría con el catalizador que contiene solo cerio, obteniendo a temperaturas mayores a 450°C una mejor selectividad hacia CO₂.

Esto puede explicarse porque el cobalto favorece la oxidación del CO a CO₂, obteniendo en presencia de agua resultados más interesantes que los obtenidos con el catalizador que solo contiene cerio.

Así pues, se ha demostrado en este apartado que los productos obtenidos de la reacción de oxidación del TCE han sido CO₂, CO, y HCl, además de dos subproductos clorados, C₂Cl₄ y cloro libre residual. Y se ha determinado que la presencia de agua modifica la selectividad debido a que aporta más hidrógeno a la reacción y, por tanto, favorece la producción de HCl frente a la de los dos subproductos clorados. En cambio, disminuye la capacidad de oxidación del CO a CO₂ aumentando la selectividad a CO.

4.3. Balances de carbono y cloro

En este apartado se realiza un balance atómico de los reactivos y productos de reacción para comprobar si se queda algún producto retenido sobre el catalizador o si se forman especies que no se hayan podido identificar.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Se sabe que se introduce una corriente gaseosa con 1000 ppm de tricloroetileno, el cual está compuesto por 2 átomos de carbono y 3 de cloro, por lo que la concentración referida a estos elementos al inicio de la reacción es la siguiente:

Tabla 20. Concentración elemental al inicio de la reacción.

TCE (1000 ppm)	Coefficiente atómico	Concentración átomos inicial (ppm)
Carbono	2	2000
Cloro	3	3000

Una vez finalizada la reacción, la concentración elemental de los productos se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\text{Concentración elemento (ppm)} = \sum \text{Concentración producto (ppm)} \cdot \text{coeficiente atómico}$$

A continuación, se muestran los resultados obtenidos al finalizar la reacción para los distintos catalizadores:

Tabla 21. Concentración de carbono al finalizar la reacción.

Temperatura (°C)	CARBONO (ppm)			
	Ce	Ce-Co	Ce + agua	Ce-Co + agua
150	1589	1444	1255	2559
200	1536	1504	1497	1484
250	1514	1283	1787	1464
300	1466	1431	1589	1416
350	1500	1463	1732	1703
400	1958	1800	2142	1764
450	1942	1969	2230	2002
500	1977	2109	2303	2101
550	2126	2104	2326	1943

Tabla 22. Concentración de cloro al finalizar la reacción.

Temperatura (°C)	CLORO (ppm)			
	Ce	Ce-Co	Ce + agua	Ce-Co + agua
150	2379	2223	1897	3822
200	2271	2276	2163	2217
250	2299	1932	2234	2164
300	2173	1915	1892	1914
350	2078	1786	1467	2021
400	1369	1782	1118	1159
450	1152	1318	821	1043
500	1391	1256	976	1053
550	1315	1263	894	1072

Para obtener el balance se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{Balance (\%)} = \frac{\text{Concentración atómica inicial}_x(\text{ppm})}{\text{Concentración atómica final}_x(\text{ppm})} \cdot 100$$

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada balance realizado:

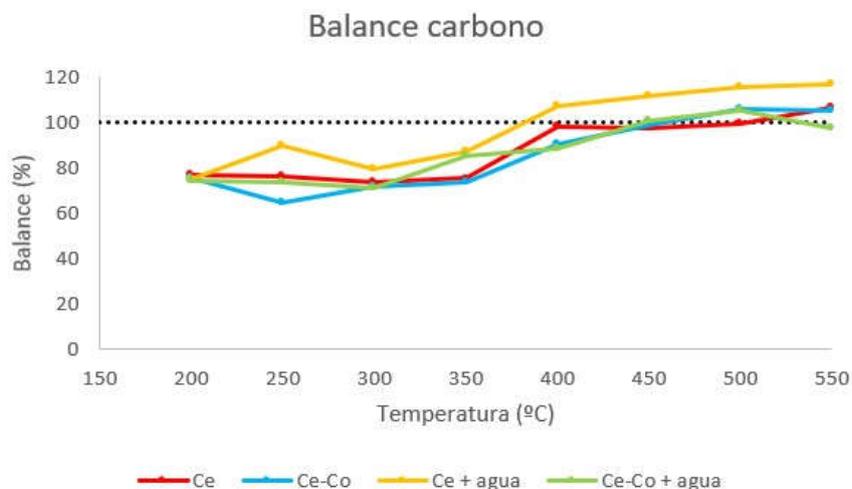


Gráfico 13. Balance de carbono para los distintos catalizadores utilizados.

La concentración final de carbono viene determinada por la formación del CO_2 , CO y C_2Cl_4 .

Como se puede observar, a partir de los 300°C aproximadamente se obtienen balances mayores del 100% en todos los casos, mientras que antes de 300°C el balance no llega al 100%. Esto se puede deber a que la acidez de la zeolita hace que se acumule coque (depósitos carbonosos) sobre el catalizador a temperaturas bajas, con lo que el balance es inferior al 100%, mientras que al aumentar la temperatura de reacción ese coque se quema haciendo que el balance de carbono sea mayor del 100%.

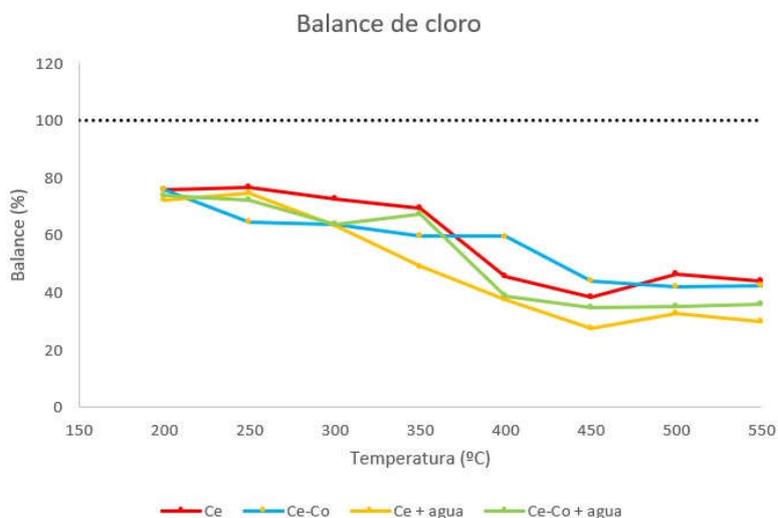


Gráfico 14. Balance de cloro para los distintos catalizadores utilizados.

En este caso para todos los catalizadores se obtienen valores inferiores al 100%, lo que indica que parte de los átomos de cloro del TCE no acaban formando parte de los productos analizados.

Esto puede deberse a la absorción de especies cloradas sobre la superficie del catalizador o a problemas experimentales para la captura de los compuestos clorados, lo cual suele ser habitual en estos experimentos y requeriría de un análisis adicional de los catalizadores utilizados para poder comprobar la cantidad de compuestos clorados absorbidos sobre ellos.

5. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha puesto a punto tanto el sistema de reacción como los distintos sistemas de análisis utilizados para el estudio de la reacción de oxidación catalítica del TCE. Se han preparado dos catalizadores metálicos, uno de ellos de cerio y el otro con una mezcla de cerio y cobalto con los que se han realizado varios ensayos catalíticos en ausencia y presencia de agua y a diferentes temperaturas, obteniendo numerosos resultados que fueron analizados posteriormente y que han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- El uso de catalizadores metálicos permite eliminar el TCE de una corriente gaseosa a temperaturas mucho menores que en una oxidación térmica lo que supone un coste energético menor.
- Los catalizadores de cerio son más activos que los que contienen cerio y cobalto.
- La presencia de agua no afecta a la actividad del catalizador de cerio, pero mejora la del catalizador de cerio y cobalto a temperaturas bajas.
- La selectividad a los productos deseados (CO_2 y HCl) aumenta al incrementar la temperatura de reacción.
- La presencia de agua disminuye la selectividad a CO_2 y aumenta la selectividad a HCl , siendo este efecto más evidente en el catalizador de cerio que en el catalizador de cerio-cobalto.
- Se ha comprobado que durante la reacción se produce coque a temperaturas bajas, el cual se quema a temperaturas mayores y que sobre el catalizador se quedan especies cloradas adsorbidas.

Por todo ello se puede decir, por un lado, que la oxidación catalítica es un método eficaz para eliminar el tricloroetileno de una corriente gaseosa, ya que se ha conseguido convertir el 100% del mismo a temperaturas de 350°C , mientras que en una oxidación térmica sin catalizador son necesarias temperaturas mucho mayores. Por otro lado, de este estudio se deduce que la fase activa del catalizador debería escogerse en función del objetivo a conseguir y de las condiciones de reacción, ya que a pesar de que se han conseguido buenos resultados tanto para el catalizador de cerio como para el compuesto por la mezcla de cerio y cobalto, el primero aportó los mejores resultados en cuanto a actividad catalítica mientras que el segundo favorecía la selectividad a la formación de los productos deseados, especialmente en presencia de agua; por lo que se recomendaría el uso de un catalizador de cerio cuando en la corriente a depurar no haya agua, mientras que en presencia de esta sería más adecuado el uso del catalizador de cerio y cobalto.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] GRACIA SOGUERO, Jesus A. 2017. "Oxidación catalítica de tricloroetileno (TCE) en emisiones gaseosas con cobre/cobalto soportado sobre zeolita Beta" (en línea). Trabajo fin de máster. Universidad Politécnica de Valencia.

<http://hdl.handle.net/10251/86367>

[2] BLANCH RAGA, Neus. 2014. "Eliminación catalítica de compuestos orgánicos clorados en corrientes gaseosas" (en línea). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

<http://hdl.handle.net/10251/38986>

[3] Aranzábal, A., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, M., González-Marcos, J., López-Fonseca, R., & González-Velasco, J. 2014. "State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds". *Chemical papers* (en línea), 68, 9, 1169-1186.

<https://doi.org/10.2478/s11696-013-0505-7>

[4] Cucciniello, R., Intiso, A., Castiglione, S., Genga, A., Proto, A., & Rossi, F. 2017. "Total oxidation of trichloroethylene over mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental* (en línea), 167-172.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.035>

[5] De Rivas, B., Sampedro, C., López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, M., & Gutiérrez-Ortiz, J. 2012. "Low-temperature combustion of chlorinated hydrocarbons over CeO₂/H-ZSM% catalysts". *Applied catalysis A: General*.

[6] De rivas, B., Sampedro, C., López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, M., & Gutiérrez-Ortiz, J. 2013. "Influence of the synthesis route on the catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane over CeO₂/H.ZSM5 catalysts". *Applied catalysis A: General*, 456, 96-104.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.026>

[7] Li, W. B., Wang, J., X., & Gong, H. 2010. "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts". *Catalysis Today* (en línea). 148, 1-2, 81-87.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>

[8] López-Fonseca, R., Aranzabal, A., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Tena, M. A., & Monrós, G. 2001. "Comparative study of the oxidative decomposition of trichloroethylene over H-type zeolites under dry and humid conditions". *Applied Catalysis B: Environmental* (en línea), 30, 3-4, 303-313.

[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00244-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00244-7)

[9] Mackay, D., Cherry, A. 1989. "Groundwater contamination: pump and treat remediation". *Environmental solution technologies* (en línea), 23, 6, 630-636.

<https://doi.org/10.1021/es00064a001>

[10] Chiu, W., Jinot, J., Siegel Scott, C., Makris, S., Cooper, G., Dzumbow, R., Bale, A., Evans, M., Guyton, K., Keshava, N., Lipscomb, J., Barone, S., Foz, J., Gwinn, Maureen., Schaum, J. & Caldwell, J. 2012.

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

“Human health effects of trichloroethylene: key findings and scientific issues”. *Environmental health perspect* (en línea), 121, 3, 303-311.

<https://doi.org/10.1289/ehp.1205879>

[11] PEINADO TEROL, Álvaro, 2016. “*Desarrollo de sistemas catalíticos basados en zeolitas para la eliminación de óxidos de nitrógeno en aire por técnicas de reducción catalítica selectiva*”. Trabajo fin de grado. Universidad Politécnica de Valencia.

[12] HSIEH, Dennis P.H. 1995. “*Intermedia transfer factors for contaminants found ay hazardous waste sites*”. Informe final de proyecto. University of California.

[13] BARQUERO QUIRÓS, Miriam, 2006. *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*. Costa Rica: Universidad de Costa Rica.

[14] GUTIÉRREZ, M^a Carmen & DROGUET, Marta, 2002. “La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor “. *Boletín intexter del instituto de investigación textil y de cooperación industrial* (en línea). 122.

<http://hdl.handle.net/2099/2733>

[15] M.C Gutierrez, M.Droguet. La cromatografía de gases y espectrometría de masas. ISSN: 1131-6756

[16] OBREGON GUERRA, Ricardo. 2001. “*Investigación de la actividad y selectividad de catalizadores modificados del tipo zeolita en la alquilación del tolueno*” (en línea). Universidad autónoma de nuevo león.

<http://eprints.uanl.mx/id/eprint/979>

[17] Organización mundial de la salud. www.who.int

[18] Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente. www.mapama.gob.es

[19] Fernández, M., Moreno, O., Pérez, J.A. 2001. “*Determinación de cloro libre residual. Método del DPD*”. *Higiene y Sanidad Ambiental*. 1, 6-7.

DOCUMENTO 2: PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se muestra el coste de la realización de este Trabajo Fin de Grado teniendo en cuenta el precio de los materiales, los reactivos, la instrumentación y la mano de obra utilizada para llevarlo a cabo.

El siguiente presupuesto se divide en dos puntos, en el primero se muestran los cuadros de precios descompuestos distinguiendo entre los distintos objetivos del proyecto, es decir, preparación de los catalizadores, ensayos catalíticos y análisis de los productos clorados obtenidos; la segunda parte describe el cuadro de costes totales de realización del proyecto a partir de los cuadros de precios descompuestos.

Cabe mencionar que se ha añadido un 15% sobre los costes totales en concepto de gastos generales y se ha aplicado un porcentaje del 21% correspondiente al IVA. No se han tenido en cuenta los costes indirectos ni los costes directos complementarios.

2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS

2.1. Preparación de los catalizadores

Tabla 23. Cuadro de costes descompuestos de la preparación de los catalizadores.

Materiales				
Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe
Ud	Espátula de metal	2.97	1.00	2.97
Ud	Viales de vidrio de 30 mL	0.35	5.00	1.75
Ud	Pipetas de plástico 3 mL	1.04	2.00	2.09
Ud	Imán agitador	1.88	1.00	1.88
Ud	Crisol cerámica	7.33	2.00	14.66
Ud	Bata blanca	15.75	1.00	15.75
Ud	Caja de guantes de látex	5.28	1.00	5.28
Ud	Mascarilla de sólidos	13.85	1.00	13.85
Ud	Gafas de seguridad	2.80	1.00	2.80
Ud	Troquel	250.00	1.00	250.00
Ud	Mortero	120.50	1.00	120.50
Ud	Tamiz luz de malla 0.2-0.4	80.00	1.00	80.00
Importe total				511.53

Reactivos				
Unidades	Descripción	Precio unitario (€/gr)	Cantidad	Importe
Gramos	Bote zeolita CP811	0.18	4.00	0.72
Gramos	Nitrato de cerio hexahidratado	0.40	0.76	0.30
Gramos	Nitrato de cobalto hexahidratado	0.30	0.30	0.09
Importe total				1.11

Instrumentación				
Unidades	Descripción	Precio unitario (€/hr)	Cantidad	Importe
hr	Mufla de calcinación	0.017	50	0.85
Importe total				0.85

Mano de obra				
Unidades	Descripción	Precio unitario (€/hr)	Cantidad	Importe
hr	Maria Trilles Izquierdo	15	48	720
Importe total				720

				Subtotal 1233.49
--	--	--	--	-------------------------

2.2. Ensayos catalíticos

Tabla 24. Cuadro de costes descompuestos de los ensayos catalíticos.

Materiales

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe
Ud	Espátula de metal	2.97	1	2.97
Ud	Reactor	200.00	1	200.00
Ud	Burbujeador gases	150.00	2	300.00
Importe total				502.97

Reactivos

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe
Gramos	Carburo de silicio	0.25	5.20	1.30
Litros	Agua mili-Q	2.60	25.00	65.00
Gramos	Hidróxido sódico	0.02	12.50	0.27
Litros	Acetona	0.70	0.50	0.35
Litros	Tricloroetileno	69.50	0.50	34.75
Importe total				101.67

Instrumentación

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe
Inyección	Análisis cromatográfico	6.13	60	367.80
Ud	Baño termostático	3614.00	1	3614.00
Ud	Bomba aspiración	135.80	1	135.80
Importe total				4117.6

Mano de obra

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/hr)	Cantidad	Importe
hr	Maria Trilles Izquierdo	15	40	600
Importe total				600

Subtotal 5322.24

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

2.2. Valoración de los productos clorados

Tabla 25. Cuadro de costes descompuestos de la valoración de productos clorados.

Materiales

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe
Ud	Viales plástico 100 mL	0.20	45	9.00
Ud	Botellas plástico 1L	1.90	5	9.48
Ud	Vaso de precipitados 100 mL	2.47	2	4.94
Ud	Pipetas plástico	1.04	15	15.60
Importe total				39.02

Reactivos

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe
Gramos	Nitrato de sodio (ISA)	0.10	449.95	43.15
Litros	Ácido fosfórico al 85%	37.95	0.07	2.54
Gramos	Difenildiamina	6.70	10.00	67.00
Litros	Ácido sulfúrico	22.70	0.01	0.20
Gramos	EDTA	0.08	1.00	0.08
Gramos	Fosfato monopotásico	9.60	46.00	441.60
Gramos	Fosfato disódico	0.59	24.00	14.26
Gramos	Dicloruro de mercurio	1.01	0.20	0.20
Gramos	Sulfato ferroso amoniacal	0.35	1.11	0.38
Gramos	Dicromato potásico	3.49	2.50	8.73
Litros	Agua Mili-Q	2.60	5.00	13.00
Importe total				591.14

Instrumentación

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/Ud)	Cantidad	Importe
Ud	Electrodo de cloruros	300.00	1	300.00
Importe total				300.00

Mano de obra

Unidades	Descripción	Precio unitario (€/hr)	Cantidad	Importe
hr	Maria Trilles Izquierdo	15	10	150.00
Importe total				150.00

Subtotal 1080.16

3. CUADRO DE COSTES TOTALES

Tabla 26. Cuadro de costes totales.

Unidad	Descripción	Total
2.1	Preparación catalizadores	1233.49
2.2	Ensayos catalíticos	5322.24
2.3	Valoraciones de productos clorados	1080.16
	Presupuesto de ejecución material	7635.89
	Gastos generales 15%	1145.38
	IVA 21%	1603.54
	Presupuesto total	10384.81

El presupuesto de ejecución material asciende a la cantidad de **SIETE MIL SEISCIENTOS TRENTA Y CINCO EUROS CON OCHENTA Y NUEVE CÉNTIMOS.**

El presupuesto total asciende a la cantidad de **DIEZ MIL TRESCIENTOS OCHENTA Y CUATRO EUROS CON OCHENTA Y UN CÉNTIMOS.**

DOCUMENTO 3: ANEXOS

1. RESULTADOS OBTENIDOS

1.1. Resultados análisis cromatográficos

A continuación, se muestran las áreas obtenidas de los productos analizados mediante cromatografía para cada catalizador.

➤ Catalizador de cerio

Tabla 27. Áreas obtenidas en el análisis cromatográfico para el catalizador de Ce.

Temperatura (°C)	TCE	CO ₂	CO	C ₂ Cl ₄
150	175706	9150	0	0
200	144518	21789	10382	14002
250	140584	18388	14196	14910
300	74337	19419	78806	42832
350	10391	90983	100496	71045
400	0	256731	231575	21697
450	0	355416	202181	0
500	0	408171	167637	0
550	0	503158	127576	0

➤ Catalizador de cerio-cobalto

Tabla 28. Áreas obtenidas en el análisis cromatográfico para el catalizador de Ce-Co.

Temperatura (°C)	TCE	CO ₂	CO	C ₂ Cl ₄
150	160828	5026	0	0
200	166808	7296	0	0
250	138408	10586	0	2019
300	116532	34973	48554	9171
350	56652	76037	96683	33067
400	519	177435	159911	58719
450	0	366269	155724	17284
500	0	538144	94471	0
550	0	607050	36494	0

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

➤ Catalizador de cerio con inyección de agua

Tabla 29. Áreas obtenidas en el análisis cromatográfico para el catalizador de Ce con agua.

Temperatura (°C)	TCE	CO ₂	CO	C ₂ Cl ₄
150	139420	5459	0	0
200	145278	17906	13103	9721
250	132008	42143	70580	19909
300	59814	47943	153620	29600
350	15218	88212	283767	19457
400	0	185481	380545	4695
450	0	245849	365513	0
500	0	294228	344346	0
550	0	363918	292768	0

➤ Catalizador cerio-cobalto con inyección de agua

Tabla 30. Áreas obtenidas en el análisis cromatográfico para el catalizador de Ce-Co con agua.

Temperatura (°C)	TCE	CO ₂	CO	C ₂ Cl ₄
150	284461	10310	0	0
200	164148	8356	0	0
250	157474	14985	0	1753
300	129437	21972	33413	6396
350	105664	60643	107889	14400
400	6906	146972	266765	17749
450	0	305590	258482	0
500	0	441646	171738	0
550	0	521385	65991	0

1.2. Resultados potenciometría

En el análisis de los cloruros presentes en la corriente gaseosa a la salida del reactor se utilizó la técnica de potenciometría, por lo que los resultados obtenidos fueron los potenciales medidos.

➤ Catalizador de cerio

Tabla 31. Potencial medido en el análisis de los cloruros obtenidos para el catalizador de Ce.

Temperatura (°C)	Potencial (mV)
150	169.4
200	156.2
250	139.0
300	114.8
350	103.4
400	95.5
450	97.5
500	90.3
550	98.5

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

➤ Catalizador de cerio-cobalto

Tabla 32. Potencial medido en el análisis de los cloruros obtenidos para el catalizador de Ce-Co.

Temperatura (°C)	Potencial (mV)
150	148.6
200	158.5
250	161.6
300	128.8
350	110.7
400	101.4
450	97.6
500	97.4
550	98.3

➤ Catalizador de cerio con inyección de agua

Tabla 33. Potencial medido en el análisis de los cloruros obtenidos para el catalizador de Ce con agua.

Temperatura (°C)	Potencial (mV)
150	165.8
200	174.3
250	155.3
300	103.3
350	88.9
400	85.8
450	91.8
500	91.2
550	93.5

➤ Catalizador cerio-cobalto con inyección de agua

Tabla 34. Potencial medido en el análisis de los cloruros obtenidos para el catalizador de Ce-Co con agua.

Temperatura (°C)	Potencial (mV)
150	171.1
200	172.5
250	172.3
300	155.8
350	113.7
400	94.0
450	86.9
500	88.3
550	87.8

1.3. Resultados volumetría

El cloro libre residual se analizó mediante volumetría, de modo que los resultados obtenidos se corresponden con el volumen de FAS necesario para observar el viraje en la valoración de la disolución captadora.

➤ Catalizador de cerio

Tabla 35. Volumen de FAS necesario en la valoración del cloro libre residual obtenido con el catalizador de Ce.

Temperatura (°C)	Volumen FAS (mL)
150	0.200
200	0.122
250	0.220
300	0.210
350	0.376
400	5.137
450	9.229
500	8.873
550	10.154

➤ Catalizador de cerio-cobalto

Tabla 36. Volumen de FAS necesario en la valoración del cloro libre residual obtenido con el catalizador de Ce-Co.

Temperatura (°C)	Volumen FAS (mL)
150	0.000
200	0.000
250	0.000
300	0.000
350	0.000
400	1.196
450	6.128
500	9.860
550	9.361

➤ Catalizador de cerio con inyección de agua

Tabla 37. Volumen de FAS necesario en la valoración del cloro libre residual obtenido con el catalizador de Ce con agua.

Temperatura (°C)	Volumen FAS (mL)
150	0.000
200	0.085
250	0.331
300	0.248
350	0.229
400	0.956
450	0.925
500	2.925
550	2.479

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

➤ Catalizador cerio-cobalto con inyección de agua

Tabla 38. Volumen de FAS necesario en la valoración del cloro libre residual obtenido con el catalizador de Ce- Co con agua.

Temperatura (°C)	Volumen FAS (mL)
150	0.000
200	0.000
250	0.000
300	0.000
350	0.000
400	0.102
450	1.911
500	2.644
550	2.417

2. CÁLCULOS Y PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Para poder determinar la cantidad de HCl y Cl₂ presente en los productos de reacción se necesitan una serie de disoluciones para recoger y analizar la concentración de las sustancias. A continuación, se muestran los cálculos pertinentes para la correcta preparación de estas disoluciones:

2.1. Preparación de 5L de disolución 0.0125 M de NaOH

Partiendo de que:

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V = 0.0125 \cdot 5 = 0.0625 \text{ moles}$$

Conociendo la masa molecular del NaOH obtenemos los gramos necesarios:

$$n = \frac{m}{M_r} \rightarrow m = n \cdot M_r = 0.0625 \cdot 39.99 = 2.49 \text{ gr}$$

Por lo que se diluirán 2.49 gramos de NaOH en 5 litros de agua mili-Q.

2.2. Preparación de 1L de disolución de nitrato de sodio (ISA) 5M

Partiendo de que:

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V = 5 \cdot 1 = 5 \text{ moles}$$

Conociendo la masa molecular del NaNO₃ obtenemos los gramos necesarios:

$$n = \frac{m}{M_r} \rightarrow m = n \cdot M_r = 5 \cdot 89.99 = 449.95 \text{ gr}$$

Por tanto, hay que diluir 449.95 gramos de NaNO₃ en un 1 litro de agua mili-Q.

2.3. Preparación de 100 ml de disolución 0.1M de K₂Cr₂O₇

Partiendo de la ecuación:

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V = 0.1 \cdot 0.1 = 0.01 \text{ moles}$$

Conociendo la masa molecular del K₂Cr₂O₇ obtenemos los gramos necesarios:

$$n = \frac{m}{M_r} \rightarrow m = n \cdot M_r = 0.01 \cdot 249.19 = 2.49 \text{ gr}$$

Hay que diluir 2.49 gramos de dicromato potásico en 100 mL de agua.

2.4. Preparación de 1L de disolución H₃PO₄ al 10%

Como se quiere obtener 1L de disolución al 10% se necesitan 100 gramos de ácido fosfórico puro. Como se parte de una disolución del 85% en peso de H₃PO₄ para conseguir 100 gramos de ácido fosfórico puro se necesita la siguiente cantidad:

$$100 \text{ gramos}_{85\%} \rightarrow 85 \text{ gramos}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\text{Masa}_{85\%} \rightarrow 100 \text{ gramos}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\text{Masa}_{85\%} = 117.64 \text{ gramos}$$

Estudio de la actividad catalítica de diversos materiales para la eliminación de compuestos orgánicos clorados

Como se parte de una disolución, es necesario calcular el volumen de la misma que corresponde a los gramos de ácido fosfórico determinados. Para ello, se conoce la densidad de la disolución al 85% y se calcula de la siguiente manera:

$$Volumen_{85\%} = \frac{\text{Gramos}_{H_3PO_4}}{\text{Densidad}} = \frac{117.65}{1.75} = 67.22 \text{ mL}$$

Por lo tanto, hay que diluir 67.22 mL de H_3PO_4 al 85% en 1 litro de agua mili-Q.

2.5. Preparación de 1L de indicador, disolución DPD

Se miden las siguientes cantidades de reactivos y se enrasa hasta 1 litro con agua mili-Q:

- 10 gramos de DPD
- 8 mL de ácido sulfúrico al 25%
- 0.2 gramos de EDTA

2.6. Preparación de 1L de disolución tampón

Se miden las siguientes cantidades de reactivos y se enrasa hasta conseguir 1L de disolución con agua mili-Q.

- 46 gramos de fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4)
- 24 gramos de fosfato disódico (Na_2HPO_4)
- 0.8 gramos de EDTA
- 20 mg de $HgCl_2$

2.7. Preparación de 1L de disolución sulfatoferroso amoniacal (FAS)

Se miden las siguientes cantidades de reactivo y se enrasa hasta 1L con agua mili-Q.

- 1.106 gramos de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)
- 1 mL de ácido sulfúrico al 25%

3. SEGURIDAD EN LABORATORIO

En este apartado se muestra un resumen de las fichas de seguridad relativas a los reactivos utilizados en este proyecto.

Las fichas de seguridad se han obtenido de la empresa donde se compran los reactivos, la cual es Sigma-Aldrich.

- **Hidróxido sódico (NaOH)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H290: Puede ser corrosivo para los metales.

H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

Declaraciones de prudencia:

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P310: Llamar inmediatamente a un centro de información toxicológica o a un médico.

- **Ácido fosfórico (H₃PO₄)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H290: Puede ser corrosivo para los metales.

H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

Declaraciones de prudencia

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P310: Llamar inmediatamente a un centro de información toxicológica o a un médico.

- **Nitrato de sodio (NaNO_3)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H272: Puede agravar un incendio; comburente.

H319: Provoca irritación ocular grave.

Declaraciones de prudencia

P220: Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

- **Dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H272: Puede agravar un incendio; comburente.

H301: Tóxico en caso de ingestión.

H312: Nocivo en contacto con la piel.

H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel.

H330: Mortal en caso de inhalación.

H334: Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación.

H340: Puede provocar defectos genéticos.

H350: Puede provocar cáncer.

H360FD: Puede perjudicar a la fertilidad. Puede dañar el feto.

H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaraciones de prudencia

P201: Pedir instrucciones especiales antes de uso.

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P301+P330+P331+P310: En caso de ingestión: Enjuagarse la boca. No provocar el vómito. Llamar inmediatamente a un centro de toxicología/médico.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P308+P313: En caso de exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.

- **Difenildiamina (DPD)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H302+H312+H332: Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación.

H315: Provoca irritación cutánea.

H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel.

H319: Provoca irritación ocular grave.

H335: Puede irritar las vías respiratorias.

Declaraciones de prudencia

P261: Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/ la niebla/los vapores/el aerosol.

P301+P312+P330: En caso de ingestión: Llamar a un centro de información toxicológica o a un médico si se encuentra mal. Enjuagarse la boca.

P302+P352+P312: En caso de contacto con la piel: Lavar con abundante agua. Llamar a un centro de toxicología o a un médico si la persona se encuentra mal.

P304+P340+P312: En caso de inhalación: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Llamar a un centro de toxicología o a un médico si la persona se encuentra mal.

P333+P313: En caso de irritación o erupción cutánea: Consultar a un médico.

P337+P313: Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.

- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H290: Puede ser corrosivo para los metales.

H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

Declaraciones de prudencia

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P310: Llamar inmediatamente a un centro de toxicología/médico.

- **EDTA**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H319: Provoca irritación ocular grave.

Declaraciones de prudencia

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

- **Dicloruro de mercurio (HgCl₂)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H300: Mortal en caso de ingestión.

H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

H341: Se sospecha que provoca defectos genéticos.

H361f: Se sospecha que perjudica a la fertilidad.

H372: Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.

H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaraciones de prudencia

P260: No respirar el polvo/el humo/el gas/ la niebla/los vapores/el aerosol.

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P301+P330+P331+P310: En caso de ingestión: Enjuagarse la boca. No provocar el vómito. Llamar inmediatamente a un centro de toxicología/médico.

P303+P361+P353: En caso de contacto con la piel (o el pelo): Quitar inmediatamente todas las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua/ ducharse.

P304+P340+P310: En caso de inhalación: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Llamar inmediatamente a un centro de toxicología/médico.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

- **Nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H272: Puede agravar un incendio; comburente.

H318: Provoca lesiones oculares graves.

H410: Muy tóxicos para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaraciones de prudencia

P210: Mantener alejado de calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.

P273: Evitar su liberación al medio ambiente.

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338+P310: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. Llamar inmediatamente a un centro de toxicología/médico.

P370+P378: En caso de incendio: Utilizar arena seca, producto químico seco o espuma resistente al alcohol para la extinción.

P501: Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.

- **Nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H272: Puede agravar un incendio; comburente.

H302+H332: Nocivo en caso de ingestión o inhalación.

H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel.

H318: Provoca lesiones oculares graves.

H334: Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación.

H341: Se sospecha que provoca defectos genéticos.

H350i: Puede provocar cáncer por inhalación.

H360F: Puede perjudicar a la fertilidad.

H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaraciones de prudencia

P201: Pedir instrucciones especiales antes del uso.

P210: Mantener alejado de calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.

P220: Mantener o almacenar alejado de la ropa/ materiales combustibles.

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338+P310: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. Llamar inmediatamente a un centro de toxicología/médico.

P308+P313: En caso de exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.

- **Tricloroetileno**

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

H315: Provoca irritación cutánea.

H319: Provoca irritación ocular grave.

H336: Puede provocar somnolencia o vértigo.

H341: Se sospecha que provoca defectos genéticos.

H350: Puede provocar cáncer.

H412: Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaraciones de prudencia

P201: Pedir instrucciones especiales antes del uso.

P261: Evitar respirar los vapores.

P273: Evitar su liberación al medio ambiente.

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P308+P313: En caso de exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.