



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Estudio de catalizadores de Mn en la descomposición de ozono e implementación de un sistema de humidificación para el estudio futuro de la descomposición catalítica del ozono en presencia de vapor de agua

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Simbaña Alvaro, Grace Marianela

Tutor/a: Iborra Chornet, Sara

Cotutor/a: Navarro Laboulais, Javier José

Cotutor/a externo: CHICA LARA, ANTONIO

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**

**TRABAJO FINAL DE MÁSTER**

**Estudio de catalizadores de Mn en la descomposición de ozono e implementación de un sistema de humidificación para el estudio futuro de la descomposición catalítica del ozono en presencia de vapor de agua**

<b>Presentado por:</b>	Grace Marianela Simbaña Alvaro
<b>Dirigido por:</b>	Dr. Javier Navarro Laboulais Dr. Antonio Chica Lara
<b>ERT:</b>	Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC
<b>Titulación:</b>	Máster en Química Sostenible
<b>Curso académico:</b>	2022-2023

**Valencia, septiembre de 2023**



## Abreviaturas

<b>CFCs</b>	Clorofluorocarbonos
<b>COVs</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>DTA</b>	Análisis Térmico Diferencial
<b>EDX</b>	Espectroscopía de dispersión de rayos X
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental
<b>HDL's</b>	Hidróxidos dobles laminares
<b>HR</b>	Humedad relativa
<b>ICP-AES</b>	Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción
<b>MOFs</b>	Estructuras metal-orgánicas
<b>NAAQS</b>	Norma Nacional de Calidad del Aire Ambiental
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrógeno
<b>P.A.N</b>	nitratos de peroxiacilo
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial específica BET (Brunauer-Emmett-Teller)
<b>TEM</b>	Microscopia de transmisión electrónica
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X



## Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>13</b>
1.1. Ozono .....	13
1.1.1. Propiedades físico-químicas del ozono .....	13
1.1.2. Problemática medioambiental y efectos .....	14
1.1.3. Usos y fuentes de emisión.....	17
1.1.4. Descomposición catalítica del ozono .....	19
1.2. Hidróxidos dobles laminares (HDL's).....	21
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
3.1. Reactivos utilizados.....	27
3.1.1. Sólidos .....	27
3.1.2. Líquidos .....	27
3.2. Síntesis de catalizadores .....	27
3.2.1. Síntesis del catalizador 10 % w MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C .....	28
3.2.2. Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL's).....	29
3.2.3. Síntesis por mezcla física de Mg-HDL y MnO <sub>2</sub> .....	30
3.3. Técnicas de Caracterización .....	31
3.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	31
3.3.2. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-AES).....	32
3.3.3. Isotermas de Adsorción y Desorción de N <sub>2</sub> .....	33
3.3.4. Difracción de Rayos X en polvo (DRX) .....	34
3.3.5. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM) .....	35
3.4. Ensayos Catalíticos.....	36
3.4.1. Sistema de reacción en los ensayos de activación catalítica de ozono .....	36
3.4.2. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos .....	38
3.4.3. Análisis de los resultados de reacción: Actividad catalítica.....	40
3.4.4. Estudio para el diseño e implementación de un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono .....	41
<b>4. RESULTADOS y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
4.1. Óxido de manganeso (IV) soportado sobre alúmina .....	46
4.1.1. Caracterización .....	46
4.1.1.1 Análisis Termogravimétrico .....	46
4.1.1.2 Fases cristalinas y morfología.....	47
4.1.1.3 Propiedades texturales.....	48
4.2. Óxidos mixtos de Al, Mn y Mg a partir de hidróxidos dobles laminares .....	49
4.2.1. Caracterización.....	50
4.2.1.1 Análisis Termogravimétrico .....	50
4.2.1.2 Fases cristalinas y morfología.....	52
4.2.1.3 Propiedades texturales.....	56
4.2.2. Ensayo catalítico en descomposición de ozono .....	56
4.3. Catalizadores elaborados por mezcla física de Mg-HDL y MnO <sub>2</sub> .....	57
4.3.1. Caracterización.....	58
4.3.1.1 Fases cristalinas y morfología.....	58
4.3.1.2 Propiedades texturales.....	59
4.3.2. Ensayos catalíticos en descomposición de ozono tras optimización .....	60

<i>4.4. Resultados teóricos obtenidos para implementar el dispositivo experimental que modifica la humedad relativa al sistema.....</i>	<i>62</i>
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>63</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>67</b>

## Índice de figuras

FIGURA 1. ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE OZONO.....	13
FIGURA 2. CICLO DE FORMACIÓN Y DESTRUCCIÓN DEL OZONO ESTRATOSFÉRICO [3].....	14
FIGURA 3. DESTRUCCIÓN DE LA CAPA DE OZONO POR NO <sub>x</sub> Y CFCs [3].....	15
FIGURA 4. PRINCIPALES REACCIONES DE FORMACIÓN DEL SMOG FOTOQUÍMICO [5].....	16
FIGURA 5. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS ÓXIDOS TIPO P Y N EN DESCOMPOSICIÓN DE OZONO. ....	21
FIGURA 6. ESTRUCTURA DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES [13].....	22
FIGURA 7. RAMPA DE CALCINACIÓN DE UN HDL. ....	24
FIGURA 8. RAMPA DE CALCINACIÓN IMPLEMENTADA EN LA MUFLA. ....	28
FIGURA 9. DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE OZONO. ....	36
FIGURA 10: EQUIPO EXPERIMENTAL. ....	38
FIGURA 11. ESQUEMA DEL SISTEMA DE HUMIDIFICACIÓN. ....	41
FIGURA 12. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE 10 W% MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C.....	47
FIGURA 13. DRX DEL CATALIZADOR 10 W% MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C CALCINADO. ....	48
FIGURA 14. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS DERIVADOS DE HDL BASADOS EN MN, MG Y AL: A) MnAL-HDL, B) MgAL-HDL, c) MgMnAL-HDL-1 Y d) MgMnAL-HDL-2.....	52
FIGURA 15. DRX DE LOS HDL'S SIN CALCINAR. ....	53
FIGURA 16. CARACTERIZACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES CALCINADOS A 450 °C MEDIANTE: 1) DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y 2) TEM Y STEM: A) MnAL-HDL-C-450 °C, B) MgAL-HDL-C-450 °C, c) MgMnAL-HDL-1-C-450 °C Y d) MgMnAL-HDL-2-450 °C.....	55
FIGURA 17. DRX DE LOS CATALIZADORES ELABORADOS POR MEZCLA FÍSICA. ....	59

## Índice de tablas

TABLA 1. HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES BASADOS EN MN.....	30
TABLA 2: CATALIZADORES OBTENIDOS POR MEZCLA FÍSICA. ....	31
TABLA 3: CONDICIONES DE REFERENCIA. ....	39
TABLA 4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR DERIVADO DE MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DETERMINADA POR ICP.....	46
TABLA 5. PROPIEDADES TEXTURALES DEL 10 W% MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C.....	49
TABLA 6. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES DERIVADOS DE HDL BASADOS EN.....	49
TABLA 7. PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES DERIVADOS DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES.....	56
TABLA 8: CONVERSIÓN DE OZONO FRENTE A LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DEL CATALIZADOR DE REFERENCIA Y LOS DERIVADOS DE HDL'S DE AL, MN Y MG.....	57
TABLA 9. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES OBTENIDOS POR MEZCLA FÍSICA DETERMINADA POR ICP.....	58
TABLA 10. PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MEZCLAS FÍSICAS.....	60
TABLA 11. CONVERSIÓN DE OZONO FRENTE A LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE LOS CATALIZADORES POR FAMILIAS.....	61
TABLA 12. DATOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	62



## RESUMEN

El uso del ozono a nivel industrial ha incrementado significativamente a medida que se han optimizado energéticamente los sistemas para producirlo. Gracias a su alto poder oxidante, el ozono es empleado en diversas plantas industriales para la eliminación de sustancias orgánicas. Su fácil implementación en los procesos, excelentes propiedades fisicoquímicas y la ausencia de residuos detectables tras su uso, han hecho de la ozonización un proceso eficaz y alternativo al uso de otros reactivos químicos para el tratamiento de aguas.

El ozono residual tras los procesos de tratamiento, al ser un gas oxidante y potencialmente formador de peróxidos orgánicos, debe ser eliminado previamente a su emisión a la atmósfera. En los sistemas de ozonización de aguas, potables o residuales, el ozono residual a eliminar está saturado en vapor de agua por lo que la efectividad de los catalizadores comerciales basados en óxidos de Mn (IV) disminuye considerablemente.

El presente proyecto está orientado a la búsqueda de estrategias de síntesis de materiales catalíticos basados en Mn (IV), tanto comerciales como estructurados, con objeto de aplicarlos en la descomposición catalítica de ozono y evaluar su eficiencia en un rango de temperaturas de 10–30°C. Se caracterizarán los materiales utilizando técnicas como ICP, DRX, TG, área BET y TEM.

Además, como objetivo último se pretende hacer un estudio de un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono y estudiar su efecto en la descomposición de este. Posteriormente, para ensayos futuros se pretende poner a punto este dispositivo modificando el reactor actual, y probar los diferentes materiales catalíticos sintetizados.

### **Palabras clave:**

Depuración de gases, depuración de aguas, eliminación de contaminantes, materiales catalíticos, procesos avanzados de oxidación, ozono.

## ABSTRACT

The use of ozone at an industrial level has increased significantly as the systems to produce it have been energy optimized. Thanks to its high oxidizing power, ozone is used in various industrial plants for the elimination of organic substances. Its easy implementation in processes, excellent physicochemical properties and the absence of detectable residues after use, have made ozonation an effective and alternative process to the use of other chemical reagents for water treatment.

The residual ozone after the treatment processes, being an oxidizing gas and potentially forming organic peroxides, must be eliminated prior to its emission into the atmosphere. In drinking or wastewater ozonation systems, the residual ozone to be eliminated is saturated in water vapor, so the effectiveness of commercial catalysts based on Mn (IV) oxides decreases considerably.

This project is aimed at the search for synthesis strategies for catalytic materials based on Mn (IV), both commercial and structured, in order to apply them in the catalytic decomposition of ozone and evaluate their efficiency in a temperature range of 10–30°C. The materials will be characterized using techniques such as ICP, XRD, TG, BET area and TEM.

Furthermore, as a final objective, it is intended to carry out a study of an experimental device that allows modifying the relative humidity of the ozone current and studying its effect on its decomposition. Subsequently, for future tests it is intended to fine-tune this device by modifying the current reactor and test the different synthesized catalytic materials.

### **Keywords:**

Gas purification, water purification, elimination of contaminants, catalytic materials, advanced oxidation processes, ozone.

## RESUM

L'ús de l'ozó a nivell industrial ha incrementat significativament a mesura que s'han optimitzat energèticament els sistemes per a produir-ho. Gràcies al seu alt poder oxidant, l'ozó és emprat en diverses plantes industrials per a l'eliminació de substàncies orgàniques. La seua fàcil implementació en els processos, excel·lents propietats fisicoquímiques i l'absència de residus detectables després del seu ús, han fet de l'ozonització un procés eficaç i alternatiu a l'ús d'altres reactius químics per al tractament d'aigües.

L'ozó residual després dels processos de tractament, a l'ésser un gas oxidant i potencialment formador de peròxids orgànics, ha de ser eliminat prèviament a la seua emissió a l'atmosfera. En els sistemes d'ozonització d'aigües potables o residuals, l'ozó residual a eliminar està saturat en vapor d'aigua pel que l'efectivitat dels catalitzadors comercials basats en òxids de Mn (IV) disminueix considerablement.

El present projecte està orientat a la cerca d'estratègies de síntesis de materials catalítics basats en Mn (IV), tant comercials com estructurats, a fi d'aplicar-los en la descomposició catalítica d'ozó i avaluar la seua eficiència en un rang de temperatures de 10 – 30 °C. Es caracteritzaran els materials utilitzant tècniques com ICP, DRX, TG, àrea BET i TEM.

A més, com a objectiu últim es pretén fer un estudi d'un dispositiu experimental que permeta modificar la humitat relativa del corrent d'ozó i estudiar el seu efecte en la descomposició d'aquest. Posteriorment, per a assajos futurs es pretén posar a punt aquest dispositiu modificant el reactor actual, i provar els diferents materials catalítics sintetitzats.

### **Paraules clau:**

Depuració de gasos, depuració d'aigües, eliminació de contaminants, materials catalítics, processos avançats d'oxidació, ozó.



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Ozono

#### 1.1.1. Propiedades físico-químicas del ozono

El ozono, gas inorgánico de coloración azulada ( $[O_3] > 5 - 10 \%$ ) y termodinámica inestable, es una molécula polar formada por tres átomos de oxígeno ubicados en los vértices de un triángulo obtuso de ángulo central de  $116^\circ 8'$  y una longitud de enlace O-O de  $0,1278 \text{ nm}$  [1], tal como se muestra en la Figura 1.

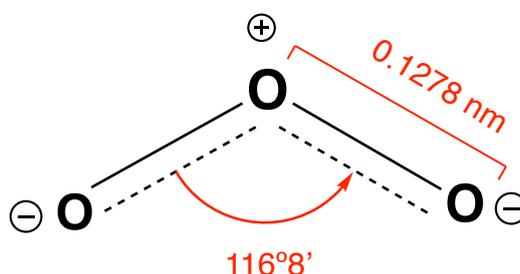


Figura 1. Estructura de la molécula de ozono.

Su descubrimiento se le atribuye a Christian Friedrich Schönbein, en el año 1839, al ser capaz de aislar ese compuesto gaseoso de olor ocre (del griego “ozein”, que significa «tener olor»). Aunque no fue hasta el 1867 cuando se consiguió esclarecer la fórmula molecular del ozono,  $O_3$ , tal como lo había determinado Jacques-Louis Soret tres años antes [2].

En condiciones normales, ese color y olor característicos permiten su detección a concentraciones de hasta  $0,1 \text{ ppm}$ , que ligado la alta toxicidad a valores superiores al límite ( $>0,1 \text{ mg/m}^3$ ), restringe las condiciones de trabajo al  $10 - 15 \%$   $[O_3]$  [1].

El ozono es, además, una especie altamente reactiva capaz de reaccionar con la mayoría de las sustancias, exceptuando los metales nobles, el flúor y los gases inertes. Todo esto unido a su elevado poder oxidante y solubilidad en agua (en ambos casos superiores a su alótropo, el oxígeno), han hecho posible el renovado interés industrial por incluirlo en procesos de neutralización de contaminantes orgánicos difícilmente degradables o tratamiento de aguas, debido a sus propiedades antibacterianas y antivirales.

Se entiende, por tanto, el gran esfuerzo que se ha llevado a cabo en las últimas décadas por estudiar las reacciones homogéneas y heterogéneas de descomposición de ozono, así como su participación en múltiples procesos de oxidación.

### 1.1.2. Problemática medioambiental y efectos

El ozono se encuentra de manera natural en la atmósfera, entre los 15 y 50 km de altitud. Constituyendo la denominada capa de ozono, actúa como filtro de radiación UV, impidiendo su llegada a la superficie de la Tierra y los daños severos que puede ocasionar sobre el material genético de las células animales o variaciones en la biología de ecosistemas acuáticos y vegetación terrestre.

Se produce de manera natural como subproducto en el proceso de fotodisociación de oxígeno o Ciclo de Chapman (Figura 2), donde la cantidad de ozono generada y destruida se encuentran en equilibrio.

Formación de ozono estratosférico



Destrucción de ozono estratosférico

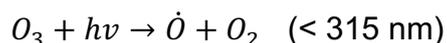


Figura 2. Ciclo de formación y destrucción del ozono estratosférico [3].

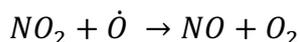
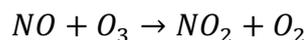
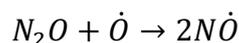
Sin embargo, en las últimas décadas se ha visto favorecida la destrucción de  $O_3$  frente a su formación, dándose a conocer como agujero de la capa de ozono.

Y no sólo ha desencadenado la preocupación mundial generalizada, justamente por los efectos nocivos que produce sobre la salud humana (cánceres de piel, enfermedades oculares), sino que ha incentivado la búsqueda del origen de su deterioro.

Se descubrió que era consecuencia de algunas sustancias químicas de origen antropogénico producidas por las emisiones de compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) y óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ). Estos compuestos,

de inercia química, alta volatilidad y gran permanencia en la atmósfera (entre 50 y 100 años), eran capaces de llegar a la estratosfera y reaccionar con el ozono, destruyéndolo, tal como muestra en las reacciones de la Figura 3.

### Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)



### CFCs

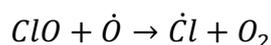
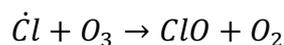
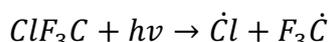


Figura 3. Destrucción de la capa de ozono por NO<sub>x</sub> y CFCs [3].

Dado el alcance del problema, se firmó el Protocolo de Montreal (1987), en el que restringía el uso de las sustancias responsables, de manera que actualmente tanto la fabricación como empleo de CFCs está prohibida en la Unión Europea.

### Efectos

El riesgo de la salud respiratoria e integridad de la vegetación y ecosistemas marinos, sin embargo, aumenta a medida que el ozono se va acercando a la Tierra.

El ozono troposférico es considerado un gas de efecto invernadero por contribuir, junto a otros gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>), en el aumento de la temperatura del planeta mediante la retención de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre.

Además, puede producir efectos negativos sobre los ecosistemas, deteriorando las hojas de los árboles y plantas, perjudicando la reproducción y el crecimiento de las plantas, lo que lleva a la reducción de la biodiversidad, la disminución del crecimiento de los bosques, y la reducción del rendimiento y calidad de los cultivos agrícolas. En el caso de la salud humana, el ozono troposférico puede

provocar irritación ocular y efectos adversos en la función respiratoria, causando inflamación pulmonar, insuficiencia respiratoria, asma, y otras enfermedades broncopulmonares. Los efectos en la salud dependerán en gran medida de la concentración de ozono en el aire respirado y del tiempo de exposición al mismo. En 2020, la EPA estadounidense mantuvo la Norma Nacional de Calidad del Aire Ambiental (NAAQS) de 2015 para el ozono en una concentración de 0,070 ppm (8h) [4].

Pero la verdadera problemática viene de la mano del smog fotoquímico (del inglés smoke + fog: niebla de humo), fenómeno que resulta de la sucesión de reacciones fotoquímicas que involucran a los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), y en el que se genera aldehídos, cetonas, ácidos, compuestos peroxo- y en mayor proporción ozono troposférico y nitratos de peroxiacilo (P.A.N) (de ahí su denominación de contaminantes secundarios) que son compuestos altamente oxidantes (Figura 4).

Bastante común en áreas urbanas muy industrializadas con tendencia a sufrir inversión térmica, sin precipitaciones ni vientos que ayuden a dispersar los contaminantes.

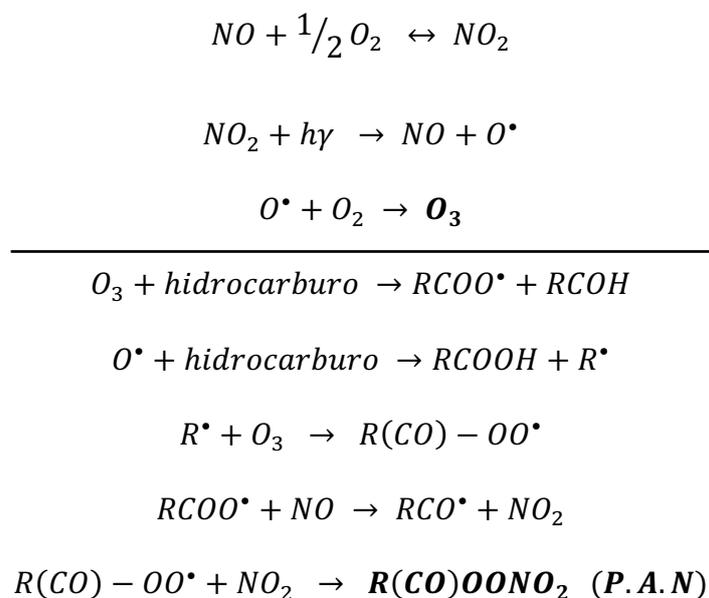


Figura 4. Principales reacciones de formación del smog fotoquímico [5]

### 1.1.3. Usos y fuentes de emisión

El ozono como contaminante en la troposfera puede producir efectos perjudiciales en el hombre y en el medio ambiente, sin embargo, el ozono formado de manera natural en la atmósfera es una molécula útil, ya que tiene un elevado poder oxidante, que permite oxidar rápidamente estructuras orgánicas presentes en la capa de ozono.

Por tal motivo, el ozono es cada vez más empleado en aplicaciones industriales, siendo necesario usar tecnologías y métodos para su generación, como la luz UV o el efecto corona. Siendo este último, el método más utilizado y el que más ventajas presenta, ya que se produce a partir de oxígeno atmosférico y permite una mayor producción de ozono a un bajo coste.

Las aplicaciones industriales del ozono se remontan al procesado y conservación de alimentos, acuicultura y piscicultura, tratamiento de superficies, depuración de aire, aunque su principal aplicación es en el tratamiento de aguas, tanto para potabilización como para depuración.

Considerado uno de los agentes microbicidas más rápido y eficaz que se conoce, es capaz de actuar activamente sin dejar ningún tipo de residuo, sabor u olor bajo condiciones de temperatura ambiente, por ello es tan ampliamente utilizado en desinfección de aguas. Sin embargo, su tiempo de vida corto hace necesaria, a día de hoy, la aplicación de otros compuestos clorados.

En el tratamiento de aguas residuales, el ozono es usado como tratamiento terciario, ya que permite eliminar algunas sustancias inorgánicas del agua potable como Fe y Mn; trihalometanos; fenoles y diversos compuestos orgánicos no biodegradables (herbicidas, insecticidas, detergentes, compuestos de cianuro) que perturban el correcto uso del agua o son nocivos para la salud [6]. Esta técnica se incluye dentro de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), cuya principal ventaja es su elevada eficiencia energética en la generación de radicales hidroxilo frente a otras tecnologías como la de UV/H<sub>2</sub>O.

Otro de los usos del ozono es en la industria papelera y textil, en el tratamiento de efluentes para eliminar materia orgánica y contaminantes inorgánicos (principalmente los compuestos clorados como el hipoclorito), usados en el blanqueo de la pulpa de papel o tejidos. Dado que el uso de compuestos clorados en estas industrias es elevado y genera problemas medioambientales, que el empleo de ozono permita llevar a cabo desde el blanqueo de la pulpa o tejidos hasta el tratamiento de las aguas residuales y la eliminación de olores emanados durante el proceso, lo convierte en la opción más atractiva e interesante.

Cabe destacar el papel del ozono en síntesis orgánica, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial, debido a su gran poder oxidante (2,07 eV respecto al oxígeno molecular y el peróxido de hidrogeno (0,68 y 1,78 eV respectivamente [4]). Ejemplos de ello sería la síntesis de sabores, fragancias y perfumes, de iniciadores de polimerización y de algunos fármacos.

Pero a pesar de ser una excelente opción por las ventajas que supone su uso, como por ejemplo en la síntesis orgánica con ozono, su uso tiene el inconveniente que emite a la atmosfera ozono residual que no ha reaccionado durante los procesos o no ha llegado a autodescomponerse por completo junto con el resto de las sustancias que pueden ser arrastradas por la corriente gaseosa. Si además en la corriente gaseosa hay ozono residual saturado de humedad surge un problema añadido, y es el envenenamiento de los catalizadores comúnmente empleados por adsorción de las moléculas de agua en los centros activos, cuyo caso se estudia en este trabajo.

Determinados equipos también pueden generar ozono durante su funcionamiento habitual en ambientes cerrados. Este es el caso de las fotocopiadoras, impresoras láser, máquinas de fax, motores eléctricos, lámparas UV, entre otros .

En definitiva, el ozono residual está presente en cada vez más procesos industriales y en el entorno humano circundante, y su liberación a la atmosfera es peligrosa y contamina el aire. Por tanto, se plantea la necesidad de adoptar



medidas orientadas hacia su descomposición, de manera que se pueda verter a la atmósfera un aire limpio y libre de peligros.

#### 1.1.4. Descomposición catalítica del ozono

Después de analizar los peligros potenciales y lo perjudicial que puede llegar a ser para el medioambiente, resulta imprescindible adoptar medidas que garanticen la descomposición completa de ozono residual que haya podido ser emitido en los procesos anteriormente mencionados.

Las técnicas utilizadas a día de hoy en su eliminación efectiva varían en función de las condiciones de trabajo, ya sea fase gas o líquida. En el caso del ozono residual en agua, este se elimina fácilmente debido a la propia autodescomposición, que se ve rápidamente favorecida a pH elevados. También se han utilizado técnicas como la desorción de ozono en aire y la descomposición catalítica con carbón activo u otros sólidos.

En caso de trabajar en fase gas, el  $O_3$  podría llegar a descomponerse por sí sólo bajo condiciones ambiente, pero tras un tiempo muy elevado. Ejemplo de ello podría ser el tiempo de vida media que tarda en descomponerse una dilución al 1% molar de  $O_3$  gas en  $O_2$  a  $25^\circ C$  y presión atmosférica, aproximadamente 19,3 años [4]. Por tanto, para acelerar la descomposición de ozono en fase gas, se usa tres métodos comúnmente utilizados:

- Descomposición térmica
- Descomposición fotoquímica
- Descomposición catalítica

La descomposición térmica se lleva a cabo únicamente mediante calor a temperaturas superiores a los  $400^\circ C$ . Si bien este método permitiría acelerar el proceso de forma sencilla, garantizar las velocidades óptimas de descomposición conlleva costes energéticos elevados, limitándolo al tratamiento de gases de escape industriales con un alto nivel de ozono residual.

La descomposición fotoquímica consiste en llevar a cabo la reacción mostrada en la Figura 2, irradiando a las moléculas de ozono con radiación UV o infrarroja para que se exciten y se acelere su descomposición formando oxígeno. Este método tiene un coste bajo, pero también su eficiencia, de modo que no se usa en industrias con requisitos de emisión.

La vía catalítica es la más utilizada, especialmente con catalizadores sólidos, y presenta las ventajas generales e inherentes a la catálisis heterogénea:

- La reacción es más rápida
- Se pueden obtener conversiones elevadas a temperaturas muy inferiores a las necesarias sin catalizador
- La separación del catalizador y los productos es instantánea
- El catalizador se puede recuperar de forma sencilla, sin necesidad de realizar ninguna operación de separación.

Además, este método tiene un coste relativamente bajo y una alta eficiencia de descomposición, y por ello es el más utilizado en la industria.

Durante años, se ha empleado para la descomposición catalítica de ozono, carbón activo, arena natural y de hierro, gel de sílice, alúmina, cloruro de sodio, calcita, arena sahariana y ceniza de madera,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y  $CuO$ .

En la actualidad, los materiales más utilizados en la descomposición de ozono gaseoso tienen como fase activa metales nobles como Pt, Rh o Pd, u óxidos de metales de transición, como Mn, Co, Cu, Fe, Ni o Ag. Estos componentes suelen estar soportados sobre  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , zeolitas, carbón activo o combinaciones de estos. En general, se ha visto que los óxidos de los metales son más activos que los metales correspondientes, por ejemplo, el Cu presenta menor actividad que el  $Cu_2O$  y a su vez este tiene menor actividad que el  $CuO$  [7], [8].

Dentro de los óxidos de metales de transición, en la bibliografía se ha encontrado que los más activos son los óxidos de los metales de tipo p [8]. Esto se explica teniendo en cuenta que el mecanismo de reacción transcurre por la formación de la especie  $O_2^-$  y un óxido de tipo p tiende a estabilizar la especies aniónicas.

En la Figura 4 [8], se muestra la actividad catalítica de distintos óxidos metálicos distinguiendo si son de tipo n o p.

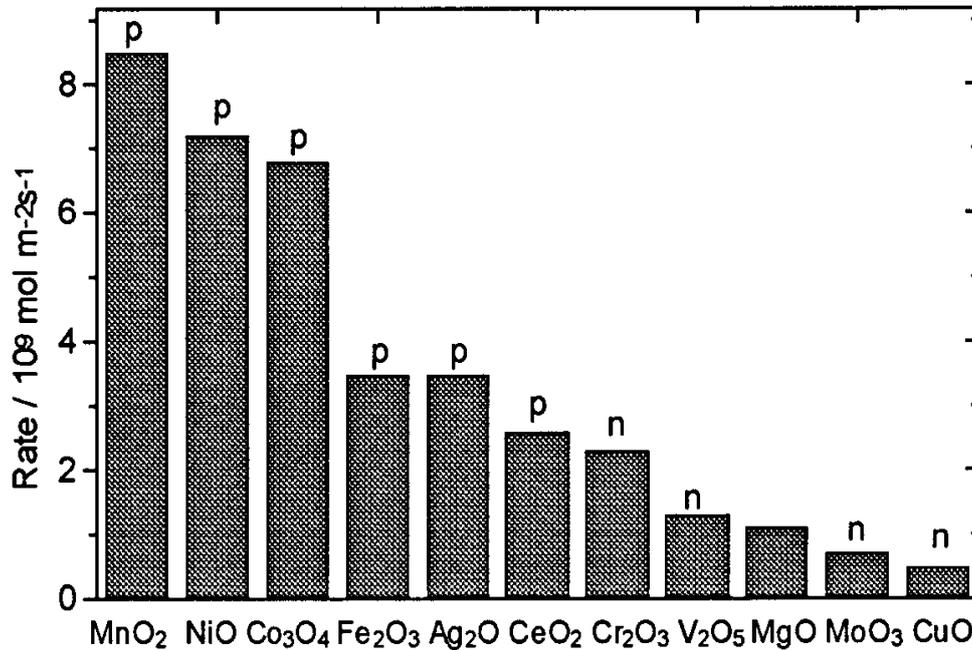


Figura 5. Actividad catalítica de los óxidos tipo p y n en descomposición de ozono.

De la Figura 4 se concluye que los óxidos más activos son del tipo p, destacándose el MnO<sub>2</sub>, como el más activo de todos, esto se debe a la alta actividad del MnO<sub>2</sub> y su coste relativamente bajo, razones por las cuales hacen que sea uno de los catalizadores más citados en la literatura de patentes y más estudiado en la bibliografía [7].

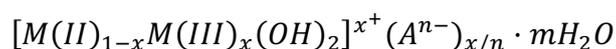
Actualmente la investigación es muy activa y se está estudiando nuevos materiales, tales como MOFs con nanoestructuras de MnO<sub>2</sub> tipo birnesita [9], materiales mesoporosos [10], óxidos de manganeso con estructura cristalina diferente ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>) [11], además de nanotubos de carbono [12].

## 1.2. Hidróxidos dobles laminares (HDL's)

Dada la excelente actividad que presentan los óxidos de manganeso (IV) en la descomposición catalítica de ozono en fase gas, según los avances bibliográficos más recientes, este trabajo se va a centrar en el uso de

catalizadores tipo hidróxidos dobles laminares (HDL's) basados en este óxido como fase activa.

Son materiales iónicos estratificados donde las capas u hojas apiladas de tipo brucita ( $Mg(OH)_2$ ), formadas por cationes di- y trivalentes ocupando posiciones equivalentes, se encuentran separadas por aniones y moléculas de agua (Figura 6). Con fórmula molecular general:



M(II) son cationes divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn$ , ...), M(III) son cationes trivalentes ( $Mn^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...),  $A^{n-}$  representa a los aniones compensadores de carga ( $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ), m el número de moléculas de agua y x la relación molar de M(II)/(M(II)+M(III)) y generalmente está en el rango de 0,2 a 0,33.

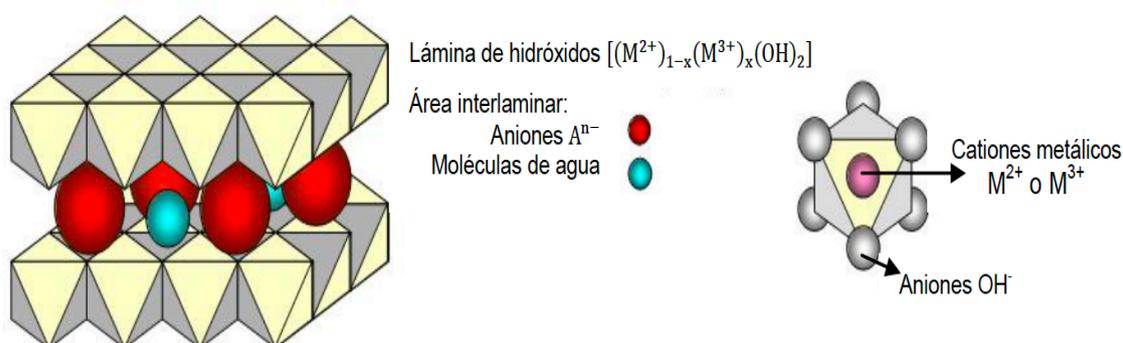


Figura 6. Estructura de los hidróxidos dobles laminares [13].

Cuando los cationes divalentes son parcialmente sustituidos por cationes trivalentes, se forman láminas cargadas positivamente, y para restaurar la electroneutralidad son obligatorias las especies aniónicas entre las capas. En estos casos, junto con los enlaces de hidrógeno, también tienen lugar interacciones electrostáticas, que regulan la disposición resultante de las capas. En el espacio libre entre capas también se localiza el agua de cristalización.

Los compuestos tipo hidrotalcita presentan características como la capacidad para el intercambio iónico, así como propiedades adsorbentes y catalíticas, lo que ha despertado el interés por este tipo de productos como precursores de

catalizadores. En este tipo de materiales, los cationes están muy próximos entre ellos, por lo que generalmente el proceso de calcinación permite obtener mezclas homogéneas de óxidos dispersos con elevada superficie específica.

Existen diferentes métodos de síntesis de HDL's, entre ellos se pueden destacar la coprecipitación, dispersión de óxidos, método de la urea, reconstrucción (efecto memoria) y la técnica sol-gel entre otros. El más empleado es la coprecipitación o precipitación a pH constante.

Los parámetros importantes a tener cuenta en la preparación de HDL's por este método son: la temperatura, pH, concentración de las sales metálicas en la solución, solubilidad, velocidad de flujo de reactantes, lavado, secado y envejecimiento del precipitado. Se ha descubierto que los materiales preparados por coprecipitación muestran un alto grado de cristalinidad, bajo tamaño de partícula, área superficial específica elevada y un promedio elevado en diámetro de poro [14], lo que se traduce en mayor actividad catalítica y posible descomposición efectiva del ozono.

A su vez, la calcinación también juega un papel importante en los HDL's, ya que provoca ciertos cambios en la estructura de la hidrotalcita, dando lugar a una mezcla de los llamados óxidos mixtos. Para el caso de una hidrotalcita de MgAl sometida a calcinación se puede observar una rampa de calcinación similar a la Figura 7, en la que: (1) a temperaturas menores de 423 K ( $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se expulsan las moléculas de agua interlaminares sin alterar la estructura laminar, (2) entre 573 y 773 K (300-500  $^{\circ}\text{C}$ ) tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y la descomposición del anión interlaminar empleado en cada caso, que trae consigo el colapso de la estructura laminar, (3) entre 773 y 873 K (500-600 $^{\circ}\text{C}$ ) se forma una disolución sólida de Mg(Al)O y (4) a temperaturas superiores a 873 K ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) se produce MgO libre y la espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [15].

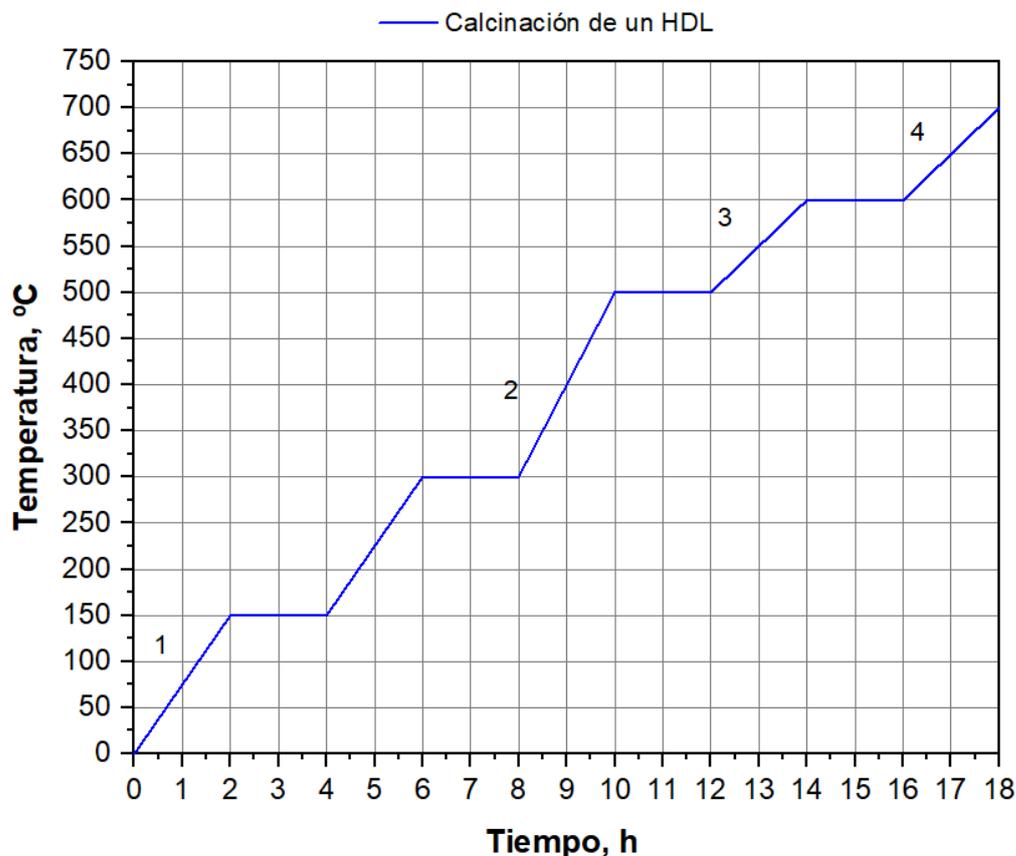


Figura 7. Rampa de calcinación de un HDL.

Los óxidos mixtos resultantes de la calcinación presentan propiedades interesantes tales como: área superficial elevada, propiedades básicas, formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaños de cristal muy pequeño y estables a tratamientos térmicos, y el “efecto memoria”. Estas propiedades resultan de gran interés para aplicaciones en el ámbito de la catálisis.

Los HDL’s representan uno de los materiales más prometedores debido a sus excelentes propiedades texturales y químicas, además de su bajo coste, su forma relativamente fácil de preparar y su flexibilidad composicional. En el caso de los óxidos mixtos generados durante la calcinación, en la actualidad son usados como precursores y soportes catalíticos, por ejemplo, en petroquímica, para la hidrodesulfuración de la gasolina o en la captura de contaminantes tales como CO<sub>2</sub> o COVs.

En vista de las propiedades interesantes de los materiales tipo hidrotalcita, en especial la de los óxidos mixtos, este trabajo se va a centrar en estudiar el comportamiento catalítico de estos óxidos en la descomposición de ozono, siendo de especial interés los óxidos de manganeso (IV), ya que según la bibliografía reportan excelente actividad catalítica en la descomposición de ozono en fase gas, debido a su elevada área específica y abundantes vacantes de oxígeno en la superficie. Además, son candidatos prometedores para trabajar en sistemas con cierto grado de humedad relativa, que es el objetivo a futuro de este TFM [16].

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster se centra en el estudio de materiales catalíticos basados en Mn (IV), tanto comerciales como de síntesis propia, en la descomposición catalítica de ozono para, por un lado, generar radicales que puedan ser utilizarlos en el tratamiento de contaminantes presentes en aguas y aire y, por otro, utilizarlos como tecnología de descomposición del ozono residual post-tratamiento, en caso de ser necesario. A su vez, también se establece como objetivo de interés el diseño de un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono para su implementación en el reactor donde se realizan los estudios de descomposición catalítica de ozono, para ensayos futuros en los que se tratará de determinar la resistencia de los catalizadores desarrollados frente a la presencia de agua.

Los objetivos específicos de este trabajo han incluido:

- Síntesis de materiales catalíticos:  $\text{MnO}_2$  soportado sobre alúmina (comercial), hidróxidos dobles laminares (HDL's) basados en Mn, Mg y Al y mezcla física de HDL y  $\text{MnO}_2$  (comercial y nanoparticulado).
- Determinación de las propiedades físico-químicas más relevantes mediante técnicas de caracterización: análisis químico (ICP-AES) y termogravimétrico (TGA), difracción de rayos x (DRX), área BET y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Estudio de la actividad en la descomposición catalítica de ozono, con el fin de determinar la ventana de trabajo que permita completar su descomposición de la manera más eficiente posible.
- Estudio cualitativo y cuantitativo para el diseño e implementación de un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono gas.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reactivos utilizados

Los reactivos comerciales empleados en la parte experimental del presente trabajo se detallan a continuación:

##### 3.1.1. Sólidos

- Óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tamaño de partícula < 50 nm (Sigma-Aldrich).
- Cloruro de manganeso tetrahidratado,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99$  % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 97$  % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de magnesio (II) hexahidratado,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99 % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de aluminio nonahidratado,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98$  % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\geq 99$  % (Acros Organics).
- Hidróxido de Sodio,  $\text{NaOH}$ , granulated (Scharlau).
- Óxido de manganeso,  $\text{MnO}_2$ , 98 % (Alfa Aesar).
- Carburo de silicio,  $\text{SiC}$ , tamaño de partícula  $\geq 0,8 - 1$  nm.

##### 3.1.2. Líquidos

- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , 69 % (PanReac AppliChem).
- Agua ultrapura o Milli-Q (obtenida con el equipo MILLIPORE).
- Agua destilada.

#### 3.2. Síntesis de catalizadores

A continuación, se expondrá el procedimiento experimental llevado a cabo en la preparación de los catalizadores utilizados en el presente trabajo.

### 3.2.1. Síntesis del catalizador 10 % w $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

El catalizador de óxido de manganeso soportado se ha sintetizado por el método de impregnación húmeda a volumen de poro utilizando alúmina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ) como soporte (10,8 g) y una disolución acuosa con la cantidad necesaria de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para garantizar la concentración de  $\text{MnO}_2$  en el catalizador final de 10 % en peso.

Posterior a la impregnación, la muestra se seca a temperatura ambiente aproximadamente durante 16 horas y después se calcina en una mufla a 450 °C, siguiendo una rampa de calentamiento como la que se muestra en la Figura 8. Este catalizador se nombrará como **S01-10 w%  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$** .

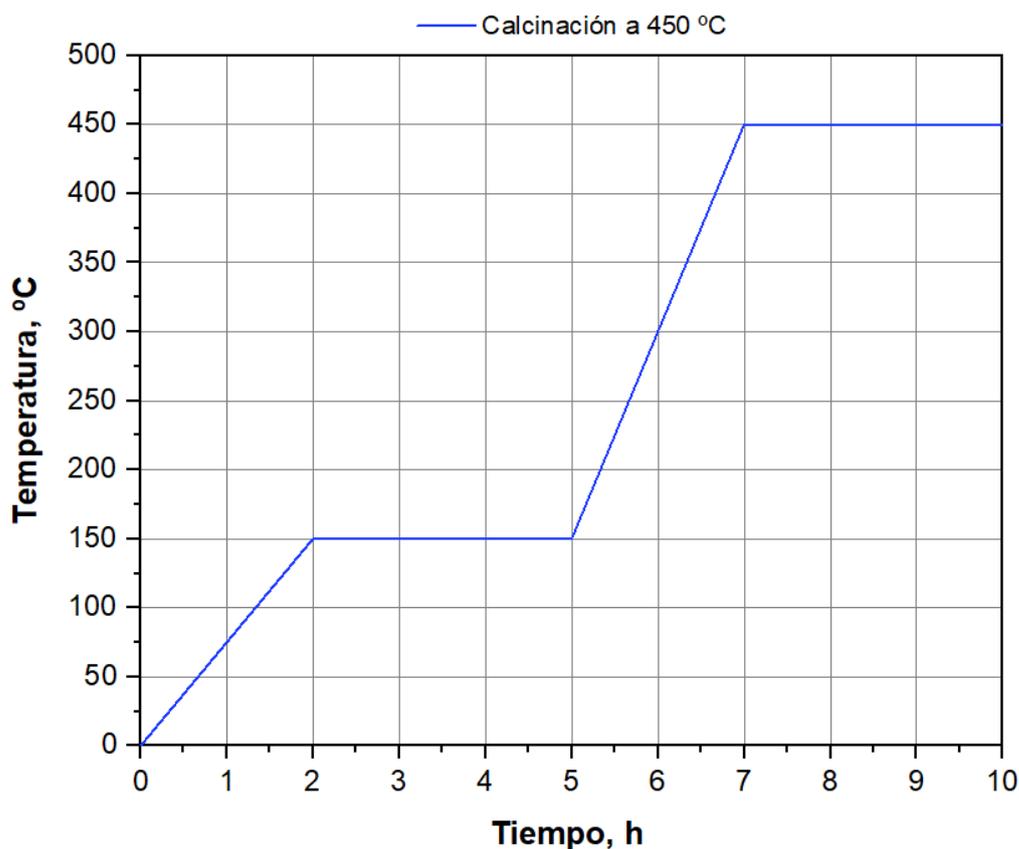


Figura 8. Rampa de calcinación implementada en la mufla.

### 3.2.2. Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL's)

Para la formación de los catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares, se recurrió al método convencional de coprecipitación de las sales metálicas correspondientes utilizando dos disoluciones acuosas, una ácida y otra básica:

- Disolución ácida: Formada por la cantidad necesaria de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para los MnAl-HDL;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para los MnAl-HDL, y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para los MnMgAl-HDL (con relación  $\text{Mn} = 1 \cdot \text{Mg}$  y  $\text{Mn} = 2 \cdot \text{Mg}$  ).
- Disolución básica: Formada por la cantidad necesaria de NaOH.

Ambas disoluciones se añadieron simultáneamente gota a gota a un matraz que contiene una disolución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  a una velocidad de 1ml/min mediante la bomba de perfusión (Cole-Parmer 60.061), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética. Una vez formado el gel con pH controlado (9,5 – 10) y habiéndolo transvasado en una botella de propileno para poder mantenerlo durante 24 h en un horno a 60 °C, se filtró a vacío, lavando con aproximadamente 500 ml de agua destilada, y el sólido obtenido se dejó secar en la estufa de 100 °C durante toda la noche.

Finalmente, todos los HDL's sintetizados y resumidos en la Tabla 1 fueron calcinados a 450 °C tal y como se muestra en la Figura 8.

Tabla 1. Hidróxidos dobles laminares basados en Mn.

Nombre de la muestra	Composición
S02-MnAl-HDL	Hidróxido doble laminar de Mn y Al con relación $Mn/Mg = \infty$
S04-MgMnAl-HDL-1	Hidróxido doble laminar de Mg, Mn y Al con relación $Mn/Mg = 1$
S05-MgMnAl-HDL-2	Hidróxido doble laminar de Mg, Mn y Al con relación $Mn/Mg = 2$
S06-MgAl-HDL	Hidróxido doble laminar de Mg y Al con relación $Mn/Mg = 0$

### 3.2.3. Síntesis por mezcla física de Mg-HDL y MnO<sub>2</sub>

Como últimos catalizadores, se propone la síntesis sólida de catalizadores basados en MgAl-HDL y MnO<sub>2</sub> (comercial y nanoparticulado) a partir de mezcla física, donde el porcentaje de la fase activa es igual al hidróxido doble laminar de Mn, Al y Mg que proporcionó los mejores resultados catalíticos.

A continuación, en la Tabla 2, se detalla los catalizadores llevados a cabo por este método:

Tabla 2: Catalizadores obtenidos por mezcla física.

Nombre de la muestra	Composición
S07-Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -C	Mezcla física de hidróxido doble laminar de Mg, Al y MnO <sub>2</sub> comercial
S08-Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -N	Mezcla física de hidróxido doble laminar de Mg, Al y MnO <sub>2</sub> nanoparticulado
S09- Mg-HDL + 10%w MnO <sub>2</sub> -N	Mezcla física de hidróxido doble laminar de Mg, Al y 10 %w MnO <sub>2</sub> nanoparticulado

### 3.3. Técnicas de Caracterización

Con la finalidad de conocer las propiedades físico-químicas más relevantes de los catalizadores sintetizados, se describen las técnicas de caracterización utilizadas en este Trabajo Fin de Máster:

#### 3.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Termogravimetría (TG) es una modalidad del análisis térmico que permite estudiar la pérdida de masa que experimenta la muestra sólida conforme aumenta la temperatura bajo una atmósfera controlada. Normalmente, se encuentra combinada con otras técnicas como el Análisis Térmico Diferencial (DTA) o la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que permiten evaluar los cambios energéticos relacionados con la pérdida o ganancia de masa.

Se analizaron, por tanto, todos los catalizadores a partir de una cantidad de muestra en torno a los 50-100 mg de muestra y bajo unas condiciones de temperatura (900 °C), tipo de gas (aire, 90 min aproximadamente) y contenido en elementos químicos metálicos (Ni, Co, Be, Cu) determinados.

Los termogramas se diseñaron en el equipo de análisis térmico simultáneo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 por tránsito de una rampa térmica de 10 K/min sobre los catalizadores, en el rango de temperatura de 25 – 900 °C.

En nuestro caso, el objetivo es relacionar los cambios energéticos que experimentan los catalizadores con la pérdida de los componentes del precursor o con cambios de estado de oxidación del manganeso. Además, el análisis TG permitirá seleccionar la temperatura de calcinación de forma que el óxido de manganeso obtenido se encuentre en la fase deseada ( $\text{MnO}_2$ ).

### **3.3.2. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-AES)**

Para determinar de manera muy precisa la composición y la concentración de los distintos elementos de interés que conforman el catalizador se recurrió a su análisis mediante ICP-AES.

El ICP-AES es una técnica analítica óptica basada en la medición de la luz emitida por el elemento una vez ha sido excitado por plasma a altas temperaturas. Si bien la longitud de onda de los fotones es característica de cada elemento y determinante de su identidad, la intensidad de la radiación es proporcional al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra; de esta manera, proporciona un análisis químico tanto cuantitativo como cualitativo. Ampliamente utilizado en la cuantificación de muestras disueltas o en suspensión en disolventes orgánicos u acuosos, y se requiere de aproximadamente 30 mg de material sólido posteriormente disgregado en medio ácido, por lo general una mezcla de ácido clorhídrico y fluorhídrico, para su análisis en un equipo Varian 710-ES.

En nuestro caso interesa conocer elementos como Mn, Mg y Al que hay en el catalizador, lo cual podrá ayudar a interpretar los resultados de actividad catalítica además de mostrar si el método de síntesis consigue depositar la cantidad de metal que se desea.

### 3.3.3. Isotermas de Adsorción y Desorción de N<sub>2</sub>

Para la determinación de las características texturales de los catalizadores, área superficial específica, volumen y distribución de tamaño de poro, se recurrió al modelo o método BET, que hace uso de isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K).

Desarrollado por Brünauer, Emmer y Teller a finales de los años 30, considera la adsorción de las moléculas de gas a bajas temperaturas sobre la superficie disponible del adsorbente, uniforme y no porosa, en capas moleculares sucesivas a cada una de las cuales se le aplica la isoterma de Langmuir, tal y como se refleja en la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0}$$

donde:

- V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P.
- V<sub>m</sub> es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa.
- P<sub>0</sub> es la presión de vapor saturado del gas.
- c es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida.

De esta forma, el V<sub>m</sub> obtenido a partir de la isoterma permite calcular el área superficial específica de la muestra, S<sub>BET</sub> expresada en m<sup>2</sup>/g:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

donde; N<sub>A</sub> es el número de Avogadro, A<sub>m</sub> es la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno (normalmente, 0,162 nm<sup>2</sup>) y M es el volumen que ocupa un mol de gas de adsorbato a temperatura y presión estándar (equivale a 22414 mL).

El área superficial específica es un parámetro que permite conocer la superficie accesible del material, la cual va a entrar en contacto con el reactivo y dónde se

encontrarán los centros activos sobre los que tendrá lugar la reacción. Por ello, es indispensable conocer la superficie disponible que tiene el catalizador, ya que su actividad catalítica será directamente proporcional al valor de la superficie.

Las medidas, de área corta (microporo) o área larga (mesoporo), se llevaron a cabo en el equipo Micromeritics modelo ASAP 2420 partiendo de 150-250 mg de material previamente tamizado entre 0,2-0,4 nm de muestras sin calcinar y calcinadas. Tras un pretratamiento a vacío a 200 °C para limpiar la superficie del sólido de cualquier tipo de impurezas, se pesa en un tubo de muestra y se le introduce N<sub>2</sub> (g) una vez enfriado a 77 K, registrándose el volumen de gas adsorbido frente a la variación de la presión.

#### 3.3.4. Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

La difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X con un ángulo  $\theta$  sobre una muestra sólida, de la que parte de la radiación es dispersada por la primera capa de átomos mientras que el resto penetra a la siguiente, repitiéndose tantas veces como capas o planos cristalográficos sucesivos haya. De la acumulación de estas dispersiones o interferencias constructivas resulta el fenómeno de difracción, donde la longitud de onda de la radiación es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los átomos del cristal (centros de dispersión) y donde se cumple la ecuación de Bragg [17]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

Donde; n es un número entero (n=1,2,3, ...),  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d_{hkl}$  es la separación entre los planos del cristal y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X.

Por tanto, las señales o picos registrados en los difractogramas se corresponden a uno de los planos de átomos de la muestra que es característico de cada material cristalino, lo que permite conocer los parámetros de la celda unidad y su naturaleza amorfa o cristalina, además de la identificación de las distintas fases cristalinas presentes y su abundancia relativa.

De hecho, las imperfecciones en las estructuras cristalinas vienen representadas como la anchura de las señales de difracción y se relaciona con el tamaño del cristal tal y como se expresa en la ecuación de Scherrer:

$$d_{cristal} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$

Donde;  $k$  es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (1,5405 Å para la línea  $K\alpha$ -Cu empleada en este trabajo) y FWHM y  $\theta$  son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente.

De esta manera se han identificado tanto las fases cristalinas como la pureza de los materiales micro- y mesoporosos (sintetizados y obtenidos comercialmente), óxidos metálicos y fases metálicas soportadas, haciendo uso de un difractómetro PANanalytical Cubix Pro con radiación monocromática proveniente de la línea  $K\alpha$ -Cu filtrada por níquel ( $\lambda = 1,542$  Å), operando a 40 kV y 45 mA, en programa general y a temperatura ambiente.

### 3.3.5. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)

La técnica TEM (Transmission Electron Microscopy) genera imágenes con gran contraste y resolución a escala nanométrica, obtenidas a partir de los electrones transmitidos por la muestra ultrafina que se sitúa en el camino de un haz de electrones acelerados. De hecho, en este trabajo de fin de máster ha sido necesario trabajar tanto en campo claro o brillante para conocer la morfología de los distintos catalizadores como en campo oscuro combinado con espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), obteniendo mapas composicionales de algunas regiones de la muestra previamente registradas en modo imagen.

Tras la deposición de los sólidos previamente pulverizados sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (honey carbon film) con ayuda de una espátula, se consiguieron las correspondientes

micrográficas electrónicas de transmisión de media-alta magnificación por medio de la utilización de los microscopios JEOL JEM – 2100F y JEOL JEM – 1400 Flash, ambos equipados con microanálisis por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) y operando a 200 kV.

### 3.4. Ensayos Catalíticos

#### 3.4.1. Sistema de reacción en los ensayos de activación catalítica de ozono

Todos los ensayos que engloban la descomposición catalítica de ozono, desde los estudios de dispersión hasta la evaluación de la actividad de los catalizadores, se llevaron a cabo en el siguiente sistema de reacción (Figura 9):

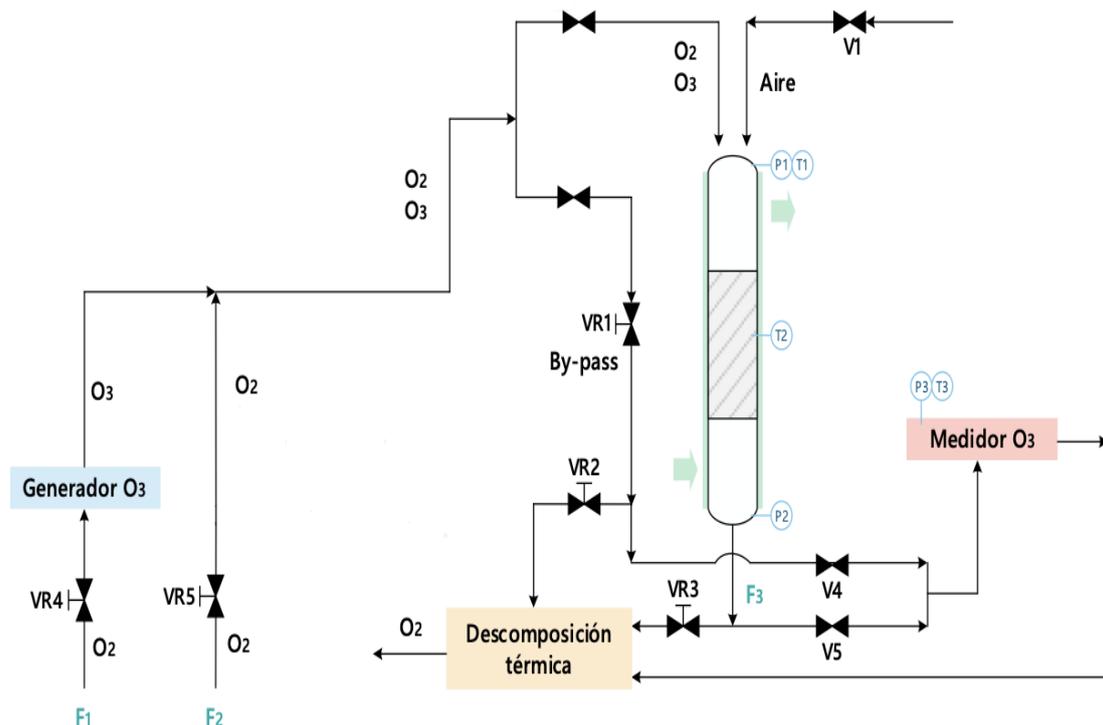


Figura 9: Diagrama de flujo del sistema experimental para la descomposición catalítica de ozono.

En él, se puede distinguir principalmente tres zonas:

- Alimentación

Donde se encuentra las líneas de alimentación de los gases (oxígeno, aire y ozono), controladas por medidores de flujo másicos (Bronkhorst, Mod. EL-Flow F201CV). A excepción de la corriente de ozono, que se genera in situ en un equipo generador de ozono, a partir de oxígeno (Anseros Generator COM-AD-04), los demás caudales se regulan automáticamente mediante un software específico (Sadyco\_v6.6).

- Reacción

Compuesta por un reactor cilíndrico de vidrio de cuarzo, de unos 7 mm de diámetro y 15 cm de longitud, dispuesto de una frita que permite sostener al lecho catalítico, y un encamisado, gracias al cual la temperatura se puede regular y fijar mediante un criotermostato de circulación (Julabo F12). Los gases se mezclan directamente en el reactor o se dirigen por bypass, lo que permite conocer en todo momento la concentración de ozono en el sistema.

- Análisis

Zona en la que se sitúa el detector de ozono (Messtechnik GMBH Mod. BTM-964 Ozone Analyzer), capaz de medir la concentración de ozono en la corriente gaseosa a través de inyección directa.

En la Figura 10 se muestra una imagen del equipo utilizado, donde se puede observar cada uno de los componentes y dispositivos que componen el equipo experimental.

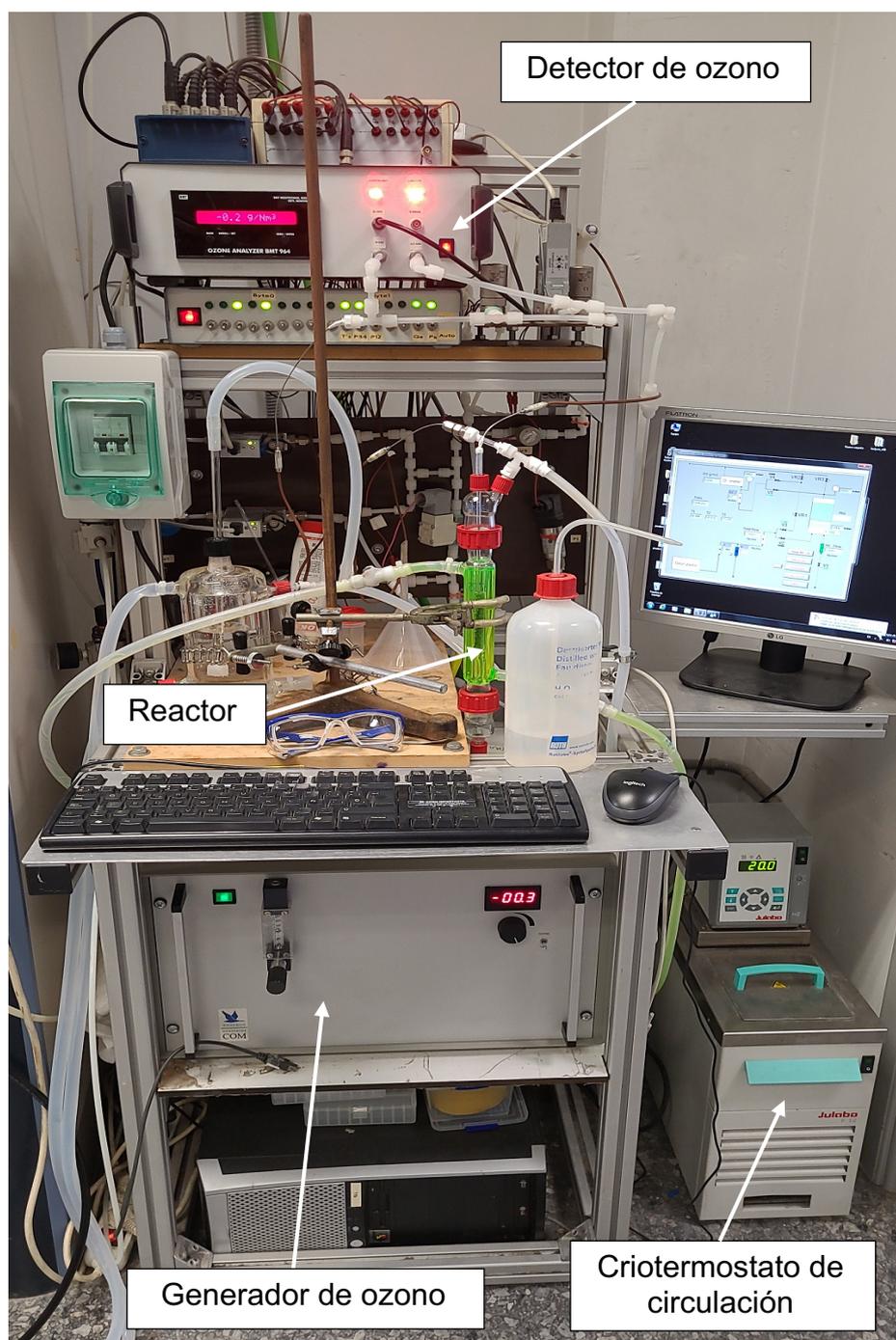


Figura 10: Equipo experimental.

### 3.4.2. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos

Con las condiciones de reacción previamente optimizadas en el estudio de dispersión del sistema, tan solo queda seguir el siguiente esquema:

- Carga del reactor. Se utiliza 200 mg de catalizador y como eluyente SiC hasta alcanzar un volumen total fijo de lecho catalítico de 4,6 ml, ayudándose de un embudo para sólidos y una probeta.
- Una vez cargado el lecho catalítico, cerrado y completado el montaje, se fija las condiciones de reacción del experimento con ayuda del software, y se pone en marcha los ensayos.

Como se busca conocer la influencia de la temperatura sobre la actividad de cada catalizador, se evalúa bajo tres condiciones térmicas distintas (10, 20 y 30 °C), sin modificar el resto de los parámetros.

En la Tabla 3 se detallan las condiciones de referencia de cada experimento.

Tabla 3: Condiciones de referencia.

Parámetro	Valor
Tiempo	15 min
Temperatura	10, 20 y 30°C
Presión	1 atm
Concentración de ozono	30 g/m <sup>3</sup>
Caudal	0,5 L/ min
Cantidad de catalizador	200 mg
Tamaño de partícula del catalizador	0,2-0,4 mm
Tamaño de partícula del eluyente (SiC)	≥ 0,8-1,0 nm
Volumen total del lecho catalítico	4,6 ml

- Se deja fluir el ozono a través del reactor durante 1 min, tiempo suficiente para alcanzar el estado estacionario y garantizar la máxima conversión a oxígeno.
- Una vez finalizado el experimento, se hace pasar la corriente de aire tanto por el reactor como por bypass para eliminar el ozono residual que haya

podido quedar en el sistema. Si aún quedará ozono residual, el sistema dispone de un destructor térmico, que llevará a cabo la autodescomposición del ozono en oxígeno a alta temperatura.

### 3.4.3. Análisis de los resultados de reacción: Actividad catalítica

La actividad catalítica del catalizador depende del grado de interacción entre las moléculas de ozono y sus centros activos, por lo que se puede establecer una relación directa entre la conversión de ozono en oxígeno  $X_{O_3}(t)$  y su capacidad de descomponerlo, mediante la siguiente fórmula:

$$X_{O_3}(t) = \frac{y_{O_3}^0 - y_{O_3}(t)}{y_{O_3}^0}$$

Donde:

$y_{O_3}^0$ : Fracción molar de ozono inicial.

$y_{O_3}(t)$ : Fracción molar de ozono a tiempo t a la salida del reactor.

Estos valores se obtienen de forma sencilla gracias a los datos proporcionados por el software, aplicando la siguiente expresión:

$$y_{O_3}(t) = \frac{C_{O_3}(t) \cdot T \cdot R}{P \cdot PM_{O_3}}$$

Donde:

$C_{O_3}(t)$ : Concentración de ozono a tiempo t (tras los 10 min de reacción).

$PM_{O_3}$ : Peso molecular del ozono

R: Constante de los gases ideales

P y T: Presión y temperatura de trabajo.

### 3.4.4. Estudio para el diseño e implementación de un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono

Uno de los objetivos finales de este TFM es hacer un estudio cualitativo y cuantitativo para implementar un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono usando los catalizadores sintetizados para la descomposición de ozono, todo ello con la finalidad de poder ponerlo en marcha en ensayos futuros.

Consideraremos el siguiente sistema de humidificación de la corriente de ozono (Figura 11). La corriente 1 procede del generador y por tanto es una mezcla de  $O_2$  y  $O_3$ . La corriente 2 consiste en un flujo de oxígeno que se hace burbujear en agua que se encuentra a una temperatura  $T_B$ ; la corriente 2 es una mezcla  $O_2$  y  $H_2O$ .

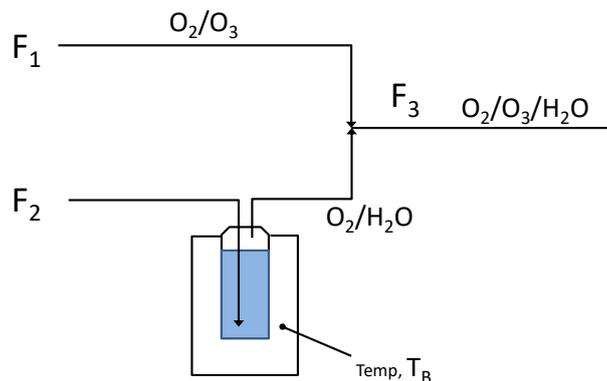


Figura 11. Esquema del sistema de humidificación.

Todas las corrientes son en fase gas y vamos a denominar las fracciones molares de  $O_3$ ,  $H_2O$ , y  $O_2$  como  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Los caudales se expresan en unidades molares por comodidad.

Los balances de materia de cada componente pueden expresarse del siguiente modo:

Ozono: 
$$F_1 \cdot x_1 + F_2 \cdot x_2 = F_3 \cdot x_3 \quad (1)$$

*Agua:*  $F_1 \cdot y_1 + F_2 \cdot y_2 = F_3 \cdot y_3$  (2)

*Oxígeno:*  $F_1 \cdot z_1 + F_2 \cdot z_2 = F_3 \cdot z_3$  (3)

Donde se cumple que  $x_2 = 0$  y  $y_1 = 0$ . Por otro lado, el balance de materia global implica que:

$$F_1 + F_2 = F_3 \quad (4)$$

El problema a resolver es calcular la temperatura a la que tiene que estar el baño termostático,  $T_B$ , para alcanzar una determinada humedad relativa, HR, en la corriente de salida 3. Las magnitudes conocidas son:

$T_3$ : temperatura de trabajo de la corriente 3.

$F_3$ : flujo molar (caudal volumétrico) de la corriente 3.

HR: humedad relativa que se quiere alcanzar en la corriente 3; valor asignado por nosotros.

La humedad relativa la definimos como la razón entre la fracción molar de agua a la temperatura  $T_3$ ,  $y_3$ , y la fracción de saturación a la misma temperatura,  $y_3^*$ :

$$HR = \frac{y_3}{y_3^*} \quad (5)$$

Definimos la razón de caudales, R, como la razón entre el flujo molar procedente del generador de ozono,  $F_1$ , y el flujo molar total:

$$R = \frac{F_1}{F_1 + F_2} = \frac{F_1}{F_3} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta la composición de las corrientes del sistema de mezcla, de los balances de materia (1) y (2) se deduce:

$$x_3 = \frac{F_1}{F_3} \cdot x_1 \stackrel{(6)}{=} R \cdot x_1 \quad (7)$$

$$y_2 = \frac{F_3}{F_2} \cdot y_3 \stackrel{(5)+(6)}{\cong} \frac{HR}{1-R} \cdot y_3^* \quad (8)$$

Haciendo uso de (7) y (8), el balance de materia global (4) puede expresarse como:

$$\frac{x_3}{x_1} + \frac{y_3}{y_2} = 1 \quad (9)$$

O de forma equivalente:

$$R + \frac{HR \cdot y_3^*}{y_2} = 1 \quad (10)$$

Despejando la fracción molar de agua  $y_2$  se obtiene:

$$y_2 = \frac{HR \cdot y_3^*}{1-R} \quad (11)$$

La relación entre fracciones molares y temperatura se proporciona a través de la ecuación de Antoine. La ecuación de Antoine proporciona la presión de vapor de saturación de un líquido,  $P^*$  en mmHg, a la temperatura centígrada, T:

$$\log P^* = A - \frac{B}{T+C} \quad (12)$$

Donde A, B y C son constantes que dependen de cada sustancia líquida. Teniendo en cuenta que las fracciones molares están relacionadas con las presiones totales en cada corriente como  $P_3^* = y_3^* \cdot P_{T3}$  y  $P_2 = y_2 \cdot P_{T2}$ .

Por tanto, la fracción molar de agua que debemos tener en la corriente 2 para que se cumplan las condiciones que queremos alcanzar se calcula como:

$$y_2 = \frac{HR}{1-R} \cdot \frac{10^A}{P_{T3}} \cdot 10^{-\frac{B}{T_3+C}} \quad (13)$$

A partir de esta fracción molar, se calcula la temperatura del baño termostático como:

$$T_B = \frac{B}{A - \log(y_2 \cdot P_{T2})} - C \quad (14)$$

Para hacer uso de esta expresión se considera que la corriente 2 está saturada en agua.

### Ejemplo

Condiciones que se quiere alcanzar:

$$T_3 = 10^\circ\text{C} \text{ (283,15 K)}$$

$F_3 = 0,022$  mol/min (consideramos que  $F_1$  y  $F_2$  son 0,015 y 0,007 mol/min respectivamente)

$$\text{HR} = 0,75.$$

Para el cálculo de la fracción molar de agua en la corriente 2 para que se cumpla las condiciones que se quiere alcanzar, se usa la ecuación (13), en la que  $R = F_1 / F_3 = 0,7$ ,  $P_{T3} = P_{T2} = 760$  mmHg (1 atm), y las constantes A, B y C a la temperatura  $T_3$  vienen dadas en la bibliografía ( $A = 8,10765$ ,  $B = 1750,286$  y  $C = 235$  [19]).

$$y_2 = \frac{\text{HR}}{1 - R} \cdot \frac{10^A}{P_{T3}} \cdot 10^{-\frac{B}{T_3+C}} = \frac{0,75}{1 - 0,7} \cdot \frac{10^{8,10765}}{760} \cdot 10^{-\frac{1750,286}{10+235}} = 0,030$$

A partir de esta fracción molar, y mediante la ecuación (14), se calcula la temperatura del baño termostático.

$$T_B = \frac{B}{A - \log(y_2 \cdot P_{T2})} - C = \frac{1750,286}{8,10765 - \log(0,030 \cdot 760)} - 235 = 24,452^\circ\text{C}$$

Por tanto, para cumplir las condiciones de humedad relativa y flujos de caudal a la temperatura  $T_3$ , es necesario alcanzar la fracción molar de agua en la corriente 2,  $y_2 = 0,030$  y la temperatura del baño termostático  $T_B = 24,452$  °C.

## 4. RESULTADOS y DISCUSIÓN

Para la mejor comprensión de los resultados, primero se comentarán las propiedades físico-químicas de las distintas familias de catalizadores. De esta forma, tras evaluar su comportamiento catalítico en reacción, podrán correlacionarse con los resultados de caracterización obtenidos, permitiendo explicar el desempeño de los catalizadores en la descomposición de ozono.

### 4.1. Óxido de manganeso (IV) soportado sobre alúmina

Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica previa en relación al óxido de manganeso (IV), se propone la síntesis de  $\text{MnO}_2$  soportado sobre alúmina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ), el cual se tomará como catalizador de referencia. A continuación, en la Tabla 4 se muestra los resultados del análisis ICP obtenidos:

Tabla 4. Composición química del catalizador derivado de  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  determinada por ICP

Catalizador	Carga de metal, w%
	$\text{MnO}_2$
10 w% $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	8,44

#### 4.1.1. Caracterización

##### 4.1.1.1 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 12 se muestran las variaciones de masa con la temperatura de 10 w%  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Se observa una primera pérdida situada entre 100 y 200 °C, correspondiente a la eliminación del agua. Al haber sido introducido el Mn en forma de cloruro, se puede ver a su vez cómo aparece una pérdida adicional entre 250 y 450 °C correspondiente a la salida del cloro y la consecuente oxidación del Mn. Será, por tanto, la temperatura de 450 °C la que se utilizará para llevar a cabo la calcinación de la muestra.

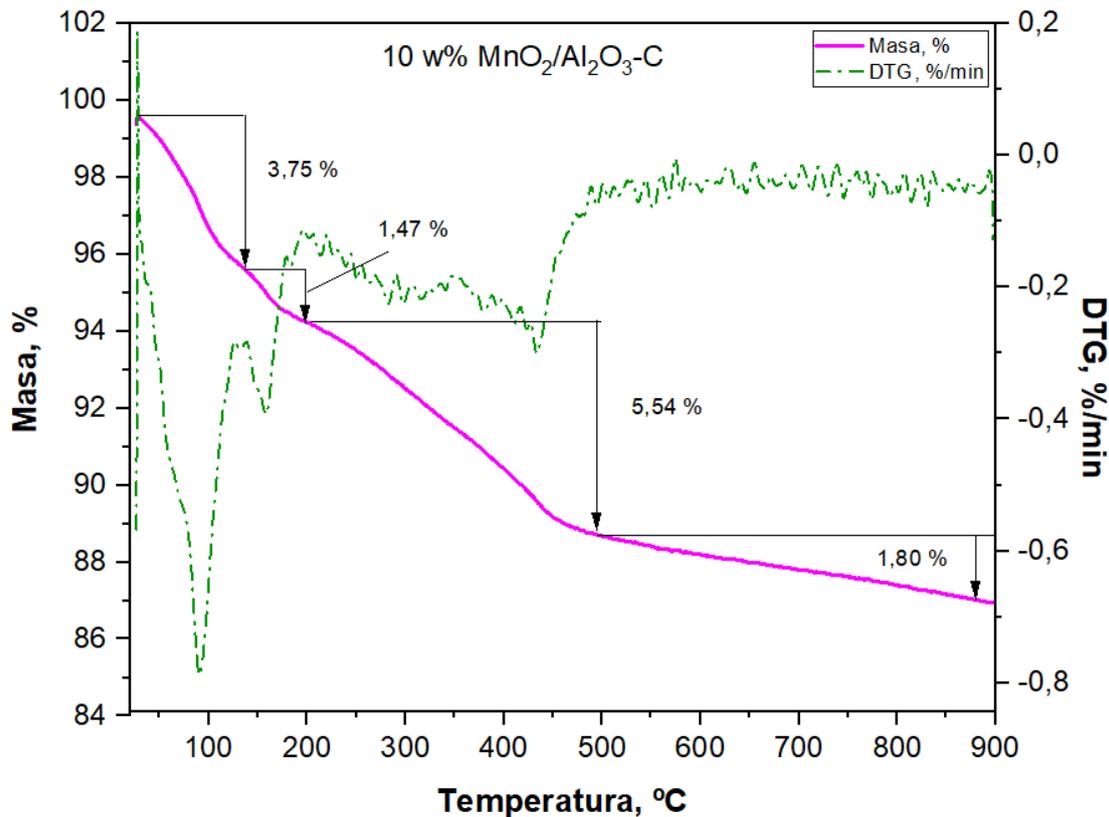


Figura 12. Análisis termogravimétrico de 10 w%  $MnO_2/Al_2O_3-C$

#### 4.1.1.2 Fases cristalinas y morfología

Las fases cristalinas presentes en los distintos catalizadores se estudiaron mediante difracción de Rayos X (DRX), permitiendo seguir todos los cambios experimentados en dichas fases desde la síntesis hasta la calcinación del catalizador final.

La figura 13 muestra los difractogramas de la alúmina comercial previo y posterior a la impregnación húmeda, prácticamente idénticos. Que no se observen los picos característicos del  $MnO_2$  tras el tratamiento térmico seguramente se deba al solapamiento con los del soporte y al alto grado de dispersión en el mismo.

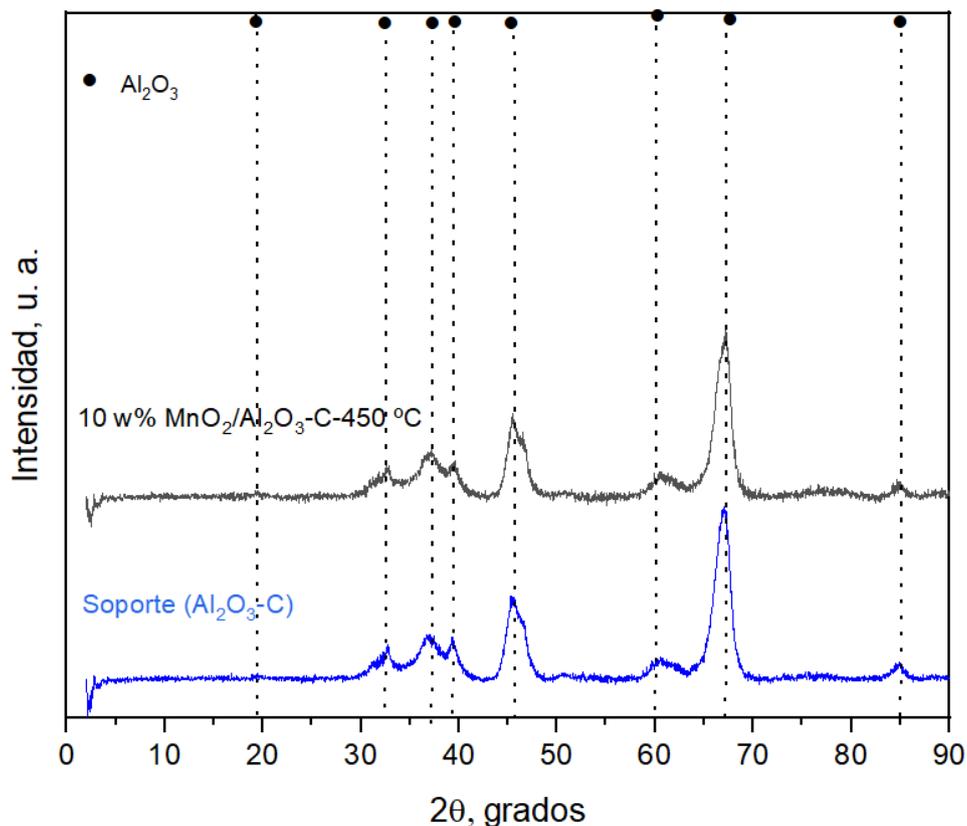


Figura 13. DRX del catalizador 10 w%  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  calcinado.

#### 4.1.1.3 Propiedades texturales

En la Table 5 se muestran las propiedades texturales del catalizador de referencia, en correlación con el soporte. Se observa una ligera disminución del área BET tras la incorporación de Mn y posterior calcinación a 450 °C. Estos resultados se podrían relacionar con la aglomeración del soporte y el bloqueo de sus poros por la presencia de partículas de óxido de manganeso.

Tabla 5. Propiedades texturales del 10 w% MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesoporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	129		0,261
10 w% MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C-450 °C	122	0	0,287

#### 4.2. Óxidos mixtos de Al, Mn y Mg a partir de hidróxidos dobles laminares

Teniendo en cuenta las excelentes propiedades catalíticas reportadas en bibliografía acerca de los hidróxidos dobles laminares (HDL's), se propone sintetizar cuatro HDL's basados en Al, Mn y Mg con distintas relaciones entre cationes divalentes. A continuación, en la Tabla 6 se muestra los resultados del análisis ICP obtenidos:

Tabla 6. Composición química de los catalizadores derivados de HDL basados en Mn, Al y Mg determinada por ICP

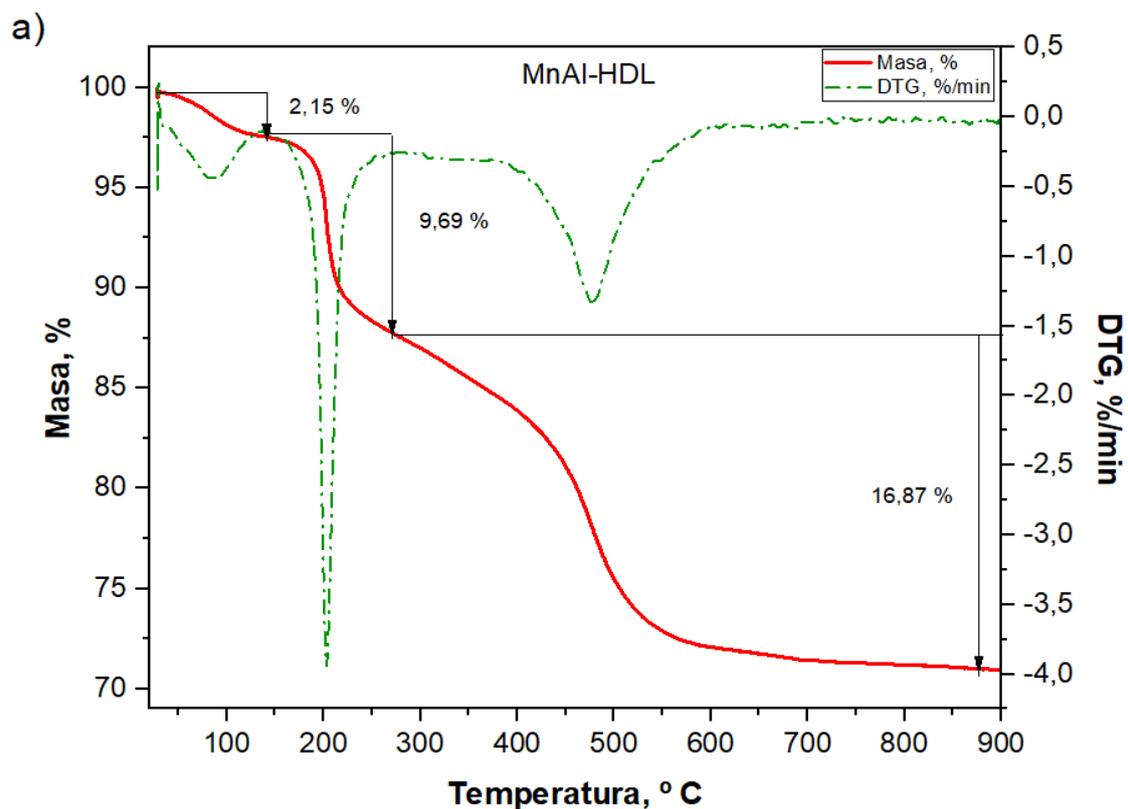
Catalizador	Carga de metal, w%		
	Mn	Mg	Al
MnAl-HDL	33,48	-	5,04
MgAl-HDL	-	18,04	7,69
MgMnAl-HDL-1	22,19	10,93	6,41
MgMnAl-HDL-2	29,81	5,97	4,69

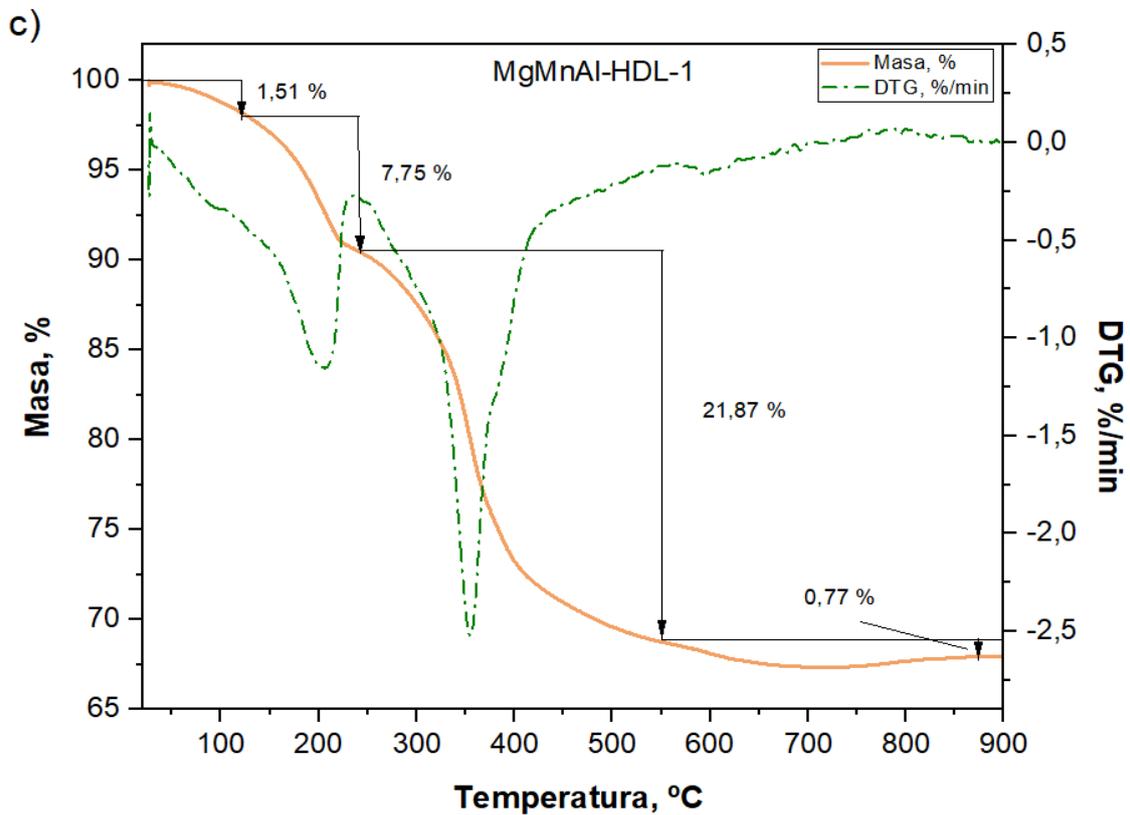
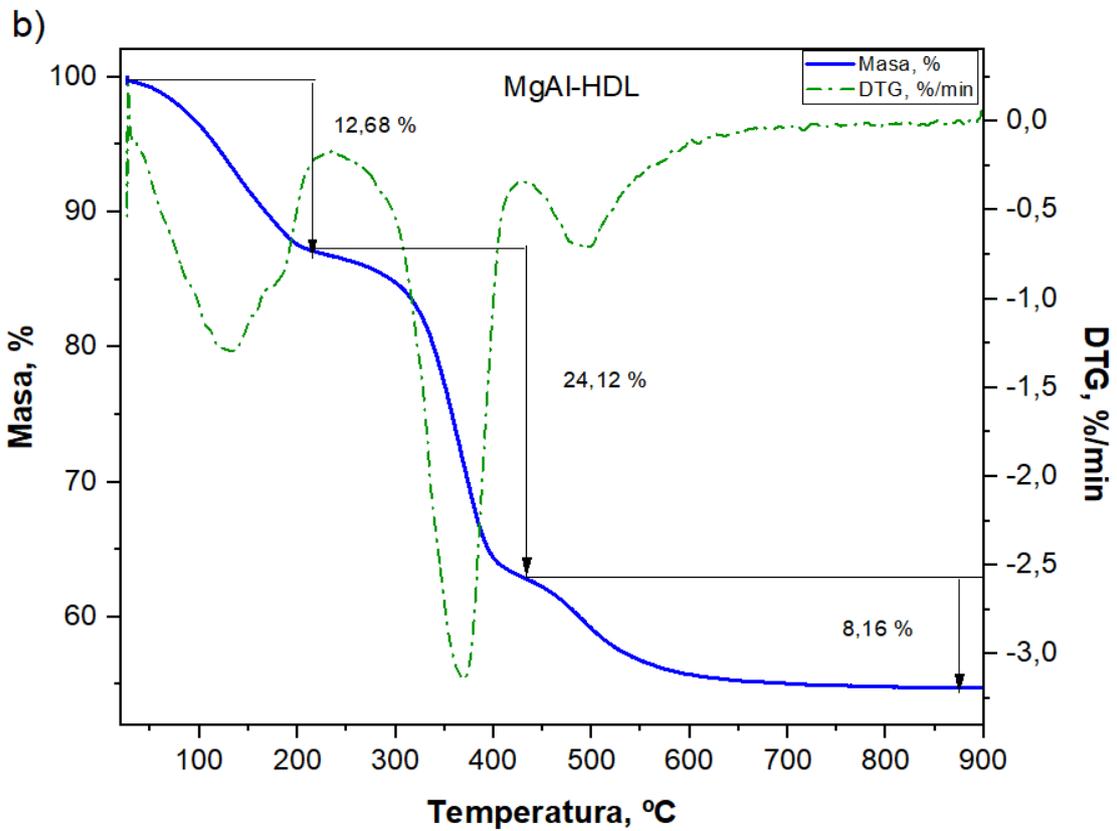
## 4.2.1. Caracterización

### 4.2.1.1 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 14 se muestran las variaciones de masa con la temperatura de los catalizadores derivados de los hidróxidos dobles laminares de Al, Mn y Mg.

En ese caso, se pueden distinguir tres rangos de temperatura principales: hasta los 150 °C, donde se produce la eliminación del agua presente, seguida de la deshidroxilación y colapso estructural sobre los 250 °C, y la formación de las especies oxidadas de los cationes a 450 °C. Por ello, se toma esta última temperatura como  $T_{\max}$  de calcinación.





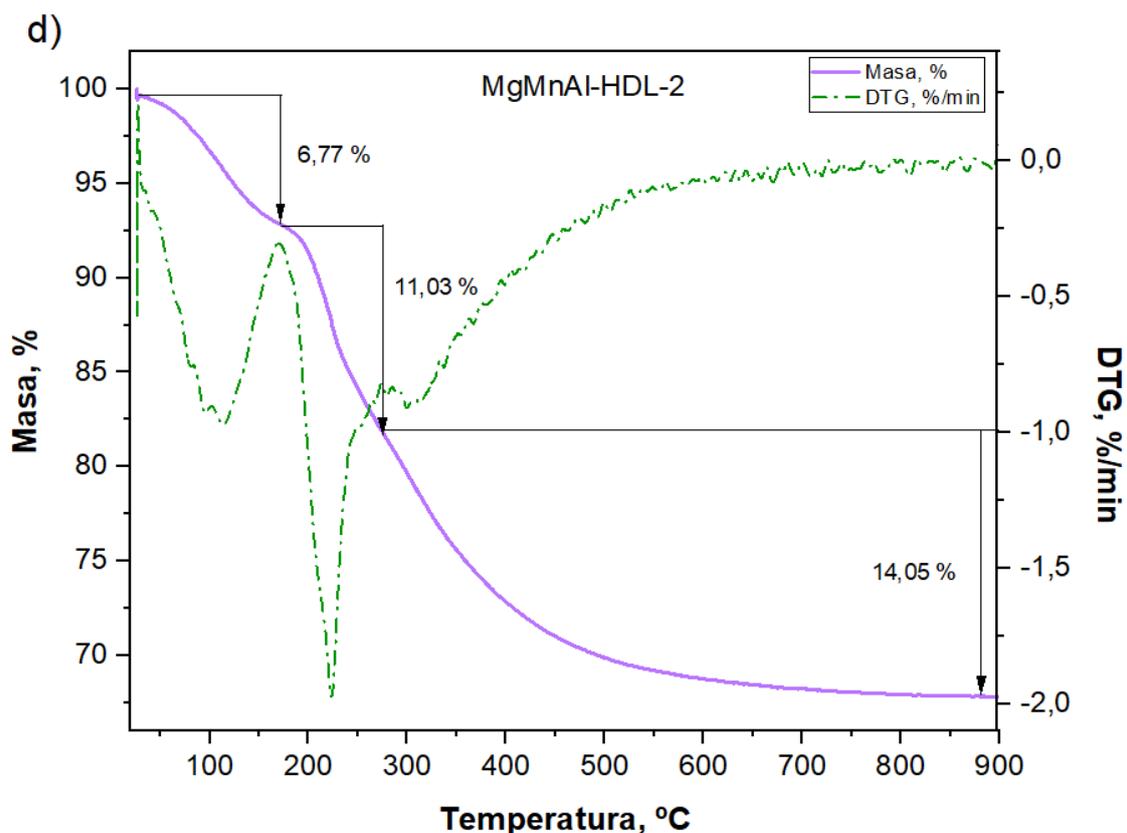


Figura 14. Análisis termogravimétrico de los derivados de HDL basados en Mn, Mg y Al: a) MnAl-HDL, b) MgAl-HDL, c) MgMnAl-HDL-1 y d) MgMnAl-HDL-2

#### 4.2.1.2 Fases cristalinas y morfología

En la figura 15 se muestran los DRXs de los catalizadores tal cual fueron sintetizados. Todos los materiales presentan los picos de difracción característicos de la estructura tipo hidrotalcita, además de los correspondientes a los hidróxidos de los cationes empleados:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

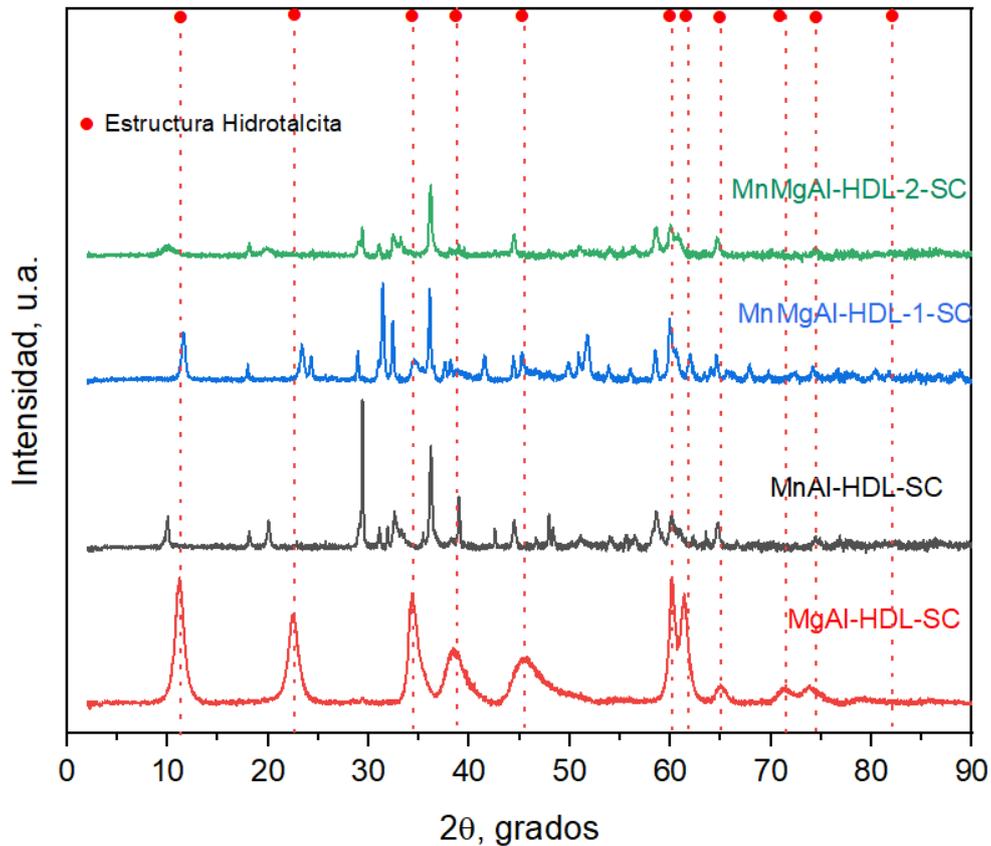
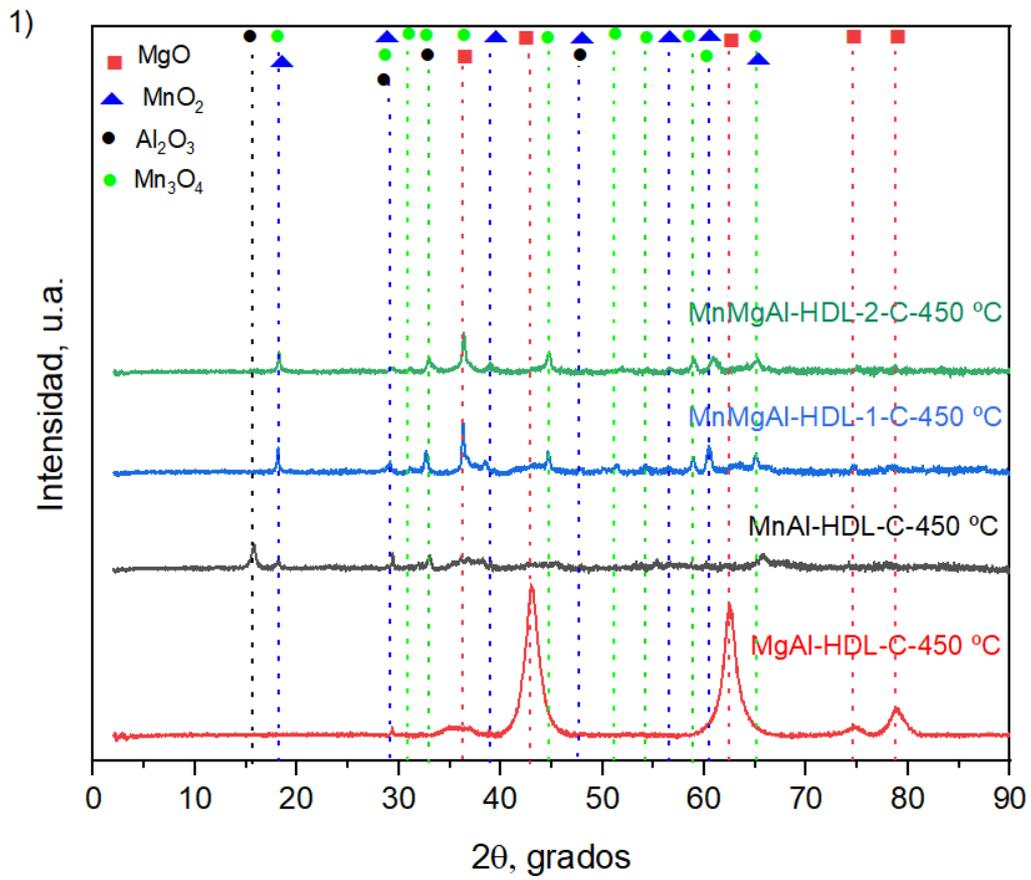


Figura 15. DRX de los HDL's sin calcinar.

Al observarla junto a la figura 16, se puede ver cómo el tratamiento térmico a 450 °C favorece la aparición de las fases correspondientes a los óxidos derivados ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mientras se pierde la estructura laminar característica.

En cuanto a las imágenes de TEM y STEM, se observa una morfología claramente granular correspondiente a las especies oxidadas que lo constituyen, con un grado de dispersión elevado.



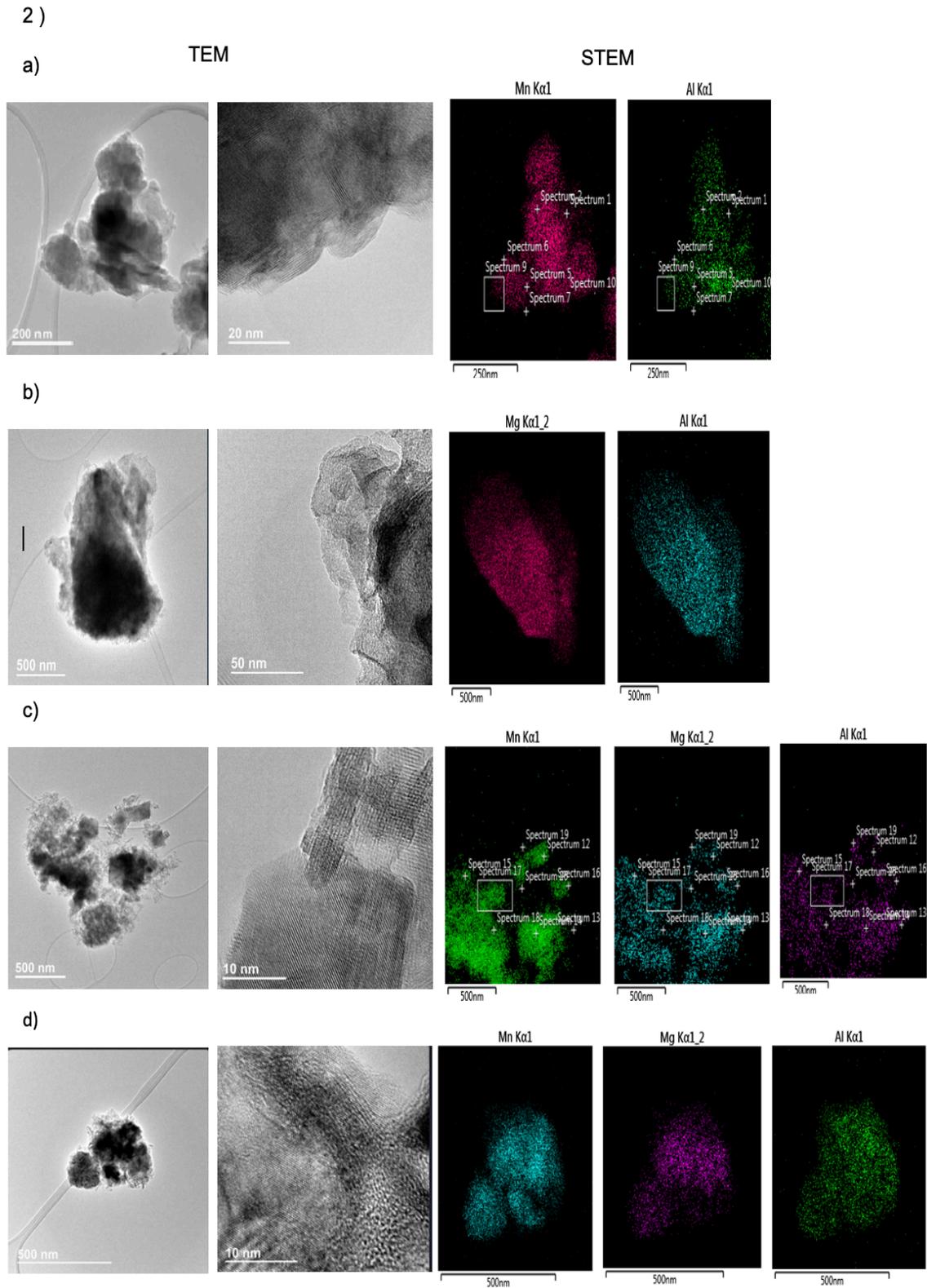


Figura 16. Caracterización de los hidróxidos dobles laminares calcinados a 450 °C mediante: 1) Difracción de rayos X y 2) TEM y STEM: a) MnAl-HDL-C-450 °C, b) MgAl-HDL-C-450 °C, c) MgMnAl-HDL-1-C-450 °C y d) MgMnAl-HDL-2-450 °C

#### 4.2.1.3 Propiedades texturales

En la Tabla 7 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores calcinados. A medida que aumenta la concentración de Mg, se produce un incremento de área BET y el volumen de mesoporo en los materiales, alcanzando los 138 m<sup>2</sup>/g cuando la relación Mg/Mn = ∞.

Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores derivados de los hidróxidos dobles laminares de Al, Mn y Mg

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesoporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
MgAl-HDL-C-450 °C	138	0	0,375
MnMgAl-HDL-1-C-450 °C	109	0,008	0,116
MnMgAl-HDL-2-C-450 °C	67	0	0,106
MnAl-HDL-C-450 °C	14	0	0,020

#### 4.2.2. Ensayo catalítico en descomposición de ozono

Una vez sintetizados, calcinados a 450 °C y caracterizados, se llevó a cabo el testado en la reacción de descomposición de ozono con los distintos catalizadores: 10 w% MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C y derivados de MnMgAl-HDL's.

En la Tabla 8 se recogen los resultados obtenidos, observándose la influencia positiva del incremento de las temperaturas sobre la actividad catalítica de los materiales. Destacan el catalizador de referencia y MnMgAl-HDL-1 (Relación Mg/Mn = 1), con conversiones en torno al 40 % a partir de los 30 °C, atribuible al alto grado de dispersión y accesibilidad de la fase activa (MnO<sub>2</sub>) en la estructura.

De centrarnos en los catalizadores derivados de los hidróxidos dobles laminares de Al, Mn y Mg, existe un aumento de actividad catalítica a medida que lo hace la concentración de Mn. Sin embargo, cuando este valor supera la relación Mn/Mg =1 (es decir, hay un exceso de Mn como catión divalente), el área superficial del material disminuye drásticamente dificultando la accesibilidad del ozono a la fase activa, proporcionando peores resultados catalíticos.

Tabla 8: Conversión de ozono frente a la temperatura de reacción del catalizador de referencia y los derivados de HDL's de Al, Mn y Mg

Catalizador / Temperatura, °C	Conversión, %		
	10	20	30
10 w% MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C-450 °C	14,78	26,20	38,50
MgAl-HDL-C-450 °C	1,52	2,03	1,46
MnMgAl-HDL-1-C-450 °C	7,17	14,51	38,34
MnMgAl-HDL-2-C-450 °C	1,35	6,04	7,48
MnAl-HDL-C-450 °C	0,71	6,53	5,86

#### 4.3. Catalizadores elaborados por mezcla física de Mg-HDL y MnO<sub>2</sub>

En vista de los resultados catalíticos en descomposición de ozono, se propone la síntesis en fase sólida de una nueva familia de catalizadores con un porcentaje de Mn del 64 (como MnMgAl-HDL-1) y 10 w% (como el catalizador de referencia), a partir de MgAL-HDL y óxido de manganeso (IV) (comercial y nanoparticulado).

Tabla 9. Composición química de los catalizadores obtenidos por mezcla física determinada por ICP

Catalizador	Carga de metal, w%		
	Mn	Mg	Al
Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -C	34,21	12,99	4,13
Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -N	29,71	15,24	4,77
Mg-HDL + 10 %w MnO <sub>2</sub> -N	4,87	26,80	9,31

#### 4.3.1. Caracterización

##### 4.3.1.1 Fases cristalinas y morfología

De nuevo, la Figura 17 muestra los DRXs de los catalizadores tal cual fueron sintetizados, a través de mezcla física. Cuando la cantidad de Mn de los materiales es elevada (Mg-HDL + MnO<sub>2</sub>-C, Mg-HDL + MnO<sub>2</sub>-N), apenas se distinguen las señales del Mg-HDL por solapamiento de los picos de difracción. Sin embargo, en el momento en que se iguala la cantidad a la del catalizador de referencia (10 w%), son las señales poco definidas e intensas del óxido de manganeso nanoparticulado las que quedan solapadas debajo de los picos de difracción del MgAl-HDL. En este caso, no sólo se debe a los valores de número de onda coincidentes de ambas señales, sino también al menor tamaño de partícula del MnO<sub>2</sub> difícilmente detectable por DRX.

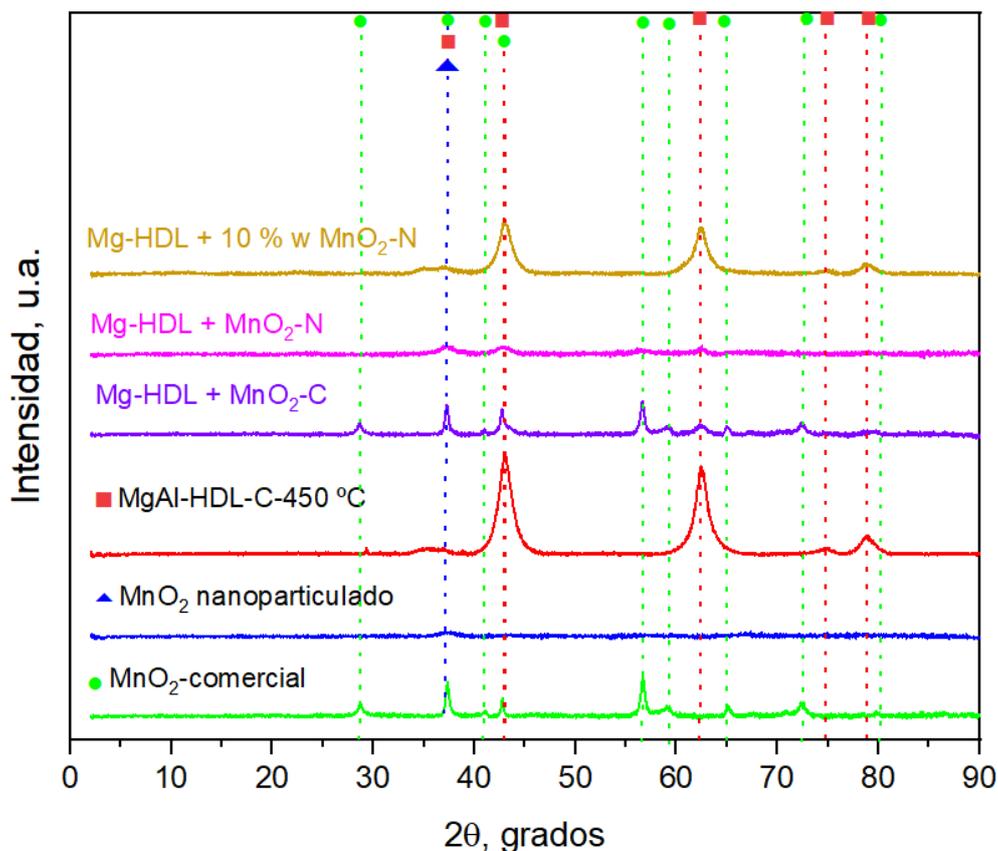


Figura 17. DRX de los catalizadores elaborados por mezcla física.

#### 4.3.1.2 Propiedades texturales

En la Tabla 10 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores elaborados por mezcla física, en correlación con las muestras empleadas en la síntesis. Como era de esperar, el área BET y el volumen de poro resultantes se encuentran comprendidos entre los valores de los catalizadores de partida. Además, a mayores cantidades de  $\text{MnO}_2\text{-N}$  en la muestra final, se obtiene un área superficial más elevada.

Tabla 10. Propiedades texturales de las mezclas físicas

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mesoporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Mg-HDL	138,34	0	0,375
MnO <sub>2</sub> -C	2	0	0,003
MnO <sub>2</sub> -N	160,01	0,007	0,180
Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -C	40,36	0,006	0,080
Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -N	139,22	0,009	0,360
Mg-HDL + 10 % w MnO <sub>2</sub> -N	100,96	0,011	0,230

#### 4.3.2. Ensayos catalíticos en descomposición de ozono tras optimización

Se probó su actividad catalítica en reacción una vez conocidas las propiedades físico-químicas más representativas de estos catalizadores.

En relación a los resultados catalíticos (Tabla 11), parece que se mantiene la relación directa entre la temperatura de reacción y la actividad catalítica de los materiales a excepción de MgAl-HDL + MnO<sub>2</sub>-C, con un perfil catalítico opuesto. Pero lo realmente destacable en esta familia de catalizadores es el papel que desempeña el MnO<sub>2</sub>, llegando a proporcionar conversiones superiores al 87 % a partir de los 10 °C. En este caso, tanto la naturaleza de la fase activa (MnO<sub>2</sub> comercial o nanoparticulado) como su cantidad en la muestra final juegan un papel determinante en reacción. A medida que disminuye el tamaño de partícula más pequeño, como es el caso del MnO<sub>2</sub> nanoparticulado, y su concentración en el catalizador aumenta (> 10 w%, óptimo), se produce un incremento sustancial en su área superficial, favoreciendo la accesibilidad del ozono a la fase activa y, por lo tanto, su descomposición eficaz y efectiva.

Tabla 11. Conversión de ozono frente a la temperatura de reacción de los catalizadores por familias

Catalizador / Temperatura, °C	Conversión, %		
	10	20	30
10 w% MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C-450 °C	14,78	26,20	38,50
MgAl-HDL-C-450 °C	1,52	2,03	1,46
MnMgAl-HDL-1-C-450 °C	7,17	14,51	38,34
MnMgAl-HDL-2-C-450 °C	1,35	6,04	7,48
MnAl-HDL-C-450 °C	0,71	6,53	5,86
Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -C	6,08	3,01	1,79
Mg-HDL + MnO <sub>2</sub> -N	87,12	96,08	99,97
Mg-HDL + 10 % w MnO <sub>2</sub> -N	15,28	23,54	30,64

De la tabla anterior se puede concluir que hay tres catalizadores óptimos para la descomposición de ozono residual en fase gas: Mg-HDL + MnO<sub>2</sub>-N, el catalizador de referencia y MgMnAl-HDL-C-450 °C, siendo el más activo de los tres el elaborado por mezcla física (Mg-HDL + MnO<sub>2</sub>-N), ya que presenta unos valores de conversión cercanos al 100 %, atribuible a su elevada área superficial y a la alta carga y reducido tamaño de partícula de la fase activa, lo cual favorece la accesibilidad del ozono a la fase activa, haciendo posible una descomposición de ozono eficaz.

#### 4.4. Resultados teóricos obtenidos para implementar el dispositivo experimental que modifica la humedad relativa al sistema

En la Tabla 12 se muestra los resultados teóricos obtenidos a partir de las ecuaciones planteadas en la sección 3.4.4.

Tabla 12. Datos para la implementación del dispositivo experimental.

Temperatura de reacción (° C)	F (mol/min)	Fracciones molares de las corrientes del sistema			T <sub>Burbujeador</sub> (° C)
		Ozono (x)	Agua (y)	Oxígeno (z)	
T = 10 °C	F <sub>1</sub> = 0,015	0,021	-	0,979	24,452
	F <sub>2</sub> = 0,007	-	0,030	0,970	
	F <sub>3</sub> = 0,022	0,015	0,009	0,976	
T = 20 °C	F <sub>1</sub> = 0,015	0,021	-	0,979	35,694
	F <sub>2</sub> = 0,006	-	0,058	0,942	
	F <sub>3</sub> = 0,021	0,015	0,017	0,968	
T = 30 °C	F <sub>1</sub> = 0,014	0,022	-	0,978	46,990
	F <sub>2</sub> = 0,006	-	0,105	0,895	
	F <sub>3</sub> = 0,020	0,016	0,031	0,953	

En trabajos futuros a partir de estos datos será posible modificar las variables del sistema existente para obtener la humedad relativa buscada, que en este trabajo se había fijado en 75 % y caudal volumétrico total de trabajo de 0,5 L/min, siendo, 0,15 L/min en la corriente 1 y en la corriente 2 de 0,35 L/min.

## 5. CONCLUSIONES

A lo largo de este Trabajo Fin de Máster se ha estudiado y desarrollado algunas estrategias de síntesis de materiales catalíticos para la obtención de catalizadores capaces de descomponer ozono en condiciones suaves. Dichas estrategias han sido la impregnación a volumen de poro, la síntesis por coprecipitación y la mezcla de sólidos por mezcla física.

A través de los resultados de caracterización de los materiales sintetizados y de los ensayos catalíticos a distintas temperaturas se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- En todos los catalizadores estudiados existe una relación directa entre el aumento del área superficial del catalizador y su actividad catalítica, como ocurre con la temperatura de reacción.
- La presencia de  $\text{MnO}_2$  como fase activa en todos los catalizadores sintetizados es un factor determinante para la obtención de catalizadores óptimos.
- El catalizador de referencia 10 w%  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  muestra una actividad catalítica buena con conversiones en torno al 40 % a partir de los 30 °C, atribuible a la baja carga de Mn y al alto grado de dispersión y accesibilidad de la fase activa ( $\text{MnO}_2$ ) en la estructura.
- Dentro de los LDH's, el MnMgAl-HDL-1-C es el único que ha mostrado alta actividad catalítica en reacción, con un conversión en torno al 40 %, debida a la presencia de  $\text{MnO}_2$  como fase activa, su alta área superficial, el exceso de cationes Mn y su alta dispersión en la superficie del catalizador
- Las catalizadores elaborados por mezcla física reportan los mejores resultados catalíticos, siendo el más prometedor el Mg-HDL +  $\text{MnO}_2\text{-N}$ , con una conversión cercana al 100%, en el cual influye el tamaño de partícula y el porcentaje de  $\text{MnO}_2$  en la composición del catalizador.
- La temperatura de reacción óptima es a 20 °C, ya que ahí se consigue un elevado grado de conversión a una temperatura cercana a la ambiente, haciendo el proceso más sostenible.

- Se ha llevado a cabo con éxito el estudio cualitativo y cuantitativo para la implementación de un dispositivo experimental que permita modificar la humedad relativa de la corriente de ozono, lo cual deja una puerta abierta hacia posibles experimentos futuros para conocer el comportamiento de los catalizadores desarrollados en este trabajo frente a la presencia de agua.

Así pues, aunque se trate de resultados preliminares a falta de optimizarlos, puede decirse que tanto los catalizadores como el procedimiento experimental desarrollados en este TFM constituyen un buen punto de partida para encontrar un buen catalizador y las condiciones de reacción más eficientes para completar la descomposición de ozono en fase gas en presencia de agua.

## CONCLUSIONS

Throughout this Master's Thesis, some strategies for the synthesis of catalytic materials have been studied and developed to obtain catalysts capable of decomposing ozone under mild conditions. These strategies have been pore volume impregnation, synthesis by co-precipitation and the mixing of solids by physical mixing.

Through the characterization results of the synthesized materials and the catalytic tests at different temperatures, the following conclusions have been reached:

- In all the catalysts studied there is a direct relationship between the increase in the surface area of the catalyst and its catalytic activity, as occurs with the reaction temperature.
- The presence of  $\text{MnO}_2$  as an active phase in all the synthesized catalysts is a determining factor for obtaining optimal catalysts.
- The reference catalyst 10 w%  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  shows good catalytic activity with conversions around 40% starting at 30 °C, attributable to the low Mn loading and the high degree of dispersion and accessibility of the phase. active ( $\text{MnO}_2$ ) in the structure.

- Within the LDH's, MnMgAl-HDL-1-C is the only one that has shown high catalytic activity in reaction, with a conversion around 40%, due to the presence of  $\text{MnO}_2$  as active phase, its high surface area, the excess of Mn cations and their high dispersion on the catalyst surface.
- Catalysts made by physical mixing report the best catalytic results, the most promising being Mg-HDL +  $\text{MnO}_2$ -N, with a conversion close to 100%, which is influenced by the particle size and the percentage of  $\text{MnO}_2$  in the composition. of the catalyst.
- The optimal reaction temperature is 20 °C, since a high degree of conversion is achieved there at a temperature close to ambient, making the process more sustainable.
- The qualitative and quantitative study has been successfully carried out for the implementation of an experimental device that allows modifying the relative humidity of the ozone stream, which leaves an open door to possible future experiments to understand the behavior of the developed catalysts. in this work against the presence of water.

Thus, although these are preliminary results in the absence of optimization, it can be said that both the catalysts and the experimental procedure developed in this TFM constitute a good starting point to find a good catalyst and the most efficient reaction conditions to complete the decomposition. of ozone in the gas phase in the presence of water.

## CONCLUSIONS

Al llarg d'aquest Treball Fi de Màster s'ha estudiat i desenvolupat algunes estratègies de síntesis de materials catalítics per a l'obtenció de catalitzadors capaços de descompondre ozó en condicions suaus. Aquestes estratègies han sigut la impregnació a volum de porus, la síntesi per oprecitació i la mescla de solguts per mescla física.

A través dels resultats de caracterització dels materials sintetitzats i dels assajos catalítics a diferents temperatures s'han aconseguit les següents conclusions:

- En tots els catalitzadors estudiats existeix una relació directa entre l'augment de l'àrea superficial del catalitzador i la seua activitat catalítica, com ocorre amb la temperatura de reacció.
- La presència de  $\text{MnO}_2$  com a fase activa en tots els catalitzadors sintetitzats és un factor determinant per a l'obtenció de catalitzadors òptims.
- El catalitzador de referència 10 w%  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  mostra una activitat catalítica bona amb conversions entorn del 40% a partir dels 30 °C, atribuïble a la baixa càrrega de Mn i a l'alt grau de dispersió i accessibilitat de la fase activa ( $\text{MnO}_2$ ) en l'estructura.
- Dins dels LDH's, el MnMgAl-HDL-1-C és l'únic que ha mostrat alta activitat catalítica en reacció, amb un conversió entorn del 40%, deguda a la presència de  $\text{MnO}_2$  com a fase activa, la seua alta àrea superficial, l'excés de cations Mn i la seua alta dispersió en la superfície del catalitzador.
- Les catalitzadors elaborats per mescla física reporten els millors resultats catalítics, sent el més prometedor el Mg-HDL +  $\text{MnO}_2\text{-N}$ , amb una conversió pròxima al 100%, en el qual influeix la grandària de partícula i el percentatge de  $\text{MnO}_2$  en la composició del catalitzador.
- La temperatura de reacció òptima és a 20 °C, ja que ací s'aconsegueix un elevat grau de conversió a una temperatura pròxima a l'ambiente, fent el procés més sostenible.
- S'ha dut a terme amb èxit l'estudi qualitatiu i quantitatiu per a la implementació d'un dispositiu experimental que permetia modificar la humitat relativa del corrent d'ozó, la qual cosa deixa una porta oberta cap a possibles experiments futurs per a conèixer el comportament dels catalitzadors desenvolupats en aquest treball enfront de la presència d'aigua.

Així doncs, encara que es tracte de resultats preliminars mancants d'optimitzar-los, pot dir-se que tant els catalitzadors com el procediment experimental desenvolupats en aquest TFM constitueixen un bon punt de partida per a trobar un bon catalitzador i les condicions de reacció més eficients per a completar la descomposició d'ozó en fase gas en presència d'aigua.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Batakliiev, V. Georgiev, M. Anachkov, S. Rakovsky, and G. E. Zaikov, "Ozone decomposition," *Interdiscip Toxicol*, vol. 7, no. 2, pp. 47–59, Jun. 2014, doi: 10.2478/intox-2014-0008.
- [2] "¿Qué es el Ozono? Propiedades y Beneficios | ASP Ozono." <https://www.aspozono.es/que-es-el-ozono.asp> (accessed Aug. 23, 2023).
- [3] V. Mugica Álvarez, "OZONO ATMOSFÉRICO: Héroe y villano ambiental," *Boletín de la Sociedad Química de México*, pp. 19–21. [Online]. Available: <http://svs.gsfc.nasa.gov/4272>.
- [4] Environmental Protection Agency (EPA), "National Ambient Air Quality Standards for Ozone," *Federal Register*, vol. 80, no. 206. Oct. 26, 2015. [Online]. Available: <http://www.epa.gov>.
- [5] A. Roca Sánchez, "ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE OZONO," Universitat Politècnica de València, Valencia, 2015.
- [6] M. Remondino and L. Valdenassi, "Different uses of ozone: Environmental and corporate sustainability. Literature review and case study," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 10, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.3390/su10124783.
- [7] B. Dhandapani and S. T. Oyama, "Gas phase ozone decomposition catalysts," 1997.
- [8] S. T. Oyama, "Chemical and Catalytic Properties of Ozone," *Catal Rev Sci Eng*, vol. 42, no. 3, pp. 279–322, 2000, doi: 10.1081/CR-100100263.
- [9] Y. H. Liu *et al.*, "Birnessite-Type Manganese Dioxide Nanosheets on Metal-Organic Frameworks with High Catalytic Activity in Ozone Decomposition," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 6, no. 9, pp. 7794–7801, May 2023, doi: 10.1021/acsanm.3c00917.
- [10] H. Liang, Q. Zheng, K. Zhang, Y. Yang, and R. He, "Mesoporous CeOx/MnOx catalyst derived from Mn-BTC for ozone catalytic decomposition," *Appl Catal A Gen*, vol. 653, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119080.

- [11] J. Jia, P. Zhang, and L. Chen, “Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures,” *Appl Catal B*, vol. 189, pp. 210–218, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.055.
- [12] B. Liu, Z. Yi, Y. Yang, Y. Li, J. Yang, and M. Zhu, “Unlocking efficient and robust ozone decomposition with CNT-confined manganese oxide via synergistic electronic modulation,” *Appl Catal B*, vol. 334, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.122788.
- [13] R. I. Gutiérrez Reyes, “FLUORACIÓN DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA COMO ESTRATEGIA PARA MODIFICAR SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS,” Instituto Politécnico Nacional, México, 2016.
- [14] D. R. Martínez and G. G. Carbajal, “Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología,” *Avances en Química*, vol. 7, no. 1, pp. 87–99, 2012, [Online]. Available: [www.saber.ula.ve/avancesenquimica](http://www.saber.ula.ve/avancesenquimica)
- [15] J. F. Da Costa Serra, “Desarrollo de nuevos catalizadores de reformado de bioetanol para la producción sostenible de H<sub>2</sub>,” Universitat Politècnica de València, Valencia, 2015.
- [16] S. Wang *et al.*, “Manganese-based layered double hydroxide nanoparticles as highly efficient ozone decomposition catalysts with tunable valence state,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 24, pp. 12817–12823, Jun. 2020, doi: 10.1039/d0nr02796k.
- [17] “Técnicas - Difracción de Rayos X - Caracterización de Materiales Cristalinos.” <https://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/DRXP.htm> (accessed Aug. 15, 2023).