

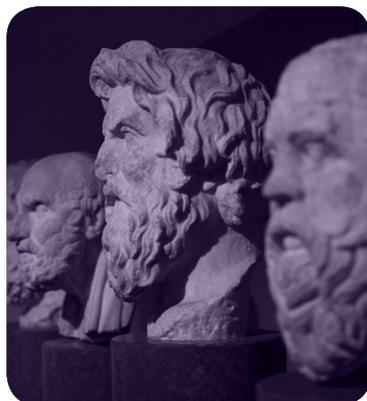
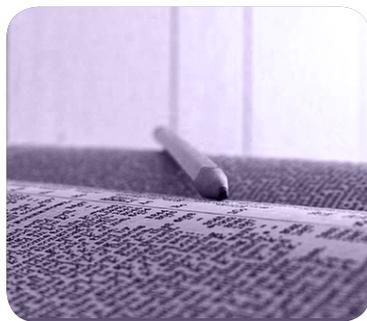
MÁSTERES de la UAM

Facultad de
Ciencias / 16-17

Ingeniería Química



Campus Internacional
excelencia UAM
CSIC+



Estudio de estabilidad de catalizadores de Fe en reacciones CWPO de líquidos iónicos

Andrés Sarrión Pérez



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA
Curso académico 2016-17
Trabajo Fin de Master

**Estudio de estabilidad de catalizadores de Fe en
reacciones CWPO de líquidos iónicos**

Autor: Andrés Sarrión Pérez

Directores: Elena Díaz Nieto e Ismael Fernández Mena

INDICE GENERAL

RESUMEN	1
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	3
1.1. Introducción a los líquidos iónicos	3
1.2. Eliminación de líquidos iónicos en aguas residuales	4
1.3. Procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO) ...	7
1.4. Legislación medioambiental aplicada a la generación y gestión de lodos.....	8
1.5. Preparación de materiales carbonosos mediante pirólisis y carbonización hidrotermal.....	9
1.6. Objetivos y alcance del trabajo.	11
CAPITULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	12
2.1. Síntesis de catalizadores	12
2.1.1. Catalizadores de Fe/Al ₂ O ₃ y Fe/CA	12
2.1.2. Catalizadores de Fe/LD-P1 y Fe/LD-P3.	13
2.1.3. Catalizador Fe/LD-HTC.....	14
2.2. Técnicas de caracterización de catalizadores.....	16
2.2.1. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).....	16
2.2.2. Análisis elemental	17
2.2.3. Medida de las cenizas.....	17
2.2.4. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	17
2.3. Instalación y procedimiento experimental	18
2.4. Técnicas analíticas	19
2.4.1. Analizador de Carbono Orgánico Total	20
2.4.2. Cromatografía de alta resolución (HPLC)	20
2.4.3. Cromatografía iónica.....	21
2.4.4. Espectrofotometría: medida del hierro y H ₂ O ₂ en disolución	21
CAPITULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	23
3.1. Caracterización de catalizadores.....	23
3.2. Cinéticas de degradación de H ₂ O ₂	24
3.3. Ensayos CWPO de Bmim-Ac	26
3.3.1. Ensayo CWPO con catalizador Fe/Al ₂ O ₃	26
3.3.2. Ensayos CWPO con catalizadores de Fe soportado en materiales carbonosos	28
CONCLUSIONES.....	35
BIBLIOGRAFÍA	36

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades de los líquidos iónicos.....	4
Tabla 1.2. Tratamientos de eliminación de LIs en aguas residuales	6
Tabla 2.1. Catalizadores seleccionados para la degradación del LI mediante CWPO...	16
Tabla 2.2. Condiciones de operación generales de CWPO	19
Tabla 3.1. Caracterización de catalizadores sintetizados	23
Tabla 3.2. Constante de reacción de degradación de H ₂ O ₂ con distintos catalizadores .	25

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Posibles aplicaciones de los líquidos iónicos.....	3
Figura 2.1. Preparación de catalizador por impregnación a humedad incipiente.....	12
Figura 2.2. Esquema de horno discontinuo horizontal	14
Figura 2.3. Reactor de carbonización hidrotérmica y sus componentes	15
Figura 2.4. Esquema de instalación experimental de reacción CWPO en continuo	18
Figura 2.5. Ejemplo de cromatograma para detectar Bmim.....	20
Figura 2.6. Cromatograma iónico de los compuestos identificados conocidos	21
Figura 3.1. Descomposición de H ₂ O ₂ con los catalizadores de A) Fe/Al ₂ O ₃ y B) Fe/CA, Fe/LD-P1, Fe/LD-P3 y Fe/LD-HTC	25
Figura 3.2. CWPO de Bmim-Ac con el catalizador de Fe/Al ₂ O ₃ . (A) Conversión de Bmim y concentración de H ₂ O ₂ . (B) Conversión de COT y (C) Lixiviación de Fe	26
Figura 3.3. Ensayo CWPO-Fe/Al ₂ O ₃ . (A) Evolución de intermedios de reacción y (B) Comparación COT medido y COT asociados a compuestos de reacción identificados. 27	
Figura 3.4. CWPO de Bmim-Ac con el catalizador de Fe/CA. (A) Conversión de Bmim y concentración de H ₂ O ₂ (B) Conversión de COT. (C) Lixiviación de Fe	28
Figura 3.5. Ensayo CWPO-Fe/CA. (A) Evolución de los intermedios de reacción y (B) Comparación COT medido y COT asociados a compuestos de reacción identificados. 29	
Figura 3.6. CWPO de Bmim-Ac con los catalizadores de Fe/LD-P1 y Fe/LD-P3. (A) Conversión de Bmim y concentración de H ₂ O ₂ (B) Conversión de COT. (C) Lixiviación de Fe	30
Figura 3.7. Evolución de los intermedios de reacción en los ensayos: A) CWPO-Fe/LD-P1; B) CWPO-Fe/LD-P3	31
Figura 3.8. Comparación entre el COT medido y el COT asociado a los compuestos de reacción identificados. A) CWPO-Fe/LD-P1; B) CWPO-Fe/LD-P3.....	32
Figura 3.9. CWPO de Bmim-Ac con el catalizador Fe/LD-HTC. (A) Conversión de Bmim y concentración de H ₂ O ₂ . (B) Conversión de COT. (C) Lixiviación de Fe	33
Figura 3.10. Ensayo CWPO-Fe/LD-HTC. (A) Evolución de intermedios de reacción y (B) Comparación de COT medido y COT asociados a compuestos de reacción identificados.	34

INDICE DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Abs = Absorbancia

dp = Diámetro de partícula (μm)

k_{cat} = Constante de descomposición catalítica de H_2O_2 (min^{-1})

τ = Tiempo espacial ($\text{kgFe}\cdot\text{h}/\text{mol}$)

V_m = Volumen monocapa (cm^3/g)

Bmim-Ac = 1-butil-3-metilimidazolio acetato

CIT = Carbono inorgánico total

COT = Carbono orgánico total

CT = Carbono total

CWPO = Oxidación húmeda catalítica con H_2O_2

EDAR = Estación depuradora de aguas residuales

HPLC = Cromatografía líquida de alta resolución

HTC = Carbonización hidrotermal

LD = Lodo de depuradora

LIs = Líquidos iónicos

MR = Ratio másico

PNIR = Plan nacional integrado de residuos

POA = Proceso de oxidación avanzada

RNL = Registro nacional de lodos

SIdI = Servicio interdepartamental de investigación de la UAM

TXRF = Fluorescencia de rayos X por reflexión total

UAM = Universidad Autónoma de Madrid

RESUMEN

El agua es uno de los recursos naturales más necesario para la vida. Es por ello que en el marco industrial actual, el agua representa un bien relativamente escaso y cada vez más utilizado, por lo que la contaminación de los medios hídricos constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente. Un caso concreto de contaminación lo constituyen las aguas residuales industriales que se caracterizan por poseer una composición muy variable según el tipo de industria. Entre ellas, numerosos efluentes industriales están contaminados con compuestos orgánicos que son refractarios o tóxicos para los microorganismos empleados en un tratamiento biológico convencional. Este es el caso de los líquidos iónicos, que han emergido como alternativa verde a los disolventes orgánicos convencionales, pero que recientemente se han caracterizado por su relativa alta toxicidad y baja biodegradabilidad.

En este trabajo se estudia la degradación de dichos compuestos, en particular el 1-butil-3-metilimidazol acetato (Bmim-Ac), mediante oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO), evaluando la actividad y estabilidad de distintos catalizadores de hierro soportados en alúmina, carbón activo u otros materiales carbonosos.

Los catalizadores soportados en alúmina ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y en carbón activo comercial MERCK (Fe/CA) se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores basados en soportes carbonosos obtenidos a partir biosólidos de lodos de depuradora se sintetizaron mediante pirólisis y activación simultánea, al incorporar la fase activa en ratios máxicos Fe:biosólido de 1:1 y 3:1 ($\text{Fe}/\text{LD-P1}$ y $\text{Fe}/\text{LD-P3}$, respectivamente). Por último, se obtuvo un tercer catalizador mediante carbonización hidrotermal de lodo de depuradora y activación simultánea ($\text{Fe}/\text{LD-HTC}$).

La caracterización de los catalizadores Fe/CA , $\text{Fe}/\text{LD-P1}$ y $\text{Fe}/\text{LD-P3}$ indica que éstos poseen una estructura porosa más desarrollada, con áreas BET cercanas a $800 \text{ m}^2/\text{g}$ y volúmenes de microporos cercanos a $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, en comparación con los catalizadores $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}/\text{LD-HTC}$. Respecto al análisis elemental, se destaca el alto contenido en C y H en el $\text{Fe}/\text{LD-HTC}$ respecto a los demás, además de ser el catalizador que menos cantidad en cenizas proporcionó.

La reacción CWPO de Bmim-Acetato (1 mM) se llevó a cabo en un reactor agitado que operó en continuo a 80 °C durante 80 h alimentándose una concentración de H₂O₂ de 27mM, una concentración de 40 mg/L de Fe, y un tiempo espacial (τ) de 0,133 kgFe·h/mol.

A partir de los resultados obtenidos, el catalizador Fe/LD-P3, exhibió los más interesantes, ya que mantuvo una actividad constante durante el ensayo de larga duración, alcanzándose una conversión de Bmim superior al 90% y una mineralización del 35 % del COT. Estos resultados son prometedores de cara al empleo de dichos catalizadores en reacciones CWPO de líquidos iónicos, pudiendo continuar la investigación con la síntesis de nuevos catalizadores basados en la valorización de residuos sólidos carbonosos por combinación de las técnicas HTC y pirólisis para su activación.

CAPITULO 1

1.1. Introducción a los líquidos iónicos

Los avances tecnológicos han permitido el pleno desarrollo del sector industrial mundial, donde existen multitud de procesos basados en la utilización de disolventes orgánicos. Estos disolventes terminan formando parte de las corrientes líquidas residuales, lo que conlleva una grave contaminación del medio ambiente. La utilización de disolventes orgánicos es muy frecuente en la mayoría de procesos de fabricación de productos, tales como pinturas, barnices, lacas, tintas, adhesivos, etc., además de ser comunes en procesos de eliminación de residuos, como agentes de extracción o desengrasado. Dentro de la industria química se emplean disolventes para llevar a cabo reacciones entre sustancias que se encuentran disueltas o suspendidas en los mismos, como reactivos de partida o como intermedios en la síntesis de ciertos compuestos (Siedlecka et al, 2016).

Si bien se puede encontrar una gran variedad de disolventes orgánicos para su utilización química o industrial, en la actualidad ha tenido gran auge un determinado grupo de disolventes emergentes conocidos como líquidos iónicos (LIs), que poseen amplio número de posibles aplicaciones, como las mostradas en la Figura 1.1.

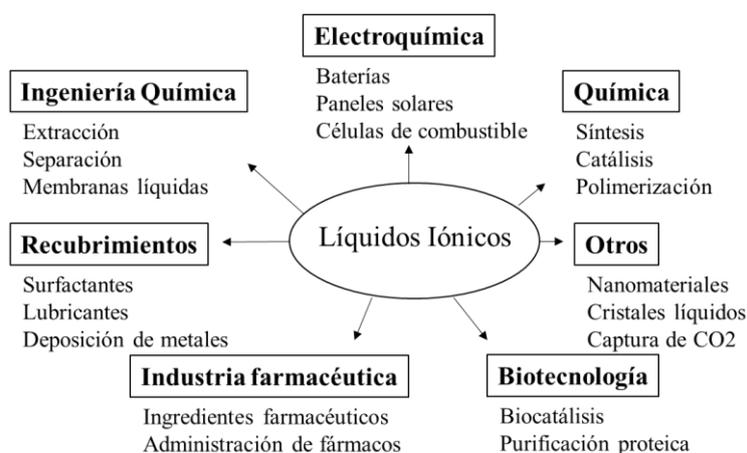


Figura 1.1 Posibles aplicaciones de los líquidos iónicos (Pham et al., 2010)

Un líquido iónico se define generalmente como una sal en la que sus iones se encuentran poco coordinados, con un punto de fusión inferior a 100°C, pudiendo encontrar LIs en estado líquido a temperatura ambiente. La mayoría de LIs constan de un catión orgánico principal (imidazolio, piridina, pirrolidina, etc.) sustituido con una cadena alquílica de diferentes longitudes (desde C1 a C22) y con aniones inorgánicos como (Cl⁻, Br⁻, I⁻), [N(CN)₂]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, etc. (Alvarez e Iglesias, 2010). Las características generales de los líquidos iónicos se recogen en la Tabla 1.1, siendo las principales ventajas de utilizar dichos compuestos su baja volatilidad y su gran estabilidad química y térmica (Wasserscheid y Welton, 2008).

Tabla 1.1. Propiedades de los líquidos iónicos (Zhang et al., 2006 y Johnson, 2007)

Propiedad	Valor
T descomposición	150-500 °C
Constante dieléctrica	≤30
Conductividad eléctrica a 25°C	< 0,6 S/m (valor máx 11,9)
Inflamabilidad	No son inflamables
Punto de fusión	< 100 °C (valor máx 239 °C)
Rango de temperatura en fase líquida	Desde -96 a 300 °C
Conductividad térmica	0,117-0,199 W/m·K
Viscosidad	0,013-0,22 Pa.s (valor máx 1,02)

El significativo incremento en la utilización de LIs, caracterizados recientemente como tóxicos y poco biodegradables, en diversos campos de investigación, requiere la evaluación de su posible impacto ambiental y riesgo como contaminante de aguas superficiales y subterráneas, por lo que es necesario aumentar el conocimiento sobre su degradación en dichos medios (Ranke et al., 2007; Coleman y Gatherhood, 2010).

1.2. Eliminación de líquidos iónicos en aguas residuales

El incremento demográfico y la creciente industrialización han acentuado la preocupación social por la calidad medioambiental a lo largo de la segunda mitad del siglo XX. La creciente actividad industrial lleva inexorablemente asociada un incremento en el volumen de residuos, si bien, en los últimos años se han introducido mejoras en los procesos de producción encaminadas a su reducción o preparación para su reutilización.

Estos residuos, de no tratarse adecuadamente, terminan contaminando el entorno, pudiendo afectar a la calidad del aire, de las aguas y del suelo, lo que supone un notable riesgo para la salud humana y el medioambiente. Las aguas constituyen uno de los

compartimentos ambientales más comprometidos, debido a su relativa escasez y su uso intensivo, especialmente en las últimas décadas.

En el marco de la industria actual, el agua representa un bien relativamente escaso pero simultáneamente esencial y cada vez más utilizado por lo que la contaminación de los medios hídricos constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente.

La contaminación de los efluentes residuales varía considerablemente dependiendo del proceso de origen, lo que supone la necesidad de realizar un tratamiento previo para lograr su correcta asimilación por parte de los sistemas de depuración que forman parte de la red integral de saneamiento. Entrando en materia de LIs, se espera encontrar una cierta concentración de los mismos en las actuales aguas residuales industriales, ya que tanto su síntesis como su utilización producen corrientes residuales. Este hecho invita a crear conciencia medioambiental, ya que a pesar de que la baja presión de vapor de los LIs garantiza que no se produzcan emisiones a la atmósfera, la relativa alta solubilidad y la gran estabilidad por la que se caracterizan, les convierten en peligrosos para las aguas y el suelo (Romero et al, 2008).

Si bien la legislación actual de vertidos no recoge como tal ningún líquido iónico como contaminante, si se ha recogido en numerosas fuentes datos sobre la toxicidad y la biodegradabilidad de muchos de ellos, particularmente los basados en grupos imidazolio, ya que son los usados más comúnmente en la industria (Bubalo et al, 2014; Dockerty et al, 2007; Dominguez et al, 2014, Romero et al, 2008). Este grupo de LIs es susceptible de llevar a estudio debido precisamente a su poca facilidad de biodegradación y a su elevada ecotoxicidad (que puede oscilar entre un EC_{50} de 0,005 y 13,23 mg/L con alga *Scenedesmus quadricauda* en función de los sustituyentes que constituyan el LI), superior a la que poseen la mayoría de compuestos tóxicos convencionales (fenol, cloroformo, acetonitrilo, etc.) (Dominguez et al, 2014; Siedlecka et al, 2009).

En la Tabla 1.2 se muestran algunos de los tratamientos estudiados para la eliminación de LIs en soluciones acuosas.

Tabla 1.2. Tratamientos de eliminación de LIs en aguas residuales

Tratamiento biológico	Tratamiento catalítico	Otros
Biodegradación primaria de LIs imidazolios (Stolte et al, 2008)	Fotocatálisis de LIs (UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂) (Stepnowki et al, 2005)	Ozonización de sales piridínicas con grupo metilo (Pernak et al, 2004)
Digestión aerobia con <i>Sphingomonas paucimobilis</i> (Abrusci et al, 2013)	Degradación de LIs imidazoles mediante el proceso Fenton (Dominguez et al, 2014)	Oxidación ultrasónica (Li y Zhao, 2007)
Digestión de LIs imidazolios por microorganismos de lodo activado (Ewa et al, 2015)	Oxidación húmeda catalítica con H ₂ O ₂ (Muñoz et al, 2016)	Fotodegradación por irradiación UV-láser de LIs imidazoles (Ryuzi et al, 2009)
	Electro-Fenton de LIs basados en imidazoles (Bocos et al, 2016)	Oxidación electroquímica de LIs imidazoles (Fabianska et al, 2012)

A partir de resultados obtenidos a través de la bibliografía consultada, los tratamientos por vía biológica se asocian a periodos largos de operación (1 mM; 24 días) (Stolte et al, 2008), además de a una gran dificultad para conseguir en muchos casos la mineralización completa del compuesto de partida, lo que depende del tipo de LI. Más recientemente, a través de los tratamientos expuestos en la Tabla 1.2, se han conseguido degradaciones de LIs imidazolios de más del 60% a 45°C utilizando *Sphingomonas paucimobilis* (Abrusci et al, 2013), llegando a conseguir hasta un 100% de conversión en LIs específicos, como el 1-Decil-3-metilimidazolio bromuro, utilizando un 25% de lodo activo respecto al contaminante a 20 °C (Ewa et al, 2015).

Por otro lado, los procesos basados en métodos catalíticos disminuyen considerablemente el tiempo operación, pudiéndose alcanzar conversiones totales del LI pero sin obtener una completa mineralización del mismo (Muñoz et al, 2015; Siedlecka et al, 2008). Los mejores resultados de degradación de LIs imidazolios se ha conseguido utilizando el método Fenton a 70°C, donde se alcanzó una total conversión del contaminante con un 60% de mineralización en 4h utilizando una concentración de 0,08 g/L de Fe y concentración de H₂O₂ estequiométrica para conseguir mineralización completa (Dominguez et al, 2014), consiguiendo más recientemente aumentar hasta el 80% la conversión de COT de ciertos LIs imidazolios de cadena corta en 480 min con 4,27 g de catalizador y 0,3 A (Bocos et al, 2016).

El resto de procesos permiten conseguir reacciones mucho más rápidas y con gran degradación de LIs imidazolios, entre los que destacan los procesos de ozonización,

donde se llega a alcanzar un 99% de conversión de LI a 50°C en 72h (Li et al, 2007). Sin embargo, estos resultados no son lo suficientemente destacables como para justificar su alto coste en comparación con otros métodos más económicos.

1.3. Procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO)

Dentro de toda la gama de posibilidades disponibles para lograr la eliminación de los líquidos iónicos del medio acuoso destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), en los que se engloban algunos de los mencionados anteriormente. Éstos se definen como procesos de tratamiento de aguas que operan a temperatura y presión cercanas a las ambientales, y que se basan en la generación de radicales hidroxilo para lograr purificar el agua (Glaze et al, 1987).

Dentro de todos los métodos POA's, el proceso Fenton consiste en la descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en radicales hidroxilo ($\cdot OH$) mediante la utilización de sales de Fe^{2+} en medio ácido. Sus principales ventajas son la disponibilidad del hierro y su elevada efectividad de degradación de compuestos orgánicos. Las condiciones de operación usuales para este proceso se encuentran a pH ácido cercano a 3 y presión atmosférica (Siedlecka et al, 2008). Sin embargo, existen estudios basados en la influencia de la temperatura en la degradación de materia orgánica, aumentando ambas proporcionalmente. Por otro lado, la desventaja más notable de dicho método reside en la generación de lodos de Fe en la etapa de neutralización llevada a cabo al final del tratamiento (Zazo et al, 2012). Dicho inconveniente ha impulsado el uso de un tratamiento en fase heterogénea, como la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO), utilizando catalizadores de Fe soportado. No obstante, en este tipo de reacción la desactivación del catalizador a lo largo de la reacción surge como principal hándicap debido principalmente a la lixiviación de la fase activa (Bautista et al., 2010; Zazo et al, 2012; Muñoz et al, 2013).

Existen numerosos autores que han analizado la estabilidad de catalizadores con soportes basados en materiales carbonosos, en los que se ha observado que catalizadores de Fe soportado en un material carbonoso a partir de biosólidos de depuradora y aplicados a reacciones CWPO de contaminantes emergentes, han conseguido una conversión completa de los mismos, con un alto grado de estabilidad y de mineralización superior al 70% (Bedia et al, 2016).

1.4. Legislación medioambiental aplicada a la generación y gestión de lodos

La eliminación de los residuos, tanto sólidos como los procedentes de la depuración de aguas residuales (lodos), constituyen un problema de primer orden en la sociedad, por lo que existe una legislación centrada en fomentar la reducción y su reciclado de una forma respetuosa con el medio ambiente.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son productores de lodos y como tales productores de residuos deben asegurar su correcta gestión, pudiendo realizarla directamente o a través de gestores autorizados, bajo el marco de la Ley 22/2011 de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados. El enfoque de la gestión debe realizarse respetando todos los principios de la política de residuos relativos a la protección del medio ambiente y la salud humana y aplicando una jerarquía en la selección de los tipos de gestión, priorizando la prevención sobre el reciclado, otros tipos de valorización incluida la energética y quedando en último lugar el depósito en vertedero. Actualmente, estos principios quedan recogidos y detallados en el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR).

Debido a su volumen de producción (1.200.000 t/año) y su composición variable (su carga contaminante puede variar según su origen y los tratamientos previos aplicados), los lodos de depuradora son un residuo que requiere especial atención en su gestión y tratamiento. Por lo general, los lodos se tratan en la propia depuradora para reducir su contenido en agua, en patógenos y asegurar la estabilidad de la materia orgánica, mediante tratamientos biológicos como la digestión anaerobia, la estabilización aerobia y el compostaje. En algunos casos estos lodos son tratados fuera de las depuradoras en instalaciones específicas de tratamiento de residuos (MAPAMA, 2017).

Asimismo, hasta el 8% del total de lodos generados también pueden destinarse a instalaciones de incineración de residuos o ser co-incinerados en cementeras conforme al Real Decreto 815/2013 de 18 de Octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002 de 1 de Julio, de prevención y control integrados de contaminación, y depositarse en vertederos (hasta el 16% del total) siempre que cumplan las condiciones establecidas en el RD 1481/2001 de 27 de Diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero (MAPAMA, 2017).

Por último, existen técnicas de valorización de estos lodos además de la energética (hasta un 15% del total producido), como bien puede ser su uso en suelos (hasta el 72%) si cumple los requisitos expuestos en el RD 1310/1990 o fabricación de materiales carbonosos mediante distintas técnicas como la pirólisis o carbonización con la finalidad de ser utilizados como adsorbentes o soportes catalíticos (MAPAMA, 2017).

1.5. Preparación de materiales carbonosos mediante pirólisis y carbonización hidrotermal

La síntesis de materiales carbonosos a partir de residuos y lodos de depuradora (Agrafioti et al, 2013; Xue et al, 2015) aplicados como soportes catalíticos en reacciones CWPO ha sido recientemente estudiado. Entre ellos, los catalizadores basados en biosólidos sometidos a pirólisis o carbonización hidrotermal presentan prometedoras características estructurales (Hao et al, 2013; Mohedano et al, 2014, Bedia et al, 2016).

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de un material en ausencia de un agente oxidante (Bridgwater et al., 2002). Este tipo de tratamiento térmico genera menos emisiones gaseosas que la gasificación y la combustión (Fytili y Zabaniotou, 2008). Los productos generados dependen, en gran medida, de la naturaleza del material pirolizado, aunque también de las condiciones de reacción (temperatura, velocidad de calentamiento, presión, gas de purga, reacciones secundarias) (Bridgwater et al., 2003). En general, los productos derivados de la pirólisis se suelen dividir en gases (productos volátiles no condensables como H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ o C₂H₆) que pueden usarse como combustibles de autoabastecimiento, aceites (productos volátiles condensables) con un contenido energético mayor que el residuo original que puede ser usado como combustible en incineradoras o en calderas, y productos sólidos o char, que puede usarse para la producción de carbón activo o como combustible gracias a su poder calorífico medio (Sánchez et al, 2007). Si el proceso se realiza a bajas temperaturas se favorece la formación de sólidos (carbón o char) y se reduce la proporción de aceites. Por el contrario, la pirólisis a altas temperaturas favorece la producción de gases.

La pirólisis de lodos de depuradora se suele llevar a cabo a temperaturas entre 600-800°C con el fin de conseguir una cinética global del proceso favorable (Petersen y Werther, 2005; Sánchez et al, 2007). Asimismo, el proceso ha sido recientemente aplicado a residuos y lodos de depuradora, proporcionando materiales carbonosos muy

baratos con unas características físicas entre las que destacan la gran porosidad de los mismos (con valores entre 350-500 m²/g) (Mena et al, 2016; Monsalvo et al, 2012).

Por su parte, otro proceso de valorización de residuos existente es la carbonización hidrotermal, siendo un proceso de transformación termoquímica de la biomasa que da lugar a un producto similar al carbón y que se denomina hidrochar, además de otros productos secundarios en fase líquida y fase gas. En la actualidad, la utilización de este producto carbonoso está siendo estudiada en aplicaciones industriales y medioambientales de valor añadido como producción de energía, aplicaciones agrícolas, captura de CO₂ y como adsorbente (Libra et al., 2011; Kruse et al, 2013; Titirici et al, 2012). Las propiedades físicas de este material dependen del material de partida, caracterizándose generalmente por tener un área superficial menor que los materiales carbonosos a partir de pirólisis pero a su vez, con un mayor volumen de microporos capaces de conseguir mayor adsorción (Hao et al, 2013; Fernández et al, 2015).

El proceso HTC se lleva a cabo en un rango de temperaturas comprendido entre 180 y 250°C, con tiempos de residencia que oscilan entre 1 y 72 h, según las características del material de partida. La presión viene marcada por el mismo sistema, pudiendo variar entre 9 y 37 bar. Las condiciones subcríticas y temperaturas superiores a 100°C en las que se realiza el proceso hace indispensable la existencia de una fase líquida en la que se encuentre sumergida la biomasa durante todo el tratamiento. El proceso es exotérmico y predominan principalmente reacciones de deshidratación y descarboxilación, sin haber sido propuesto un mecanismo de reacción específico. Estas reacciones provocan una disminución del ratio molar O/C y H/C del alimento, dando como resultado un producto con mayor contenido en carbono. Existen variables como el tiempo o la temperatura de reacción, que al ser incrementadas, darán como resultado un producto con mayor contenido en carbón disminuyendo el rendimiento del proceso (Funke et al, 2010).

La principal ventaja de esta técnica de valorización respecto a otras similares como la pirólisis reside en que es posible tratar gran cantidad de residuos con un alto contenido de humedad (entre el 70-90%) sin la necesidad de realizar costosos procesos de secado previos. Este hecho permite la utilización de materias primas no convencionales, tales como: residuos sólidos urbanos, estiércol de origen animal o fangos de depuradoras, que son generadas continuamente en grandes cantidades y requieren de un cierto grado de gestión y tratamiento para asegurar la protección del medio ambiente (Libra et al, 2011).

1.6. Objetivos y alcance del trabajo.

El presente trabajo estudia la viabilidad de emplear el proceso de oxidación húmeda catalítica avanzada con peróxido de hidrógeno (CWPO) para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes, como es el caso de los líquidos iónicos, empleando catalizadores de Fe soportados sobre diferentes materiales. Para la consecución del objetivo general, el proyecto plantea los siguientes objetivos parciales:

- Síntesis y caracterización de catalizadores de Fe soportados sobre materiales comerciales, como la alúmina o el carbón activo, así como soportes obtenidos a partir de lodos de depuradora (empleando pirólisis y HTC para su obtención).
- Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la descomposición de peróxido de hidrógeno.
- Estudio de la eliminación de 1-butil-3-metilimidazolio acetato en ensayos de larga duración de un efluente acuoso empleando los catalizadores sintetizados en la reacción CWPO.
- Selección del catalizador más activo en la reacción CWPO de 1-butil-3-metilimidazolio acetato y relación de la estabilidad del catalizador con sus principales características.

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En los puntos siguientes se detallan los métodos de síntesis de los catalizadores utilizados así como las técnicas de caracterización de los mismos. Adicionalmente, se describe cómo se han realizado los ensayos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno del LI 1-butil-3-metilimidazolio acetato perteneciente a la familia imidazolio.

2.1. Síntesis de catalizadores

La síntesis de catalizadores con fase activa de hierro se realizó empleando como soporte catalítico diferentes materiales: alúmina ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$), carbón activo (Fe/CA) y materiales carbonosos sintetizados a partir de biosólidos de EDAR por medio de una de activación química y pirólisis ($\text{Fe}/\text{LD-P1}$, $\text{Fe}/\text{LD-P3}$) o mediante el proceso de carbonización hidrotérmica ($\text{Fe}/\text{LD-HTC}$).

2.1.1. Catalizadores de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Fe/CA

Los catalizadores de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (el soporte es Al_2O_3 comercial suministrado por Merck) y el Fe/CA (cuyo soporte es un carbón activo comercial suministrado por la empresa Merck) se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente. En la Figura 2.1 se resume a modo de ejemplo del método, la síntesis del catalizador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

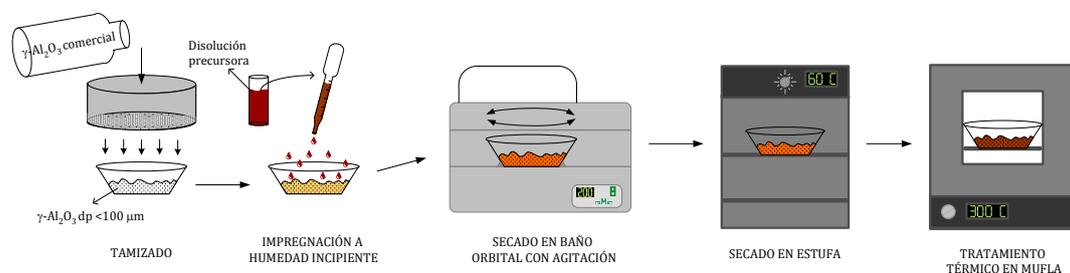


Figura 2.1. Preparación de catalizador por impregnación a humedad incipiente

1. **Tamizado** y **secado** del material de soporte ($\text{dp} < 100 \mu\text{m}$ y secado 12 h a 60°C)

2. Determinación del **volumen de retención** del material. Para ello, en una cantidad conocida de material se realiza una impregnación gota a gota de agua hasta alcanzar el punto de humedad incipiente, en el que las primeras gotas de líquido empiezan a no ser retenidas por el soporte.
3. Preparación de la **disolución de sal precursora** del metal a impregnar ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) usando el volumen de retención necesario en función de la masa de catalizador.
4. La **impregnación** de la sal se realiza mediante la adición gota a gota de la disolución precursora y una agitación constante para favorecer una buena distribución del metal en el catalizador.
5. Etapa de **secado** del soporte para conseguir una fijación de la sal precursora en el soporte. Para ello, se lleva a cabo un primer secado a temperatura ambiente durante 2 horas y un posterior secado a 60°C durante 12 h.
6. Tratamiento de **calcinación** para estabilizar la fase activa en el soporte. Este paso se realiza en presencia de una atmósfera de aire, aumentando la temperatura de la mufla escalonadamente (velocidad de calentamiento de $\approx 2^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta 300°C , donde se mantendrá durante 4 h.

2.1.2. Catalizadores de Fe/LD-P1 y Fe/LD-P3.

A continuación se explican los pasos a seguir para la preparación de los catalizadores con soporte carbonoso a partir de lodos de depuradora y FeCl_3 mediante pirólisis directa. El lodo utilizado para la preparación los catalizadores procede del reactor biológico de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria cosmética, con una humedad del 85%. Los pasos a realizar para la obtención del catalizador son los siguientes:

1. **Lavado** del lodo hasta obtener permeados con conductividades eléctricas menores de $200 \mu\text{S}/\text{cm}$.
2. **Secado** del lodo a 105°C hasta pesada constante y tamizado con tamaño de partícula $100\text{-}250 \mu\text{m}$.
3. **Activación** con FeCl_3 a partir de mezclado físico con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en ratios máxicos (MR) FeCl_3 :biosólidos 1:1 y 3:1 y pirolizando a 750°C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y un caudal de $30 \text{ mLN}/\text{min}$ de N_2 .

Los catalizadores obtenidos por este método y que provienen de lodos de depuradora se denominan **Fe/LD-P1** y **Fe/LD-P3**, en función del contenido en hierro.

La pirólisis se realizó en un horno discontinuo horizontal (Nabertherm serie R), mostrado en la Figura 2.2, constituido por una cabeza con una entrada lateral para el gas y un cierre lateral donde se introduce el material en una bandeja metálica.

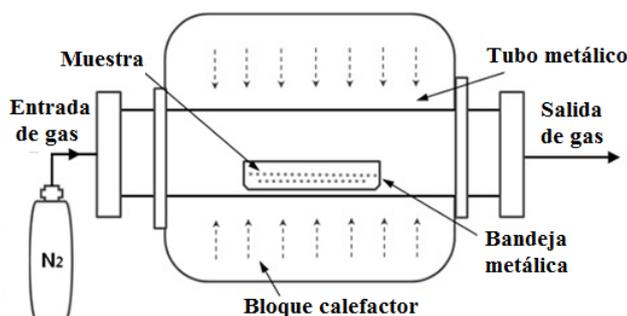


Figura 2.2. Esquema de horno discontinuo horizontal

La zona caliente se compone de un tubo de metal de 48 mm de diámetro y 500 mm de longitud, con dos cierres laterales. Uno de los cierres del tubo presenta una boca lateral para la salida de gases y otra central por la que se introduce un termopar (tipo K) hasta la zona de reacción, conectado al controlador de temperatura (TOHO TTM-000) que actúa sobre el bloque calefactor eléctrico que rodea al tubo metálico. El caudal de gas está controlado mediante un medidor de flujo másico (Bronkhrost Hig-Tech) conectado a una unidad de control (TOHO TTM-000).

Se introdujo la muestra a temperatura ambiente en la zona caliente, haciendo pasar un caudal de nitrógeno de 30 mLN/min para asegurar el desplazamiento del aire del interior antes de iniciar el calentamiento. Tras finalizar el tratamiento térmico a la temperatura deseada, la muestra se enfrió en el interior del reactor manteniendo igualmente el flujo de gas. Posteriormente, se realizó un lavado con HCl 3 M a 80 °C durante 30 min para eliminar el Fe no fijado al soporte, y se lavó el material con agua hasta obtener un efluente a pH neutro.

2.1.3. Catalizador Fe/LD-HTC

Para el último catalizador empleado en este estudio, se utilizará un soporte carbonoso procedente de un lodo de depuradora similar al utilizado en la síntesis de los catalizadores del punto 2.1.2, procedente de una industria cosmética y tratados a partir de un proceso HTC con FeCl₃.

1. Medición de la **humedad del lodo** (a partir del 80%, el proceso HTC será más rentable respecto a otros métodos) (Hao et al, 2013).
2. **Carbonización hidrotérmal** del lodo junto a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MR 3:1) en el reactor HTC a 208 °C y 1 h.
3. **Separación** de las fase sólida (hidrochar) y líquida formadas mediante centrifugación (Sigma 3-16 L).

El catalizador sintetizado a partir de este método de carbonización hidrotérmal se denominará **Fe/LD-HTC**.

La preparación del catalizador se llevó a cabo en un reactor de carbonización hidrotérmica, mostrado en la Figura 2.3, que consta de un reactor tipo batch de acero inoxidable (Zipper Clave) y 4 litros de capacidad.

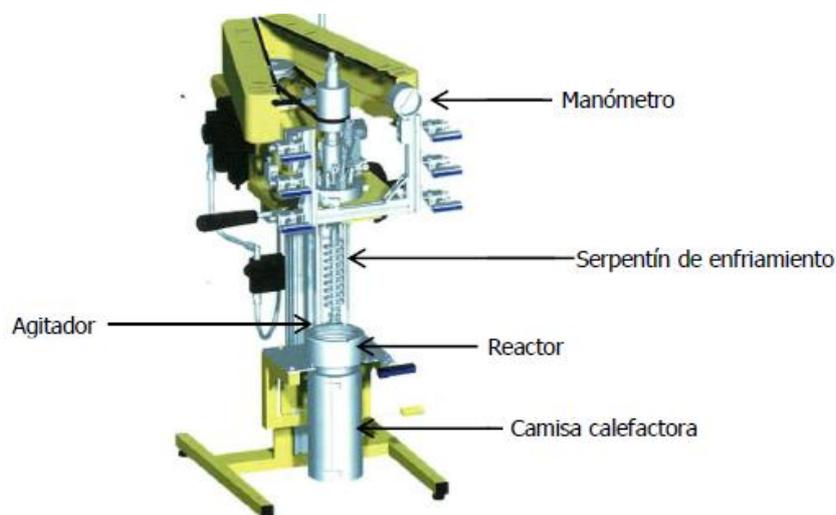


Figura 2.3. Reactor de carbonización hidrotérmica y sus componentes

El sistema es calentado eléctricamente con una rampa de calentamiento de 3,5 °C/min y conectado a un controlador de temperatura (TOHO TTM-000). Al transcurrir el tiempo de reacción, se emplea un serpentín de enfriamiento que permite disminuir la temperatura rápidamente hasta alcanzar el valor deseado.

A modo de resumen, los catalizadores a estudiar en el presente trabajo se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Catalizadores seleccionados para la degradación del LI mediante CWPO

Catalizador	Descripción
Fe/Al₂O₃	Catalizador de Fe soportado en Al ₂ O ₃ activado por impregnación húmeda incipiente
Fe/CA	Catalizador de Fe soportado en carbón activo comercial activado por impregnación a humedad incipiente
Fe/LD-P1	Catalizador de Fe soportado en material carbonoso obtenido a partir de la activación y pirólisis de lodo de depuradora (MR FeCl ₃ :lodo 1:1)
Fe/LD-P3	Catalizador de Fe soportado en material carbonoso obtenido a partir de la activación y pirólisis de lodo de depuradora (MR FeCl ₃ :lodo 3:1)
Fe/LD-HTC	Catalizador de Fe soportado en material carbonoso obtenido a partir de la activación y carbonización hidrotermal de lodo de depuradora (MR FeCl ₃ :lodo 3:1)

2.2. Técnicas de caracterización de catalizadores

Con el propósito de elucidar los distintos factores que se ven implicados en los procesos CWPO del LI estudiado, se realiza un análisis exhaustivo de las características químicas y texturales de los catalizadores empleados.

2.2.1. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

El método de análisis TXRF es una técnica espectroscópica basada en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de los electrones presentes en las cercanías del núcleo del átomo mediante una fuente de rayos X. La muestra irradiada emite fotones de rayos X secundarios, característicos de cada uno de los elementos químicos presentes en la misma. Los fotones emitidos son recibidos por un detector de Si de alta resolución y un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático.

Este método se utiliza para analizar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos comprendidos entre el Si ($Z = 14$) y el U ($Z = 92$) tanto a nivel de mayoritarios como de elementos traza. El análisis se realiza para conocer la cantidad de Fe total (% w/w) que contiene el catalizador. Estos ensayos se llevaron a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la UAM.

2.2.2. Análisis elemental

La composición elemental (C, H, N y S) de los catalizadores soportados sobre carbón activo y alúmina se determinó mediante un analizador LECO CHNS-932 acoplado a una microbalanza MX5-METTLER TOLEDO.

Este microanálisis se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que transforma la muestra en productos de combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2) que mediante un gas portador (He) son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para CO_2 , H_2O y SO_2 por celdas de infrarrojos que aseguran una medición libre de interferencias y rápida, al realizarse al mismo tiempo que se está produciendo la combustión. Estos gases, posteriormente, son eliminados para poder medir el N_2 por termoconductividad diferencial. Estos ensayos se llevaron a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la UAM.

2.2.3. Medida de las cenizas

El contenido en cenizas se determina de acuerdo a la norma ASTM D3174-11, en el que se transfiere 1 gramo de material a la cápsula previamente seca y tarada. Se introduce la muestra en la mufla programada de manera que alcance $950\text{ }^\circ\text{C}$ en 2 h y mantenga esa temperatura durante las siguientes 2 horas. Finalmente se enfría la muestra calcinada durante 30 minutos en un desecador y se pesa.

2.2.4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

La estructura porosa de los catalizadores se determina a partir de la realización de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en un equipo Autosorb-1 Quantachrome; Micrometrics Tristar II. Mediante esta técnica se determina el área BET, el área externa y el volumen de microporo y mesoporo estrecho.

Las muestras de 0,15 g se desgasificaron previamente a vacío y $150\text{ }^\circ\text{C}$ en un equipo Micrometrics VacPrep 061 durante un mínimo de 7 h para conseguir una superficie de catalizador seca, limpia y libre de especies adsorbidas.

Utilizando la linealización de la ecuación BET (ec 2.1), se calcula la superficie específica de los catalizadores a partir de los valores de volumen adsorbido de N_2 correspondiente a presiones relativas entre 0,03 y 0,3.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{ec 2.1})$$

Donde además de la presión (P), la presión de saturación del adsorbato N₂ (P₀) y el volumen de gas adsorbido (V) a la presión P, aparecen la constante V_m (volumen de monocapa) y C (constante característica del sistema).

El área externa se calcula a partir de la rama de desorción de la isoterma mediante el método “t-plot”, que consiste en la representación gráfica del volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor de la capa adsorbida, siendo la pendiente de la parte lineal de la gráfica igual al área externa.

El volumen de microporos se determina mediante la ecuación Dubinin-Radushkevich (ec 2.2).

$$V = V_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right] \quad (\text{ec 2.2})$$

Donde V es la cantidad de N₂ adsorbida en los microporos, V₀ es el volumen total de microporos, E₀ es la energía de adsorción característica, A es la energía de adsorción (RT·ln(P₀/P)) y β es el coeficiente de afinidad.

2.3. Instalación y procedimiento experimental

Los ensayos de estabilidad de los catalizadores en CWPO se realizan operando en continuo en un sistema como el que se muestra en la Figura 2.4, compuesto por un reactor de mezcla perfecta de vidrio de 400 mL de capacidad agitado a 500 rpm y termostatzado con un baño de silicona (IKA-RH basic 2).

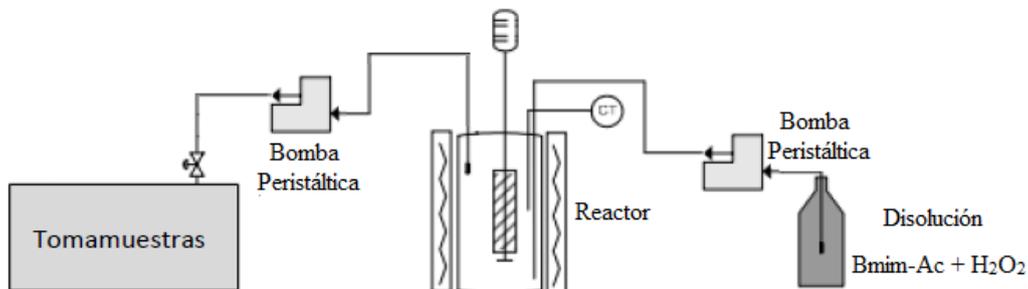


Figura 2.4. Esquema de instalación experimental de reacción CWPO en continuo

La disolución de reactivos se alimentó mediante una bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3), y con la ayuda de otra bomba peristáltica (Masterflex L/S 77200-60) se

realizó la extracción del efluente del interior del reactor usando un filtro de 2 nm. La toma de muestra se realizó con ayuda de un colector de fracciones (Gilson FC 203B) cada 3 h de operación.

Las condiciones de operación generales de los distintos ensayos de reacciones CWPO se recogen en la Tabla 2.2, operando a una temperatura de 80°C y presión atmosférica, con una concentración de Fe de 40 mg/L, una concentración de contaminante Bmim-Ac de 1 mM y un caudal de alimentación de 1 mL/min que proporciona un tiempo espacial de 0,133 kgFe·h/mol. La concentración de H₂O₂, que se sitúa en 27 mM, se determina a partir de la estequiometría de mineralización del Bmim-Ac, como se muestra en la ecuación 2.3.

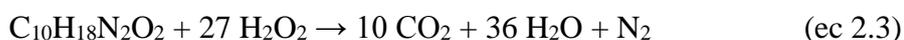


Tabla 2.2. Condiciones de operación generales de CWPO

Parámetro	Valor
T	80 °C
Presión	1 atm
Volumen reactor	400 mL
[Bmim-Ac]	1 mM
Caudal entrada Bmim-Ac	1 mL/min
[H ₂ O ₂]	27 mM
Caudal entrada H ₂ O ₂	1 mL/min
pH	3
τ	0,133 kgFe·h/mol

Además se analizó la cinética de descomposición del H₂O₂ con cada uno de los catalizadores empleados midiendo la concentración del oxidante en alícuotas recogidas a través de la misma instalación experimental y condiciones de operación anteriores a excepción de que ahora aquí se opera en discontinuo.

2.4. Técnicas analíticas

A continuación se detallan tanto los métodos como los equipos empleados para el análisis de los compuestos presentes en disolución en cada experimento y el seguimiento de las reacciones estudiadas.

2.4.1. Analizador de Carbono Orgánico Total

La determinación del grado de mineralización del contaminante a lo largo de la reacción de CWPO se realiza mediante el análisis del Carbono Orgánico Total (COT). Para ello se ha utilizado un Analizador Shimadzu modelo TOC-V CSH. Este analizador realiza mediciones de Carbono Total (CT) y Carbono Inorgánico Total (CIT) soluble, obteniendo el valor del COT por la diferencia de ambas. Su funcionamiento está basado en el método de combustión de las muestras en presencia de un catalizador de platino soportado sobre alúmina, y el posterior análisis del gas resultante (CO_2) mediante un detector de infrarrojos no dispersivo, ampliamente utilizado en las mediciones de CO_2 . La señal analógica de salida del detector de infrarrojo genera un pico y el procesador de datos calcula su área. El área de ese pico es proporcional a la concentración de CT o CIT de la muestra.

2.4.2. Cromatografía de alta resolución (HPLC)

El seguimiento del catión (Bmim) se evalúa mediante un cromatógrafo líquido de alta resolución Varian Prostar modelo HPLC-UV con detector ultravioleta a una longitud de onda de 218 nm. La fase móvil se bombea a alta presión por una columna Synergy 4mm Polar-RP 80A Phenomenex, que contiene como fase estacionaria una columna (diámetro de 4,6 mm y 15 cm de longitud) con partículas con terminación polar C18 con un. Como fase móvil se utilizó una disolución de tampón fosfato ($\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$) y acetonitrilo al 5% con un caudal de 0,75 ml/min durante 20 minutos. La Figura 2.5 presenta un ejemplo de este método de análisis.

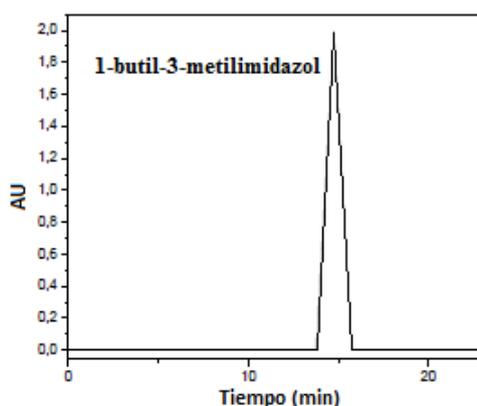


Figura 2.5. Ejemplo de cromatograma para detectar Bmim

2.4.3. Cromatografía iónica

Este método analítico es aplicado para el análisis de muestras en los procesos de degradación catalítica para determinar la concentración de cationes y aniones formados. Con este método basado en cromatografía iónica se analizan: NO_2^- , NO_3^- y ácidos de cadena corta, todos ellos productos finales de reacción.

El equipo utilizado para llevar a cabo esta técnica es un cromatógrafo iónico con supresor, modelo ThermoScientific Dionex AS-DV ICS-900, que emplea como fase móvil una disolución tampón de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ de concentraciones 1,4 y 4,5 mM respectivamente, con un caudal de 1 mL/min, realizándose la supresión con H_2SO_4 . La detección de los compuestos se realiza mediante medidas de conductividad, y la concentración se determinó mediante calibrado previo teniendo en cuenta la relación entre el área del pico y concentración. En la figura 2.6 se muestra un ejemplo de cromatograma obtenido por esta técnica.

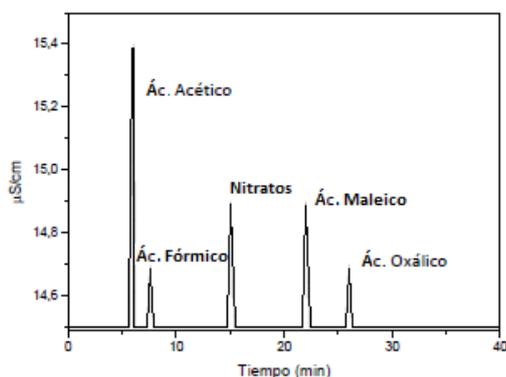


Figura 2.6. Ejemplo de cromatograma iónico de los compuestos identificados conocidos

2.4.4. Espectrofotometría: medida del hierro y H_2O_2 en disolución

La determinación de la concentración de Fe y H_2O_2 se realizaron mediante técnicas espectrofotométricas empleando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz Agilent technologies Cary 60.

El análisis de la concentración Fe^{2+} en las muestras fue realizado empleando el método colorimétrico de o-fenantrolina modificado, basado en la formación de un complejo estable de color rojo-anaranjado entre el Fe^{2+} y la o-fenantrolina (Sandell, 1959). Para ello, se añaden previamente 0,5 mL de hidroxilamina junto con 4 mL de muestra durante 15 minutos para lograr la reducción del Fe^{3+} en la disolución a Fe^{2+} . A continuación se

añaden 0,5 mL de o-fenantrolina y se mide la absorbancia en la región del visible de 510 nm, con un previo calibrado.

La concentración de peróxido de hidrógeno se determina de forma similar al Fe^{2+} , pero preparando disoluciones de 0,5 mL de muestra con 4,5 mL de agua destilada y 0,5 mL de TiOSO_4 , midiendo la absorbancia en la región del visible de 410 nm y tras un previo calibrado (Eisenberg, 1947).

CAPITULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos en los ensayos de estabilidad de los catalizadores preparados durante el desarrollo de la reacción CWPO del líquido iónico Bmim-Ac y se relacionarán con las principales propiedades de los mismos.

3.1. Caracterización de catalizadores

Los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización de los distintos catalizadores, relacionados con la composición global, superficial y características texturales de los mismos, se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Caracterización de catalizadores sintetizados

Característica	Catalizador				
	Fe/Al ₂ O ₃	Fe/CA	Fe/LD-P1	Fe/LD-P3	Fe/LD-HTC
Área BET (m ² /g)	131	839	716	836	3
Área externa (m ² /g)	114	184	124	148	3,2
V _{microporo} (cm ³ /g)	<0,010	0,316	0,284	0,331	<0,010
V _{mesoporo} (cm ³ /g)	0,074	0,016	<0,010	<0,010	<0,010
Fe _{bulk} (%) w/w	3,9	5,4	5,8	5,2	6,6
C (%)	-	64,6	55,1	54,8	71,7
H (%)	0,8	1,4	1,8	1,8	7,6
N (%)	0,5	0,6	4,7	4,3	1,6
S (%)	-	0,9	0,5	0,8	0,3
O (%)	50,0	12,8	11,3	12,5	12,0
Cenizas (%)	48,7	19,7	26,6	25,8	6,8

*Cálculo del oxígeno por diferencia: 100 - % C - % H - % N - % S - % Cenizas.

En la comparación de los catalizadores carbonosos, se observa cómo en el Fe/CA, Fe/LD-P1 y Fe/LD-P3 se alcanzan unos valores de área superficial de 700-850 m²/g, siendo el catalizador con soporte de carbón activo comercial (Fe/CA) el que posee un mayor área específica y externa. Por el contrario, el catalizador Fe/LD-HTC no ha desarrollado área mediante este método, teniendo el área específica más pequeña de todos estos catalizadores, un área externa insignificante de 3,2 m²/g y un volumen microporoso nulo. Estos valores son 2 órdenes de magnitud menores a los obtenidos en el catalizador

Fe/Al₂O₃. En cuanto a los catalizadores activados mediante pirólisis, se observa cómo el aumentar el ratio de Fe:biosólido afecta positivamente sus propiedades porosas, teniendo una mayor superficie porosa y volumen de microporos en el catalizador con ratio 3:1 (Fe/LD-P3).

El análisis elemental de los catalizadores reporta que aquellos basados en carbones activos están fundamentalmente constituidos por carbono y pequeñas cantidades de hidrógeno y azufre, con aproximadamente la misma proporción másica. La diferencia más reseñable reside en el contenido de nitrógeno entre los catalizadores de lodo de depuradora y el de carbón activo comercial, ya que en los primeros hay un porcentaje superior al 4% respecto al de Fe/CA. Por otra parte, el catalizador que presenta una mayor diferencia en el análisis elemental es el catalizador Fe/LD-HTC, ya que posee un alto contenido en carbono e hidrógeno, lo que se puede relacionar con una carbonización incompleta del material. En cuanto al contenido en Fe, se observa cómo varía según sea el origen del soporte utilizado, siendo menor en el caso de la alúmina (4%) en comparación con los soportes carbonosos (5-6%). A su vez, el empleo de un ratio mayor de hierro en la síntesis del catalizador no conllevó una mayor incorporación de fase activa en el catalizador final tras el proceso de lavado, como se puede apreciar en los catalizadores Fe/LD-P1 y Fe/LD-P3.

3.2. Cinéticas de degradación de H₂O₂

El estudio de la cinética de degradación del H₂O₂ en función del catalizador de Fe utilizado se ha realizado mediante el ajuste a un modelo cinético de pseudoprimer orden de la evolución de la concentración de H₂O₂ con el tiempo, como se muestra en la ecuación 3.1.

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -k \cdot C_{H_2O_2} \rightarrow \ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -k \cdot t \quad (\text{ec 3.1})$$

De esta manera se calcula la pendiente de la recta de ajuste cuyo valor es el de la constante de descomposición de H₂O₂, directamente proporcional a la velocidad con la que se consume dicho compuesto (Bedia et al, 2016).

En la Figura 3.1 se muestra la descomposición de H₂O₂ alcanzada con todos los catalizadores empleados en la investigación, y en la Tabla 3.2 se recogen los valores de

la constante cinética de pseudo primer orden de la reacción de descomposición de H_2O_2 obtenida en cada caso.

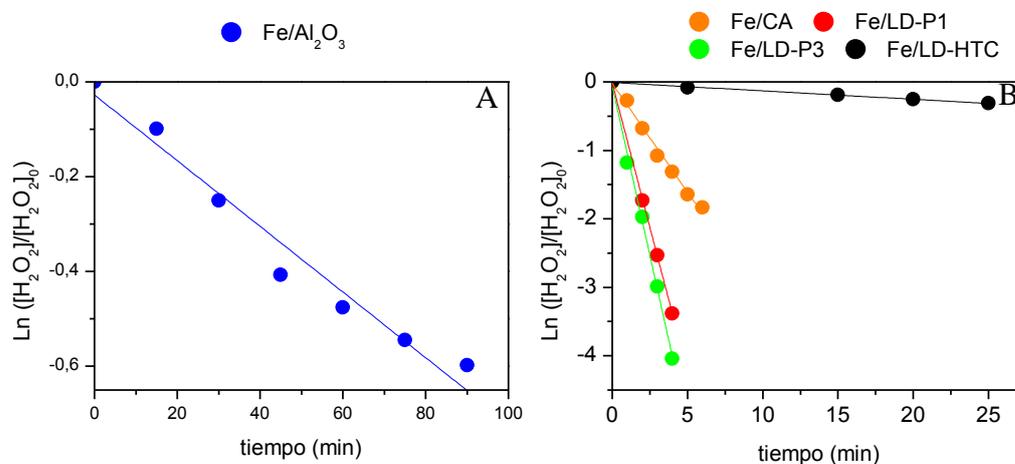


Figura 3.1. Descomposición de H_2O_2 con los catalizadores de A) $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y B) Fe/CA , $\text{Fe}/\text{LD-P1}$, $\text{Fe}/\text{LD-P3}$ y $\text{Fe}/\text{LD-HTC}$ ($[\text{Fe}]$: 40 mg/L; 27 mM H_2O_2 ; 80 °C)

Tabla 3.2. Constante de reacción de degradación de H_2O_2 con distintos catalizadores

Catalizador	k_{cat} (min^{-1})	R^2
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$0,007 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	0,969
Fe/CA	$0,317 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	0,988
$\text{Fe}/\text{LD-P1}$	$0,844 \pm 9 \cdot 10^{-3}$	0,999
$\text{Fe}/\text{LD-P3}$	$0,989 \pm 9 \cdot 10^{-3}$	0,996
$\text{Fe}/\text{LD-HTC}$	$0,017 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	0,995

Se observa como la constante de descomposición de H_2O_2 es mayor utilizando catalizadores con soportes carbonosos, siendo los más activos los obtenidos a partir de LD ($\text{Fe}/\text{LD-P1}$ y $\text{Fe}/\text{LD-P3}$), por lo que en estos casos se espera una descomposición prácticamente total y de forma rápida del oxidante. Sin embargo, a pesar de esta gran velocidad de descomposición utilizando soportes carbonosos, no se podría asegurar de que fuese una descomposición efectiva, ya que a través del estudio de varios autores se recoge que la eficiencia de la conversión de H_2O_2 en catalizadores de Fe soportado en carbonos es baja y depende de la distribución del Fe en el soporte, consiguiéndose una significativa descomposición hacia O_2 , especie no activa en este proceso (Rey et al, 2009; Domínguez et al, 2013; Muñoz et al, 2016).

Por último, utilizando los catalizadores $\text{Fe}/\text{LD-HTC}$ y $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtiene una constante de descomposición muy baja, por lo que el H_2O_2 puede llegar a no consumirse y acumularse en el sistema (Rey et al, 2009; Muñoz et al, 2016). No obstante, estudios

bibliográficos previos han indicado que en el caso del catalizador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a pesar de su constante de descomposición de H_2O_2 baja, se consiguen conversiones del mismo de hasta el 90% después de 4h a 90 °C y una concentración de catalizador de 2 g/L, con una eficiencia en formación de radicales hidroxilo de hasta el 60% (Muñoz et al, 2016).

3.3. Ensayos CWPO de Bmim-Ac

La reacción CWPO de Bmim-Ac ha sido llevada a estudio con el objetivo de determinar la viabilidad del tratamiento para la degradación de este tipo de compuestos y evaluar tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores sintetizados.

3.3.1. Ensayo CWPO con catalizador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 3.2 se representa la evolución de la conversión de Bmim, COT y de la concentración de H_2O_2 en función del tiempo de operación alcanzados con el catalizador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

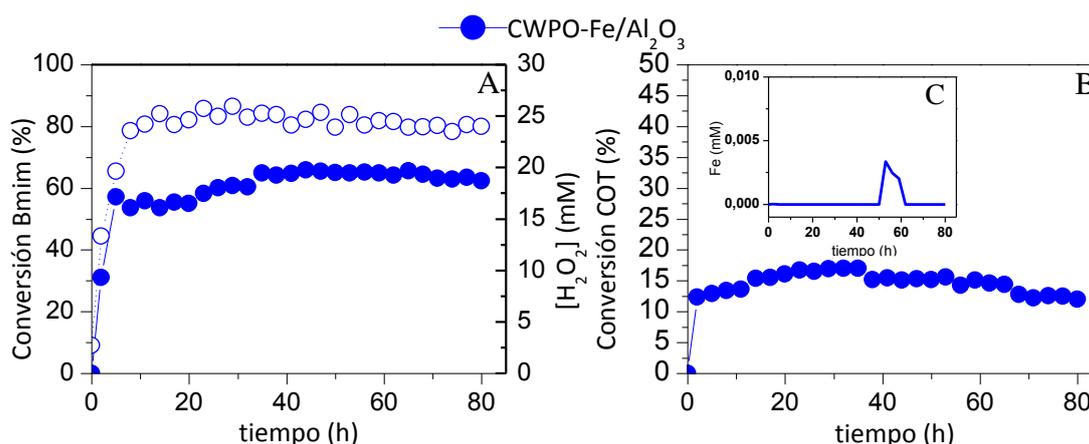


Figura 3.2. CWPO de Bmim-Ac con el catalizador de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (A) Conversión de Bmim (símbolos enteros) y concentración de H_2O_2 (símbolos huecos). (B) Conversión de COT y (C) Lixiviación de Fe. Condiciones de operación: $P=1$ atm, $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Bmim-Ac}]_0 = 1$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 27$ mM y $[\text{Fe}]_0 = 40$ mg/L.

Se observa cómo a partir de las 6 h de ensayo, se alcanza una estabilidad en la conversión de Bmim que se mantiene en torno al 60-70% durante todo el tiempo de reacción. Dicha estabilidad se traduce en una fuerte asociación entre la fase activa y el soporte, lo que dificulta la lixiviación de hierro (Bautista et al, 2010; Mena et al, 2016). Este hecho es observable en la Figura 3.2.C, donde se aprecia una nula lixiviación de Fe durante las 80 horas de reacción, a excepción de la formación de un pequeño pico de concentración de 0,033 mM (equivalente al 8,2% del Fe introducido) a las 55-60 h, que

afecta muy levemente en forma de caída de la concentración de contaminante en dicho punto.

Trabajando con el tiempo espacial seleccionado, se observa como la conversión de contaminante no se traduce en una mineralización completa del mismo, ya que en cuanto a conversión de COT se refiere, a pesar de seguir la misma tendencia estable que la conversión de Bmim, apenas se alcanza un máximo de conversión de COT del 20%.

La transformación de Bmim se traduce a su vez en la generación de ácidos de cadena corta como intermedios de reacción, como se muestra en la Figura 3.3.A. El anión acetato aumenta su concentración, pasando de 1 a 1,2 mM, debido a que el ácido acético es, además, intermedio de reacción en CWPO. El ácido fórmico alcanza una concentración de 0,2 mM, constante, durante toda la reacción. A su vez, se aprecia una ligera formación de ácido oxálico a partir de la hora 45 de reacción. Este hecho se puede relacionar con la pequeña lixiviación de Fe observada en los análisis. Diversos autores han asociado la lixiviación de Fe con la formación de complejos con el ácido oxálico, que posiblemente se forman este tipo de reacciones (Zazo J.A. et al, 2006).

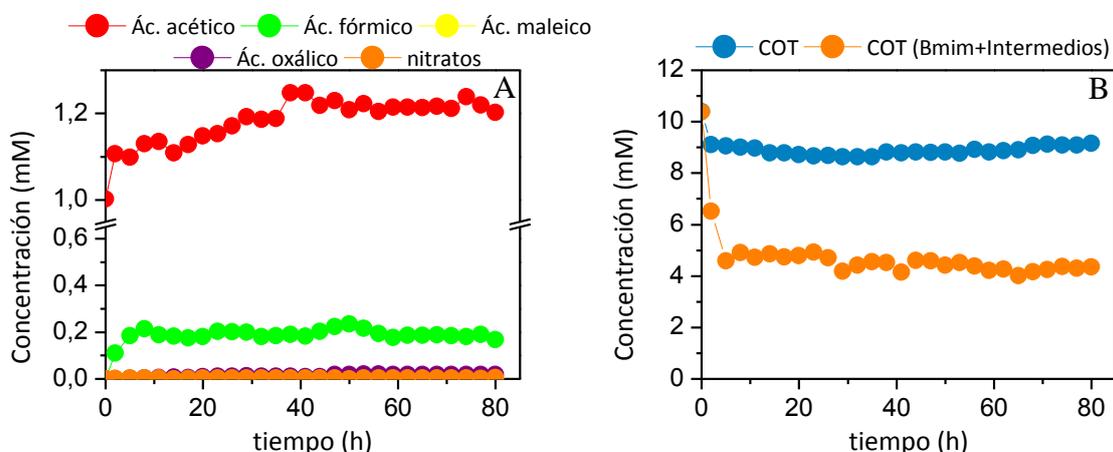


Figura 3.3. Ensayo CWPO-Fe/Al₂O₃. (A) Evolución de intermedios de reacción y (B) Comparación de COT medido y COT asociados a compuestos de reacción identificados.

Como productos finales de reacción, aparte de los ácidos de cadena corta, se prevé que se forme nitritos y nitratos. Como se observa en la figura, la baja y nula formación de nitratos y nitritos, respectivamente, indica que no se ha producido la ruptura total del Bmim y la existencia de intermedios de reacción nitrogenados que no han sido identificados. De esta forma, el catión Bmim, el ácido acético y el ácido fórmico constituyen la mayor contribución al COT remanente en el medio. La Figura 3.3.B

muestra la diferencia entre el valor de carbono orgánico total medido y el carbono orgánico correspondiente al Bmim y los intermedios identificados. Durante todo el ensayo se aprecia una diferencia estable de 5 mM entre la concentración de carbono orgánico total y el carbono orgánico asociado al Bmim y los intermedios de reacción identificados, lo que significa que dicha concentración se corresponde a intermedios de reacción que se han formado y que no han sido identificados. La ruta de degradación del catión Bmim mediante diferentes procesos de oxidación avanzada ha sido recogida en la bibliografía. De manera general, se ha establecido que durante las primeras etapas de reacción tiene lugar la hidroxilación del anillo imidazolio sin producirse ruptura del mismo, seguido de una siguiente ruptura de la cadena alquílica y el anillo imidazolio, para posteriormente llegarse a producir ácidos de cadena corta y CO₂ y agua (Siedlecka et al, 2013; Pieczinska et al, 2015; García-Segura et al, 2016).

3.3.2. Ensayos CWPO con catalizadores de Fe soportados en materiales carbonosos

A continuación, se estudia la reacción CWPO de Bmim-Ac utilizando los catalizadores Fe/CA, Fe/LD-P1, Fe/LD-P3 y Fe/LD-HTC.

En la Figura 3.4 se presenta la evolución de la conversión de Bmim, de COT y de la concentración de H₂O₂ en función del tiempo de operación del catalizador Fe/CA.

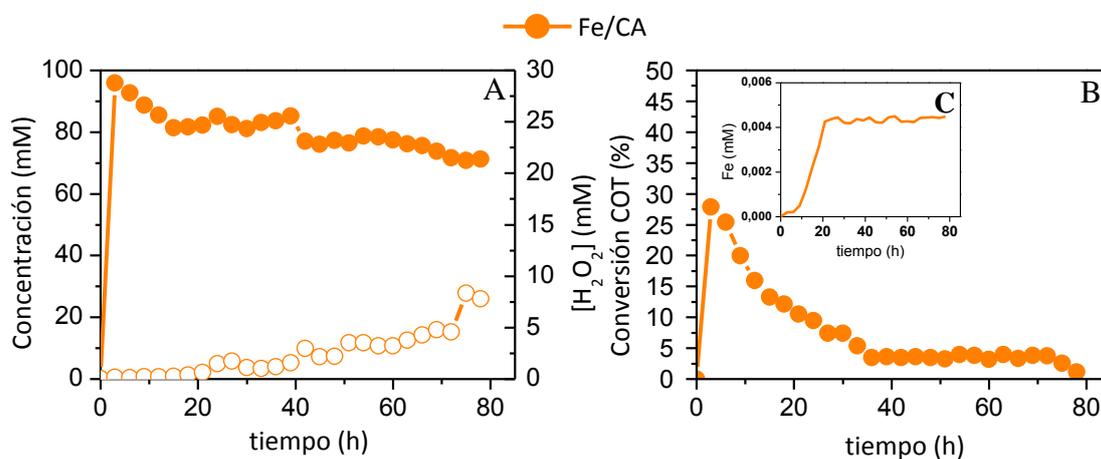


Figura 3.4. CWPO de Bmim-Ac con el catalizador de Fe/CA. (A) Conversión de Bmim (Símbolos enteros) y concentración de H₂O₂ (Símbolos huecos) (B) Conversión de COT. (C) Lixiviación de Fe. Condiciones de operación: P=1atm, T = 80°C, [Bmim-Ac]₀ = 1 mM, [H₂O₂]₀ = 27 mM y [catalizador]₀ = 740.7 mg/L.

A pesar de que la temperatura de reacción a la que se opera no favorece la adsorción, al comparar los resultados obtenidos en este ensayo con los del Fe/Al₂O₃ se puede afirmar el aporte de este fenómeno, a los datos iniciales de conversión de Bmim y COT. Esta

adsorción sobre materiales carbonosos puede relacionarse con el valor de superficie específica que presentan éstos respecto al catalizador de Fe/Al₂O₃, lo que puede provocar que el LI ocupe las cavidades microporosas, mesoporosas y macroporosas del catalizador (Lemus et al, 2011). Una vez alcanzado un estado estacionario entre los fenómenos de adsorción y reacción, se observa cómo disminuye gradualmente la conversión de Bmim desde el 98% hasta el 70% y la conversión de COT hasta alcanzar valores inferiores al 5%. Esta evolución se asocia a la acumulación de H₂O₂ provocada por la disminución de actividad del catalizador con el tiempo de uso, que se asocia a la fuerte lixiviación de la fase activa que se detecta a partir de las 20 h de reacción, llegándose a lixiviar el 93% del Fe inicial del catalizador.

En la Figura 3.5.A se recoge la evolución de los intermedios de reacción detectados. En ella se observa cómo la mayor concentración de éstos corresponde con el ácido acético (con valores medios de 1,2 mM) y el ácido fórmico (0,6 mM). Por otro lado, el ácido oxálico, se detecta a partir de las 20 h de reacción, se puede asociar con la lixiviación de Fe comentada anteriormente. Revisando el balance de carbono (Figura 3.5.B), se observa que existe una diferencia de concentración entre el COT y el carbono orgánico correspondiente a los compuestos de reacción identificados, que alcanzan un valor total de 4 mM durante las primeras etapas de la reacción, llegando a aumentar hasta los 5-6 mM en las últimas horas. Esto se traduce en la formación de compuestos intermedios de reacción que no han sido identificados.

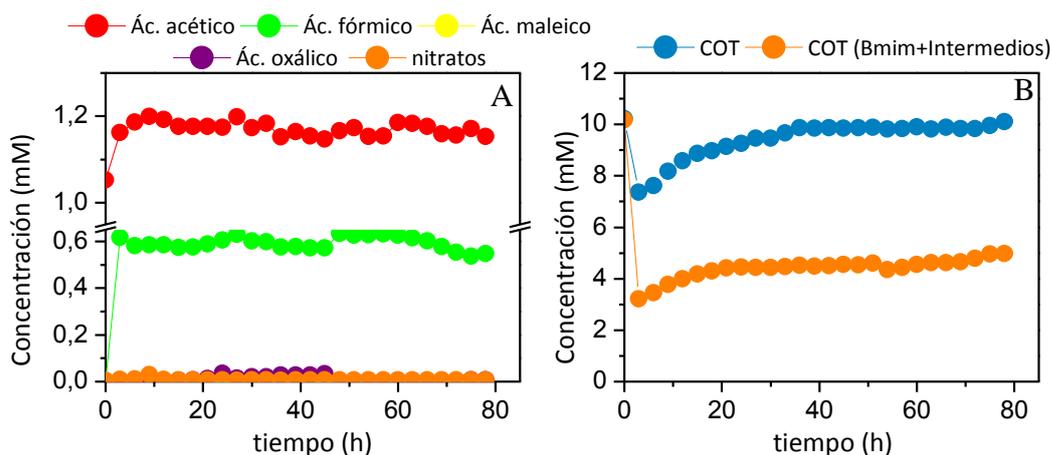


Figura 3.5. Ensayo CWPO-Fe/CA. (A) Evolución de los intermedios de reacción y (B) Comparación de COT medido y COT asociados a compuestos de reacción identificados.

En cuanto a los experimentos llevados a cabo con catalizadores sintetizados a partir de lodos de depuradora (LD), la conversión de Bmim y COT, junto con la concentración

de H_2O_2 alcanzada en sus respectivos ensayos CWPO se recogen en la Figura 3.6. En estudios previos, utilizando este tipo de catalizadores en reacciones CWPO, se ha conseguido una gran actividad en la degradación de contaminantes emergentes (antipirina) y una conversión completa del mismo con un 70% de mineralización y una baja lixiviación de la fase activa (menor al 2%) operando a 50°C y con una concentración de catalizador de 500 mg/L (Bedia et al, 2016).

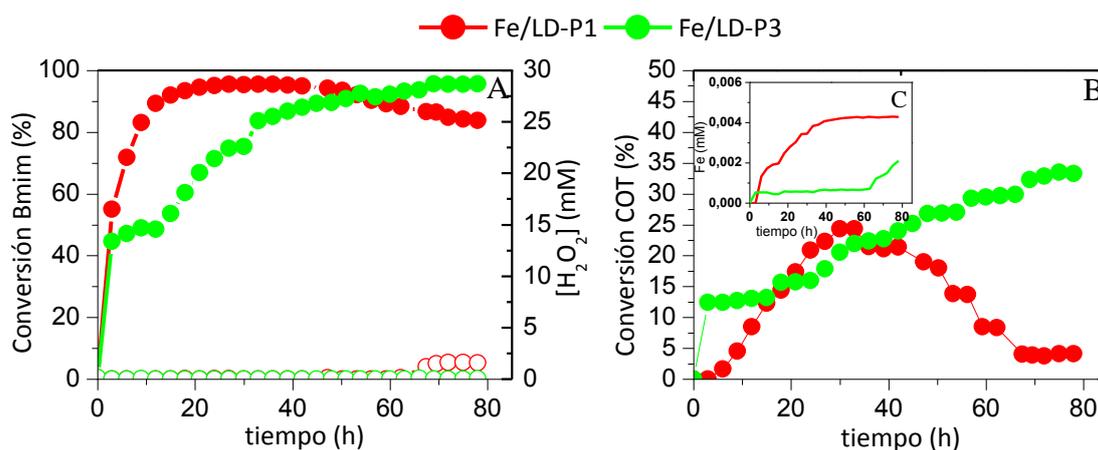


Figura 3.6. CWPO de Bmim-Ac con los catalizadores de Fe/LD-P1 y Fe/LD-P3. (A) Conversión de Bmim (Símbolos enteros) y concentración de H_2O_2 (Símbolos huecos) (B) Conversión de COT. (C) Lixiviación de Fe. Condiciones de operación: $P=1\text{ atm}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Bmim-Ac}]_0 = 1\text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 27\text{ mM}$ y $[\text{catalizador}]_0 = 690$ y 769 mg/L , respectivamente.

De acuerdo a la evolución de la conversión de Bmim, se observan diferentes tendencias en función del catalizador empleado. En primer lugar, utilizando el catalizador Fe/LD-P1, se observa cómo en las primeras 20-24 h del ensayo, la conversión de Bmim aumenta hasta el nivel máximo del 98%, comenzando a disminuir a posteriori tras una pequeña etapa de aparente estabilidad, hasta el 80% al término de la reacción. En ningún momento se detecta acumulación de H_2O_2 en el sistema. Además, esta caída de conversión de Bmim a partir de las 40 h se relaciona con la caída de conversión de COT, provocada por la lixiviación de Fe que se produce durante toda la reacción y que supone una pérdida de Fe equivalente al 90% inicial. Esta tendencia contrasta con la conseguida empleando el catalizador Fe/LD-P3, donde se alcanza una conversión de Bmim del 95% en las últimas horas de ensayo, la cual ha ido aumentando gradualmente durante toda la reacción. Esta evolución se relaciona con la poca lixiviación de Fe encontrada (sólo se lixivia un 20% del Fe inicial) y se asemeja a lo ocurrido con la conversión de COT, en la que aumenta continuamente hasta alcanzar un máximo del 35%.

La diferencia de tendencia entre ambos catalizadores se puede explicar a través de las características estructurales de cada catalizador, ya que a pesar de que el ratio Fe:biosólido del Fe/LD-P3 es mayor, se observa que en el estudio de caracterización se obtiene un porcentaje de Fe menor que en el Fe/LD-P1, lo que supone tener que introducir en la reacción una concentración algo superior de catalizador que equivalga a los 40 mg/L de Fe deseados. Esto supone introducir más masa de catalizador Fe/LD-P3, lo que asociado a su mayor área BET y volumen de microporos, provoca que se tarde mucho más en alcanzar el estado estacionario que en Fe/LD-P1.

En la Figura 3.7 se recoge la evolución de los intermedios de reacción detectados. En ella se observa cómo la mayor concentración de éstos corresponde con el ácido acético (con valores medios de 1,1-1,2 mM) y el ácido fórmico (0,4-0,6 mM). Como tendencia general al utilizar ambos catalizadores, se observa una formación continua de ácido fórmico durante toda la reacción, con una concentración 0,2 mM mayor utilizando el Fe/LD-P1. En el caso de la generación de ácido oxálico, empieza a formarse a partir de las 30-40 h utilizando el catalizador Fe/LD-P1, aumentando progresivamente hasta alcanzar los 0,1 mM en las últimas horas del experimento. Usando el catalizador Fe/LD-P3, se forma ácido oxálico únicamente en las últimas horas de reacción, lo que puede asociarse a la ligera lixiviación de Fe observada en el efluente de reacción a partir de ese momento.

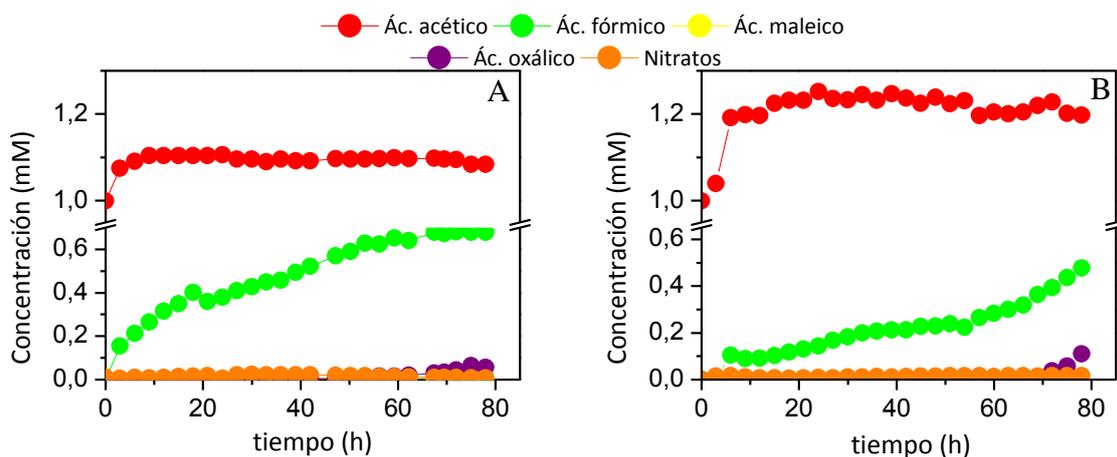


Figura 3.7. Evolución de los intermedios de reacción en los ensayos: A) CWPO-Fe/LD-P1; B) CWPO-Fe/LD-P3.

Analizando el balance de carbono de la reacción a partir de los datos mostrados en la Figura 3.8, se observa que al utilizar el catalizador Fe/LD-P1, la concentración de intermedios desconocidos varía entre los 5 y 6 mM a lo largo de la reacción, alcanzando

el mínimo en las horas centrales del experimento. El catalizador Fe/LD-P3 supone una generación de intermedios sin identificar menor, alcanzando a partir de las 40 h una concentración máxima de 5 mM.

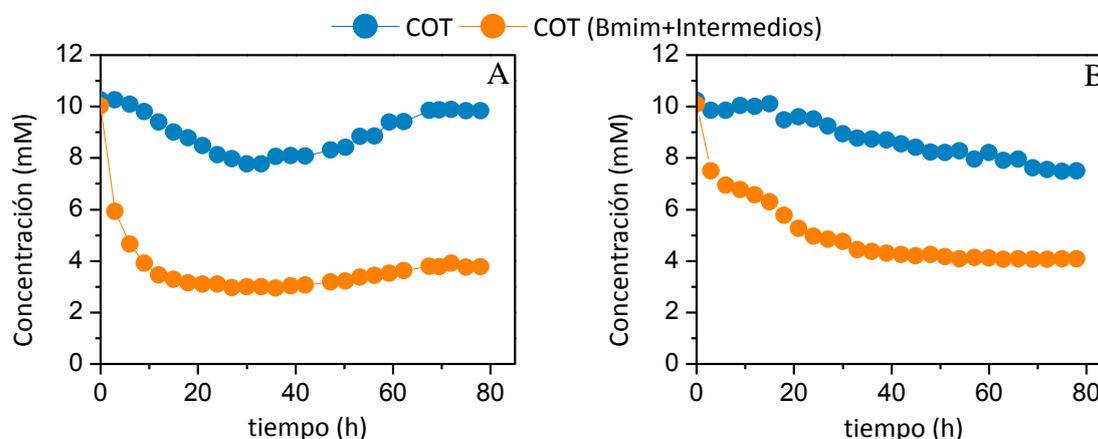


Figura 3.8. Comparación entre el COT medido y el COT asociado a los compuestos de reacción identificados. A) CWPO-Fe/LD-P1; B) CWPO-Fe/LD-P3.

A la vista de este estudio, se puede concluir que la preparación de catalizadores empleando como material carbonoso biosólidos de depuradora, supone una mejora en cuanto a la actividad en la CWPO de Bmim-Ac respecto a la utilización de un catalizador soportado sobre CA comercial.

En la Figura 3.9 se recogen los resultados obtenidos empleando el catalizador Fe/LD-HTC. Se observa cómo la actividad del catalizador se mantiene estable durante todo el experimento. La ausencia de una superficie porosa muy desarrollada no parece inconveniente para que se lleve a cabo la reacción, quedando por otra parte, limitada la capacidad de adsorción del material. Sin embargo, en comparación con el resto de catalizadores, la conversión alcanzada es notablemente menor, inferior al 40%. Este hecho se relaciona además con la incapacidad para descomponer totalmente el H_2O_2 que se añade al medio, ya que desde el momento inicial se observa una continua acumulación de este reactivo hasta casi alcanzar la concentración estequiométrica (27 mM) a partir de las 30 h de reacción.

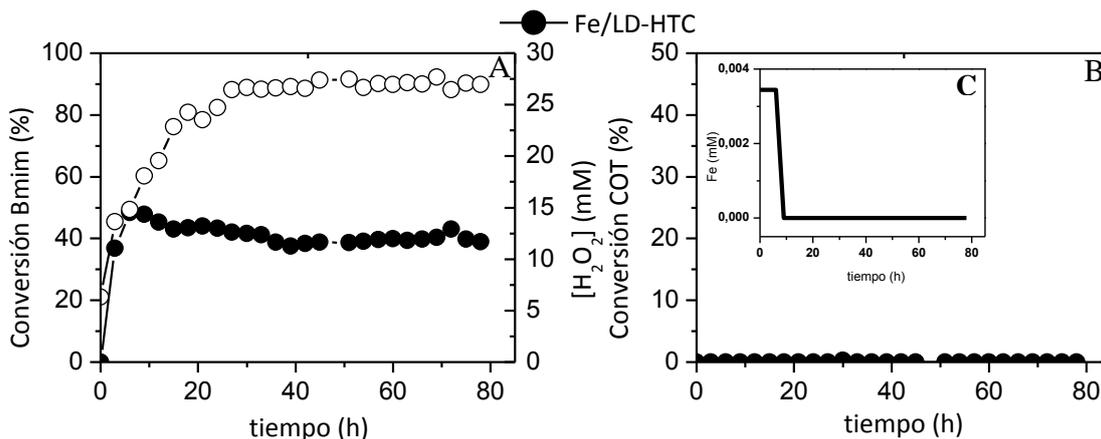


Figura 3.9. CWPO de Bmim-Ac con el catalizador Fe/LD-HTC. (A) Conversión de Bmim (Símbolos enteros) y concentración de H₂O₂ (Símbolos huecos). (B) Conversión de COT. (C) Lixiviación de Fe. Condiciones de operación: P=1 atm, T = 80°C, [Bmim-Ac]₀ = 1 mM, [H₂O₂]₀ = 27 mM y [catalizador]₀ = 604,2 mg/L

La conversión de COT durante toda la reacción es inapreciable y, adicionalmente, se apreció una ligera subida en la concentración de COT durante las primeras horas de reacción. Este hecho puede estar relacionado con la lixiviación de materia orgánica (hidrocarburos) del soporte catalítico cuya existencia puede relacionarse con el alto contenido de carbono e hidrógeno obtenido en el análisis elemental del catalizador. A su vez, la baja conversión de COT puede deberse a que los radicales hidroxilos formados hayan servido para llevar a cabo la transformación parcial de Bmim, pero no para mineralizar los intermedios que se forman (Siedlecka et al, 2013; Pieczinska et al, 2015). Esto puede corroborarse analizando la evolución de los intermedios identificados, lo que indica que sí existe reacción química. En la Figura 3.10.A se aprecia cómo tanto la concentración de ácidos de cadena corta como ácidos acético, fórmico, oxálico y nitratos siguen órdenes de magnitud similares al resto de ensayos, observándose un aumento de la concentración de ácido acético de 0,2 mM que se mantiene constante durante toda la reacción, además de otro aumento de ácido fórmico que alcanza los 0,3 mM. En cuanto a la formación de oxálico, únicamente se aprecia una pequeña concentración de 0,02 mM en las primeras horas de reacción, que explica el breve pico de lixiviación de hierro que se detecta en las primeras horas y que supone una pérdida del 9 % del Fe inicial (Figura 3.9.C).

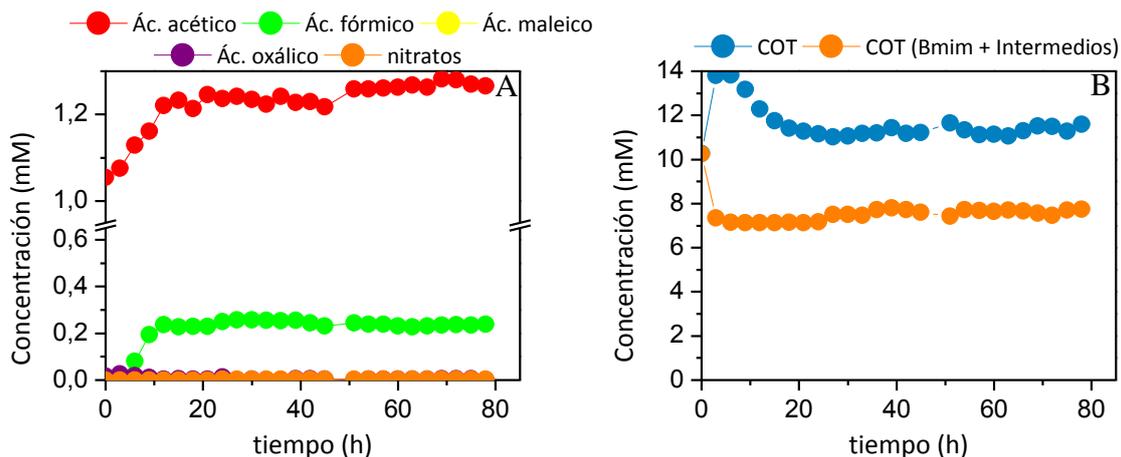


Figura 3.10. Ensayo CWPO-Fe/LD-HTC. (A) Evolución de intermedios de reacción y (B) Comparación de COT medido y COT asociados a compuestos de reacción identificados.

En el análisis del cumplimiento del balance de carbono (Figura 3.10.B), se aprecia un ligero aumento de la concentración de COT en las primeras horas de reacción, asociado a la incorporación de hidrocarburos presentes en el material carbonoso al COT del medio de reacción, ya comentado previamente. Respecto a las diferencias entre ambas medidas a lo largo de la reacción, la menor conversión de Bmim exhibida en este ensayo provoca un menor descuadre del balance.

En resumen, en el ensayo CWPO-Fe/LD-HTC destaca la gran estabilidad del catalizador Fe/LD-HTC, asociada a una baja lixiviación de Fe. Sin embargo, la conversión de Bmim de sólo el 40% y una aparente nula conversión de COT hacen que el uso de otros catalizadores sea más atractivo de cara a la degradación de este contaminante si aparece en un agua residual.

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos se han extraído las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores de Fe soportados tanto en Al_2O_3 como en materiales carbonosos resultaron activos en la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO) de 1-butil-3-metilimidazolio acetato (Bmim-Ac).
- Los resultados de caracterización de los catalizadores mostraron que la estructura porosa, y principalmente microporosa, está más desarrollada en aquéllos con soporte carbonosos, a excepción del Fe/LD-HTC.
- El análisis de la cinética de descomposición catalítica de H_2O_2 mostró que los catalizadores Fe/CA, Fe/LD-P3 y Fe/LD-P1 presentan mayor actividad, produciendo una descomposición total y rápida del oxidante. Sin embargo, los resultados obtenidos en la reacción CWPO del Bmim-Ac no siguen la misma tendencia.
- El catalizador Fe/ Al_2O_3 destaca por su gran estabilidad y baja lixiviación de Fe, pero no resulta tan activo como los catalizadores Fe/LD-P3, Fe/LD-P1 y Fe/CA en la degradación del Bmim-Ac, los cuales llegan a alcanzar en algún estadio de la reacción conversiones de Bmim superiores al 80 %. Entre ellos, el que presenta mejores resultados de actividad fue el Fe/LD-P3, asociado a una baja lixiviación de fase activa que minimiza su pérdida de actividad a lo largo de la reacción. .
- En relación al porcentaje de mineralización alcanzado, el catalizador Fe/LD-P3, resulta el más interesante al alcanzar una conversión del 30 % del COT alimentado con tiempo espacial estudiado. Seguido de éste, se sitúa el catalizador de Fe/ Al_2O_3 con una conversión de COT del 15 %, que se mantiene estable con el tiempo de operación.
- En cuanto a resultados de estabilidad en catalizadores con soporte carbonoso, destaca el Fe/LD-HTC, gracias a su baja lixiviación de Fe. Sin embargo, presenta unos niveles de actividad notablemente inferiores al resto de catalizadores carbonosos.

En definitiva, la valorización de biosólidos de depuradora en la síntesis de catalizadores para reacciones CWPO resulta viable, siendo necesario profundizar en futuras investigaciones en su proceso de síntesis mediante la combinación de tecnologías HTC y pirólisis, con el fin de obtener materiales que aúnen y mejoren la actividad alcanzada por el catalizador Fe/LD-P3 y la estabilidad del Fe/LD-HTC, asociada a una poco significativa lixiviación de Fe.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abrusci C., Palomar J., Pablos J.L., Rodriguez F., Catalina F., “Efficient biodegradation of common ionic liquids by *Sphingomonas paucimobilis* bacterium”. *Green Chemistry*, 13, 3:709-717 (2013).
2. Agrafioti E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulos D., “Biochar production by sewage sludge pyrolysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10, 72-78 (2013).
3. Álvarez V. H., Iglesias M., Dosil N., Gonzalez-Cabaleiro R., Martin-Pastor M., Mattedi S., Navaza J. M., “Brønsted ionic liquids for sustainable process: synthesis and physical properties”. *Chemical Engineering Journal Data*, 55, 2:625-632 (2010).
4. Bautista P., F. Mohedano A., Menéndez N., Casas J.A., Rodríguez J.J., “Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts”. *Catalysis Today*, 151, 1-2:148–152 (2010).
5. Bedia J., Monsalvo V.M., Rodriguez J.J., F. Mohedano A., “Iron catalysts by chemical activation of sewage sludge with FeCl₃ for CWPO”. *Chemical Engineering Journal*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.096> (2016).
6. Bocos E., Pazos M., Sanromán M.A., “Electro-Fenton treatment of imidazolium-based ionic liquids: kinetics and degradation pathways”. *RSC Advances*, 6, 3:1958-1965 (2016).
7. Bridgwater A.V., Toft A.J., Brammer J.G., “A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 3:181-246 (2002).
8. Bubalo M.C., Radosevic K., Redovnikovic I.R., Halambek J., Srcek V., “A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids”. *Ecotoxicol and Environmental Safety*, 99, 1–12 (2014).
9. Coleman D., Gathergood N., “Biodegradation studies of ionic liquids”. *Chemical Society Reviews*, 39, 600-637 (2010).
10. Dockerty K.M., Dixon J.K., Kulpa C.F., “Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community”. *Biodegradation*, 18, 4:481-493 (2007).
11. Dominguez C.M., Ocón P., Quintanilla A., Casas J.A., Rodríguez J.J., “Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation”. *Applied Catalysis B*, 140-141, 663-670 (2013).

12. Dominguez C.M., Muñoz M., Quintanilla A., de Pedro Z.M., Ventura S.P.M., Coutinho J.A.P., "Degradation of imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution by Fenton oxidation". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, DOI: 10.1002/jctb.4366 (2014).
13. Eisenberg J.M., "Colorimetric determination of hydrogen peroxide". *Industrial and Chemical engineering Analytical Edition*, 15, 5:327-328 (1943).
14. Ewa L.B., Maton C., Stevens C., "Biodegradation of imidazolium ionic liquids by activated sludge microorganisms". *Springer*, 26, 6:453-463 (2015).
15. Fabianska A., Ossowski T., Stepnowski P., Stolte S., Thöming J., Siedlecka E.M., "Electrochemical oxidation of imidazolium-based ionic liquids: The influence of anions". *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 338-345 (2009).
16. Funke A., Ziegler F., "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering". *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4, 2:160-177 (2010).
17. Fyttili D., Zabaniotou A., "Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 1:116-140 (2008).
18. García-Segura S., Lima A.S., Bezerra E., Brillas E., "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium and imidazolium based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell". *Electrochimica Acta*, DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2016.03.057> (2016).
19. Glaze W.H., Kwang J.W., Chapin D.H., "Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". *Ozone Science and Engineering*, 9, 335-352 (1987).
20. Hao W., Björkman E., Lilliestråle M., Hedin N., "Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂." *Applied Energy* 112, 526-532 (2013).
21. Johnson K. E., "What's a ionic liquid". *Electrochemical Society Interface*, 16, 38 (2010).
22. Kruse A., Funke A., Titirici M.M., "Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials". *Current Opinion in Chemical Biology* 17, 515-21 (2013).
23. Lemus J., Palomar J., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J., "Characterization of supported ionic liquids phase (SILP) materials prepared from different supports". *Adsorption* 17, 3:561-571 (2011).

24. Li X., Zhao J., Li Q., Wang L., Tsang S.C., “Ultrasonic chemical oxidative degradations of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids and their mechanistic elucidations”. *Dalton Transaction*, 19, 1875–1880 (2007).
25. Libra, J. A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.M., Fühner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.H., “Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis”. *Biofuels* 2, 1: 89-124 (2011).
26. MAPAMA, “Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente”. DOI: mapama.gob.es/es (2017).
27. Mena I.F., Diaz E., Rodriguez J.J., Mohedano A.F., “CWPO of bisphenol A with iron catalysts supported in microporous carbons from grape seeds activation”. *Chemical Engineering Journal*, DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.029 (2016).
28. Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodríguez J.J., “Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents”. *Chemical Engineering Journal*, 90, 11:1807-1814 (2012).
29. Muñoz M., de Pedro Z.M., Menéndez N., Casas J.A., Rodríguez J.J., “A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 218– 224 (2013).
30. Muñoz M., Dominguez C., de Pedro Z., Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J., “Degradation of imidazolium-based ionic liquids by catalytic wet peroxide oxidation with carbon and magnetic iron catalysts”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, DOI: 10.1002/jctb.4904 (2016).
31. Muñoz M., Domínguez C., de Pedro Z., Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J., “Ionic liquids breakdown by Fenton oxidation”. *Catalysis today*, 240, 16-21 (2015).
32. Pernak J., Branicka M., “Synthesis and aqueous ozonation of some pyridinium salts with alkoxymethyl and alkylthiomethyl hydrophobic groups”. *Industrial and Chemical Engineering Reviews*, 43, 1966–1974 (2004).
33. Petersen I., Werther J., “Experimental Investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed”. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 717-736 (2005).
34. Pham T.P.T., Cho C.W., Yun Y., “Environmental fate and toxicity of ionic liquids”. *Water Research*, 44, 352 (2010).
35. Pieczinska A., Ofiarska A., Borzyszkowska A.F., Bielinska A.B., Stepnowski P., Stolte S., Siedlecka E.M., “A comparative study of electrochemical degradation of

- imidazolium and pyridinium ionic liquids: A reaction pathway and ecotoxicity evaluation". *Separation and Purification Technology*, 156, 522-534 (2015).
36. Rey A., Faraldos M., Casas J.A., Zazo J.A., Bahamonde A., Rodríguez J.J., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface". *Applied Catalysts B: Environmental*, 86, 1-2:69-77 (2009).
 37. Romero A., Santos A., Tojo J., Rodriguez A., "Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids". *Journal of Hazardous Materials*, 151, 268–273 (2008).
 38. Ryuzi K., Kenji T., "Photo-degradation of imidazolium ionic liquids". *Radiation Physics and Chemistry* 78, 12:1126-1128 (2009).
 39. Sánchez M.E., Cuetos M.J., Martínez O., Morán A., "Pilot scale thermolysis of municipal solid waste: Combustibility of the products of the process and gas cleaning treatment of the combustion gases". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 1:125-132 (2007).
 40. Sánchez M.E., Martínez O., Gómez X., Morán A., "Pyrolysis of mixtures of sewage sludge and manure: A comparison of the results obtained in the laboratory (semi-pilot) and in a pilot plant". *Waste Management*, 27, 10:1328-1334 (2007).
 41. Sandell E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals". *Journal of Physical Chemistry*, 49, 3:263-264 (1959).
 42. Siedlecka E.M., Goëbiowski M., Kumirska J., Stepnowski P., "Identification of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride degradation products formed in Fe(III)/H₂O₂ Oxidation System" *Analytical Chemistry*, 53, 943 (2008).
 43. Siedlecka E.M., Stepnowski P., "The effect of alkyl chain length on the degradation of alkylimidazolium- and pyridinium- type ionic liquids in a Fenton-like system". *Environmental science and pollution research*, 4, 453-458 (2009).
 44. Siedlecka E.M., Fabianska A., Stolte S., Nienstedt A., Ossowski T., Stepnowski P., Thöming J., "Electrocatalytic oxidation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride: Effect of the electrode material". *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 5560-5574 (2013).
 45. Siedlecka E.M., Czerwicka M., Neumann J., Stepnowski P., Fernández F., Thöming J., "Ionic Liquids: Methods of degradation and Recovery". DOI: 10.5772/15463 (2016).

46. Stepnowski P., Zaleska A., "Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids". *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 170, 1:45–50 (2005).
47. Stolte S., Abdulkarim S., Arning J., Blomeyer-Nienstedt A.K., Bottin-Weber U., Matzke M., Ranke J., Jastorff B., Thöming J., "Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octyl -imidazolium chloride and electrochemical waste water treatment of poorly biodegradable compounds". *Green Chemistry*, 10, 214–224 (2008).
48. Titirici M.M., White R.J., Falco C., Sevilla M., "Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage". *Energy and Environmental Science*, 5, 6796-6822 (2012).
49. Wasserscheid P., Welton T., "Ionic Liquids in Synthesis". Wiley-VCH, Weinheim (2008).
50. Xue X., Chen D., Song X., Dai X., "Hidrotermal and Pyrolysis Treatment for Sewage Sludge: Choice from Product and from Energy Benefit". *Energy Procedia*, 66, 301-304 (2015).
51. Zazo J.A., Bedía J., Fierro C.M., Pliego G., Casas J.A., Rodríguez, J.J., "Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors". *Catalysis Today*, 187, 115– 121 (2012).
52. Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst". *Applied Catalysis B*, 65, 261-268 (2006).
53. Zhang S., Sun N., He X., Lu X., Zhang X., "Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation". *Journal of Physics and Chemistry*, 35, 1475 (2006).
54. Zhang S., Sun N., He X., Lu X., Zhang X., "Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation". *Journal of Physics and Chemistry*, 35, 1475 (2006).