



Escuela
Universitaria
Ingeniería
Técnica
Industrial
ZARAGOZA

PROYECTO DE FIN DE CARRERA

Síntesis y caracterización de zeolita Y intercambiada con platino para su aplicación a la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles

Autor: Alberto Torralba Simón

Especialidad: Química Industrial

Director: Óscar de la Iglesia Pedraza

Convocatoria: Septiembre de 2010

Agradecimientos:

Quiero agradecer este proyecto a todas las personas que han estado conmigo durante estos meses.

A Reyes, por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto y por soportar y ayudarme a solucionar los variados e inexplicables errores que se iban produciendo.

Por supuesto a todos mis compañeros de laboratorio, pues habéis hecho que me encuentre como en casa, y porque siempre he recibido su ayuda cuando la he necesitado. Especialmente a Nuria y Miguel, por su constante e impagable ayuda. Sé que es lo que se dice siempre, pero puedo aseguraros que si he acabado este proyecto ha sido por vosotros.

A Laura, por apoyarme siempre cuando las cosas no iban bien (muchas veces) y por todo lo que se preocupa por mí.

A toda mi familia, que no son pocos, compañeros, amigos y coleguitas, por todo lo he vivido con vosotros y lo que te rondaré.

A un tal Félix T. por hacernos a todos los días de curro más amenos.

Por último, debo agradecer especialmente este proyecto a Óscar de la Iglesia. Tanto desde el plano académico como desde el personal, pues no solo ha compartido experiencia y conocimientos conmigo, sino que me ha prestado su tiempo para todo lo que he necesitado. Por los montajes y desmontajes, las tardes Varian, los trucos de magia, los experimentos a media noche, los viajes a Huesca, las correcciones de última hora... y por multitud de cosas más. Me alegro mucho de haberte tenido como director.

Gracias a todos.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	7
1.1.	Zeolitas.....	7
1.1.1.	Desarrollo histórico.....	7
1.1.2.	Definición	8
1.1.3.	Estructura	8
1.1.4.	Síntesis	13
1.1.5.	Intercambio iónico.....	15
1.1.6.	Aplicaciones.....	16
1.2.	Compuestos orgánicos volátiles y su eliminación	19
1.2.1.	El ambiente interior de edificios.....	19
1.2.2.	Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	22
1.2.3.	Técnicas de control de contaminantes	25
1.2.4.	Técnicas de eliminación de COVs.....	27
1.3.	Objetivos del proyecto.....	35
2.	EXPERIMENTAL	37
2.1.	Síntesis de zeolita Y	37
2.1.1.	Geles.....	37
2.1.2.	Síntesis hidrotérmal.....	38
2.2.	Intercambio iónico.....	41
2.3.	Calcinación	43
2.4.	Caracterización	44
2.4.1.	Adsorción de N ₂	44
2.4.2.	Difracción de Rayos X (XRD)	45
2.4.3.	Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)	47
2.4.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	49
2.4.5.	Microscopía de barrido de electrones (SEM) con detección de electrónica de dispersión de energía (EDX).....	49
2.5.	Equipo de combustión de COV's	51

3.	RESULTADOS.....	55
3.1.	Síntesis de zeolita Y.....	55
3.2.	Caracterización de la zeolita Y.....	56
3.2.1.	Difracción de rayos X.....	56
3.2.2.	Isotermas de adsorción de nitrógeno.....	57
3.3.	Intercambio iónico.....	60
3.3.1.	Difracción de rayos X.....	61
3.3.2.	Adsorción de N ₂	62
3.3.3.	Espectroscopia de absorción atómica (EAA).....	63
3.3.4.	Dispersión de energía de rayos X (EDX).....	64
3.3.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	66
3.3.6.	Microscopía electrónica de transmisión.....	67
3.4.	Actividad Catalítica.....	71
4.	RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	79
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	81

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Zeolitas

1.1.1. Desarrollo histórico

El término zeolita nace en 1756 cuando Cronstedt, un geólogo sueco, descubre un nuevo mineral que perdía agua cuando se calentaba, otorgándole el nombre zeolita una conjunción de los vocablos griegos "zein", hervir y "lithos", piedra; piedra que hierve, el término que hace referencia a esta propiedad es la intumescencia.

Posteriormente, en 1858, Eichorn comprobaba que la chabacita contenía metales alcalinos y alcalinotérreos que podían ser fácilmente intercambiados por otros iones. El análisis elemental de las zeolitas mostró que eran **aluminosilicatos**, y tanto la pérdida reversible de agua como la propiedad de intercambiar iones, sugerían una estructura abierta.

Pocos años después, en 1862, C. Deville consiguió sintetizar la primera zeolita artificial, la levyna a partir de silicatos de sodio y potasio calentados en tubos de cristal a 443K. En los siguientes años aparecen trabajos centrados en el intercambio iónico en zeolitas, utilizando cationes en disolución (Lemberg, 1905), gases (Clark, 1899) y sales fundidas (Steiger, 1905).

En 1930 Pauling comienza una serie de publicaciones periódicas basadas en la difracción de rayos X de monocristales de silicatos y aluminosilicatos. Estas publicaciones mostraron que las zeolitas están constituidas por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos de forma que comparten los vértices, resultando una **red tridimensional muy abierta y atravesada por canales**. Es esta propiedad, característica de su arquitectura molecular, la que confiere a las zeolitas unas propiedades únicas y de gran atractivo industrial.

En 1932, McBain introduce el término **tamiz molecular** para describir el comportamiento de algunos carbones y de las zeolitas. En los años siguientes se comienza la utilización de zeolitas como tamices moleculares y se intercambian iones con el fin de conseguir tamices de distintos tamaños (Barrer, 1942, 1945a, 1945b y 1945c).

A partir de entonces, el avance en el campo de las zeolitas es vertiginoso, impulsado por las grandes compañías petroquímicas que se han visto atraídas por sus potenciales aplicaciones.

En 1949 son sintetizadas las zeolitas A y X por la Union Carbide y en la década de los 50 aparecen diversas aplicaciones como secado de gases, separación de parafinas, etc. (Cejca y cols., 2005). En 1962, Mobil Co. introduce **catalizadores** basados en zeolitas para el craqueo de compuestos pesados de petróleo, y en 1967 se sintetiza la ZSM-5, una zeolita rica en sílice y con excelentes propiedades como catalizador.

El interés y las posibilidades que ofrecen las zeolitas han ido en aumento, tanto es así que hoy en día se conocen muchas más zeolitas sintéticas que naturales. Destaca la gran cantidad de artículos que se publican y el continuo avance que ha experimentado este campo desde la década de los 60, con la síntesis de zeolitas de alto contenido en sílice, libres de alúmina, con nuevos compuestos en su estructura, aluminofosfatos, silicoaluminofosfatos, etc.; así como en lo referente a sus aplicaciones, sugiriendo así que se trata de un campo con todavía mucho camino por recorrer.

1.1.2. Definición

Una zeolita es un aluminosilicato cristalino poroso con una estructura basada en una red tridimensional (Szostak, 1989). Si partimos de esta definición no pueden ser considerados zeolitas los materiales que no estén constituidos por silicio y aluminio. De esto modo, los metaloaluminatos, metalosilicatos, aliminofosfatos o la silicalita (que no presenta aluminio en su estructura) no pueden ser incluidos en la definición, reservando para ellos el término de mayor amplitud *zeotipo*.

1.1.3. Estructura

Las zeolitas están basadas en una red tridimensional cuya estructura dependerá del tipo de zeolita (Meir y cols., 1992), constituida por iones O^{2-} formando tetraedros. Situados en los huecos tetraédricos formados por dichos iones O^{2-} se encuentran iones Si^{4+}

y Al^{3+} . La estructura presenta cavidades de dimensiones por lo general subnanométricas, en las cuales se encuentran los denominados cationes de compensación (que podrán ser alcalinos, alcalinotérreos, no metálicos o incluso orgánicos), moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande con relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y su estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

La descripción más sencilla de una estructura zeolítica se basa en su tamaño de poro, de este modo, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($d_{poro} > 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro grande ($6 \text{ \AA} < d_{poro} < 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro mediano ($5 \text{ \AA} < d_{poro} < 6 \text{ \AA}$), y zeolitas de poro pequeño ($3 \text{ \AA} < d_{poro} < 5 \text{ \AA}$) dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos constituidos por 6, 8 ó 9 átomos de oxígeno para poros pequeños; 10 para poros medianos; 12 para poros grandes; y 14, 18 ó 20 para poros extragrandes (Tavolaro y cols. 1999). El hecho de presentar diámetros de poro comparables a los tamaños moleculares proporciona a las zeolitas una propiedad muy particular, de gran uso industrial, conocida como selectividad geométrica o de forma.

Como se ha expuesto anteriormente, las zeolitas son una combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si$ ó Al), siendo el aluminio trivalente, los tetraedros AlO_4 inducen cargas negativas en la estructura, por lo que se requiere la presencia de cationes (inorgánicos u orgánicos) para mantener el conjunto de la estructura neutra. De este contenido en aluminio, que se suele expresar por la relación Si/Al , dependen muchas propiedades de las zeolitas. Cuando el contenido en Al es alto, las zeolitas tienen un fuerte carácter hidrofílico, adsorben preferentemente compuestos polares, mientras que si aumenta el contenido en sílice se incrementa la hidrofobicidad de la zeolita. Además, la cantidad de Al presente en la estructura zeolítica afecta notablemente a su actividad catalítica. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse:



donde M es un catión de valencia n, m el número de moléculas de agua, y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unitaria. Las características generales de las zeolitas dependen básicamente de su estructura y composición química. Cabe destacar su gran estabilidad térmica y química, su capacidad de intercambio iónico, y su gran superficie interna, de varios cientos de m²/g.

En la Figura 1 se presenta un esquema del mecanismo de síntesis de las zeolitas la cual se debe a una reacción de polimerización, en la que se forman moléculas grandes (cadenas y ciclos) a partir de muchas moléculas pequeñas (los aluminatos y silicatos). La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que polimerizan, de forma que los cambios en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las disoluciones silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y por lo tanto a diferencias en las fases zeolíticas producidas.

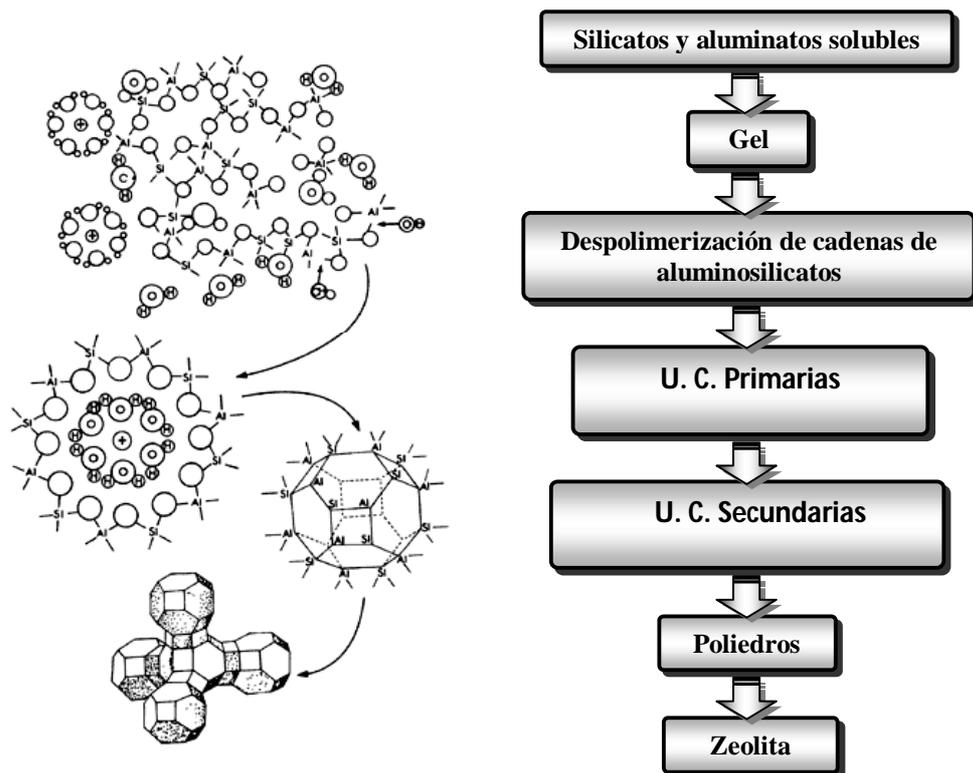


Figura 1. - Esquema de las distintas fases que constituyen el proceso de zeolitización.

Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a constituir la estructura ordenada de un cristal. Esto se debe a la despolimerización del gel por los iones hidroxilo (OH⁻) presentes

en la mezcla reactiva y al calentamiento de ésta. Resultado de este proceso de despolimerización son las unidades TO_4 libres que forman lo que se denomina Unidades de Construcción Primarias, que son agrupaciones con pocas unidades TO_4 , de este modo se forman unidades sencillas que podemos identificar como constitutivas de la estructura final. Los tetraedros se van reordenando en torno a las especies hidratadas, formando las Unidades de Construcción Secundarias (*Secondary Building Units, SBU*) (Figura 2). A partir de estas SBU se pueden describir todas las estructuras zeolíticas conocidas (Roozeboom y cols., 1984).

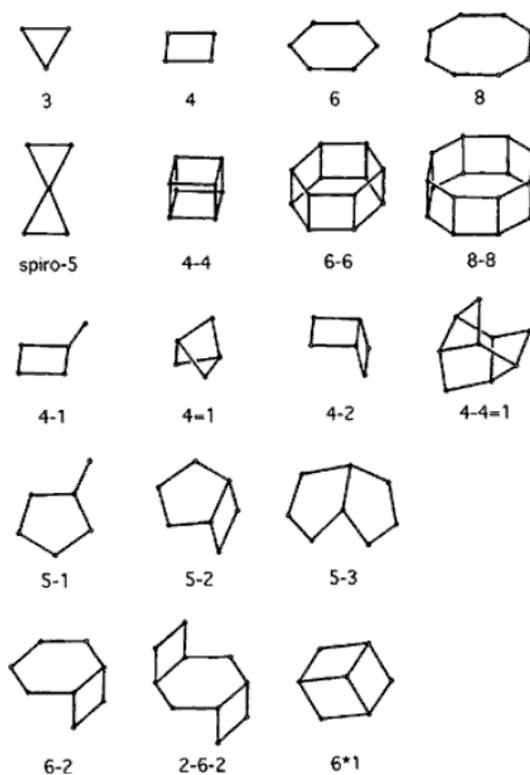


Figura 2. – Distintos tipos de Unidades de Construcción Secundarias (Ruren Xu y cols., 2007).

En una fase posterior se produce la polimerización de los poliedros para formar núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para formar los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. El proceso de nucleación depende de las condiciones de operación (principalmente concentración de precursores y temperatura), y puede tener lugar homogéneamente (en el seno del gel, cuando la concentración de cristales es aun

despreciable), o heterogéneamente, cuando existe una cantidad suficiente de superficie sólida (ya sean cristales u otros sólidos), en contacto con el gel.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, es decir, el tipo de precursores utilizados como reactivos, sus concentraciones, el pH, la duración de las síntesis, la temperatura y la concentración de los promotores que se introduzcan.

Zeolita Y

En este proyecto se ha trabajado exclusivamente con zeolita Y, que al igual que el resto de zeolitas puede experimentar variaciones en sus propiedades mediante el intercambio iónico de los cationes de compensación electrónica. El contenido de Al limita la estabilidad de la estructura y junto con la ZSM-5 se emplea en el craqueo catalítico de hidrocarburos (proceso FCC) (X. Liu y cols., 1996), ya que presenta una buena estabilidad térmica y microporosidad muy accesible.

La fórmula estructural básica es $\text{Na}_{59}\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}$ y puede ser descrita con las SBU 4, 6, 6-6 (Figura 3). Los cuadrados (SBU 4) y los hexágonos (SBU 6) forman el octaedro truncado, también llamado caja sodalita o caja β y los prismas hexagonales (SBU 6-6) unen las cajas β , formando una gran cavidad interna, llamada caja α o *supercage*, que está formada por poros de 12 miembros, quedando una cavidad de 0,74 nm de tamaño.

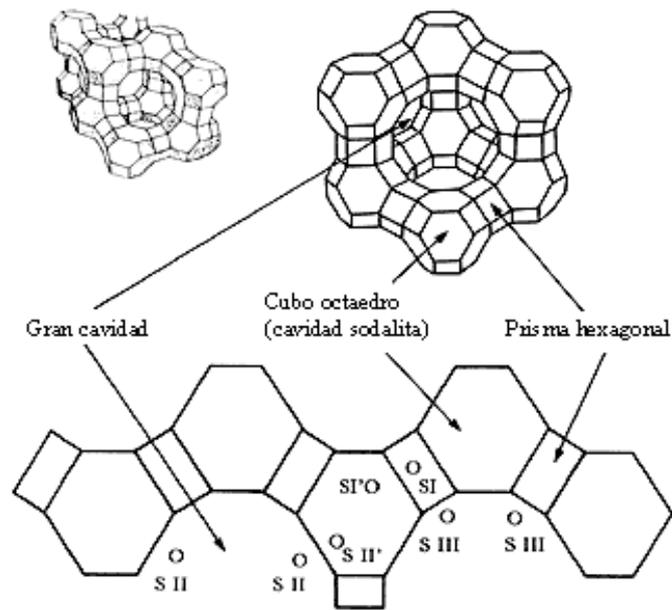


Figura 3.- Estructura tridimensional y desarrollada tipo FAU (zeolitas X e Y).

1.1.4. Síntesis

Existen dos rutas de síntesis en la Naturaleza. Las zeolitas de origen sedimentario, de las cuales existen grandes depósitos en EE.UU., Japón, Cuba e Italia, asociadas a procesos de baja temperatura (cerca de 313K), y las de origen volcánico, que forman grandes cristales, asociadas a procesos de alta temperatura.

La síntesis artificial de zeolitas intenta imitar las condiciones naturales de síntesis. Así, la temperatura, presión, una alcalinidad alta y una concentración salina alta son las variables típicas de laboratorio (García, 2000). Es importante conseguir tiempos de síntesis relativamente cortos. Para lograr esto se modifican el resto de condiciones. La síntesis de zeolitas se consigue mediante síntesis hidrotermal (West, 1984) y para ello se emplean autoclaves que trabajan a presiones elevadas y se consigue disminuir el tiempo de síntesis.

Una de las etapas más importantes en la síntesis de cualquier zeolita es la "gelificación". En esta etapa las unidades de aluminato y silicato se van uniendo para formar el gel, a partir del cual se forman los cristales zeolíticos.

Factores que influyen en la síntesis de zeolitas:

La temperatura favorece el proceso de despolimerización de los polialuminosilicatos de la mezcla precristalina y, posteriormente, el ensamblaje de las diferentes unidades de construcción. Se han estudiado otros factores sobre los que influye la temperatura y se ha encontrado, por ejemplo, que para conseguir una relación sílice/alúmina alta se precisa de una mayor temperatura durante la síntesis. También se ha encontrado una relación entre la temperatura y el volumen de poros (Milton, 1968), siendo necesario para obtener una zeolita con un volumen de poros menor trabajar a alta temperatura.

La relación sílice/alúmina en la disolución de síntesis es un factor que influye en la estructura final de la zeolita y determina la relación sílice/alúmina final.

También el pH tiene relevancia en la síntesis, pues un medio alcalino es necesario para mantener los silicatos y aluminatos disueltos en concentración suficientemente alta; a pH menores, precipitarían en forma de hidróxidos.

El agua tiene un papel fundamental en la síntesis de zeolitas ya que, además de suponer un medio ideal para mantener todas las especies en disolución, contribuye a la estabilidad de la estructura, ocupando las cavidades que se forman en la red. Posteriormente el agua puede ser eliminada por calentamiento. Este efecto estabilizador es tan importante que no es posible sintetizar zeolitas sin la presencia de una molécula huésped, bien agua, o bien un catión, en cualquier caso hidratado (Barrer y cols., 1970).

Los cationes, bien orgánicos (sales de amonio cuaternarias principalmente) o inorgánicos, van a tener un efecto director en la estructura de la zeolita (Flanigen, 1973), en el sentido que las unidades constructivas primarias, TO_4 , van a ir ensamblándose sobre estas moléculas, que ocuparán las cavidades de la estructura estabilizándola. Este efecto director, se conoce como *templating effect*.

Cabe destacar también la relevancia que tiene la naturaleza de los reactivos en la obtención de un determinado tipo de zeolita. Existe una gran variedad de precursores de silicio, aluminio y bases para la síntesis de zeolitas, de forma que la diferente composición de los polisilicatos y polialuminatos va a ser determinante en la síntesis.

Por último, hay que tener en cuenta factores como la agitación el vertido de reactivos y el orden de adición de los mismos que tienen una influencia considerable en las propiedades finales del producto. Aunque no existe mucha información sobre la influencia de algunos de estos factores en las propiedades de las zeolitas, los distintos protocolos de síntesis que existen hacen constata referencia al modo en el que se debe mezclar, agitar, añadir, calentar, enfriar y lavar el producto final para conseguir las características buscadas.

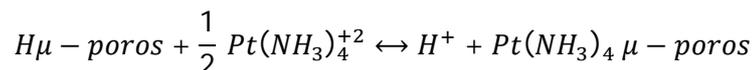
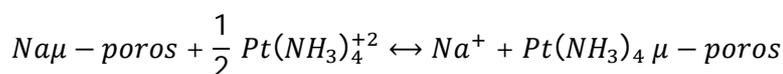
1.1.5. Intercambio iónico

Los materiales microporosos, como la zeolita Y, poseen características únicas para su aplicación en la catálisis heterogénea, principalmente debido a la estructura de microporos que los caracteriza. Cada una de las cavidades de su estructura, se podría asemejar a un nano-reactor, donde el elevado grado de interacción entre los reactantes hace mejorar notablemente la selectividad de determinadas reacciones. Sin embargo, dadas las dimensiones moleculares de los canales de acceso también existe un impedimento difusional de los reactivos y productos, lo cual hace que mayoritariamente se utilicen estos materiales para la catálisis heterogénea en fase gas (Stöcker, 2005).

Otra característica importante de estos materiales, zeolitas y materiales relacionados, es su capacidad de intercambio iónico. Dicho aspecto permite introducir en la microporosidad, con una adecuada dispersión, cualquier elemento químico de carácter catalítico cuyas dimensiones estén en consonancia con la red de poros. De forma complementaria, el intercambio iónico también permite modificar las propiedades de estos materiales: carácter ácido, capacidad de adsorción, tamaño de poro o estabilidad térmica (Miro y cols. 1987).

La capacidad de intercambio está relacionada con la proporción de cationes de compensación electrónica que existen en la estructura. Así, en las zeolitas se cumple que la relación $Na/Al=1$, aunque experimentalmente está demostrado que el grado de intercambio de estos materiales no siempre es del 100%. Este fenómeno es debido principalmente a que la accesibilidad a determinadas posiciones de intercambio está físicamente limitada, impedimento estérico, por el tamaño de los canales de entrada. Por

este motivo, por ejemplo, para una zeolita muy utilizada en catálisis como la zeolita Y, el grado de intercambio de Na^+ por $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ es únicamente del 70 % (Auerbach y cols., 2003).



El proceso de intercambio iónico que se ha desarrollado en este trabajo consiste, según la ecuación anterior, en el intercambio de cationes $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ entre la disolución y el material microporoso. Por este motivo, parámetros como la concentración del catión treaamin-platino, temperatura y pH de la disolución influyen notablemente en el grado de intercambio iónico.

Para la estructura de la zeolita empleada el porcentaje máximo en peso de Pt que, teóricamente, se puede intercambiar es del 32,58%.

1.1.6. Aplicaciones

Las propiedades específicas de las zeolitas permiten llevar a cabo las diferentes aplicaciones de estos materiales. En primer lugar la estabilidad de las zeolitas permite su aplicación en procesos industriales en los que se requieren una vida útil larga. Existen zeolitas extraordinariamente estables, tanto frente a temperatura, como frente a medios agresivos y frente a envenenamiento.

Las zeolitas tienen una estructura formada por canales de tamaño molecular (Smith, 1963; Merlino, 1975), con una estrecha distribución de tamaño de poros, que las dota de una gran superficie específica, entre 100 y 1000 m^2/g . Esto hace que puedan ser aplicadas en procesos de separación, tanto como tamices moleculares, como mediante una adsorción selectiva.

La estructura zeolítica presenta un exceso de carga negativa, debido a la presencia de Al tetrecoordinado. Esta carga se ve compensada con cationes, que presentan una gran movilidad y pueden ser fácilmente intercambiados (Eichorn, 1858; Lemberg, 1905; Clark, 1899; Steiger, 1905), por tanto, las zeolitas se pueden utilizar como intercambiadores iónicos.

Las zeolitas son excelentes soportes de catalizadores. Además de poseer una gran área específica la fase activa puede ser introducida fácilmente mediante intercambio iónico, con este método los cationes ocupan posiciones de la red y se pueden conseguir dispersiones muy altas. La capacidad de intercambio está relacionada con la proporción de cationes de compensación electrónica que existen en la estructura. Así, en las zeolitas se cumple que la relación $Na/Al = 1$, aunque como se ha apuntado está demostrado que el grado de intercambio de estos materiales no siempre es del 100%.

Uno de los aspectos más destacables dentro de la catálisis con zeolitas es el que se refiere a la selectividad de forma. Las zeolitas, por su estructura de poros, son muy interesantes desde el punto de vista catalítico, ya que tanto los reactivos, como las especies intermedias y los productos deben tener un tamaño inferior al del poro de la zeolita.

Las especiales características de las zeolitas han motivado un gran esfuerzo investigador en la aplicación de las mismas a nuevos sistemas. Constantemente están surgiendo nuevos avances y aplicaciones en este campo.

En el grupo de investigación de la Universidad de Zaragoza en el que se ha realizado este proyecto se ha estudiado el uso de zeolitas en diferentes aplicaciones.

- Sensores (Vilaseca y cols., 2006, 2007, 2008; Urbiztondo y cols, 2006, 2008; Pellejero y cols., 2008): la variedad de tamaños de poro de las distintas zeolitas y su capacidad como tamices moleculares se emplean para mejorar la selectividad de sensores químicos, reduciendo así las interferencias.
- Celdas de combustible (Sancho y cols., 2007, 2008): se han preparado membranas zeolíticas con propiedades electrolíticas (mediante el uso de líquidos iónicos) para así tratar de minimizar efectos de envenenamiento por CO y otras impurezas y conseguir un proceso más eficiente.

- Reactores: se han usado zeolitas como catalizadores en diversas reacciones de interés tanto en reactores de lecho fijo como en reactores de membrana y en microrreactores (Navascués y cols., 2010; Sebastián y cols., 2008a, 2008b, 2009a, 2009b; de la Iglesia y cols., 2007; Urbiztondo y cols., 2007; Ulla y cols., 2008; Arruebo y cols., 2008b; Pellejero y cols., 2008), aprovechando sus excelentes cualidades catalíticas debido tanto a su alta actividad y selectividad.
- Soportes de sustancias bioquímicas (Arruebo y cols., 2006, 2007a, 2007b, 2008a; Pérez y cols., 2007, 2009; Díaz y cols., 2008): se utilizan materiales zeolíticos para almacenar compuestos farmacológicos y proporcionar una liberación controlada en el organismo huésped.

1.2. Compuestos orgánicos volátiles y su eliminación

1.2.1. El ambiente interior de edificios

Uno de los grandes problemas que acechan a las sociedades industrializadas actuales es el del control de la calidad del ambiente interior de sus edificios, cuyo término anglosajón es "Indoor Air Quality" IAQ. Actualmente la exigencia de ventilación y de un ambiente interior de calidad en los edificios, sobre todo en el territorio español, es bastante deficiente.

El ambiente interior en cualquier edificio es el resultado de la interacción entre el lugar de trabajo, el clima, el edificio (tanto por el diseño original como por las posteriores modificaciones), las técnicas de construcción, las fuentes de contaminantes y los ocupantes del edificio.

Los efectos del problema de la calidad del aire interior a menudo son síntomas no específicos, siendo los más comunes: dolor de cabeza, fatiga, falta de aliento, congestión, tos, estornudos, irritación de ojos, nariz y garganta, irritación cutánea, mareos, vértigo y náuseas, aunque estudios recientes describen niveles de contaminación en oficinas, viviendas y escuelas lo suficientemente elevados para aumentar de forma considerable el riesgo de padecer enfermedades más graves, como cáncer y diversas enfermedades crónicas (Jia y cols., 2008). Se recurre a las palabras "salud" y "confort" para describir un ancho espectro de sensaciones físicas. El término anglosajón "Sick Building Syndrome" (SBS) se utiliza a menudo para describir los casos en que los ocupantes del edificio experimentan efectos graves en su salud y confort, aparentemente ligados al tiempo que pasan en su interior, pero que no se pueden identificar una causa o enfermedad específica.

Aunque a partir de los años 30 la filosofía implantada fue la de proporcionar una aceptable calidad del ambiente interior, por ejemplo, dentro de un sustancial grupo de personas, entre el 15 y el 20% no estarían satisfechos. Además nuevas investigaciones han llegado a la conclusión de que la calidad del aire interior influye de manera positiva y significativa en la productividad de los trabajadores de cualquier empresa. Se ha estimado que el sometimiento a baja calidad del ambiente interior supone una reducción del 6,5% de la productividad en determinadas actividades (Wargocki y cols., 1999) y que las pérdidas económicas debidas a enfermedades, absentismo, y malestar causadas por un

ambiente interior de mala calidad se pueden comparar con el gasto de funcionamiento de los sistemas de ventilación, (Fisk y cols., 1997).

Hay tres elementos principales que afectan al problema de la calidad del ambiente interior (EPA, 2001) que son: los ocupantes del edificio, el sistema de ventilación y las fuentes de contaminantes.

El término "ocupante del edificio" sirve para describir a las personas que pasan largos periodos de tiempo (por ejemplo, una jornada de trabajo completa) en el edificio. Por otra parte, se estima que una persona puede pasar entre el 70% y el 90% de su vida en un ambiente interior (Brown y cols., 1994).

En general, el sistema de ventilación y acondicionamiento de aire incluye todo el equipo de ventilación, calentamiento y enfriamiento de un edificio, y con un adecuado diseño y funcionamiento puede proporcionar un confort térmico, distribuir una adecuada cantidad del aire exterior para conseguir una buena ventilación y por último, en la mayoría de los casos, aislar y eliminar contaminantes y olores.

Los contaminantes del ambiente interior pueden originarse dentro del edificio o pueden introducirse desde el exterior. Si no se controlan las fuentes de contaminantes, los problemas con la calidad del ambiente interior pueden aumentar, incluso con un sistema de ventilación apropiadamente diseñado y con un buen funcionamiento y mantenimiento. Las fuentes de contaminantes pueden clasificarse en las siguientes categorías:

- Fuentes del exterior del edificio
 - aire exterior contaminado
 - polvo y polen
 - contaminantes industriales
 - gases de escape de vehículos
 - emisiones de fuentes cercanas
 - gases de escape de garajes o aparcamientos
 - olores de basureros
- o Equipamiento
 - sistema de ventilación
 - polvo o suciedad en los conductos
 - crecimiento de microorganismos

- inadecuado venteo de productos de combustión
- fugas de refrigerante
- Actividades humanas
 - personales
 - fumar
 - cocinar
 - uso de cosméticos
 - domésticas
 - materiales de limpieza
 - uso de ambientadores
 - mantenimiento
 - compuestos orgánicos volátiles del uso de pinturas, barnices, pegamentos y otros productos
- Elementos y mobiliario del edificio
 - Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) procedentes del mobiliario
 - COVs procedentes de superficies textiles como alfombras y cortinas

La EPA agrupa los contaminantes de ambientes domésticos en la siguiente tabla:

Tabla 1- Contaminantes típicos del aire en entornos domésticos según la EPA.

Grupo	Definición/ejemplo	Origen	Efectos tóxicos
Partículas	Sustancias líquidas o sólidas muy pequeñas que se encuentran en suspensión: polvo, polen, humo de cigarrillo, virus, bacterias, mohos...	Aire del exterior, alfombras, actividades humanas, edificios...	Irritación de ojos y/o tejidos respiratorios, alergias, cáncer, producción de toxinas.
Contaminantes gaseosos	CO, CO ₂ , NO _x , formaldehído, COVs	Combustión, actividades humanas, materiales del edificio, muebles, productos de limpieza...	Irritación de ojos y/o tejidos respiratorios, alergias, cáncer, afecciones hepáticas, respiratorias, inmunes y/o nerviosas.
Radón	Gases radiactivos	Suelo, gas natural, aguas subterráneas, minerales...	Cáncer de pulmón

1.2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Curiosamente, no existe una definición unánime sobre qué es un COV. La Organización Mundial de la Salud (OMS) definió en 1989 a los COVs como el grupo de compuestos orgánicos con punto de ebullición entre 50 y 260°C, excluyendo pesticidas e incluyendo el dicloroetano, con un punto de ebullición de 41°C, debido a su amplio uso. Por otra parte la legislación española opta por definirlo en el art. 2 del Real Decreto 117/2003, de 31 de enero como: "todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso". El número de COVs observados e identificados depende directamente de la combinación de los métodos de muestreo y de análisis. Esto implica que el concepto de COV sólo representa una estrecha ventana cromatográfica de los compuestos orgánicos que son volátiles.

En términos globales, los COVs procedentes de fuentes naturales superan en una relación 3:1 a los antropogénicos, sin embargo en áreas urbanas e industriales las emisiones antropogénicas cobran más importancia (Warneke y cols., 2007). Los COVs pueden haber sido generados por más de un centenar de productos, tales como fragancias y fijadores de pelo, productos de oficina, fotocopiadoras, el tóner de las impresoras, fluidos de lavado en seco, combustibles, materiales aislantes, adhesivos, muebles sintéticos o de madera tratada con agentes químicos (barnices, lacas, pinturas, etc.), maderas prensadas, productos de limpieza y mantenimiento, desinfectantes, etc. Pueden también ser pesticidas o contaminantes presentes en la atmósfera, bien generados por la industria química, petroquímica, etc. o bien gases de escape de vehículos desde garajes próximos o desde el exterior.

Estos contaminantes suelen estar presentes en trazas (en concentraciones que rondan las pocas ppm). Es lógico pensar que una adecuada ventilación puede paliar en parte el problema de la presencia de COVs. Sin embargo, en los edificios actuales, y especialmente en los de uso colectivo, tales como oficinas y grandes superficies, es frecuente que, para evitar perder las caras frigorías y calorías, se utilicen altas tasas de recirculación del aire contaminado, lo que reduce la calidad del aire que se respira.

Por otra parte, como se ya se ha dicho antes, un gran número de COVs son agentes cancerígenos importantes, pero no existe un umbral de exposición claro. Los

efectos en la salud debido a la exposición a contaminantes gaseosos son evidentes, si bien pueden variar ampliamente dependiendo del tipo y concentración de los compuestos químicos presentes, la frecuencia y duración de la exposición y la sensibilidad individual.

Los tipos de compuestos y sus concentraciones en ambientes interiores de edificios no industriales se han determinado en numerosos estudios (Brown y cols., 1994), la mayoría de ellos en edificios establecidos (más de tres meses de antigüedad) principalmente viviendas. Reuniendo todos esos datos se encuentra que:

- ❖ las concentraciones de COVs en ambientes interiores exceden a las concentraciones del exterior (algunas veces llegan a estar multiplicadas por un factor de 7).
- ❖ las concentraciones de COVs individuales en edificios establecidos son generalmente menores de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero los compuestos referidos en la Tabla 1 las exceden.
- ❖ las concentraciones medias de Compuestos Orgánicos Volátiles Totales (COVT) son $1.130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para viviendas y $70\text{-}410 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para edificios públicos, cifras que reflejan el gran número de compuestos presentes.
- ❖ las concentraciones de COVs en edificios de menos de tres meses son considerablemente mayores que las de edificios más antiguos (a menudo de un orden de magnitud o más) con concentraciones medias de COVT de aproximadamente hasta $4.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla 2.- Principales COVs en ambientes interiores de edificios establecidos.

Compuesto	C media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Compuesto	C media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
<i>n</i> -decano	5	cloroformo	10
etilbenceno	5	<i>n</i> -hexano	12
dietilcetona	6	ácido acético	12
<i>o</i> -xileno	6	diclorometano	17
tetracloroetileno	7	metiletilcetona	21
<i>p</i> -diclorobenceno	8	metanol	29
benceno	8	acetona	32
etilacetato	9	tolueno	37
fenol	9	etanol	120

A pesar de estos datos, existen diversos estudios (Rodes y cols., 1991; Wallace, 2001; Wolkoff y cols., 2001) que inciden en que es muy posible que los valores usualmente presentados puedan ser de 2 a 4 veces superiores en la zona respiratoria, de modo que su potencial dañino sea superior a lo normalmente considerado.

Dada la gran cantidad de COVs presentes en los ambientes interiores, en este trabajo se han empleado un COV tipo, el *n*-hexano. El Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) establece como valor límite de *n*-hexano 1000 ppm para exposiciones diarias y 50 ppm para exposiciones de corta duración (30 minutos) (INHST, 2002).

En las Figura 4 aparecen valores de referencia de la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) y de otras instituciones norteamericanas para el *n*-hexano. Los primeros datos son valores toxicológicos de evaluación de riesgo de la EPA y el LC₅₀ es la concentración letal para el 50% del grupo animal de muestreo.

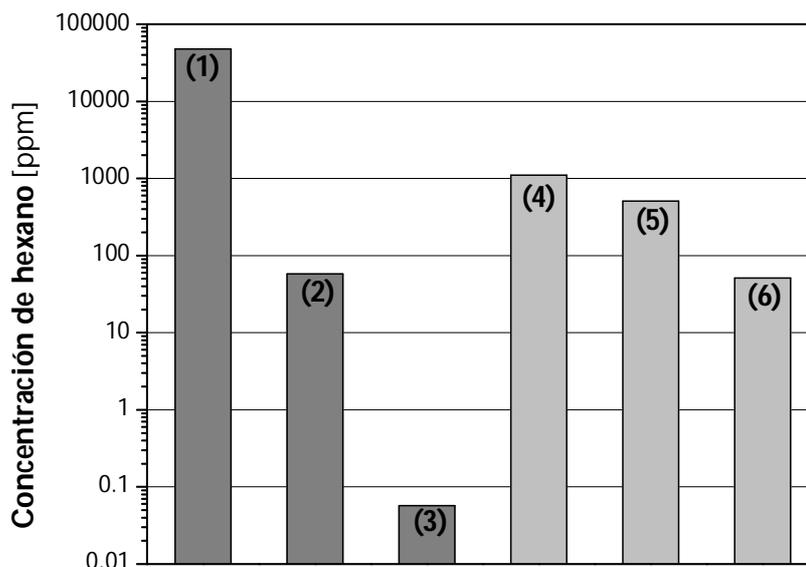


Figura 4.- Valores límites para el *n*-hexano.

- (1) LC₅₀ para ratas
- (2) Lowest-Observed-Adverse-Effect Level (LOAEL) establecido por la EPA
- (3) concentración de referencia para la EPA
- (4) VLA-EC (Valor límite ambiental para exposiciones cortas) establecido por la NIOSH
- (5) VLA-ED (Valor límite ambiental para exposiciones diarias) establecido por la OSHA
- (6) VLA-ED establecido por la NIOSH y la ACGIH

La inhalación de *n*-hexano provoca efectos moderados en el sistema nervioso central. Y una exposición prolongada afecta al sistema nervioso periférico, dando lugar a poli neuropatías en el sistema motor, con entumecimiento de las extremidades, debilidad muscular, visión borrosa y fatiga. Puede originar lesiones genéticas en los seres humanos y la experimentación animal demuestra que posiblemente tenga efectos tóxicos en la reproducción humana.

1.2.3. Técnicas de control de contaminantes

En el caso de ambientes interiores las estrategias para reducir la concentración de contaminantes son las siguientes: i) controlar la fuente de emisión, ii) la ventilación y iii) la limpieza del aire.

Controlar la fuente de emisión. Eliminar las fuentes de emisión de contaminantes o reducir sus emisiones es generalmente la estrategia más efectiva. Desgraciadamente, no todas las fuentes de contaminantes se pueden identificar, eliminar o reducir.

Ventilación. Se puede llevar a cabo abriendo puertas y ventanas, conectando campanas extractoras de baños o cocinas, o en algunas situaciones mediante el uso de sistemas de ventilación mecánica, con o sin ventiladores de recuperación de calor. Sin embargo, como ya se ha comentado, hay límites prácticos de la aplicabilidad de la ventilación para reducir los contaminantes del aire, ya que el coste de calentamiento o enfriamiento del aire es más significativo.

Limpieza del aire. Es efectiva complementando al control de las fuentes de emisión y ventilación. Los purificadores de aire son aparatos que tratan de eliminar tales contaminantes del aire que respiramos. Los purificadores de aire generalmente están basados en la filtración, o la atracción de partículas cargadas. La utilización de purificadores de aire para eliminar contaminantes del aire en residencias está actualmente en desarrollo. En el interior de los aparatos purificadores de aire pueden instalarse distintos filtros dependiendo del contaminante que el cliente desee eliminar (generalmente se suelen colocar tres o cuatro en serie para eliminar diversos tipos de contaminantes). A continuación se detallan los posibles filtros a utilizar.

Los prefiltros eliminan partículas mayores de 10 μm , no eliminan gases y deben reemplazarse cada uno o dos meses.

Los filtros HEPA (high efficiency particulate air) se desarrollaron originalmente para la industria nuclear. Eliminan partículas de hasta 0.3 μm y su eficiencia es comparable a los purificadores electrónicos de los que hablaremos posteriormente, siendo por ello unos de los más utilizados para eliminar partículas, aunque con el inconveniente de que se deben reemplazar cada año. Generalmente consisten en un empaquetamiento de baja densidad de fibras de vidrio, fibras vegetales o fibras sintéticas, con frecuencia recubiertas de una sustancia viscosa que actúa como adhesivo para la materia particulada.

Los purificadores electrónicos se basan en una combinación de cables ionizantes que cargan las partículas cuando éstas los atraviesan y un conjunto de platos colectores donde se recogen las partículas cargadas negativamente. Su efectividad llega a partículas menores de 0,01 μm . Sus principales desventajas son la limpieza y recambio periódico de los platos colectores y la posibilidad de que se produzca ozono si el purificador no está debidamente instalado y en buen estado, aunque los filtros de carbón activo posteriores pueden adsorberlo.

Los filtros de adsorción sirven para eliminar gases y olores, siendo generalmente de carbón activo (que debe substituirse cada tres meses), aunque se pueden encontrar en el mercado de sílice o alúmina activada, de permanganato de potasio e incluso de zeolita (en muchas ocasiones acompañados de los anteriores), éstos últimos en menor proporción.

Los generadores de ozono e iones negativos tienen una doble función, el ozono, dado su elevado potencial de ionización, es altamente reactivo, así que reacciona con la mayoría de los contaminantes. Cuando el átomo de oxígeno se separa para oxidar al contaminante, deja detrás de sí una molécula de oxígeno molecular respirable. Por otra parte, los iones negativos generados atacan a contaminantes y alérgenos cargados positivamente, formando así una partícula neutra de suficiente peso como para depositarse en los filtros dispuestos para partículas.

Los purificadores basados en luz ultravioleta destruyen virus, bacterias y hongos, dañando la estructura del ADN de los microorganismos y causando así su eliminación.

Los sistemas más utilizados actualmente, conocidos como aparatos “híbridos”, contienen una combinación de los aparatos descritos, por ejemplo, uno o más filtros mecánicos combinados con un precipitador electrostático o un generador iónico. Los purificadores de aire pueden encontrarse como unidades portátiles o como aparatos instalados en los sistemas de aire acondicionado o calefacción.

Los purificadores botánicos. El aire pasa a través de un terreno plantado, o directamente sobre plantas. Los contaminantes son degradados por microorganismos y/o plantas aunque los mecanismos concretos no son todavía claros. Aunque la eficiencia de estos purificadores no ha sido completamente probada existen diversas patentes y aplicaciones comerciales que los incorporan.

A pesar de todo, ninguno de los métodos anteriormente citados para la purificación del aire, salvo quizá los botánicos, es completamente efectivo para la eliminación de COVs (Shaughnessy y cols., 1994; Chen y cols., 2005).

1.2.4. Técnicas de eliminación de COVs

Existen diferentes tecnologías para el control y eliminación de COVs, esquematizadas en la Figura 5. A la hora de seleccionar una técnica hay que tener en cuenta diversos aspectos:

- ❖ Como regla general, si el reciclado de las sustancias tratadas es posible y económicamente viable, se prefieren las tecnologías no destructivas.
- ❖ Las concentraciones típicamente bajas de COVs con las que se trata hace que la condensación, por ejemplo, no pueda aplicarse de manera efectiva. Así mismo, en general es necesario asegurar la operación fuera del intervalo de inflamabilidad de la mezcla COV-aire.

- ❖ Una gran variación en el caudal y la concentración de los efluentes, como la que se produce en los procesos discontinuos, reduce la eficiencia de la recuperación de energía y de la eliminación de los contaminantes.
- ❖ La diversidad de compuestos orgánicos presentes, y de los contaminantes en general, a menudo exige una separación previa al tratamiento de eliminación de COVs. Por ejemplo, la presencia de material particulado y sustancias halogenadas suele complicar los tratamientos.
- ❖ En muchas aplicaciones, las altas temperaturas de descarga de los gases hace necesario su enfriamiento previo para la condensación o adsorción, mientras que la oxidación térmica o catalítica se benefician con estas temperaturas.

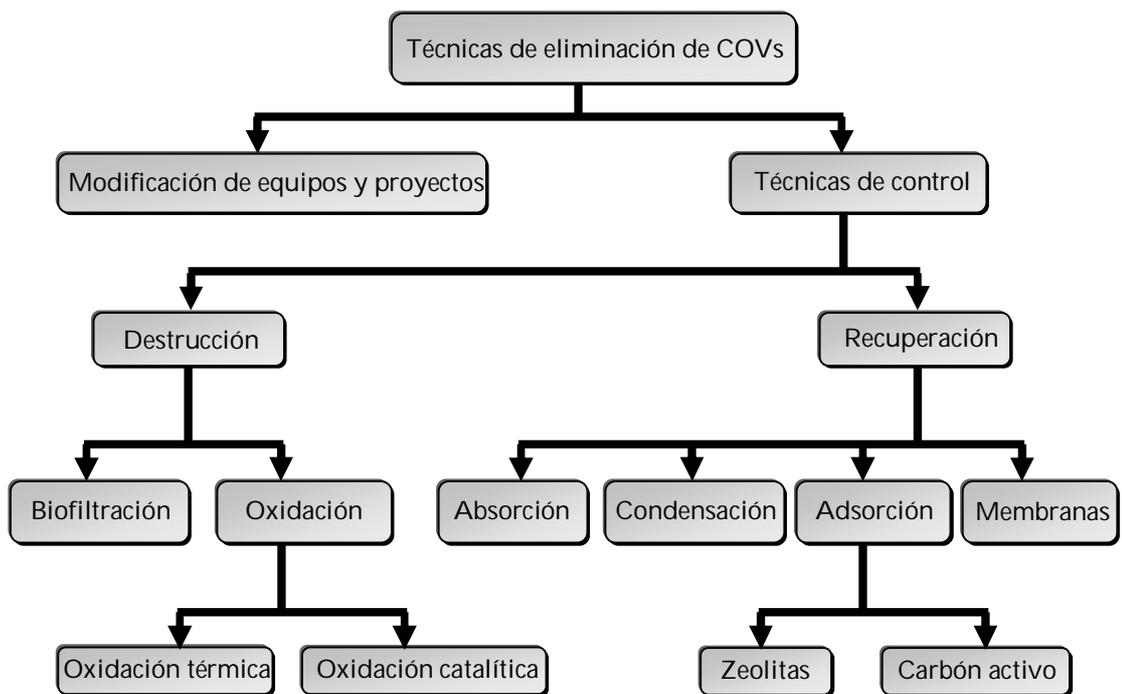


Figura 5.- Esquema de las posibles técnicas de eliminación de COVs. Khan y Ghoshal (2000).

1.2.4.1. Técnicas destructivas

La **oxidación térmica** combinada con un sistema de recuperación de calor es una tecnología ampliamente utilizada desde hace varias décadas. Se consigue una destrucción entre el 95 y el 99% de los COVs introducidos, variando la concentración de la corriente a tratar entre 100 y 2000 ppm, las temperaturas de trabajo de 700 a 1000 °C, y el tiempo de residencia nominal de 0,5 a 1 s. Los compuestos que están presentes en bajas concentraciones o que son difíciles de oxidar requieren mayor consumo de combustible y mayor tiempo de residencia en el reactor para asegurar su reducción a los niveles exigidos. Por otro lado, cuando la concentración de orgánicos supera en un 25% el límite inferior de inflamabilidad, se evita la utilización de la combustión térmica por el peligro de explosión. Aparte de los costes energéticos que conlleva la oxidación térmica, otra desventaja muy importante es la posible generación de contaminación secundaria por óxidos de nitrógeno, debido a las altas temperaturas requeridas, lo que exige un posterior tratamiento.

Los sistemas de **oxidación catalítica** oxidan directamente los COVs de forma similar a los sistemas de oxidación térmica, la principal diferencia es que aquellos operan a temperaturas más bajas, entre 350 y 500°C. Esto es posible debido a la utilización de catalizadores que reducen las necesidades de energía de combustión. Los diseños de reactores más comunes son los de lecho fijo y tipo monolito. En la mayoría de las configuraciones, a la entrada de la cámara de combustión existe un intercambiador de calor, que actúa como recuperador de la energía calorífica de los gases de salida. Estos sistemas se diseñan para concentraciones de COVs que varían entre 100 y 2000 ppm, y son apropiados para operar de forma cíclica. También se utilizan en controles de venteo, donde los flujos y el contenido de COVs son variables. Su utilización es menor que la de los sistemas de oxidación térmica, principalmente debido al elevado coste de sustitución del catalizador y a la posibilidad de envenenamiento del catalizador con otros materiales como sulfuros o cloruros. Además, el catalizador utilizado puede requerir tratamiento posterior como contaminante peligroso si no es reciclable.

La **biofiltración** se desarrolló inicialmente para eliminar olores de los gases de desecho, pero recientemente se ha extendido su aplicación a la eliminación de COVs en procesos industriales. Se basa en la capacidad de los microorganismos para convertir, bajo condiciones aeróbicas, los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y

biomasa. El biofiltro consiste en un simple lecho fijo intensamente recubierto con una microflora inmovilizada. La corriente gaseosa ha de ser tratada previamente: humidificada, enfriada y limpia de material particulado. Esta tecnología es conveniente para volúmenes de más de 300 m³/min y concentraciones menores de 5.000 ppm. La principal ventaja de esta técnica es que no transfiere la contaminación a otro medio, y se caracteriza además por el bajo consumo de energía.

La biofiltración depende de la biodegradabilidad de los contaminantes. Para algunos compuestos que pueden tener estructuras que resisten a las reacciones microbianas, la oxidación podría no ser completa, incluso llegando a formar subproductos más tóxicos que los compuestos originales

1.2.4.2. Técnicas de recuperación

La **condensación** es muy eficaz para compuestos orgánicos con puntos de ebullición por encima de 38 °C y concentraciones relativamente altas (5.000 ppm). La fuerza impulsora del cambio de fase es la sobresaturación, la cual se consigue presurizando y/o enfriando la corriente gaseosa contaminada. Para las sustancias con bajo punto de ebullición estas etapas elevan demasiado los costes de operación. En muchas ocasiones se opera dentro de los límites de inflamabilidad, de ahí que el gas inerte que se ha de utilizar para evitar la explosión provoque costes adicionales. El producto líquido obtenido debe ser tratado posteriormente para eliminar el agua y separar los distintos compuestos, para ser reutilizados, vendidos o quemados. El agua condensada requiere un posterior tratamiento si contiene compuestos orgánicos miscibles.

La **absorción** separa los COVs de una corriente gaseosa poniendo en contacto el aire contaminado con un disolvente líquido (agua, aminas, sosa cáustica, hidrocarburos con alto punto de ebullición). Los COVs solubles se disuelven en la fase líquida, y así se depura la corriente de aire. El contacto gas-líquido se realiza en torres de relleno en las que se atomiza el líquido. La capacidad de los sistemas diseñados está entre 50 y 3.000 m³/min, mientras que la concentración de COVs varía entre 500 y 5.000 ppm. Se pueden conseguir eficacias en la eliminación de COVs entre el 90 y el 98%. En general, esta técnica no se aconseja para operaciones discontinuas por su lenta puesta en marcha, pero sí es

interesante para corrientes con alto contenido en humedad, que podría reducir las posibilidades de adsorción de carbones activos y zeolitas.

El proceso de **adsorción** puede ser de dos tipos: adsorción física y quimisorción. En los procesos de separación la adsorción física es más importante. Ésta sucede cuando las moléculas orgánicas se mantienen en la superficie y en los poros del adsorbente que, en general es un sólido microporoso con poros por debajo de 2 nm, mediante fuerzas débiles de Van der Waals, y se caracteriza generalmente por bajos calores de adsorción y por el hecho de que el equilibrio de adsorción es reversible y se establece rápidamente.

Adsorción basada en carbón activo. La elección del adsorbente adecuado depende de su aplicación, pero el carbón activo, debido a su alta área específica, resultado de una enorme estructura de poros y microporos, es uno de los más utilizados. Es un sistema flexible y barato tanto en costes de operación como de inmovilizado, capaz de tratar una amplia variedad de contaminantes. Su principal inconveniente es que requiere regeneraciones periódicas, de ahí que se dispongan dos líneas en paralelo para usar en alternancia. La regeneración se hace elevando la temperatura, que no puede ser muy alta debido a que el carbón es inflamable. Por otro lado, si la temperatura es insuficiente no hay desorción, el lecho no se regenera y debe reemplazarse. El carbón activo es un buen adsorbente para altas capacidades y para muchos COVs con pesos moleculares entre 40 y 150, y puntos de ebullición entre 35 y 260°C, e incluso para compuestos halogenados siempre y cuando la humedad relativa de la corriente a tratar no supere el 60%.

Adsorción basada en zeolitas. Algunos inconvenientes del carbón activo (es inflamable, difícil de regenerar para compuestos pesados, favorece la transformación de algunas sustancias en compuestos tóxicos o insolubles y requiere cierto control de la humedad) pueden paliarse con la utilización de zeolitas, que presentan mayor capacidad de adsorción, alta estabilidad térmica y no son inflamables. El coste de las zeolitas, si bien muchas de ellas aparecen en la naturaleza, es todavía alto, por lo que su uso está económicamente limitado a aplicaciones en las que el carbón activo no es apropiado. Muchos fabricantes de aparatos de aire acondicionado están incorporando a sus líneas de producto dispositivos que contienen cierta cantidad de carbón activo o de zeolitas capaces de retener COVs.

La **separación con membranas** utiliza una estructura basada en compuestos poliméricos semipermeables para separar los vapores orgánicos de la corriente gaseosa. La fuerza impulsora para el flujo de aire es el gradiente de presión a través de la membrana conseguido con ayuda de una bomba de vacío. Una membrana con el diseño apropiado da una permeabilidad para los COVs entre 10 y 100 veces mayor que para el aire. Este sistema es aplicable para corrientes gaseosas con relativamente alta concentración de vapores orgánicos (más de 10.000 ppm) pero caudales menores de 6 m³/min. Aunque la recuperación basada en membranas es un sistema con buenos resultados, se encuentra todavía en su etapa experimental, su adaptabilidad comercial depende de diversos factores tales como el su coste, su capacidad de permeación o su diseño para poder tratar una alta variedad de COVs.

Por último, se comentan algunos de los avances en los sistemas de eliminación de COVs presentados en los últimos años. Dentro de las técnicas destructivas García y cols., (2010) analizan la conversión de propano y tolueno en catalizadores mesoporosos de óxidos de cobalto obteniendo conversiones completas para alimentaciones de 8.000 ppm y 100 ppm (50 mlN/min), a 225°C y 200°C respectivamente. Por otra parte Auad y cols., (2009) han experimentado con catalizadores de Ru/CeO₂ y alimentaciones de 6.000 ppm de propileno y 1.800 ppm de tolueno (75 mlN/min) obteniendo conversiones completas a menos de 200 °C y menos de 250 °C, respectivamente. Guillemot y cols., (2007) mostraron un sistema dual adsorción/catálisis de eliminación de COVs (tetracloroetileno y metiletilcetona) basado en faujasitas intercambiadas con platino. El sistema dual propuesto permite preconcentrar la alimentación mediante la adsorción a temperatura ambiente haciéndolo especialmente útil para trabajar con muy bajas concentraciones.

Por el lado de las técnicas recuperativas se ha profundizado en el empleo como adsorbentes de arcillas naturales o sintéticas modificadas (Jarraya y cols., 2010; Ramos y cols. 2010) o de tejidos de carbono (Fang Qu y cols., 2009). Estos estudios han mostrado resultados satisfactorios para algunos COVs pero para otros se encuentran muy limitados pues su capacidad de adsorción está estrechamente ligada a su polaridad.

En la Tabla 2 se muestran algunas de las características principales de las técnicas de eliminación de COVs que se acaban de describir. Se puede decir como conclusión que

no existe una técnica universal. A la hora de seleccionar el tratamiento más adecuado ha de conjugarse su eficacia con criterios de diseño (estimación de costes, servicios auxiliares y pretratamientos de la corriente) e intervalo de aplicabilidad (tipo de emisión, categoría de COV, concentración y caudal).

Tabla 2.- Características de las técnicas de eliminación de COVs. (Aguado, 2005)

Técnica	Conc. aplicable [ppm]	Q [m ³ /h]	T [° C]	lim [%]	Coste [\$/ (m ³ /h)]
Oxidación térmica	100- 2000	1700-850000	700-1000	5-99	9-53
Oxidación catalítica	100-2000	1700-17000	350-500	0-98	9-53
Bio-filtración	<5000	<24000	10-40	0-95	9-44
Condensación	5000-10000	170-34000	Ambiente	0-85	12-71
Absorción	500-5000	3400-170000	Ambiente	0-98	15-71
Carbón activo	20-5000	170-10000	<55	0-90	6-21
Zeolitas	20-5000	170-10000	Ambiente	0-96	9-24
Membranas	Muy bajas	340-2500	Ambiente	0-99	9-18

Como se ha podido observar, la combustión catalítica es una técnica de eliminación de COVs muy eficaz. En el grupo de investigación en el que se ha realizado este proyecto se ha estudiado la **combustión catalítica** de COVs usando zeolitas como catalizador. Para ello se han usado reactores de membrana (Aguado, 2005) y también microrreactores (Navascués y cols., 2010). En ambos casos se usó una zeolita Y intercambiada con Pt como catalizador. La zeolita Y presenta una alta actividad, prueba de ello es que también se ha usado para la oxidación selectiva de CO en corrientes ricas en H₂

(Sebastián, 2008), mostrando una gran selectividad. En los trabajos mencionados anteriormente el objetivo ha sido el estudio de la actividad catalítica de la zeolita Y, sin embargo, resulta muy interesante el estudio del intercambio iónico de la zeolita Y con Pt ya que es un proceso en el que influyen muchas variables.

En este trabajo se ha estudiado la reproducibilidad del proceso de intercambio iónico. Para ello se ha llevado a cabo este tratamiento en varias muestras de zeolita Y en diferentes condiciones, posteriormente se han caracterizado estas muestras de zeolita por distintos métodos. Por último se ha evaluado la actividad catalítica.

Aunque en trabajos anteriores se ha usado la zeolita Y en forma de película microporosa (membranas o microrreactores), los ensayos de combustión catalítica se han llevado a cabo en un lecho fijo, para así poder estudiar únicamente la influencia del proceso de intercambio en la actividad catalítica.

1.3. Objetivos del proyecto

El presente proyecto se ha realizado dentro del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, y dentro del éste en el grupo NFP, con gran experiencia en el estudio de las propiedades y la aplicación de los materiales nanoestructurados como zeolitas o materiales mesoporosos.

El objetivo de este proyecto es el estudio de la reproducibilidad de la síntesis de **zeolita Y intercambiada con Pt**. El grado de reproducibilidad de un catalizador es un factor fundamental para poder asegurar un control tanto de los procesos de síntesis y preparación, como de reacción.

Para ello se estudiarán los siguientes aspectos del proceso:

- Reproducibilidad de la síntesis hidrotérmal de zeolita Y.
- Influencia de la cantidad de gel y el tipo de autoclave utilizado en la síntesis.
- Reproducibilidad del proceso de intercambio iónico.

Para este estudio será necesario el uso de diversas técnicas de caracterización de la morfología de la zeolita y de la carga y distribución de platino en su estructura. Asimismo, es necesario el estudio de la actividad catalítica de esta zeolita, que se llevará a cabo en la reacción de oxidación catalítica de COVs, reacción en la que como se ha mencionado ya ha sido utilizada esta zeolita anteriormente dentro de este grupo de investigación.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de zeolita Y

2.1.1. Geles

Reactivos

Como se ha descrito existen numerosos factores durante la síntesis de zeolitas que determinan la estructura final de la misma. En la preparación de un gel para la síntesis de zeolitas son necesarios los siguientes reactivos: una fuente de silicio, una de aluminio, una base para crear un medio alcalino fuerte, agua destilada y, en algunas zeolitas, un agente estructurante o agente director de la estructura. En este trabajo se sintetizó únicamente zeolita Y siguiendo el método descrito por Sebastián (2008), en el que se usan los siguientes reactivos.

Fuente de Si: Ludox AS-40 dispersión coloidal; Aldrich 40% suspensión en agua.

Fuente de Al: Aluminato de sodio, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ Carlo Erba Reagenti; 99% pureza.

Fuente mineralizante: Hidróxido de sodio en pastillas, NaOH Panreac; 97% pureza.

Preparación de los geles

El gel usado para la síntesis de zeolita Y tiene la siguiente relación molecular:

Por cada mol de Al_2O_3 se adicionan 17,0 moles de Na_2O , 12,8 de SiO_2 y 975 de H_2O .

El procedimiento para la preparación del gel comienza por hacer una disolución de Ludox AS-40 en agua. Posteriormente se agrega la fuente de Al ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) y el NaOH. La mezcla se tiene en agitación durante 4 horas obteniéndose un líquido ligeramente viscoso de color lechoso.

2.1.2. Síntesis hidrotérmal

La síntesis de cristales de zeolita Y se lleva a cabo mediante un tratamiento hidrotérmal. Para ello se transfiere el gel anteriormente preparado a una autoclave de acero, en la que se mantiene a 90°C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el producto es lavado con agua destilada y filtrado. Posteriormente se deja secar en estufa a una temperatura entre 100-105 °C para eliminar la humedad restante.

Equipos empleados

AUTOCLAVES: En la Figura 6 se representan de forma esquemática los dos tipos de autoclaves utilizados en este trabajo, una autoclave comercial de la casa Parr Instruments y otro diseñado en nuestro grupo investigador. En la Figura 7 se pueden observar los distintos componentes de los que consta cada autoclave.

Las distintas partes que constituyen la autoclave de la casa Parr Instruments se pueden observar en la Figuras 6 a) y 7. Se pueden diferenciar dos clases de piezas según el tipo de material: las de teflón y las de acero inoxidable. Las primeras son las que están en contacto directo con el soporte y con el gel de síntesis. El volumen del recipiente de teflón es de 43 cm³ que, dado el especial diseño de esta autoclave, se puede extraer la parte metálica con facilidad una vez esta frío. Las piezas metálicas son: un recipiente cilíndrico con rosca en la parte superior que contendrá el recipiente de teflón, la rosca que permite el sellado del autoclave, dos discos metálicos (uno de ruptura y otro anticorrosión que no se muestran en el diagrama de la Figura 6), dos piezas que encierran un muelle que permite al sistema soportar una presión máxima de 1.200 kPa, y un disco grueso en la base que facilita la extracción de las piezas de teflón.

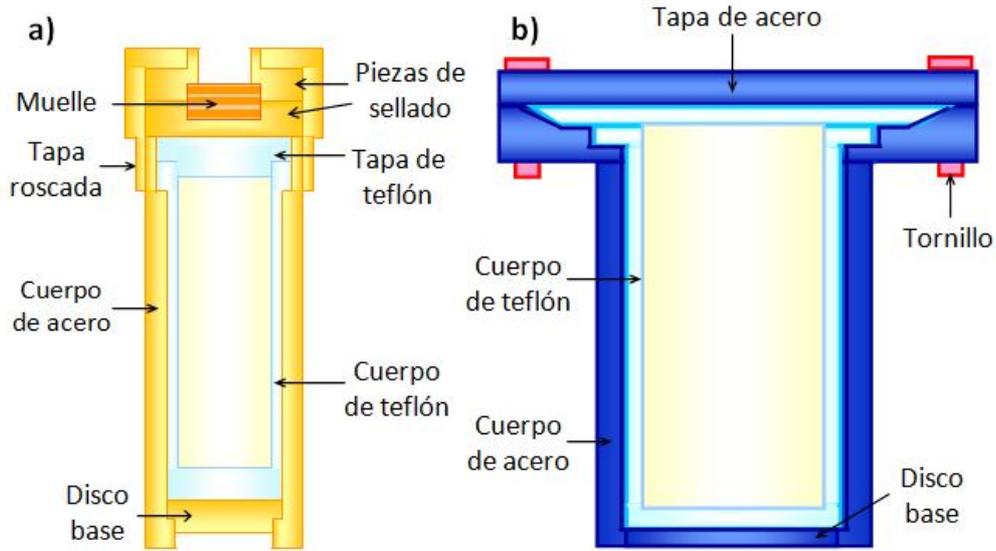


Figura 6. – Autoclaves empleados en la síntesis de zeolitas
 a) Autoclave de 43 cm³ b) Autoclave de 120 cm³.



Figura 7. – Componentes de una autoclave de 43 cm³.

La Figura 6 b) representa la autoclave diseñada en nuestro grupo de trabajo, cuya fabricación corrió a cargo del Servicio de Mecánica de Precisión del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza. Es de acero inoxidable (SS 316L) y tiene un volumen interno de 120 cm³. En su interior se aloja un cuerpo extraíble de teflón para evitar la corrosión del acero por los geles que son muy básicos. La autoclave ha de soportar la presión de vapor del agua a la temperatura de síntesis sin que se produzcan fugas. En este caso, la tapa se une al resto de la autoclave mediante 8 tornillos, quedando

en contacto el teflón del tapón con el de la pared. De esta manera, al dilatarse el teflón con la temperatura de la estufa durante la síntesis, se consigue un buen sellado.

ESTUFA DE SÍNTESIS: Se trata de una estufa de convección forzada para conseguir una temperatura homogénea en su interior. Está provista de un termopar de tipo K conectado a un controlador de temperatura digital tipo PID autoajustable (Figura 8).



Figura 8. – Estufa empleada en la síntesis de zeolitas.

ESTUFA DE SECADO: Es una estufa similar a la estufa de síntesis en la cual se introducen los cristales de zeolita para su secado. Asimismo sirve de almacén evitando la contaminación de las muestras con sustancias externas.

2.2. Intercambio iónico

En esta etapa se pretenden sustituir los iones Na^+ por el catión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, para ello nos valemos de la propiedad que presentan las zeolitas de poder ser intercambiadas para incluir en su microporosidad, de forma suficientemente dispersa, elementos químicos con propiedades catalíticas como puede ser el Pt. Se pueden sintetizar las operaciones seguidas en esta fase en la siguiente figura:

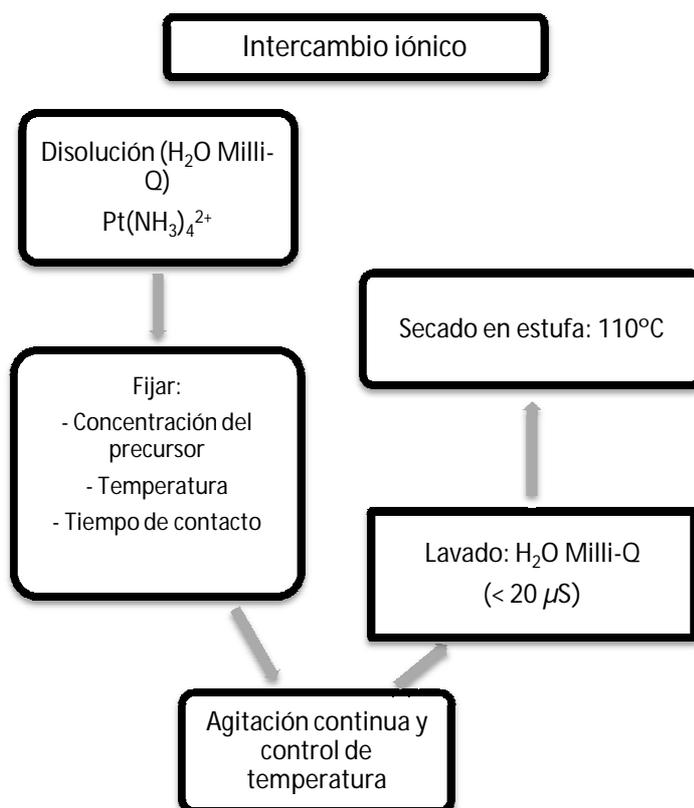


Figura 9. – Esquema de las fases del intercambio iónico.

1) Preparación de la disolución de intercambio: se parte de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ de Aldrich con una pureza 99,995%, que es diluido con agua Milli-Q en matraces aforados hasta conseguir concentraciones de 0,1 mM y 0,3 mM.

2) Intercambio iónico: se adicionan 300 mg de zeolita Y a 100 ml de la disolución anterior, la mezcla se mantiene con agitación moderada a una temperatura de 60 °C en una placa calefactora con control de temperatura durante 24 horas. Es muy importante mantener una agitación suave para evitar la rotura por la propia fricción de los cristales que constituyen el soporte del catalizador.

Una vez completado este paso, se realiza un lavado exhaustivo del catalizador para evitar la presencia de material no intercambiado que podría afectar a la actividad del catalizador, debido a la posibilidad de formación de agregados. Así, el catalizador es lavado con agua Milli-Q y centrifugado hasta obtener una conductividad inferior a 20 μS .

2.3. Calcinación

Este proceso consiste, en una primera fase, en la eliminación de las moléculas de amoníaco del agente precursor, pues su presencia conlleva una dispersión muy baja de Pt (Reagan y cols., 1981; Vanderbroek y cols., 1997; Kampers y cols., 1990). La calcinación con aire es el método más eficaz para eliminar las moléculas de amoníaco del agente precursor, ya que a 300 °C el NH_3 se oxida para formar N_2O y H_2O .

En esta etapa se somete al catalizador a calentamiento en un flujo de aire de 200 mL/min, el calentamiento debe ser muy lento, de 0,2 °C/min para obtener una distribución homogénea de tamaños de partícula (Sebastián, 2008). Esto se debe a que a velocidades de calentamiento superiores la oxidación del amoníaco no se produce de forma completa y aparecen reacciones secundarias que favorecen la reducción del Pt y con ello la aglomeración. El catalizador es calentado de este modo hasta alcanzar una temperatura de 350 °C a la que se mantiene durante un tiempo de 3 horas con el mismo flujo de aire.

El sistema experimental para llevar a cabo este tipo de calcinación consiste en un reactor de cuarzo en el que se introduce la muestra a calcinar. El reactor se conecta por su parte superior a una tubería por la que se hace pasar un flujo constante de gas y por la parte inferior, a una tubería de venteo. El caudal de gas utilizado se controla mediante un medidor-controlador de flujo másico (marca Brooks Instruments B.V., modelo 5850TR para el medidor y modelo 0154 para el controlador). El reactor se aloja en el interior de un horno cilíndrico cuya temperatura se regula con un controlador de temperatura tipo PID (Ascon MS Series).

2.4. Caracterización

2.4.1. Adsorción de N₂

La superficie específica y el volumen de microporos son dos parámetros relevantes en el estudio de los materiales microporosos, ya que aportan información sobre la estructura interna de este tipo de materiales. Las medidas de adsorción de gases consisten en conocer los moles de gas adsorbidos en una cantidad determinada de sólido. La adsorción se basa en que las fuerzas de cohesión en la superficie de un sólido no están compensadas, tal y como ocurren en su interior, esto provoca que cuando un gas o vapor entra en contacto con la superficie de un sólido, parte de las moléculas del gas se asocian a la superficie del sólido. El sólido es llamado adsorbente y el gas adsorbato.

La representación de la cantidad adsorbida por un sólido frente a la presión relativa del gas a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. La existencia de características comunes entre las isotermas de algunos sólidos con propiedades superficiales similares, ha originado la clasificación de las isotermas en seis tipos distintos (Sing y cols., 1985). El análisis de estas curvas mediante distintos modelos permitirá caracterizar la textura porosa de los sólidos estudiados.

En este trabajo se ha utilizado como adsorbato N₂, produciéndose la adsorción a 77 K. En la bibliografía se encuentran numerosos modelos para interpretar las isotermas y poder extraer información acerca de la textura porosa del sólido, como pueden ser: el área específica, el volumen de porosidad y la distribución de tamaños de poro. Sin duda el método BET (Braunauer - Emmet - Teller) (Braunauer y cols., 1938) es el más utilizado, y es el que se ha empleado en este proyecto. Es un modelo semiempírico en el que se supone que no existe límite en el número de capas de gas que se pueden adsorber.

El análisis consiste en hacer pasar una corriente de N₂ a través de una muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77 K a una atmósfera). El sistema obtiene una isoterma de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N₂ frente a las distintas presiones relativas de N₂, P/P_0 .

El equipo empleado ha sido un Micrometrics ASAP 2020 (Figura 10), que posee dos puertos de desgasificación y un puerto de análisis de muestra. Tiene dos bombas de membrana, una turbomolecular, y otra entrada de helio para calcular el espacio libre en la zona de análisis. Consta de un sistema interno de válvulas para regular los procesos de desgasificación y análisis, y está conectado a un ordenador para controlar este sistema de válvulas y registrar los datos.

La fase de desgasificación previa a la medida consta de dos partes, se evacua la muestra calentando con mantas calefactoras hasta 90 °C a vacío y después se mantiene el vacío aumentando la temperatura hasta 300 °C.

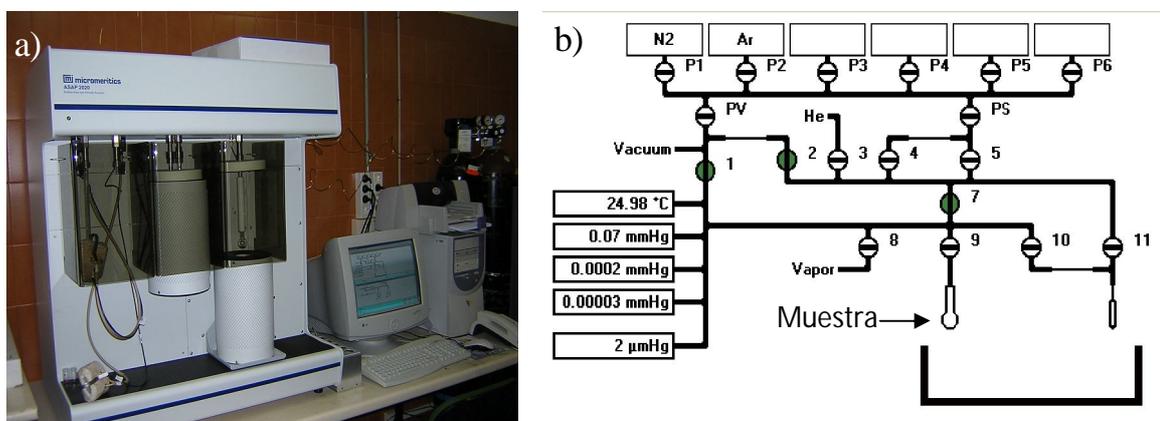


Figura 10 a) Equipo utilizado en este trabajo para realizar las medidas de adsorción de N₂.
b) Esquema del sistema de válvulas interno del equipo.

2.4.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica muy flexible que tiene amplia aplicación y se utilizó en el presente trabajo para identificar la estructura del material obtenido en la síntesis de polvo de zeolita Y. La difracción de rayos X se produce como consecuencia de la interacción de una onda electromagnética de rayos X con la nube electrónica de los átomos del cristal, cuyos parámetros de celda son del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Parte de esta radiación es absorbida y posteriormente devuelta en forma de una radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. Las distintas radiaciones dispersadas sufren fenómenos de interferencia que, debido a la simetría del cristal, únicamente son constructivas en direcciones muy estrictas y bien definidas, dando lugar al difractograma de ese cristal. Por tanto, un cristal actúa como red

de difracción cuando un haz de rayos X incide sobre él. La distancia entre planos cristalinos es un parámetro característico para cada sustancia, lo que permite identificarla a partir de su patrón de difracción, dado que según la ley de Bragg la condición para que se produzca una interferencia constructiva del haz de rayos X es función de la distancia interplanar (d):

$$2 d \sin \vartheta = n \lambda$$

Siendo ϑ el ángulo incidente, λ la longitud de onda del haz y n un número entero que representa el orden de difracción.

La muestra analizada consiste en un polvo cristalino integrado por un número muy elevado de microcristales idealmente orientados al azar, de forma que no exista ningún tipo de correlación en la orientación. La difracción del haz de rayos X monocromáticos en este tipo de muestras produce una serie de conos de rayos difractados coaxiales en la dirección del haz incidente. Cada cono de radiación reflejada representa una solución de la ecuación de Bragg para cada valor específico de los espaciados interplanares de las distintas familias de planos cristalinos. De acuerdo con esa ecuación, como λ es conocida, si se puede medir el ángulo θ , se podrán conocer los distintos valores de los espaciados de la sustancia que difracta.

Los espectros de difracción que se muestran en este trabajo para las capas zeolíticas han sido obtenidos en un difractómetro con un generador de rayos X de ánodo rotatorio con unidad de bajo voltaje RU 300, provisto de un goniómetro de la marca Rigaku/Max System. La detección de los fotones incidentes y transmitidos se realiza mediante una cámara de ionización y un detector ("fast detection") de estado sólido. Se ha utilizado un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), y se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 5 y 40° , a una velocidad de $0,03^\circ/\text{s}$, valores suficientes para abarcar todos los picos importantes característicos de las muestras sintetizadas. El Servicio de Difracción de Rayos X, englobado en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, se encarga de las medidas y del correcto funcionamiento y mantenimiento del equipo.

2.4.3. Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

En este proyecto se ha utilizado la espectroscopía de absorción atómica de llama para determinar el contenido de platino presente en los catalizadores sintetizados. Esta técnica analítica consiste en someter a los átomos presentes en la muestra a una fuente de radiación electromagnética de la longitud de onda deseada, y que es característica del elemento que se desea medir. En la atomización con llama, una disolución de la muestra se pulveriza en una llama mediante un nebulizador, el cual transforma la disolución de la muestra en un aerosol constituido por diminutas gotas de líquido que posteriormente es mezclado con el combustible gaseoso y oxidante para arrastrarla al mechero. Los átomos de la muestra que se hallan en estado fundamental absorben una cantidad de esta energía directamente proporcional a su concentración. Posteriormente, se recoge la potencia radiante de la radiación electromagnética que emerge de la muestra, es decir, que no ha sido absorbida por ella, y se resta de la que fue suministrada inicialmente por la fuente. La diferencia entre las potencias radiantes de la radiación electromagnética que entra y sale de la muestra es directamente proporcional al número de átomos presentes en esta.

Este análisis se debe llevar a cabo en muestras en fase líquida, por eso los catalizadores han tenido que ser sometidos a un tratamiento para formar una disolución líquida. Para ello se tomaron 20 mg de cada muestra y se sometieron a digestión en dos fases:

- 1) La primera se realizó con agua regia, para ello se colocaron las muestras en autoclaves de teflón a los que se les adicionó agua regia en una relación de 0,8 ml/mg de muestra. Esta mezcla se sometió a un ciclo de microondas alcanzando una temperatura de 200 °C durante 15 minutos. Se empleó un equipo de microondas MILLESTONE ETHOS Plus (Figura 11).



Figura 11.- Equipo microondas empleado en la disolución de muestras.

2) La segunda fase consistió en la adición de 10 ml de HF al 40% para terminar de disolver la muestra. Posteriormente las muestras fueron enrasadas a 50 ml en matraces aforados.

En las medidas de absorción atómica se empleó un equipo Varian SpectrAA 110 con una lámpara de cátodo hueco de platino trabajando a $\lambda = 265,9 \text{ nm}$, que se muestra en la Figura 12.



Figura 12.- Equipo utilizado en este trabajo para realizar las medidas de adsorción atómica.

2.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica ha sido empleado para determinar la dispersión del platino en la superficie del catalizador, además de proveer de datos acerca de la morfología, estructura y forma de los cristales de zeolita que lo componen.

Es un tipo de microscopía en la que la muestra es irradiada con un haz de electrones de una cierta energía (superior a 100 keV). La imagen que se obtiene se visualiza en una pantalla fluorescente y corresponde a la distribución de estos electrones cuando atraviesan una capa fina de la muestra. Si la muestra presenta zonas con alta densidad electrónica, debido a la presencia de metales, estas zonas dan un alto contraste y, por tanto, serán sensibles al análisis por TEM.

La microscopía electrónica de transmisión se realizó en un microscopio FEI Tecnai T20 TEM. Los electrones son acelerados desde la fuente de LaB₆ con un potencial de 200 keV. Estos electrones pasan a través de una fina muestra (menos de 100 nanómetros) y son enfocados por unas lentes FEI Supertwin en una pantalla de fósforo o en una cámara CCD con una resolución de 2.000 x 2.000 píxeles. El microscopio tiene una resolución puntual de 2,4 Å y una resolución lineal de 1,5 Å.

2.4.5. Microscopía de barrido de electrones (SEM) con detección de electrónica de dispersión de energía (EDX)

En un microscopio electrónico de barrido se rastrea la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada, y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales como electrones retrodispersados, secundarios y Auger. En los dos primeros se fundamenta el microscopio electrónico de barrido. Estos electrones proporcionan una imagen topográfica de la superficie dando, por tanto, información morfológica de la muestra.

Pueden utilizarse las diversas interacciones entre el haz de electrones y la muestra sólida para producir una imagen usando el detector adecuado.

Debido a su baja conductividad electrónica las muestras deben someterse previamente a un baño de carbono.

También se analizaron las zeolitas sintetizadas e intercambiadas mediante una sonda EDX acoplada al microscopio de barrido electrónico. Dicha sonda fue calibrada con patrones de concentración conocida, con el fin de poder obtener datos cuantitativos de la composición elemental. Hay que destacar que debido a la baja concentración de platino presente en las muestras esta técnica debe considerarse como semi-cuantitativa más que como cuantitativa y que la concentración real de platino será más exacta y más precisa si se determina por EAA.

Se utilizó un equipo marca FEI tipo Inspect F50 como microscopio electrónico de barrido con un espectrómetro EDAX (Energy Dispersive X-rays Analysis) marca OXFORD modelo INCA PENTAFETx3, que le permite analizar la radiación de rayos X y funcionar, con sus evidentes limitaciones, como una sonda analítica. Esta capacidad es la que se ha aprovechado en este trabajo para obtener análisis semicuantitativos de la cantidad de platino en las muestras.

2.5. Equipo de combustión de COV's

La actividad catalítica se evaluó usando el catalizador en la reacción de combustión de COV's (*n*-hexano) con aire. El equipo empleado es el que aparece en la Figura 13.



Figura 13.- Planta utilizada para la realización de los experimentos.

Para ello se empleó un cromatógrafo Agilent 3000 Micro GC controlado por el programa de *software* SOPRANE. El cromatógrafo de gases dispone de tres columnas (tamiz molecular, OV1, y PLOTQ) con su correspondiente detector TCD que permiten analizar por una parte el N_2 y O_2 , por otra el CO_2 y por otra el *n*-hexano.

El flujo es controlado con medidores marca Bronkhorst y la temperatura con un controlador EURO THERM de tipo PID que emplea un termopar tipo K introducido en el lecho. Tanto el control del flujo como el de temperatura se gestionan con un *software* específico diseñado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Se ha medido la actividad de dos tipos de catalizadores hechos a partir de los dos tipos de zeolita intercambiada con disoluciones de 0,1 mM y 0,3 mM respectivamente, mezclando 50 mg de zeolita con 100 mg de cuarzo (que actúa como diluyente térmico), esta mezcla se introduce en un reactor de lecho fijo de cuarzo de 10 mm de diámetro, formando un lecho de unos 5 mm de altura. Se ajustó el flujo total de gas a 200 mlN/min correspondientes a una velocidad espacial de 240.000 ml/g·h, y a una concentración de *n*-hexano de 200 ppm, partiendo de una botella de N₂/*n*-hexano de 500 ppm. La alimentación entra por la parte superior del reactor y sale por la inferior hasta venteo. Se trabaja siempre con extracción dada la neurotoxicidad que presenta el *n*-hexano.

Antes de realizar el experimento los catalizadores se acondicionan durante 15 horas a 300°C con flujo de aire.

Mediante *software* se controlan los flujos de gases y la temperatura del horno, así como los parámetros del cromatógrafo de gases. Las fases de las que consta el aparecen esquematizados en la siguiente figura:

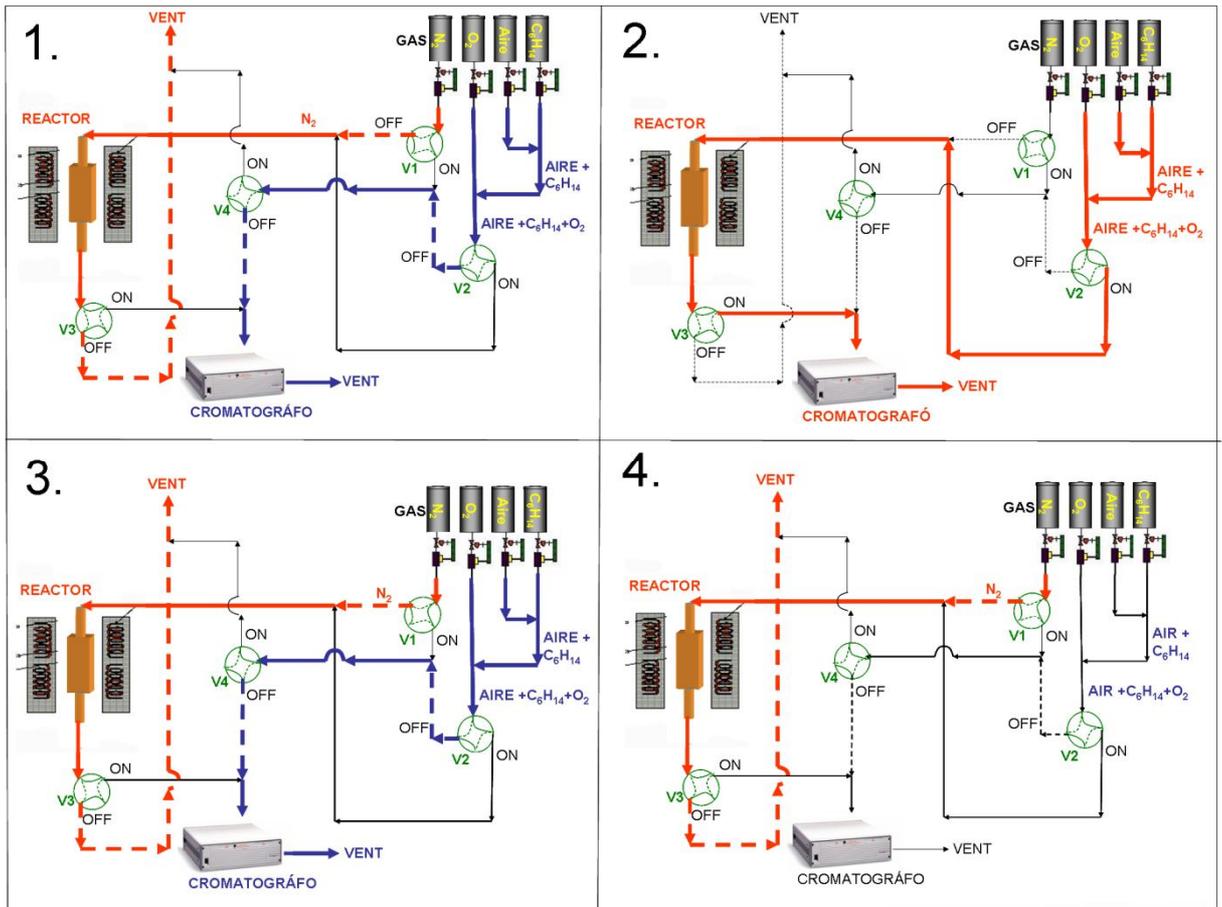


Figura 14.- Esquema en 4 fases de la planta empleada en este trabajo.

1. Se programa el control de temperatura para que el reactor alcance los 75°C, temperatura del primer escalón, mientras se hace pasar una corriente de N_2 por el mismo para hacer más suave el incremento y conseguir perfiles homogéneos de temperatura. Simultáneamente se hace pasar la mezcla de alimentación directamente por el cromatógrafo de gases que se encuentra en línea.
2. Se hace pasar la alimentación a través del reactor. En esta fase el reactor va aumentado de temperatura desde 75°C hasta 300°C en escalones de 25°C, manteniendo cada temperatura durante 2 horas para conseguir resultados estacionarios.
3. Una vez alcanzada la temperatura más alta, cesa el calentamiento y se vuelve a hacer pasar una corriente de N_2 por el reactor para hacer más suave el descenso. Mientras, la corriente de alimentación vuelve a pasar por el cromatógrafo de gases para detectar posibles errores durante el proceso, comparando esta medida con la obtenida en el punto 1, que deberían ser muy parecidas.

4. Se cierran los medidores de alimentación y se mantiene el flujo de N₂ hasta que el reactor alcanza temperatura ambiente.

Una vez finalizado el proceso se tratan los datos obtenidos. Primero se calcula la conversión de *n*-hexano a las distintas temperaturas mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{F_{Hex}^{entrada} - F_{Hex}^{salida}}{F_{Hex}^{entrada}} \cdot 100$$

$F_{Hex}^{entrada}$: Caudal molar de *n*-hexano a la entrada del reactor.

F_{Hex}^{salida} : Caudal molar de *n*-hexano a la salida del reactor.

Posteriormente se representan gráficamente las conversiones frente a la temperatura del experimento obteniendo una curva típica en forma de S.

3. RESULTADOS

3.1. Síntesis de zeolita Y

Se ha llevado a cabo la síntesis de 6 muestras de zeolita Y siguiendo el método descrito en el apartado 2.1. Se han utilizado dos tipos de autoclaves para estudiar la influencia de su tamaño en la síntesis de zeolita Y. En la Tabla 3 se presentan datos de todas las muestras sintetizadas, junto con el peso obtenido y el rendimiento de la síntesis.

Tabla 3.- Características de las zeolitas sintetizadas.

Nº muestra	Autoclave	Peso obtenido (g)	Rendimiento
1	43 ml	0,8152	11,60 %
2	43 ml	0,8956	12,74 %
3	43 ml	0,951	13,53 %
4	43 ml	0,8215	11,69 %
5	120 ml	2,6984	14,33 %
6	120 ml	2,7521	14,50 %

Atendiendo a los datos de la Tabla 3 se puede decir que la síntesis de zeolita Y es muy reproducible, observándose unos pesos y unos rendimientos muy similares. El empleo de autoclaves de mayor capacidad supone un ligero aumento del rendimiento de zeolita Y obtenida, como puede observarse en la Tabla 4. Esto puede ser debido a que en la autoclave más grande hay un volumen mayor para que se produzca la nucleación homogénea y posterior crecimiento de los cristales de modo que la cantidad de zeolita depositada en las paredes (más difícil de extraer) sea menos, con el consiguiente aumento del rendimiento.

Tabla 4.- Características agrupadas de las zeolitas sintetizadas.

Nº muestras	Autoclave	Peso medio (g)	Rendimiento medio
4	43 ml	0,87 ± 0,06	12,39 ± 0,91%
2	120 ml	2,73 ± 0,04	14,42 ± 0,12%

3.2. Caracterización de la zeolita Y

3.2.1. Difracción de rayos X

La pureza y cristalinidad son requisitos fundamentales que deben cumplir las zeolitas utilizadas como soporte para la dispersión de platino. De esta manera se tiene la certeza de la total homogeneidad del catalizador empleado. Para comprobar la cristalinidad se recurre al análisis por XRD, de este modo se comparan los difractogramas de las distintas zeolitas sintetizadas con un difractograma patrón. Se han analizado varias de las muestras preparadas para comprobar su cristalinidad. Una vez comprobado que las muestras eran cristalinas con una morfología correspondiente a la zeolita Y se mezclaron todas para obtener una cantidad de cristales de zeolita suficiente para poder realizar los experimentos siguientes.

En la Figura 15 se muestran los difractogramas de una muestra sintetizada en el autoclave de 43 ml, otra sintetizada en de 120 ml y de la mezcla. Comparándolos con el patrón de zeolita Y se observa que las muestras preparadas se corresponden con una morfología de Zeolita Y, con una estructura de tipo faujasita (FAU).

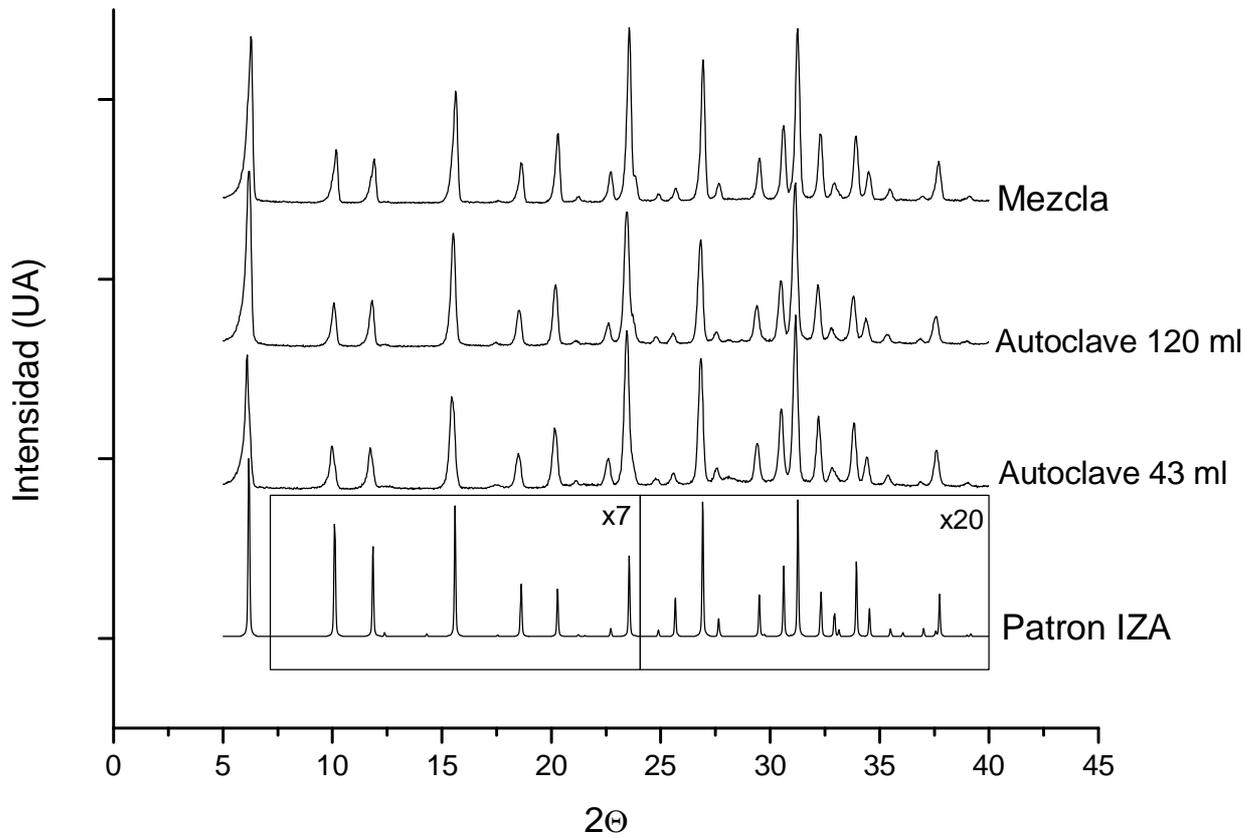


Figura 15.- Difractogramas para los distintos tipos de zeolitas sintetizadas y para la mezcla de todas ellas. Sobre las zonas recuadradas se realizaron ampliaciones de x7 y x20, respectivamente.

3.2.2. Isothermas de adsorción de nitrógeno

La mezcla de zeolita Y fue caracterizada también mediante medidas de adsorción de N_2 . En la representación gráfica de la Figura 16 se observa que la isoterma obtenida es del tipo I de la clasificación de la IUPAC de materiales porosos, que se corresponde con un material microporoso.

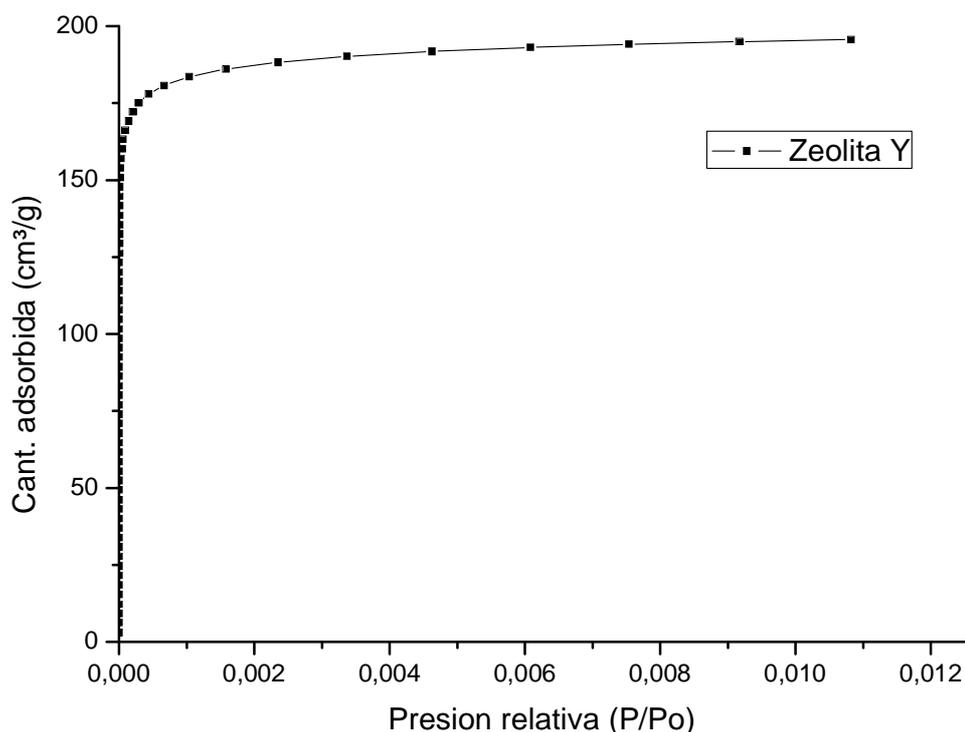


Figura 16.- Isotherma de adsorción de N_2 para zeolita Y sin tratar.

La forma de la isoterma se debe a que a presiones relativamente bajas ($P/P_0=0,01$) se produce el llenado de los microporos en orden ascendente de tamaño de poro, después la cantidad adsorbida permanece constante y sólo a altas presiones relativas se produce la adsorción multicapa sobre la superficie externa del material. La forma casi vertical de la primera parte de la curva nos indica que nos encontramos ante una distribución estrecha de tamaños de poro.

A partir de los datos de adsorción de N_2 se ha calculado la superficie específica el diámetro de poro, mediante los métodos BET y Horvath – Kawazoe, respectivamente.

Los resultados fueron los siguientes:

Anchura de poro zeolita Y = 4,75 Å

Superficie BET zeolita Y = 839,62 m²/g

La zeolita Y sintetizada tiene una superficie específica de 839,62 m²/g y un tamaño de poro de 4,75 Å, se encuentra por tanto en el rango de los microporos, como se indicó anteriormente.

3.3. Intercambio iónico

El intercambio iónico es la transferencia de iones entre un sólido y una fase líquida u otro sólido adyacente. La transferencia de estos iones está determinada por un proceso termodinámico de equilibrio y como tal, variables como la temperatura y la concentración son de gran importancia. El intercambio iónico en zeolitas se realiza en fase acuosa, existiendo ciertas limitaciones como problemas estéricos, baja solubilidad de la sal precursora o existencia de una cantidad máxima de iones que pueden incorporarse que viene determinada por el equilibrio (Sebastián, 2008).

Lo que se pretende es que el catalizador presente una actividad adecuada y para ello no sólo existe un límite inferior de material catalítico bajo el cual no existe actividad suficiente, sino que una carga excesiva del mismo puede producir también un descenso de actividad, como consecuencia de una disminución de la dispersión del material activo. Esta disminución en la dispersión estaría originada por un aumento en el tamaño de cristalita del material activo, lo que implicaría que el número de sitios activos por unidad de masa se reduzca notablemente y por ende la actividad fuese inferior. Se trata de conseguir una carga óptima de compuesto catalítico.

Según trabajos anteriores, en la zeolita Y tan solo se puede intercambiar el 70% del contenido iónico, ya que los cationes Na^+ situados en las unidades estructurales de sodalita son inaccesibles (Auerbach y cols., 2003).

Se ha llevado a cabo el intercambio iónico de varias muestras de zeolita Y con dos disoluciones de intercambio con una concentración 0,1 mM y 0,3 mM, tal como se indicó en la parte experimental. La influencia del tipo de disolución y la reproducibilidad del proceso de síntesis se ha estudiado mediante la caracterización de las muestras por difracción de rayos X (XRD), medidas de adsorción de N_2 , espectroscopia de absorción atómica (EAA) y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.

Se debe destacar la escasa zeolita intercambiada que se es capaz de recuperar, de los 300 mg de polvo que se parten para realizar el intercambio tan sólo unos 200 mg pueden ser empleados como catalizador.

3.3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 17 se muestran los difractogramas de muestras zeolita Y intercambiada con disoluciones de 0,1 mM y 0,3 mM.

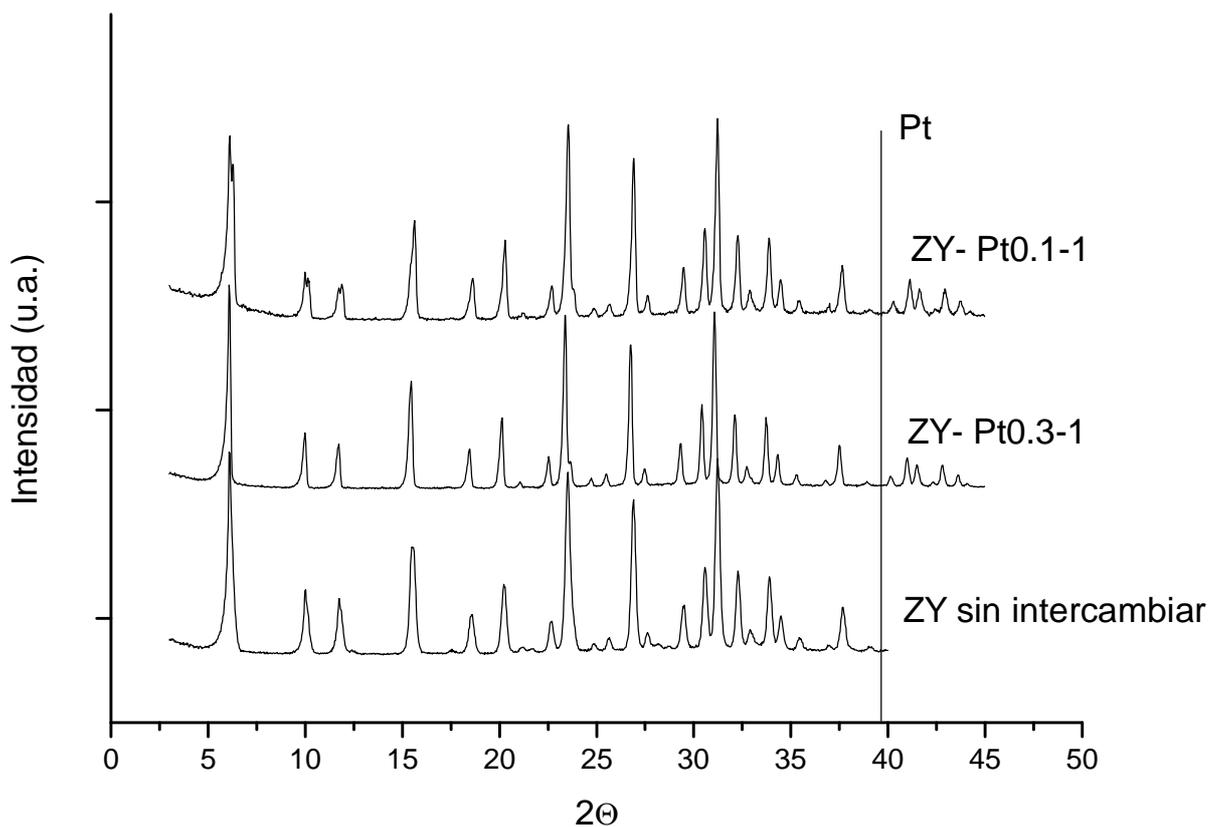


Figura 17.- Difractogramas para los distintos tipos de zeolitas intercambiadas comparadas con el polvo sin tratar.

Este análisis de difracción de rayos X no evidencia la existencia de aglomerados de Pt (se observarían en $2\theta = 39,7^\circ$) en ninguno de los catalizadores analizados. Este hecho muestra que existe un elevado porcentaje de Pt en posiciones de intercambio como consecuencia de que la estructura tipo faujasita presenta cavidades, denominadas *supercage*, de 0,75 nm que impiden la migración del Pt al exterior (ver Figura 3). No existen por tanto grandes agregados, o al menos no lo suficientemente grandes como para ser apreciados en las medidas de difracción de rayos X.

Por otra parte, se puede decir que la estructura de la zeolita no se ha deteriorado con el proceso de intercambio como evidencia la similitud entre los difractogramas de antes y después del intercambio.

3.3.2. Adsorción de N₂

Mediante esta técnica se pretende observar las posibles modificaciones en la porosidad de la estructura cristalina que se hubieran podido producir durante el intercambio iónico. De manera que si el intercambio iónico no se realizase adecuadamente, la formación de agregados obstruiría los poros y tanto la superficie específica como la anchura de poro disminuirían considerablemente.

En la Figura 18 se muestra la isoterma de adsorción de N₂ de una muestra intercambiada comparada con la de la zeolita Y antes del intercambio. En ella se observa que el volumen de poro, marcado por el volumen máximo de N₂ adsorbido, prácticamente no varía, por lo que no se han formado agregados que obstruyan los poros.

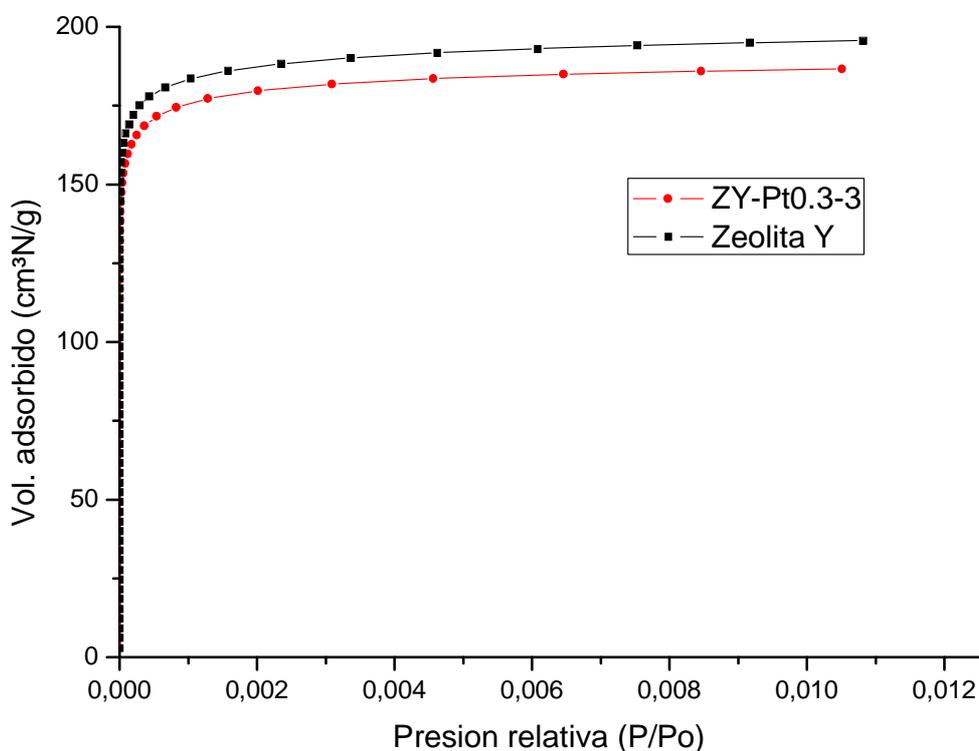


Figura 18.- Isotherma de adsorción de N₂ para zeolita Y intercambiada y sin intercambiar.

El análisis de los datos por el método de Horvath – Kawazoe arroja un tamaño de poro para la muestra intercambiada de 4,70 Å, mientras que en la muestra original era de 4,75 Å. Este ligero descenso puede deberse a la formación de agregados de pequeño tamaño, en concordancia con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X. Se observa asimismo una reducción de la superficie específica que se puede atribuir a las mismas causas. Estos datos aparecen recopilados en la siguiente tabla:

Tabla 5.- Resumen de los datos obtenidos en el análisis de adsorción de N₂.

	Zeolita Y polvo	ZY-Pt0.3-1
Anchura de poro	4,75 Å	4,70 Å
Superficie BET	839,32 m ² /g	801,72 m ² /g

Por último, es preciso señalar que los resultados de adsorción de N₂ son similares a los encontrados en la literatura (Navascués y cols., 2010) lo que indica que el intercambio se ha realizado de forma satisfactoria.

3.3.3. Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

La concentración efectiva de Pt en los catalizadores se determinó mediante EAA y para ello, tal y como se indicó anteriormente, se debe hacer una disolución de las muestras de zeolita intercambiada. Los resultados obtenidos del análisis se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6.- Resultados de concentración de Pt mediante EAA.

Muestra	Conc. EAA (% peso)
ZY-Pt0.1-1	0,58
ZY-Pt0.1-2	0,62
ZY-Pt0.1-3	0,7
ZY-Pt0.1-4	0,95
Promedio	0,71 ± 0,17
ZY-Pt0.3-1	1,35
ZY-Pt0.3-2	1,2
ZY-Pt0.3-3	1,3
ZY-Pt0.3-4	1,77
Promedio	1,40 ± 0,25

Si se presta atención a las concentraciones promedio de las muestras intercambiadas con cada disolución, se observa que la cantidad de platino en la zeolita es mayor cuando se utiliza una disolución de 0,3 mM, lo que refleja la influencia de esta concentración en el proceso de intercambio.

Por otro lado, la desviación de las concentraciones de platino respecto del promedio es de un 23,9% ($0,71 \pm 0,17$) para las muestras intercambiadas con la disolución de 0,1 mM, y de un 17,8% ($1,40 \pm 0,25$) en las que se usó una disolución de 0,3 mM. Por tanto se puede decir que la reproducibilidad del intercambio iónico es aceptable aunque limitada. Esto se puede atribuir al gran número de variables que intervienen en el proceso de intercambio, en el que cualquier leve variación puede influir en la carga de platino en la zeolita.

3.3.4. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDX)

Se empleó esta técnica para complementar el análisis por EAA, si bien ha de tenerse en cuenta que se trata en el mejor de los casos de una técnica semicuantitativa, por lo que habrá que considerar como principales los resultados obtenidos por EAA. En este caso se llevaron a cabo 6 análisis aportando los resultados que aparecen en la Tabla 7. No se pudo hacer el análisis de todas las muestras anteriores porque para el análisis de EAA es preciso digerir la muestra y debido a la poca cantidad de la que se parte no quedó

nada para este. Para tener un número representativo de muestras intercambiadas con la disolución de 0,1 mM se preparó otra muestra más.

Tabla 7.- Resultados de concentración de Pt mediante EDX.

Muestra	Conc. EDX (% peso)
ZY-Pt0.1-1	0,46
ZY-Pt0.1-4	0,91
ZY-Pt0.1-5	0,84
Promedio	0,74 ± 0,24
ZY-Pt0.3-1	2,08
ZY-Pt0.3-3	1,97
ZY-Pt0.3-4	1,64
Promedio	1,90 ± 0,23

Por último, en la Tabla 8 se compararon los resultados de los análisis por las dos técnicas. En las muestras intercambiadas con la disolución de 0,1 mM los resultados de EDX son similares a los de EAA, sin embargo en las muestras intercambiadas con la disolución de 0,3 mM la correlación de los datos es más difícil.

De nuevo se observa claramente como la cantidad de platino aumenta con la concentración de la disolución de intercambio.

Tabla 8.- Resultados conjuntos EAA - EDX de concentración de Pt.

Muestra	Conc. EAA (% peso)	Conc. EDX (% peso)
ZY-Pt0.1-1	0,58	0,46
ZY-Pt0.1-4	0,95	0,91
ZY-Pt0.3-1	1,35	2,08
ZY-Pt0.3-4	1,77	1,64

Este fenómeno se fundamenta en el principio de Le Chatelier, de manera que al aumentar la concentración de Pt en el medio acuoso, el equilibrio se desplaza hacia la derecha para contrarrestar dicha variación. A pesar de la correlación evidente entre disolución precursora y cantidad de platino intercambiado se observa que las cantidades presentes muestran una gran variabilidad.

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido

Mediante esta técnica se pueden obtener imágenes de la morfología de los cristales de zeolita Y. En las Figuras 19 y 20 se muestran, respectivamente, imágenes de SEM de la muestra Pt-ZY0.1-4, intercambiada con una disolución de 0,1 mM y de la muestra Pt-ZY3-4 intercambiada con una disolución de 0,3 mM.

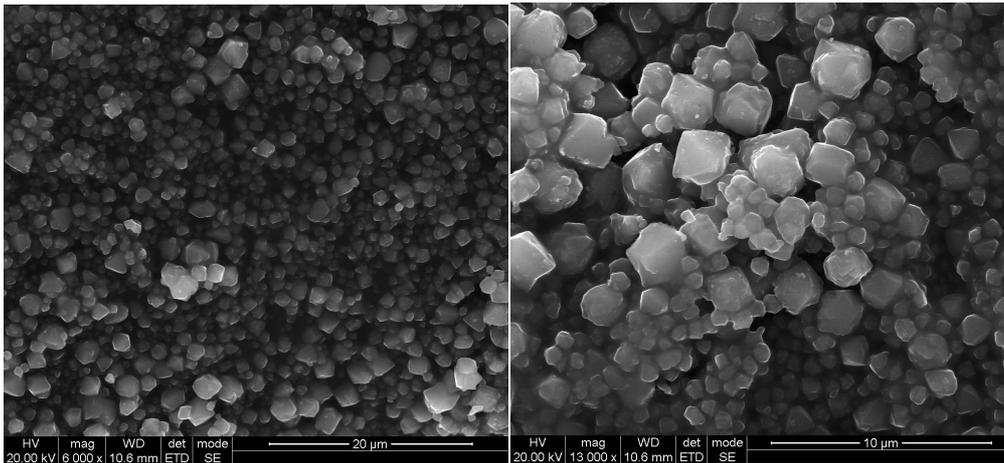


Figura 19.- Fotografías tomadas con SEM de cristales de zeolita intercambiada con disolución de 0,1 mM. Muestra Pt-ZY0.1-4. (6000 y 13000 aumentos, respectivamente).

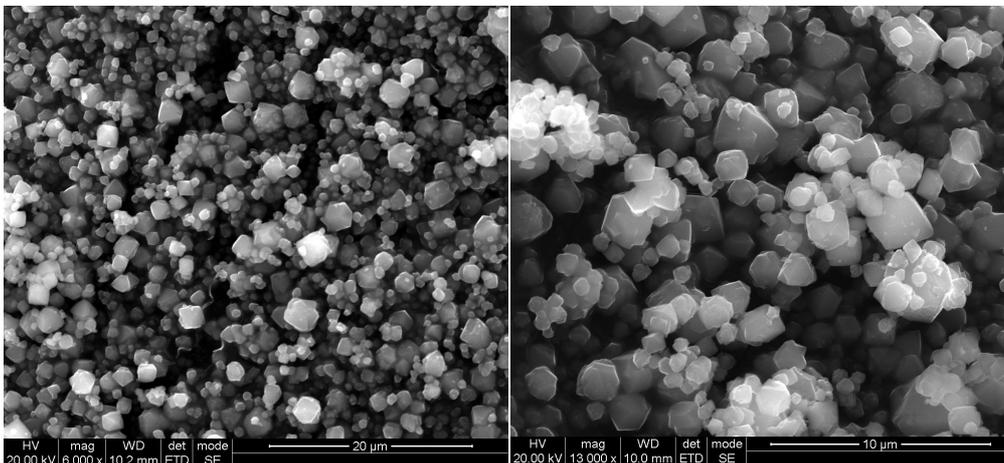


Figura 20.- Fotografías tomadas con SEM de cristales de zeolita intercambiada con disolución de 0,3 mM. Muestra Pt-ZY0.3-4. (6000 y 13000 aumentos, respectivamente).

De estas imágenes podemos concluir que, muestran una estructura cristalina, no afectada por la etapa de intercambio iónico, formada por cristales de tamaño variable (entre 250 y 700 nm) con una morfología externa correspondiente a la de la zeolita Y.

3.3.6. Microscopía electrónica de transmisión

Aplicando este tipo de microscopía se han podido obtener imágenes de los agregados de platino presentes en la estructura de las zeolitas intercambiadas.

En las Figuras 21 y 22 se muestran, respectivamente, imágenes tomadas con TEM para las muestras Pt-ZY0.1-1 y Pt-ZY0.3-1.

Asimismo, al lado de cada fotografía se muestra una gráfica de la distribución de tamaños de partícula de platino obtenido mediante una aplicación del programa de control de microscopio:

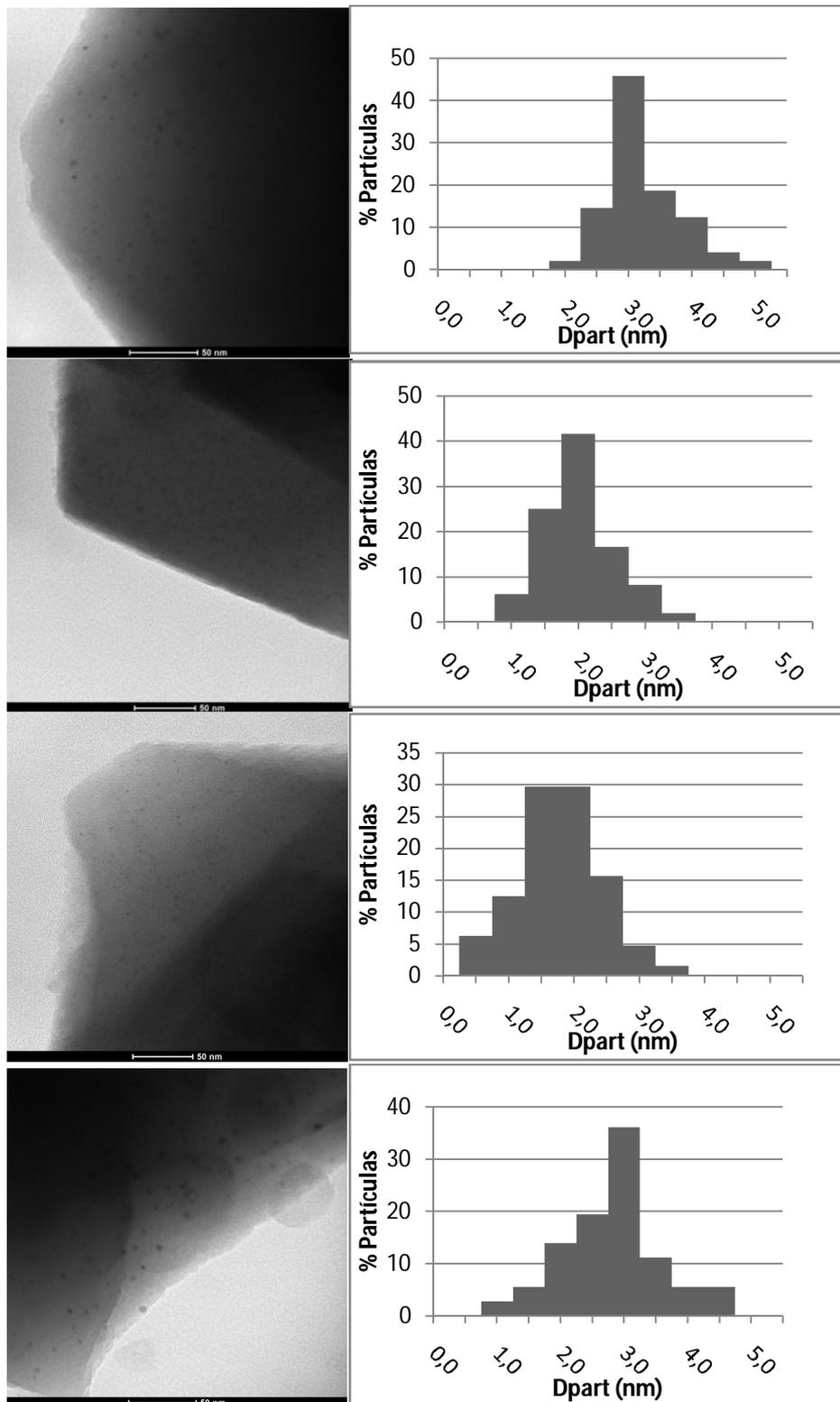


Figura 21.- Fotografías tomadas con TEM de cristales de la zeolita Pt-ZY0.1-1. Distribución de tamaño de partícula de platino.

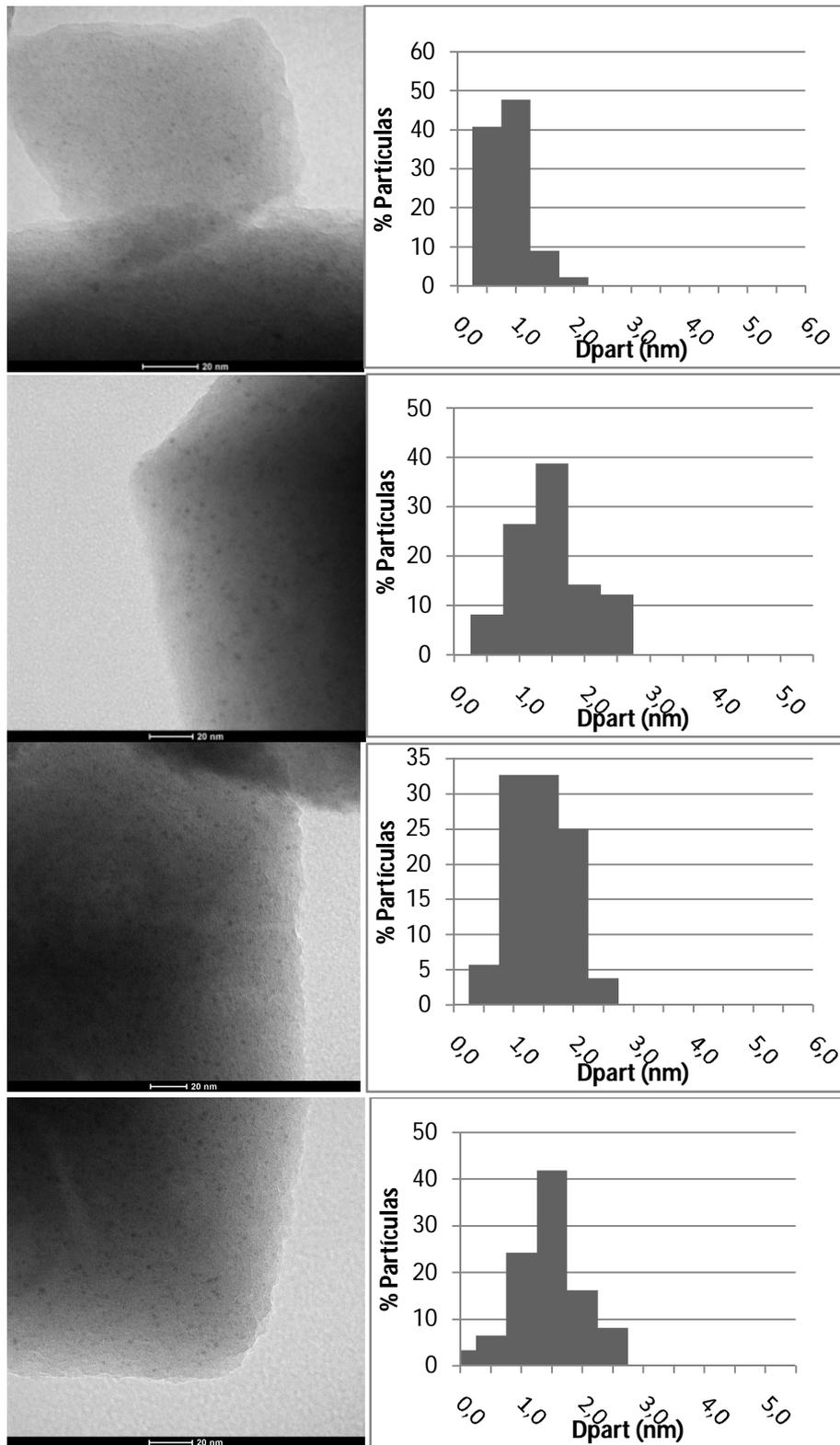


Figura 22.- Fotografías tomadas con TEM de cristales de la zeolita Pt-ZY0.3-1. Distribución de tamaño de partícula de platino.

Observando las imágenes de TEM se comprueba que el tamaño de los agregados de platino es ligeramente superior para las zeolitas intercambiadas con disoluciones de menor concentración de Pt, resultados que concuerdan con lo observado en trabajos anteriores (Navascués y cols., 2010). Por otra parte, es evidente a simple vista que se encuentra un mayor número de agregados en aquellas zeolitas intercambiadas con disoluciones de mayor concentración de platino.

Así, no sólo se consigue una mayor cantidad de platino en las zeolitas intercambiadas con disoluciones más concentradas, sino que también se aumenta el número de agregados de platino presentes en ellas.

Finalmente, en las imágenes de TEM se aprecia una elevada dispersión del catalizador, lo que denota que la estructura de tipo faujasita permite estabilizar excelentemente los átomos de platino, evitando su agregación.

3.4. Actividad Catalítica

El objetivo último de este trabajo es, una vez caracterizados los catalizadores preparados, estudiar su comportamiento catalítico. Para ello, se analizó la conversión a diferentes temperaturas de una corriente de *n*-hexano de 200 ppm al pasar por los distintos catalizadores preparados, dispuestos en lecho fijo.

En las Figuras 23 y 24 se muestran los resultados de los experimentos de combustión catalítica de *n*-hexano para dos muestras de zeolita Y intercambiadas con la disolución de 0,1 mM y otras dos con la disolución de 0,3 mM.

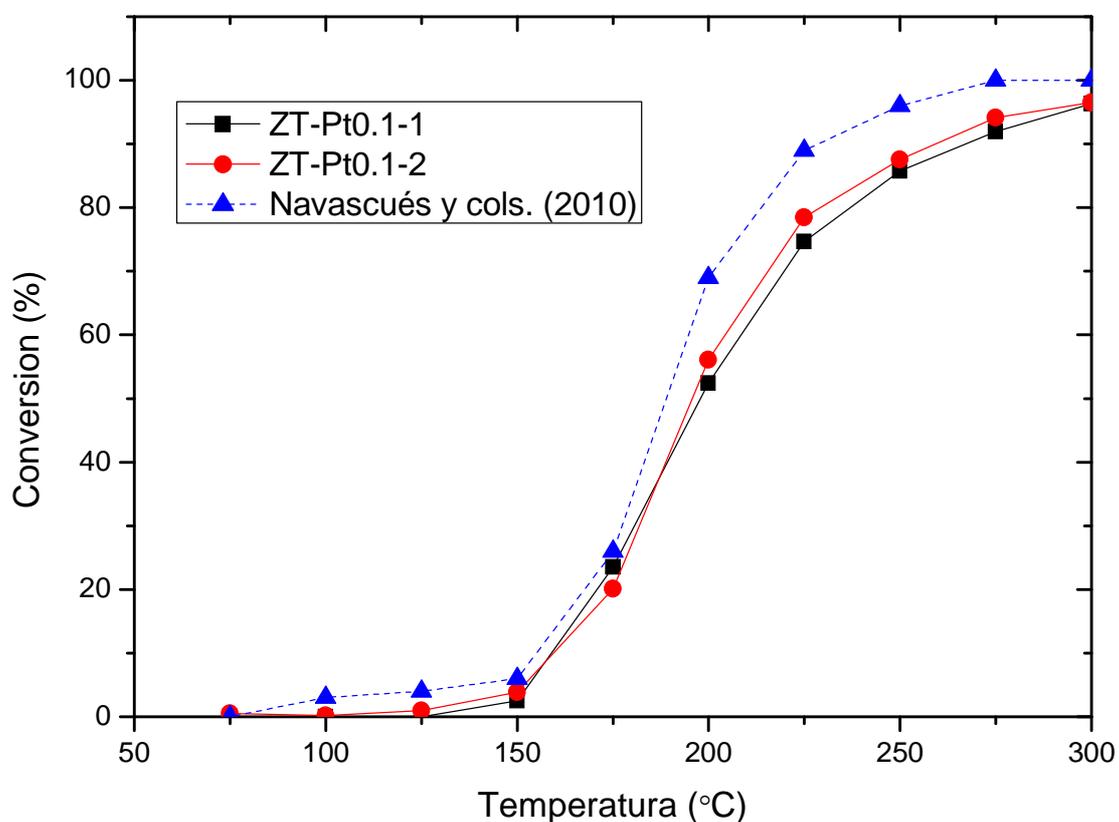


Figura 23.- Conversión de *n*-hexano en función de la temperatura para catalizadores intercambiados con disoluciones de 0,1 mM. Condiciones del experimento: Q = 200 mlN/min; concentración de *n*-hexano = 200 ppm; WHSV = 240.000 ml/g · h; presión atmosférica.

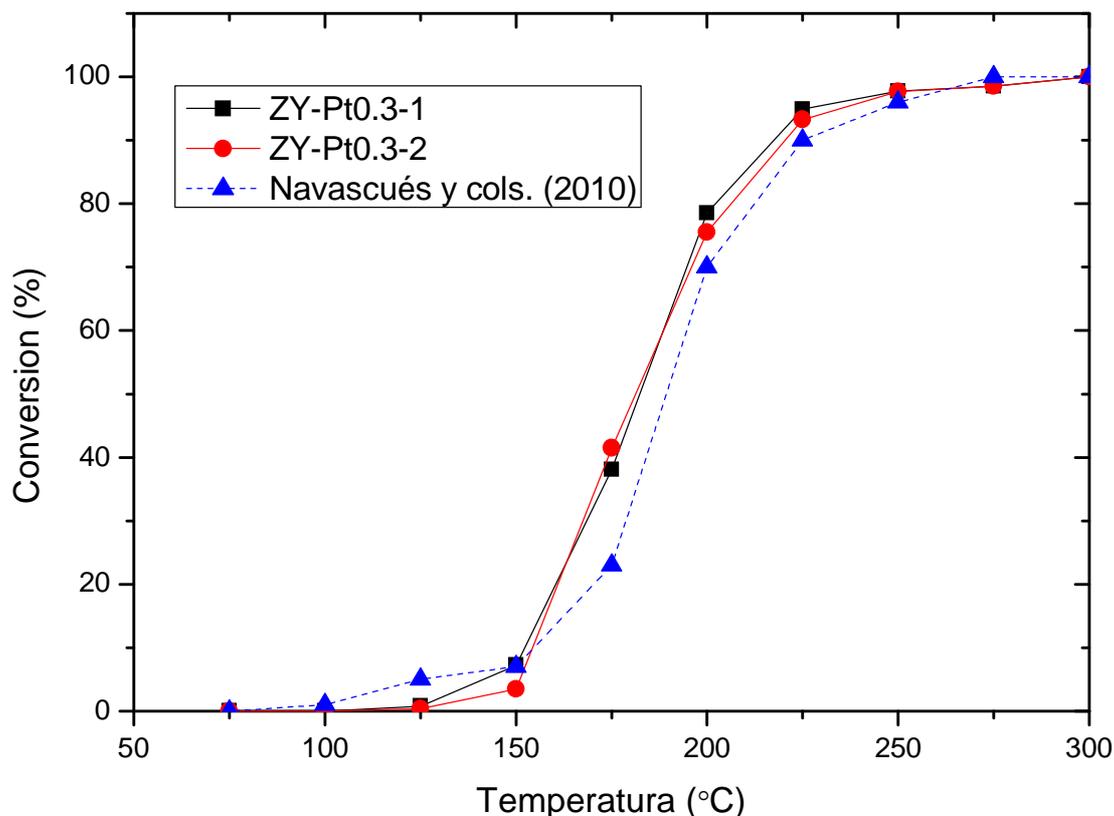


Figura 24.- Conversión de *n*-hexano a diferentes temperaturas para catalizadores intercambiados con disoluciones de 0,3 mM. Condiciones del experimento: $Q = 200$ ml/min; concentración de *n*-hexano = 200 ppm; WHSV = 240.000 ml/g · h; presión atmosférica.

En las dos figuras precedentes se presentan también los resultados obtenidos por Navascués y cols. (2010), que llevaron a cabo la combustión catalítica de *n*-hexano usando zeolita Y intercambiada con platino como catalizador en las mismas condiciones que las empleadas en este trabajo. Se aprecia que los resultados obtenidos son similares a los de trabajos anteriores. Asimismo se observa que la actividad de los catalizadores en los que se ha usado la misma concentración de la disolución de intercambio es muy reproducible, por lo que, aunque si bien es cierto que en los análisis por EAA se observaba una variación de la cantidad de platino en la zeolita, ésta no es lo suficientemente alta como para repercutir en la actividad catalítica de la misma.

En este trabajo se evidencia un mejor comportamiento de los catalizadores con mayor porcentaje de platino en su estructura, un rápido vistazo a la Tabla 9 evidencia temperaturas para conversiones del 50% y 90% inferiores en los catalizadores intercambiados con disoluciones más concentradas en platino, sin embargo, esta mejora de la actividad es poco significativa teniendo en cuenta la diferencia entre la cantidad de metal noble presente en los catalizadores. Esto se observa claramente si se representan los moles de *n*-hexano consumidos divididos entre la cantidad efectiva de platino en cada catalizador frente a la temperatura de cada experimento (Figura 25).

Tabla 9.- Comparación de las temperaturas de *Light Off* (50%) y de conversión del 90% para los diferentes catalizadores probados.

Muestras	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
ZY-Pt0.1-1	198	268
ZY-Pt0.1-2	196	259
ZY-Pt0.3-1	181	219
ZY-Pt0.3-2	181	221
Navacués y cols. (2010) [0.1 mM]	187	225
Navacués y cols. (2010) [0.3 mM]	189	223

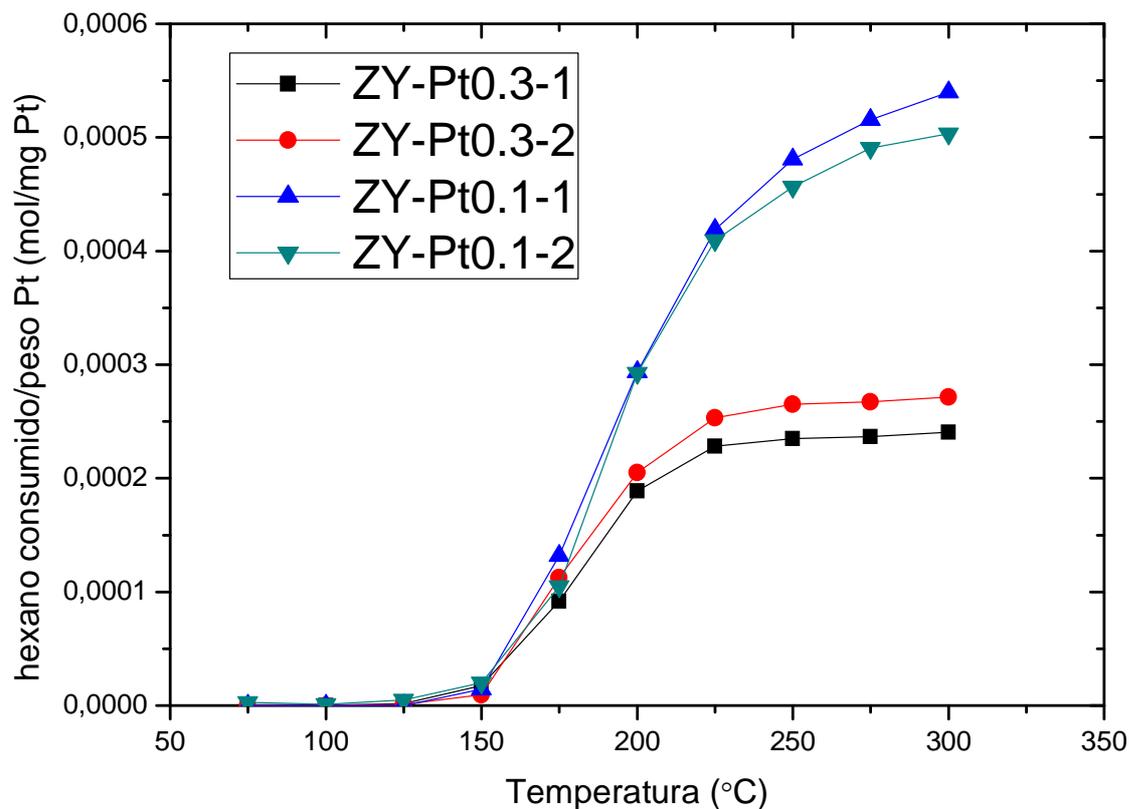


Figura 25.- Relación entre la conversión y el peso de Pt en el catalizador para las diferentes temperaturas estudiadas.

Representando de esta forma los resultados se observa que una mayor cantidad de platino en el catalizador aumenta de forma menos que proporcional, o ni siquiera aumenta, la conversión de *n*-hexano. Esto implica que los catalizadores preparados en este trabajo con una mayor cantidad de platino son menos eficientes que los que contienen menos en su estructura.

Este resultado puede explicarse porque a pesar de que contienen más cantidad de platino, los catalizadores preparados a partir de disoluciones de 0,3 mM presentan un mayor número de agregados de grandes dimensiones. Estos agregados concentrarían gran cantidad del platino intercambiado, reduciendo la superficie efectiva de contacto con la corriente de gas y haciendo así que gran parte de este platino no pueda ser aprovechado.

Se ha considerado importante finalizar este apartado con una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los presentados en las últimas publicaciones disponibles. Se debe, no obstante, destacar la heterogeneidad presente en la literatura relacionada con la eliminación de COVs, en cualquiera de sus técnicas. Los compuestos considerados "representativos" varían notablemente entre los distintos autores, así como las condiciones de operación y los materiales catalíticos (tanto en forma, composición y concentración) haciendo sumamente difícil establecer comparaciones concluyentes entre los diversos estudios existentes. En la Tabla 10 se muestran los resultados y condiciones de reacción de varios trabajos recientes sobre combustión catalítica de COVs. Se presentan sólo los mejores resultados de aquellos estudios que presentan cierta similitud metodológica con el trabajo llevado a cabo en este proyecto.

Tabla 10.- Comparación de los últimos estudios llevados a cabo relacionados con combustión catalítica de COVs en lecho fijo.

Referencia	Catalizador	COVs	WHSV (ml/mg _{cat} · h)	Conc. COV (ppm)	T ₁₀₀ (°C) ¹
Centeno y cols., (2005)	Oxinitruro de Ti-Au	<i>n</i> -hexano	60	120	No alcanzada T ₅₀ (°C) = 335
Centeno y cols., (2005)	Oxinitruro de Ti-Au	Benceno	60	250	355
Centeno y cols., (2005)	Oxinitruro de Ti-Au	2-propanol	306	500	245
Aouad y cols., (2006)	Óxido de Ru-Ce	Propeno	60	6000	190
Aouad y cols., (2006)	Óxido de Ru-Ce	Tolueno	60	2000	210
Aouad y cols., (2006)	Óxido de Ru-Ce	<i>o</i> -xileno	60	1800	235
Morales y cols., (2007)	Óxido de Fe-Ni-Mn	Propano	20	20000	350
Morales y cols., (2007)	Óxido de Fe-Ni-Mn	Etanol	20	10000	205
Aguero y cols., (2008)	Mn soportado en Al ₂ O ₃	Etanol	20	10000	210
Palacio y cols., (2008)	Óxido de Cu-V	Tolueno	50	800	310
Durán y cols., (2009)	Óxido de Fe-Mn	Etanol	20	10000	210
Durán y cols., (2009)	Óxido de Fe-Mn	Acetato de etilo	20	10000	No mostrado T ₈₀ (°C) = 245
Chaoquan Hu y cols. (2009)	Óxido de Ce dopado con Cu	Acetona	60	1000	270
García T. y cols., (2010)	Óxido de Co mesoporoso	Tolueno	60	100	200
García T. y cols., (2010)	Óxido de Co mesoporoso	Propano	12	8000	225
Navascués y cols., (2010)	Pt - Zeolita Y	<i>n</i> -hexano	240	200	275
Este trabajo	Pt- Zeolita Y	<i>n</i> -hexano	240	200	275

¹ T₁₀₀ (°C) = Temperatura a la que se alcanza un 100% de conversión.

Si comparamos los resultados obtenidos en este trabajo con los presentados en la Tabla 10 se puede decir que el catalizador preparado en este trabajo muestra una alta actividad. Se observa cómo se obtiene una conversión total de *n*-hexano a una temperatura

menor que en la mayoría de los casos incluso con una velocidad espacial notablemente superior y una concentración de COV muy baja.

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Proyecto de Fin de Carrera se ha estudiado la reproducibilidad de la síntesis de zeolita Y intercambiada con platino. Para ello se han seguido los siguientes pasos:

- Síntesis de cristales de zeolita Y, caracterización mediante difracción de rayos X (XRD) y medidas de adsorción de N₂.
- Intercambio iónico de la zeolita Y con platino utilizando el precursor Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ con dos disoluciones de intercambio de diferente concentración.
- Caracterización de las muestras intercambiadas por diferentes técnicas: difracción de rayos X (XRD), adsorción de N₂, espectroscopia de absorción atómica (EAA), microscopia electrónica de barrido completada con medidas de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).
- Aplicación de los cristales de zeolita Y intercambiados a la combustión catalítica de *n*-hexano como compuesto representativo de los COVs.

A la vista de los resultados obtenidos podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Es posible llevar a cabo la síntesis de zeolita Y de forma reproducible, independientemente del tamaño de autoclave utilizado.
- La cantidad de platino encontrada en los catalizadores obtenidos tras el intercambio iónico presenta una correlación con la concentración de la disolución de intercambio, debido al principio de Le Chatelier, de manera que al aumentar la concentración de Pt en el medio acuoso, el equilibrio se desplaza hacia la derecha para contrarrestar dicha variación.
- La reproducibilidad del intercambio iónico es aceptable, teniendo en cuenta que la preparación de catalizadores empleados en este trabajo se hace en varias etapas concatenadas, y en las que influyen diferentes variables, de modo que cualquier leve variación en alguna de ellas puede afectar al resultado final, haciendo de este un

proceso muy delicado. De entre todas las fases cabe destacar la etapa de intercambio iónico como la menos reproducible, y sobre la que se habrá de ejercer un control más exhaustivo.

- Los materiales sintetizados presentan actividad catalítica arrojando unos resultados para la combustión de *n*-hexano similares a los publicados anteriormente por otros autores.

5. BIBLIOGRAFÍA

Aguado Sierra, S, "Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios mediante membranas zeolíticas" Tesis Doctoral, Univerisdad de Zaragoza, 2005.

Aguero F.N., y cols. "Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: Influence of the support, the precursor and the manganese loading" *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 493-501.

Arruebo, M, y cols., "Development of magnetic nanostructured silica-based materials as possible vectors for drug-delivery applications" *Chem. Mater.* 18, 1911-19, (2006).

Arruebo, M., y cols., "Magnetic nanoparticles for drug delivery applications". *Nano Today*, 2, 23-32, (2007).

Arruebo, M., y cols., "Synthesis and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles biofunctionalised with a monoclonal antibody anti-hCG", *Adv. Funct. Mater.*, 17, 1473-79, (2007).

Arruebo, M., y cols., "Synthesis and properties of zeolitic membranes and films", in "Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalysts", Cejka y cols (Editors), Trans World Research Network, pp. 125-150, (2008).

Arruebo, M., y cols., "Preparation of magnetic nanoparticles encapsulated by an ultra-thin silica shell via transformation of Fe-MCM-41", *Chem. Mater.*, 20, 486-93, (2008).

Auad S., y cols. "Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts"; *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 249–256.

Barrer R. M., Belchetz L., *J. Soc. Chem. Ind.* 64, 131, (1945).

Barrer R. M., British Patent 548, 905, (1942).

Barrer R. M., Cole J. F., *J. Chem. Soc. A* 1516 (1970).

- Barrer R. M., J. Soc. Chem. Ind. 64, 130, (1945).
- Barrer R. M., J. Soc. Chem. Ind. 64, 133, (1945).
- Brown, S.K.; Sim, M.R.; Abramson, M.J.; Gray, C.N. "Concentrations of volatile organic compounds in indoor air – a review" *Indoor Air* 4 (1994) 123-134.
- Brunauer S., y cols., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- Centeno M.A., y cols., "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 177-183.
- Cejca J, y cols. "Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progrss and Prospects" The 1st FEZA School on Zeolites, Praga, Rep. Checa (2005).
- Chaoquan Hu y cols. "Catalytic combustion of dilute acetone over Cu-doped ceria catalysts", *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 583–590
- Chen W, Zhang JS, Zhang Z. "Performance of air cleaners for removing multiple volatile organic compounds in indoor air."; *ASHRAE Trans.* (2005) ;111:1101–14.
- Clark F., Amer. J. Sci. 8, 245, (1899).
- Cronstedt A. F., Adak. Handl. Estocolmo, 13, 120 (1756).
- De la Iglesia O., y cols., "Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors"; *Catal. Today* 125 (2007) 2-10.
- Díaz, B., y cols., "Assessing Methods for Blood Cell Cytotoxic Responses to Inorganic Nanoparticles and Nanoparticle Aggregates", *Small*, 4, 2025-34, (2008).
- Durán F.G. y cols., "Manganese and iron oxides as combustion catalyst of volatile organic compounds", *Applied Catalysis: B Environmental*, 92 (2009) 194-201.
- Eichorn H., *Ann Phys. Poggendorff*, 105, 126, (1858).
- EPA (2001) "Building Air Quality, a guide for building owners and facility managers".

- Fang Qu y cols., "Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clayheterostructures (PCH)"; *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 7-12.
- Fisk, W.J.; Rosendfeld, A.H. "Estimates of improved productivity and health from better indoor environments" *Indoor Air* 7 (1997) 158-172.
- Flanigen E. M., *Molecular Sieves*. Adv. Chem. Ser., 121, 119 (1973).
- García Martínez, J., "Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO₂", Tesis Doctoral, Universidad de Alicante (2000).
- García T., y cols. "Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route"; *Applied Catalysis A: General* (2010).
- Guillemot M., y cols. "Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system"; *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 249–255.
- Handbook of Zeolite Science and Technology*; Editado por: S. Auerbach y cols., Marcel Dekker, INC. New York-Basel 2003.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2002) "Límites de exposición profesional para agentes químicos en España".
- Jarraya I., y cols. "VOC adsorption on raw and modified clay materials"; *Chemical Geology* 275 (2010) 1–8
- Jia C., y cols., "VOCs in industrial, urban and suburban neighbourhoods, Part 1. Indoor and outdoor concentrations, variations, and risk drivers." *Atmos. Environ.*, 42, 2083, (2008).
- Kampers F., y cols., *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8574.
- Khan, F.I.; Ghoshal, A.K. "Removal of volatile organic compounds from polluted air" *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 13 (2000) 527-545.
- Lemberg J., *Deutsch Geol. Ges.* 28, 519, (1905).

- Mc Bain J. W., "The sorption of gases and vapours by solids" Routledge and Sons. Chapter 5 (1932).
- Meir W.M., Olson D. H., "Atlas of zeolite structure types" 3rd Ed. Butterworth-Heinemann, Londres, (1992).
- Merlino S., Soc. Ital. di Mineralog. e Petrolog., Rendicorti, 31, 513 (1975).
- Milton R. M., Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. Londres, (1968).
- Miro E., Lombardo E., Petunchi J., "CO oxidation over metal oxides and metal exchanged zeolites"; Rev. latinoam. Ing. Quim. Quim. Apl. 17 (1987) 101-120
- Mobil Co., Netherland Patent, 7,010,807 (1971).
- Morales M.R., y cols., "Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalyst", Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 1-10.
- Navascués N., Escuin M., Rodas Y., Irusta S., Mallada R., Santamaría J., "Combustion of Volatile Organic Compounds at Trace Concentration Levels in Zeolite-Coated Microreactors"; Ind. Eng. Chem. 19, 6941-6947, (2010).
- Palacio L.A., y cols., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds with new precursor type copper vanadate", Catalysis Today 133-135 (2008) 502-508.
- Pellejero, I., y cols., "Development of Etching Processes for the Micropatterning of Silicalite Films", Microp. Mesop. Mater., 114, 110-20, (2008).
- Pérez, L.M., y cols., "Effect of Nitinol surface treatments on its physico-chemical properties" Journal of Biomedical Materials Research B, 91, 337-47, (2009).
- Perez, L.M.; Arruebo, M.; y cols., "Mechanochemical characterisation of silica based-coatings on Nitinol substrates", Microp. Mesop. Mater., 98, 292-302, (2007).
- Ramos M.E. y cols., "Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor"; Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 175-182.

- Reagan W., y cols., "Studies of the thermal decomposition and Catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeolites"; *J. Catal.* 69 (1981) 89 – 100.
- Rodes C, Kamens R, Wiener RW. "The significance and characteristics of the personal activity cloud on exposure assessment measurements for indoor contaminants." *Indoor Air* (1991); 1:123–45.
- Roozeboom H. E., y cols., "Zeolites: Science and Technology", Martinus Nijhoff Publishers, (1984).
- Ruren Xu y cols. "Chemistry of Zeolites and related Porous Materials", Wiley, Singapur (2007).
- Sancho T., y cols., "Conductivity in zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs", *Journal of Power Sources*, 169 (2007) 92-97.
- Sancho T., y cols., "Zeolites and zeotype materials as efficient barriers for methanol cross-over in DMFCs", *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 206–213.
- Sebastián V., y cols., "Microreactors with Pt/zeolite catalytic films for the selective oxidation of CO in simulated reformer streams", *Catal. Today*, 147S, S10-S16, (2009).
- Sebastián V., y cols., "Preparation of zeolite films as catalytic coatings on microreactor channels", *Microp. Mesop. Mater.*, 115, 147-55, (2008).
- Sebastian V., y cols., "Selective oxidation of CO in the presence of H₂, CO₂ and H₂O, on different zeolite-supported Pt catalysts", *Appl. Catal.*, 366, 242-51, (2009).
- Sebsatián V., "Desarrollo de membranas y micro-reactores zeolíticos para la purificación de mezclas gaseosas que contienen H₂"; Univerisidad de Zaragoza, Tesis Doctoral (2008).
- Shaughnessy RJ, Levetin E, Blocker J, Sublette K. "Effectiveness of portable indoor air cleaners: sensory testing results". *Indoor Air* (1994); 4:179–88.
- Shermen J. D., "Adsorption and Ion Exchange Separations" *AIChE Symposium Series*, 74, 179, 98 (1978).
- Sing K. S. W., y cols., *Pure Apli. Chem.* 57, 603 (1985).

- Smith J. V., Miner. Soc. of America, Special Paper 1, 281 (1963).
- St Claire-Deville, H. de. Compt. Rend. 54, 321, (1862).
- Steiger G., Zeit. Anorg, Chem. 56, 197, (1905).
- Stöcker M., "Gas phase catalysis by zeolites"; Microporous Mesoporous Mater. 82 (2005) 257-292
- Szostak R., "Molecular sieves. Principles of synthesis and identification" Van Nostrand Reinhold Catalysis Series. Nueva York (1989).
- Tavolaro A., y cols., Adv. Mater. 11(1999) 975-996
- Ulla, M.A.; y cols., "Preparation and characterization of Co-mordenite coatings onto cordierite monolith as structured catalyst", Catal. Today, 133, 42-48 (2008).
- Urbitzondo M., y cols., "Gas sensing with silicon-based nanoporous solids", in "Ordered Porous Solids", Valtchev, V. and Mintova S. (Eds.), Elsevier, pp. 381-405, (2008).
- Urbitzondo, M., y cols., "Evaluation of optical and dielectrical properties of zeolites", Desalination 200, 601-603, (2006).
- Urbitzondo M.A., y cols., "Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors", Sensors and Actuators B, 137, 608-16, (2009).
- Urbitzondo, M.A.; y cols., "Development of microstructured zeolite films as highly accessible catalytic coatings for microreactors", J. Catal., 250, 190-194, (2007).
- Vanderbroek A., y cols., "Preparation of Highly Dispersed Platinum Particles in HZSM-5 Zeolite: A Study of the Pretreatment Process of $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ "; J. Catal., 167 (1997) 417-424.
- Vilaseca M., y cols., "Development and application of micromachined Pd/SnO₂ gas sensors with zeolite coatings", Sensors and Actuators B, 133, 435-41, (2008).
- Vilaseca, M., y cols., "Development of QCM sensors modified by AlPO₄-18 films", Sensors and Actuators B, 117, 143-50, (2006).

- Vilaseca, M.; y cols., "Gas detection with SnO₂ sensors modified by zeolite films", *Sensors and Actuators B*, 124, 99-110, (2007).
- Wallace LA. "Human exposure to volatile organic pollutants: implications for indoor air studies." *Annu. Rev. Energy Environ.* (2001); 26:269–301.
- Wargocki P, Wyon DP, Baik YK, Clausen G, Fanger PO. "Perceived air quality, sick building syndrome (SBS) symptoms and productivity in an office with two different pollution loads." *Indoor Air* 1999;9:165–79.
- Warneke C., y cols., "Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database"; *Journal of Geophysical Research* vol. 112, (2007).
- West A. R., "Solid State Chemistry and its Applications", Wiley. Pag 41-42 (1984).
- Wolkoff P, Nielsen GD. "Organic compounds in indoor air their relevance for perceived indoor air quality?" *Atmos. Environ.* (2001); 35:4407–17.
- X. Liu, J.K. Thomas, "Synthesis of microporous titanosilicates ETS-10 and ETS-4 unis solid TiO₂ as the source of titanium"; *Chem. Commun.* (1996) 1435.
- Yagüe, C., y cols., "Synthesis and stealthing study of bare and PEGylated silica micro- and nanoparticles as potential drug delivery vectors" *Chem. Eng. J.*, 137, 42-53, (2008).