



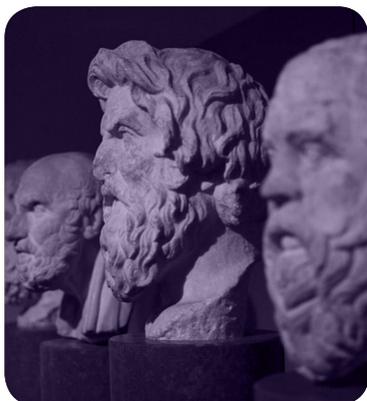
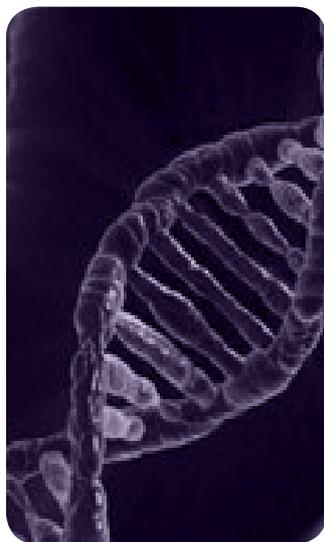
# MÁSTERES de la UAM

Facultad de  
Ciencias / 16-17

Ingeniería Química



Campus Internacional  
**excelencia** UAM  
CSIC+



**Estudio  
de catalizadores  
Fe/SiC  
monolíticos para  
procesos CWPO**  
*Gregorio de la Osa  
de Frutos*

978-84-8344-6215



## **MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Curso académico 2016-17**

**Trabajo Fin de Master**

### **ESTUDIO DE CATALIZADORES Fe/SiC MONOLÍTICOS PARA PROCESOS CWPO**

**Autor: Gregorio de la Osa de Frutos**

Directores: Dra. Asunción Quintanilla Gómez (UAM) y

Dr. Manuel Belmonte Cabanillas (ICV-CSIC)

El trabajo se ha realizado en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid y en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) bajo la supervisión de la Dra. Asunción Quintanilla Gómez y del Dr. Manuel Belmonte Cabanillas, respectivamente. Las investigaciones se han llevado a cabo dentro del proyecto MAT2015-67437-R.

## INDICE

<b>1 Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Introducción .....</b>	<b>3</b>
2.1 Aguas residuales industriales .....	3
2.2 Tratamientos de aguas residuales.....	3
2.3 Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (CWPO)..	6
2.4 Empleo de reactores monolíticos en Procesos de Oxidación Húmeda .....	7
2.5 Técnicas de fabricación aditiva: fundamentos del colaje controlado por ordenador (Robocasting).....	8
2.6 Objetivos .....	11
<b>3 Procedimiento experimental.....</b>	<b>12</b>
3.1 Fabricación de monolitos de SiC por Robocasting.....	12
3.2 Reacciones de oxidación.....	15
3.3 Técnicas analíticas .....	16
3.3.1 Caracterización del catalizador.....	16
3.3.2 Caracterización de efluentes .....	17
<b>4 Discusión de resultados .....</b>	<b>19</b>
4.1 Composición y estudio reológico de la tinta.....	19
4.2 Caracterización de los monolitos preparados .....	21
4.2.1 Dimensiones y propiedades texturales.....	21
4.2.2 Tamaño de nanopartícula de $\beta$ -SiC.....	23
4.2.3 Contenido de Fe de los catalizadores.....	25
4.3 Estudio de la actividad catalítica.....	26
4.4 Monolitos Fe/ $\beta$ -SiC frente a otros catalizadores empleados en CWPO .....	32
<b>5 Conclusiones.....</b>	<b>34</b>
<b>6 Bibliografía.....</b>	<b>35</b>

## 1. RESUMEN

La Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (en inglés “catalytic wet peroxide oxidation”, CWPO) es una técnica emergente en el campo del tratamiento de aguas residuales industriales dentro de los procesos de oxidación avanzada (en inglés “advanced oxidation processes”, AOP), siendo aplicada a la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas. Supone un importante avance respecto a técnicas ya afianzadas como el proceso Fenton, ya que evita la generación de lodos de hierro y no necesita trabajar a un pH tan ácido.

Por otra parte, en los últimos años se ha producido un gran desarrollo en las técnicas de fabricación aditiva (en inglés “additive manufacturing”, AM) en la fabricación de estructuras tridimensionales (3D) en multitud de campos (automoción, biomedicina, arquitectura, bienes de consumo...). Estas técnicas también suponen una vía muy útil para la obtención de estructuras 3D que puedan actuar como catalizadores monolíticos.

En este proyecto se propone la fabricación de catalizadores monolíticos activos, eficientes y estables basados en carburo de silicio (SiC) nanométrico (97,5% en masa  $\beta$ -SiC, 0,72% en masa Fe) para su uso en un proceso CWPO de eliminación de fenol de aguas residuales.

Los catalizadores fueron fabricados mediante la técnica de robocasting o colaje controlado por ordenador, técnica de AM que realiza la impresión 3D de un filamento continuo a partir de una tinta acuosa con determinadas características reológicas.

Una vez conseguida la tinta idónea por el contenido en sólidos (56% en peso) y con un comportamiento pseudoplástico adecuado para la impresión 3D, se procedió a la fabricación de monolitos cilíndricos, los cuales fueron calcinados a 600 °C para eliminar el agua y los aditivos orgánicos añadidos a las tintas. Posteriormente los monolitos se sinterizaron a diferentes temperaturas (1000 °C, 1200 °C, 1500 °C y 1800 °C) mediante la técnica de sinterización mediante corriente eléctrica pulsada (SPS), sin presión y en atmósfera de Argón.

Los reactores monolíticos obtenidos presentan una densidad de celda de 73-75 celda/cm<sup>2</sup>, una densidad de sólido de 1130-1505 kg/m<sup>3</sup>, una porosidad de 0,55-0,59 y una superficie específica BET de 23,5-30,9 m<sup>2</sup>/g, excepto los monolitos tratados a 1800 °C (0,09 m<sup>2</sup>/g).

El diámetro de partícula de los diferentes monolitos se mantuvo constante entre los 39-46 nm, excepto en las estructuras tratadas a 1800 °C, donde el tamaño aumentó considerablemente hasta valores de 1300 nm.

A continuación se estudió la actividad catalítica de los monolitos en el proceso de CWPO de fenol en un reactor de lecho fijo, así como la del polvo de  $\beta$ -SiC comercial. Se evaluaron las conversiones de fenol, carbono orgánico total (en inglés “total organic carbón”, TOC) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), así como su eficiencia. Los ensayos se efectuaron a presión atmosférica, con una temperatura de 75 °C y unas concentraciones iniciales de 1 g/L en el caso del fenol y 5 g/L en el caso del  $H_2O_2$ .

En los ensayos se observó que al incrementarse el tiempo espacial, las conversiones de fenol, TOC y  $H_2O_2$  aumentaron.

El polvo  $\beta$ -SiC nanoestructurado presentó buenas propiedades catalíticas, llegando al 94,6% de conversión de fenol y 53% de disminución de TOC, con un tiempo espacial de  $124 \text{ gcat}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En cuanto a los monolitos, los tratados a 600 °C y 1000 °C exhibieron las mejores propiedades catalíticas, llegando a eliminar el 82% y el 85% del fenol, respectivamente. Los monolitos tratados a 1200 °C presentan una actividad razonable (71% conversión de fenol), mientras que los monolitos tratados a 1500 °C y 1800 °C no logran alcanzar el 60% de conversión de fenol. La actividad catalítica es determinada principalmente por la accesibilidad del hierro presente en el monolito. También se observó que tras sólo 20 horas de uso los monolitos dejan de perder hierro por lixiviación, sin llegar a pérdidas superiores al 20% en peso y manteniendo actividad catalítica. Esta pérdida de hierro es mayor en los monolitos tratados a una temperatura menor.

Por todo ello, los monolitos tratados térmicamente a 1200 °C parecen la mejor opción de las estudiadas en este proyecto para llevar a cabo el proceso de CWPO de fenol. Sin embargo, sería necesario aumentar el grado de mineralización para que puedan ser aplicados en un futuro, bien aumentando la temperatura del proceso o incrementando la concentración de hierro.

## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1. Aguas residuales industriales**

El elevado y vital uso del agua en la industria en la actualidad, junto con el aumento de la población, la rápida industrialización mundial y la escasez de recursos hídricos en buena parte del planeta, hace que uno de los principales problemas ambientales a solucionar sea el tratamiento de aguas residuales procedentes de las plantas industriales.<sup>[1]</sup>

Debido a la gran variedad de actividades industriales, las aguas residuales industriales cuentan con una gran diversidad de contaminantes, y un caudal muy variable.

Estas aguas presentan residuos altamente tóxicos que pueden causar un impacto negativo en el medio ambiente y en el ser humano, presentando características carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas.<sup>[2]</sup>

Entre ellos destacan los fenoles, compuestos no biodegradables con una gran toxicidad incluso a concentraciones muy bajas.<sup>[3]</sup> Además, son resistentes a los ataques microbianos y pueden producir derivados halogenados en las aguas, dañando gravemente el medio ambiente y produciendo un alto riesgo para el ser humano.<sup>[4,5]</sup> Principalmente se originan en la producción de químicos orgánicos de base (47%), refinerías de petróleo y de gas (23%), industrias del metal, e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%).<sup>[6]</sup>

### **2.2. Tratamientos de aguas residuales**

Las técnicas de tratamiento de aguas residuales industriales deben asegurar que las aguas no sobrepasan los límites legales de concentración de contaminantes, y pueden clasificarse en técnicas destructivas y no destructivas. Las técnicas destructivas transforman los contaminantes en otros menos tóxicos y peligrosos, mientras que las técnicas no destructivas trasladan los contaminantes del agua a otro medio, y suelen ser una etapa previa antes de su eliminación química. La Tabla 2.1 muestra la clasificación de las distintas técnicas de tratamiento de aguas residuales industriales.

Tabla 2.1. Técnicas de tratamiento de aguas residuales industriales.

TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES		
No destructivas	Destructivas	
Adsorción	Reducción	
Desorción	Oxidación biológica	
Extracción con disolventes	Oxidación química	Incineración
		Oxidación húmeda supercrítica
Oxidación húmeda con aire		
Procesos de oxidación avanzada		
Tecnología de membranas		

De todas estas técnicas, la tecnología de membranas y los diferentes tipos de oxidación avanzada son considerados tecnologías emergentes, debido a los nuevos avances técnicos y las nuevas aplicaciones descubiertas: [6]

- *Tecnología de membranas*: se basa en la separación de dos fases por medio de barreras físicas semipermeables, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo selectivamente el movimiento de las moléculas a través de ellas. Esto permite la separación de los compuestos contaminantes del agua, dejando por un lado el efluente acuoso depurado, y por otro una corriente con el contaminante concentrado.
- *Procesos de Oxidación*: consisten en la oxidación de los contaminantes orgánicos mediante un agente oxidante (aire, oxígeno, agua) que transforma los contaminantes en sustancias inocuas o que pueden ser fácilmente eliminados mediante tratamientos convencionales, como es la oxidación biológica. Entre estas técnicas se encuentran la oxidación húmeda no catalítica (en inglés “wet air oxidation”, WAO), la oxidación húmeda supercrítica (en inglés, “supercritical wet air oxidation”, SWAO), la oxidación húmeda catalítica (en inglés, “catalytic wet air oxidation”, CWAO) y los procesos avanzados de separación.
- *Procesos avanzados de oxidación (en inglés, “advanced oxidation processes”, AOP)*: son procesos en los que se oxida la materia orgánica mediante la generación de radicales, con base en la elevada capacidad oxidante de los radicales  $\cdot\text{OH}$ . [7] Se clasifican según el reactivo utilizado en la generación de radicales, siendo los más utilizados procesos con

combinaciones de ozono ( $O_3$ ),  $H_2O_2$ , radiación ultravioleta y fotocatalisis. Los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad dada la gran reactividad de los radicales  $\cdot OH$ ; lo que facilita la eliminación de los contaminantes de aguas residuales. [6] La versatilidad de estos procesos se ve favorecida por el hecho de que existen diferentes vías para formar radicales  $\cdot OH$ , lo que permite un mejor cumplimiento de las exigencias específicas de tratamiento. [8]

En la Tabla 2.2 se muestran los procesos avanzados de separación, clasificados en procesos químicos y fotoquímicos.

*Tabla 2.2. Procesos avanzados de oxidación (AOP).*

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH$ )	Fotólisis con radiación ultravioleta (UV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Ozono y radiación ultravioleta ( $O_3/UV$ )
Proceso Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) <b>Proceso CWPO (catalizador sólido/<math>H_2O_2</math>)</b>	Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ )
Oxidación electroquímica / electrocatalítica/electro-fenton)	Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta( $O_3/H_2O_2/UV$ )
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ) o (catalizador/ $H_2O_2/UV$ )
Tratamientos con ultrasonido ( $O_3/US$ ) ( $H_2O_2/US$ ) Sono-Fenton ( $Fe^{2+}-Fe^{3+}/(H_2O_2/US)$ )	Fotocatalisis heterogénea (catalizador/UV)

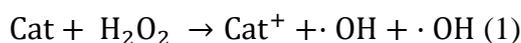
Entre los procesos de oxidación avanzada, uno de los más prometedores, económicos y efectivos es el proceso Fenton. Es un proceso de catálisis homogénea que consiste en la descomposición catalítica del  $H_2O_2$  en radicales  $\cdot OH$  mediante la adición de sales de  $Fe^{2+}$  a  $pH < 3$ . [9] Estos radicales oxidan la materia orgánica y los compuestos inorgánicos presentes en el agua residual. En investigaciones previas, este proceso ha llegado a

eliminar el 100% del fenol y el 99% de la demanda química de oxígeno (DQO), siendo el proceso de oxidación que presenta una mayor velocidad de degradación de materia orgánica manteniendo un coste económico competitivo frente al resto de AOP.<sup>[10]</sup> Sin embargo, el proceso presenta notorias desventajas como son la dificultad de trabajar con un estricto control de pH para valores inferiores a 3, la baja eficiencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y la generación de un lodo final de hierro que ha de ser tratado para evitar una mayor contaminación.<sup>[11]</sup>

Para superar estas limitaciones, se sustituyen las sales de hierro por un catalizador sólido, dando lugar a un proceso de catálisis heterogénea denominado Proceso de Oxidación Húmeda Catalítica con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CWPO).<sup>[11]</sup>

### **2.3 Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (CWPO)**

Se basa en el uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y de un catalizador heterogéneo. A continuación se muestran en las expresiones 1 y 2 las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso:



Los catalizadores utilizados suelen constar de una fase activa metálica fijada a la superficie de un sólido poroso. La fase activa ayuda a realizar las reacciones de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mientras que el sólido poroso ayuda a retenerla y distribuirla de forma homogénea. Han de ser estables con el tiempo de uso, ser resistentes en las condiciones de operación empleadas y no sinterizar o lixiviar fase activa durante el proceso. Los metales más utilizados son Fe y Cu <sup>[12,13,16]</sup>, aunque también se han empleado otros como Ce o Au <sup>[6,12]</sup>, mientras que los soportes más utilizados son arcillas, zeolitas (ZSM-5) <sup>[4,12,13,16]</sup>, alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o carbones activos. <sup>[12,13]</sup>

Otra posibilidad es que el sólido poroso, además de realizar las funciones anteriormente comentadas, sea catalíticamente activo sin la incorporación de ningún metal. En investigaciones anteriores se han estudiado catalizadores carbonosos formados por carbón activado (90% conversión de fenol, 5% TOC),<sup>[17]</sup> negro de humo (94-99% conversión de fenol, 58-72% TOC) o grafito (98% fenol, 60% TOC).<sup>[12]</sup>

Los principales inconvenientes del empleo de estos catalizadores heterogéneos son la falta de actividad (como es el caso de los catalizadores basados en carbón) y que son poco estables a causa de la lixiviación de la fase activa. Debido a estas limitaciones, actualmente no existen unidades comerciales de CWPO basadas en estos catalizadores.

Los estudios sobre CWPO encontrados en la literatura, están generalmente orientados a la búsqueda de catalizadores activos, estables y eficientes en el consumo del peróxido de hidrógeno, emplean condiciones relativamente suaves de operación, con temperaturas de reacción que varían entre la ambiental y 160 °C <sup>[3,4,12,16]</sup> raramente superando los 100 °C; y con presiones entre 1 atm y 10 atm. <sup>[3,4,12,16]</sup> El pH inicial varía entre 2,5 y 8,0 <sup>[3,12,16]</sup> aunque suele llevarse a cabo principalmente entre 3,0 y 5,5. Las concentraciones de contaminante estudiadas oscilan entre 0,1 mg/L y 5,0 mg/L, <sup>[12]</sup> mientras que la carga de catalizador varía entre 0,3 y 20,0 g/L <sup>[12,13]</sup>, con un porcentaje de fase activa entre 0,1 y el 20%. <sup>[12, 13]</sup>

La cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleada suele ser igual o mayor a la cantidad estequiométrica necesaria para mineralizar completamente los componentes orgánicos del agua residual. <sup>[3,4,12]</sup> En cuanto a los tiempos de reacción, principalmente se usan entre 2 y 8 h de residencia, aunque en algunos casos se encuentran tiempos de minutos o días.

Bajo estas condiciones, los compuestos orgánicos se oxidan mayoritariamente a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua, junto a compuestos orgánicos biodegradables, como ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, fumárico, oxálico, malónico, acético y fórmico).<sup>[15]</sup>

Además de estudiar la desaparición del contaminante orgánico objeto de estudio, es común determinar la concentración de carbono orgánico total (TOC) para determinar el porcentaje de mineralización logrado, así como el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de cara a evaluar la eficiencia del consumo de este, ya que es el empleo de este oxidante lo que encarece el tratamiento de las aguas.

#### **2.4. Empleo de reactores monolíticos en procesos de oxidación húmeda**

No son muchos los trabajos encontrados en la literatura que estudien el empleo de reactores monolíticos en el tratamiento de aguas residuales industriales. Cabe destacar los procesos de oxidación húmeda con aire (CWAO). Se trata de reactores monolíticos

de platino y paladio, soportados sobre alúmina y aplicados a la eliminación de ácido acético y celulosa respectivamente <sup>[19,20]</sup>.

En relación a los procesos CWPO sólo se ha encontrado un trabajo, en el que se emplea un catalizador monolítico de Cu sobre ZSM5, obteniendo resultados con conversiones del 100% de fenol y del 92% de TOC, con una temperatura de reacción de 50 °C y un tiempo espacial de 63 gcat·h·L<sup>-1</sup>, y cuyo proceso está controlado por las limitaciones difusionales internas y externas. <sup>[4]</sup>

Resulta interesante profundizar sobre el empleo de reactores monolíticos en estos tratamientos, ya que presentan una serie de ventajas respecto a otro tipo de reactores, como los de lecho fijo o los empacados:

- Menor pérdida de carga.
- Dispersión axial más baja.
- Vida de catalizador más larga.
- Limpieza más simple de las partículas acumuladas en las paredes de los canales.
- Fácil escalado.

## **2.5. Técnicas de fabricación aditiva: fundamentos del colaje controlado por ordenador (Robocasting)**

En los últimos años, las técnicas de fabricación aditiva (en inglés “additive manufacturing”, AM) están teniendo cada vez más importancia en el mundo de la cerámica. Dichas técnicas permiten reducir de manera significativa el tiempo de fabricación y el coste; éste último hasta un 80%.<sup>[24]</sup>

Las técnicas AM consisten en el ensamblado de objetos 3D mediante la adición punto a punto, línea a línea o plano a plano de un material, sin necesidad de utilizar moldes o máquinas herramienta.<sup>[24]</sup>

Estas técnicas se pueden dividir según la dimensión en la que extruden:

### **A) Punto a punto:**

*Impresora 3D:* esta tecnología es capaz de producir figuras con gran precisión. Existen dos métodos de impresión diferente: técnica de impresión directa e indirecta. La impresión directa consiste en depositar

gota a gota una tinta cerámica con alto contenido en orgánicos sobre un sustrato. En cambio, la impresión indirecta consiste en depositar un líquido aglutinante encima de una capa de polvo cerámico. Esto permite crear piezas más complejas, incluyendo elementos colgantes o huecos. Este método es el más extendido comercialmente.

B) Línea a línea:

*Sinterizado selectivo por láser:* una capa de polvo es depositada y a continuación es sinterizada selectivamente incidiendo un láser de alta potencia.

*Extrusión sin forma predefinida de cerámicos:* basada en la deposición continua de un filamento cerámico. Dentro de este apartado se encuentran, entre otras, las técnicas de robocasting o colaje controlado por ordenador y deposición fundida de un termoplástico con alto contenido de cerámicos.

C) Plano a plano:

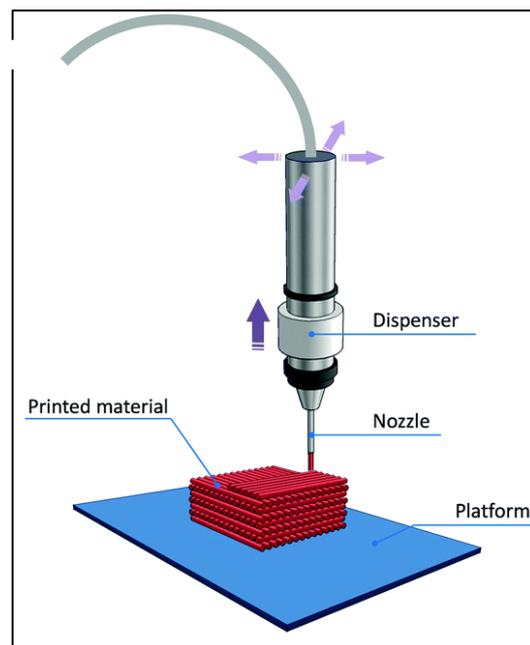
*Estereolitografía:* se forma la estructura 3D capa a capa incidiendo una radiación ultravioleta sobre una solución fotocurable que contiene un monómero, las partículas cerámicas y un material que absorbe la radiación. El haz de luz escanea la solución siguiendo un patrón y donde incide la luz cura la solución transformándola en un polímero sólido. Las zonas no expuestas a la luz se eliminan posteriormente.

*Manufacturado de objetos laminados:* sucesivas láminas de cerámico recubiertos con un adhesivo son pegadas entre sí y posteriormente recortadas con un láser o un objeto cortador.

Una de las principales técnicas de fabricación por adición de cerámicos en 3D es el robocasting o colaje controlado mediante ordenador. Esta técnica consiste en extrudir una pasta o tinta cerámica concentrada formando sucesivas capas. La tinta se extrude a través de una aguja de pequeñas dimensiones (diámetro de 100-800  $\mu\text{m}$ ) siguiendo un diseño

3D hecho previamente con un software informático (RoboCAD 4.0, 3-D Inks LLC, Stillwater,OK).

El equipo cuenta con un sistema de desplazamiento que le permite moverse en las tres dimensiones. El sistema permite ajustar el diseño al diámetro de la aguja seleccionada, dotándole de una mayor precisión. Además, el sistema calcula la presión que necesitará impulsar al émbolo de la jeringuilla para lograr una extrusión continua y controlada. La Figura 2.1 muestra esquemáticamente el proceso.



*Figura 2.1- Esquema de la técnica de robocasting*

Es crucial controlar las propiedades reológicas del material, en especial, la viscosidad dinámica y el módulo elástico de cizalla. Las tintas deben tener un comportamiento pseudoplástico, de manera que en estado de reposo sean lo suficientemente rígidas para soportar el peso de las capas superiores y que la estructura no colapse; mientras que cuando estén sometidas a la tensión de cizalla requerida por el extrusor, puedan fluir de forma continua y controlada.<sup>[25]</sup> Además deben tener una concentración de sólidos elevada para que la estructura se mantenga tras el proceso de calcinación, en el cual se elimina el agua y gran parte de los aditivos orgánicos empleados.

Recientemente se han publicado trabajos de fabricación de estructuras 3D porosas basadas en SiC mediante la técnica de robocasting o colaje controlado por ordenador,<sup>[26,27]</sup> posibilitando la obtención de estructuras de este material con una gran complejidad

geométrica, modificando el patrón 3D de canales porosos, y pudiendo introducir otros materiales (grafeno) en la estructura.

## **2.6. Objetivos**

El objetivo principal de este trabajo consiste en el estudio de catalizadores Fe/ $\beta$ -SiC monolíticos para su aplicación en procesos CWPO para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas por compuestos orgánicos recalcitrantes. En este trabajo se ha seleccionado fenol como contaminante tipo. La preparación y caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC y los ensayos de actividad se han realizado en la Sección de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la UAM. Los objetivos concretos son:

- Fabricación de monolitos Fe/ $\beta$ -SiC nanoestructurado mediante la técnica de robocasting a partir de tintas con alto contenido en sólidos.
- Determinación de la temperatura de sinterización más adecuada en base a la actividad y estabilidad catalítica de los monolitos en el proceso CWPO.

### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Fabricación de monolitos Fe/ $\beta$ -SiC por robocasting**

En este trabajo, se ha utilizado  $\beta$ -SiC nanométrico comercial (nano- $\beta$ -SiC, NanoAmor, USA). Las especificaciones del suministrador indican un tamaño de partícula es de 45-55 nm, una superficie específica de 35-40 m<sup>2</sup>/g, de elevada pureza y mayormente amorfo. El contenido en Fe es de 0,72% en peso.

Los aditivos orgánicos empleados durante la fabricación las tintas fueron los siguientes:

- Polietilenimina de alto y de bajo peso molecular (Sigma Aldrich, H-PEI, L-PEI). Son polielectrolitos catiónicos que actúan como dispersantes con el objetivo de aumentar la concentración de sólidos en la tinta. Tienen un peso molecular de 25000 g/mol (H-PEI) y 2000 g/mol (L-PEI) y son utilizados en disolución acuosa al 50% en peso.
- Metilcelulosa (Methocel F4M, MC): polímero de elevado peso molecular que actúa como viscosificante y aporta homogeneidad a la tinta durante la extrusión.<sup>[26]</sup> Se ha empleado en disolución acuosa al 5% en peso.

Inicialmente se introducen en un bote de teflón 4 ml de agua destilada, 0,6 g de H-PEI, 0,6 g de L-PEI y 15 bolas de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) de 4 mm de diámetro que servirán para mezclar la tinta en un molino planetario de bolas (AR-250; Thinky Company, Laguna Hills, CA) a 1100 rpm durante 50 s. A continuación se añade poco a poco el polvo de  $\beta$ -SiC, mezclando la tinta tras cada adición. Cuando ya se ha añadido la mitad del polvo, se introducen 1,15 g de MC y 0,4 g de agua destilada; y se sigue añadiendo polvo hasta llegar al máximo (9,15 g). Por último se añade el resto de agua destilada (0,4 g).

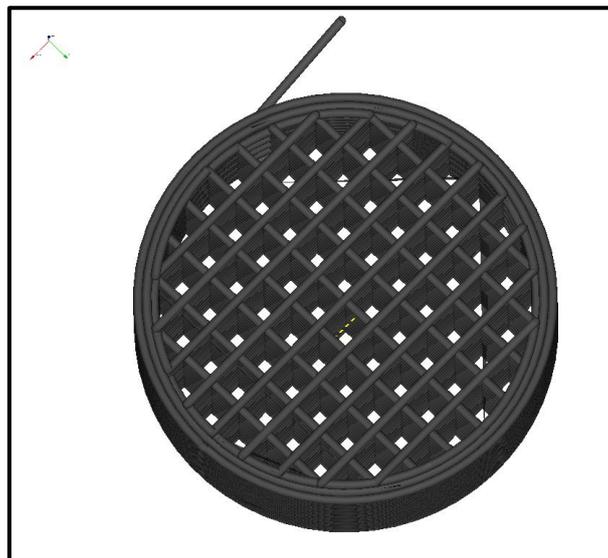
Las propiedades reológicas de la tinta fueron analizadas mediante un reómetro rotacional (C-VOR 200; Bohlin Instruments, EastBrunswick, NJ), utilizando el sistema de medición cono-plato (C14; Bohlin) (Figura 3.1). Se analizó la evolución de la viscosidad aparente de la tinta sometida a velocidad de cizalla entre 0,0875 s<sup>-1</sup> y 200 s<sup>-1</sup>; y el módulo elástico con tensiones de cizalla entre 0,5 Pa y 1000 Pa. En ambos casos se trabajó con una frecuencia fija de 1 Hz.

Para ello, se coloca con una espátula una pequeña cantidad de tinta en el plato del rotámetro y se ajusta el cono dejando 150  $\mu$ m de separación entre ambos.



*Figura 3.1. Reómetro Bohlin CVO 100*

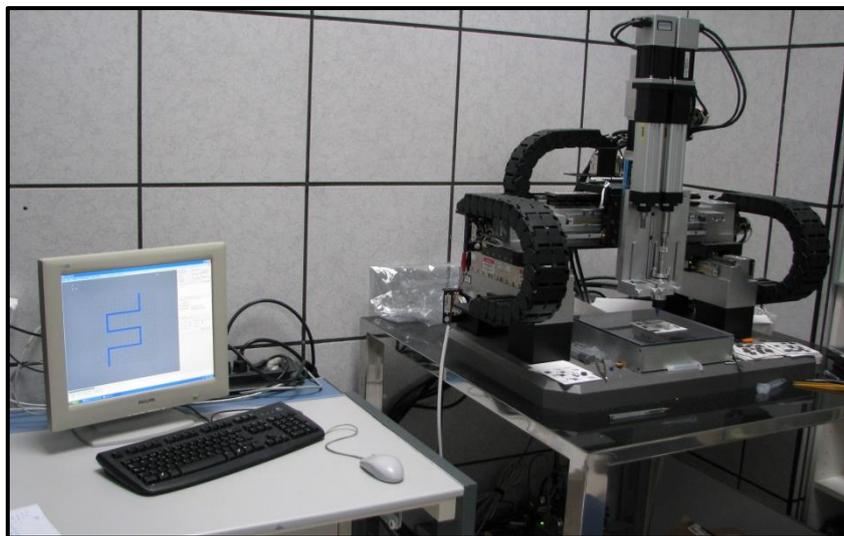
A continuación se realizó el diseño de los monolitos mediante el programa RoboCAD 4.0 (3-D Inks LLC, Stillwater, OK) (Figura 3.2). En él se especifica el diámetro de la punta a utilizar durante la extrusión, así como la distancia entre los filamentos y las dimensiones del monolito.



*Figura 3.2. Diseño del monolito mediante el programa RoboCAD 4.0*

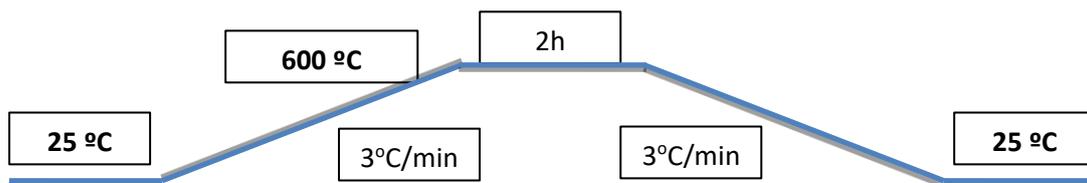
Tras fabricar la tinta, ésta se introduce en una jeringa con un diámetro de barril de 9,5 mm (EFD Inc., East Providence, RI), cuyo émbolo es enroscado al soporte del equipo de

robocasting (Figura 3.3). En la punta de la jeringa se coloca una aguja de 330 nm de diámetro por donde se extrudirá la tinta. Considerando el diseño realizado previamente, el regulador de flujo aplica presión sobre el émbolo y la tinta fluye a través de la aguja, imprimiéndose sobre una placa de alúmina. La aguja ha de encontrarse en una posición que permita la impresión de la tinta sobre el soporte sin que ambos entren en contacto, pero a una distancia mínima para asegurar una impresión precisa. La velocidad de impresión fijada en el plano x-y fue de 25 mm/s; con unas dimensiones programadas de 14 mm de diámetro de rodillo, 1,3 mm de espaciado entre rodillos y 20 capas de altura del monolito.



*Figura 3.3. Equipo de robocasting empleado en el proyecto*

Los monolitos se dejaron secar al aire durante al menos 24 h y, posteriormente, se calcinaron a 600 °C durante 2 h en un horno eléctrico para eliminar el resto del agua y los aditivos orgánicos. En la Figura 3.4 se muestra la rampa de calentamiento llevada a cabo en el horno eléctrico.



*Figura 3.4 Rampa de calcinación de los monolitos.*

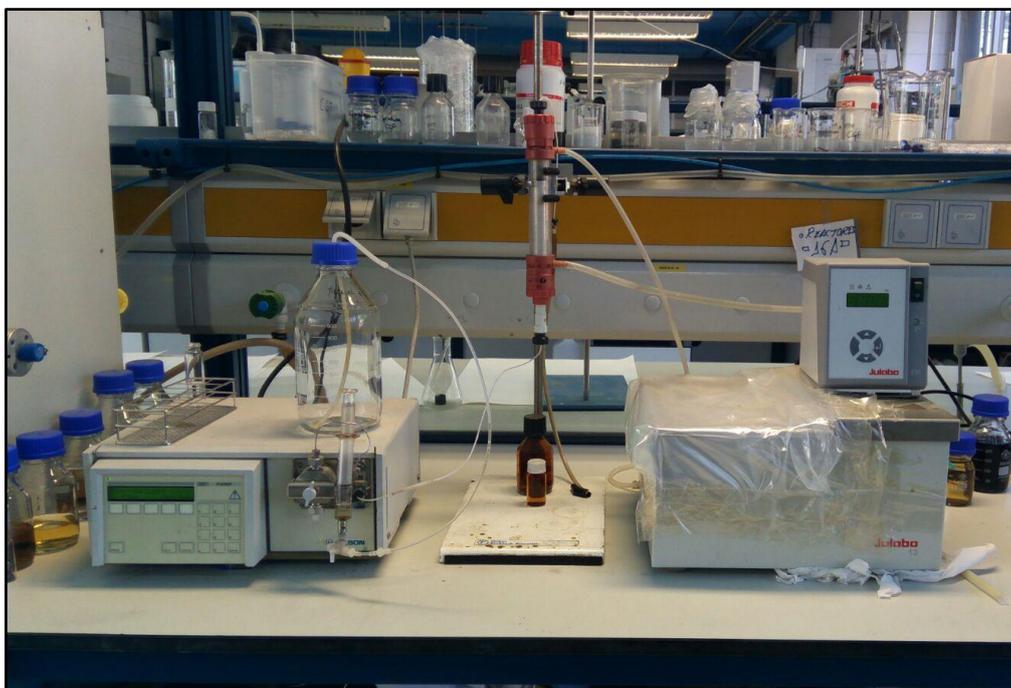
Tras la calcinación la mayoría de las piezas fueron tratadas térmicamente mediante la técnica de corriente eléctrica pulsada en un horno de Spark Plasma Sintering (Dr. Sinter SPS-1050-CE), empleando para ello atmósfera de argón y cuatro temperaturas máximas de sinterización durante 5 min: 1000 °C, 1200 °C, 1500 °C y 1800 °C.

### 3.2. Reacciones de oxidación

Se realizaron ensayos de CWPO en un reactor tubular de vidrio de doble camisa calefactora, dispuesto verticalmente. El lecho consistió en una columna de tres monolitos de Fe/ $\beta$ -SiC. A la entrada y salida del lecho se dispuso de lana de vidrio con el fin de garantizar una buena distribución del líquido dentro del reactor.

Además, la instalación (Figura 3.5) se compone de una bomba que alimenta el agua residual sintética al reactor en dirección ascendente, y un baño termostático. La alimentación al reactor está compuesta por una disolución acuosa con una concentración de fenol de 1 g/L y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5 g/l.

Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 75 °C, presión atmosférica y con el pH natural de la disolución alimentada, en torno a 6.



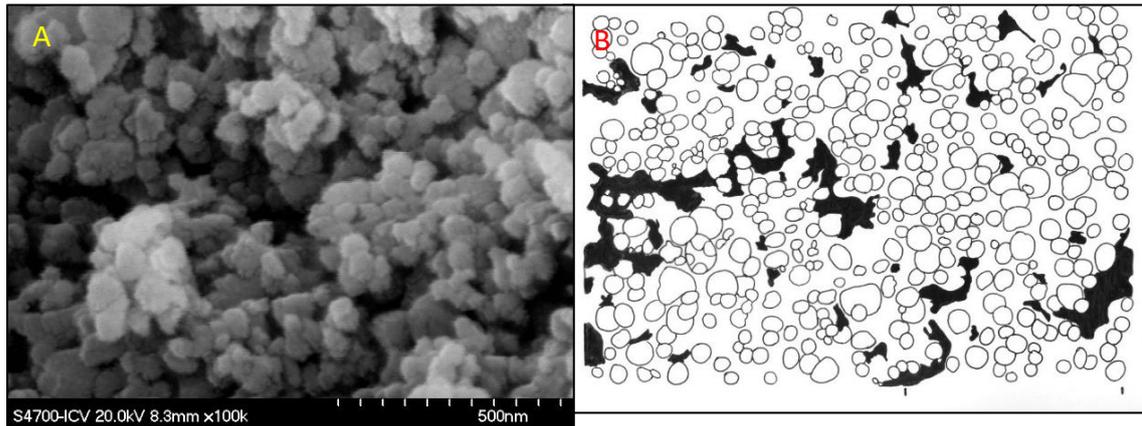
*Figura 3.5: Instalación empleada en los ensayos catalíticos*

El procedimiento a seguir fue el siguiente. En primer lugar se preparó la disolución de entrada y el lecho monolítico. A continuación se fijó en la bomba el caudal, y se programó el baño a 80 °C. Se van tomando muestras periódicamente del efluente del reactor y cuando la composición de las mismas no cambia se considera que se ha llegado al estado estacionario y se realiza la toma definitiva de muestra. Se emplearon los siguientes caudales de líquido: 0.125, 0.25, 0,5, 1 y 2 ml/min.

### **3.3. Técnicas analíticas**

#### **3.3.1 Caracterización de catalizadores**

- *Microscopía electrónica de barrido (MEB) y determinación del diámetro de partícula:* Se fractura previamente el monolito para ver el interior de los rodillos cerámicos y la pieza a observar es recubierta por una fina película de oro mediante pulverización catódica. En el microscopio (FE-SEM Hitachi s-4700) es bombardeada por electrones de alta energía, y los electrones emitidos por la interacción generan la imagen. Utilizando varias fotografías tomadas en el MEB, se dibujan sobre una transparencia los contornos de las partículas observadas. Las diferentes imágenes resultantes se analizan con un programa de análisis de imagen Qwin (Leica Microsystems AG), que permite determinar el diámetro de cada partícula. Los valores que se presentan en los resultados corresponden a la mediana considerando al menos 600-800 partículas por cada material (polvo de partida y monolitos tratados a diferentes temperaturas). Las Figuras 3.6a y b muestran gráficamente el proceso llevado a cabo.



*Figuras 3.6 a y b: Imagen de MEB correspondiente a un monolito sinterizado a 600 °C (izq.) y transparencia de la misma imagen donde se han pintado los contornos de las partículas.*

- *Determinación de la superficie específica BET:* La superficie BET fue determinada mediante isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K utilizando un equipo de Micrometrics Tristar.

### 3.3.2 Caracterización del efluente líquido

La caracterización del efluente líquido se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta eficacia (en inglés “High Performance Liquid Chromatography”, HPLC), análisis de TOC y colorimetría. La técnica de HPLC se ha empleado para cuantificar la concentración de fenol, el análisis de TOC para medir la concentración de carbono orgánico total y la colorimetría para determinar las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe. A continuación se describen los equipos, la metodología y los calibrados empleados en cada caso.

- *Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC):* se utilizó una columna C-18 (FORTIS 150x4,6 mm con 5µm de tamaño de partícula) como fase estacionaria y 1,3 mL/min de disolución 4 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua destilada como fase móvil. Un detector de diodos DAD (*Diode Array Detector*) modelo *Pro Star 240 (Varian)* identificó los picos de concentración de fenol, cuyo área es determinada mediante la integración de la señal a 210 nm. La concentración del compuesto se obtuvo mediante previa calibración con disoluciones

estándar de fenol. Para ello se diluyeron en agua destilada las muestras del efluente en una relación 1:10.

$$\text{Concentración fenol (ppm)} = 21,8 \cdot \text{Área de pico} + 1,579 \quad (R^2 = 0,9992)$$

- *Análisis del Carbono Orgánico Total (TOC)*: se llevó a cabo en un Analizador TOC-VCSH (Shimadzu), en el que se cuantificó la concentración del carbono orgánico total como la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico. Al igual que en la técnica anterior, previamente se diluyeron en agua destilada las muestras del efluente en una relación 1:10.
- *Determinación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*: se determinó mediante colorimetría estándar empleando Oxisulfato de Titanio (TiOSO<sub>4</sub>) como reactivo detector. Este compuesto reacciona con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dando un complejo amarillo cuya máxima absorbancia se produce a una longitud de onda de 410 nm. Para ello, se mezclaron 0,5 ml de muestra, 4,5 ml de agua destilada y 0,5 ml de disolución comercial de TiSO<sub>4</sub> y se introdujeron en un espectrofotómetro UV-visible modelo UV-1603 (Shimadzu). La absorbancia permitió conocer la concentración del compuesto en el efluente a partir del calibrado previo con disoluciones estándar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y empleando la siguiente expresión:

$$\text{Concentración H}_2\text{O}_2 \text{ (ppm)} = 4634,4 \cdot \text{Absorbancia} \quad (R^2 = 0,995)$$

- *Determinación del hierro lixiviado*: la cantidad de hierro lixiviado se determinó mediante colorimetría utilizando fenantrolina como reactivo detector, el cual reacciona con el hierro presente en la muestra formando un complejo rosa. Las medidas se llevaron a cabo en un colorímetro Orbeco-Hellige, a una longitud de onda de 518 nm y con muestras diluidas al 10% en agua.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

##### 4.1. Composición y estudio reológico de la tinta

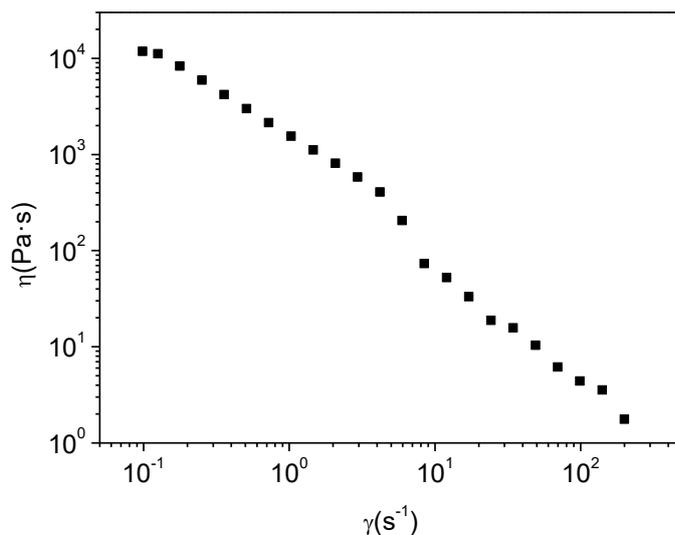
A la hora de elaborar la tinta, se partió de una composición utilizada en investigaciones previas, la cual fue ajustada con el objetivo de introducir el mayor porcentaje de sólidos manteniendo las propiedades reológicas apropiadas para su impresión por robocasting. La Tabla 4.1 recoge la composición másica y volumétrica de la tinta final.

*Tabla 4.1. Composición de la tinta.*

Componente	% Masa	% Volumen
Nano $\beta$ -SiC comercial (g)	55,75	29,07
H <sub>2</sub> O (g)	38,26	49,87
H-PEI (g)	3,75	6,11
L-PEI (g)	1,90	3,19
MC(g)	0,35	11,76

Tras ajustar la tinta se consiguió alcanzar una concentración másica de  $\beta$ -SiC comercial del 55,75%, equivalente al 29,07% en volumen.

La Figura 4.1 muestra la evolución de la viscosidad dinámica de la tinta frente a la velocidad de cizalla.

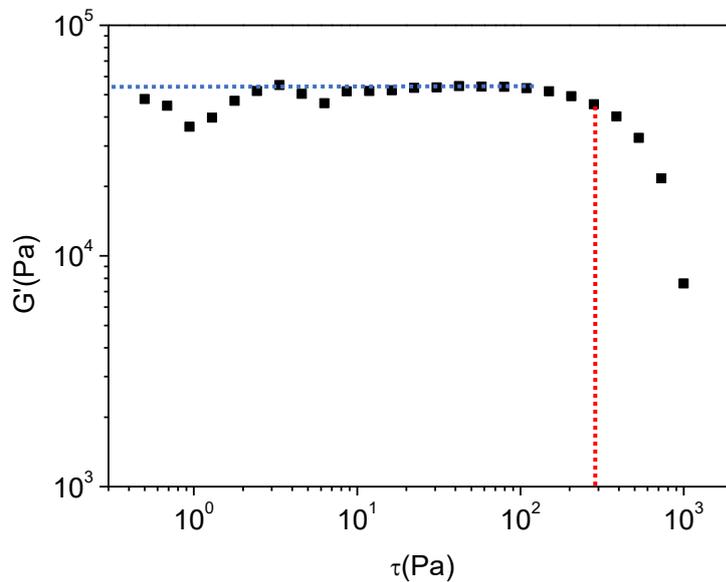


*Figura 4.1 Viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ )*

Se puede observar en la Figura 4.1 que entre velocidades de cizalla de 0,1 a 200 s<sup>-1</sup>, la viscosidad aparente experimenta un descenso de más de tres órdenes de magnitud, desde

una viscosidad superior de 11800 Pa·s hasta una inferior de 1,8 Pa·s. Esta fuerte caída de la viscosidad con la velocidad de cizalla permitiría a la tinta fluir por la boquilla del equipo de robocasting, ya que en ella está expuesta a velocidades de cizalla de 30-70 s<sup>-1</sup>, lo que conllevaría viscosidades inferiores a 30 Pa·s, suficientemente bajas para la impresión.<sup>[28]</sup> Además, la elevada viscosidad a velocidades bajas permite que en las estructuras 3D las sucesivas capas no se desplacen una vez han sido extrudidas y depositadas. En trabajos anteriores de robocasting con SiC se han encontrado valores de viscosidad aparente a velocidades de cizalla de 0,1 s<sup>-1</sup> entre 10<sup>3</sup> y 10<sup>4</sup> Pa·s, algo menores que en este caso.<sup>[26,27]</sup>

En la Figura 4.2 se muestra la evolución del módulo elástico de cizalla (G') frente la tensión de cizalla ( $\tau$ ) de la tinta a extrudir.



*Figura 4.2 Módulo elástico de cizalla (G') en función de la tensión de cizalla ( $\tau$ )*

En la Figura 4.2 se observa que la tinta presenta un módulo elástico de cizalla ligeramente superior a 50 MPa y un límite elástico situado en torno a los 300 Pa, valor similar a los encontrados en literatura para otras tintas de SiC empleadas en robocasting.<sup>[28]</sup>

## 4.2. Caracterización de los monolitos preparados

### 4.2.1. Dimensiones y propiedades texturales

En la Tabla 4.2 se resumen las dimensiones de los monolitos preparados: altura, diámetro, diámetro de canal y espesor de pared. Los monolitos son cilindros de celda cuadrada que permite un flujo paralelo del líquido. En la Figura 4.3 se muestra imágenes de los monolitos tratados térmicamente a 600 °C, 1000 °C y 1200 °C.

A partir del diámetro de celda (diámetro de canal + espesor) se ha calculado la densidad de celda ( $n$ ) y la porosidad del lecho ( $\varepsilon_L$ ) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$n(\text{celda}/\text{nm}) = \frac{1}{(D + d_w)^2}$$

$$\varepsilon_L = \frac{D^2}{(D + d_w)^2}$$

La densidad de lecho ( $\rho_L$ ) y solido ( $\rho_S$ ) se han calculado como:

$$\rho_L = \frac{m_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{cat}})}{V_{\text{lecho}}(\text{m}^3)} = \frac{m_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{cat}})}{\pi \cdot \frac{\text{Diámetro}(\text{m}^2)}{2} \cdot \text{altura}(\text{m})}$$

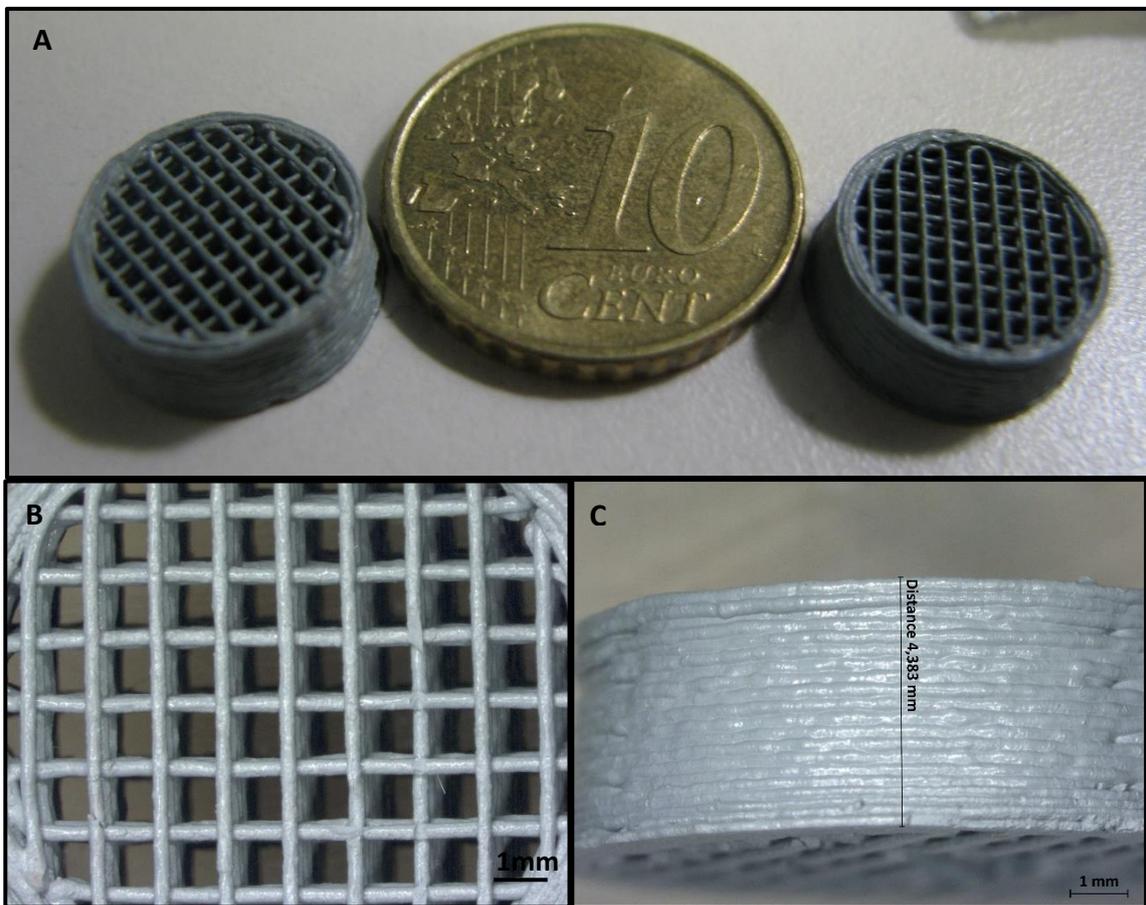
$$\rho_S = \frac{m_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{cat}})}{V_{\text{sólido}}(\text{m}^3)} = \frac{m_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{cat}})}{\pi \cdot \frac{\text{Diámetro}(\text{m}^2)}{2} \cdot \text{altura}(\text{m}) \cdot \varepsilon_L}$$

*Tabla 4.2. Geometría, porosidad de lecho y densidades de los monolitos.*

<b>Dimensión</b>	<b>600 °C</b>	<b>1000 °C</b>	<b>1200 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1800 °C</b>
<b>Altura (mm)</b>	4,49	4,42	4,55	3,97	4,54
<b>Diámetro (mm)</b>	13,17	11,88	11,83	12,45	12,00
<b>Diámetro de canal (D, mm)</b>	0,87	0,89	0,9	0,88	0,89
<b>Espesor de pared (d<sub>w</sub>, mm)</b>	0,3	0,28	0,27	0,275	0,28
<b><math>\varepsilon_L</math></b>	0,55	0,58	0,59	0,58	0,58
<b>n (celda/cm<sup>2</sup>)</b>	73	73	73	75	73
<b><math>\rho_L</math>(kg/m<sup>3</sup>)</b>	505,4	605,8	614,8	721,4	544,9
<b><math>\rho_S</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1130,6	1437,8	1505,9	1719,8	1293,3

En la Tabla 4.2 se observa cómo la porosidad de lecho no es muy alta, se sitúa en valores entre 0,55 y 0,6 para todo el rango de temperaturas de sinterización. La densidad de celda se mantiene prácticamente constante entre 73 y 75 celda/cm<sup>2</sup>, valores que se sitúan comprendidos dentro del rango de densidades de celda utilizadas normalmente en catalizadores monolíticos (1-100 celda/cm<sup>2</sup>), y que son superiores a los de los monolitos empleados anteriormente en CWPO (45 y 18 celda/cm<sup>2</sup>).<sup>[4]</sup>

Un aumento de la temperatura de sinterización provoca una densificación de los monolitos, pasando de una densidad de sólido de 1130 kg/m<sup>3</sup> (600 °C) a 1719 kg/m<sup>3</sup> (1500 °C). A 1800 °C, debido que se produce la sublimación parcial del  $\beta$ -SiC, esta tendencia general se rompe y la densidad desciende a 1293 kg/m<sup>3</sup>.



*Figura 4.3 a) Monolitos de Fe/ $\beta$ -SiC a 600 °C y 1200 °C, b) y c) Monolito de Fe/ $\beta$ -SiC a 1000 °C*

La Tabla 4.3 recoge los resultados de la superficie BET para cada catalizador.

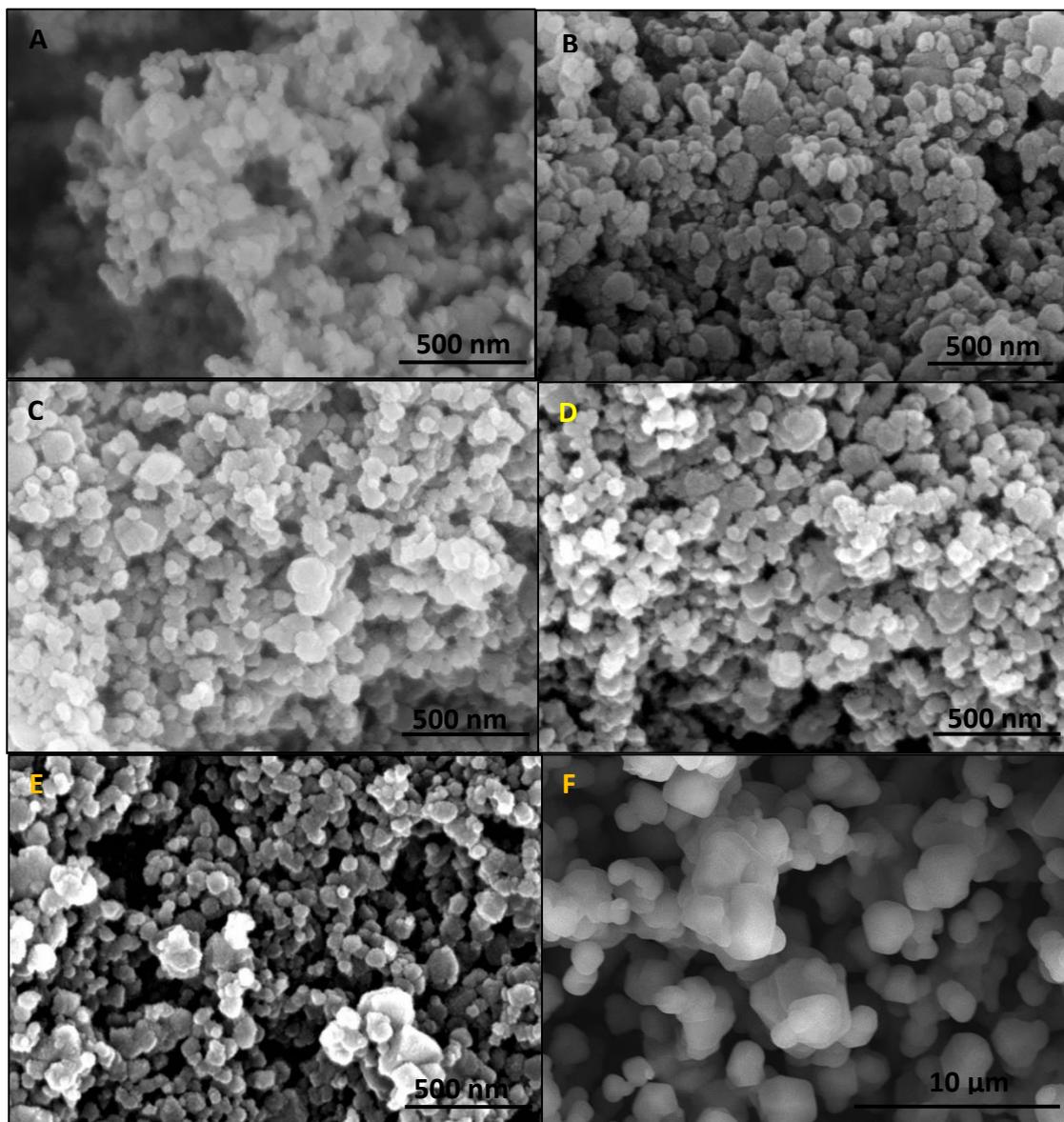
*Tabla 4.3. Superficie BET frente a la temperatura de sinterización de los monolitos.*

<b>Catalizador</b>	<b>Polvo</b>	<b>600°C</b>	<b>1000°C</b>	<b>1200°C</b>	<b>1500°C</b>	<b>1800°C</b>
<b>Superficie BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	32	31	29	24	26	0,09

Como muestra la Tabla 4.3, la superficie BET de los catalizadores tiende de forma general a disminuir con el aumento de la temperatura de sinterización. La superficie BET toma valores entre 31 m<sup>2</sup>/g y 24 m<sup>2</sup>/g, siendo valores superiores a los obtenidos en catalizadores de grafito estudiados también en el proceso de CWPO [29]. Sin embargo, en el monolito tratado a 1800°C la superficie BET disminuye de forma importante hasta 0,09 m<sup>2</sup>/g. Por lo tanto, 1800 °C no parece una temperatura adecuada para tratar el catalizador.

#### **4.2.2. Tamaño de partícula de β-SiC**

La Figura 4.4 muestra imágenes MEB de los polvos en estado de recepción y de los monolitos tratados térmicamente.



*Figura 4.4 Imágenes MEB de a) polvos, b) monolito a 600 °C, c) monolito a 1000 °C, d) monolito a 1200 °C, e) monolito a 1500 °C, f) monolito a 1800 °C*

Como se puede apreciar el tamaño de partícula crece de manera importante al pasar de 1500 °C a 1800 °C en la sinterización. Para confirmarlo se procedió a cuantificar el tamaño de partícula de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.

Se estudió la evolución del tamaño de nanopartícula en las secciones de los rodillos de cada tipo de monolito según su temperatura de sinterización. Al carecer las partículas de

una forma geométrica concreta, se ha calculado su diámetro equivalente. La Tabla 4.4 muestra los resultados.

*Tabla 4.4. Diámetro de partícula frente a la temperatura de sinterización.*

Catalizador	Polvo	600°C	1000°C	1200°C	1500°C	1800°C
Diámetro de partícula (nm)	46	42	39	47	41	1300

Como se puede observar en la Tabla 4.4, el diámetro de partícula permanece prácticamente constante (39-46 nm) excepto en los monolitos tratados a 1800 °C, en los que el diámetro crece de manera importante hasta los 1300 nm debido a que a esa temperatura se produce una mayor densificación del SiC mediante transferencia de masa entre partículas, creciendo los granos. La elevada temperatura también provoca que el SiC se sublime parcialmente en su superficie exterior.

#### **4.2.3. Contenido de Fe de los catalizadores**

El contenido en peso del Fe en el  $\beta$ -SiC polvo analizado por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) es de 0.72 %. Este Fe es susceptible de ser lixiviado durante la oxidación debido a las condiciones ácidas del medio de reacción. Por ese motivo se analizó de manera sistemática el Fe en los distintos efluentes del reactor. Se observó que la lixiviación de Fe ocurría de manera importante durante las 20 primeras horas de uso en reacción y después disminuía considerablemente hasta hacerse nula. La Tabla 4.5 muestra el porcentaje másico de Fe lixiviado durante 28 h para cada uno de los monolitos empleados. Como se puede observar, la lixiviación de Fe se ve desfavorecida cuando se trabaja con los catalizadores monolíticos y en general, una mayor temperatura de sinterización provoca un descenso en la lixiviación de hierro, favoreciendo la estabilidad del catalizador. Esto demuestra que la temperatura de sinterización influye en la accesibilidad al Fe, lo que puede ser debido a la compactación que sufre el material (aumento de la densidad de sólido) con la temperatura.

En la Tabla 4.5 también se muestra el contenido en Fe de los monolitos una vez que la lixiviación fue despreciable (concentración de Fe en el efluente inferior a 1ppm) y por tanto, es el contenido en Fe de los monolitos Fe/SiC empleados en los ensayos de actividad.

*Tabla 4.5 Porcentajes en peso de Fe lixiviado y en el catalizador a las 28 horas de uso*

	<b>POLVO</b>	<b>600 °C</b>	<b>1000 °C</b>	<b>1200 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1800 °C</b>
<b>% Fe lixiviado</b>	53,2	13,3	19,3	7,32	7,6	2,9
<b>% Fe en superficie</b>	0,34	0,68	0,58	0,68	0,67	0,72

Se observa en los resultados expuestos en la Tabla 4.5 que tras un tiempo de reacción de 28 horas, el catalizador en polvo pierde mucho más hierro debido a la lixiviación que los monolitos, llegando al 53%. En cuanto a los monolitos, se observa una tendencia general según la cual una mayor temperatura de sinterización provoca un descenso en la lixiviación de hierro, favoreciendo la estabilidad del catalizador. Esto puede ser debido a que la compactación del material que se produce al aumentar la temperatura de sinterización dificulta que el medio de reacción penetre en el interior de los rodillos de SiC y, por tanto, lixivie las partículas de hierro del monolito.

### **4.3. Estudio de la actividad catalítica**

Se estudió la actividad catalítica del polvo de  $\beta$ -SiC comercial y de los monolitos en el proceso oxidación húmeda de fenol con peróxido de hidrógeno (CWPO) a 75 °C y presión atmosférica, atendiendo a las conversiones de fenol y TOC en función del tiempo espacial ( $\tau$ ). El objetivo es seleccionar la temperatura idónea de la sinterización al que se somete el monolito durante su preparación. Será aquella que permita producir un catalizador monolítico activo, estable y eficiente en el proceso CWPO de fenol.

Dado que el hierro en disolución tiene una gran actividad catalítica en este proceso, únicamente se tuvieron en cuenta los ensayos en los que la concentración de hierro en el efluente fue menor de 1 ppm.

A continuación se definen algunos términos clave en el presente estudio.

Conversión (X): cociente entre la diferencia de concentraciones inicial ( $C_0$ ) y en un tiempo  $i$  de la reacción ( $C_i$ ), y la concentración inicial.

$$X = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100$$

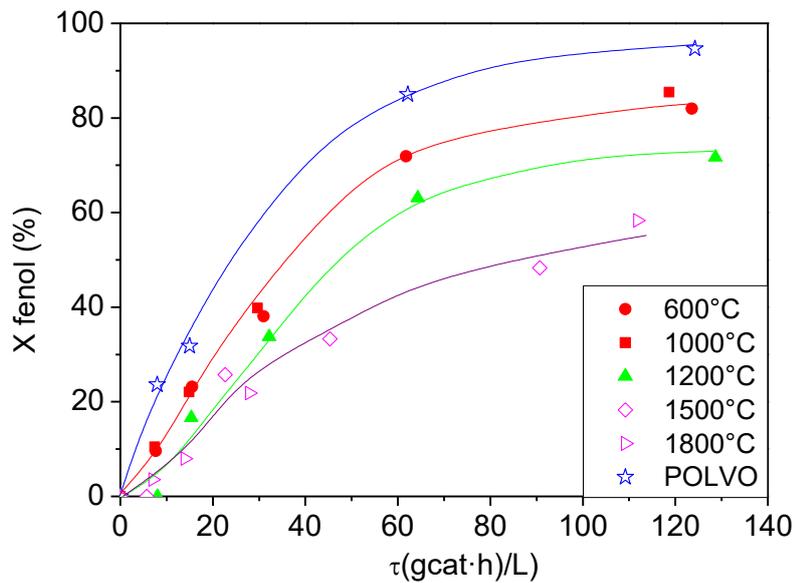
Tiempo espacial ( $\tau$ ): cociente entre la masa de catalizador ( $m_{cat}$ ) y el caudal de líquido ( $Q_L$ ).

$$\tau \left( \frac{g_{cat} \cdot h}{L} \right) = \frac{m_{cat}(g_{cat})}{Q_L \left( \frac{L}{h} \right)}$$

Eficiencia en el consumo de  $H_2O_2$  ( $\eta$ ): cociente entre la conversión de TOC y la de  $H_2O_2$ .

$$\eta = \frac{X_{TOC}}{X_{H_2O_2}} \cdot 100$$

La Figura 4.5 muestra las conversiones de fenol para cada catalizador empleado.

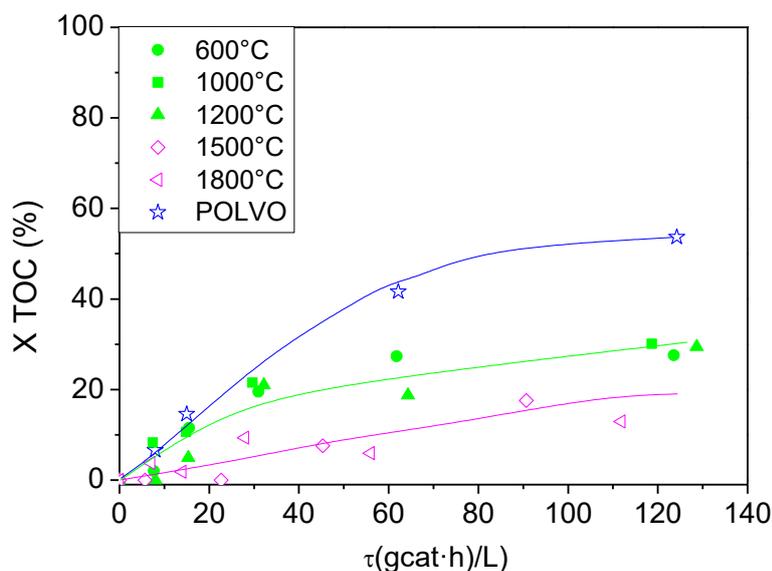


*Figura 4.5 Conversiones de fenol en función del tiempo espacial ( $\tau$ )*

Se puede observar en la Figura 4.5 que al aumentar el tiempo espacial se incrementa la conversión de fenol, llegando a valores cercanos al 100% en el caso del polvo, catalizador que mejores resultados presenta. Sin embargo, a medida que se aumenta la temperatura de sinterización, se obtienen conversiones de fenol más bajas. De este modo, los monolitos tratados a una menor temperatura (600 °C y 1000 °C) ofrecen resultados

parecidos con una conversión de 82% y 85% respectivamente, al mayor tiempo espacial empleado, 120 g·h/L. Los monolitos de 1200 °C tienen un comportamiento intermedio con una conversión de fenol del 71% a ese mismo tiempo espacial y por último, los tratados a 1500 °C y 1800 °C siguen una tendencia similar con eliminaciones máximas de fenol de 48% y 58% respectivamente.

A continuación la Figura 4.6 presenta las conversiones de TOC en función del tiempo espacial:



*Figura 4.6 Conversiones de Carbono Orgánico Total (TOC) en función del tiempo espacial ( $\tau$ )*

Como se observa en la Figura 4.6, a medida que aumenta el tiempo espacial se incrementa la conversión de TOC. Nuevamente el polvo es el catalizador más activo, con una conversión máxima de sólo el 54 %. Las conversiones de TOC de los monolitos tratados a 600 °C, 1000 °C y 1200 °C son significativamente menores y siguen una tendencia parecida, con conversiones máximas de 28%, 30% y 29% respectivamente. Los monolitos tratados a 1500 °C y 1800 °C vuelven a presentar las actividades más bajas, sin llegar al 20% de conversión de TOC.

Las conversiones de TOC son en todos los casos significativamente inferiores a las conversiones de fenol, lo que indica que una importante fracción del fenol eliminado no se transforma a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, sino que se forman compuestos intermedios de oxidación, impidiendo una mayor mineralización.

A continuación en la Tabla 4.6 se recogen las eficiencias de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en los ensayos realizados con el mayor tiempo espacial, en torno a 120 gcat·h/L y, por tanto, a la mayor conversión de TOC obtenida.

*Tabla 4.6. Eficiencia en el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a τ=120 gcat·h/L.*

CATALIZADOR	POLVO	600 °C	1000 °C	1200 °C	1500 °C	1800 °C
η(%)	66,9	100	93,1	98,2	100	92,3

El catalizador que logra mayores conversiones (polvo) es el menos eficiente en términos de consumo de oxidante, quedándose en el 67%. En cambio, todos los monolitos presentan eficiencias superiores al 90%, llegando al 100% en el caso de los monolitos tratados a 600 °C y 1500 °C.

Con el fin de profundizar en el análisis de los resultados, se procedió al cálculo de las constantes cinéticas aparentes ( $k_{app}$ ) de eliminación de fenol y TOC para cada catalizador, Para ello se plantea el balance de materia en un reactor lecho fijo asumiendo flujo ideal:

$$\int_0^{X_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{W}{F_A}$$

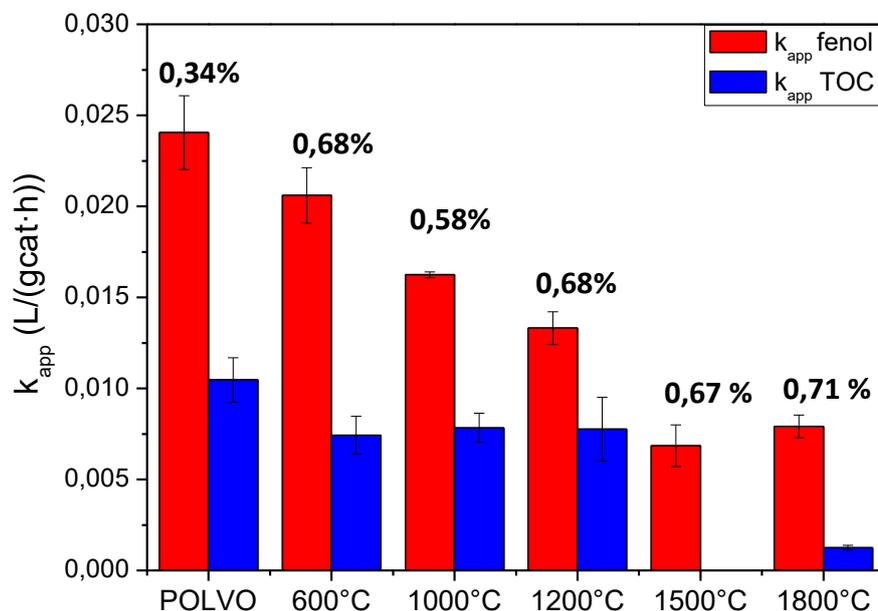
Donde se define,  $W$  como la masa de catalizador (g),  $(-r_A)$  la velocidad de eliminación del contaminante, en molA/gcat·s y  $F_A$  el caudal molar de fenol o TOC (molA/s).

Suponiendo que la velocidad de reacción,  $(-r_A)$  se describe de acuerdo a una cinética de orden 1, la expresión integrada es:

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k_{app} \cdot \frac{W}{Q_L}$$

Por tanto la constante cinética aparente calculada a partir de los datos experimentales mostrados en las Figuras 4.6 y 4.7 se ha calculado como la pendiente de la recta obtenida en las gráficas  $\ln(1-X)$  frente a  $W/Q_L$ . La constante cinética aparente de eliminación de fenol fue calculada teniendo en cuenta todo el rango de tiempos espaciales, mientras que en el caso de la constante cinética aparente de eliminación TOC únicamente se consideraron los tiempos espaciales más bajos, dado que a tiempos espaciales altos la velocidad de la reacción deja de depender linealmente de la conversión de TOC, es decir, que la velocidad de desaparición de TOC no se ajusta a una ecuación potencial de orden 1.

La Figura 4.7 muestra las constantes cinéticas aparentes de eliminación de fenol y TOC para cada catalizador, junto con el porcentaje másico de hierro presente en el catalizador durante los ensayos.



*Figura 4.7 Constantes cinéticas aparentes ( $k_{app}$ ) de fenol y TOC y porcentajes másicos de hierro en los monolitos*

Como se puede observar, las constantes cinéticas aparentes de eliminación de fenol disminuyen al aumentar la temperatura de sinterización, salvo en el caso de las tratadas a 1800 °C que es similar a las de 1500°C. Estos resultados ponen de manifiesto que el tamaño de partícula del  $\beta$ -SiC no afecta a la actividad catalítica. El catalizador en polvo presenta la constante más alta (0,024 L/g<sub>cat</sub>·h).

En el caso de las constantes cinéticas aparentes de eliminación de TOC, nuevamente el catalizador en polvo muestra la constante más alta (0,010 L/g<sub>cat</sub>·h). Los monolitos tratados a 600 °C, 1000 °C y 1200 °C presentan constantes muy parecidas, entre 0,074 y 0,078 L/g<sub>cat</sub>·h, mientras que los monolitos tratados a 1800 °C tienen constantes inferiores a 0,0013 L/g<sub>cat</sub>·h. En el caso de los monolitos a 1500 °C no fue posible obtener un valor de constante cinética aparente de eliminación de TOC, dado que a tiempos espaciales bajos la conversión de TOC es nula.

El hecho de que la actividad catalítica de los monolitos disminuya con la temperatura de sinterización aunque el contenido en Fe sea similar o incluso menor, como es el caso del monolito tratado a 1000 °C, indica que el contenido en Fe, al menos en el intervalo de concentraciones que se está empleando, no es decisivo.

Con el fin de explicar la diferencia de actividad de los distintos monolitos, se ha analizado ésta en función de las propiedades físicas y texturales de los mismos. Así, la Figura 4.9 muestra la relación entre las constantes cinéticas aparentes de eliminación de fenol y TOC y a la densidad de sólido del catalizador (Fig. 4.8a) y la superficie específica BET (Fig. 4.8b).

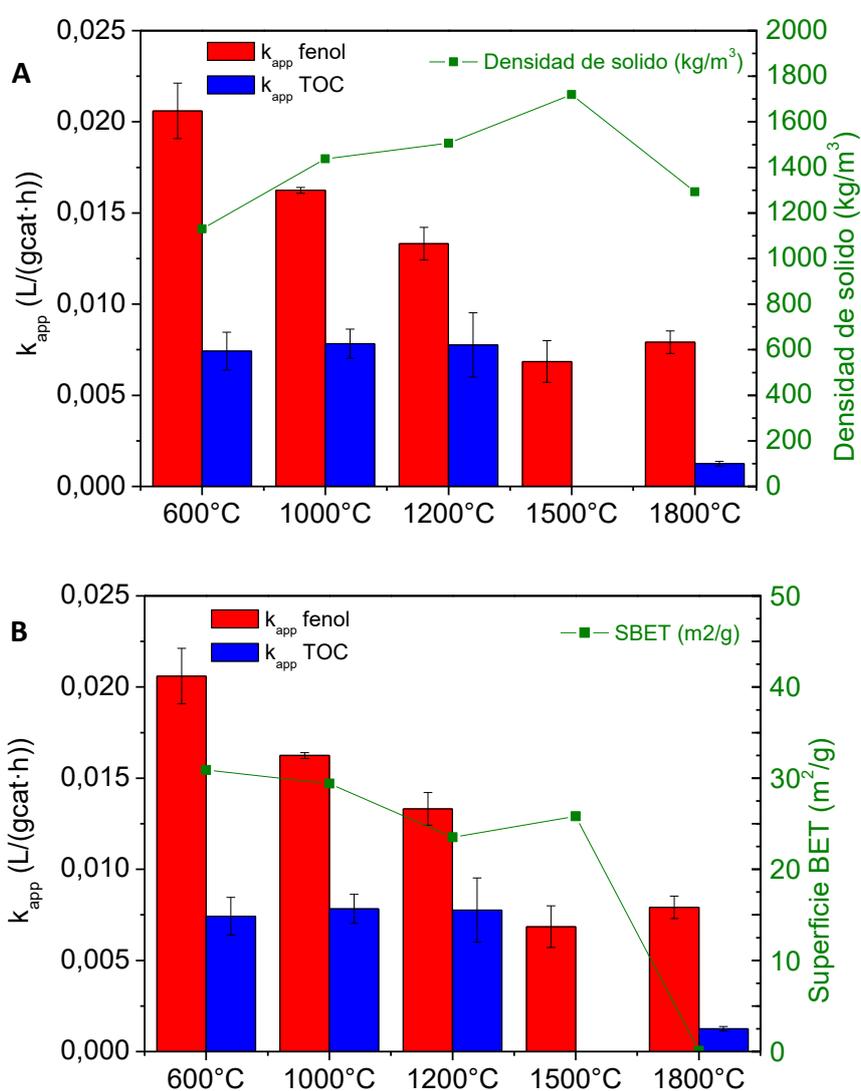


Figura 4.8 Constantes cinéticas aparentes ( $k_{app}$ ) de eliminación de fenol y TOC para cada catalizador frente a: a) densidad de sólido, b) superficie BET

Como muestra la Figura 4.8, la constante cinética aparente de eliminación de fenol tiende a disminuir conforme aumenta la densidad de sólido, y a aumentar con el incremento de la superficie específica BET en los monolitos tratados térmicamente entre 600 y 1500°C, en ausencia de sinterización del material. Ambas tendencias pueden estar relacionadas con la accesibilidad del hierro presente en el monolito, ya que el aumento de la densidad de sólido produce una mayor compactación del carburo de silicio, lo que conlleva una menor superficie BET. En cuanto a la constante cinética aparente de eliminación de TOC, ésta no muestra una tendencia clara frente a ninguno de los factores expuestos en la figura anterior, si bien los valores obtenidos son en general bajos, lo que dificulta un estudio de influencias de variables.

#### 4.4. Monolitos Fe/ $\beta$ -SiC frente a otros catalizadores empleados en CWPO

Con objeto de contextualizar la actividad catalítica de los catalizadores ensayados en este proyecto, se comparó las constantes cinéticas aparentes de eliminación de fenol ( $K_{app}$ ,  $h^{-1}$ ) obtenidas con los catalizadores de Fe/ $\beta$ -SiC con otros catalizadores recientemente ensayados en el proceso de CWPO.

*Tabla 4.7. Constantes cinéticas aparentes de eliminación de fenol ( $K_{app}$ ), temperaturas de operación y concentraciones de metal en procesos CWPO.*

Catalizador	$K_{app}$ ( $h^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	Concentración de metal (% masa)
<b>Fe/<math>\beta</math>-SiC</b>	<b>10,4-4,3</b>	<b>75</b>	<b>0,72</b>
Fe/AC <sup>[30]</sup>	<b>6</b>	70	4
Fe-MCM <sup>[31]</sup>	482,4 *	70	Relación molar Si/Fe=20
Fe (II)/ Green roust magnetita <sup>[32]</sup>	117-50,4	20	70-64%
CuO/MOF/espuma cerámica <sup>[33]</sup>	<b>13,7-3,9</b>	70	18,9
Au/TiO <sub>2</sub> <sup>[34]</sup>	10,5-15	80	3
CA/Panreac <sup>[35]</sup>	<b>1,09</b>	80	1% cenizas, 0,01% Fe
Magnetita, hematita, ilmenita	<b>1,2-0,9</b>	75	

\* La actividad se ve afectada por la contribución del Fe lixiviado.

La Tabla 4.7 muestra que los valores de las constantes cinéticas aparentes de eliminación de fenol obtenidos en este proyecto se sitúan por encima de los exhibidos por catalizadores soportados con una mayor concentración de metal.

Por lo tanto, se puede considerar que los catalizadores de Fe/ $\beta$ -SiC muestran resultados prometedores de cara a la eliminación de fenol mediante CWPO, si bien será necesario aumentar la temperatura de operación o incrementar la carga metálica para alcanzar una mayor mineralización.

## 5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales obtenidos se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Los monolitos Fe/ $\beta$ -SiC preparados a la temperatura de sinterización adecuada son catalizadores interesantes para los procesos CWPO ya que presentan actividades catalíticas de eliminación de contaminante similares a otros catalizadores de la literatura pero con un menor contenido en Fe.
- La aplicación de estos catalizadores conllevaría aumentar el grado de mineralización. Para ello sería interesante aumentar la temperatura del proceso de oxidación o incrementar la concentración de hierro en el mismo.
- Los monolitos Fe/ $\beta$ -SiC son catalizadores estables a partir de 20 h de uso, momento en el que el Fe más lábil ha sido lixiviado.
- La accesibilidad del Fe es el factor determinante de la actividad catalítica. Dicha accesibilidad se ve afectada por la temperatura de sinterización. A mayor temperatura, mayor compactación del material (mayor densidad de sólido) y peor accesibilidad.
- Se propone la temperatura de 1200° C como la más adecuada para tratar los monolitos de Fe/ $\beta$ -SiC, ya que éstos presentan una adecuada estabilidad y actividad.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- 1- Barceló, D. 2008. Aguas continentales, Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua. Informes CSIC, Madrid.
- 2- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.
- 3- Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Miede-Brendle, J., & Le Dred, R. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water research*, 37(5), 1154-1160.
- 4- Taran, O. P., Zagoruiko, A. N., Ayusheev, A. B., Yashnik, S. A., Prihod'ko, R. V., Ismagilov, Z. R., ... & Parmon, V. N. (2015). Wet peroxide oxidation of phenol over Cu-ZSM-5 catalyst in a flow reactor. Kinetics and diffusion study. *Chemical Engineering Journal*, 282, 108-115.
- 5- Quintanilla, A., Domínguez, C. M., Zazo, J. A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2014). Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno.
- 6- Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., Molina, R., & Moreno, S. (2005). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research*, 39(16), 3891-3899.
- 7- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- 8- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- 9- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84.
- 10- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research*, 36(4), 1034-1042.

- 11- Botas, J. A., Melero, J. A., Martínez, F., & Pariente, M. I. (2010). Assessment of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor. *Catalysis Today*, 149(3), 334-340.
- 12- Torre, C. M. D. (2014). Catalizadores basados en materiales carbonosos para procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid).
- 13- Inchaurredo, N., Cechini, J., Font, J., & Haure, P. (2012). Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 641-648.
- 14- Kurian, M., & Sugunan, S. (2006). Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites. *Chemical Engineering Journal*, 115(3), 139-146.
- 15- di Luca, C., Massa, P., Fenoglio, R., & Cabello, F. M. (2014). Improved  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  as heterogeneous Fenton catalysts for the oxidation of phenol solutions in a continuous reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(8), 1121-1128.
- 16- Fajerwerg, K., & Debellefontaine, H. (1996). Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 10(4), L229-L235.
- 17- Quintanilla, A., Fraile, A. F., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2007). Phenol oxidation by a sequential CWPO–CWAO treatment with a Fe/AC catalyst. *Journal of hazardous materials*, 146(3), 582-588.
- 18- Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis today*, 53(1), 81-91.
- 19- Klinghoffer, A. A., Cerro, R. L., & Abraham, M. A. (1998). Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst. *Catalysis Today*, 40(1), 59-71.
- 20- Schutt, B. D., & Abraham, M. A. (2004). Evaluation of a monolith reactor for the catalytic wet oxidation of cellulose. *Chemical Engineering Journal*, 103(1), 77-88.
- 21- Ledoux, M. J., Pham-Huu, C., & Chianelli, R. R. (1996). Catalysis with carbides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(1), 96-100.
- 22- Galvis, H. M. T., Bitter, J. H., Khare, C. B., Ruitenbeek, M., Dugulan, A. I., & de Jong, K. P. (2012). Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins. *Science*, 335(6070), 835-838.

- 23- Jiao, Z. F., Dong, L. L., Guo, X. N., Jin, G. Q., Guo, X. Y., & Wang, X. M. (2014). Methane Catalytic Combustion over Ni/SiC, Fe/SiC and Co/SiC Modified by ZrO<sub>2</sub>-5CeO<sub>2</sub> Solid Solution. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 30(10), 1941-1946.
- 24- Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I. Schlier, L., Schlordt, T. and Greil, P. (2014), Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials, *Adv. Eng. Mater.*, 16: 729-754
- 25- Muth, J.T., Vogt, D.M., Truby, R.L., Mengüç, Y., Kolesky, D. B., Wood, R. J. and Lewis, J. A. (2014), Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers. *Adv. Mater.*, 26: 6307-6312
- 26- Román-Manso, B., De Pablos, A., Belmonte, M., Osendi, M. I., & Miranzo, P. (2014). Microstructural designs of spark-plasma sintered silicon carbide ceramic scaffolds. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 53, 93-100.
- 27- Cai, K., Román-Manso, B., Smay, J. E., Zhou, J., Osendi, M. I., Belmonte, M., & Miranzo, P. (2012). Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8), 2660-2666.
- 28- Lewis, J. A. (2000), Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83: 2341-2359
- 29- Domínguez, C. M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2014). Graphite and carbon black materials as catalysts for wet peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 599-606.
- 30- Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., & Rodriguez, J. J. (2006). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(3), 261-268.
- 31- Khieu, D. Q., Quang, D. T., Dai Lam, T., Phu, N. H., Lee, J. H., & Kim, J. S. (2009). Fe-MCM-41 with highly ordered mesoporous structure and high Fe content: synthesis and application in heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 65(1-2), 73-81.
- 32- Hanna, K., Kone, T., & Ruby, C. (2010). Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe (II)-Fe (III) green rusts. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(1), 124-134.

- 33- Valkaj, K., Wittine, O., Margeta, K., Granato, T., Katović, A., & Zrnčević, S. (2011). Phenol oxidation with hydrogen peroxide using Cu/ZSM5 and Cu/Y5 catalysts. *Polish Journal of Chemical Technology*, 13(3), 28-36.
- 34- Ferentz, M., Landau, M. V., Vidruk, R., & Herskowitz, M. (2015). Fixed-bed catalytic wet peroxide oxidation of phenol with titania and Au/titania catalysts in dark. *Catalysis Today*, 241, 63-72.
- 35- Domínguez, C. M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2013). Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 663-670.
- 36- Munoz, M., Domínguez, P., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2017). Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 166-173.