

# **OXIDACIÓN POR VÍA HÚMEDA CATALÍTICA DE EFLUENTES INDUSTRIALES EMPLEANDO UN CATALIZADOR DE Pt SOPORTADO EN NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE**

## **CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF INDUSTRIAL EFFLUENTS USING A Pt CATALYST SUPPORTED ON MULTIWALLED CARBON NANOTUBES**

**Gabriel Ovejero, José L. Sotelo, Araceli Rodríguez, Ana Vallet y Juan García\***

Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid - España

\*autor de contacto (e-mail: juangcia@quim.ucm.es)

*Recibido: 13/09/2010 - Evaluado: 25/10/2010 - Aceptado: 05/11/2010*

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha estudiado la efectividad de la oxidación por vía húmeda catalítica para tratar aguas residuales industriales en un reactor por lote. Para ello se han realizado ensayos con un contaminante modelo, el colorante básico Amarillo Directo 11 empleando como catalizador platino soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple (Pt/MWNT). Así mismo se ha realizado el tratamiento de dos efluentes industriales. Los resultados muestran tanto la alta efectividad del tratamiento en presencia del catalizador, como una importante disminución del carbono orgánico total y de la toxicidad en el efluente final. Se concluye que el proceso se ha demostrado eficaz tanto para el tratamiento del colorante básico ensayado, como en los dos efluentes residuales industriales.

### **ABSTRACT**

In this work, catalytic wet air oxidation in a batch reactor was studied by catalytic wet air oxidation to treat industrial wastewater. Basic Yellow 11, a basic dye, was employed as a model compound and platinum supported over multi-walled nanotubes (Pt/MWNT) was used as catalyst. Additionally, two different industrial wastewaters were tested. The results prove the high effectivity of this treatment, showing high extents of total organic carbon and toxicity removal of the final effluent. We conclude that the process has proved to be effective for the treatment of basic dye tested, as well as in the two industrial effluents.

Palabras clave: catalizador de Pt; aguas residuales; nanotubos de carbono; reactor discontinuo

Keywords: Pt catalyst; wastewater; carbon nanotubes; batch reactor

## INTRODUCCIÓN

Hasta hace relativamente poco tiempo, el vertido a los cauces públicos de las aguas residuales urbanas e industriales, sin depurar o insuficientemente tratadas, era admitido por la mayoría de los gobiernos. Hoy en día, debido por una parte al aumento del volumen de las aguas residuales y, por otra, a la reducción de los caudales de los ríos, y por tanto a la disminución de su capacidad de auto depuración, el tratamiento de todos los vertidos de una manera más eficiente y al menor coste posible es imprescindible, debiéndose cumplir una legislación cada vez más exigente en cuanto a la calidad de las aguas vertidas. En este punto, cabe destacar las directivas básicas de la Unión Europea, como la 91/277/CEE y la 96/61/CEE (<http://eur-lex.europa.eu/es/index.htm>) que hacen referencia al tratamiento de las aguas residuales urbanas y a la prevención y control integrado de la contaminación.

La gran cantidad de desechos producidos por las industrias textiles y de artes gráficas constituyen una preocupante fuente de contaminación debido a la naturaleza cancerígena y refractaria de los compuestos que contiene (Rajkumar et al., 2007; Deniz y Saygideger, 2010). Las aguas residuales provenientes de estas industrias pueden causar importantes daños medioambientales debido a su color, elevado nivel de carbono orgánico total (COT) y bajas tasas de biodegradabilidad.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) constituyen una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos refractarios, como tratamiento previo a los tratamientos biológicos convencionales. Entre los POAs, la oxidación por vía húmeda (OVH) ha sido aplicada con éxito a un amplio rango de contaminantes debido a la capacidad de este proceso para degradar compuestos con bajas solubilidades como polímeros o ácidos grasos (Oliviero et al., 2003; Diaz et al., 2009). El poder oxidante de este sistema se basa en la elevada solubilidad que presenta el oxígeno en las condiciones de operación (elevada temperatura y presión), lo que incrementa la velocidad de reacción y favorece la formación de radicales libres.

El grado de oxidación varía en función de las condiciones del proceso (presión y temperatura), tiempo de residencia en el reactor y la composición del agua residual alimentada.

La presencia de un catalizador, oxidación por vía húmeda catalítica (OVHC), mejora la velocidad de reacción además de permitir suavizar las condiciones de reacción y temperatura reduciendo así notablemente los costes de operación del proceso (Li et al., 2008). Esto implica la necesidad de emplear catalizadores que permitan suavizar las condiciones tan severas de operación, así como el tiempo de residencia de la fase líquida en el interior del reactor (García et al., 2005).

Se ha demostrado que las sales solubles de metales de transición (por ejemplo sales de cobre y de hierro) incrementan notablemente las conversiones durante la reacción (Mantzavinos et al., 1996; Bhargava et al., 2006). Sin embargo, este tipo de catalizadores requiere de etapas de post-tratamiento para la separación del catalizador del medio, con lo que se encarece notablemente el proceso. Por ello se prefieren catalizadores heterogéneos. Las mezclas de óxidos metálicos de Cu, Zn, Co, Mn y Bi presentan una buena actividad pero también son lixiviados con facilidad (Pintar y Levec, 1992). Por otra parte, los catalizadores heterogéneos basados en la impregnación de metales preciosos en soportes estables son menos susceptibles a la lixiviación del metal activo (Besson y Gallezot, 2003) y a la desactivación de los sitios activos del catalizador por deposición de compuestos orgánicos e inorgánicos (Roy et al., 2010). Además, pese a presentar un mayor coste, el grado de eliminación de contaminantes que se alcanza supera al obtenido por otro tipo de metales (García et al., 2005).

En este trabajo se utilizará un catalizador monometálico con un 3% de Pt soportado sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) funcionalizados. Los nanotubos de carbono son un excelente soporte para este tipo de aplicaciones debido a que presentan una gran resistencia mecánica y a la abrasión, elevada conductividad térmica y una elevada superficie específica. Por otra parte, se emplea un colorante básico, el

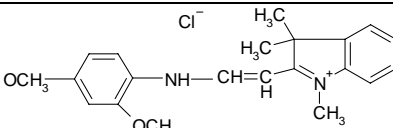
Amarillo Directo 11 (BY11), para estudiar el proceso de oxidación húmeda como tratamiento previo a los tratamientos biológicos convencionales para la depuración de aguas residuales. Asimismo se tratarán dos tipos de aguas residuales industriales, provenientes de una industria de impresión y de una industria agroquímica, para corroborar la efectividad del proceso. La eficiencia del catalizador se determinará mediante la tasa de mineralización tras 3 horas de reacción, la velocidad inicial del proceso y la disminución de toxicidad en el efluente final con respecto a las soluciones alimentadas inicialmente.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Materiales y síntesis del catalizador

Se escogió el BY11 como compuesto modelo debido a que es difícilmente biodegradable mediante los procesos biológicos convencionales (Rodríguez et al., 2009), pero es muy empleado en industrias textiles, de artes gráficas y del plástico. El colorante fue comprado a Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania) y utilizado sin purificar. Las características principales de este compuesto se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Características principales y estructura del Basic Yellow 11.

Colorante	Estructura	Índice de color	Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Fórmula	$\lambda_{\max}$ (nm)
Basic Yellow 11		48055	372.89	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	432

Los MWNTs empleados como soporte fueron obtenidos de Sun Nanotech Co. Ltd. (Beijing, China) y preparados mediante deposición química en fase vapor (CVD) a partir de acetileno.

El catalizador se preparó siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente del soporte empleando como precursor metálico (NH<sub>4</sub>)(PtCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, obtenido de Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania). Antes de llevar a cabo la impregnación, la química superficial de los nanotubos de carbono fue modificada con el fin de incorporar grupos funcionales oxigenados que actúen como puntos de anclaje para la fase activa metálica, mejorando así la dispersión metálica y disminuyendo la hidrofobicidad propia de los nanotubos. Para ello se sometió al material puro a un tratamiento ácido con HNO<sub>3</sub> durante 6 horas a reflujo, seguido de un lavado con agua desionizada a reflujo hasta la neutralidad de las aguas de lavado. Finalmente el material obtenido se secó en estufa a 110°C durante 12 h (Ovejero et al., 2006). La masa del precursor empleada se calculó para obtener un sólido con un contenido de Pt del 3% en peso. Una vez realizada la impregnación, el sólido se dejó secar en la estufa a 110°C durante 24h. Antes de su aplicación en las reacciones de oxidación, los catalizadores se sometieron a un proceso de reducción bajo una corriente N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (3:1) a 350°C durante 3h.

### Caracterización del catalizador

La caracterización tanto del soporte como del catalizador se llevó a cabo mediante fisiorción de nitrógeno a 77K en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Asimismo la morfología de los materiales obtenidos se determinó a través de un microscopio de transmisión electrónica (T.E.M.) JEOL JEM-2000-FX a 200 kV. La determinación de la estructura se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro SIEMENS D-501. El contenido de metal de los catalizadores sintetizados así como la determinación de lixiviados de la fase activa de los mismos se han determinado mediante análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Broker S4 Explorer.

## Experimentos de oxidación por vía húmeda y húmeda catalítica

Para la realización de los experimentos de OVH y OVHC se ha empleado un reactor de alta presión Hastelloy (C-276 Autoclave Engineers), tal y como se muestra en la Figura 1. El reactor dispone de una vasija de 100 ml de capacidad en la que se introducen los reactivos. Dispone de un agitador de velocidad ajustable y de una camisa eléctrica, que mediante un lazo de control permite el control de la temperatura de reacción. El aire sirve de oxidante y se introduce a partir de una botella de gas comprimido en el reactor mediante una válvula de aguja que controla la presión de entrada. La toma de muestra se realiza mediante la regulación de una válvula de aguja que se encuentra en una tubería parcialmente sumergida en el medio de reacción.

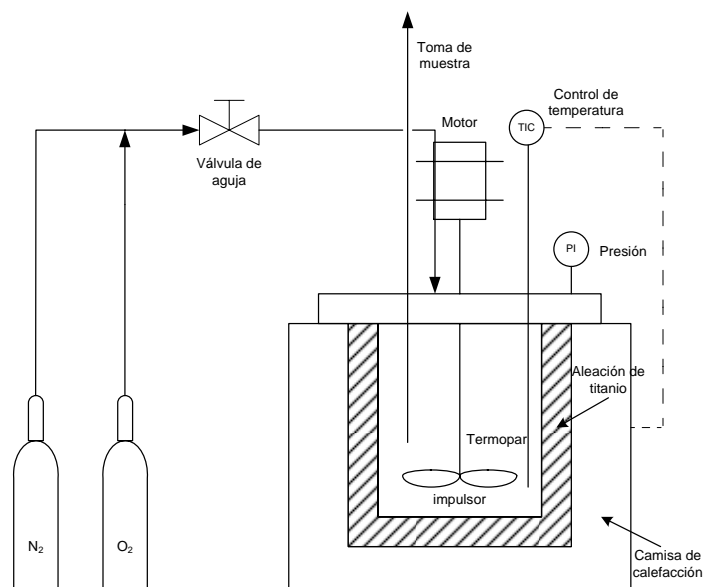


Fig. 1: Equipo experimental empleado para las reacciones de oxidación por vía húmeda y húmeda catalítica.

El reactor fue cargado inicialmente con 100 mL de la solución a tratar con o sin catalizador según el caso y presurizada con nitrógeno para asegurar atmósfera inerte. Después, el sistema se calentó hasta alcanzar la temperatura deseada. La primera muestra se desecha y a partir de este punto se considera el tiempo cero de reacción. Se toman muestras a intervalos de tiempos regulares después de haber desechado suficiente líquido para una limpieza correcta de la línea de toma de muestra. La caída de presión en la toma de muestra se monitoriza y se introduce oxígeno adicional con el fin de mantener constante la presión durante toda la reacción que se lleva a cabo en un tiempo de 3h.

Las reacciones para el BY11 en disolución se llevan a cabo a diferentes temperaturas. Debido a que la temperatura es la variable que más influye en los procesos de OVH (García et al., 2005; Levec y Pintar, 2007) se realizarán experimentos modificando esta variable entre 120 y 180°C y a unas condiciones fijas de 50 bar de presión, 800 rpm de velocidad de agitación y una concentración inicial de colorante de 200 ppm. Las reacciones con la disolución del colorante se llevarán a cabo con y sin presencia de catalizador.

Las aguas residuales se introducirán en el reactor sin ningún tratamiento previo fijando una temperatura que será escogida en función de los resultados obtenidos para la OVH y OVHC de la disolución de colorante. Igualmente, en el caso de las aguas residuales se llevará a cabo el proceso con y sin presencia de catalizador.

## Métodos de análisis

La concentración de BY11 fue determinada por medición de la longitud de onda correspondiente a su máximo de absorción ( $\lambda_{BY11}=432$  nm,  $\epsilon=2.15 \times 10^{-2}$  ppm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Previamente se comprobó que los intermediarios originados durante el transcurso de la reacción no interferían en la medida a  $\lambda_{BY11}=432$  nm en el BY11, mediante cromatografía líquida. Las reacciones se monitorizaron empleando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu. Las medidas de carbono orgánico total se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu TOC Analyzer, después de centrifugar y filtrar las muestras para separar la fase líquida del catalizador. La demanda química de oxígeno se midió en un fotómetro PF11 Macherey-Nagel siguiendo métodos estandarizados (APHA, 2005).

Los ensayos de toxicidad se realizaron en un Microtox 500 Analyzer, midiendo este parámetro en las muestras antes y después de la reacción, siguiendo el protocolo definido por el proveedor del equipo (Azur Environmental, Newark, Del.). El ensayo se basa en la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri* de acuerdo con la norma ISO 11348-5. El pH inicial de las muestras se ajustó a un intervalo de  $7.0 \pm 2$  debido a que las bacterias requieren pHs comprendidos entre 6 y 8. El ensayo consiste en exponer las bacterias a las muestras obtenidas durante la reacción y medir el efecto tóxico que tiene sobre los microorganismos. Se obtienen por tanto los valores de EC50 (concentración efectiva de muestra acuosa que provoca una reducción de la emisión lumínica de las bacterias del 50%). En este trabajo los valores de EC50 obtenidos son los obtenidos tras 15 minutos de exposición. La unidad de toxicidad (UT) es una unidad de medida estandarizada que representa la toxicidad de un efluente. Las UTs se obtienen a partir de las EC50 mediante la ecuación 1. Las UTs así calculadas son adimensionales.

$$UT = \frac{100}{EC50} \quad (1)$$

Las aguas residuales ensayadas provienen por una parte de una industria de impresión de Badajoz (Extremadura, España) (AR1) y por otra parte de una empresa productora de productos agroquímicos y fitosanitarios de Sant Cugat del Vallès (Barcelona, España) (AR2). Los componentes principales de AR1 son compuestos acrílicos, amonio, 1-2-propilenglicol, isopropanol, monoetanolamina, ceras de base acuosa y agentes anti-espumantes. En cuanto a AR2, las aguas están compuestas por emulgentes, disolventes orgánicos y como componentes activos pesticidas, herbicidas, nematocidas y fungicidas. Los análisis de AR1 y AR2 se llevaron a cabo según los métodos estandarizados (APHA, 2005), y se obtuvieron los resultados que se observan en la Tabla 2. Se muestran los valores del pH, carbono orgánico total (COT), la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos en Suspensión Disueltos (SST) y Sólidos en Suspensión Volátiles (SSV).

Tabla 2: Características de las aguas residuales AR1 y AR2.

	AR1	AR2
pH	7.8±0.2	5.65±0.2
COT (ppm)	9237±0.1	8018±0.1
DQO (g/L)	15137±0.1	28±0.1
SSD (g/L)	2323±0.05	3620±0.05
SSV (g/L)	1072±0.05	167±0.05
Toxicidad (UTs)	4.35±0.1	8.21±0.1

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del catalizador

Las propiedades estructurales de los MWNT no son modificadas de manera significativa tras la impregnación del material con la solución del precursor  $(\text{NH})_4(\text{PtCl}_4)_2$  empleada. Sin embargo se observa una disminución del área

superficial del soporte tras la deposición del metal, pasando de 248.7 a 198.5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esto puede deberse al posible bloqueo de los poros del soporte por los compuestos de Pt introducidos.

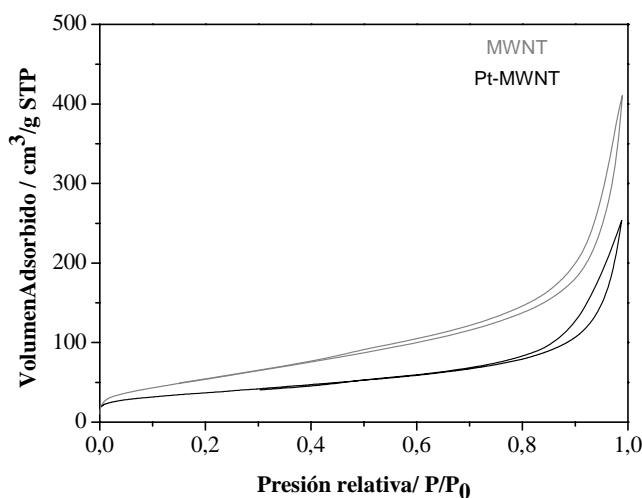


Fig. 2: Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> para MWNT y Pt/MWNT.

Las isothermas de adsorción y desorción del soporte y del catalizador se muestran en la Figura 2. Ambas isothermas son del tipo IV y son características de materiales mesoporosos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 1999).

Los difractogramas obtenidos por DRX del catalizador después de la reducción se muestran en la Figura 3. Los picos más relevantes se identificaron a partir de los difractogramas de referencia (JCPDS). Los análisis de DRX muestran la existencia de un pico característico del grafito, sin embargo no se detectó ningún pico que pueda ser identificado como correspondiente al platino, lo que puede indicar que el metal tiene una buena dispersión en el soporte catalítico. Después de la reacción catalítica no se observan cambios significativos en el difractograma lo que sugiere una buena estabilidad del soporte.

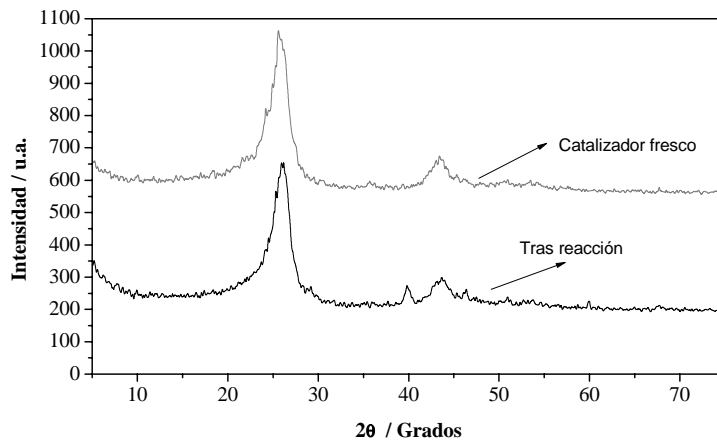
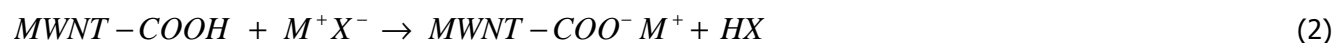


Fig. 3: Difractogramas DRX del catalizador de Pt/MWNT antes y después de la reacción.

En la Figura 4 se observa una estrecha distribución del tamaño de poro y un buen control del tamaño de partícula, comprendido en el rango de 5-8 nm de diámetro. Cabe destacar que la mayoría de las partículas observadas en la micrografía tienen una forma más o menos esférica.

La estructura de anillos aromáticos conjugados de los MWNT puede modificarse mediante un proceso de oxidación empleando agentes extremadamente oxidantes ( $\text{HNO}_3$  en este caso). Con ello se consigue la introducción de algunos grupos funcionales en la superficie, como hidroxilos ( $-\text{OH}$ ), carboxilos ( $-\text{COOH}$ ) y carbonilos ( $-\text{C}=\text{O}$ ) (Yu et al., 1998; Rajalakshimi et al., 2005). La introducción de estos grupos tiene como objetivo facilitar el anclaje de los iones metálicos en la superficie de los nanotubos. Este proceso puede representarse mediante la ecuación 2.



donde el grupo carboxílico presente en la superficie de los MWNT intercambia un protón con un ión metálico ( $\text{M}^+$ ).

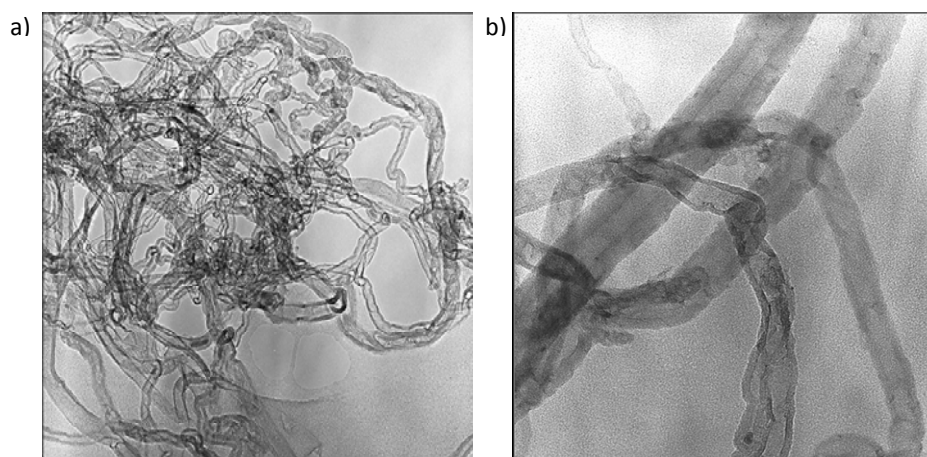


Fig. 4: Micrografías por microscopía de transmisión electrónica de a) MWNT y b) Pt/MWNT.

Efecto de la temperatura en la eliminación del carbono orgánico total y Basic Yellow 11 en los procesos de oxidación por vía húmeda y húmeda catalítica

En la Figura 5 se observa que la temperatura tiene una gran influencia en la disminución de la concentración de BY11 en el caso del proceso OVH. Se obtienen conversiones que varían desde el 82,6% a 120°C hasta el 98,5% a 180°C. En cuanto al COT las conversiones varían desde el 16,2% a 120°C al 26,4% a 180°C para el OVH. En ambos casos se observa por tanto un aumento importante de la conversión con la temperatura. Según otros estudios bibliográficos, este resultado surge como consecuencia de que las reacciones que se producen en la oxidación húmeda siguen cinéticas tipo Arrhenius (Debellefontaine et al., 1996; Kolaczowski et al., 1999; Levec y Pintar., 2007; Fortuny et al., 1998). Así mismo, la oxidación a menores temperaturas (120 y 140°C) puede dar lugar a compuestos poliméricos en los primeros minutos de reacción (periodo tras el precalentamiento), mientras que el aumento de la temperatura podría producir la destrucción de los compuestos mencionados, dando lugar a una más rápida decoloración (Zhang et al., 2009).

La disminución de la concentración del colorante con la temperatura fue menor para OVHC que para OVH, oscilando entre el 98,2% y el 99,7%. Esto se debe a que se alcanza una conversión casi total en los primeros 30 minutos de reacción. En lo que respecta al COT, se observa una eliminación mucho mayor que en el OVH obteniéndose conversiones que oscilan entre el 56,6% y el 72,3% a 140 y 180°C, respectivamente.

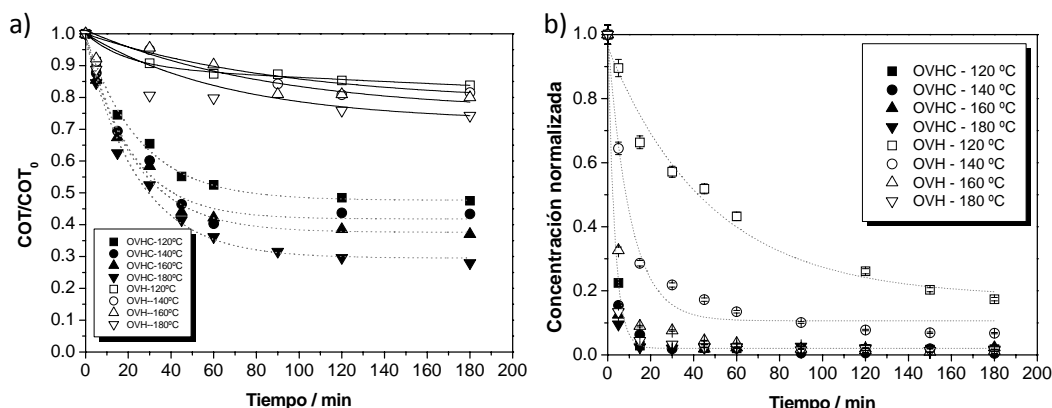


Fig. 5: Evolución en función de la temperatura de reacción de a) carbono orgánico total y b) concentración.

En la Figura 6 se observa que las velocidades de las reacciones catalíticas son claramente superiores a las no catalíticas por los motivos que se comentaron anteriormente, además, se observa que a mayores temperaturas se obtienen mayores velocidades de reacción. Esto puede deberse a que al operar a temperaturas más elevadas se favorece la rotura homolítica de las moléculas de hidrógeno presentes en el aire, y por tanto la formación de radicales hidroxilo.

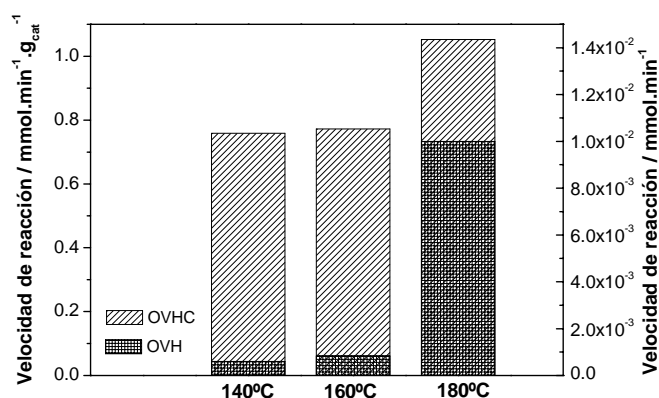


Fig. 6: Efecto de la temperatura de reacción en la velocidad de reacción inicial (t= 0) en los procesos de oxidación por vía húmeda y húmeda catalítica de BY11 en disolución acuosa.

En cuanto a la cinética de la reacción, si la concentración de oxígeno es muy superior a la concentración inicial de BY11, la concentración de oxígeno puede considerarse prácticamente invariable durante el transcurso de la reacción, por tanto es posible aproximar la ecuación cinética a una expresión de pseudo-primer orden dada por la ecuación 3:

$$-Ln \frac{C_{BY11}}{C_{BY11_0}} = k t \tag{3}$$

En la Tabla 3 se muestran tanto la tasa promedio global de eliminación volumétrica de colorante, calculadas por la ecuación 4, como las constantes cinéticas obtenidas en ambos procesos, OVH y OVHC con la temperatura, cuando se alcanza el 90 % de eliminación de BY11. De las mismas se deduce un claro aumento de la constante cinética con el aumento de la temperatura, mejorando significativamente la eficiencia de ambos procesos, siendo esta constante superior en el proceso OVHC frente al OVH realizado sin catalizador.



$$r_{BY11} = (BY11_0 - 0.10 \cdot BY11_0) / t_{10} \quad (4)$$

donde  $BY11_0$  es la concentración inicial de colorante,  $r_{BY11}$  es la tasa de eliminación de colorante por unidad de volumen de reactor y  $t_{10}$  es el tiempo en que la concentración de colorante se reduce al 10% de la inicial, i.e., concentración del colorante para remoción 90%.

Tabla 3: Valores de la tasa promedio global de eliminación volumétrica de colorante y de las constantes cinéticas en los procesos OVH y OVHC con la temperatura de reacción al 90% de eliminación de BY11.

Temperatura	$r_{BY11,OVHC}$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$r_{BY11,OVH}$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{OVHC}$ (min <sup>-1</sup> )	$k_{OVH}$ (min <sup>-1</sup> )
120°C	90.0	4.1	0.23	0.01
140°C	112.5	10.0	0.29	0.028
160°C	128.6	69.2	0.33	0.18
180°C	225.0	225.0	0.58	0.57

La Tabla 4 pone de manifiesto que la selectividad del proceso catalítico es muy superior a la obtenida con el proceso OVH. Cuando en la reacción interviene el catalizador, se observa un incremento de la selectividad con el aumento de la temperatura. La selectividad se calcula a partir de la ecuación 5.

$$Selectividad = \frac{Conversión\ TOC}{Conversión\ Concentración} \quad (5)$$

En cuanto a la toxicidad, en el proceso catalítico este parámetro se reduce a la mitad. Esto se debe a que al llevarse a cabo el proceso en presencia de catalizador el grado de mineralización del contaminante es mayor, por lo que disminuye la toxicidad final, con respecto al proceso catalítico.

Tabla 4: Conversión, selectividad y toxicidad en función de la temperatura.

	OVH			OVHC		
	140°C	160°C	180°C	140°C	160°C	180°C
<b>Conversión [BY11] (%)</b>	93.2	98.8	98.5	99.6	97.7	98.3
<b>Conversión COT (%)</b>	24.7	19.2	26.4	56.6	58.2	72.7
<b>Selectividad</b>	26.5	19.4	26.8	56.9	59.6	74.1
<b>UTs inicial</b>	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
<b>UTs final</b>	0.23	0.23	0.21	0.13	0.14	0.12

#### Mecanismo de reacción

Según algunos autores la oxidación por vía húmeda catalítica de compuestos orgánicos consiste en una reacción en cadena mediante radicales libres (Kindsigo y Kallas, 2008; Rivas et al., 1998). En la Figura 7 se muestra un posible mecanismo de reacción teniendo en cuenta la estructura y la actividad de los MWNT. El oxígeno podría ser adsorbido y disociado sobre los planos basales de las láminas de grafito para formar el átomo de oxígeno disociado (Rivas et al., 1998). Estos átomos de oxígeno podrían reaccionar con los grupos carboxílicos superficiales de los MWNT para formar el radical hidroperóxido  $HO_2^*$ . Estos radicales pueden provocar algunas reacciones en cadena conduciendo a la ruptura de las moléculas orgánicas, para descomponer finalmente el BY11 en  $CO_2$ ,  $H_2O$  y compuestos orgánicos de bajo peso molecular (Kindsigo y Kallas, 2008). Por todo ello es posible que la utilización de los MWNT como soporte pueda mejorar la formación de dicho radical, haciendo que el catalizador de Pt/MWNT sea doblemente activo.

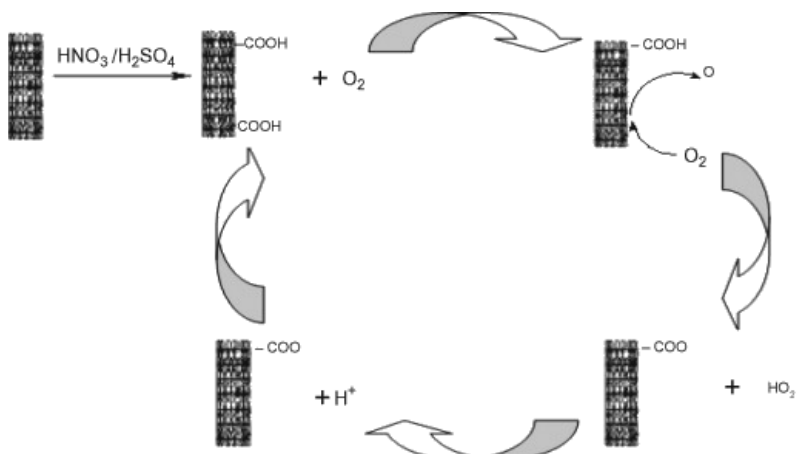


Fig. 7: Mecanismo de reacción.

Por otra parte mediante análisis por fluorescencia de las muestras finales se ha comprobado que no hay ninguna traza de Pt, por lo que el anclaje de la especie activa es suficientemente fuerte.

Tratamiento de aguas reales mediante oxidación por vía húmeda y húmeda catalítica

Para comprobar la efectividad del los tratamientos OVH y OVHC se emplearon dos efluentes residuales industriales de distinta procedencia, sin dilución alguna. Como puede observarse en la Figura 8, tanto el OVH como el OVHC son extremadamente eficaces para la eliminación del COT en AR1, obteniéndose conversiones entre el 90 y el 95%. En cuanto a AR2, para el OVHC se obtiene una conversión del COT del 65%, mientras que para el OVH este valor es del 48%. Estos resultados indican que en el caso de AR1 la degradación de las moléculas presentes se debe principalmente a efectos térmicos, ya que como se observa el efecto del catalizador es débil. Sin embargo en AR2, el efecto del catalizador si es notable.

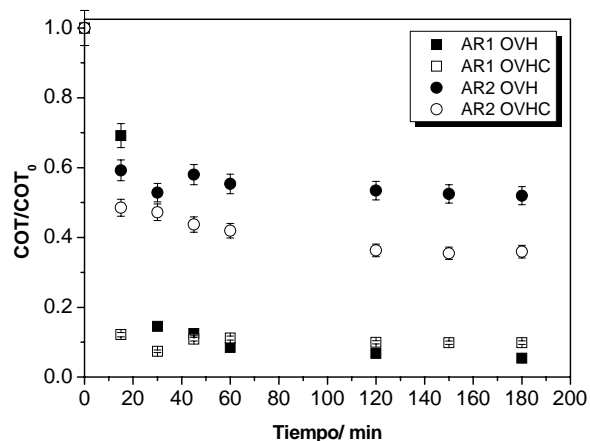


Fig. 8: Evolución del carbono orgánico total para AR1 y AR2.

En la Tabla 5 se observa que la toxicidad inicial de ambos efluentes industriales es muy elevada, pero tras el tratamiento el valor de este parámetro disminuye notablemente, siendo este descenso más importante en el caso del proceso catalítico para cada agua residual tratada. En cuanto al pH se produce una disminución al final del tratamiento, que corresponde a la formación de ácidos de cadena corta, siendo esta disminución de pH más acusada en el caso de la reacción catalítica.

Tabla 5: Conversión, selectividad y toxicidad en función de la temperatura.

	AR1		AR2	
	OVH	OVHC	OVH	OVHC
<b>UTs inicial</b>	4.35±0.1	4.35±0.1	8.21±0.1	8.21±0.1
<b>UTs final</b>	1.02±0.1	0.23±0.1	2.46±0.1	1.31±0.1
<b>pH inicial</b>	7.8±0.2	7.8±0.2	5.65±0.2	5.65±0.2
<b>pH final</b>	4.32±0.2	4.21±0.2	3.65±0.2	2.98±0.2

La eliminación del COT es inferior a la disminución de la toxicidad de las muestras. Esto puede deberse a que se forman compuestos intermedios de reacción que son refractarios a la oxidación pero que tienen una toxicidad inferior al colorante del que se parte (Oliviero et al., 2003; Minh et al., 2008). Minh et al. (2008), emplearon además de *V. fischeri Lycospericon esculentum* obteniendo resultados similares en la OVH de efluentes obtenidos durante la preparación de aceite de oliva.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la efectividad de un catalizador de platino soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple, preparado por impregnación a humedad incipiente, para el tratamiento por OVHC de un colorante, BY11 y de dos aguas residuales industriales. De este estudio pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. El platino tiene una buena distribución sobre el soporte. Tras la reacción no se observa lixiviación del metal.
2. En presencia del catalizador se observa una mejora en la rapidez de reacción, eliminación del COT y toxicidad.
3. El proceso se ha demostrado eficaz tanto para el tratamiento del colorante básico ensayado, como en los dos efluentes residuales industriales.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación para la realización de esta investigación al Ministerio de Educación y Ciencia a través de los programas *CONSOLIDER-INGENIO2010-TRAGUA (CSD2006-44)* y *CTQ2008-02728* así como a la Comunidad de Madrid a través de la red *REMTAVARES (S2009/AMB-1588)*.

## NOMENCLATURA

- AR1 : Agua residual 1  
 AR2 : Agua residual 2  
 BY11<sub>0</sub> : Concentración inicial de colorante  
 COT : Carbono orgánico total  
 DQO : Demanda química de oxígeno  
 k<sub>OVH</sub> : Constante cinética del proceso oxidación por vía húmeda

$k_{OVHC}$	:	Constante cinética del proceso oxidación por vía húmeda catalítica
MWNT	:	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OVH	:	Oxidación por vía húmeda
OVHC	:	Oxidación por vía húmeda catalítica
$r_{BY11,OVHC}$	:	Tasa promedio global de eliminación volumétrica de colorante
Uts	:	Unidades de toxicidad

## REFERENCIAS

APHA (2005), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>st</sup> edn, *American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation*, Washington DC, USA.

Besson, M.; Gallezot, P. (2003); *Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions*, *Catalysis Today*: 81, 547-559.

Bhargava, S.K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Foger, K. (2006); *Wet oxidation and catalytic wet oxidation*. *Industrial and Engineering Chemistry research*: 45, 1221-1258.

Debellefontaine, H.; Chakchouk, M.; Tissot, D.; Strido, P. (1996); *Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation*. *Environmental Pollution*: 92, 155-164.

Deniz, F.; Saygideger, S.D. (2010); *Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. *Desalination*: 262, 161-165.

Diaz, C.; Batista, J.; Pintar, A.; Levec, J. (2009); *Preparation, characterization and catalytic properties of carbon nanofiber-supported Pt, Pd, Ru monometallic particles in aqueous-phase reactions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 375-382.

Fortuny, A.; Font, J.; Fabregat, A. (1998); *Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental*: 19, 165-173.

García J.; Gomes H.T.; Serp P.; Kalck P.; Figueredo J.L.; Faria J.L. (2005); *Platinum catalysts supported on MWNT for catalytic wet air oxidation of nitrogen containing compounds*. *Catalysis Today*: 102, 101-109.

Kindsigo, M.; Kallas, J. (2008); *Wet oxidation of debarking water: changes in lignin content and biodegradability*. *Environmental Chemistry Letters*: 7, 121-126.

Kolaczowski, S.T.; Plucinski, P.; Beltran, F.J.; Rivas, F.J.; McLurgh, D.B. (1999); *Wet air oxidation: a review of process Technologies and aspects in reactor design*. *Chemical Engineering Journal*: 73, 143-160.

Levec, J.; Pintar, A. (2007); *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*. *Catalysis Today*: 124, 172-184.

Li, N.; Descorme C.; Besson, M. (2008); *Application of Ce<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.63</sub>Pr<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol: Influence of the reaction conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*: 80, 237-247.

Mantzavinos. D.; Hellenbrand, R.; Livingston, A.G.; Metacalfe, I.S. (1996); *Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching*. *Applied Catalysis B: Environmental*: 7, 379-396.

Minh D.P.; Gallezot P.; Azabou S.; Sayadi S.; Besson M. (2008); *Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents 4. Treatment and detoxification of real effluents*. Applied Catalysis B. Environmental: 84,749-757.

Oliviero, L.; Barbier, J.; Duprez, D. (2003); *Wet Air Oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media*. Applied Catalysis B: Environmental: 40, 163-184.

Ovejero, G.; Sotelo, J.L.; Romero, M.D.; Rodríguez, A.; Ocaña, M.A.; Rodríguez, G.; García, J. (2006); *Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation functionalization, characterization and catalytic activity*. Industrial Engineering and Chemistry Research: 45, 2206-2212.

Pintar, A.; Levec, L. (1992); *Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions: Kinetics of phenol oxidation*. Journal of Catalysis: 135, 345-357.

Rajalakshmi, N.; Ryu, H.; Shaijumon, M.M.; Ramaprabhu, S. (2005); *Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material*, Journal of Power Sources: 140, 250-257.

Rajkumar, D.; Song, B.J.; Kim, J.G. (2007); *Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds*. Dyes and Pigments: 72, 1-7.

Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Mestanza, M.; Callejo, V.; García, J. (2009); *Degradation of Methylene Blue by Catalytic Wet Air Oxidation with Fe and Cu Catalyst Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes*. Chemical Engineering Transaction: 17, 145-150.

Rouquerol, F., Rouquerol, J.; Sing, K. (1999) ;*Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London.

Roy, S.; Vashishtha, M.; Saroha, A.K. (2010); *Catalytic Wet Air Oxidation of Oxalic Acid using Platinum Catalysts in Bubble Column Reactor: A Review*. Journal of Engineering Science and Technology Review: 3, 95-107.

Rivas, F.J.; Kolaczkowski, S.T.; Beltrán, F.J.; McLurgh, D.B. (1998); *Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism*. Chemical Engineering Science: 53, 2575-2586.

Yu, R.; Chen, L.; Liu, Q.; Tan, K.L.; Ng, S.C.; Chan, H.S.O.; Xiu, G.Q.; Hor, T.S.A. (1998); *Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification*, Chemistry of Materials: 10, 718-772.

Zhang, Y.; Li, D.; Chen, Y.; Wanga, X.; Wang, S. (2009); *Catalytic wet air oxidation of dye pollutants by polyoxomolybdate nanotubes under room condition*. Applied Catalysis B: Environmental: 86, 182-189.

