

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA**

### **“OBTENCIÓN DE ALÚMINA ACTIVADA Y SU APLICACIÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADOR”**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA  
QUÍMICA**

**JESSICA GABRIELA VILLAVICENCIO CEVALLOS**  
([tiesikazul@gmail.com](mailto:tiesikazul@gmail.com))

**DIRECTOR: ING. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA (Ph.D.)**  
([diana.endara@epn.edu.ec](mailto:diana.endara@epn.edu.ec))

**Quito, Febrero de 2016**

© Escuela Politécnica Nacional (2016)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Jessica Gabriela Villavicencio Cevallos, declaro que el trabajo aquí escrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Jessica Gabriela Villavicencio Cevallos

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Jessica Gabriela Villavicencio Cevallos, bajo mi supervisión.

---

**Ing. Diana Endara (Ph.D.)**

**DIRECTORA DE PROYECTO**



## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio financiero del Proyecto (PIS 13-06) que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis papás, mis hermanos, a Wärtsilä Ecuador S.A, a Diego, Evelyn, Francisco, Wladimir, Patito, Juan y Juanka. A mi directora de tesis Diana Endara y a don Kleber.

## **DEDICATORIA**

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>XI</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1. Óxidos e hidróxidos de aluminio	1
1.1.1. Hidróxidos de aluminio	1
1.1.2. Óxidos de aluminio	4
1.1.3. Aplicaciones catalíticas de la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	5
1.2. Métodos de obtención de alúmina activada	12
1.2.1. Proceso Bayer	13
1.2.2. Precipitación por neutralización	14
1.2.3. Ruta sol gel	18
1.3. Catalizadores soportados	19
1.3.1. Método de preparación	21
1.3.2. Técnicas de caracterización de catalizadores soportados	26
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
2.1. Recuperación del aluminio de envases tetra pak mediante tratamiento de pirólisis	31
2.1.1. Tratamiento de pirólisis de los envases tetra pak	31
2.1.2. Caracterización mineralógica del aluminio obtenido del tratamiento de pirólisis	31
2.2. Evaluación de las condiciones de obtención de alúmina activada, a partir del aluminio recuperado	32
2.2.1. Ensayos de obtención de hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir del aluminio recuperado	33
2.2.2. Caracterización mineralógica del hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenido	34
2.2.3. Obtención de alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante calcinación del hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenido	35
2.2.4. Caracterización física y mineralógica de la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obtenida	35
2.3. Síntesis y caracterización de un catalizador de cobre usando la alúmina activada obtenida	37
2.3.1. Ensayos de determinación del contenido de cobre soportado en la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	38
2.3.2. Síntesis del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) obtenida	40
2.3.3. Caracterización física, química y mineralógica de los catalizador de cobre soportado en la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	40

2.4.	Determinación de la actividad catalítica del catalizador de cobre obtenido, mediante oxidación catalítica del cianuro	42
2.5.	Diseño del proceso de obtención de un catalizador de cobre soportado en la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	43
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>44</b>
3.1.	Resultados de la recuperación del aluminio de los envases tetra pak mediante tratamiento de pirolisis	44
3.2.	Resultados de la evaluación de las condiciones de obtención de la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida a partir del aluminio recuperado	46
3.2.1.	Resultados de la caracterización mineralógica del hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenido	46
3.2.2.	Resultados de la caracterización física y mineralógica de la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	48
3.3.	Resultados de la síntesis del catalizador de cobre usando la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	58
3.3.1.	Resultados de la determinación del contenido adecuado de cobre en la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	58
3.3.2.	Resultados de la caracterización física, química y mineralógica del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	64
3.4.	Resultados de la actividad catalítica del catalizador de cobre obtenido, mediante oxidación catalítica del ion cianuro ( $\text{CN}^-$ )	71
3.4.1.	Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, en la oxidación del ion cianuro	72
3.4.2.	Resultados de la actividad catalítica del cobre metálico, en la oxidación del ion cianuro	76
3.5.	Diseño del proceso de obtención de catalizador de cobre soportado en la alúmina activada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida	77
3.5.1.	Descripción del proceso	78
3.5.2.	Diagrama de bloques	81
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>83</b>
4.1.	Conclusiones	83
4.2.	Recomendaciones	85
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>86</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>90</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b>	Área superficial de los soportes de catalizadores más comunes	8
<b>Tabla 1.2.</b>	Procesos catalíticos industriales más importantes que utilizan alúmina activada como soporte de catalizador	12
<b>Tabla 1.3.</b>	Comparación entre el método de impregnación y el método de precipitación para la preparación de catalizadores soportados	25
<b>Tabla 2.1.</b>	Condiciones de obtención de hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ , a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak	34
<b>Tabla 3.1.</b>	Composición mineralógica del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis	44
<b>Tabla 3.2.</b>	Recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak	45
<b>Tabla 3.3.</b>	Caracterización mineralógica de los hidróxidos de aluminio obtenidos	46
<b>Tabla 3.4.</b>	Distribución de tamaño de partícula para las alúminas activadas	55
<b>Tabla 3.5.</b>	Caracterización física de las alúminas activadas	56
<b>Tabla 3.6.</b>	Constantes cinéticas de la descomposición del ion cianuro para los sistemas catalizados por Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%	61
<b>Tabla 3.7.</b>	Cantidad de cobre presente en los catalizadores obtenidos mediante impregnación de cobre en alúmina activada a $pH > 8$	65
<b>Tabla 3.8.</b>	Caracterización química elemental semi-cuantitativa de los catalizadores de cobre al 5% soportado en alúmina activada	69
<b>Tabla 3.9.</b>	Caracterización física de los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada	70
<b>Tabla 3.10.</b>	Constantes cinéticas de la descomposición del ion cianuro para los sistemas catalizados por Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%	74
<b>Tabla 3.11.</b>	Insumos requeridos para obtener 1 kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de envases Tetra Pak	79
<b>Tabla 3.12.</b>	Energía requerida para obtener 1 kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de envases Tetra Pak	80

<b>Tabla AVI.1.</b>	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-Com-1%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN <sup>-</sup> ])	119
<b>Tabla AVI.2.</b>	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-Com-5%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN <sup>-</sup> ])	120
<b>Tabla AVI.3.</b>	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-Com-10%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN <sup>-</sup> ])	121
<b>Tabla AVI.4.</b>	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-M3-5%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN <sup>-</sup> ])	122
<b>Tabla AVI.5.</b>	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-M4-5%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN <sup>-</sup> ])	123
<b>Tabla AVI.6.</b>	Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (150 mg/L catalizador Cu 0,6 – 0,8 mm; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN <sup>-</sup> ])	124
<b>Tabla AVII.1.</b>	Pesos moleculares de las sustancias utilizadas y generadas en la obtención de un catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak	125

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Clasificación de los hidróxidos de aluminio (Euzen et al., 2002, p. 1591)	1
<b>Figura 1.2.</b>	Secuencia de deshidratación del hidróxido de aluminio a óxido de aluminio (Benítez, Pérez, Pena y Pascual, 2013, p. 254)	4
<b>Figura 1.3.</b>	Variación de la superficie específica, de la densidad y del porcentaje de masa perdido de la gibbsita respecto a la temperatura de calcinación.	7
<b>Figura 1.4.</b>	Centros ácidos de la alúmina	9
<b>Figura 1.5.</b>	Diagrama de flujo del proceso Bayer	14
<b>Figura 1.6.</b>	Solubilidad del hidróxido de aluminio en función del pH (Othmer, 2004, p. 427)	15
<b>Figura 1.7.</b>	Velocidad de precipitación del hidróxido de aluminio en función de la temperatura (Keith et al., 2007, p. 23)	16
<b>Figura 1.8.</b>	Esquema de la producción de catalizadores soportados mediante el método de impregnación	23
<b>Figura 1.9.</b>	Diagrama de flujo de la producción de catalizadores soportados, mediante precipitación	25
<b>Figura 2.1.</b>	Metodología experimental propuesta para el presente proyecto de titulación	30
<b>Figura 2.2.</b>	Metodología experimental propuesta para la obtención de alúmina activada $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a partir del aluminio recuperado	32
<b>Figura 3.1.</b>	Difractograma obtenido mediante difracción de rayos X para las alúminas activadas obtenidas y para la alúmina activada comercial	50
<b>Figura 3.2.</b>	Imágenes de MEB de alúminas activadas (750 x) (a) Ox-Com (b) Ox-M3 (c) Ox-M4	51
<b>Figura 3.3.</b>	Imágenes de MEB de alúminas activadas (1 500 x) (a) Ox-Com (b) Ox-M3 (c) Ox-M4	51
<b>Figura 3.4.</b>	Distribución de tamaño de partícula para la alúmina activada Ox-Com	53
<b>Figura 3.5.</b>	Distribución de tamaño de partícula para la alúmina activada Ox-M3	54
<b>Figura 3.6.</b>	Distribución de tamaño de partícula para la alúmina activada Ox-M4	55
<b>Figura 3.7.</b>	Concentración de cianuro en función del tiempo (oxidación catalítica del cianuro usando catalizadores de cobre soportados en alúmina comercial con contenidos de 1%, 5% y 10%, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, pH 10,5)	59



<b>Figura 3.8.</b>	Regresión lineal de la concentración de cianuro en función del tiempo para los sistemas catalizados por Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%	61
<b>Figura 3.9.</b>	Concentración de cobre disuelto en la solución cianurada (oxidación catalítica del cianuro usando catalizadores de cobre soportados en alúmina comercial con contenidos de 1%, 5% y 10%, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, pH 10,5)	62
<b>Figura 3.10.</b>	Concentración de cianuro y disolución de cobre en la solución (oxidación catalítica del cianuro usando catalizadores Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, pH 10,5)	64
<b>Figura 3.11.</b>	Imágenes de MEB (750x) de los catalizadores de cobre al 5% soportado en alúmina activada. (a) Cat-Com-5%. (b) Cat-M3-5%. (c) Cat-M4-5%.	68
<b>Figura 3.12.</b>	Imágenes de MEB (1 500x) de los catalizadores de cobre al 5% soportado en alúmina activada. (a) Cat-Com-5%. (b) Cat-M3-5%. (c) Cat-M4-5%.	69
<b>Figura 3.13.</b>	Remoción de cianuro en función del tiempo usando los catalizadores de cobre al 5% soportado en la alúmina activada obtenida	72
<b>Figura 3.14.</b>	Regresión lineal de la concentración de cianuro en función del tiempo para los sistemas catalizados por Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%	73
<b>Figura 3.15.</b>	Disolución de cobre de los catalizadores Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5% durante la evaluación de la actividad catalítica	74
<b>Figura 3.16.</b>	Concentración de cianuro y concentración de cobre en la solución cianurada para Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%	76
<b>Figura 3.17.</b>	Remoción de cianuro en función del tiempo usando los catalizadores de Cat-M4-5%, Cat-M4-5% y Cu metálico	77
<b>Figura 3.18.</b>	Diagrama de bloques propuesto para el proceso – Obtención de alúmina activada y su aplicación como soporte de catalizador	82
<b>Figura A II. 1.</b>	Difractograma resultante de la caracterización del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirolisis	93
<b>Figura A III. 1.</b>	Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación ácida y precipitación ácida (Hid-M1)	94
<b>Figura A III. 2.</b>	Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación ácida y precipitación básica (Hid-M2)	95

<b>Figura A III. 3.</b> Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación básica y precipitación ácida (Hid-M3)	96
<b>Figura A III. 4.</b> Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación básica y precipitación básica (Hid-M4)	97
<b>Figura A IV. 1.</b> Informe del análisis granulométrico láser de la alúmina $Al_2O_3$ comercial Baker Analyzer Reagent Ox-Com	98
<b>Figura A IV. 2.</b> Informe del análisis granulométrico láser de la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación ácida Ox-M3	99
<b>Figura A IV. 3.</b> Informe del análisis granulométrico láser de la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación básica Ox-M4	100
<b>Figura A VII. 1.</b> Diagrama del proceso de síntesis del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada	126
<b>Figura A VII. 2.</b> Diagrama del proceso de obtención de alúmina activada a partir de hidróxido de aluminio	127
<b>Figura A VII. 3.</b> Diagrama del proceso de obtención de hidróxido de aluminio a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak	128
<b>Figura A VII. 4.</b> Diagrama del proceso de recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirolisis	130

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO I</b>	
Metodología para la oxidación catalítica del ion cianuro	91
<b>ANEXO II</b>	
Difractograma resultante del aluminio recuperado de los envases tetra pak mediante tratamiento de pirólisis	93
<b>ANEXO III</b>	
Difractogramas resultantes de los ensayos de obtención de hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ , obtenidos mediante difracción de rayos X	94
<b>ANEXO IV</b>	
Informe del análisis de distribución de tamaño de partícula mediante análisis granulométrico láser para la alúmina activada	98
<b>ANEXO V</b>	
Informes de adsorción física con nitrógeno (análisis BET)	101
<b>ANEXO VI</b>	
Fichas técnicas de las pruebas de oxidación catalítica del ion cianuro	119
<b>ANEXO VII</b>	
Balance de masa	125
<b>ANEXO VIII</b>	
Balance de energía	132

## RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvo alúmina activada a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak para su aplicación como soporte de catalizador. Para este fin se pirolizó los envases Tetra Pak para recuperar el aluminio, que posteriormente fue lixiviado para formar aluminatos y mediante neutralización fueron precipitados como hidróxido de aluminio. El hidróxido de aluminio fue calcinado para obtener alúmina activada que fue usada como soporte de un catalizador de cobre y para evaluar su actividad catalítica fue probada en la remoción del ion cianuro usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Los envases Tetra Pak fueron pirolizados a 560 °C durante 2 horas, en atmósfera reductora, para separar el aluminio del resto de componentes (PET y cartón). Se recuperó el 79% del aluminio con una pureza del 96,83%.

El aluminio recuperado fue lixiviado mediante dos vías, ácida con ácido clorhídrico 10% v/v y básica con hidróxido de sodio 1,5M. El lixiviado ácido fue neutralizado con hidróxido de sodio 1,5M en medio ácido a pH de 5 – 6 y en medio básico a pH de 8 - 9 y el lixiviado básico fue neutralizado con ácido clorhídrico 10% v/v en medio ácido a pH de 5 – 6 y en medio básico a pH de 8 – 9 para evaluar la influencia del pH de trabajo, evaluándose así cuatro vías de precipitación de hidróxido de aluminio.

Los cuatro hidróxidos de aluminio fueron caracterizados mineralógicamente, los dos hidróxidos de aluminio obtenidos mediante lixiviación ácida presentaron cloruro de sodio principalmente como contaminantes y se concluyó que fueron materiales gelatinosos de difícil remoción de iones provenientes del agente lixivante y precipitante. Los dos hidróxidos de aluminio obtenidos mediante lixiviación básica no presentan contaminantes, en su mayoría estaban formados por gibbsita y un pequeño porcentaje de bayerita por lo que se concluyó que estos materiales son cristalinos, además por vía lixiviación básica se obtiene una sola fase mineralógica del hidróxido de aluminio, la gibbsita.

Los dos hidróxidos de aluminio obtenidos mediante precipitación básica fueron calcinados a 550°C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 1°C/min y se obtuvieron alúminas activadas amorfas, de tamaño de partícula, diámetro de poro, volumen de poro y área superficial similares.

Utilizando alúmina comercial (Baker Analyzer Reagent) activada durante 4 horas a 550°C con velocidad de calentamiento de 1°C/min, se preparó catalizadores por el método de impregnación con contenidos de cobre del 1%, 5% y 10% y se probó en la remoción catalítica del ion cianuro, esto con el fin de determinar el contenido adecuado de cobre en las alúminas activadas obtenidas, se concluyó que el catalizador con contenido de cobre del 5% presenta la mejor remoción del ion cianuro y menor disolución de cobre en la solución.

Cada una de las dos alúminas activadas obtenidas fue usada como soporte de catalizador de cobre al 5%, preparada mediante el método de impregnación y probada en la remoción del ion cianuro.

En base a los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados se concluyó que la mejor vía de obtención de la alúmina activada a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak es mediante lixiviación básica del aluminio recuperado y neutralización en medio básico usando ácido clorhídrico 10% v/v, el mismo que presentó contenido de 3,4 % de cobre, 40,3 m<sup>2</sup>/g de área superficial, 18,4 Å de diámetro de poro, 0,313 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro, remoción del ion cianuro casi del 100% en 70 min y disolución de cobre del 2,1%.

## INTRODUCCIÓN

El incremento en el consumo de minerales naturales para extracción de metales pasó del año 1750 a 1980 de 25 millones a 5,8 billones de toneladas al año, provocando contaminación indiscriminada al ambiente, calentamiento global y agotamiento de reservas de minerales, razón por la cual desde el siglo 21 la mayoría de países del mundo ha tomado conciencia de los serios problemas naturales y ambientales a los que se enfrenta y ha optado por obtener materiales de interés industrial a partir de desechos mediante el reciclaje, ya que proporciona un significativo ahorro de energía, reduce la demanda de minerales naturales y reduce la cantidad de desperdicios eliminados al medio ambiente. (European Environmental Agency, 2011, pp. 10-11)

El aluminio es un metal abundante en la naturaleza, pero no se encuentra en estado puro sino en forma de óxido, en diferentes grados de hidratación y mezclado con otros elementos principalmente hierro y silicio. El mineral de donde se extrae el aluminio es la bauxita. El aluminio es ampliamente usado en la industria de la construcción, transporte, envases, uso doméstico, etc., y una vez cumplen su vida útil son dispuestos en vertederos donde ocupan espacio y no se degrada, por lo que en los últimos años se ha optado por reciclar ya que el aluminio puede reciclarse indefinidamente sin perder sus propiedades y su recuperación es rentable gracias a que ahorra el 95% de energía consumida a partir de la producción primaria. (Gonzales, 2001, p.19).

Mundialmente se utiliza envases Tetra Pak en gran cantidad para el envasado de alimentos líquidos (leche, jugos, bebidas, etc.), gracias a que son livianos, conservan las propiedades organolépticas del alimento sin necesidad de añadir preservantes y no requieren refrigeración. Los envases Tetra Pak están formados aproximadamente de 75% de papel, 20% de PET y 5% de aluminio, una vez consumido el alimento el envase Tetra Pak pasa a ser un desecho de difícil degradación por lo que existen diferentes métodos de reciclaje, ya sea para recuperación de aluminio, generación de energía o como materia prima para nuevos productos terminados. (Rahamin, Madhoushi, Tabarsa, y Dehghani, 2013, pp. 170 – 171)

La mayor parte de chatarra de aluminio es reciclada, pero una alternativa es usar como materia prima para la transformación en alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la cual presenta muchos usos en la industria de la catálisis, como abrasivos, aislantes, adsorbentes, etc., mediante lixiviación de la chatarra de aluminio usando ácidos o bases fuertes y posterior precipitación del hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) mediante neutralización, la calcinación controlada del hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) da como resultado la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). (Asencios, Sun Kou, 2012, pp. 10002-10003)

La alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) de mejores características superficiales se obtiene a partir de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) gelatinoso, obtenido por precipitación al neutralizar sales de aluminio (sulfatos, nitratos, cloruros, etc.) con amoníaco o hidróxido de sodio, o por precipitación al neutralizar aluminatos ( $\text{NaAlO}_2 \cdot X \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que posteriormente son envejecidos y lavados para remover iones. (Euzen et al., 2002, p. 1605)

Las características finales de la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dependen de las características del hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) usado como precursor y de la temperatura de deshidratación. A su vez, las características del hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) dependen de la vía de síntesis, de la alcalinidad y de la temperatura de maduración. (Kasprzyk-Hordern, 2004, p. 22)

La alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tiene gran aplicación en la industria catalítica ya sea como catalizador directamente o como soporte de catalizador, esto gracias a su elevada superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro que proveen de sitios activos para que la reacción se lleve a cabo más rápidamente, además de sus características ácido/base, su estabilidad térmica, estabilidad química, las interacciones que muestra al combinar con los metales de transición y en gran medida por su bajo costo de obtención. (Sánchez, Bokhimi y Toledo, 2003, p. 175; Trueba y Trasatti, 2005, p. 3393).

La demanda de catalizadores en el mundo es cada vez más alta debido a la necesidad de mejorar los procesos, disminuir los tiempos de reacción, optimizar el uso de energía, disminuir la cantidad de materia prima, etc., esto es posible en gran

medida gracias al uso de catalizadores altamente selectivos y reutilizables, además de ser amigables con el ambiente. (Vargas y Ruiz, 2007, p. 30)

Los catalizadores para oxidación son ampliamente estudiados y desarrollados, debido a que gran parte de la industria utiliza procesos de oxidación, ya sea para manufactura o tratamiento de contaminantes que por sí solos requieren altas temperaturas y altas presiones, por ejemplo, la oxidación de metanol para obtener formaldehído o la oxidación de productos de combustión de los autos para evitar emisiones peligrosas al ambiente. (Lawrie, 2011, pp. 119-120)

Los catalizadores utilizados para oxidación, comprenden un soporte y una fase activa, la fase activa está basada en metales de transición, preferentemente paladio, platino, rutenio, cobalto, níquel, hierro, cobre y manganeso, con un contenido comprendido entre 0,1% - 10%. En el presente trabajo se utilizará cobre como fase activa, tomando en cuenta sus propiedades catalíticas destacables considerando su abundancia, precio y disponibilidad. (Pak, Chang, Uhm, Han, Jung y Cho, 2002, p. 3).

El cianuro, aún en dosis muy pequeñas, es uno de los contaminantes más tóxicos en la industria, particularmente en la minería del oro, por lo que su eliminación se ha convertido en objeto de muchas investigaciones, siendo la oxidación con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) una de las técnicas más aplicadas, sin embargo por si solo requiere de tiempos largos para degradar el cianuro por lo que se adiciona cobre en solución como catalizador para acelerar la reacción, esto a su vez genera la pérdida de cobre en el efluente tratado, que puede implicar un tratamiento posterior para su eliminación a más de los costos de reposición del catalizador. En este proyecto de titulación se propone utilizar un catalizador de cobre soportado en alúmina para degradar el cianuro, que acelera la reacción de oxidación y se puede recuperar mediante filtración. (Giraldo y Moreno, 2010, p. 1066)



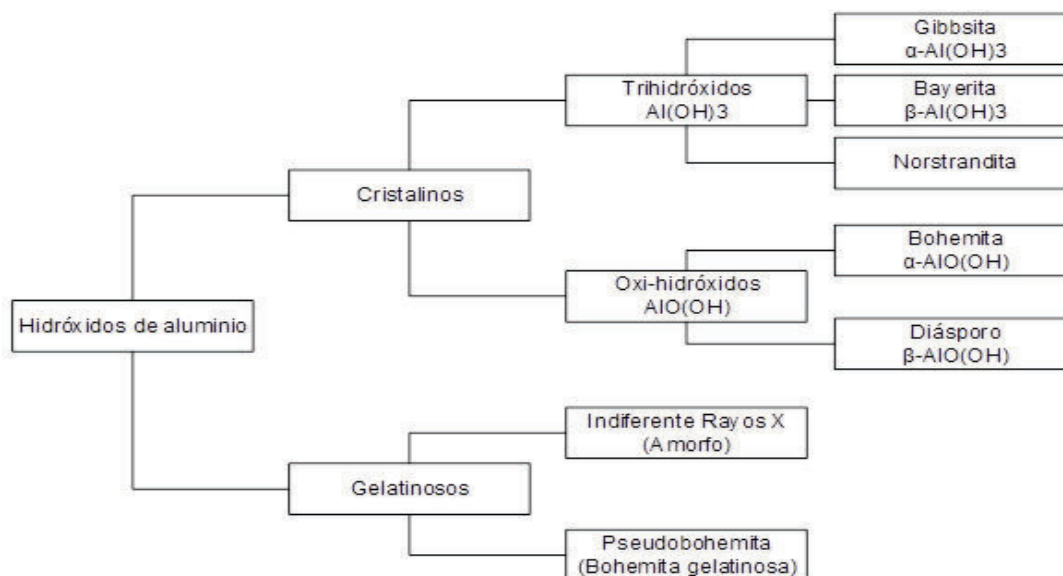
# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE ALUMINIO

### 1.1.1. HIDRÓXIDOS DE ALUMINIO

Los hidróxidos de aluminio conocidos también como alúminas hidratadas, aunque son propiamente hidróxidos y no contienen agua de hidratación, son sólidos de color blanco cristalinos y amorfos, anfóteros, tienen capacidad de polimerización, amplia distribución de tamaño de grano, inercia química y no son tóxicos. La mineralogía, la estructura física y química de los diferentes hidróxidos de aluminio conocidos se puede determinar mediante difracción de rayos X.

Existe una gama de hidróxidos de aluminio y se puede clasificar de diferente manera, sin embargo, una clasificación aceptada es en trihidróxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio gelatinosos, tal como se muestra en la figura 1.1.



**Figura 1.1.** Clasificación de los hidróxidos de aluminio (Euzen et al., 2002, p. 1591)

A continuación, se describe algunas características de los diferentes hidróxidos de aluminio:

- **Gibbsita  $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ :** Es un sólido blanco, su dureza en la escala de Mohs está comprendida entre 2,5 - 3,5 y su densidad es de 2,42 g/cm<sup>3</sup>, cristaliza en el sistema monoclinico y triclinico, naturalmente se encuentra formando parte del mineral bauxita y se obtiene también de manera sintética.
- **Bayerita  $\beta\text{-Al(OH)}_3$ :** Es un sólido blanco de densidad 2,53 g/cm<sup>3</sup>, cristaliza en el sistema monoclinico. La bayerita se convierte irreversiblemente en gibbsita en presencia de iones metálicos alcalinos (Na<sup>-</sup> y K<sup>-</sup>), no existe en la naturaleza y se obtiene de forma sintética mediante reacción de aluminio amalgamado con agua a temperatura ambiente, por neutralización de sales de aluminio con hidróxido de amonio NH<sub>4</sub>OH y envejecido a temperatura ambiente, mediante burbujeo con CO<sub>2</sub> de las soluciones de aluminato a temperatura ambiente, por precipitación espontánea de soluciones de aluminato altamente sobresaturado usando semillas de bayerita y mediante rehidratación de alúminas de transición. (Gale, Rohl, Milman y Warren, 2001, pp. 10236-10238)
- **Norstrandita:** Es un sólido blanco y cristaliza en el sistema triclinico, de origen natural y sintético sin embargo no hay producción industrial debido a que no reporta usos. Sintéticamente se obtiene mediante reacción de aluminio, hidróxidos de aluminio gelatinosos o compuestos de aluminio hidrolizables con soluciones acuosas de etilendiamina.
- **Bohemita  $\alpha\text{-AlOOH}$ :** Sólido blanco y el mayor constituyente del mineral bauxita, cristaliza en el sistema ortorrómbico y se obtiene mediante transformación hidrotérmica de la gibbsita a temperaturas superiores a 150°C. La bohemita no es una fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente.
- **Diásporo:** Sólido blanco brillante, cristaliza en el sistema ortorrómbico, es uno de los mayores componentes del mineral bauxita y se obtiene por conversión hidrotermal de todos los hidróxidos de aluminio a temperaturas

comprendidas entre 225 y 400 °C, a 150 bares y en presencia de semillas de diásporo. (Digne, Sautet, Raybaud, Toulhoat y Artacho, 2002, pp. 5155-5156)

- **Hidróxidos de aluminio gelatinosos:** Sólidos de color blanco, la fase predominante de los geles en difracción de rayos X es indiferente (amorfo), poseen también una parte cristalina bohemita gelatinosa y cristalización muy fina de trihidróxidos (bayerita, norstrandita o gibbsita). Se obtiene por neutralización de sales de aluminio con álcalis o bases de aluminio con CO<sub>2</sub> o ácidos y por descomposición mediante hidrólisis de compuestos orgánicos de aluminio, (metilatos, etilatos, alcoholatos, isopropóxidos, butóxidos de aluminio) y mediante reacción de agua con aluminio metálico amalgamado. (Du, Wang, Su y Li, 2009, p. 40).

Los diferentes hidróxidos de aluminio tienen una variedad de aplicaciones a escala industrial y científica, a continuación, se describen brevemente las aplicaciones más importantes:

- Como retardante de fuego gracias a que absorbe el calor a través de la reacción fuertemente endotérmica de descomposición de hidróxido de aluminio en óxido de aluminio y vapor de agua de acuerdo a la ecuación 1.1., y actúa como supresor de humo gracias a que se carboniza en lugar de formar hollín, es usado en aplicaciones como termoplásticos, poliéster, epóxidos, adhesivos, etc. (Alaee, Arias, Sjödin, Bergman, 2003, p. 684)



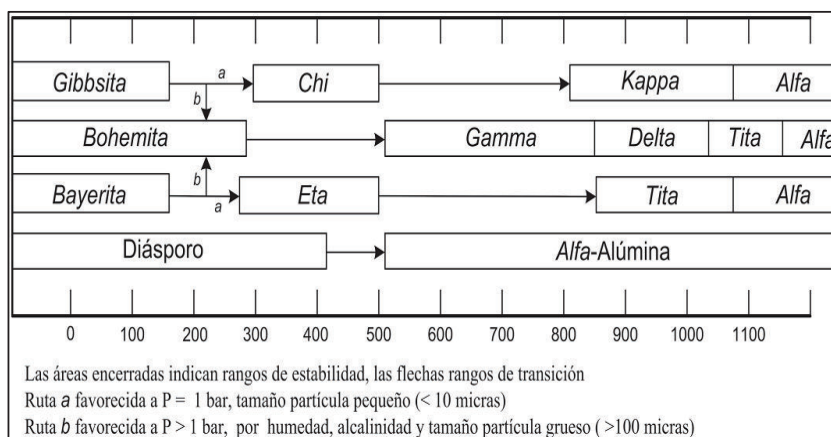
- Aplicaciones en la industria de pulpa y papel como pigmento y como revestimiento, para mejorar la calidad de la impresión ya que le da brillo al producto terminado.
- Materia prima para la producción de otros compuestos de aluminio, es el material preferido como materia prima para fabricar compuestos de aluminio de interés comercial y para laboratorios, como sulfatos de aluminio, alums (sulfatos

de aluminio y álcalis), fluoruro de aluminio, aluminato de sodio, zeolitas sintéticas, etc.

- Producción de alúmina ya sea para la producción de aluminio primario, de uso cerámico o alúminas activadas. (Chen, Shao, Guo, Wang, 2003, p. 569)

### 1.1.2. ÓXIDOS DE ALUMINIO

El óxido de aluminio o alúmina  $Al_2O_3$  es un polvo de color blanco que puede presentarse en diversas estructuras cristalinas, grados de hidratación y contenido de impurezas, se obtiene por descomposición térmica de los diferentes hidróxidos de aluminio que al ser calentados en aire a presión atmosférica cambian su cristalografía de acuerdo a la transformación de fases mostrada en la figura 1.2. Donde la chi-alúmina ( $\chi$ -alúmina) y la kappa-alúmina ( $\kappa$ -alúmina) se obtienen por descomposición térmica de la gibbsita, la eta-alúmina ( $\eta$ -alúmina) se obtiene por descomposición térmica de la bayerita, mientras que la  $\gamma$ -alúmina,  $\delta$ -alúmina y  $\theta$ -alúmina se obtiene por calcinación controlada de la bohemita, a temperaturas superiores a 1100 °C se obtiene alfa-alúmina ( $\alpha$ -alúmina) que es la última transformación térmica del óxido de aluminio y la deshidratación total de los diferentes hidróxidos de aluminio.



**Figura 1.2.** Secuencia de deshidratación del hidróxido de aluminio a óxido de aluminio (Benítez, Pérez, Pena y Pascual, 2013, p. 254)

Las alúminas de transición o alúminas activadas o gamma alúmina ( $\gamma$ -alúmina) son obtenidas por descomposición térmica de los hidróxidos de aluminio a temperatura comprendida entre 250 °C y 900 °C. Las alúminas activadas están formadas por la chi-alúmina ( $\chi$ -alúmina), gamma-alúmina ( $\gamma$ -alúmina), eta-alúmina ( $\eta$ -alúmina), kappa-alúmina ( $\kappa$ -alúmina), delta-alúmina ( $\delta$ -alúmina) y teta-alúmina ( $\theta$ -alúmina), se caracterizan principalmente por su elevada área superficial y por presentar centros activos tipos ácidos de Lewis y Brönsted. Se usan como agentes desecantes, adsorbentes, catalizadores o soportes de catalizadores, aplicaciones donde las propiedades texturales como el área superficial, el tamaño de poro y el volumen de poro son el factor más importante. (Keith, L., Misra, C., Perrotta, A., Wefers, K. y Williams, F., 2007, p. 34)

El corindón  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el único óxido de aluminio estable y es el producto final de la descomposición térmica de todos los hidróxidos de aluminio a temperatura superior a 1100 °C. Se encuentra en la naturaleza como parte de las rocas metamórficas e ígneas. Debido a sus propiedades contra el choque térmico, resistencia mecánica y química se utiliza como material aislante, refractarios, componentes pasivos de piezas electrónicas, circuitos híbridos, condensadores, como abrasivo y herramientas de corte, usado también con fines militares como armadura de tanques, helicópteros y chalecos antibalas y para protección de las piezas hidráulicas en la industria aeronáutica. Además, gracias a que es inerte a temperatura ambiente e insoluble en todos los agentes químicos ordinarios es usado como bio-material para reemplazar articulaciones artificiales, espaciadoras de huesos, implantes dentales, implantes cocleares y en general es usado para la manufactura de equipos médicos. Como piedras preciosas se utiliza la variedad roja conocida como rubí y la variedad azul conocida como zafiro. (Davis, 2010, pp. 111-112)

### **1.1.3. APLICACIONES CATALÍTICAS DE LA ALÚMINA ACTIVADA ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Las alúminas activadas o alúminas de transición son las que presentan interés para aplicaciones catalíticas, principalmente debido a la distribución de tamaño de poro, el área superficial, las propiedades ácido-base que presenta, la resistencia

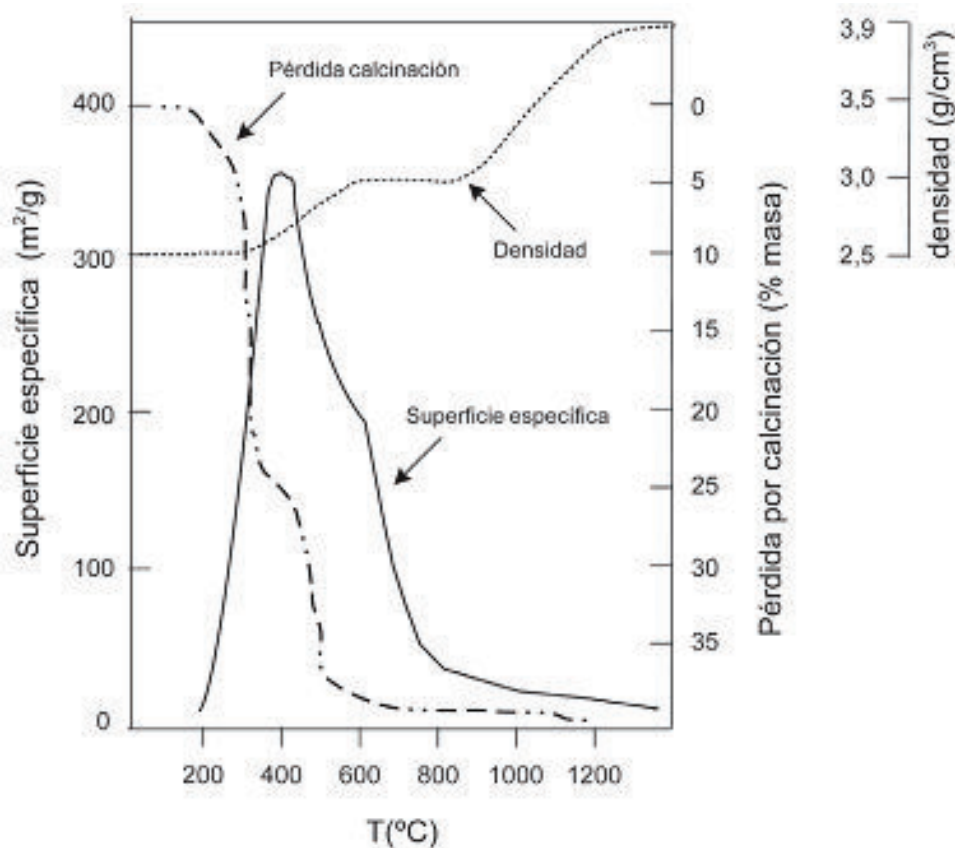
mecánica e hidrotermal que posee y en gran medida por la importancia de los procesos catalíticos en los que actúa ya sea como catalizador directamente o como soporte de catalizadores.

- **Estructura del poro y área superficial**

El desarrollo de la estructura de las alúminas activadas depende de la temperatura de deshidratación de los hidróxidos de aluminio, sin duda el área superficial es una propiedad importante para un soporte de catalizador ya que la actividad catalítica depende de la superficie activa disponible, sin embargo un valor alto de área superficial no siempre es lo ideal ya que esto implica que la resistencia mecánica del soporte disminuya y que no se pueda utilizar en procesos que se llevan a cabo a altas presiones.

La deshidratación del hidróxido de aluminio a temperatura comprendida entre 450-500 °C provoca un aumento de la superficie específica alcanzando valores de 300 a 400 m<sup>2</sup>/g, el aumento de la temperatura de calcinación provoca aumento de la densidad del material que mejora la resistencia mecánica, a temperaturas superiores a los 600°C se observa una disminución pronunciada del área superficial y aumento de la densidad debido a procesos de sinterización y crecimiento del grano. La pérdida de calcinación se debe a la pérdida de moléculas de agua del hidróxido de aluminio, entre 400 y 500°C se tiene pérdidas por calcinación del 25%, tomando en cuenta que el máximo posible que puede perder es del 35% donde se consigue una alúmina totalmente anhidra y de baja área superficial (2-5 m<sup>2</sup>/g).

En la figura 1.3 se esquematiza la variación del área específica, de la densidad y de la pérdida de masa por calcinación para la gibbsita.



**Figura 1.3.** Variación de la superficie específica, de la densidad y del porcentaje de masa perdido de la gibbsita respecto a la temperatura de calcinación.

El tamaño de poro determina la accesibilidad de los reactantes a los sitios activos de los catalizadores, además determina la estabilidad, resistencia al ensuciamiento y la transferencia de calor. Tamaños de poro superiores a 500 Å se forman al agregar finas partículas de alúmina, de 20 a 500 Å se forman por procesos de deshidratación y son los de mayor importancia para el desempeño del catalizador, tamaños inferiores a los 20 Å se consideran microporos y se usan en aplicaciones catalíticas específicas ya que tienen mejor selectividad. Para la alúmina activada el tamaño del poro disminuye con el incremento de la temperatura y el tiempo de calcinación. (Chorkendorff y Niemantverdriet, 2002, pp. 192-193)

A escala industrial se utiliza soportes catalíticos con área superficial comprendida entre 5 y 1200 m<sup>2</sup>/g, el rango es muy amplio y depende de la aplicación específica.

En la tabla 1.1. se muestra valores de área superficial de los soportes de catalizadores más comunes. (Hagen, 2006, p.181)

**Tabla 1.1.** Área superficial de los soportes de catalizadores más comunes

Soporte	Área (m <sup>2</sup> /g)	Aplicaciones
γ-Alúmina	10 - 450	Cracking, hidrogenación, dehidrogenación, etc.
α-Alúmina	5 - 10	Hydrocracking, hidrogenación selectiva del acetileno, oxidación selectiva
Corindón cerámico	0,5 - 1	Oxidación selectiva (producción de oxietileno, anhídrido maléico, anhídrido ftálico)
Aluminosilicatos	~180	Reacciones de cracking, isomerización, etc.
Sílice	200 – 800	Reducción NOx / Polimerización
Titania	50 - 100	Producción de anhídrido ftálico, oxidación selectiva
Carbón activado	~1200	Ambientales
Zeolitas	400 – 500	Procesos de refinación, catalizadores bio funcionales, síntesis orgánica

- **Propiedades ácido- base**

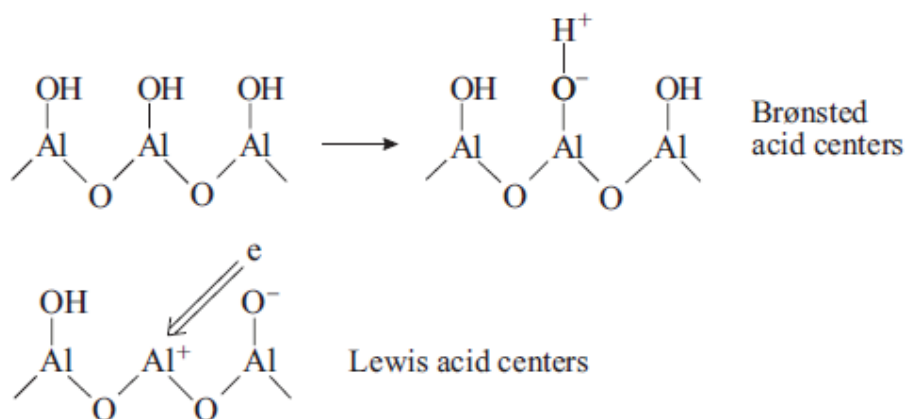
La alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) contiene coordinadamente átomos de oxígeno y átomos de aluminio que le dan sitios básicos y sitios ácidos de Lewis, respectivamente, y tienen grupos hidroxilos que le dan sitios ácidos de Brönsted.

Los parámetros más importantes que determinan las propiedades catalíticas de la alúmina activada son la acidez y la basicidad. La acidez y basicidad Brönsted se define como la capacidad de abstraer o aceptar un protón, mientras que la acidez-basicidad de Lewis se define como la habilidad de abstraer o aceptar un electrón.

El óxido de aluminio contiene agua ligada y la cantidad depende de la temperatura, recién precipitado el óxido de aluminio está completamente hidroxilado en su



superficie hasta una temperatura de 100 °C y los grupos OH actúan como ácidos de Brønsted débiles. Por encima de 150 °C los grupos OH se pierden gradualmente en forma de agua, esta deshidroxilación libera algunos de los átomos de Al en la segunda capa y estos actúan como centros ácidos de Lewis. A 400 °C la superficie del óxido de aluminio parcialmente deshidroxilado actúa como sitios ácidos Lewis con espacios de coordinación (iones  $\text{Al}^{3+}$ ), sitios de base de Lewis (iones  $\text{O}^{2-}$ ), y los sitios ácidos Brønsted. A 900°C la deshidroxilación total del óxido de aluminio provoca que este tenga solo sitios ácidos y sitios básicos de Lewis. Tal como se muestra en la figura 1.4.



**Figura 1.4.** Centros ácidos de la alúmina

El entendimiento de la naturaleza superficial de la alúmina activada, la interacción con los reactantes y con las fases activas es muy limitado a pesar de todos los estudios realizados, lo cierto es que la alúmina activada muestra acidez intrínseca que le permite adsorber iones que es la primera etapa en la catálisis heterogénea, realiza intercambio iónico y además interacciona fuertemente sea con aniones o cationes, lo que le da la característica de catalizador por sí solo, se ha demostrado que los sitios de ácido de Brønsted son en gran parte responsables de la polimerización de olefinas, el craqueo de cumeno, y la desprotonación del tolueno a benceno y xileno. Por el contrario, una fuerte influencia de los centros ácidos de Lewis se ha encontrado en la descomposición de isobutano. (Kasprzyk-Hordern, 2004, p. 45)

- **Resistencia mecánica e hidrotérmica**

La resistencia mecánica y la estabilidad de un catalizador es principalmente función del soporte, el requerimiento de la resistencia depende de la aplicación específica, por ejemplo, en un reactor de lecho fluido donde la caída de presión es crítica, se debe minimizar la producción de finos lo que se consigue con un soporte de catalizador resistente a la trituración.

Las estabildades térmicas e hidrotérmicas son críticas en muchas aplicaciones y determina la vida útil de un catalizador. La estabilidad térmica es un requerimiento indiscutible en reacciones a altas temperaturas, por ejemplo, en los convertidores catalíticos de los carros es necesario un catalizador con resistencia térmica.

La estabilidad hidrotérmica se refiere a la transformación de fases debido a la temperatura y la presencia de vapor, la alúmina es estable a temperaturas por encima de los 450°C. La estabilidad térmica e hidrotérmica es uno de los requerimientos más importantes de los catalizadores, debido a que estos se saturan y una de las formas más usadas para recuperar es la regeneración térmica. Por otra parte, la gran mayoría de los sistemas reactantes industriales tienen presencia de vapor ya sea como parte de los reactantes, como parte del producto de la reacción o como contaminante del proceso y es necesario que no afecte a las propiedades del catalizador. (Lloyd, 2011, p. 7)

- **Aplicaciones catalíticas de la alúmina activada**

La alúmina activada puede ser usada directamente como catalizador o como soporte de catalizador.

Como catalizador es usado en el proceso Claus que es una operación muy importante en la industria de refinación del petróleo, de la refinación del gas natural y de la gasificación del carbón. El proceso Claus reduce el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) que se produce en la refinación de los combustibles fósiles antes mencionados, a azufre y agua. La operación se lleva a cabo a 250 °C, se utiliza esferas de alúmina

directamente como catalizador, lo importante en este proceso es controlar la caída de presión por lo que la alúmina debe tener baja abrasión para mantener este requerimiento. (Hagen, 2006, pp. 261-262)

Los requerimientos superficiales de las alúminas usadas como catalizador del proceso Claus son:

- Área superficial de 300 m<sup>2</sup>/g
- Volumen promedio del poro 0,5 (cm<sup>3</sup>/g)
- Esferas de 2 – 10 mm

Como soporte o parte del soporte de catalizadores, la alúmina activada interviene en procesos como el cracking, la isomerización, la des hidrogenación y la desulfuración del petróleo, además se utiliza en procesos de oxidación de contaminantes. En la tabla 1.2., se resume los procesos catalíticos más importantes que usan alúmina activada como soporte (Lloyd, 2011, p. 6).

**Tabla 1.2.** Procesos catalíticos industriales más importantes que utilizan alúmina activada como soporte de catalizador

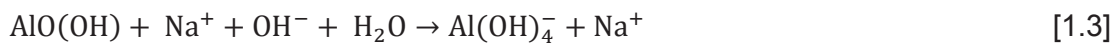
Proceso	Catalizador	Requerimientos del catalizador
Des hidrogenación del n-butano para producir butadieno (para manufactura del caucho sintético)	Catalizador de 18-20% de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) impregnado en alúmina activada	El catalizador debe ser muy activo para que la reacción se dé a baja temperatura ( $550^\circ\text{C}$ y presión atmosférica) y los tiempos de reacción deben ser cortos para minimizar las reacciones de cracking térmico. <ul style="list-style-type: none"> <li>tamaño de poro de 50 – 400 Å</li> <li>área superficial entre 150 y 250 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></li> </ul>
Hidrorefinación (hidrodesulfuración, denitrogenación y desmetalización, donde se remueve azufre, nitrógeno y metales, respectivamente)	Catalizador de cobalto / molibdeno soportado en alúmina	Catalizador con poros en el orden de los macroporos para que las moléculas de azufre y nitrógeno que son voluminosas sean adsorbidas. <ul style="list-style-type: none"> <li>Tamaño de poro de 600 Å</li> <li>área superficial de 100 a 200 <math>\text{m}^2/\text{g}</math>.</li> </ul>
Convertidores catalíticos de los autos (para convertir las emisiones de monóxido de carbono a dióxido de carbono y agua)	Catalizador de platino, paladio y rodio aproximadamente en concentraciones de 0,12, 0,07 y 0,09 %w/w, respectivamente.	Catalizador debe tener propiedades mecánicas, resistencia a la pulverización, resistencia a la abrasión y resistencia térmica destacables, ya que está expuesto a temperaturas entre 1000 y $1100^\circ\text{C}$ . <ul style="list-style-type: none"> <li>área superficial de 60 a 80 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></li> <li>la porosidad de 0,6 a 0,8 <math>\text{cm}^3/\text{g}</math>.</li> </ul>

## 1.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ALÚMINA ACTIVADA

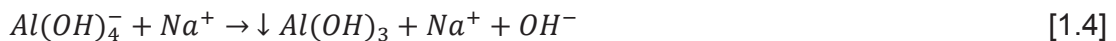
Debido a la importancia que tiene la alúmina activada en la industria de la catálisis se ha realizado numerosas investigaciones para desarrollar y controlar de mejor manera sus propiedades físicas, químicas y superficiales. Todos los métodos de obtención de alúmina activada se basan en la deshidratación térmica de los hidróxidos de aluminio, por lo que las investigaciones están enfocadas a obtener un buen hidróxido de aluminio y a controlar su deshidratación. A continuación, se describe los métodos convencionales:

### 1.2.1. PROCESO BAYER

La obtención industrial de óxido de aluminio  $Al_2O_3$  se realiza mediante el histórico proceso Bayer que extrae los compuestos de aluminio del mineral bauxita (gibbsita + bohemita + diásporo) disolviéndolos con hidróxido de sodio NaOH en condiciones severas (T: 200 – 240 °C y altas presiones) para formar aluminatos  $Al(OH)_4^-$ , la ecuación 1.2., muestra la reacción de disolución de la gibbsita y la ecuación 1.3., muestra la reacción de disolución de la bohemita y el diásporo presentes en el mineral bauxita.



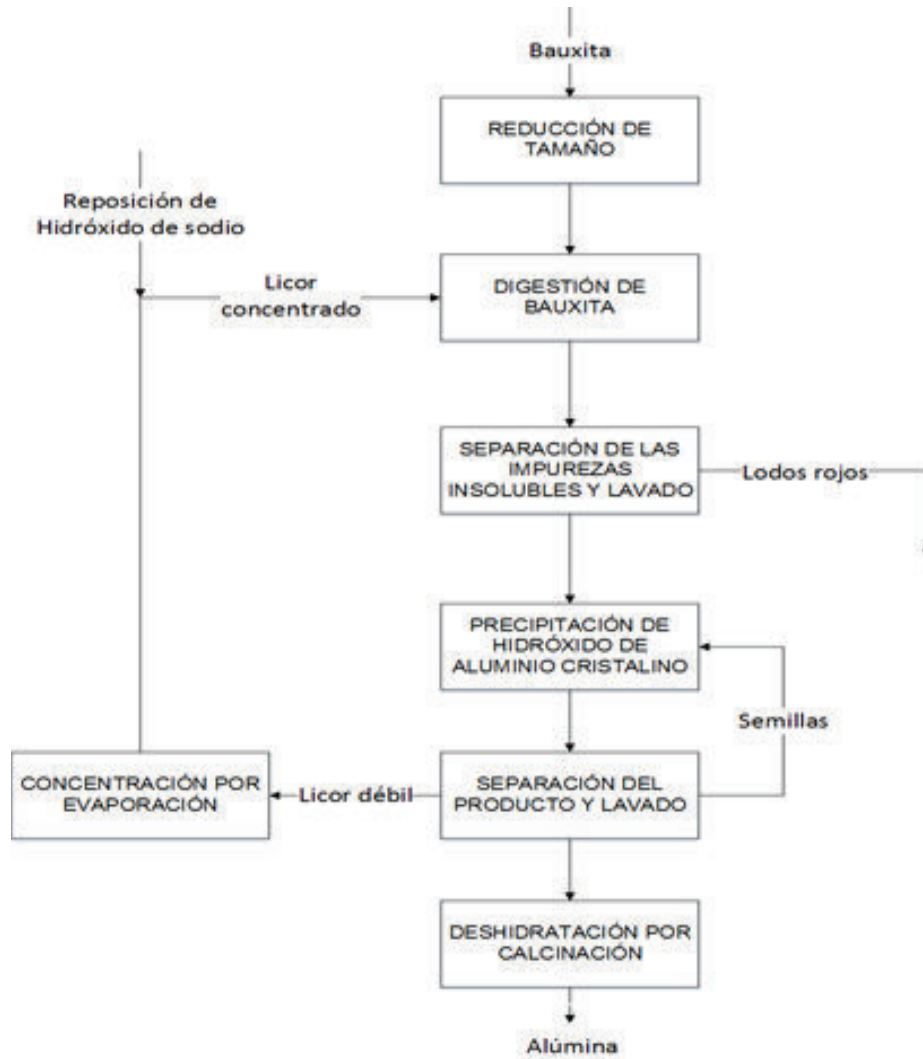
Los aluminatos formados son precipitados como cristales de hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  mediante despresurización y enfriamiento de la solución, de acuerdo a la ecuación 1.4.



El hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  es calcinado para obtener óxido de aluminio  $Al_2O_3$ , según indica la ecuación 1.5.



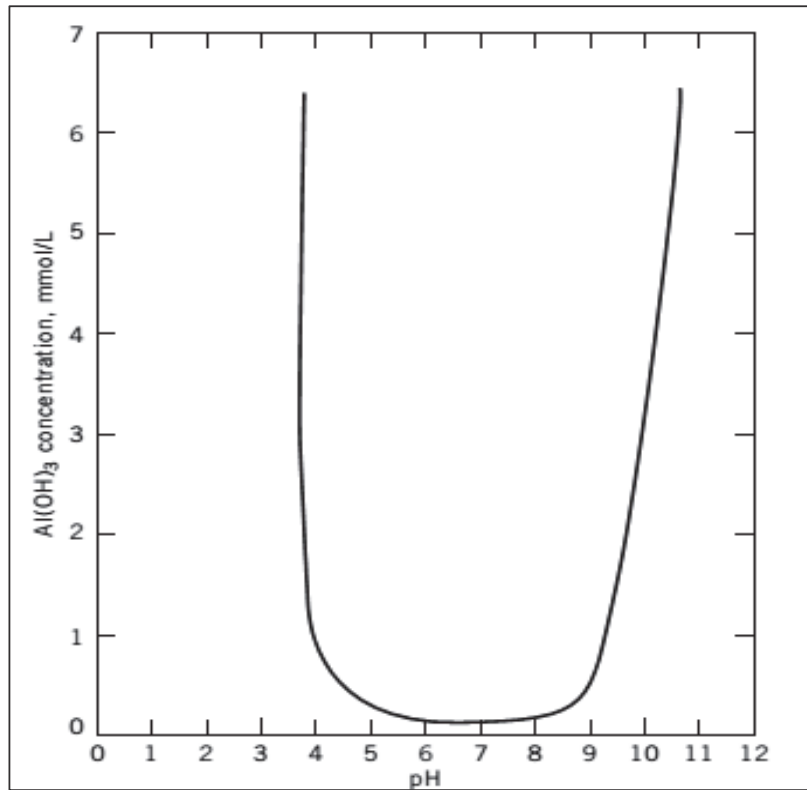
Más del 90% de la producción de alúmina del proceso Bayer está destinada a la producción de aluminio metálico mediante la reducción electrolítica del metal y solo un pequeño porcentaje está destinado a la producción de alúmina activada, en la figura 1.5., se muestra un diagrama de flujo del proceso Bayer. (Keith et al., 2007, p. 11)



**Figura 1.5.** Diagrama de flujo del proceso Bayer

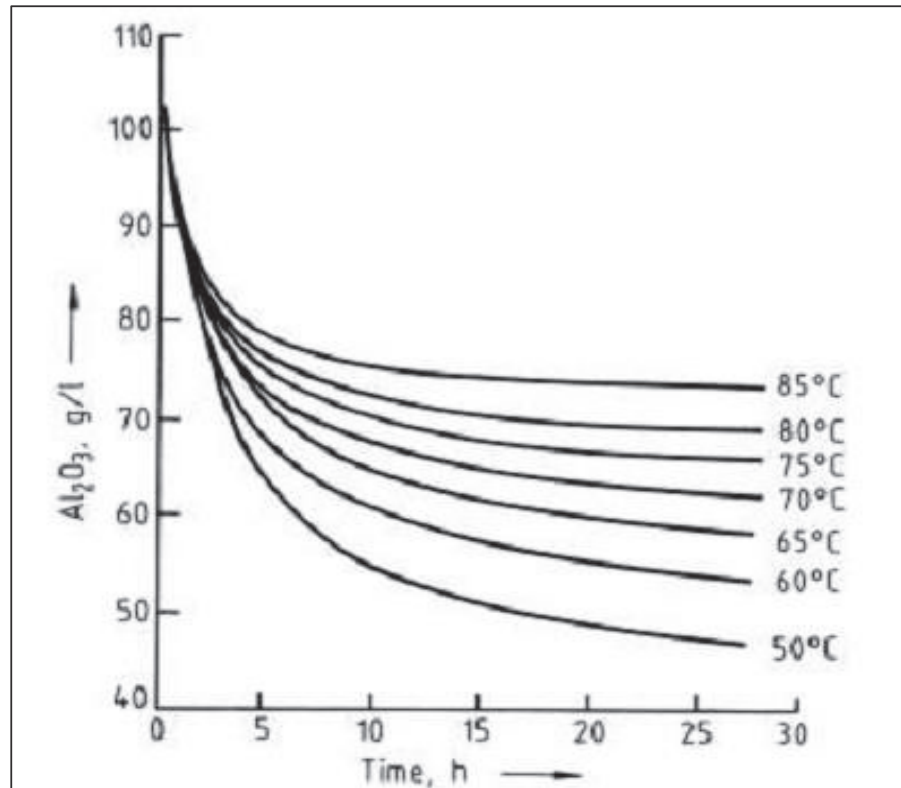
### 1.2.2. PRECIPITACIÓN POR NEUTRALIZACIÓN

El hidróxido de aluminio al ser hidrofílico precipita rápidamente formando geles que posteriormente cristalizan, el grado de cristalización depende del pH de precipitación, del tiempo de residencia de los cristales en el licor madre y de la temperatura de precipitación. En la figura 1.6., se muestra la solubilidad del hidróxido de aluminio en función del pH, en el rango comprendido entre 4 y 9 se provoca una rápida precipitación de coloides de hidróxido de aluminio que forman geles.



**Figura 1.6.** Solubilidad del hidróxido de aluminio en función del pH (Othmer, 2004, p. 427)

El precipitado inicial es un producto amorfo que posteriormente se transforma en cristales gracias al tiempo de residencia en el licor madre, por si solo es difícil la cristalización por lo que es necesario colocar semillas de hidróxido de aluminio en el licor madre. La velocidad de crecimiento del cristal puede llegar a 9  $\mu\text{m}/\text{h}$ , el crecimiento del cristal es independiente del tamaño de grano ya que este último depende de la aglomeración de los cristales que es favorecida por una alta sobresaturación de la solución. La figura 1.7., muestra la velocidad de precipitación del hidróxido de aluminio a diferentes temperaturas, se muestra como función de la concentración del óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) debido a que inicialmente se tiene geles que son alúminas altamente hidratadas.



**Figura 1.7.** Velocidad de precipitación del hidróxido de aluminio en función de la temperatura (Keith et al., 2007, p. 23)

Dependiendo del pH de trabajo se obtiene gibbsita, bohemita o bayerita:

- a pH entre 6 - 7 se obtiene bohemita
- a pH < 5 y pH > 8 se forma la gibbsita o la bayerita.

Para aplicaciones catalíticas se usa gibbsita como precursor de alúmina activada, debido a que la bayerita se obtiene únicamente de forma sintética y su obtención es mucho más compleja que los otros hidróxidos y la bohemita no es una fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente.

Una vez cristalizado los geles de hidróxido de aluminio es necesario remover los iones mediante lavados sucesivos de los cristales obtenidos y finalmente se seca para obtener el hidróxido de aluminio que mediante deshidratación controlada da lugar a la alúmina activada.



El método de precipitación incluye reacciones de neutralización en medio acuoso de sales de aluminio (cloruros, sulfatos, nitratos, etc.) con álcalis (hidróxido de sodio, urea, hidróxido de amonio, formamida, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hexametilentetramina, etc.), además incluye las reacciones de lixiviación de aluminio metálico que dan como resultado iones intermedios que son neutralizados usando ácidos o bases. (Nguefack, Florin, Rossignol y Kappenstein, 2003, p. 4279)

### 1.2.2.1. Lixiviación ácida de aluminio metálico

El mecanismo de formación del hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  vía lixiviación ácida se da por ionización del aluminio y desprendimiento de hidrógeno, según muestra la ecuación 1.6., el ion aluminio se hidroliza dando como resultado la especie catiónica  $Al(OH)_2^+$  de acuerdo a la ecuación 1.7., que en presencia de una sustancia básica que aporta hidroxilos precipita en forma de hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$ , de acuerdo a la ecuación 1.8.

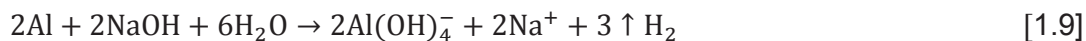


Los protones  $H^+$  se neutralizan con los iones  $OH^-$  que aporta la sustancia básica y provoca alto consumo de reactivo de la sustancia neutralizadora, a su vez los iones que acompañan al ácido se neutralizan con los iones que acompañan a la base usada para la neutralización, dando como resultado sales (cloruro de sodio, cloruro de aluminio, etc.) que deben ser eliminadas mediante lavados. (Rodríguez, Villaquirán y Cobo, 2001, p. 259)

Finalmente se obtiene la alúmina activada mediante deshidratación del hidróxido obtenido, siguiendo la ecuación 1.5., mostrada en la sección 1.2.1.

### 1.2.2.2. Lixiviación básica de aluminio metálico

En condiciones fuertemente básicas el aluminio metálico reacciona con el grupo hidroxilo de la sustancia básica dando origen al anión  $Al(OH)_4^-$  y el desprendimiento de hidrógeno, tal como se muestra en la ecuación 1.9. A partir de la especie  $Al(OH)_4^-$  se precipita hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$  de acuerdo a la ecuación 1.10 similar al proceso Bayer, con la diferencia que en el proceso Bayer se precipita por despresurización del sistema y en este método se precipita por cambio del pH de la solución.



Una vez obtenido el hidróxido de aluminio debe ser deshidratado por calcinación, de acuerdo a la ecuación 1.5., descrita en la sección 1.2.1.

### 1.2.3. RUTA SOL GEL

La ruta sol gel es una de las técnicas más utilizadas para la obtención de alúminas activadas debido a su sencillez y versatilidad, emplea sales de aluminio o compuestos orgánicos de aluminio (metilatos, etilatos, alcoholatos, isopropóxidos, butóxidos de aluminio, etc.) que al ser hidrolizadas generan geles coloides altamente puros, el mecanismo general de reacción se describe en la ecuación 1.11.



Las características del hidróxido de aluminio obtenido dependen del precursor empleado, de la concentración, de la temperatura de hidrólisis, la velocidad y del tiempo de mezcla y del tiempo de envejecimiento.

En la ruta sol gel se puede diferenciar dos vías de obtención de hidróxido de aluminio:

- La ruta xerogel cuando se evapora el disolvente mediante calentamiento
- La ruta aerogel cuando se extrae el solvente mediante filtración, sin involucrar calentamiento que cambia las propiedades finales del hidróxido de aluminio

Tal como se indicó en los métodos antes descritos, para obtener la alúmina activada se debe deshidratar de manera controlada, el gel de hidróxido de aluminio obtenido. (Benítez et al., 2013, pp. 256-257)

### **1.3. CATALIZADORES SOPORTADOS**

Un catalizador es una sustancia que actúa incrementando la velocidad de reacción, sin que ese consuma en el proceso, cambia el equilibrio químico en reacciones termodinámicamente posibles.

Los catalizadores soportados son productos altamente sofisticados formados de un soporte y una fase activa. El soporte se caracteriza por ser un óxido refractario, poroso, generalmente en forma de esfera, cilindro, anillo, etc. Normalmente calcinado a temperaturas altas que le dan estabilidad, no actúa como catalizador, sino que ayuda a dispersar y estabilizar la fase activa que es propiamente la que actúa en la aceleración de la reacción. A escala industrial los soportes más usados son alúmina, sílica - alúmina, tamices moleculares y carbón activado. (Lloyd, 2011, p. 5)

Un catalizador soportado, ideal para usarse a escala industrial se caracteriza por tener las siguientes características:

- Actividad y selectividad: que garantice alta productividad, con velocidades de reacción muy grandes utilizando volúmenes de reactores muy pequeños, lo que

se consigue con buenas propiedades texturales del soporte (área superficial, tamaño de poro, distribución de tamaño de poro).

- Estabilidad térmica y química: para que mantenga su nivel de actividad y selectividad inicial, que tenga resistencia contra “venenos” de los catalizadores que pueden ser parte del sistema reactante o introducirse accidentalmente al proceso y resistencia contra la temperatura.
- Regenerabilidad: A pesar que el catalizador no se consume en la reacción, se desactiva ya sea por saturación de residuos de reactivos o productos de la reacción y se requiere que se pueda activar nuevamente, ya sea por procesos químicos (ej. lavados ácidos) o procesos físicos (ej. calcinación)
- Maleabilidad: dependiendo de los reactivos, de los equipos o de las condiciones termodinámicas en las que se lleve a cabo el proceso se requiere diferentes formas del catalizador ya sea polvos, tabletas, gránulos, perlas, extruidos, anillos, etc. Esta característica está dada por el soporte.
- Resistencia mecánica contra la abrasión y la erosión: para evitar el desgaste del catalizador y la generación de partículas más pequeñas.
- Reproducibilidad: es el mayor problema de la industria catalítica, ya que son muchos factores que influyen en el producto final y a pesar de las innumerables investigaciones realizadas en el campo de la catálisis, la preparación del catalizador sigue siendo un arte difícil de reproducir.
- Costo: los catalizadores soportados son menos costosos en comparación a otro tipo de catalizadores, debido a que se utiliza una pequeña cantidad de fase activa y además del hecho de ser regenerables, sin embargo, no dejan de ser costosos atribuidos a las materias primas y al estricto proceso de preparación. (Hagen, 2006, pp. 4 - 9)

### 1.3.1. MÉTODO DE PREPARACIÓN

Los métodos de preparación de catalizadores soportados más conocidos son impregnación y precipitación, son métodos muy similares entre sí, la diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir que determinan las propiedades catalíticas finales y la mayor diferencia entre ambos métodos es el costo.

La preparación de los catalizadores depende de tres importantes parámetros: Punto isoeléctrico del óxido, el pH de la solución que contiene la fase activa y la carga del ion que será adsorbido.

El punto isoeléctrico (I.E.P.S.) o punto de carga cero (Z.P.C.) es característico de cada óxido y se define como la tendencia de un óxido mineral en suspensión a polarizarse en una solución acuosa y permanece cargado eléctricamente. El punto isoeléctrico de un óxido es importante debido a que a pH menor que el punto isoeléctrico la tendencia es a polarizarse positivamente y adsorber aniones, mientras que a pH mayor que el punto isoeléctrico adsorbe cationes debido a la tendencia de polarizarse negativamente, por lo tanto, al conocer el punto isoeléctrico del óxido en la preparación de catalizadores permite estimar la capacidad de adsorción y el intervalo de pH de la solución que contiene la fase activa. Por ejemplo, el óxido de aluminio  $Al_2O_3$  tiene el punto isoeléctrico cercano a pH 8 y para la preparación de catalizadores se requiere una solución aniónica precursora de fase activa a pH inferior a 8 o una solución catiónica precursora de fase activa a pH superior a 8. (Hutchings, 2005, p. 6)

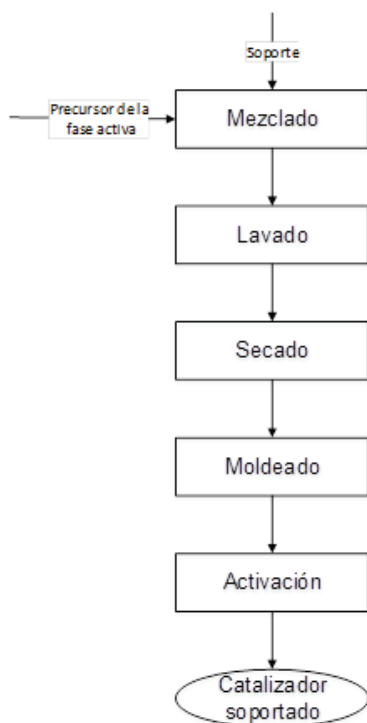
A continuación, se describe los dos métodos usados a escala industrial para la preparación de catalizadores soportados:

- **Impregnación**

La preparación de catalizadores soportados a través del método de impregnación es el método más usado a escala industrial, debido a que es el más versátil y económico. Consiste en poner en contacto por determinado tiempo el soporte con una solución precursora de la fase activa para que esta se disperse en los poros del soporte, posteriormente se elimina el disolvente de los poros del soporte por secado y finalmente se activa el catalizador mediante calcinación o reducción.

Dependiendo de la fase activa que se va a depositar en el soporte catalítico se suele adicionar un soluto para que ayude a precipitar, esta variación del método se denomina co-impregnación o impregnación simultánea, donde el soluto compite con la fase activa por los sitios activos del soporte, pero se suele adicionar un soluto que sea más fuertemente adsorbido para que empuje a la fase activa más débilmente adsorbida a los sitios activos. El propósito del soluto es controlar la uniformidad catalítica o enriquecer el catalizador de fase activa.

La figura 1.8., muestra un esquema del proceso de preparación de catalizadores soportados mediante impregnación. (Lloyd, 2011, p. 13)



**Figura 1.8.** Esquema de la producción de catalizadores soportados mediante el método de impregnación

Las variables que influyen en la impregnación del catalizador son:

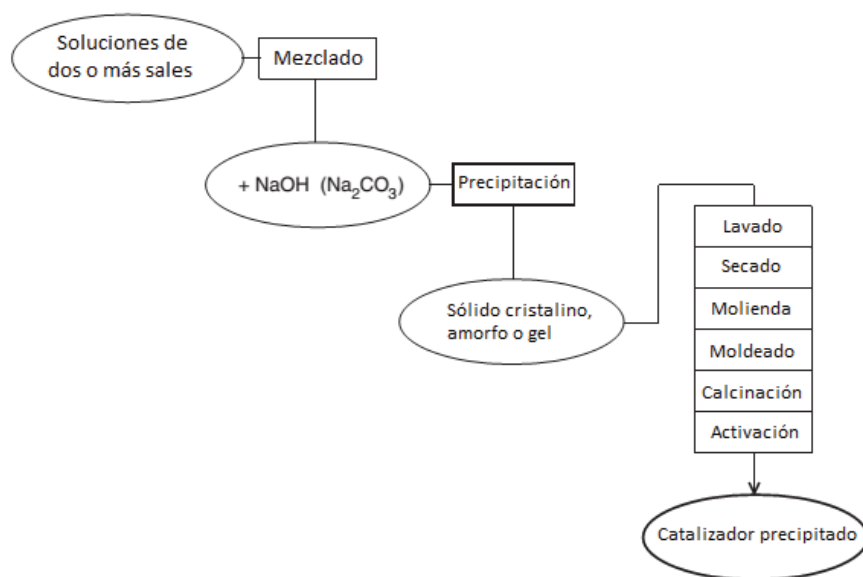
- El volumen de la solución acuosa que contiene la fase activa debe ser lo suficientemente grande respecto al volumen total del poro del soporte para conseguir una distribución uniforme.
- El tiempo de impregnación influye en el resultado final ya que periodos largos aumentan la concentración superficial local de la fase activa en el soporte y se obtiene una distribución uniforme en el catalizador.
- La naturaleza débil o fuerte de la adsorción de la fase activa, ya que la adsorción débil provoca la distribución mayor en la superficie del catalizador de afuera hacia adentro mientras que la adsorción fuerte provoca una deposición superficial de la fase activa en el soporte.

- La temperatura de secado debe estar entre 50 °C y 200 °C para eliminar el 99% de la humedad para garantizar la estabilidad del catalizador, ya que primero se evapora el agua superficial y luego el agua de los poros, si la velocidad de secado es muy rápida el vapor generado en los poros puede ejercer una fuerza tan alta que rompa las paredes internas del soporte lo cual quita área superficial y conexión de los poros internamente.
- La calcinación afecta directamente a la actividad, selectividad, resistencia mecánica y vida útil del catalizador debido al cambio en el tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro. La calcinación se lleva a cabo en atmósferas de aire u oxígeno, ocurre a temperaturas entre 200 °C y 1200 °C, la temperatura de calcinación es propia de cada sistema soporte-fase activa y debe ser controlada para evitar el colapso de las paredes del soporte. La calcinación se realiza con el fin de descomponer las sales metálicas utilizadas como precursor en óxidos metálicos que pueden ser reducidos a metales que son propiamente la fase activa, para remover materiales no deseados y para promover las reacciones entre la fase activa y el soporte. (Geus, 2007, pp. 341-344)

- **Precipitación**

Consiste en mezclar dos o más soluciones y sólidos en suspensión, puede agregarse aglomerantes, activadores, agentes formantes de poros, cementos, lubricantes y otros agentes formadores de catalizadores (NaOH o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), etc., posteriormente se realizan lavado, secado, molienda, moldeado, calcinación y activación del producto. Por medio de este método se obtiene un pellet uniforme y con buena actividad catalítica, sin embargo, es necesario usar mayor cantidad de fase activa que el método de impregnación que resulta un método más costoso. En la figura 1.9., se muestra un diagrama de flujo de obtención de catalizadores soportados por el método de precipitación. (Carballo, 2002, p. 176)





**Figura 1.9.** Diagrama de flujo de la producción de catalizadores soportados, mediante precipitación

En la tabla 1.3., se muestra un cuadro comparativo de las ventajas y desventajas de los dos métodos de preparación de catalizadores soportados descritos (Lloyd, 2011, p. 8):

**Tabla 1.3.** Comparación entre el método de impregnación y el método de precipitación para la preparación de catalizadores soportados

	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Impregnación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere pocos equipos debido a que puede omitirse algunas etapas (filtrado, lavado, moldeado).</li> <li>• Método relativamente económico.</li> <li>• La fase activa y el soporte se producen por separado.</li> <li>• Distribución no uniforme del catalizador que es útil cuando hay problemas de difusión, selectividad, desgaste y envenenamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cantidad limitada de fase activa que se incorpora al soporte.</li> <li>• Puede usarse múltiples ciclos de impregnación, secado y calcinación, para incrementar la cantidad de fase activa, pero conducen a un incremento en el costo de preparación.</li> </ul>
<b>Precipitación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede incorporarse cantidades relativamente altas de fase activa al soporte.</li> <li>• Distribución uniforme del catalizador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere de un número fijo de equipos, para cada etapa.</li> <li>• Método costoso</li> <li>• La fase activa y el soporte se producen juntas.</li> </ul>

### 1.3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS

No existe una técnica que caracterice por completo a un catalizador por lo que es necesario combinar varias técnicas, las mismas técnicas se puede usar tanto para caracterizar al soporte como al catalizador. A continuación, se describe brevemente cada técnica:

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X realiza análisis cualitativo y cuantitativo mineralógico mediante identificación de las fases cristalinas, incluye la diferenciación de polimorfismos y formas alotrópicas, se puede estimar el tamaño de los cristales y muestra el estado de dispersión de fases activas en la superficie de catalizadores, además permite caracterizar todas las especies químicas presentes en el catalizador. La desventaja de esta técnica radica en que analiza únicamente sustancias cristalinas y su límite de detección es del 1%, por lo que no se puede analizar trazas (ppm). (Chorkendorff et al., 2003, p. 131-133)

- **Plasma acoplado inductivamente (ICP)**

Esta técnica realiza análisis elemental cualitativo y cuantitativo de muestras, el análisis se realiza mediante atomización o ionización de la muestra. Dependiendo del detector se puede determinar simultáneamente diferentes analitos desde el orden de los mg/L (Espectrometría de emisión óptica ICP-OES) a los ng/L (Espectrometría de masas IC-MS). Los rangos de medición de esta técnica son más amplios que la espectrofotometría de absorción atómica (AA) y requiere que la muestra sea líquida para poder analizar.

- **Espectrofotometría de absorción atómica (AA)**

Es una técnica elemental que permite analizar cualitativa y cuantitativamente contenidos desde trazas (ppm) hasta porcentajes, sin embargo, al ser una técnica elemental analiza el contenido total de cierto elemento independientemente del tipo de compuesto que se encuentre formando. Esta técnica atomiza la muestra mediante llama u horno de grafito y cuantifica todos los metales presentes. (Skoog, Holler, Nieman y Gómez, 2001, pp. 147,212)

- **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Es una técnica de caracterización cualitativa y cuantitativa no destructiva de todos los elementos presentes en las superficies, excepto hidrogeno y helio. La importancia de esta técnica en la caracterización de catalizadores radica en que se puede conocer el grado de dispersión de la especie activa sobre la superficie del catalizador, diferenciar distintos estados de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación) de los átomos en las muestras sólidas analizadas, es sensible exclusivamente a las primeras capas de la superficie de los sólidos (20-30 Å), permitiendo obtener información sobre las propiedades físicas, químicas y electrónicas siendo el límite de detección de esta técnica es del 0.5% para cada especie química.

- **Espectrometría Raman**

Es una técnica de caracterización no destructiva, basada en la dispersión inelástica de la luz en la interacción entre los fotones y las moléculas, para el estudio de modos rotacionales, vibracionales y otros de baja frecuencia en un sistema, la información vibracional es específico de los enlaces químicos de las moléculas, permitiendo conocer la cristalografía de moléculas sólidas. Esta técnica arroja alta resolución espacial que permite analizar áreas muy pequeñas de la muestra, en el orden de los micrones, además permite estudiar los enlaces químicos.

- **Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

Esta técnica determina las características de sólidos a niveles nanométricos, inclusive atómicos, la potencia del haz de electrones permite que estos interactúen con el material y además que puedan ser atravesados obteniendo así imágenes convencionales de alta resolución, de campo oscuro, composición química e información sobre los planos cristalinos.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica semicuali-cuantitativa, tiene el mismo principio de funcionamiento de la microscopía óptica, pero reemplaza el haz de luz por haz de electrones. Permite observar y caracterizar la superficie de materiales orgánicos e inorgánicos y entrega información morfológica del material analizado. Además, un equipo de microscopía electrónica de barrido, acoplado a un detector permite identificar todos los elementos presentes en la muestra y los cuantifica de manera bastante aproximada. (Águila, 2010, p. 22)

- **Adsorción física de N<sub>2</sub> por el método BET**

El análisis BET es una técnica de caracterización física tanto de soportes como de catalizadores soportados, permite conocer el área superficial en m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro en cm<sup>3</sup>/g y la distribución del tamaño de poro generalmente en Å.

La técnica se basa en la elaboración de isotermas de adsorción utilizando la relación formulada por Brunauer, Emmet y Teller (BET) cuyo objetivo es relacionar el número total de moléculas adsorbidas y el número total de centros de adsorción (Condon, 2006, pp. 60-62). La interpretación de estas isotermas permite conocer las propiedades texturales tanto de los soportes como de los catalizadores soportados.

- **Pruebas en función de la aplicación específica que se le da al catalizador**

Además de todas las características combinadas del catalizador determinadas usando las técnicas antes descritas, se puede realizar pruebas específicas de acuerdo a la aplicación, por ejemplo, la prueba del tiofeno para la hidrodesulfuración (HDS).

La hidrodesulfuración consiste en eliminar el azufre de las diferentes fracciones del petróleo, usando hidrógeno y un catalizador de cobalto y molibdeno soportado en alúmina activada (Co-Mo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dando como resultado moléculas de hidrocarburos y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S). La prueba consiste en poner en contacto el tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) con el catalizador de HDS (Co-Mo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ingresar un flujo de hidrógeno de 100 ml/min a 300°C durante 2 horas y al final tomar una muestra y analizar por cromatografía de gases la conversión del tiofeno en H<sub>2</sub>S.

- **Características físicas: propiedades mecánicas y granulométricas**

Para determinar las propiedades mecánicas (resistencia, tenacidad, dureza) se utiliza las mismas técnicas utilizadas para determinar las propiedades mecánicas de los polímeros, formando probetas con el catalizador y sometiendo a diferentes esfuerzos axiales y tangenciales, y obteniendo curvas de esfuerzo deformación.

La dureza de los catalizadores soportados tanto al rayado, a la penetración, al desgaste o al impacto, se puede determinar mediante ensayos dinámicos (impacto al material o roce con otro material) y ensayos estáticos (carga continua sobre el material).

Los catalizadores soportados, dependiendo de la forma (polvos, bolas, pellets cilíndricos, etc.), su granulometría puede ser caracterizada utiliza granulometría láser (granos en el orden de nanómetros y micrómetros) y para tamaños superiores, mediante análisis granulométrico con tamices estandarizados.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención de alúmina activada a partir de aluminio recuperado de envases Tetra Pak para su aplicación como soporte de catalizador.

Para lograr este objetivo se recuperó el aluminio de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis que se usó como precursor para la síntesis de hidróxido de aluminio mediante cuatro vías de obtención, una vez calcinado el hidróxido de aluminio se obtuvo la alúmina activada que finalmente fue usada como soporte de un catalizador de cobre y probado en la oxidación del ion cianuro. La metodología seguida se resume en la figura 2.1.

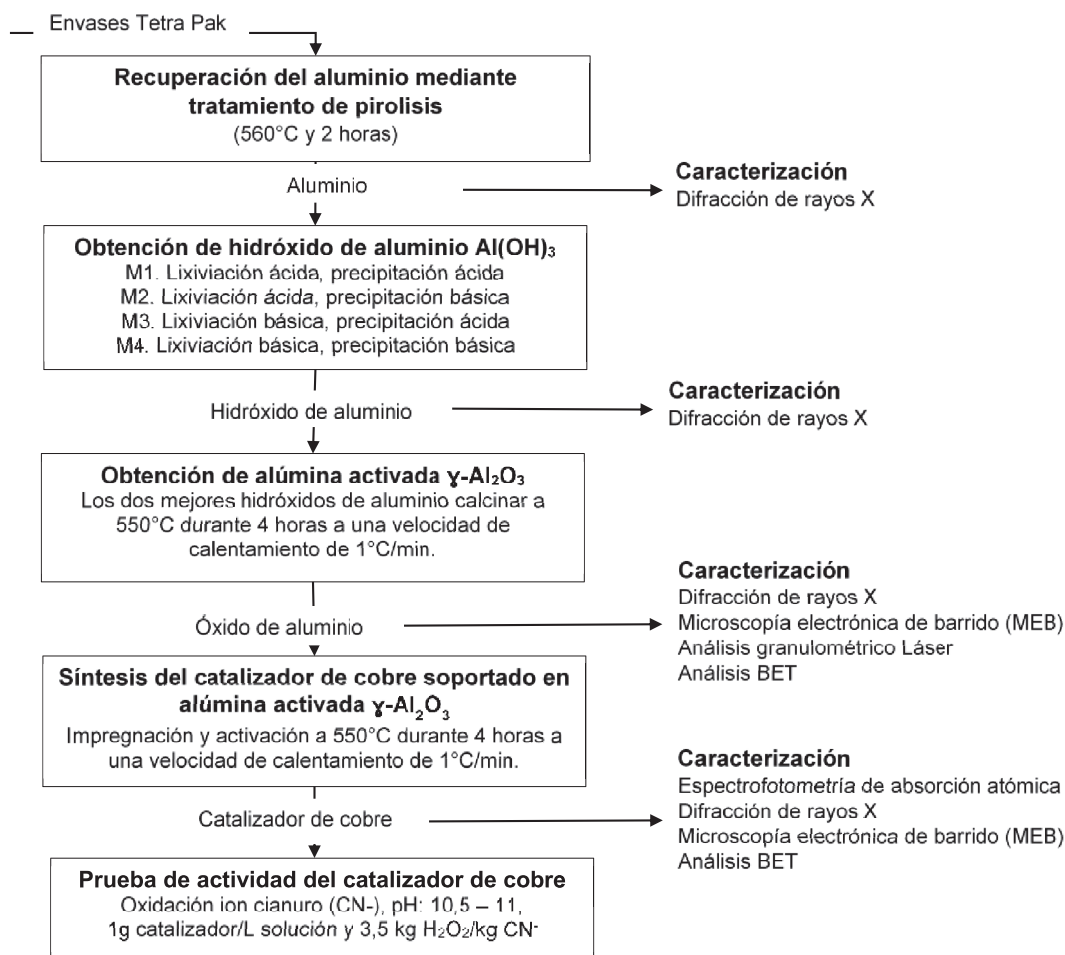


Figura 2.1. Metodología experimental propuesta para el presente proyecto de titulación

## **2.1. RECUPERACIÓN DEL ALUMINIO DE ENVASES TETRA PAK MEDIANTE TRATAMIENTO DE PIRÓLISIS**

### **2.1.1. TRATAMIENTO DE PIRÓLISIS DE LOS ENVASES TETRA PAK**

Para la recuperación del aluminio se realizó una pirólisis de los envases Tetra Pak en atmósfera reductora a 560°C durante 2 horas en una mufla eléctrica artesanal, tal como se describe en la primera parte del proyecto denominado “Recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak mediante un proceso de pirólisis, fusión y lixiviación”. (Endara, 2004, p. 103). La pirólisis en atmósfera reductora se realizó con el fin de evitar que el aluminio recuperado se oxide ya que va a ser utilizado en la siguiente etapa y lo ideal es que el metal sea de alta pureza para minimizar el gasto de reactivos, la atmósfera reductora se consiguió limitando la cantidad de oxígeno que entra en contacto con los envases Tetra Pak para lo cual se colocó una ligera capa de aserrín sobre dichos envases durante la pirólisis.

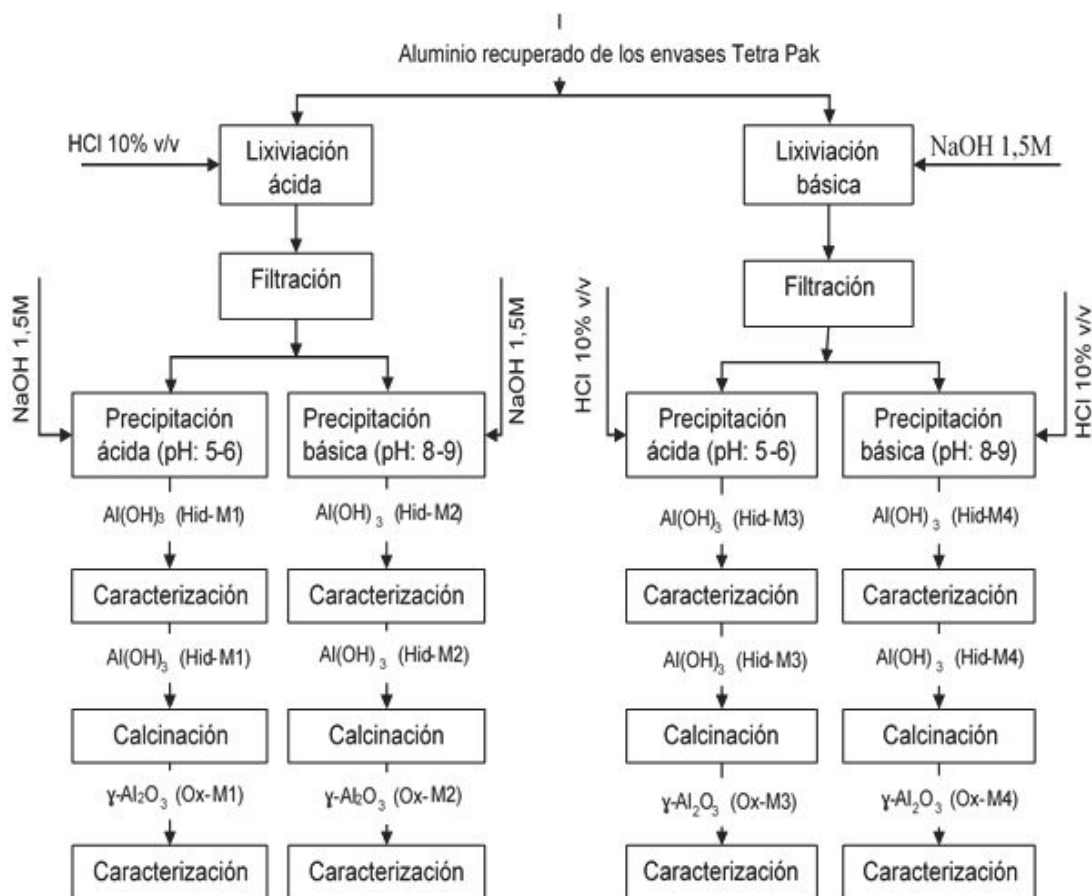
Una vez pirolizados los envases Tetra Pak, se tamizó el material obtenido para separar el aluminio de la ceniza.

### **2.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL ALUMINIO OBTENIDO DEL TRATAMIENTO DE PIRÓLISIS**

El aluminio obtenido mediante tratamiento de pirólisis de los envases Tetra Pak, se analizó por Difracción de Rayos X (DRX) para conocer la mineralogía del aluminio obtenido. Para el análisis se utilizó un difractómetro Bruker AXS modelo D8 Advance donde la cualificación y cuantificación se determinó mediante el uso de software EVA y TOPAS, disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional.

## 2.2. EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OBTENCIÓN DE ALÚMINA ACTIVADA, A PARTIR DEL ALUMINIO RECUPERADO

El aluminio recuperado en la etapa anterior se lixivió en condiciones ácidas y en condiciones básicas, cada lixiviado fue precipitado en medio ácido y en medio básico obteniéndose así cuatro hidróxidos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que fueron caracterizados y calcinados para obtener alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que también fue caracterizada. En la figura 2.2., se esquematiza la metodología experimental seguida.



**Figura 2.2** Metodología experimental propuesta para la obtención de alúmina activada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir del aluminio recuperado



### 2.2.1. ENSAYOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓXIDO DE ALUMINIO $\text{Al(OH)}_3$ A PARTIR DEL ALUMINIO RECUPERADO

Se preparó cuatro medios de obtención de hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$  diferentes entre sí, denominados M1, M2, M3 y M4.

El aluminio recuperado de los envases Tetra Pak fue lixiviado estequiométricamente en condiciones ácidas y en condiciones básicas.

Para la lixiviación ácida se puso en contacto estequiométrico 10 g de aluminio con ácido clorhídrico (HCl) 10% v/v para formar iones  $\text{Al(OH)}_2^+$  en solución, la reacción se llevó a cabo con ligero calentamiento y finalizó una vez dejó de desprender vapores. El lixiviado ácido fue dividido en dos partes y cada uno fue neutralizado usando hidróxido de sodio (NaOH) 1,5M para precipitar hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$ , una parte fue neutralizada hasta pH ácido comprendido entre 5 – 6 (M1), la otra parte fue neutralizado hasta pH básico comprendido entre 8 – 9 (M2).

La cantidad teórica de ácido clorhídrico requerido para la lixiviación ácida del aluminio metálico, se calculó mediante estequiometria usando la ecuación 1.6 y fue de 39,44 g de ácido clorhídrico por cada 10 g de aluminio metálico.

Para la lixiviación en condiciones básicas, se mezcló estequiométricamente 10 g de aluminio con hidróxido de sodio (NaOH) 1,5M para formar iones  $\text{Al(OH)}_4^-$  en solución, la reacción se llevó a cabo con ligero calentamiento y finalizó cuando no hubo el desprendimiento de vapores. El lixiviado básico fue dividido en dos partes y cada uno fue neutralizado con ácido clorhídrico (HCl) 10% v/v para precipitar hidróxido de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$ , una parte fue neutralizada a pH ácido comprendido entre 5 – 6 (M3) y otra parte fue neutralizado a pH básico comprendido entre 8 – 9 (M4).

La cantidad teórica de hidróxido de sodio requerida para la lixiviación básica de aluminio se calculó mediante estequiometria usando la ecuación 1.9 y fue de 14,81 g de hidróxido de sodio por cada 10 g de aluminio metálico.

Las condiciones de obtención de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ensayo se resumen en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Condiciones de obtención de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak

Código	Agente lixiviante	Agente Precipitante	pH de precipitación
M1	Ácido clorhídrico (HCl) 10% v/v	Hidróxido de sodio (NaOH) 1,5M	Medio ácido (pH entre: 5 – 6).
M2	Ácido clorhídrico (HCl) 10% v/v	Hidróxido de sodio (NaOH) 1,5M	Medio básico (pH entre: 8 – 9)
M3	Hidróxido de sodio (NaOH) 1,5M	Ácido clorhídrico (HCl) 10% v/v	Medio ácido (pH entre: 5 – 6).
M4	Hidróxido de sodio (NaOH) 1,5M	Ácido clorhídrico (HCl) 10% v/v	Medio básico (pH entre: 8 – 9)

Cada precipitado obtenido fue madurado a 85 °C durante 24 horas colocando 1 g de semillas de hidróxido de aluminio, luego fue filtrado y lavado varias veces para remover los iones. Finalmente fue secado y triturado en un mortero para homogenizar el tamaño del polvo de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido.

### 2.2.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO $\text{Al}(\text{OH})_3$ OBTENIDO

Los cuatro hidróxidos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo Bruker AXS modelo D8 Advance, con el objetivo de determinar las fases mineralógicas presentes y la presencia de contaminantes para seleccionar los dos mejores hidróxidos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a usarse en la siguiente etapa.

### **2.2.3. OBTENCIÓN DE ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MEDIANTE CALCINACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO Al(OH)<sub>3</sub> OBTENIDO**

Los dos mejores hidróxidos de aluminio Al(OH)<sub>3</sub> obtenidos fueron calcinados durante 4 horas a 550°C en pasos de 1°C/min para obtener alúmina activada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La calcinación de los hidróxidos de aluminio Al(OH)<sub>3</sub> se realizó en un horno tubular Nobertherm P330, RT50-250/11 disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional, que permite un control preciso de la temperatura y de la velocidad de calentamiento, además de proporcionar un calentamiento uniforme para controlar las características finales de la alúmina activada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **2.2.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MINERALÓGICA DE LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OBTENIDA**

Debido a la imposibilidad de caracterizar completamente el soporte usando una sola técnica se realizó la combinación de varios métodos, los mismos que se describen a continuación:

- **Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX)**

La caracterización mineralógica de la alúmina activada se realizó mediante difracción de rayos X con un equipo Bruker AXS modelo D8 Advance. El objetivo de la caracterización mineralógica fue determinar la formación de alúmina activada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la fase mineralógica presente.

De manera paralela se analizó una muestra de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Baker Analyzer Reagent) activada mediante calcinación durante 4 horas a 550°C en un horno tubular Nobertherm P330, RT50-250/11.

- **Caracterización física mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Con el fin de determinar la morfología de las alúminas activadas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas se generó imágenes en alta resolución en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDX) TESCAN modelo VEGA II LMU con microanalizador de Rayos X Bruken Quantax 200, disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional.

Para el análisis se preparó la alúmina activada ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de la siguiente manera:

- Se dispersó una pequeña cantidad de muestra a analizar en alcohol mediante agitación.
- Con una pipeta Pasteur se colocó una gota de alcohol que contiene la muestra en el porta muestras del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).
- Se evaporó el alcohol mediante secado al ambiente.
- Finalmente se recubrió con una capa de oro para hacer conductora a la muestra, utilizando un equipo SPI Module TM Sputter/Carbon Coaters, disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional.

De la misma forma antes descrita se preparó una muestra de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Baker Analyzer Reagent) activada mediante calcinación durante 4 horas a 550°C en un horno tubular Nobertherm P330, RT50-250/11 y se observó la morfología de la muestra en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

- **Caracterización física de la distribución de tamaño de partícula mediante Granulometría Láser**

El análisis granulométrico láser se realizó con el fin de determinar el tamaño de grano promedio de las partículas de las alúminas activadas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenidas.

El equipo utilizado para el análisis fue un equipo de análisis granulométrico Partica Laser Scattering Particle Distribution Analyzer LA-950V2, disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional.

- **Caracterización física mediante análisis BET**

La alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) obtenida fue caracterizada por adsorción física de  $\text{N}_2$  en un equipo NOVA Surface Area Analyzer 4200e from Quantachrome Instruments, disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional.

Previo al análisis la muestra fue secada a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y desgasificada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , este análisis se llevó a cabo con el fin de conocer el volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), la distribución de tamaño de poro ( $\text{Å}$ ) y el área superficial específica (expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), basados en la isoterma de adsorción y utilizando el método BET. El conocimiento de las características superficiales del soporte (alúmina activada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) permite conocer la superficie disponible para dispersar una fase activa.

De manera similar se preparó una muestra de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial (Baker Analyzer Reagent) activada mediante calcinación durante 4 horas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  en un horno tubular Nobertherm P330, RT50-250/11 y se determinó sus características superficiales utilizando un equipo NOVA Surface Area Analyzer 4200e from Quantachrome Instruments.

### **2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN CATALIZADOR DE COBRE USANDO LA ALÚMINA ACTIVADA OBTENIDA**

La alúmina activada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenida en el presente trabajo fue utilizada como soporte de un catalizador de cobre.

Se determinó el contenido adecuado de cobre en el catalizador mediante pruebas preliminares en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial y posteriormente se preparó los

catalizadores utilizando las dos alúminas activadas ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) obtenidas en los procedimientos anteriores.

### **2.3.1. ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COBRE SOPORTADO EN LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ OBTENIDA**

Con el objetivo de determinar el contenido adecuado de cobre en el catalizador se realizó pruebas preliminares en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial, se preparó tres catalizadores con contenidos en peso de 1%, 5% y 10% de cobre, soportados en alúmina comercial. Cada catalizador fue evaluado en la oxidación del ion cianuro, usando peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente oxidante.

El cianuro tiene gran afinidad por el cobre cuando este se encuentra en cantidades mayores al 0,5% en compuestos oxidados, razón por la cual fue necesario medir la disolución de cobre en cada medio de oxidación. (Bustamante y Rojas, 2007, p. 152)

El mejor contenido de cobre en el catalizador fue determinado con la mejor combinación de resultados en remoción del ion cianuro y disolución del cobre, y con este contenido de cobre se procedió a preparar el catalizador utilizando las dos alúminas activadas ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) obtenida en el presente trabajo.

#### **2.3.1.1. Síntesis de catalizadores de cobre soportados en la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial**

Los catalizadores de cobre al 1%, 5% y 10% soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial, denominados Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%, respectivamente, se prepararon mediante el método de impregnación, para lo cual se activó la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial mediante calcinación a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas a una velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  en un horno tubular Nobertherm P330 RT50-250/11 y se mezcló con una solución acuosa de nitrato de cobre trihidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) en relación 1:10, con agitación constante y ligero

calentamiento hasta evaporación total del agua. El pH de trabajo fue ligeramente superior a 8.

El contenido de nitrato de cobre en la solución acuosa se calculó tal que el catalizador contenga 1%, 5% y 10% de cobre en relación al peso, se determinó que la cantidad de nitrato de cobre trihidratado para los tres ensayos fue:

- 3,80 g de nitrato de cobre trihidratado por cada 100 g de catalizador, para obtener 1% de cobre
- 11,02 g de nitrato de cobre trihidratado por cada 100 g de catalizador, para obtener 5% de cobre
- 38,04 g de nitrato de cobre trihidratado por cada 100 g de catalizador, para obtener 10% de cobre.

El producto obtenido fue lavado, filtrado, secado y calcinado a 550°C durante 4 horas a una velocidad de 1°C/min, en un horno tubular Nobertherm P330, RT50-250/11 para oxidar el cobre presente en el catalizador.

#### **2.3.1.2. Determinación de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en la alúmina comercial**

Para determinar la actividad de los catalizadores de cobre soportados en la alúmina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) denominados Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%, cada uno fue probado en la oxidación catalítica del ion cianuro usando peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente oxidante y se midió la concentración del cianuro libre de la solución en función del tiempo, mediante titulación o volumetría.

Cada sistema de oxidación consistió de 1 L de agua con 1 g de cianuro de sodio ( $\text{NaCN}$ ), que da una concentración inicial de 530 mg/L de cianuro ( $\text{CN}^-$ ), a pH comprendido entre 10,5 y 11,0 para asegurar que no se forme ácido cianhídrico ( $\text{HCN}$ ) y el valor medido corresponda únicamente a cianuro libre. El pH se reguló usando cal.

En cada medio se colocó el catalizador en relación 1 g catalizador/L de solución, 3,5 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg CN<sup>-</sup> como agente oxidante y cada 10 minutos se tomó una alícuota de 10 mL de solución y se tituló con nitrato de plata (Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 4,33 g/L usando yoduro de potasio como indicador. (Pesantez, de la Torre y Guevara, 2008, p. 5).

En el anexo I se muestra de manera ampliada la metodología experimental seguida para evaluar la actividad de los catalizadores obtenidos.

Cada muestra titulada fue almacenada y posteriormente analizada mediante absorción atómica para cuantificar la cantidad de cobre disuelto y poder determinar la actividad catalítica real del catalizador.

### **2.3.2. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN LA ALÚMINA ACTIVADA ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) OBTENIDA**

Con la mejor combinación de resultados de la actividad catalítica y de la disolución de cobre en la solución cianurada que arrojaron las pruebas preliminares de oxidación catalítica de cianuro, usando los catalizadores de cobre Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10% se decidió el contenido adecuado de nitrato de cobre trihidratado Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3 H<sub>2</sub>O en el catalizador y se procedió a preparar el catalizador de cobre utilizando las dos mejores alúminas activadas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenidas.

Para la preparación del catalizador de cobre soportado en las dos mejores alúminas activadas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenidas, se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.3.1.1.

### **2.3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LOS CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADO EN LA ALÚMINA ACTIVADA ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Las técnicas de caracterización de los catalizadores sólidos son las mismas técnicas utilizadas para la caracterización del soporte, a continuación, se amplía la información proporcionada por cada técnica para los dos catalizadores de cobre



soportados en alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y para el catalizador de cobre soportado en alúmina comercial con el mejor contenido del metal:

- **Caracterización química mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA)**

Los tres catalizadores fueron caracterizados por espectrofotometría de absorción atómica (AA) para cuantificar la cantidad de cobre que se dispersó en la superficie del soporte.

Para poder leer el contenido de cobre de catalizador obtenido se procedió a disgregar cada muestra, tal como se describe a continuación:

- Pesar 100 mg de muestra en el reactor de disgregación (recipiente de teflón con tapa).
- Añadir al reactor de disgregación 3 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), 3 mL de ácido fluorhídrico (HF) y colocar la tapa del reactor.
- Colocar el reactor de disgregación en el microondas durante 2,5 minutos.
- Retirar el reactor de disgregación del microondas y enfriar totalmente antes de abrir la tapa.
- Colocar 5 ml de ácido clorhídrico (HCl) al reactor de disgregación y cerrar nuevamente con la tapa del reactor.
- Colocar el reactor de disgregación dentro del microondas durante 2,5 minutos.
- Sacar el reactor de disgregación del microondas y enfriar totalmente antes de abrir la tapa.
- La solución obtenida de la disgregación de cada catalizador, aforar a 100 mL y leer por espectrofotometría de absorción atómica (AA) utilizando el equipo AAnalyst 300 Perkin Elmers disponible en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional.

- **Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX)**

Los tres catalizadores obtenidos fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) con un equipo Bruker AXS modelo D8 Advance con el fin de determinar la estructura cristalina del cobre en la superficie del catalizador.

- **Caracterización física y química mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Utilizando un equipo MEB-EDX TESCAN modelo VEGA II LMU se realizó imágenes con 750 y 1 500 aumentos, de los tres catalizadores obtenidos para conocer la estructura morfológica (la forma y el tamaño de partícula) y además se realizó un análisis químico semicuantitativo elemental para determinar el contenido de cobre disperso en el soporte (alúmina activada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- **Caracterización física mediante análisis BET**

Los tres catalizadores de cobre fueron analizados por Análisis BET por adsorción física de nitrógeno (N<sub>2</sub>) con un equipo NOVA Surface Area Analyzer 4200e.

Esta técnica de análisis permite obtener información del área superficial específica del catalizador (m<sup>2</sup>/g) que ya tiene la fase activa en su superficie, conocer el tamaño de poro (Å) y el volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g), para poder comparar con las propiedades superficiales de la alúmina activada precursora de cada catalizador.

## **2.4. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR DE COBRE OBTENIDO, MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL CIANURO**

Con el fin de determinar la actividad de los catalizadores de cobre soportados tanto en alúmina comercial como en la alúmina activada obtenida, se evaluó la oxidación catalítica de cianuro (CN<sup>-</sup>) y se comparó con la oxidación de la misma reacción usando 150 mg/L de cobre metálico granular (0,6 – 0,8 mm) como catalizador,

siendo este último un método usualmente utilizado en el tratamiento de efluentes cianurados. (Gaviria y Meza, 2006, p. 35)

Para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección 2.3.1.2.

## **2.5. DISEÑO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE UN CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OBTENIDA**

Basados en los resultados de las etapas anteriores se identificó la vía de obtención del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak que arrojó los mejores resultados en remoción del ion cianuro CN<sup>-</sup> y en función del mismo se propuso un diagrama de bloques con las principales operaciones requeridas y se realizó un balance de masa y de energía.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la obtención de alúmina activada a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak para su aplicación como soporte de catalizador, se dividió el proceso en cinco partes: recuperación del aluminio de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis, la obtención de la alúmina activada a partir del aluminio recuperado, la síntesis y caracterización de un catalizador de cobre soportado en la alúmina activada obtenida en la etapa anterior, la evaluación de la actividad catalítica del catalizador en la oxidación catalítica del ion cianuro y finalmente el diseño del proceso de obtención del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada obtenida.

A continuación , se presenta los resultados obtenidos en cada subcapítulo:

#### 3.1. RESULTADOS DE LA RECUPERACIÓN DEL ALUMINIO DE LOS ENVASES TETRA PAK MEDIANTE TRATAMIENTO DE PIROLISIS

Los resultados de la caracterización mineralógica del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis se resume en la tabla 3.1., y en el Anexo II se muestra el difractograma resultante.

**Tabla 3.1.** Composición mineralógica del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis

Compuesto	Fórmula	Contenido (%)
Aluminio metálico	Al	96,8
Hierro metálico	Fe	3,2

La caracterización del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak indica que el 96,8 % del producto obtenido corresponde a aluminio metálico, no indica la

presencia de óxido de aluminio que puede formarse debido a la presencia de oxígeno en el ambiente y la facilidad con la que se oxida el aluminio. El único contaminante significativo (mayor a 1%) que se detectó fue el hierro con contenido del 3,2 %, este elemento acompaña al aluminio en los envases Tetra Pak y un pequeño porcentaje puede deberse al hierro presente en los crisoles en los que se realizó la pirólisis de los envases Tetra Pak.

Sin embargo, se puede apreciar que el material obtenido en su gran mayoría es aluminio metálico que es lo que se buscaba, ya que en la etapa posterior ayuda a que no haya un gasto significativo de reactivo en contaminantes, que no haya reacciones paralelas y que el rendimiento del proceso sea mayor.

Por cada 50 g de envases Tetra Pak pirolizados se recuperó 2,1 g de aluminio de pureza 96,8 %, que da como resultado el 79% de recuperación del aluminio presente en los envases que es una recuperación alta considerando que el proceso llevado a cabo fue muy sencillo y no involucró operaciones ni equipos complejos.

En la tabla 3.2. se resume los resultados de la recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak.

**Tabla 3.2.** Recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak

	Masa (g)	Porcentaje (%)
Envases Tetra Pak	50,0	-
Aluminio en los envases Tetra Pak	2,5	5,0
Aluminio recuperado	2,1	79,0

### 3.2. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OBTENCIÓN DE LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ OBTENIDA A PARTIR DEL ALUMINIO RECUPERADO

Para la obtención de alúmina activada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak se dividió el proceso en dos partes, la primera parte consistió en obtener hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y en la segunda parte en la calcinación del hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  para obtener alúmina activada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO $\text{Al}(\text{OH})_3$ OBTENIDO

La caracterización mineralógica de los cuatro hidróxidos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenidos a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak se realizó mediante difracción de rayos X para determinar la formación del hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , la fase mineralógica y determinar la presencia de contaminantes. Los hidróxidos de aluminio caracterizados fueron Hid-M1, Hid-M2, Hid-M3 e Hid-M4.

Los resultados de la caracterización mineralógica se muestran en la tabla 3.3., y en el ANEXO III se muestra los difractogramas correspondientes a cada muestra.

**Tabla 3.3.** Caracterización mineralógica de los hidróxidos de aluminio obtenidos

Producto obtenido	Contenido %			
	Gibbsita $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$	Bayerita $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$	Halita (NaCl)	Cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
Hid-M1 (Lixiviación ácida, precipitación ácida)	31,8	26,2	31,8	10,2
Hid-M2 (Lixiviación ácida, precipitación básica)	67,1	30,0	2,9	-
Hid-M3 (Lixiviación básica, precipitación ácida)	80,4	19,6	-	-
Hid-M4 (Lixiviación básica, precipitación básica)	96,4	3,6	-	-

El hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenidas vía lixiviación ácida y precipitación en medio ácido, en adelante denominado Hid-M1, contiene 31,8% de gibbsita y 26,2% de bayerita, aunque los dos componentes sean químicamente hidróxidos de aluminio, mineralógicamente son diferentes y en la etapa de deshidratación térmica para la obtención de alúmina activada pueden transformarse en bohemita y después en gamma-alúmina o la gibbsita puede transformarse en chi-alúmina y la bayerita en eta-alúmina y puede ser más difícil controlar las propiedades del producto final.

El hidróxido de aluminio Hid-M1 tiene presencia de contaminantes como la halita ( $\text{NaCl}$ ) y el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). La halita se forma debido a la presencia de iones sodio ( $\text{Na}^+$ ) e iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) provenientes del agente lixiviante ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) y del agente precipitante hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), es inevitable la formación del cloruro de sodio sin embargo estos deben ser eliminados durante la fase de lavado de los cristales obtenidos, pero cuando hay una mala cristalización del hidróxido de aluminio se obtiene geles que son difíciles de lavar y por tanto retienen a los iones formados en el proceso que afectan a la pureza del producto final.

El cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) no es parte del sistema evaluado y no debería formarse ya que no hay presencia de iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), se cree que su presencia se debió a contaminación de los reactivos o de los equipos utilizados. Sin embargo, existen métodos de precipitación de hidróxido de aluminio que utilizan hidróxido de amonio o amoniaco para neutralizar los lixiviados ácidos de aluminio, razón por la cual se presume que no interfirió negativamente en el proceso. Sin embargo, como ya se mencionó antes, la sal de amonio debía ser eliminada en la etapa de lavado.

El hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido vía lixiviación ácida y precipitación en medio básico, en adelante denominado Hid-M2, contiene 67,1% de gibbsita y 30% de bayerita, se tiene 97,1% de hidróxido de aluminio, pero distribuido en dos mineralogías que podrían afectar a las características del producto final (alúmina activada) posterior a la deshidratación térmica del hidróxido de aluminio, también

registra la presencia de halita (NaCl), aunque en proporción muy baja respecto al medio Hid-M1.

El hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido vía lixiviación básica y precipitación en medio ácido, en adelante denominado Hid-M3, contiene 80,4% de gibbsita y 19,6% de bayerita, el producto obtenido es 100% hidróxido de aluminio y aunque no se tiene una sola fase mineralógica se tiene una fase dominante, la ausencia de iones contaminantes indica que si hubo una buena cristalización del hidróxido de aluminio.

El hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido vía lixiviación básica y precipitación en medio básico, en adelante denominado Hid-M4, muestra el 96,4% de gibbsita y el 3,6% de bayerita, por esta vía se obtuvo un producto 100% hidróxido de aluminio, prácticamente una sola fase mineralógica y se trata de gibbsita que es el material precursor preferido para la síntesis de alúmina activada

Los hidróxidos de aluminio obtenidos vía lixiviación ácida (Hid-M1 e Hid-M2) no arrojaron los resultados esperados, se presume que es consecuencia de la complejidad del mecanismo que sigue al formar los iones  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  y las reacciones de competencia que forman los iones  $\text{H}^+$  del ácido con los iones  $\text{OH}^-$ , mientras que los dos hidróxidos de aluminio obtenidos vía lixiviación básica (Hid-M3 e Hid-M4) formaron únicamente el material esperado y mayoritariamente gibbsita.

### **3.2.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MINERALÓGICA DE LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ OBTENIDA**

Debido a que los hidróxidos de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenidos vía lixiviación ácida (Hid-M3 e Hid-M4) no arrojaron los resultados deseados, se calcinaron y se caracterizaron únicamente los dos hidróxidos Hid-M3 e Hid-M4 obtenidos vía lixiviación básica, dando como resultado las alúminas activadas denominadas Ox-M3 y Ox-M4, respectivamente.



Los dos hidróxidos de aluminio Hid-M3 e Hid-M4 fueron calcinados en un horno tubular a 560 °C durante 2 horas para obtener alúmina activada y posteriormente fueron caracterizadas mineralógica, química y físicamente.

Además, una muestra de alúmina comercial (Baker Analyzer Reagent) también fue activada en un horno tubular a 560 °C durante 2 horas y se obtuvo la muestra en adelante denominado Ox-Com y fue caracterizada en paralelo a las alúminas activadas obtenidas y los resultados se muestran a continuación:

- **Resultados de la caracterización mineralógica de la alúmina activada mediante difracción de rayos X (DRX)**

Las muestras caracterizadas mediante difracción de rayos X fueron las alúminas activadas Ox-M3, Ox-M4 y Ox-Com.

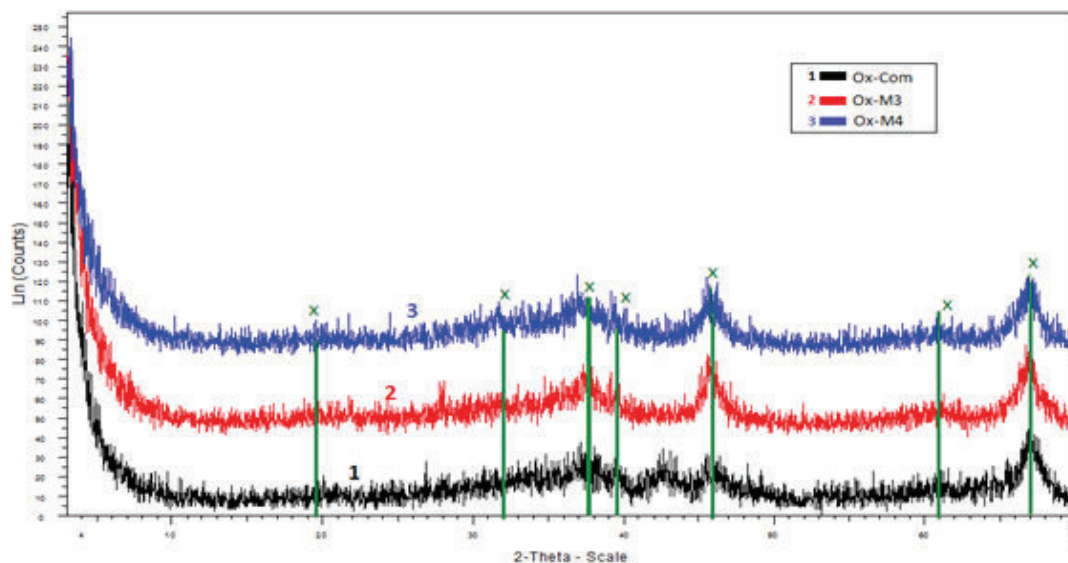
En la figura 3.1., se muestra los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X para las alúminas activadas Ox-M3, Ox-M4 y Ox-Com.

Los difractogramas de las alúminas activadas denominadas Ox-M3 y Ox-M4 no presentan picos totalmente definidos, de hecho, presentan difractogramas característicos de sustancias amorfas debido a que las alúminas activadas o alúminas de transición no son sustancias cristalinas y de hecho son más apreciadas cuando son amorfas porque tiene mayor área superficial por el desorden molecular que presentan.

Para identificar las alúminas activadas ( $\gamma$ -alúmina) obtenidas mediante difracción de rayos X, se comparó con los picos característicos de la  $\gamma$ -alúmina del trabajo de Santos (2010), cuyos picos están situados en 19°, 32°, 38°, 39°, 46°, 61°, 67°, se encontró que el material no es totalmente cristalino y se descubrió gran cantidad de material amorfo, sin embargo la mayoría de picos coinciden con el patrón de la  $\gamma$ -alúmina de Santos y además coinciden con los picos de la alúmina comercial activada Ox-Com. (p. 491)

Por otra parte, las alúminas activadas Ox-M3 y Ox-M4 no presentan diferencia entre sus difractogramas, a pesar de que el Ox-M3 proviene de un hidróxido de aluminio

formado de gibbsita y bayerita, y Ox-M4 proviene de un hidróxido formado prácticamente solo de gibbsita, por lo que se puede presumir que la presencia de bayerita no afecta en el resultado mineralógico final de la alúmina activada.



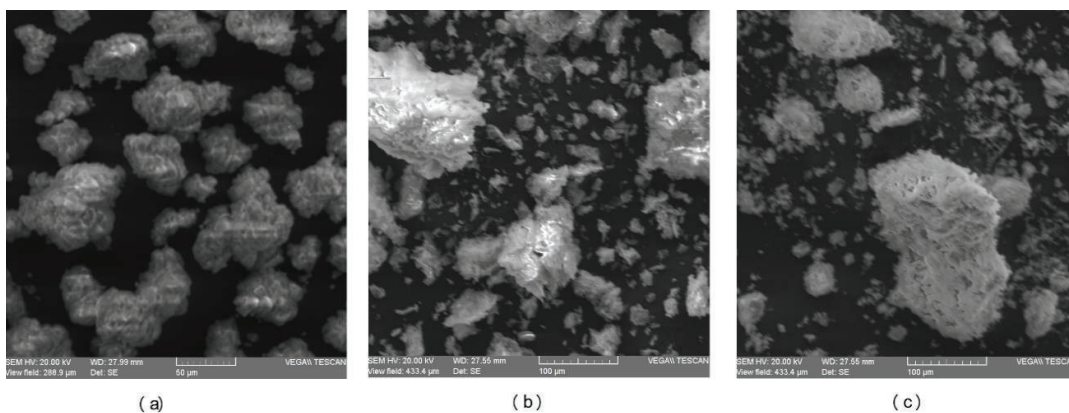
X. Picos característicos de  $\gamma$ -alúmina en 19°, 32°, 38°, 39°, 46°, 61°, 67° (Santos, Afonso y Silva, 2010, p.491)

**Figura 3.1.** Difractograma obtenido mediante difracción de rayos X para las alúminas activadas obtenidas y para la alúmina activada comercial

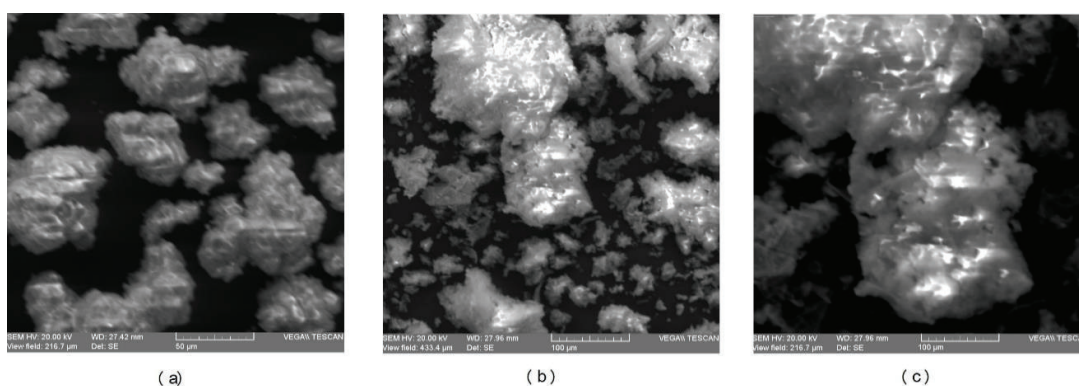
- **Resultados de la caracterización física mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Para observar la morfología de las alúminas activadas obtenidas se realizó una imagen a 750 y a 1 500 aumentos utilizando un microscopio electrónico de barrido, en la figura 3.2., y 3.3., se muestra las imágenes generadas en MEB.

Las muestras analizadas fueron Ox-M3 (obtenida vía lixiviación básica y precipitación en medio ácido), Ox-M4 (obtenido vía lixiviación básica y precipitación en medio básico) y Ox-com (alúmina comercial Baker Analyzer Reagent).



**Figura 3.2.** Imágenes de MEB de alúminas activadas (750 x) (a) Ox-Com (b) Ox-M3 (c) Ox-M4



**Figura 3.3.** Imágenes de MEB de alúminas activadas (1 500 x) (a) Ox-Com (b) Ox-M3 (c) Ox-M4

La alúmina comercial Ox-Com presenta poros estrechos en comparación a las alúminas activadas obtenidas. La morfología de la Ox-M3 muestra poros entre las partículas aglomeradas que son pequeños respecto a la alúmina activada Ox-M4. Aunque el tamaño de los poros se desarrolla con el control de la deshidratación de los hidróxidos de aluminio, la diferencia de poro que se aprecia en la Ox-M3 y Ox-M4 a pesar de que fueron calcinadas en las mismas condiciones, se presume que se deba a la forma de aglomerarse las partículas de hidróxido de aluminio durante la precipitación, lo deseable son poros más anchos en la alúmina activada ya que permiten adsorber de mejor manera los reactantes durante la catálisis, sin embargo los poros pequeños suelen ser muy útiles en reacciones específicas.

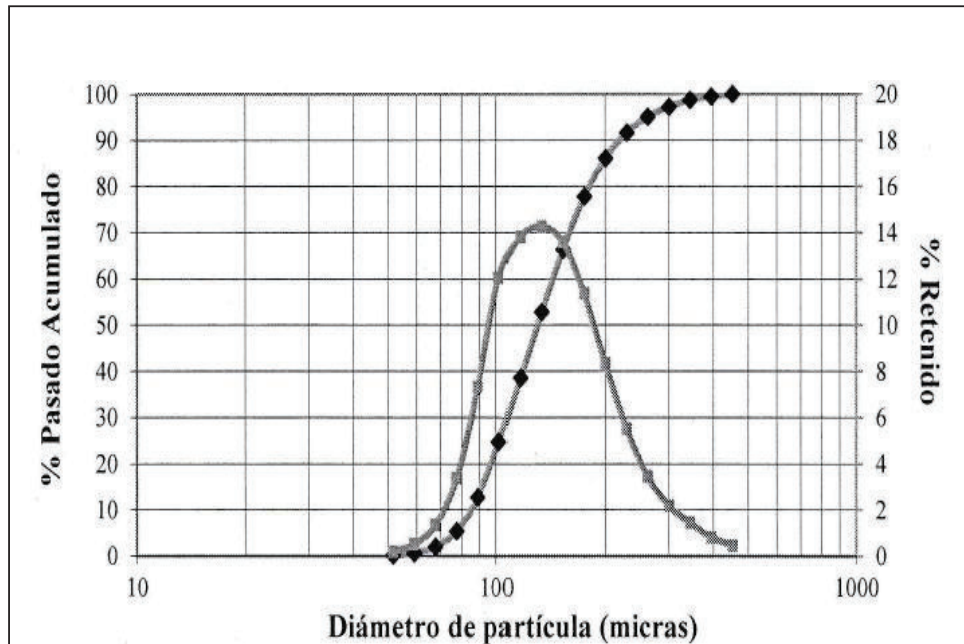
En los granos de alúmina activada no se observa cristales, esta característica permite presumir que el producto obtenido es amorfo como se había adelantado en los resultados de la caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X, el hidróxido de aluminio al ser calcinado pierde los grupos  $\text{OH}^-$  de su estructura y en su lugar deja poros que favorecen al aumento del área superficial, pero pierde desordenadamente estos grupos  $\text{OH}^-$  que hacen que la alúmina no sea cristalina.

- **Resultados de la distribución de tamaño de partícula mediante análisis granulométrico láser**

Las dos alúminas activadas obtenidas a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak Ox-M3 (vía lixiviación básica y precipitación en medio ácido) y Ox-M4 (vía lixiviación básica y precipitación en medio básico), y la alúmina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial (Baker Analyzer Reagent) Ox-Com fueron caracterizadas mediante granulometría láser.

En la figura 3.4., se muestra el gráfico de la distribución de tamaño granulométrico de la alúmina activada comercial (Ox-Com) y en la figura A IV.1. mostrada en el anexo IV se adjunta el informe granulométrico correspondiente.

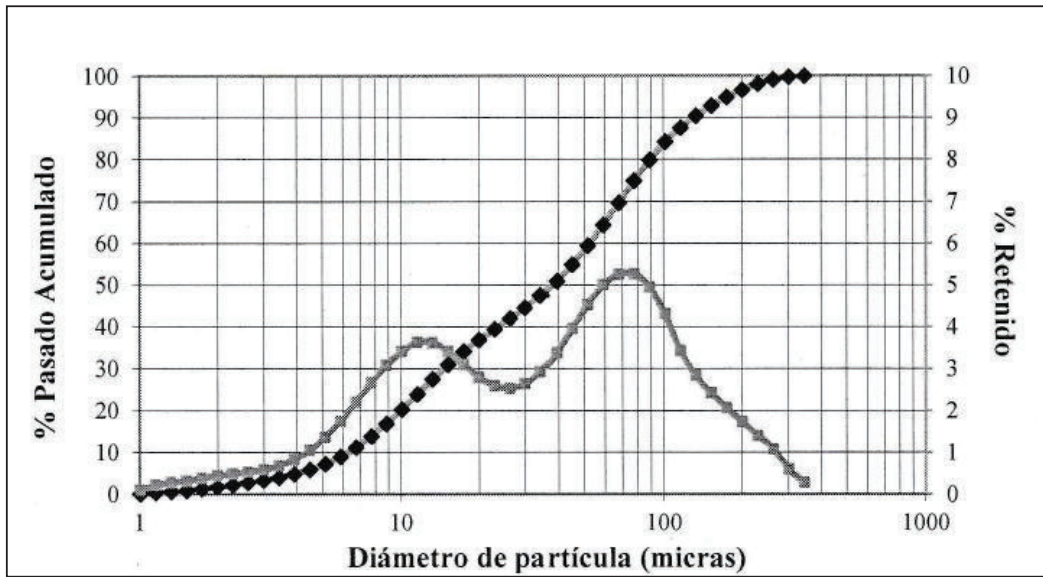
Los resultados del análisis granulométrico láser para la alúmina activada comercial muestran que el tamaño de partícula varía desde 52  $\mu\text{m}$  hasta 452  $\mu\text{m}$ , siendo el  $d_{80}$  igual a 181  $\mu\text{m}$ , el 25% de partículas está entre 52 y 100  $\mu\text{m}$ , el 60% está comprendido entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , y solo el 15% está comprendido entre 200 y 452  $\mu\text{m}$  por lo que se presume que la distribución granulométrica es uniforme, este comportamiento es lógico tomando en cuenta que se trata de un material comercial con previa clasificación de tamaño de grano.



**Figura 3.4.** Distribución de tamaño de partícula para la alúmina activada Ox-Com

La figura 3.5., muestra el gráfico de la distribución granulométrica de la alúmina activada Ox-M3 y en la figura A IV.2. mostrada en el anexo IV se adjunta el informe granulométrico correspondiente.

Los resultados de los análisis de la distribución granulométrica de la alúmina activada Ox-M3 muestran que el tamaño de partícula varía desde 1  $\mu\text{m}$  hasta 344  $\mu\text{m}$ , se aprecia que cerca del 20% de las partículas se encuentran entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , el 65% está entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  y el 15% está entre 100 y 344  $\mu\text{m}$ . La mayor parte de granos está entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , a diferencia de la alúmina activada comercial ox-Com que tenía la mayor cantidad de granos entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ . Se ha obtenido diámetros de partícula por debajo de la alúmina activada comercial.

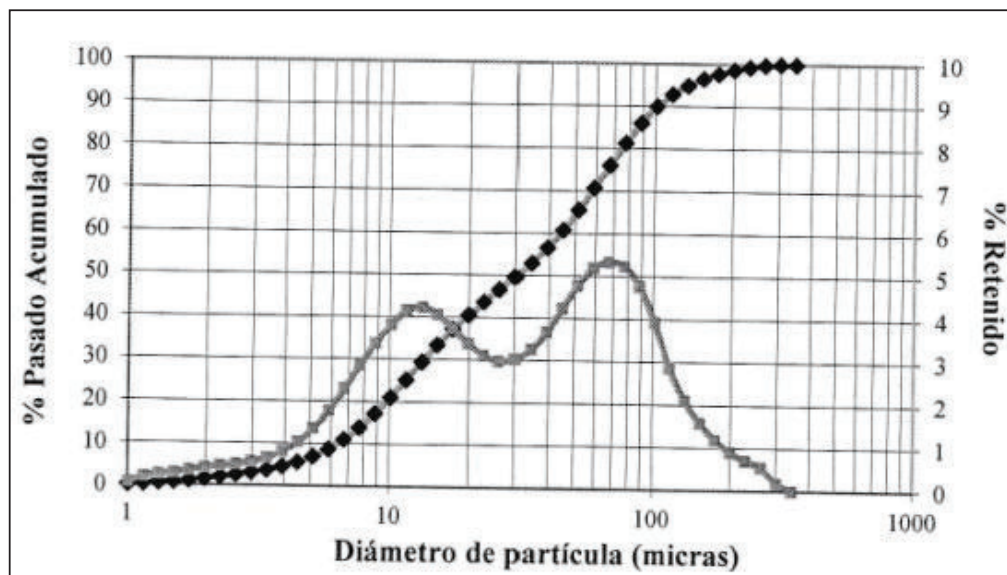


**Figura 3.5.** Distribución de tamaño de partícula para la alúmina activada Ox-M3

La figura 3.6., muestra el gráfico de la distribución de tamaño de partícula de la alúmina activada Ox-M4 y en la figura A IV.3. mostrada en el anexo IV se adjunta el informe granulométrico correspondiente.

Los resultados muestran que el tamaño varía desde 1 y 300  $\mu\text{m}$ . El 20% de las partículas están comprendidas entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , el 70% de las partículas están comprendidas entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , y solo el 10% está comprendido entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ .





**Figura 3.6.** Distribución de tamaño de partícula para la alúmina activada Ox-M4

En la tabla 3.4., se resume los resultados obtenidos de la caracterización de la distribución de tamaño de partícula de las alúminas activadas obtenidas Ox-M3, Ox-M4 y de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial (Baker Analyzer Reagent).

**Tabla 3.4.** Distribución de tamaño de partícula para las alúminas activadas

Muestra	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) d80
Ox-Com	181
Ox-M3	89
Ox-M4	75

Los resultados muestran que el 80% de las partículas de alúmina activada comercial tiene diámetro inferior a 181  $\mu\text{m}$ , el 80% de las partículas de la alúmina activada Ox-M3 es inferior a 89  $\mu\text{m}$  y el 80% de las partículas de alúmina activada Ox-M4 presentan granulometría inferior a 75  $\mu\text{m}$ . El diámetro de partícula de la alúmina activada Ox-M3 es ligeramente superior a la alúmina activada Ox-M4, es

posible que se deba a la velocidad de crecimiento de cristal en la maduración de los geles de hidróxido de aluminio, debido a que el pH fue ácido para Ox-M3 y básico para Ox-M4.

- **Resultados de la caracterización física mediante análisis BET**

Las alúminas activadas obtenidas a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak Ox-M3 y Ox-M4, y la alúmina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial (Baker Analyzer Reagent) Ox-Com fueron caracterizadas mediante análisis BET por adsorción física de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) para determinar el área superficial, el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro de la alúmina activada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Los resultados de la caracterización física mediante análisis BET se muestran en la tabla 3.5. En el anexo 5 se muestran los informes completos de los análisis BET para las dos alúminas activadas obtenidas y para la alúmina comercial.

**Tabla 3.5.** Caracterización física de las alúminas activadas

Muestra	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro promedio ( $\text{Å}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Ox-Com	144,9	19,1	0,035
Ox-M3	41,0	22,7	0,234
Ox-M4	44,7	18,6	0,237

La alúmina comercial (Ox-com) se caracterizó con el fin de comparar sus propiedades superficiales con las de las alúminas activadas obtenidas.

La alúmina comercial presenta un área superficial de  $144,9 \text{ m}^2/\text{g}$ , Ox-M3 obtenida mediante precipitación en medio ácido presenta  $41,0 \text{ m}^2/\text{g}$  y Ox-M4 obtenida mediante precipitación en medio básico presenta  $44,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , a pesar de que numéricamente el área superficial de las alúminas activadas obtenidas es



relativamente baja en comparación con la alúmina comercial, en el campo de la catálisis esta área superficial específica es alta y puede ser útil para aplicaciones específicas.

El área superficial de la alúmina activada se relaciona de manera inversa con la resistencia mecánica y en procesos catalíticos donde más importante es la resistencia mecánica, se opta por usar alúminas activadas de área superficial relativamente baja. Se presumen que las alúminas activadas obtenidas en el presente trabajo tienen buena resistencia mecánica, ya que la deshidratación del hidróxido precursor se realizó a baja velocidad ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), lo que evita el colapso de las paredes de los poros de la alúmina activada por la excesiva presión del vapor de agua en el interior del soporte y por el contrario a esta velocidad se asegura que los enlaces oxígeno-aluminio se unan más fuertemente y den como resultado una alúmina activada con buena resistencia mecánica.

La alúmina activada Ox-M3 ( $41,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tiene menor área superficial específica que Ox-M4 ( $44,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ), siendo la única diferencia entre ellas el medio de precipitación ácido y básico, respectivamente del hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) precursor. Se presume que esta diferencia se deba a la facilidad con la que se desprende oxígenos e hidrógenos de la molécula de hidróxido de aluminio durante la deshidratación térmica, para dejar vacantes iónicas que definen la mayor o menor área superficial de la alúmina activada, por lo que los iones  $\text{H}^+$  presentes en mayor cantidad en el medio ácido influyen en la fuerza de los enlaces moleculares del hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en mayor proporción que los iones  $(\text{OH})^-$  presentes en el medio básico.

Por otro lado, se aprecia que el diámetro de poro es prácticamente del mismo tamaño tanto para la alúmina comercial Ox-Com ( $19,1 \text{ \AA}$ ) como para la Ox-M3 ( $22,7 \text{ \AA}$ ) y Ox-M4 ( $18,6 \text{ \AA}$ ), de acuerdo a este parámetro las tres alúminas se pueden usar en procesos catalíticos similares ya que podrán adsorber moléculas del mismo tamaño. Cabe recalcar que el diámetro de poro de las alúminas activadas está en el orden de los microporos ( $< 20 \text{ \AA}$ ) y es recomendable usar en procesos catalíticos

en los que intervienen moléculas pequeñas ya que las alúminas obtenidas serán más selectivas.

Finalmente, si se compara el volumen de poro de la alúmina comercial Ox-Com (0,035 cm<sup>3</sup>/g) con el de Ox-M3 (0,234 cm<sup>3</sup>/g) y de Ox-M4 (0,237 cm<sup>3</sup>/g) se aprecia que la alúmina comercial tiene menor volumen de los poros en el gramo del soporte, esto se debe directamente a la diferencia del área superficial de la alúmina comercial con las alúminas activadas obtenidas, además está relacionada con la forma de los poros.

### **3.3. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DEL CATALIZADOR DE COBRE USANDO LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OBTENIDA**

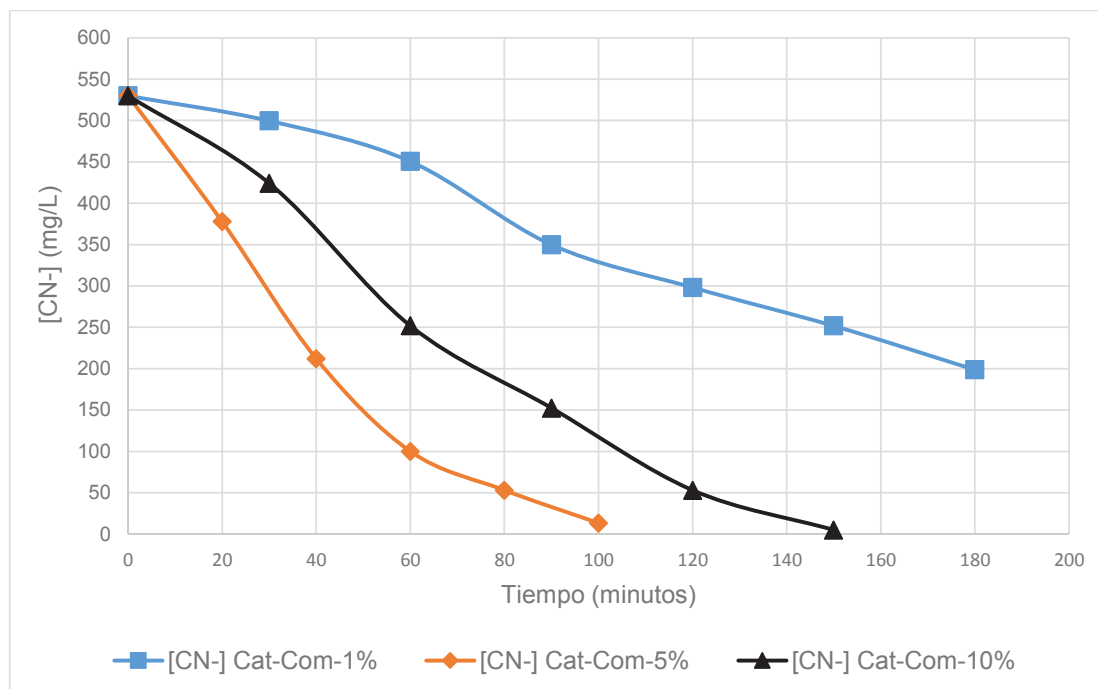
Las alúminas activadas obtenidas en la sección anterior fueron utilizadas en la síntesis de un catalizador de cobre como soporte, para determinar el contenido adecuado de cobre se preparó tres catalizadores en alúmina comercial con contenidos de cobre de 1%, 5% y 10%, se evaluó la actividad catalítica de cada uno en la oxidación del ion cianuro usando peróxido de hidrógeno y con el contenido de cobre que arrojó el mejor resultado se procedió a preparar los catalizadores utilizando las dos alúminas activadas obtenidas.

#### **3.3.1. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO ADECUADO DE COBRE EN LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OBTENIDA**

Utilizando alúmina comercial como soporte, se preparó mediante impregnación tres catalizadores de cobre con contenidos teóricos en peso de 1%, 5% y 10% del metal y se evaluó la actividad catalítica de cada uno en la oxidación del ion cianuro.

Se preparó soluciones artificiales de cianuro, se oxidó catalíticamente utilizando peróxido de hidrógeno como agente catalizador y cada uno de los catalizadores de cobre sintetizados, se midió la remoción del ion cianuro en función del tiempo y la disolución del cobre en la solución.

La figura 3.7., muestra comparativamente los resultados de la remoción del ion cianuro en función del tiempo para cada uno de los catalizadores. Los datos para la construcción de la figura 3.7. se muestran en las tablas A VI.1, A VI.2 y A VI.3, mostradas en el anexo VI.



**Figura 3.7.** Concentración de cianuro en función del tiempo (oxidación catalítica del cianuro usando catalizadores de cobre soportados en alúmina comercial con contenidos de 1%, 5% y 10%, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, pH 10,5)

El catalizador Cat-Com-1% con contenido de cobre del 1%, muestra remoción desde 530 mg/L de cianuro a 200 mg/L en 180 minutos, el catalizador Cat-Com-5% remueve el cianuro desde 530 a 5 mg/L en 110 minutos y el catalizador Cat-Com-10% remueve el cianuro desde 530 a 5 mg/L en 150 minutos.

Si se toma como referencia 110 minutos, se observa que el catalizador Cat-Com-1% es el que menor cantidad de cianuro remueve, de hecho, aún contiene 300 mg/L de cianuro en la solución y es posible que esto se deba a que es el catalizador que menor cantidad de cobre tiene en su superficie. Por otra parte, el catalizador Cat-Com-5% remueve mayor cantidad de cianuro que el catalizador con 1% de

contenido de cobre, remueve casi la totalidad del cianuro en 110 minutos y es lógico debido a que tiene mayor cantidad de cobre. Finalmente, si se analiza la actividad catalítica del catalizador Cat-Com-10%, se observa que en 110 minutos aún conserva 75 mg/L de cianuro, a pesar de ser el catalizador con mayor contenido de cobre en su superficie remueve menor cantidad de cianuro que Cat-Com-5%; esto permite presumir que la remoción del ion cianuro no es proporcional al contenido de cobre en el catalizador, es posible que este comportamiento se deba a la saturación de los poros de la alúmina con cobre.

La reacción de descomposición del ion cianuro es de primer orden y está representado por la ecuación 3.1. (Pesantez, de la Torre, Guevara, 2008, p.2)

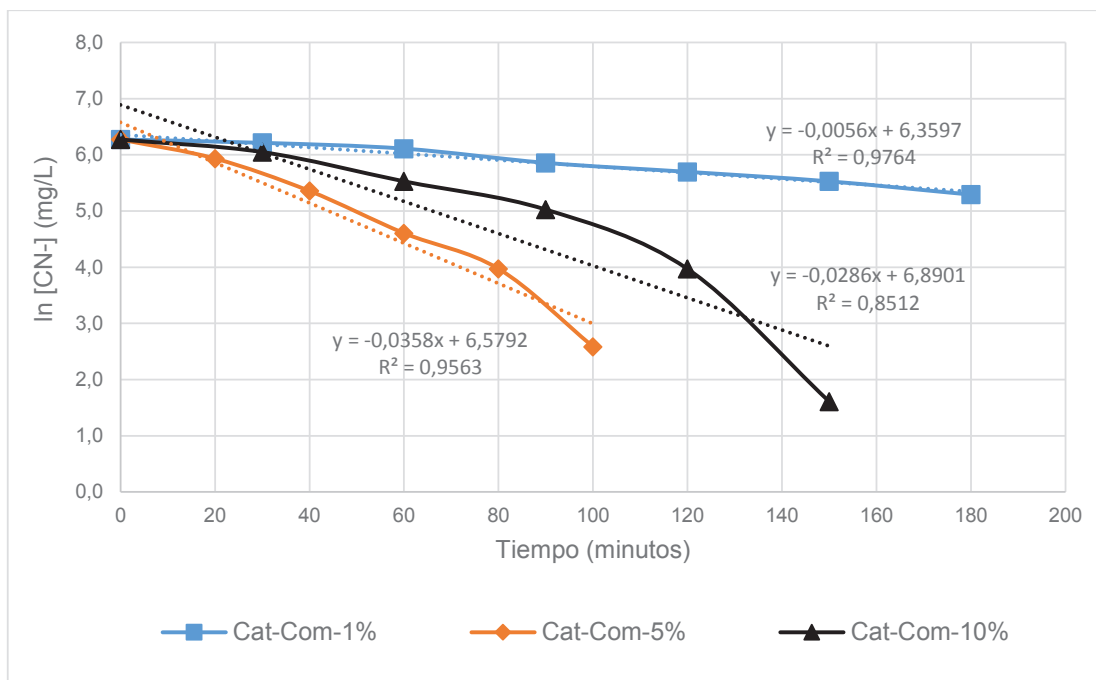
$$\ln[CN^-]_t = \ln[CN^-]_o - k_{10}t \quad [3.1]$$

Donde:  $k_{10}$ : constante de la reacción ( $\text{min}^{-1}$ )

$[CN^-]_t$ : concentración de cianuro en el tiempo t (mg/L)

$[CN^-]_o$ : concentración inicial del cianuro (mg/L)

Para determinar la constante de reacción de cada catalizador, se realizó una regresión lineal del logaritmo natural de la concentración del ion cianuro en la solución versus el tiempo, tal como se presenta en la figura 3.8. y los datos se resumen en la tabla 3.6.



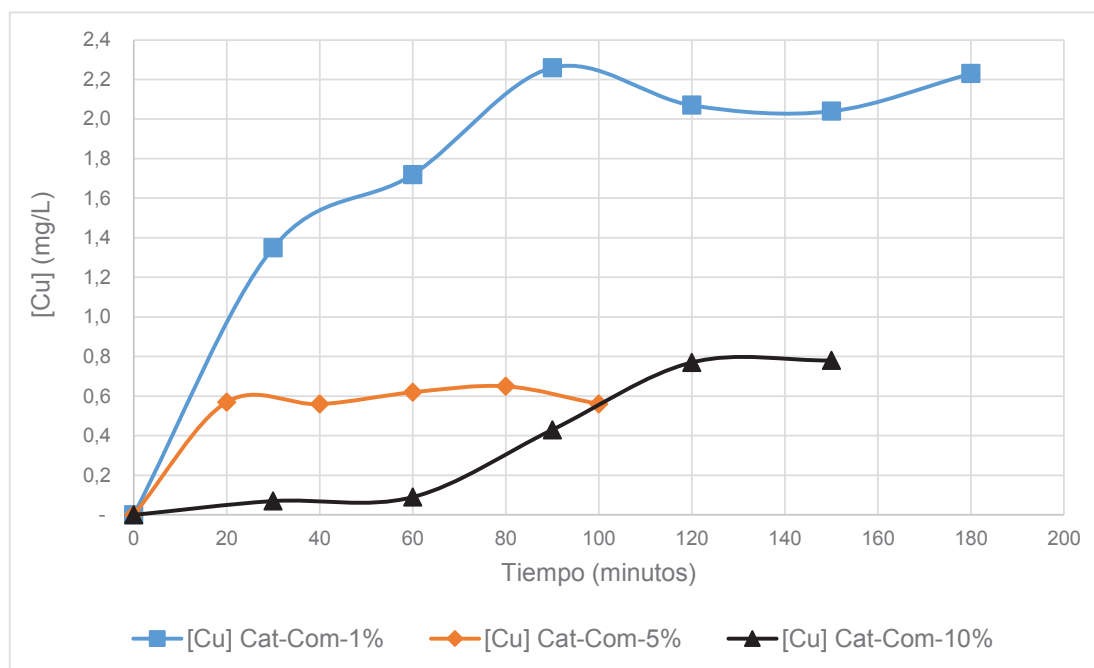
**Figura 3.8.** Regresión lineal de la concentración de cianuro en función del tiempo para los sistemas catalizados por Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%

**Tabla 3.6.** Constantes cinéticas de la descomposición del ion cianuro para los sistemas catalizados por Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%

	Constante de reacción ( $\text{min}^{-1}$ ) $k_{10}$	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )
Sistema catalizado por Cat-Com-1%	0,01	0,98
Sistema catalizado por Cat-Com-5%	0,04	0,96
Sistema catalizado por Cat-Com-10%	0,03	0,85

Las constantes cinéticas de la descomposición del ion cianuro permiten comparar las reacciones y la rapidez con las que estas se llevan a cabo, siendo más rápida la reacción cuando el  $k_{10}$  es más grande. El orden de la rapidez con el que las reacciones se llevan a cabo, de acuerdo a la constante de reacción es el sistema catalizado por el catalizador Cat-Com-5%, seguido del sistema catalizado por Cat-Com-10% y finalmente el sistema catalizado por el catalizador Cat-Com-1%.

Debido a la afinidad que tiene el cianuro por el cobre se determinó el contenido del metal en la solución cianurada y los resultados se muestran comparativamente en la figura 3.9.



**Figura 3.9.** Concentración de cobre disuelto en la solución cianurada (oxidación catalítica del cianuro usando catalizadores de cobre soportados en alúmina comercial con contenidos de 1%, 5% y 10%, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, pH 10,5)

El catalizador con contenido de cobre del 1%, Cat-Com-1%, presenta concentración máxima de 2,4 mg Cu/L solución, si se toma en cuenta que es sistema catalítico está formado de 1 L de solución con 1 g catalizador/L solución y a su vez el catalizador está formado de 1% peso de cobre, se tiene una concentración inicial de 10 mg Cu en el catalizador/L solución y el catalizador Cat-Com-1% permite disolver la cuarta parte del metal presente en su superficie.

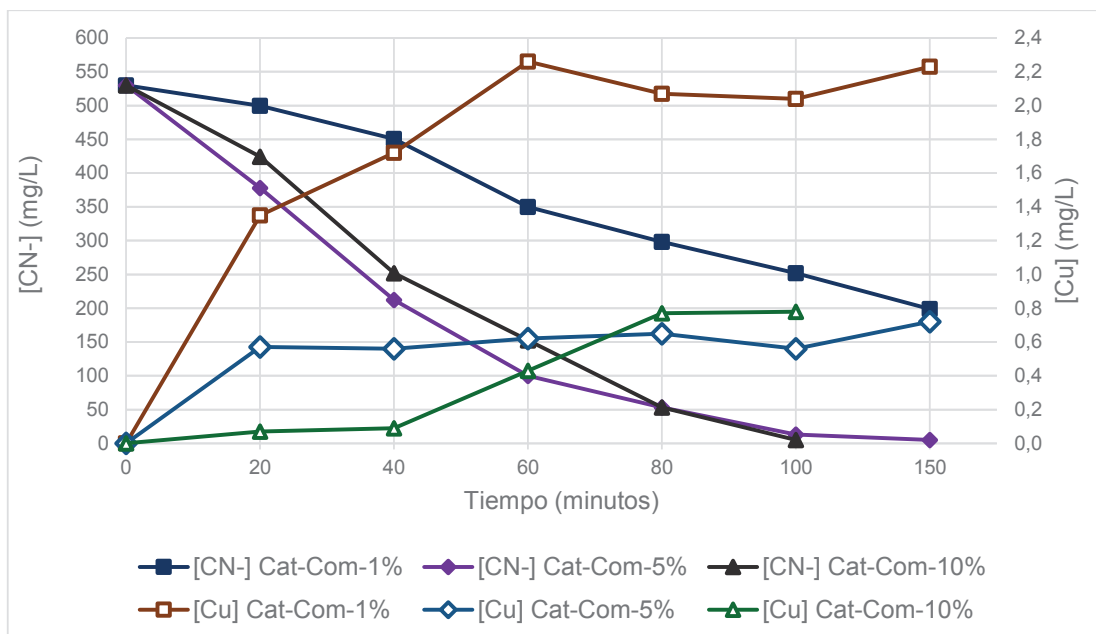
Si se realiza el mismo análisis para el catalizador Cat-Com-5%, que tiene concentración inicial es de 50 mg Cu en el catalizador/L de solución y que la disolución máxima que presenta es 0,7 mg Cu /L solución que no representa ni 2% de cobre disuelto, este catalizador es más estable que el catalizador Cat-Com-1%.

Finalmente, para el catalizador Cat-Com-10% se tiene una concentración inicial de 100 mg Cu en el catalizador / L de solución y disolución máxima de 0,8 mg/L que no representa ni el 1% de disolución.

En la figura 3.10 se presenta comparativamente la remoción del ion cianuro y la disolución de cobre en la solución cianurada, para cada uno de los tres catalizadores de cobre soportados en alúmina comercial.

Si se realiza un análisis global de la combinación de resultados tanto de remoción del ion cianuro como de la disolución del cobre de la superficie del catalizador en la solución cianurada, se observa que el catalizador Cat-Com-1% presenta menor actividad catalítica y mayor disolución de cobre comparado con los catalizadores Cat-Com-5% y Cat-Com-10%.

El catalizador Cat-Com-5% presenta mayor remoción del ion cianuro y menor disolución del cobre en la solución comparado con los otros dos catalizadores, Cat-Com-10% a pesar de tener mayor concentración de cobre en su superficie no se refleja en actividad catalítica, sin embargo, presenta mejor remoción de cianuro que el catalizador Cat-Com-1% y prácticamente la misma disolución de cobre en la solución cianurada que el catalizador Cat-Com-5%. Por lo que se decide que el contenido apropiado de cobre en el catalizador es del 5%.



**Figura 3.10.** Concentración de cianuro y disolución de cobre en la solución (oxidación catalítica del cianuro usando catalizadores Cat-Com-1%, Cat-Com-5% y Cat-Com-10%, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, pH 10,5)

### 3.3.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ OBTENIDA

De acuerdo a las pruebas preliminares de determinación del contenido adecuado de cobre en la superficie de la alúmina activada realizada en alúmina comercial, se determinó que 5% de cobre en la superficie de la alúmina activada arroja la mejor combinación de resultados y con este contenido se preparó los catalizadores de cobre utilizando como soporte las alúminas activadas obtenidas a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak.

De la misma forma que se preparó los catalizadores de cobre soportados en alúmina comercial, se preparó los catalizadores de cobre soportados en las alúminas activadas obtenidas Ox-M3 y Ox-M4, denominados Cat-M3-5% y Cat-M4-5%, respectivamente. Posteriormente fueron caracterizados física, química y



mineralógicamente y comparadas con las características de Cat-Com-5% obtenido en la sección anterior.

- **Resultados de la caracterización química mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA)**

La caracterización química de los catalizadores obtenidos se realizó mediante análisis de espectrofotometría de absorción atómica con el fin de determinar la cantidad de cobre presente en los mismos. Los catalizadores caracterizados fueron Cat-Com-5%, Cat-M3-5% y Cat-M4-5%.

Los resultados de la caracterización química de los catalizadores obtenidos se presentan en la tabla 3.7., y permiten establecer la cantidad de cobre teórico utilizado en la etapa de impregnación y la cantidad de cobre presente en el catalizador.

**Tabla 3.7.** Cantidad de cobre presente en los catalizadores obtenidos mediante impregnación de cobre en alúmina activada a  $\text{pH} > 8$

<b>Tipo de catalizador</b>	<b>Composición</b>	<b>% peso de Cu presente</b>	<b>% de impregnación de Cu</b>
Cat-Com-5%		0,1	1,7
Cat-M3-5%		2,2	44,3
Cat-M4-5%		3,4	67,9

El catalizador Cat-Com-5% presenta 0,1% de cobre, Cat-M3-5% presenta 2,2% de cobre y el catalizador Cat-M4-5% presenta 3,4% de cobre, se observa que la cantidad de cobre presente en el catalizador es inferior a la cantidad teórica utilizada que fue del 5%.

El comportamiento de impregnación de cobre es posible que sea consecuencia de las características superficiales de las alúminas activadas utilizadas como soporte, a pesar de que Cat-Com-5% se sintetizó usando alúmina comercial de 144,9 m<sup>2</sup>/g de área superficial y tamaño de poro similar a las alúminas activadas obtenidas, no se consiguió impregnar el todo el cobre utilizado como fase activa, de hecho este catalizador es el que menos fase activa presenta en su superficie, quizá se puede justificar por el hecho de que la alúmina comercial tiene volumen de poro (0,035 cm<sup>3</sup>/g) muy bajo respecto a las alúminas activadas obtenidas (0,23 cm<sup>3</sup>/g) lo que no le permitió retener las moléculas de cobre en la superficie.

Si se analiza Cat-M3-5% y Cat-M4-5%, de área superficial de 41,0 y 44,7 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, se observa que la diferencia del área superficial de los soportes utilizados es de 3,7 m<sup>2</sup>/g que, aunque numéricamente no sea muy grande físicamente si lo es, esta diferencia de área superficial se presume que es la responsable de que en Cat-M3-5% se haya impregnado el 44,3% y en Cat-M4-5% se haya impregnado el 67,9% de cobre teórico.

- **Resultados de la caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX)**

El análisis mediante difracción de rayos X de los catalizadores Cat-Com-5%, Cat-M3-5% y Cat-M4-5% se realizó con el objetivo de conocer la mineralogía del cobre presente en el catalizador.

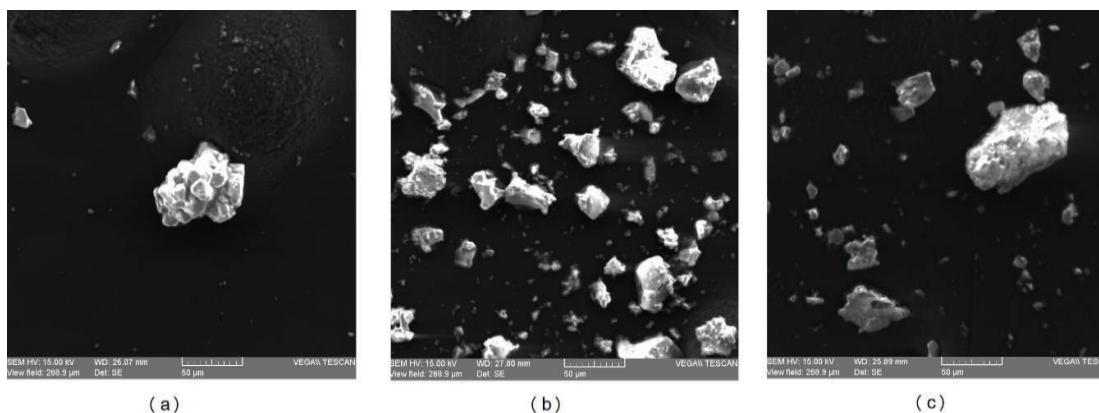
Sin embargo, los difractogramas de caracterización de los tres catalizadores caracterizados mostraron los mismos picos característicos de la alúmina usada como soporte, no se pudo identificar el cobre en ninguna cristalografía, ni como metal ni como óxido. Se cree que esto se deba a que el metal está ampliamente distribuido en la superficie del soporte y como el límite de detección de la técnica de difracción de rayos X es del 1%, se cree que el cobre no es detectable mediante esta técnica.

- **Resultados de la caracterización física y química mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Tanto el catalizador de cobre Cat-Com-5% sintetizado utilizando alúmina comercial, como los dos catalizadores de cobre sintetizados utilizando alúmina activada obtenida Cat-M3-5% y Cat-M4-5% fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, se realizó imágenes con 750 y 1 500 aumentos para visualizar la morfología de los catalizadores obtenidos, se realizó también un análisis elemental semi - cuantitativo para cualificar todas las especies químicas presentes en el catalizador.

La caracterización física de los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada, mediante microscopía electrónica de barrido consistió en hacer imágenes en alta resolución de cada uno de los catalizadores para observar la morfología.

La figura 3.11. muestra la imagen de los catalizadores sintetizados aumentado en 750 veces, se observa que mantiene la misma morfología de las alúminas activadas utilizadas como soporte, similar a partículas aglomeradas entre sí, pero la resolución de las imágenes es mejor que la caracterización del soporte, esto se debe a que el único requisito de las muestras a analizarse mediante microscopía electrónica de barrido es que sea conductora de la electricidad y el catalizador tiene en su superficie cobre que es un excelente conductor, lo que da un indicio de su presencia.

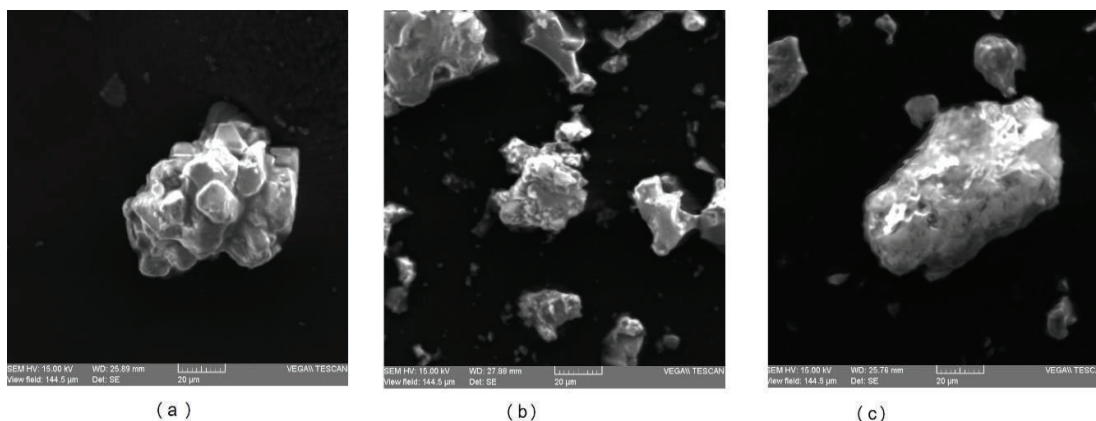


**Figura 3.11.** Imágenes de MEB (750x) de los catalizadores de cobre al 5% soportado en alúmina activada. (a) Cat-Com-5%. (b) Cat-M3-5%. (c) Cat-M4-5%.

La figura 3.12., muestra las imágenes de Cat-Com-5%, Cat-M3-5% y Cat-M4-5% aumentadas en 1 500 veces, no se aprecia ningún cambio en la morfología de la muestra respecto al soporte. Debido a la excelente resolución y el aumento de las imágenes se puede apreciar la forma del soporte, Cat-Com-5% sintetizado usando alúmina comercial presenta partículas en forma de prisma de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño aproximadamente, aglomeradas entre sí.

Cat-M3-5% presenta partículas en forma de prisma de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de tamaño y también partículas más pequeñas. El grano formado de pequeñas partículas aglomeradas es más pequeño que la alúmina comercial.

Cat-M4-5% presenta tamaños de grano en el orden de los 100  $\mu\text{m}$  similar al grano de alúmina comercial, sin embargo, es menos evidente la presencia de partículas definidas como en los otros dos casos, se aprecia más desorden en la formación del grano que puede explicar la mayor área superficial de la alúmina activada obtenida en medio básico, tal como se había presentado en la caracterización de las alúminas activadas obtenidas.



**Figura 3.12.** Imágenes de MEB (1 500x) de los catalizadores de cobre al 5% soportado en alúmina activada. (a) Cat-Com-5%. (b) Cat-M3-5%. (c) Cat-M4-5%.

La caracterización química semicuantitativa de los catalizadores Cat-Com-5%, Cat-M3-5% y Cat-M4-5% arrojó la presencia de Aluminio, oxígeno y cobre. En la tabla 3.8., se muestra la caracterización semicuantitativa de cada catalizador.

**Tabla 3.8.** Caracterización química elemental semi-cuantitativa de los catalizadores de cobre al 5% soportado en alúmina activada

Catalizador	Composición en peso (%)		
	Aluminio (Al)	Oxígeno (O)	Cobre (Cu)
Cat-Com-5%	56,2	42,7	1,1
Cat-M3-5%	58,7	39,3	2,0
Cat-M4-5%	52,5	44,8	2,7

Los resultados de la caracterización química semicuantitativa elemental indican la presencia de cobre, aluminio y oxígeno que corresponden a la fase activa y a los átomos que componen la alúmina activada.

Además, como no fue posible caracterizar mineralógicamente los catalizadores mediante difracción de rayos X y no se pudo conocer si el nitrato de cobre trihidratado ( $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) fue descompuesto, la técnica de microscopía

electrónica de barrido (MEB) permitió identificar la ausencia de átomos de nitrógeno e hidrógeno, por lo que se puede presumir que el cobre si fue descompuesto.

- **Resultados de la caracterización física mediante análisis BET**

Los resultados de la caracterización física mediante análisis BET de los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada se presentan en la tabla 3.9. En el anexo V se muestra los informes completos de los análisis BET realizados a los catalizadores Cat-Com-5%, Cat-M3-5% y Cat-M4-5%

**Tabla 3.9.** Caracterización física de los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada

Muestra	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
Cat-Com-5%	26,1	23,8	0,237
Cat-M3-5%	31,8	22,7	0,234
Cat-M4-5%	40,3	18,4	0,313

El catalizador de cobre soportado en alúmina comercial Cat-Com-5% presenta un área superficial de 26,1 m<sup>2</sup>/g, 23,8 Å de diámetro de poro y 0,237 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro, si se compara con las propiedades superficiales de la alúmina activada utilizada como soporte Ox-Com que tenía 144,9 m<sup>2</sup>/g, 19,1 Å de diámetro promedio y 0,035 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro, se aprecia una disminución del 82% del área superficial que se presume sea por la saturación de la fase activa en la superficie del soporte debido a que el volumen de poro es muy pequeño, lo que resulta en una nueva distribución de tamaño por la cual se aprecia un ligero aumento del diámetro promedio, además del sustancial aumento del volumen de poro.

Para el catalizador de cobre soportado en la alúmina activada obtenida en medio básico y precipitación en medio ácido Cat-M3-5% presenta área superficial de 31,8

m<sup>2</sup>/g, 22,7 Å de diámetro de poro y 0,234 cm<sup>3</sup>/g se observa una disminución de aproximadamente el 20% del área superficial respecto al soporte utilizado (Ox-M3 41,0 m<sup>2</sup>/g) y se mantiene el diámetro de poro y el volumen de poro, se presume que la disminución del área se debe a la impregnación de fase activa en la superficie del soporte y está sumamente distribuida por lo que no se observa ningún cambio en el diámetro de poro y el volumen de poro.

El catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación básica Cat-M4-5% presenta un área superficial de 40,3 m<sup>2</sup>/g, 18,4 Å y 0,313 cm<sup>3</sup>/g, se aprecia un 10% de disminución del área superficial respecto al soporte utilizado (Ox-M4 44,7 m<sup>2</sup>/g) que puede deberse directamente a la presencia de la fase activa en la superficie del soporte.

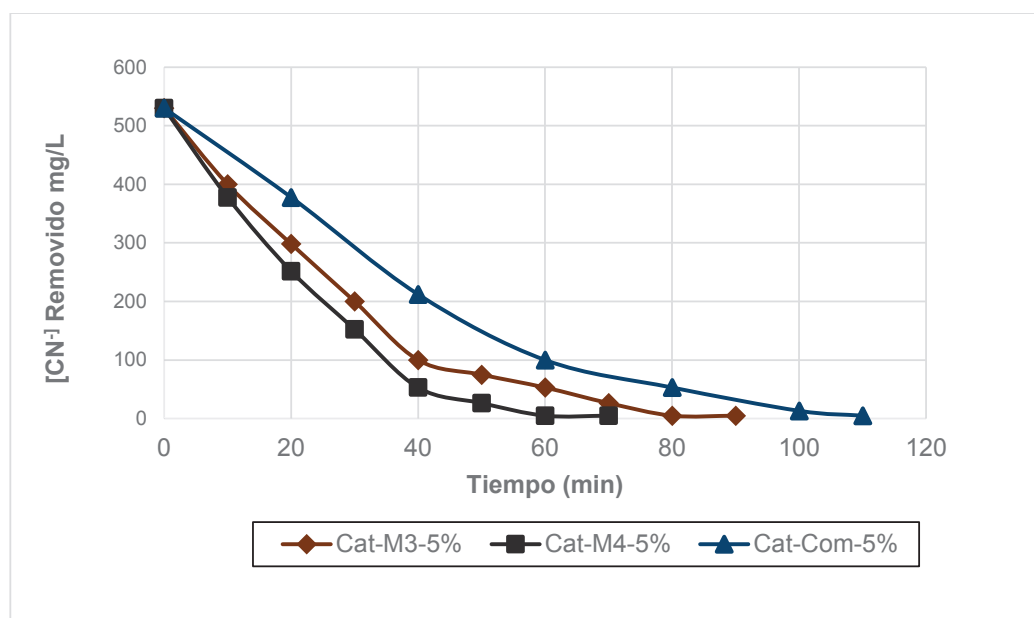
El catalizador Cat-M4-5% presenta el mayor contenido de cobre en su superficie y muestra la menor disminución del área superficial respecto al soporte y por otra parte el catalizador Cat-Com-5% es que el presenta menor contenido de cobre en su superficie y la mayor disminución del área superficial respecto al soporte, a pesar de que inicialmente presentaba más del 70% de área superficial mayor a las alúminas activadas obtenidas, se presume que este comportamiento se deba al mayor volumen de poro que presentan.

### **3.4. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR DE COBRE OBTENIDO, MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL ION CIANURO (CN<sup>-</sup>)**

La actividad catalítica de los dos catalizadores de cobre soportados en la alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak Cat-M3-5% y Cat-M4-5%, fue evaluada en la oxidación del ion cianuro usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y comparada con la actividad catalítica del cobre metálico granular, siendo este último uno de los métodos posibles para tratamiento de efluentes cianurados.

### 3.4.1. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS, EN LA OXIDACIÓN DEL ION CIANURO

En la figura 3.13., se muestra comparativamente los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5% en la oxidación del ion cianuro. Los datos para la construcción de la figura 3.13. se muestran en las tablas A VI.2, A VI.4 y A VI.5, mostradas en el anexo VI.



**Figura 3.13.** Remoción de cianuro en función del tiempo usando los catalizadores de cobre al 5% soportado en la alúmina activada obtenida

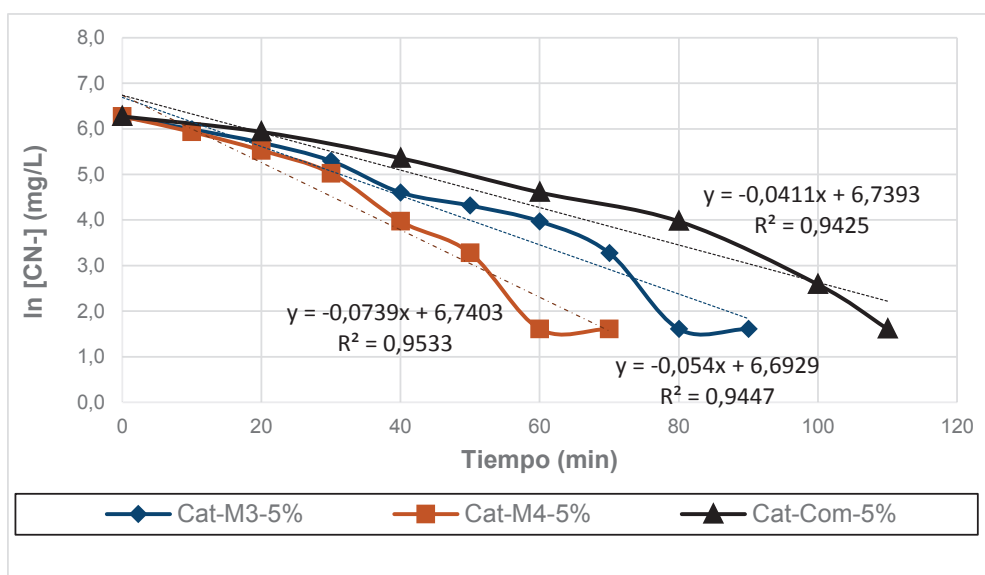
El catalizador Cat-M3-5% presentó remoción del ion cianuro desde 530 mg/L hasta 5 mg/L en 90 minutos, mientras que el catalizador Ca-M4-5% presentó la misma remoción del ion cianuro en 70 minutos, en comparación con el catalizador de referencia Cat-Com-5% (Cobre soportado en alúmina comercial) que presentó la misma remoción del ion cianuro en 110 minutos.

La variación de la capacidad de remoción del cianuro de los tres catalizadores está relacionada directamente con el área superficial de cada catalizador y con la



cantidad de cobre presente en la superficie de cada uno. El orden de mayor a menor tanto del área superficial como del contenido de cobre, esta Cat-M4-5%, Cat-M3-5% y Cat-Com-5%, y la capacidad de remoción del ion cianuro está en el mismo orden.

También fue evaluada la cinética de reacción de los catalizadores Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%, realizando una regresión lineal del logaritmo natural de la concentración de cianuro, tal como se realizó en la sección 3.3.1. En la figura 3.14 se muestra la regresión lineal para determinar las constantes cinéticas y los datos se resumen en la tabla 3.10.



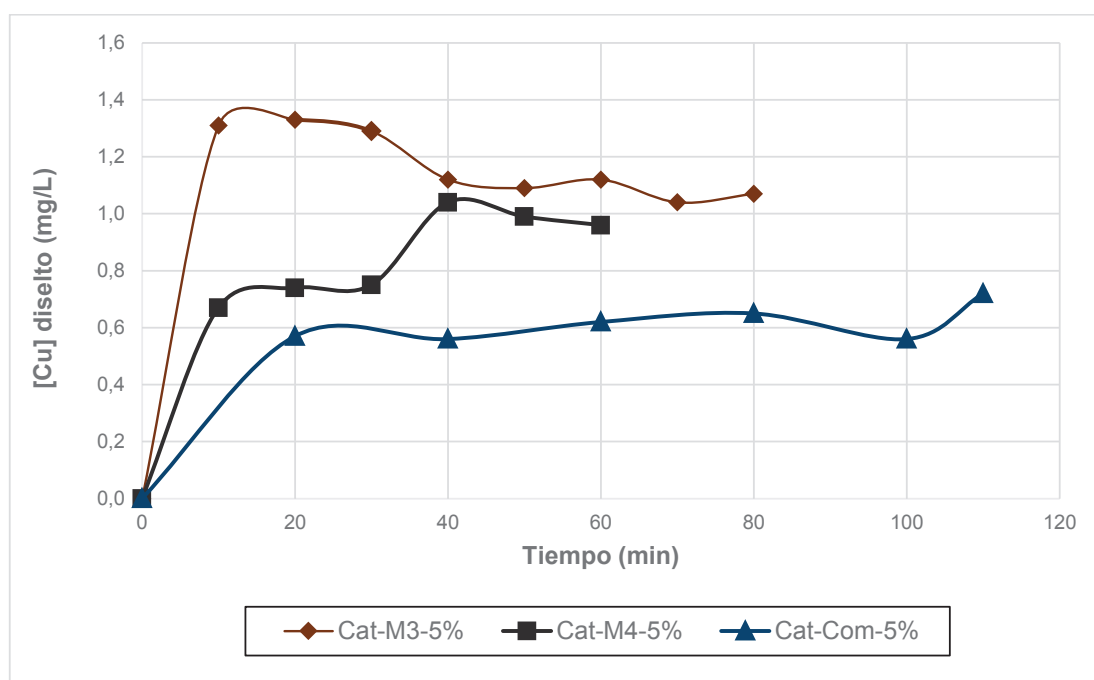
**Figura 3.14.** Regresión lineal de la concentración de cianuro en función del tiempo para los sistemas catalizados por Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%

**Tabla 3.10.** Constantes cinéticas de la descomposición del ion cianuro para los sistemas catalizados por Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%

	Constante de reacción ( $\text{min}^{-1}$ ) $k_{10}$	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )
Sistema catalizado por Cat-M3-5%	0,05	0,94
Sistema catalizado por Cat-M4-5%	0,07	0,95
Sistema catalizado por Cat-Com-5%	0,04	0,94

Las constantes cinéticas de reacción ( $k_{10}$ ) muestran que el sistema catalítico que más rápido va a descomponer el ion cianuro es con Cat-M4-5%, seguido de Cat-M3-5% y finalmente Cat-Com-5%.

La figura 3.15., muestra comparativamente la disolución del cobre en la solución para los catalizadores de cobre soportados en la alúmina comercial obtenida y el catalizador de cobre al 5% soportado en alúmina comercial Cat-Com-5%.



**Figura 3.15.** Disolución de cobre de los catalizadores Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5% durante la evaluación de la actividad catalítica

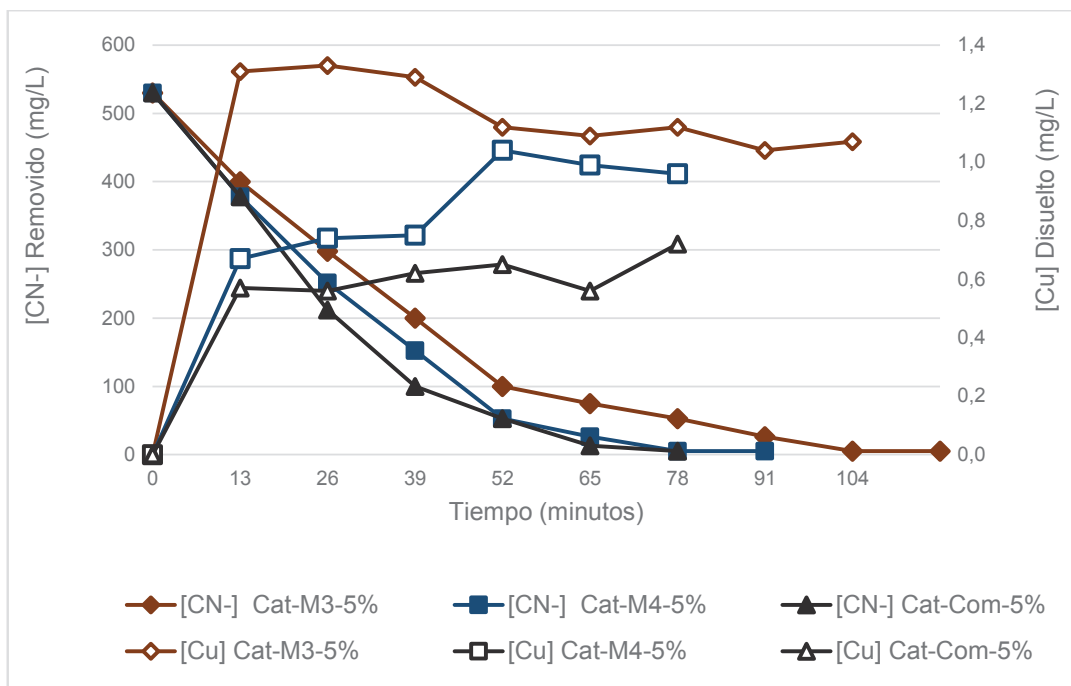
El catalizador Cat-M3-5% presenta concentración máxima de 1,3 mg/L de cobre en la solución cianurada, el catalizador Cat-M4-5% presenta concentración máxima de 1 mg/L en comparación con el catalizador Cat-Com-5% que presenta concentración máxima de 0,7 mg/L. La disolución del cobre en la solución está relacionada con la fuerza de los enlaces cobre – alúmina y los resultados de la figura 3.13. indican que el orden de la fuerza de los enlaces de mayor a menor es Cat-Com-5%, Cat-M4-5% y Cat-M3-5%.

Es posible que la fuerza de los enlaces cobre – alúmina, esté relacionada con los sitios ácidos de Lewis y Brønsted propios de la alúmina, Cat-M4-5% que está formado por cobre soportado con alúmina activada obtenida por lixiviación en medio básico y precipitación en medio básico, arroja mejor capacidad de captar iones cobre que el catalizador Cat-M3-5% que proviene de una alúmina activada obtenida por lixiviación en medio básico y precipitación en medio ácido.

Por otra parte, se puede observar que la disolución de cobre no está directamente relacionada con el contenido del metal en la superficie del catalizador, ya que Cat-M4-5% es el que mayor contenido de cobre tiene en su superficie, sin embargo, la disolución es menor a la del catalizador Cat-M3-5% y mayor a la del catalizador Cat-Com-5%.

En la figura 3.16. se muestra comparativamente la remoción del ion cianuro y la disolución del cobre presente en la superficie del catalizador, para Cat-M3-5%, para Cat-M4-5% y Cat-Com-5%.

Al realizar un análisis global de remoción del ion cianuro de la solución y de la disolución de cobre de cada catalizador, se encuentra que el catalizador Cat-M3-5% presenta remoción casi total del ion cianuro en 90 minutos, pero el cobre disuelto en la solución alcanza 1,3 mg/L, Cat-M4-5% presenta la misma remoción en 70 minutos y la disolución en la solución alcanza 1 mg/L, por lo que la mejor opción es obtener un catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida mediante lixiviación en medio ácido y precipitación en medio básico del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak.

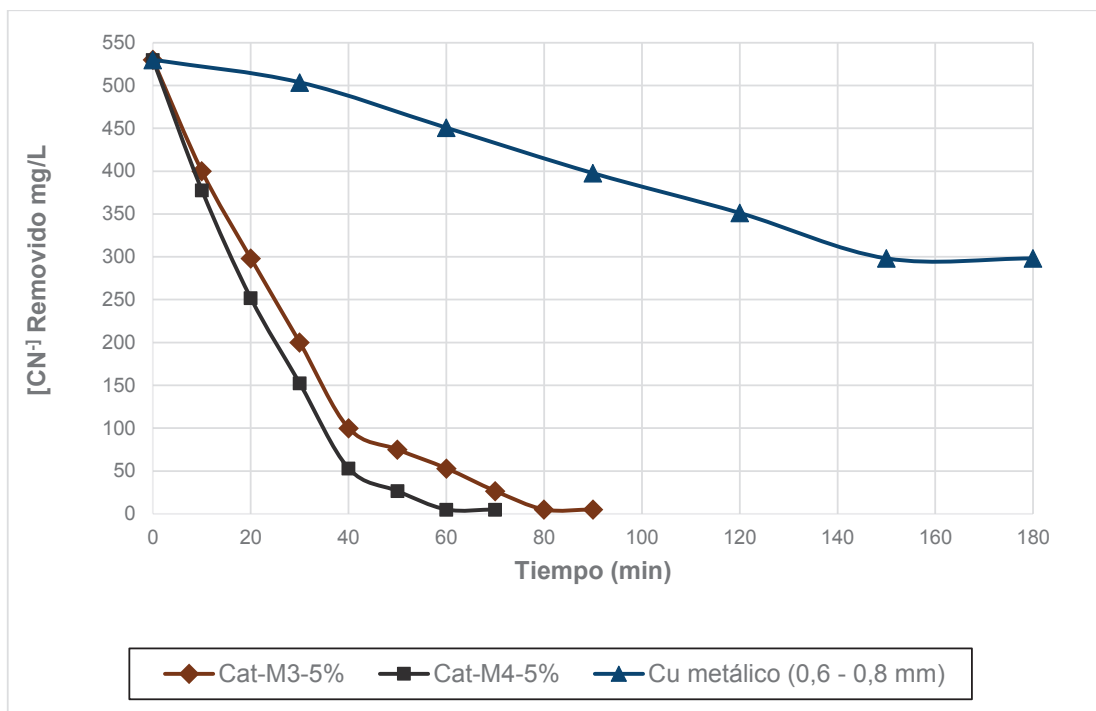


**Figura 3.16.** Concentración de cianuro y concentración de cobre en la solución cianurada para Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cat-Com-5%

### 3.4.2. RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL COBRE METÁLICO, EN LA OXIDACIÓN DEL IÓN CIANURO

En la figura 3.17. se muestra comparativamente la actividad catalítica de los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada Cat-M3-5% y Cat-M4-5%, y la actividad catalítica de 150 mg/L de cobre metálico granular (0,6 – 0,8 mm), en la oxidación del ion cianuro. Los datos para la construcción de la figura 3.17. se muestran en las tablas A VI.4, A VI.5 y A VI.6, mostradas en el anexo VI.

La oxidación del ion cianuro utilizando cobre metálico como catalizador es uno de los métodos posibles, sin embargo, los resultados muestran que su actividad catalítica es menor respecto a los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada, se cree que este comportamiento se debe a que los catalizadores de cobre soportados en alúmina activada presentan mayor área específica para que la reacción se lleve a cabo.



**Figura 3.17.** Remoción de cianuro en función del tiempo usando los catalizadores de Cat-M3-5%, Cat-M4-5% y Cu metálico (0,6 – 0,8 mm)

### 3.5. DISEÑO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN LA ALÚMINA ACTIVADA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ OBTENIDA

Basados en los resultados obtenidos en las etapas anteriores se determinó que la mejor vía de obtención del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak es mediante impregnación de 5% de cobre en la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación básica (Ox-M4).

### 3.5.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

- **Recuperación de aluminio mediante pirolisis de envases Tetra Pak**

Los envases Tetra Pak que tienen 5% en peso de aluminio, serán pirolizados en atmósfera reductora a 550°C durante 2 horas para separar el aluminio de los otros componentes (PET y cartón) y se recuperará el 79% de aluminio con una pureza del 96,83% de acuerdo a los resultados obtenidos en la metodología experimental.

- **Síntesis de hidróxido de aluminio a partir del aluminio recuperado**

El aluminio recuperado de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirolisis será lixiviado utilizando 30% de exceso de hidróxido de sodio NaOH 1,5M, mediante ligero calentamiento para iniciar la reacción y terminará una vez finalice el desprendimiento de hidrógeno (5 minutos). La solución lixiviada será neutralizada utilizando ácido clorhídrico HCl 10% v/v hasta obtener un pH de 8,7. La solución neutralizada será madurada a 85 °C durante 24 horas colocando semillas de hidróxido de aluminio, en relación 1 kg de semillas por 10 kg de aluminio.

La solución madurada debe ser filtrada, lavada y secada durante 24 horas a 105 °C para obtener los cristales de hidróxido de aluminio.

Finalmente, los cristales obtenidos deben ser clasificados por tamaño de partícula.

- **Obtención de alúmina activada mediante deshidratación de hidróxido de aluminio sintetizado**

El hidróxido de aluminio obtenido en la etapa anterior será calcinado durante 4 horas a 550°C, utilizando pasos de 1°C/min, para obtener alúmina activada que en la experimentación perdió el 27,5% en peso debido a la eliminación del agua y transformación a óxido de aluminio.

- **Síntesis del catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida**

La alúmina activada obtenida debe ser mezclada con una solución de nitrato de cobre trihidratada en relación 1 kg de sal por 10 kg de solución y el contenido de sal debe ser tal que el catalizador contenga el 5% w/w de cobre teórico en su superficie. La mezcla debe ser agitada con ligero calentamiento hasta evaporación total del agua.

El sólido obtenido tras la evaporación total del agua debe ser lavado para remover el exceso de la sal de cobre, filtrado, lavado y secado durante 24 horas a 105 °C. Finalmente debe ser activado mediante calcinación a 550°C durante 4 horas, con calentamiento a 1 °C/min.

En base al proceso propuesto se realizó el balance de masa y en la tabla 3.11., se muestra los insumos necesarios para la obtención de 1 Kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada. Los cálculos realizados se muestran en el anexo VII.

**Tabla 3.11.** Insumos requeridos para obtener 1 kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de envases Tetra Pak

Insumo	Cantidad	Unidad
Envases Tetra Pak	9,37	Kg
Hidróxido de sodio (NaOH)	0,63	Kg
Ácido Clorhídrico (HCl)	0,14	Kg
Semillas de Gibbsita Al(OH) <sub>3</sub>	0,037	Kg
Nitrato de cobre trihidratado Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,19	Kg
Agua	13,55	L

En la tabla 3.12. se muestra la energía requerida para el proceso de obtención de 1 kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak, en las diferentes etapas del proceso hay que incorporar o retirar energía, este último está expresada en forma negativa. En el anexo VIII se muestran los cálculos realizados para el balance de energía.

Se observa que la suma total de energía es negativa, lo que indica que el proceso además de generar energía para la obtención del catalizador de cobre soportado en alúmina activada también genera energía que se puede aprovechar en un proceso paralelo.

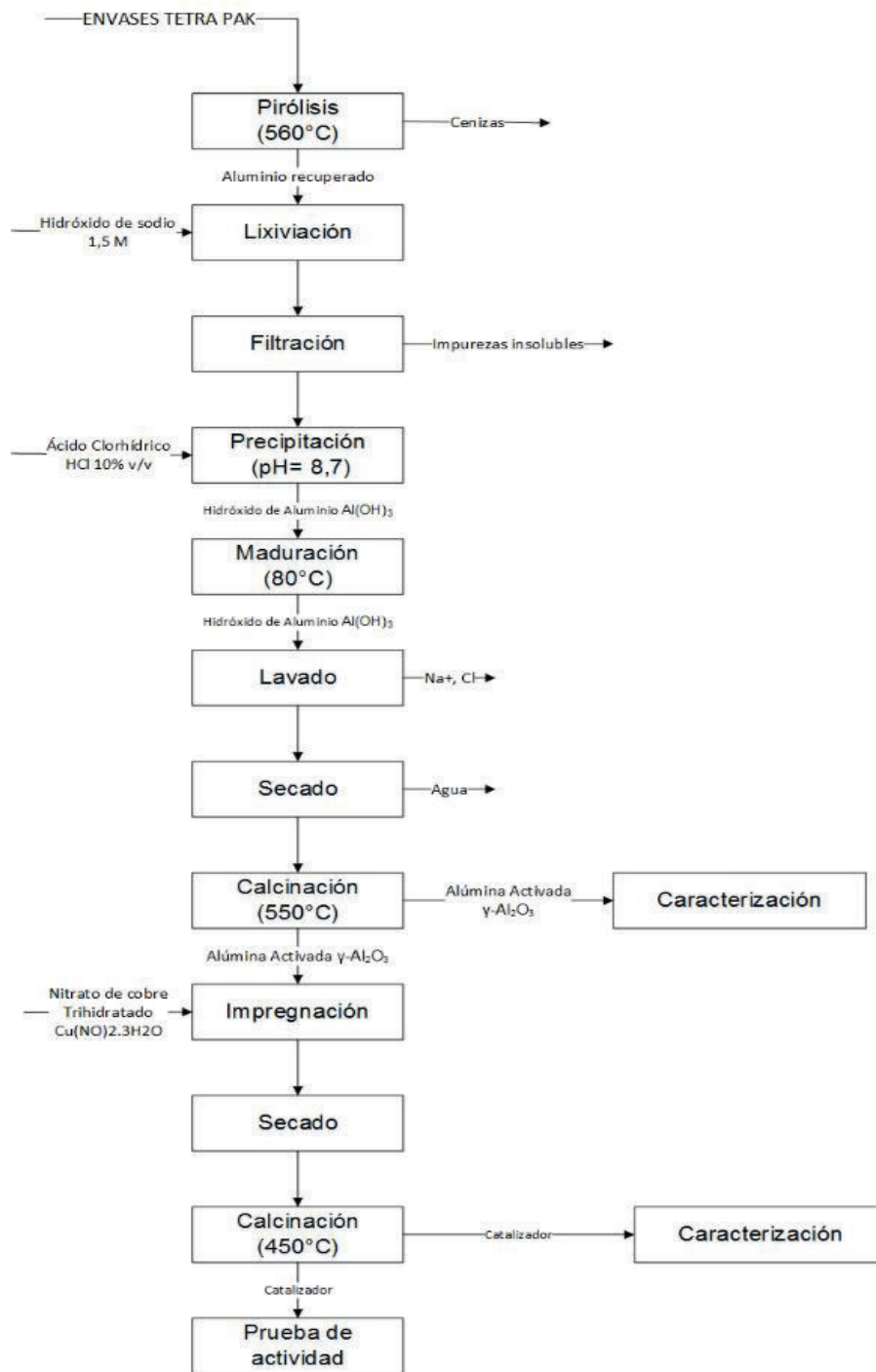
**Tabla 3.12.** Energía requerida para obtener 1 kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de envases Tetra Pak

<b>Operación</b>	<b>Energía requerida (KW/Kg catalizador)</b>
Pirólisis de los envases Tetra Pak	-37998,5
Lixiviación del aluminio recuperado	-2756,0
Maduración del hidróxido de aluminio Al(OH) <sub>3</sub>	824,2
Secado del hidróxido de aluminio Al(OH) <sub>3</sub>	6499,1
Calcínación del hidróxido de aluminio Al(OH) <sub>3</sub>	103,0
Evaporación del solvente	1191,5
Calcínación del catalizador	92,5
<b>Total</b>	<b>-32044,2</b>



### **3.5.2. DIAGRAMA DE BLOQUES**

A continuación, en la figura 3.18, se presenta el diagrama de bloques del proceso propuesto para la obtención de un catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak.



**Figura 3.18.** Diagrama de bloques propuesto para el proceso – Obtención de alúmina activada y su aplicación como soporte de catalizador

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

1. La recuperación del aluminio de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis fue del 79% del aluminio con una pureza del 96,83%.
2. Mediante vía lixiviación ácida del aluminio recuperado, se obtuvieron hidróxidos de aluminio mineralógicamente formados por gibbsita y bayerita, además de ser partículas gelatinosas, con cloruro de sodio como principal contaminante.
3. Mediante vía lixiviación básica del aluminio recuperado se obtuvieron hidróxidos de aluminio bien cristalizados y mayoritariamente formados de la fase mineralógica gibbsita.
4. El hidróxido de aluminio obtenido mediante lixiviación básica y precipitación ácida presenta 80,4% de gibbsita y 19,6% de bayerita.
5. El hidróxido de aluminio obtenido mediante lixiviación básica y precipitación básica está formado del 96,4% de gibbsita y 3,6% de bayerita.
6. La mineralogía de las alúminas activadas obtenidas mediante calcinación de los hidróxidos de aluminio obtenidos por lixiviación básica coincide con la mineralogía de la alúmina comercial (Baker Analyzer Reagent) Ox-Com).
7. El óxido de aluminio comercial Ox-Com presenta tamaño de partícula de 181,0  $\mu\text{m}$ , área superficial de 144,9  $\text{m}^2/\text{g}$ , diámetro de poro promedio de 19,1  $\text{\AA}$  y volumen de poro de 0,035  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

8. El óxido de aluminio Ox-M3 presenta tamaño de partícula de 89,0  $\mu\text{m}$ , área superficial de 41,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , diámetro de poro promedio de 22,7  $\text{Å}$  y volumen de poro de 0,234  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
9. El óxido de aluminio Ox-M4 presenta tamaño de partícula de 74,9  $\mu\text{m}$ , área superficial de 44,7  $\text{m}^2/\text{g}$ , diámetro de poro promedio de 18,6  $\text{Å}$  y volumen de poro de 0,237  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
10. El contenido adecuado de cobre en el catalizador de alúmina activada es 5% en peso de cobre (Cat-Com-5%), presenta mejor actividad catalítica y menor disolución de cobre que los catalizadores con contenido del 1% (Cat-Com-1%) y 10% (Cat-Com-10%).
11. El catalizador de cobre soportado en alúmina comercial Cat-Com-5% contiene 0,085% de cobre, presenta 26,068  $\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial, 23,76  $\text{Å}$  de diámetro de poro, 0,237  $\text{cm}^3/\text{g}$  de volumen de poro, remoción casi del 100% en 110 min y disolución de cobre del 1,44%.
12. El catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida en medio básico y precipitación ácida Cat-M3-5% contiene 2,2% de cobre, presenta 31,8  $\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial, 22,7  $\text{Å}$  de diámetro de poro, 0,234  $\text{cm}^3/\text{g}$  de volumen de poro, remoción casi del 100% en 90 min y disolución de cobre del 2,7%.
13. El catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida en medio básico y precipitación básica Cat-M4-5% contiene 3,4% de cobre, presenta 40,3  $\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial, 18,4  $\text{Å}$  de diámetro de poro, 0,313  $\text{cm}^3/\text{g}$  de volumen de poro, remoción casi del 100% en 70 min y disolución de cobre del 2,1%.
14. La actividad de los catalizadores de cobre soportados en la alúmina activada obtenida en la remoción del ion cianuro es superior a la actividad catalítica del cobre metálico.

15. La mejor vía de obtención de alúmina activada a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak para su aplicación como soporte de catalizador es mediante lixiviación del aluminio recuperado con hidróxido de sodio 1,5M, neutralización en medio básico usando ácido clorhídrico 10% v/v y calcinación a 550°C.

## **4.2. RECOMENDACIONES**

1. Realizar un estudio de la influencia del tiempo de calcinación de la alúmina activada.
2. Sintetizar el catalizador de cobre en alúmina activada usando métodos de preparación diferentes a la impregnación.
3. Impregnar la fase activa en el gel obtenido tras el lavado de los cristales de hidróxido de aluminio, eliminando la fase de secado y calcinación previo a la preparación del catalizador.
4. Probar otras fases activas en la superficie de las alúminas activadas obtenidas.
5. Investigar la influencia del solvente utilizado en la preparación de las sales precursoras de la fase activa del catalizador
6. Probar la impregnación de aniones en la alúmina activada

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Águila, G. (2010). Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en la reacción de oxidación de CH<sub>4</sub> y CO. Tesis previo a la obtención del grado de doctor en ciencias de la ingeniería mención química. Universidad de Chile.
2. Alaei, M., Arias, P., Sjödin, A. y Bergman, A. (2003). An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. En *Environment International* 29 Journal Elsevier (pp. 683-689)
3. Asencios, Y., Sun-Kou, M. (2012). Synthesis of high-surface-area  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). En *Applied Surface Science* 258. (pp. 10002-10011)
4. Benítez, M., Pérez, L., Pena, P. y Pascua, J. (2013). Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica. En *Bol. Esp. Ceram. Vidr.* Vol. 52. 6. (pp. 251-267). doi: 10.3989/cyv.322013
5. Bustamante, O. y Rojas, N. (2007). Disolución de cobre en cianuración convencional proveniente de ferrita cúprica. En *Dyna*. Año 74, Nro. 152. (pp. 151-157)
6. Carballo, L. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea: Preparación de catalizadores. Bogotá Colombia. Ed. U. Nacional de Colombia
7. Chen, J., Shao, L., Guo, F., y Wang, X. (2003). Synthesis of nanofibers of aluminum hydroxide in novel rotating packed bed reactor. En *Chemical Engineering Science* 58. (pp. 569-575). Beijing, China
8. Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet, J. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim, Alemania. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
9. Condon, J. (2006). *Surface Area and porosity determination by physisorption measurements and theory*. 1ra edición. Elsevier. Amsterdam Holanda.
10. Davis, K. (2010). Material Review: Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). School of doctoral studies (European Union) Journal. (pp. 109 -114)

11. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H. y Artacho, E. (2002). Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. En *J. Phys, Chem. B*. Vol. 106. N°. 20. (pp. 5155-5162)
12. Du, X., Wang, Y., Su, X. y Li, J. (2009). Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. En *Power Technology* 192. (pp. 40-46), Lanzhou, China.
13. Endara, D. (2004). Recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak mediante un proceso de pirólisis, fusión y lixiviación". Proyecto de titulación previo a la obtención del título de ingeniero Químico no publicado. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
14. European Environmental Agency. (2011). Earning, jobs and innovation: the role of recycling in a green economy. [Versión Adobe Digital Editions]. doi:10.2800/84050
15. Euzen, P., Raybaud, P., Krokidis, X., Toulhoat, H., Loarer, J., Jolivet, J. y Froidefond, C. (2002). Handbook of porous solids. Alumina. Vol.3. Weinheim, Germany: Wiley –VCH Verlag GmbH.
16. Gale, J., Rohl, A., Milman, V. y Warren, M. (2001). An ab Initio Study of the Structure and Properties of Aluminum Hydroxide: Gibbsite and Bayerite. En *J. Phys, Chem. B*. Vol. 105. N°. 42. (pp. 10236-10242)
17. Gaviria, A. y Meza, L. (2006). Análisis de alternativas para la degradación de cianuro en efluentes líquidos y sólidos del Municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales, Municipio de Marmato, Caldas. *Revista Dyna*, Nro. 149, 31-44.
18. Geus, J. (2007). Catalyst preparation Science and Engineering: production supported catalyst by impregnation and (Viscous) drying. New York Estados Unidos: Taylor & Francis Group
19. Giraldo, L. y Moreno, J. (2010). Adsorption studies of cyanide onto activated carbon and  $\gamma$ -alumina impregnated with cooper ions. *Natural Science* Vol.2, No.10. [Versión Adobe Digital Editions]. <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2010.210132>

20. Gonzáles, A. (2001). Costos y beneficios ambientales del reciclaje en México. En Gaceta Ecológica. N° 58. (pp. 17 – 26).
21. Hagen, J. (2006). Industrial Catalysis: Heterogeneously Catalyzed Processes in Industry. Mannheim, Germany: Wiley-VCH
22. Hutchings, G. (2005). Supported Metal in Catalyst: Preparation of supported metal catalysts. Vol. 5. Singapur: Imperial College Press.
23. Kasprzyk-Hordern, B. (2004). Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. Advances in Colloid and Interface Science 110. [Versión Adobe Digital Editions]. doi: 10.1016/j.cis.2004.02.002
24. Keith, L., Misra, C., Perrotta, A., Wefers, K. y Williams, F. (2007). Aluminum Oxide. En Ullmann's (Ed.). Enciclopedia of Industrial Chemistry. (pp. 1-40). Berlín, Alemania: John Wiley & Sons
25. Lawrie, L. (2011). Handbook of industrial catalyst. Fundamental and Applied Catalysis. [Versión Adobe Digital Editions]. DOI 10.1007/978-0-387-49962-8
26. Lloyd, L. (2011). Handbook of Industrial Catalysts: Industrial Catalyst. London: Springer.
27. Nguefack, M., Florin, A., Rossignol, S. y Kappenstein, C. (2003). Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. En Phys. Chem. Chem. Phys. 5, the Owner Societies (pp. 4279-4289). DOI: 10.1039/b306170a
28. Othmer, K. (2004). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Aluminum Oxide (Alumina), Hydrated. Vol2. 5ta edición New York, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
29. Pak, D., Chang, W., Uhm, S., Han, S., Jung, K. y Cho, S. (2002). Wastewater treatment by catalytic oxidation. Patente No. US 6461522 B1. Yuseong-gu, Corea Del Sur.
30. Pesantez, D., de la Torre, E. y Guevara, A. (2008). Influencia del ion cúprico y del cobre metálico en la oxidación del cianuro libre con aire y carbón activado. Revista Politécnica, Vol 1(1), 1 – 7



31. Rahamin, H., Madhoushi, M., Tabarsa, T., y Dehghani, M. (2013). Investigation on feasibility of manufacturing “Carton board” from recycled beverage carton (Tetra Pak containers) without using resin. *World of Science Journal*, [03], ISSN 2307-3071. 170 – 179. Recuperado de: [http://engineerspress.com/pdf/WSJ/2013-03/a19%20\\_WSJ-131319\\_.pdf](http://engineerspress.com/pdf/WSJ/2013-03/a19%20_WSJ-131319_.pdf) (Abril, 2015).
32. Rodríguez, J., Villaquirán, C. y Cobo, J. (2001). Estudio de la formación de complejos intermedios durante la síntesis de alúmina. *Materials Research*, Vol. 4, No. 4, 255-264
33. Sánchez, J., Bokhimi, X. y Toledo, J. (2003). Synthesis and catalytic properties of nanostructured alumina's obtained by sol-gel method”. *Applied Catalysis A: General*. 264. [Versión Adobe Digital Editions]. doi: 10.1016/j.apcata.2003.12.041
34. Santos, R., Afonso, J. y Silva, J. (2010). Recovery of platinum from spent catalyst by liquid – liquid extraction in chloride medium. *Journal of Hazardous Material*, 179 (1-3), 488-494. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.029
35. Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. y Gómez, M. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Madrid, España: McGraw-Hill
36. Trueba, M., Trasatti, S. (2005).  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. En *Eur. J. Inorg. Chem.* [Versión Adobe Digital Editions]. DOI: 10.1002/ejic.200500348
37. Vargas y Ruiz. (2007). Química verde en el siglo XXI; Química verde, una química limpia. *Revista Cubana de Química* Vol. XIX, N° 1, 29 – 32

## **ANEXOS**

## ANEXO I

### METODOLOGÍA PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL ION CIANURO

Para evaluar la oxidación catalítica del ion cianuro usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se procede de la siguiente manera:

- Preparar una solución artificial de cianuro, adicionando 1 g de cianuro de sodio (NaCN) en 1 L de agua destilada. La concentración inicial del ion cianuro es de 530 mg/L. El pH de trabajo debe estar comprendido entre 10,5 y 11,0 para asegurar que no se forme ácido cianhídrico (HCN) y el valor medido corresponda únicamente a cianuro libre, el pH se debe ajustar usando cal.
- A la solución artificial de cianuro agregar el catalizador y 6,2 mL de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% v/v que corresponde a una relación aproximada de 3,5 Kg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Kg CN<sup>-</sup> y prender la agitación.
- Cada 10 minutos y con una pipeta volumétrica tomar 10 mL de la solución cianurada del reactor catalítico y colocar en un matraz Erlenmeyer y reponer 10 mL de agua destilada al reactor catalítico para mantener el volumen total de la prueba de oxidación.
- A la alícuota de 10 mL de solución cianurada, colocar 3 gotas de indicador de yoduro de potasio (KI) 10% y titular con una solución de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) 4,33 mg/L. El punto de viraje es cuando la solución se torna lechosa ligeramente amarillenta. Registrar el gasto de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) 4,33 mg/L.

El fundamento de la titulación de cianuro libre utilizando nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) se representada en la reacción Al. 1.

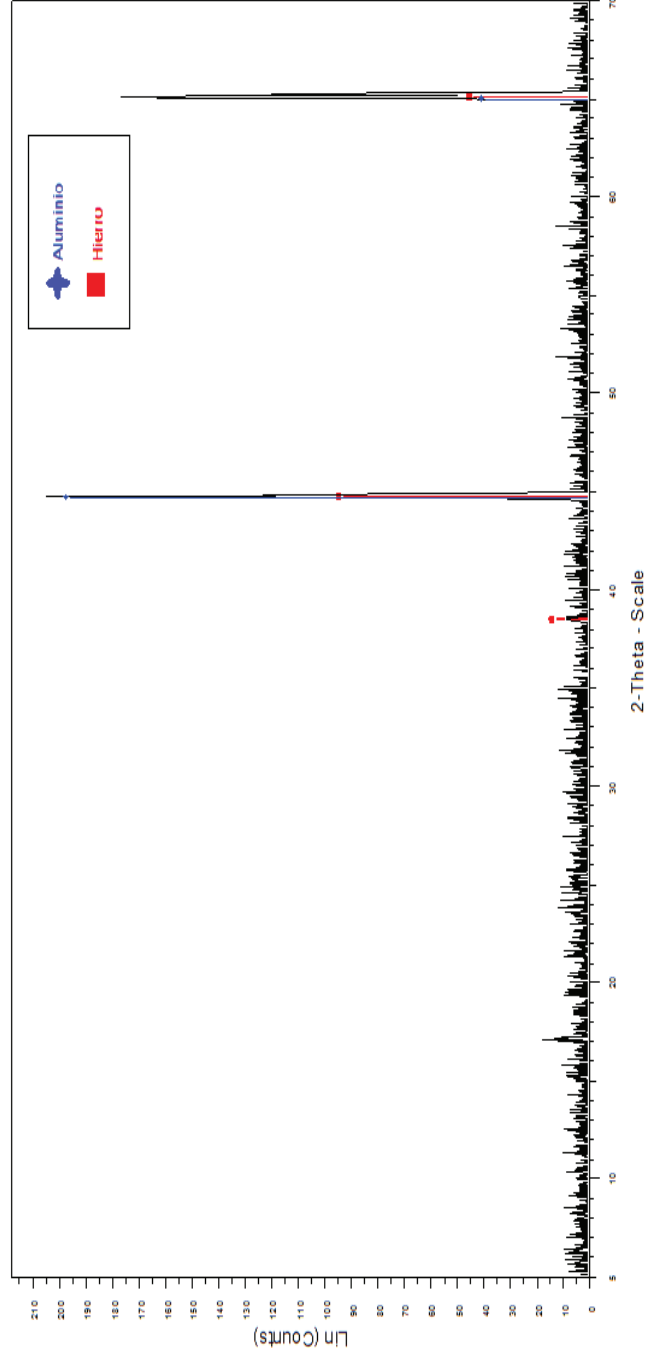


[Al. 1.]

- La cantidad de cianuro libre presente, se calcula a partir de la ecuación AII. 2.

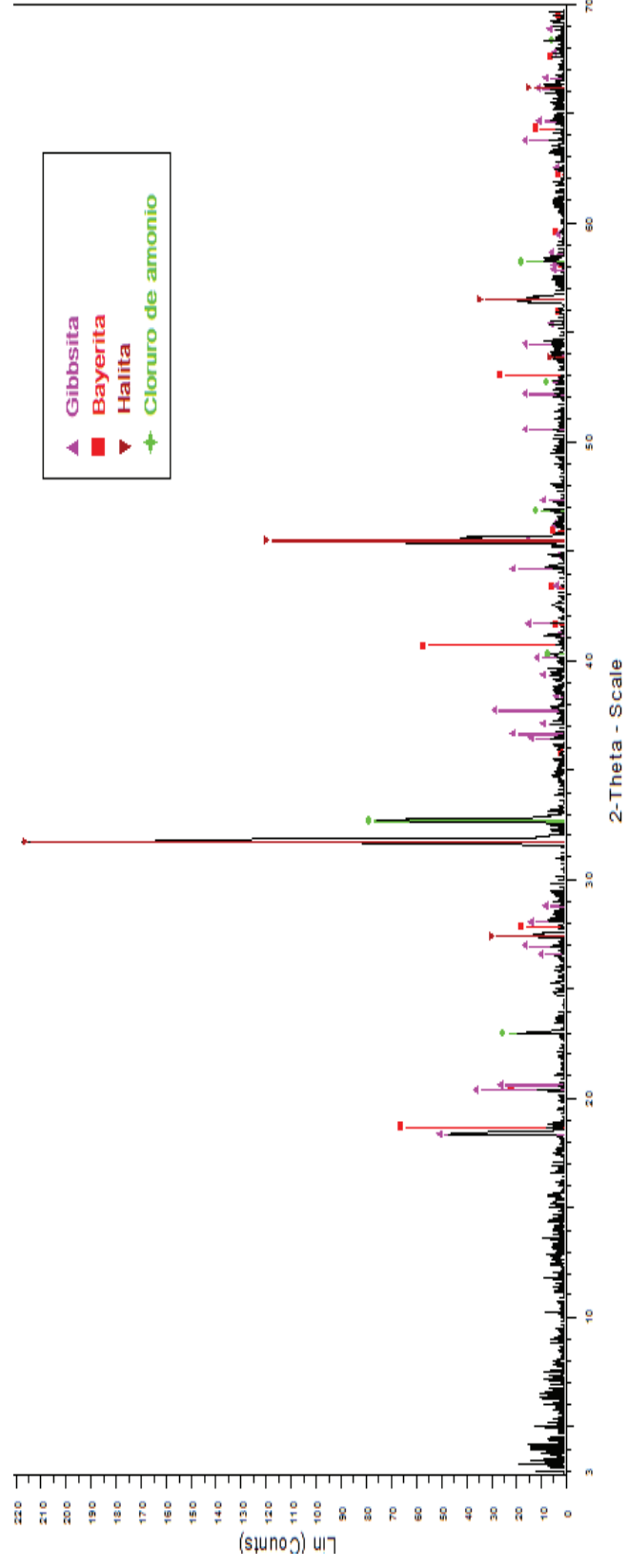
$$\begin{aligned}
 [\text{CN}^-] \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) &= \frac{\text{Gasto AgNO}_3 (\text{mL})}{\text{Alícuota (L)}} * \frac{4,33 \text{ g AgNO}_3}{1000 \text{ mL AgNO}_3} * \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169,87 \text{ g AgNO}_3} * \\
 &\frac{2 \text{ mol NaCN}}{1 \text{ mol AgNO}_3} * \frac{49 \text{ g NaCN}}{1 \text{ mol NaCN}} * \frac{26 \text{ g CN}^-}{49 \text{ g NaCN}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}
 \end{aligned}
 \tag{AII. 2}$$

## ANEXO II

**DIFRACTOGRAMA RESULTANTE DEL ALUMINIO RECUPERADO DE LOS ENVASES TETRA PAK  
MEDIANTE TRATAMIENTO DE PIRÓLISIS**

**Figura A II. 1.** Difractograma resultante de la caracterización del aluminio recuperado de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis

## ANEXO III

**DIFRACTOGRAMAS RESULTANTES DE LOS ENSAYOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓXIDO DE ALUMINIO  $Al(OH)_3$ , OBTENIDOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X****Figura A III. 1.** Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación ácida y precipitación ácida (Hid-M1)

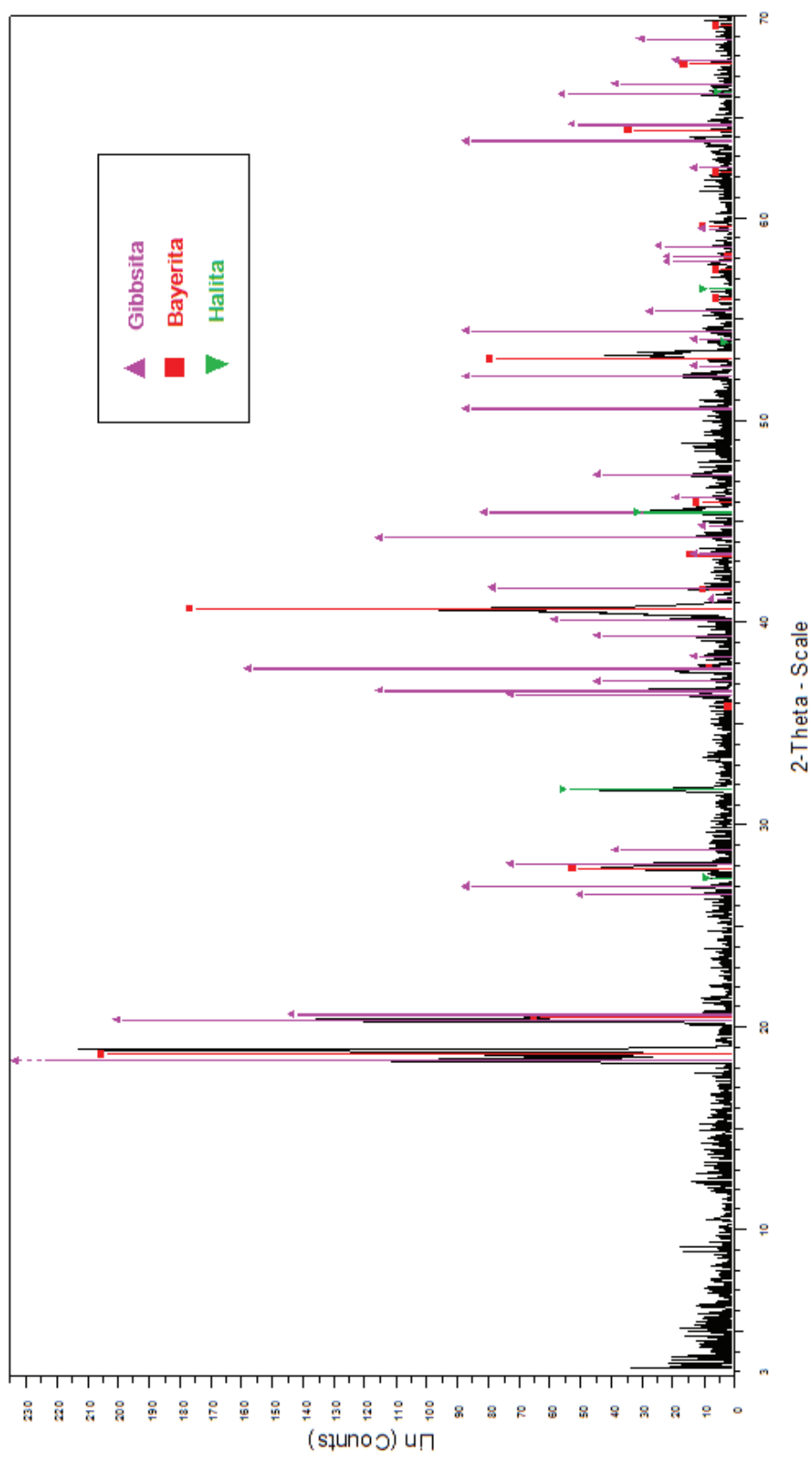
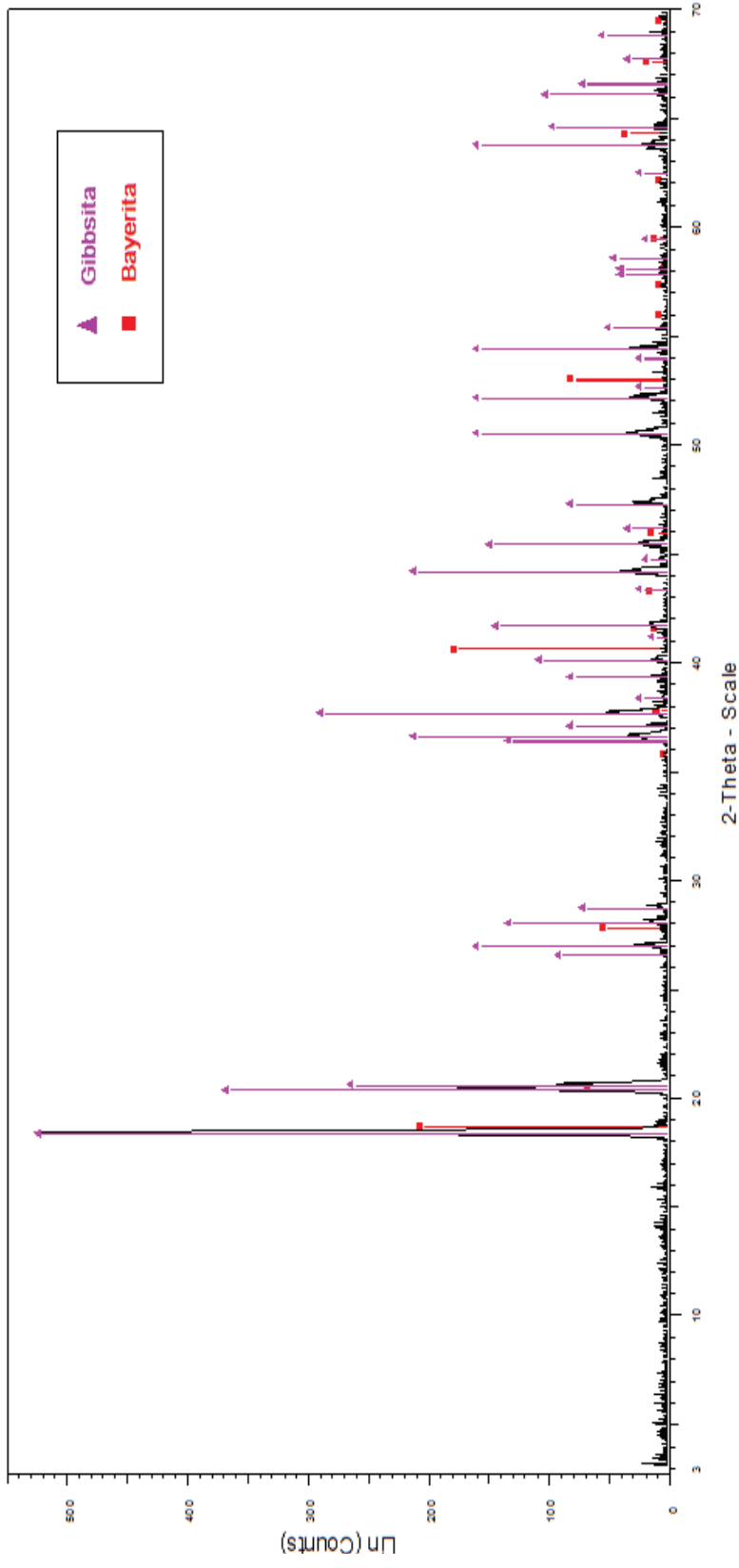
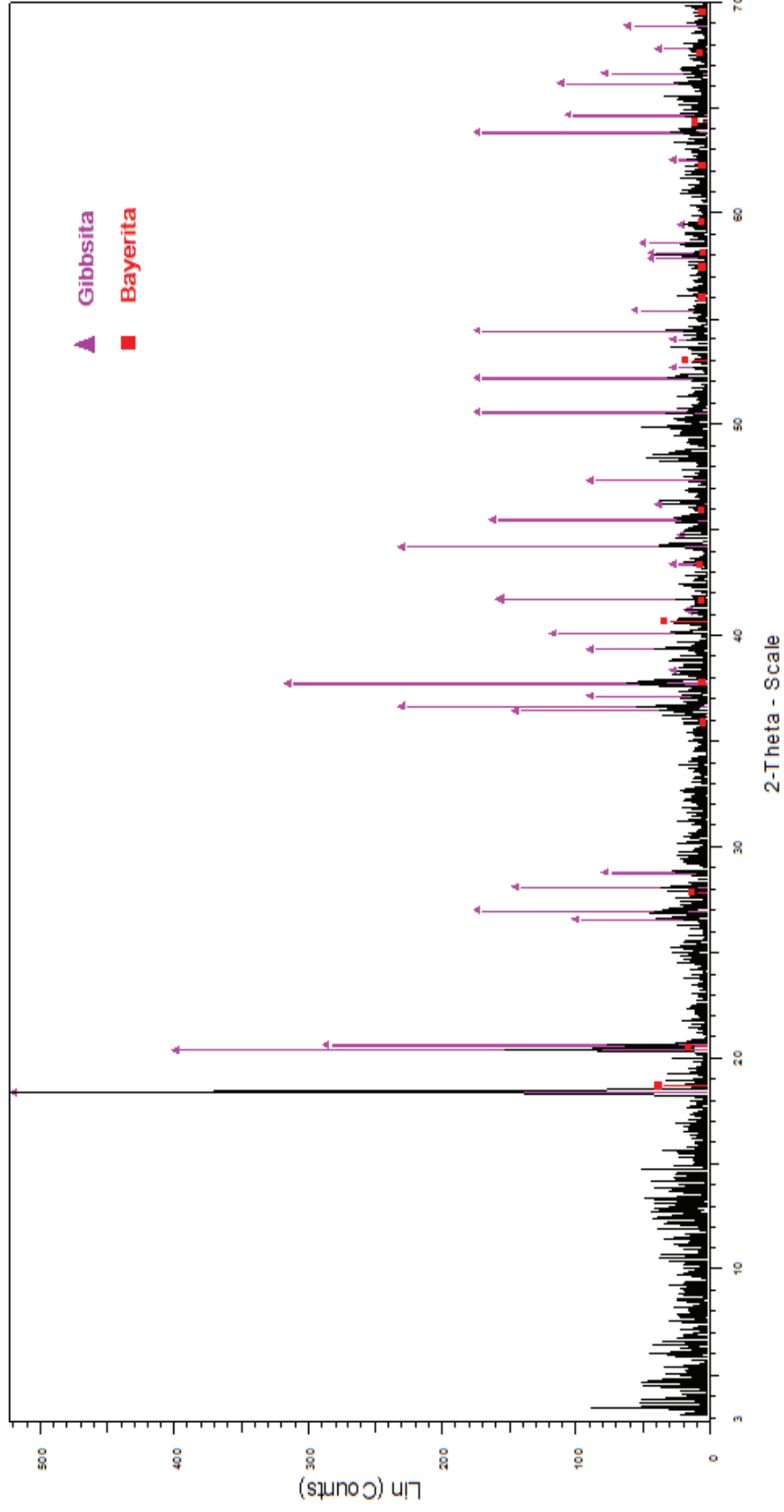


Figura A III 2. Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación ácida y precipitación básica (Hid-M2)



**Figura A III. 3.** Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación básica y precipitación ácida (Hid-M3)





**Figura A III. 4.** Difractograma correspondiente al hidróxido de aluminio obtenido vía lixiviación básica y precipitación básica (Hid-M4)

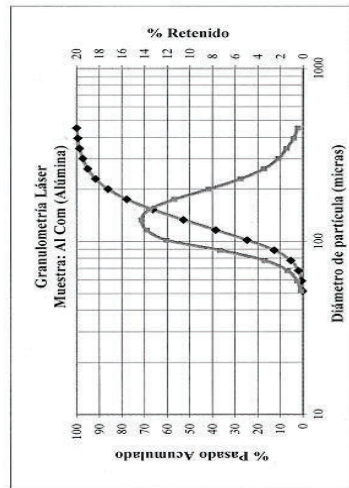
ANEXO IV

INFORME DEL ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO LÁSER PARA LA ALÚMINA ACTIVADA

Resultados Análisis de Granulometría Láser

El análisis de granulometría láser se lo realizó empleando el equipo LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-950V2, marca HORIBA. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Muestra de Alúmina Al Com	
Parámetros	Dímetro de Partícula (µm)
d80	180,98



Este análisis se lo realizó utilizando el índice de refracción para alúmina de 1,66

ANEXO: Tabla de resultados de granulometría láser.

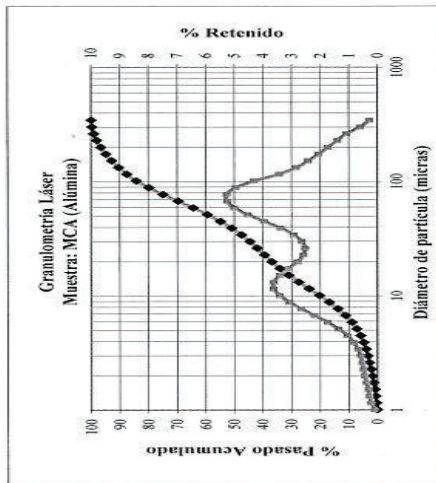
Muestra de Alúmina Al Com			
Número (Ø)	Dímetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
1	51,47	0,18	0,18
2	58,95	0,51	0,69
3	67,52	1,34	2,03
4	77,34	3,37	5,40
5	88,58	7,31	12,72
6	101,46	12,05	24,77
7	116,21	13,83	38,59
8	133,10	14,26	52,85
9	152,45	13,60	66,44
10	174,62	11,36	77,80
11	200,00	8,34	86,14
12	229,08	5,53	91,67
13	262,38	3,46	95,13
14	300,52	2,17	97,30
15	344,21	1,45	98,75
16	394,24	0,80	99,55
17	451,56	0,45	100,00

Figura A IV. 1. Informe del análisis granulométrico láser de la alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial Baker Analyzer Reagent Ox-Com

**Resultados Análisis de Granulometría Láser**

El análisis de granulometría láser se lo realizó empleando el equipo LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-950V2, marca HORIBA. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Muestra de Alúmina MCA	
Parámetros	Dímetro de Partícula (µm)
Ø80	88,97



Este análisis se lo realizó utilizando el índice de refracción para alúmina de 1,66

ANEXO: Tabla de resultados de granulometría láser.

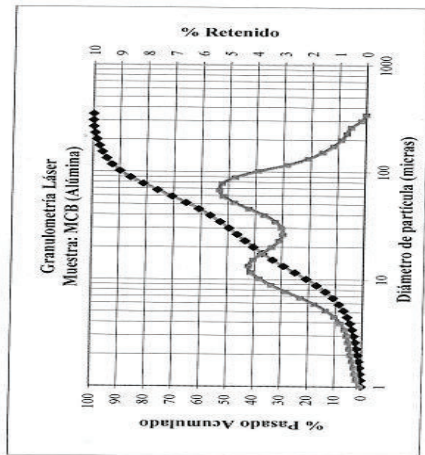
Muestra de Alúmina MCA									
Número (#)	Dímetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)	Número (#)	Dímetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)	Número (#)	Dímetro de Partícula (µm)
1	1,01	0,09	0,09	23	19,90	2,80	36,86		
4	1,51	0,31	0,89	26	29,91	2,64	44,63		
5	1,73	0,38	1,27	27	34,26	2,92	47,55		
6	1,98	0,44	1,70	28	39,23	3,37	50,92		
7	2,27	0,48	2,18	29	44,94	3,95	54,87		
8	2,60	0,52	2,70	30	51,47	4,53	59,41		
9	2,98	0,58	3,28	31	58,95	5,00	64,40		
10	3,41	0,68	3,96	32	67,52	5,25	69,65		
11	3,91	0,83	4,79	33	77,34	5,26	74,91		
12	4,47	1,05	5,84	34	88,58	4,95	79,86		
13	5,12	1,36	7,20	35	101,46	4,31	84,17		
14	5,87	1,75	8,95	36	116,21	3,42	87,59		
15	6,72	2,20	11,15	37	133,10	2,84	90,43		
16	7,70	2,67	13,82	38	152,45	2,43	92,86		
17	8,82	3,08	16,91	39	174,62	2,07	94,92		
18	10,10	3,41	20,31	40	200,00	1,73	96,65		
19	11,57	3,62	23,94	41	229,08	1,40	98,05		
20	13,25	3,61	27,55	42	262,38	1,08	99,13		
21	15,17	3,41	30,96	43	300,52	0,60	99,73		
22	17,38	3,10	34,06	44	344,21	0,27	100,00		

**Figura A IV. 2.** Informe del análisis granulométrico láser de la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación ácida Ox-M3

**Resultados Análisis de Granulometría Láser**

El análisis de granulometría láser se lo realizó empleando el equipo LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-950V2, marca HORIBA. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Muestra de Alúmina MCB	
Dámetro de Partícula (µm)	74,85
d80	74,85



Este análisis se lo realizó utilizando el índice de refracción para alúmina de 1,66

ANEXO: Tabla de resultados de granulometría láser.

Muestra de Alúmina MCB							
Número (#)	Dámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)	Número (#)	Dámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
1	1.01	0.06	0.06	23	19.90	3.37	40.52
2	1.15	0.19	0.25	24	22.80	3.10	43.62
3	1.32	0.25	0.50	25	26.11	2.97	46.59
4	1.51	0.29	0.79	26	29.91	3.02	49.61
5	1.73	0.35	1.14	27	34.26	3.25	52.87
6	1.98	0.41	1.56	28	39.23	3.67	56.53
7	2.27	0.46	2.01	29	44.94	4.22	60.76
8	2.60	0.50	2.51	30	51.47	4.77	65.53
9	2.98	0.56	3.07	31	58.95	5.18	70.71
10	3.41	0.65	3.72	32	67.52	5.33	76.03
11	3.91	0.81	4.53	33	77.34	5.23	81.26
12	4.47	1.03	5.56	34	88.58	4.76	86.02
13	5.12	1.36	6.92	35	101.46	3.92	89.94
14	5.87	1.79	8.70	36	116.21	2.87	92.81
15	6.72	2.30	11.00	37	133.10	2.11	94.92
16	7.70	2.85	13.84	38	152.45	1.58	96.50
17	8.82	3.36	17.21	39	174.62	1.18	97.68
18	10.10	3.81	21.01	40	200.00	0.90	98.58
19	11.57	4.14	25.15	41	229.08	0.69	99.28
20	13.25	4.22	29.37	42	262.38	0.55	99.82
21	15.17	4.05	33.42	43	300.52	0.18	100.00
22	17.38	3.73	37.15	44	344.21	0.00	100.00

**Figura A IV. 3.** Informe del análisis granulométrico láser de la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación básica Ox-M4

## ANEXO V

# INFORMES DE ADSORCIÓN FÍSICA CON NITRÓGENO (ANÁLISIS BET)

### Informe 1. Óxido de aluminio Ox-M3

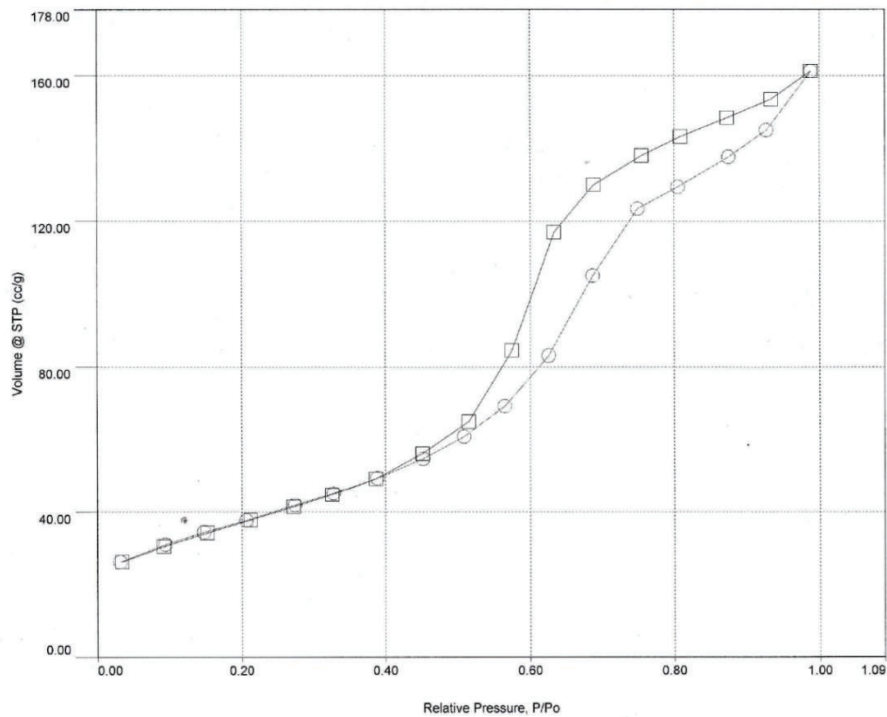
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: max	Date: 2015/06/17	Operator: jalil	Date: 6/23/2015
Sample ID: RM4135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\MR	Comment: SAMPLE CELL 2	
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume: 0 cc	Outgas Temp: 300.0 C	
Sample weight: 0.4878 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 400/400 sec (ads/des)	Equil timeout: 900/900 sec (ads/des)
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2015/06/17 0:14:56	Instrument: Nova Station A	F/W version: 0.00
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			
Analysis Time: 718.5 min			
Cell ID: 2			

#### Isotherm \* Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>
		Liquid Density:	0.808 g/cc





Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: max	Date: 2015/06/17	Operator: jalil	Date: 6/23/2015
Sample ID: RM4135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\MR- Jessica muestra Evelyn settings MR.qps	Comment: SAMPLE CELL 2	
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume: 0 cc	OutgasTemp: 300.0 C	
Sample weight: 0.4878 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 400/400 sec (ads/des)	Equil timeout: 900/900 sec (ads/des)
Outgas Time: 3.0 hrs	Equil run: 2015/06/17 0:14:56	Instrument: Nova Station A	
Analysis gas: Nitrogen		FW version: 0.00	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			
Analysis Time: 718.5 min			
Cell ID: 2			

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350k	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
3.16290e-02	26.2930	9.9392e-01	9.33725e-01	153.5399	7.3417e+01
9.40990e-02	31.1493	2.6681e+00	8.72889e-01	148.3217	3.7044e+01
1.47740e-01	34.3685	4.0357e+00	8.08358e-01	143.2886	2.3553e+01
2.06137e-01	37.7187	5.5081e+00	7.54638e-01	138.0845	1.7821e+01
2.74479e-01	41.8585	7.2315e+00	6.88065e-01	130.0215	1.3574e+01
3.27003e-01	45.1294	8.6145e+00	6.33694e-01	117.1105	1.1819e+01
3.88121e-01	49.3294	1.0288e+01	5.74579e-01	84.4193	1.2801e+01
4.52176e-01	54.7964	1.2052e+01	5.14714e-01	64.8463	1.3087e+01
5.07947e-01	60.7642	1.3593e+01	4.51048e-01	56.1449	1.1709e+01
5.65565e-01	69.2355	1.5045e+01	3.86906e-01	49.1512	1.0273e+01
6.26324e-01	82.9695	1.6164e+01	3.24980e-01	44.7254	8.6126e+00
6.86927e-01	105.1391	1.6697e+01	2.71757e-01	41.3658	7.2179e+00
7.49184e-01	123.4670	1.9357e+01	2.12213e-01	37.8112	5.7002e+00
8.05256e-01	129.4558	2.5556e+01	1.51669e-01	34.2565	4.1758e+00
8.74960e-01	137.6201	4.0682e+01	9.16390e-02	30.5852	2.6391e+00
9.26842e-01	144.9702	6.9922e+01	3.47690e-02	26.1803	1.1009e+00
9.87639e-01	161.1906	3.9660e+02			

#### BET summary

Slope =	113.324
Intercept =	-2.831e+01
Correlation coefficient, r =	0.481133
C constant =	-3.003
Surface Area =	40.963 m <sup>2</sup> /g



<b>Analysis</b>	<b>Date:</b> 2015/04/30	<b>Report</b>	<b>Date:</b> 6/19/2015
Operator: Max	Filename:	Operator: jall	
Sample ID: RM-8135	Comment:	C:\QCdata\Physisorb\	
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume:	SAMPLE CELL 3	
Sample weight: 0.1092 g	Outgas Temp:	0 cc	
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp:	300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Equil time:	77.3 K	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run:	200/200 sec (ads/des)	Equil timeout: 400/400 sec (ads/des)
Analysis Time: 268.9 min		2015/04/30 14:47:01	Instrument: Nova Station A
Cell ID: 3			F/W version: 0.00

**BJH Pore Size Distribution Desorption**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>t-Method</b>	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<b>BJH/DH method</b>	Moving pt. avg.: off	Temperature	77.350K
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension:	8.850 erg/cm <sup>2</sup>
	Contact Angle: 0.0 degrees	Liquid Density:	0.808 g/cc

**BJH Pore Size Distribution Desorption Data**

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m <sup>2</sup> /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
16.2804	4.9922e-02	6.1328e+01	2.0244e-02	2.4870e+01	7.5744e-01	9.3050e+02
19.1887	1.0304e-01	1.1659e+02	1.5853e-02	1.8524e+01	6.9867e-01	7.2821e+02
22.6851	1.8237e-01	1.8664e+02	2.1782e-02	1.9204e+01	1.1353e+00	1.0009e+03
26.9436	2.1095e-01	2.0785e+02	5.8629e-03	4.3520e+00	3.6274e-01	2.6926e+02
32.7548	2.1647e-01	2.1122e+02	8.1723e-04	4.9900e-01	6.1418e-02	3.7501e+01
42.9611	2.2047e-01	2.1308e+02	2.9247e-04	1.3615e-01	2.8686e-02	1.3354e+01
59.0979	2.2195e-01	2.1358e+02	7.9517e-05	2.6910e-02	1.0730e-02	3.8314e+00
96.1088	2.2666e-01	2.1456e+02	8.6073e-05	1.7704e-02	1.8293e-02	3.8067e+00
597.7587	2.3385e-01	2.1480e+02	7.5820e-06	2.5368e-04	7.6677e-03	2.5655e-01

**BJH desorption summary**

Surface Area = 214.801 m<sup>2</sup>/g  
Pore Volume = 0.234 cc/g  
Pore Radius Dv(r) = 22.685 Å

## Informe 2. Óxido de aluminio Ox-M4

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0

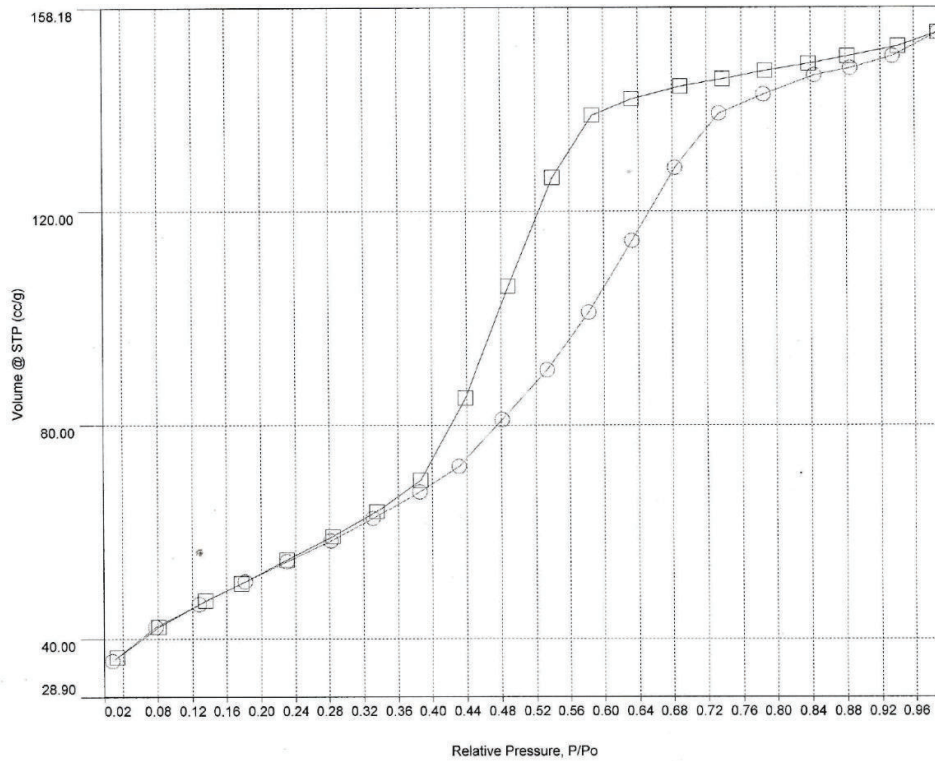


<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Max	Date: 2015/06/18	Operator: jalil	Date: 6/19/2015
Sample ID: RM4135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\MR	Comment: SAMPLE CELL 2	
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume: 0 cc	Outgas Temp: 300.0 C	
Sample weight: 0.5452 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 200/200 sec (ads/des)	Equil timeout: 400/400 sec (ads/des)
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2015/06/18 18:29:56	Instrument: Nova Station A	F/W version: 0.00
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			
Analysis Time: 555.0 min			
Cell ID: 2			

### Isotherm \* Linear

#### Data Reduction Parameters

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350k	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²		





Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Max	Date: 2015/06/18	Operator: jalil	Date: 6/19/2015
Sample ID: RM4135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\MR-		
Sample Desc: Activated alumina	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample weight: 0.5452 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 200/200 sec (ads/des)	Equil timeout: 400/400 sec (ads/des)	
Analysis Time: 555.0 min	End of run: 2015/06/18 18:29:56	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	<b>Nitrogen</b>	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
2.73550e-02	35.6774	6.3072e-01	9.40746e-01	150.9028	8.4180e+01
7.80000e-02	42.2289	1.6029e+00	8.82389e-01	148.9230	4.0309e+01
1.27935e-01	46.4688	2.5260e+00	8.37511e-01	147.6550	2.7930e+01
1.81420e-01	50.6365	3.5020e+00	7.87391e-01	146.2745	2.0258e+01
2.30441e-01	54.3186	4.4108e+00	7.38010e-01	144.8191	1.5563e+01
2.81806e-01	58.2401	5.3906e+00	6.89397e-01	143.3203	1.2391e+01
3.30564e-01	62.4166	6.3299e+00	6.32801e-01	141.0399	9.7763e+00
3.85653e-01	67.5195	7.4388e+00	5.87213e-01	138.0008	8.2478e+00
4.31417e-01	72.3238	8.3941e+00	5.39592e-01	126.4056	7.4183e+00
4.81332e-01	81.0911	9.1566e+00	4.89141e-01	106.0228	7.2258e+00
5.33135e-01	90.3897	1.0108e+01	4.38661e-01	85.0638	7.3504e+00
5.82360e-01	101.1367	1.1031e+01	3.86383e-01	69.7663	7.2215e+00
6.33044e-01	114.4163	1.2064e+01	3.35708e-01	63.7435	6.3433e+00
6.83077e-01	128.1054	1.3462e+01	2.84091e-01	59.1384	5.3688e+00
7.34606e-01	138.3939	1.6003e+01	2.30237e-01	54.5883	4.3840e+00
7.85699e-01	141.9232	2.0669e+01	1.76947e-01	50.3088	3.4192e+00
8.44396e-01	145.4046	2.9861e+01	1.35686e-01	46.9824	2.6735e+00
8.86085e-01	146.8228	4.2389e+01	8.07810e-02	42.1365	1.6687e+00
9.34571e-01	148.9058	7.6750e+01	3.33450e-02	36.4195	7.5784e-01
9.87190e-01	153.3723	4.0203e+02			

#### BET summary

Slope =	106.048
Intercept =	-2.820e+01
Correlation coefficient, r =	0.471715
C constant =	-2.761
Surface Area =	44.732 m <sup>2</sup> /g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Max	Date: 2015/06/18	Operator: jalil	Date: 6/19/2015
Sample ID: RM4135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\MR-		
Sample Desc: Activated alumina	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample weight: 0.5452 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 200/200 sec (ads/des)	Equil timeout: 400/400 sec (ads/des)	
Analysis Time: 555.0 min	End of run: 2015/06/18 18:29:56	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

### BJH Pore Size Distribution Desorption

#### Data Reduction Parameters Data

t-Method	Calc. method: de Boer		
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>
	Contact Angle: 0.0 degrees	Surf. Tension:	8.850 erg/cm <sup>2</sup>
		Liquid Density:	0.808 g/cc

#### BJH Pore Size Distribution Desorption Data

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m <sup>2</sup> /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
16.5917	4.3080e-02	5.1930e+01	2.2371e-02	2.6966e+01	8.5370e-01	1.0291e+03
18.6350	1.0682e-01	1.2034e+02	2.9500e-02	3.1661e+01	1.2644e+00	1.3570e+03
20.9944	1.6884e-01	1.7942e+02	2.4244e-02	2.3096e+01	1.1705e+00	1.1151e+03
23.7300	2.0302e-01	2.0822e+02	1.1731e-02	9.8871e+00	6.4018e-01	5.3955e+02
26.8960	2.1114e-01	2.1426e+02	2.3760e-03	1.7668e+00	1.4695e-01	1.0927e+02
31.3593	2.1676e-01	2.1785e+02	1.0215e-03	6.5149e-01	7.3571e-02	4.6922e+01
37.3520	2.2024e-01	2.1971e+02	5.3645e-04	2.8724e-01	4.6022e-02	2.4642e+01
45.2928	2.2348e-01	2.2115e+02	3.4481e-04	1.5226e-01	3.5831e-02	1.5822e+01
57.5163	2.2641e-01	2.2216e+02	1.9440e-04	6.7599e-02	2.5598e-02	8.9012e+00
76.9414	2.2897e-01	2.2283e+02	1.0757e-04	2.7960e-02	1.8904e-02	4.9138e+00
130.1315	2.3267e-01	2.2340e+02	4.4791e-05	6.8840e-03	1.2958e-02	1.9915e+00
465.1568	2.3675e-01	2.2357e+02	6.9489e-06	2.9877e-04	6.3181e-03	2.7166e-01

#### BJH desorption summary

Surface Area =	223.572 m <sup>2</sup> /g
Pore Volume =	0.237 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	18.635 Å

### Informe 3. Óxido de aluminio comercial Ox-Com

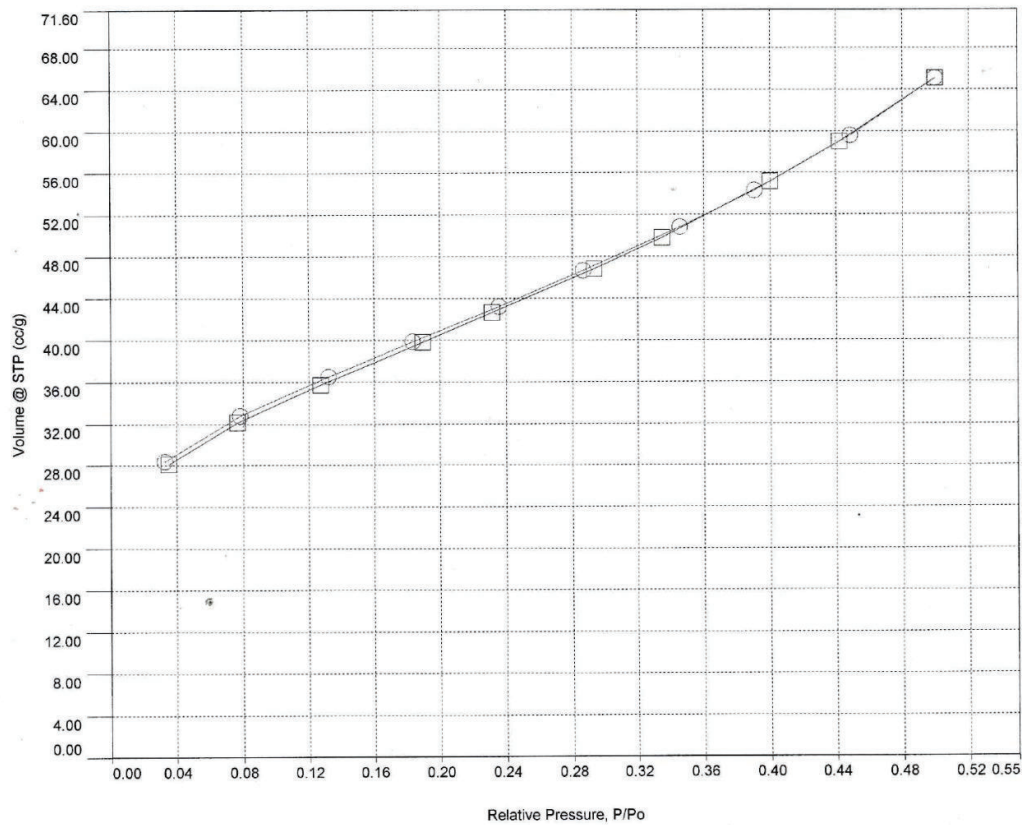
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>		
Operator: jalil	Date: 2015/05/06	Operator: jalil	Date: 6/23/2015	
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physis\rbv	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume: 0.01617 cc	Outgas Temp: 300.0 C		
Sample weight: 0.1002 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2015/05/06 18:42:59	Instrument: Nova Station A	F/W version: 0.00	
Analysis gas: Nitrogen				
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)				
Analysis Time: 94.6 min				
Cell ID: 2				

#### Isotherm \* Linear

Data Reduction Parameters			
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator:jalil	Date:2015/05/06	Operator:jalil	Date:6/23/2015
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physisorb\		
Sample Desc: Activated alumina	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample weight: 0.1002 g	Sample Volume: 0.01617 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 94.6 min	End of run: 2015/05/06 18:42:59	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.808 g/cc

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
3.28460e-02	28.4152	9.5628e-01	4.41844e-01	58.9696	1.0741e+01
7.84580e-02	32.7559	2.0796e+00	3.99962e-01	55.1914	9.6632e+00
1.32055e-01	36.4658	3.3383e+00	3.34660e-01	49.7848	8.0838e+00
1.83208e-01	39.8274	4.5061e+00	2.93333e-01	46.7805	7.0996e+00
2.35821e-01	43.2436	5.7097e+00	2.31468e-01	42.6037	5.6563e+00
2.86886e-01	46.6468	6.9005e+00	1.89216e-01	39.8081	4.6906e+00
3.45664e-01	50.8091	8.3188e+00	1.27283e-01	35.7210	3.2668e+00
3.90857e-01	54.3118	9.4527e+00	7.68020e-02	32.1045	2.0733e+00
4.48778e-01	59.5035	1.0947e+01	3.49300e-02	28.1273	1.0296e+00
4.99882e-01	65.0224	1.2299e+01			

#### BET summary

Slope = 23.868  
Intercept = 1.635e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999766  
C constant = 147.004  
Surface Area = 144.914 m<sup>2</sup>/g



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: jalil	Date: 2015/05/06	Operator: jalil	Date: 9/1/2015
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physisorb\		
Sample Desc: Activated alumina	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample weight: 0.1002 g	Sample Volume: 0.01617 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 94.6 min	End of run: 2015/05/06 18:42:59	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

### BJH Pore Size Distribution Adsorption

#### Data Reduction Parameters Data

<b>t-Method</b>	Calc. method: de Boer		
<b>BJH/DH method</b>	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup>	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Contact Angle: 0.0 degrees	Surf. Tension: 8.850 erg/cm <sup>2</sup>	

#### BJH Pore Size Distribution Adsorption Data

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m <sup>2</sup> /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
16.8722	1.6800e-02	1.9914e+01	7.7144e-03	9.1445e+00	2.9929e-01	3.5477e+02
19.0918	3.5099e-02	3.9084e+01	8.0925e-03	8.4775e+00	3.5533e-01	3.7224e+02

#### BJH adsorption summary

Surface Area = 39.084 m<sup>2</sup>/g  
Pore Volume = 0.035 cc/g  
Pore Radius Dv(r) = 19.092 Å

### Informe 4. Catalizador de cobre soportado en alúmina activada CAT-M3-5%

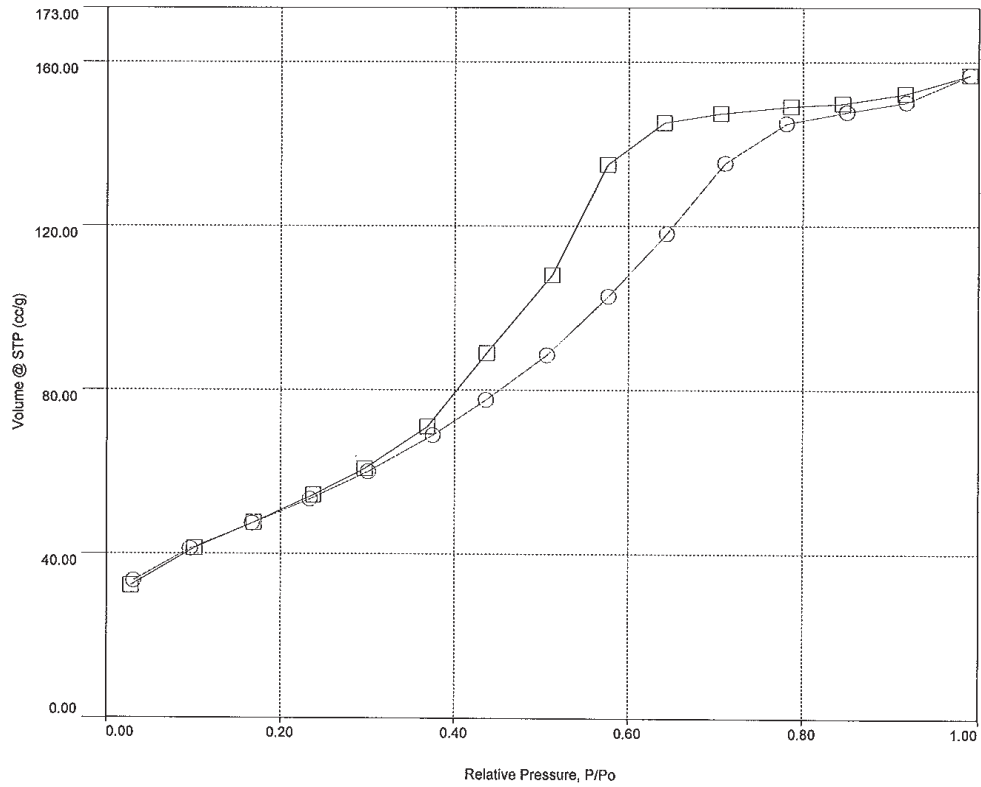
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Max	Date: 2015/04/30	Operator: jallil	Date: 4/30/2015
Sample ID: RM-8135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\	Comment: SAMPLE CELL 3	
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume: 0 cc		
Sample weight: 0.1092 g	Outgas Temp: 300.0 C		
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equill time: 200/200 sec (ads/des)	Equill timeout: 400/400 sec (ads/des)	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run: 2015/04/30 14:47:01	Instrument: Nova Station A	
Analysis Time: 268.9 min		F/W version: 0.00	
Cell ID: 3			

#### Isotherm \* Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Max	Date: 2015/04/30	Operator: jalil	Date: 4/30/2015
Sample ID: RM-8135	Filename:	C:\QCdata\Physisorb	
Sample Desc: Activated alumina	Comment:	SAMPLE CELL 3	
Sample weight: 0.1092 g	Sample Volume:	0 cc	
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp:	300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time:	200/200 sec (ads/des)	Equil timeout: 400/400 sec (ads/des)
Analysis Time: 268.9 min	End of run:	2015/04/30 14:47:01	Instrument: Nova Station A
Cell ID: 3			F/W version: 0.00

**Multi-Point BET**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²		

**Multi-Point BET Data**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
3.15460e-02	33.4696	7.7869e-01	9.16802e-01	152.1808	5.7937e+01
9.60060e-02	41.1856	2.0632e+00	8.45747e-01	149.7776	2.9289e+01
1.67712e-01	47.4505	3.3978e+00	7.86521e-01	149.0195	1.9782e+01
2.34261e-01	53.4550	4.5791e+00	7.06229e-01	147.2397	1.3064e+01
3.01003e-01	60.1343	5.7296e+00	6.41886e-01	145.0143	9.8895e+00
3.75128e-01	68.9824	6.9631e+00	5.76901e-01	134.7948	8.0935e+00
4.36606e-01	77.6660	7.9836e+00	5.12926e-01	108.0951	7.7948e+00
5.06127e-01	88.4794	9.2673e+00	4.37617e-01	88.9461	6.9998e+00
5.77095e-01	102.8738	1.0613e+01	3.69087e-01	71.0969	6.5835e+00
6.44799e-01	118.0776	1.2301e+01	2.97089e-01	60.8774	5.5550e+00
7.11804e-01	135.1579	1.4621e+01	2.38427e-01	54.4382	4.6014e+00
7.81946e-01	144.8964	1.9802e+01	1.69140e-01	47.6203	3.4204e+00
8.50311e-01	147.6202	3.0789e+01	1.01309e-01	41.3846	2.1795e+00
9.17093e-01	150.0055	5.9002e+01	2.86710e-02	32.2002	7.3345e-01
9.90975e-01	156.6125	5.6097e+02			

**BET summary**

Slope = 152.763  
 Intercept = -4.318e+01  
 Correlation coefficient, r = 0.432781  
 C constant = -2.538  
 Surface Area = 31.780 m²/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Max	Date: 2015/04/30	Operator: jalil	Date: 4/30/2015
Sample ID: RM-8135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\	Comment: SAMPLE CELL 3	
Sample Desc: Activated alumina	Sample Volume: 0 cc	OutgasTemp: 300.0 C	
Sample weight: 0.1092 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 200/200 sec (ads/des)	Equil timeout: 400/400 sec (ads/des)
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2015/04/30 14:47:01	Instrument: Nova Station A	F/W version: 0.00
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			
Analysis Time: 268.9 min			
Cell ID: 3			

**BJH Pore Size Distribution Desorption**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>t-Method</b>	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
<b>BJH/DH method</b>	Moving pt. avg.: off	Temperature 77.350K	
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension: 8.850 erg/cm²	
	Contact Angle: 0.0 degrees		

**BJH Pore Size Distribution Desorption Data**

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m²/g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m²/Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
16.2804	4.9922e-02	6.1328e+01	2.0244e-02	2.4870e+01	7.5744e-01	9.3050e+02
19.1887	1.0304e-01	1.1669e+02	1.5853e-02	1.6524e+01	6.9867e-01	7.2821e+02
22.6851	1.8237e-01	1.8664e+02	2.1782e-02	1.9204e+01	1.1353e+00	1.0009e+03
26.9436	2.1095e-01	2.0785e+02	5.8629e-03	4.3520e+00	3.6274e-01	2.6926e+02
32.7548	2.1647e-01	2.1122e+02	8.1723e-04	4.9900e-01	6.1418e-02	3.7501e+01
42.9611	2.2047e-01	2.1308e+02	2.9247e-04	1.3616e-01	2.8686e-02	1.3354e+01
59.0979	2.2195e-01	2.1358e+02	7.9517e-05	2.6910e-02	1.0730e-02	3.6314e+00
96.1088	2.2666e-01	2.1456e+02	8.5073e-05	1.7704e-02	1.8293e-02	3.8067e+00
597.7587	2.3386e-01	2.1480e+02	7.5820e-06	2.5368e-04	7.6677e-03	2.5655e-01

**BJH desorption summary**

Surface Area = 214.801 m²/g  
Pore Volume = 0.234 cc/g  
Pore Radius Dv(r) = 22.685 Å



**Informe 5. Catalizador de cobre soportado en alúmina activada CAT-M4-5%**

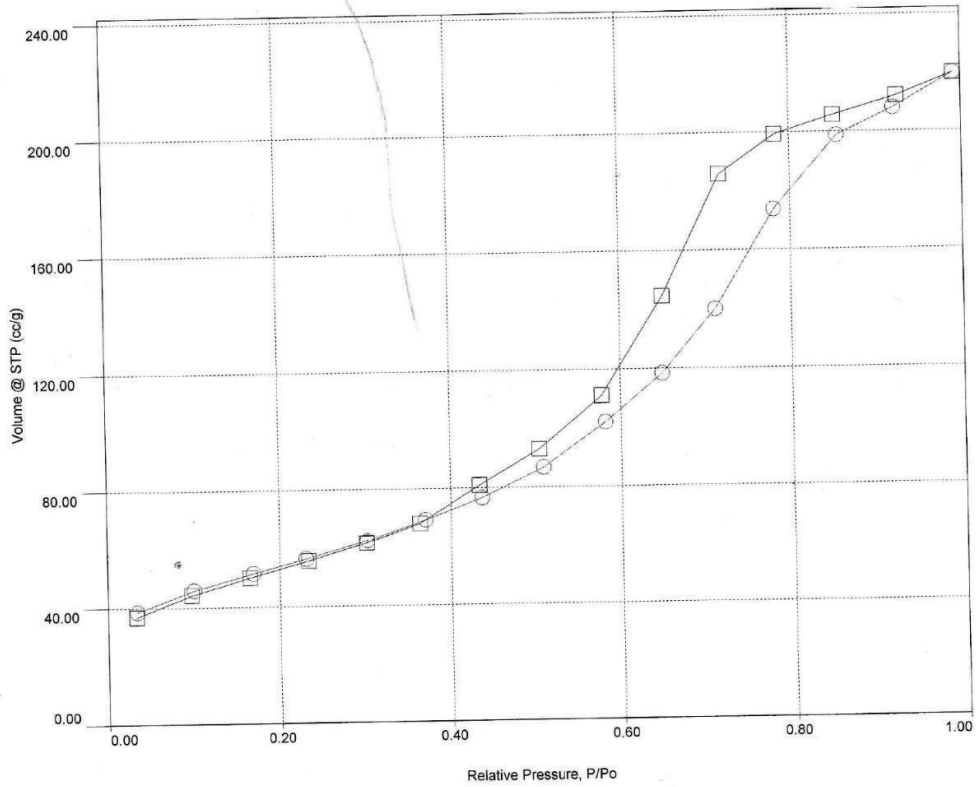
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>	<b>Date:</b> 2015/09/15	<b>Report</b>	<b>Date:</b> 9/15/2015
Operator: jalil	Filename: C:\QCdata\Physisorb	Operator: jalil	
Sample ID: RM-7903	Comment: SAMPLE CELL 3		
Sample Desc: Catalizador	Sample Volume: 0 cc		
Sample weight: 0.0971 g	Outgas Temp: 300.0 C		
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	<b>Equil timeout:</b> 300/300 sec (ads/des)	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run: 2015/09/15 23:35:33	<b>Instrument:</b> Nova Station A	
Analysis Time: 249.0 min		<b>F/W version:</b> 0.00	
Cell ID: 3			

**Isotherm \* Linear**

Data Reduction Parameters			
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²
		<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: jalil	Date: 2015/09/15	Operator: jalil	Date: 9/15/2015
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physisorb\	Comment: SAMPLE CELL 3	
Sample Desc: Catalizador	Sample Volume: 0 cc	Outgas Temp: 300.0 C	
Sample weight: 0.0971 g	Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K	
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run: 2015/09/15 23:35:33	Instrument: Nova Station A	
Analysis Time: 249.0 min		F/W version: 0.00	
Cell ID: 3			

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
3.46470e-02	38.5739	7.4445e-01	9.25129e-01	212.0881	4.6615e+01
1.00535e-01	45.9004	1.9483e+00	8.51068e-01	205.9118	2.2205e+01
1.69118e-01	51.4463	3.1655e+00	7.83730e-01	199.3488	1.4545e+01
2.31698e-01	56.3748	4.2801e+00	7.18338e-01	186.0411	1.0968e+01
3.03200e-01	62.2820	5.5900e+00	6.50494e-01	144.6550	1.0295e+01
3.71735e-01	69.2590	6.8354e+00	5.78681e-01	110.8487	9.9140e+00
4.37020e-01	76.5668	8.1118e+00	5.04056e-01	93.1539	8.7296e+00
5.09543e-01	86.7891	9.5778e+00	4.34587e-01	80.9185	7.6000e+00
5.82300e-01	101.9544	1.0940e+01	3.64885e-01	68.1834	6.7418e+00
6.49385e-01	118.1816	1.2539e+01	3.02169e-01	61.6235	5.6222e+00
7.12102e-01	139.9364	1.4142e+01	2.34967e-01	55.6235	4.4179e+00
7.81268e-01	173.8787	1.6436e+01	1.65946e-01	49.9320	3.1882e+00
8.55748e-01	198.8415	2.3871e+01	9.75480e-02	44.2215	1.9557e+00
9.21344e-01	208.0162	4.5055e+01	3.36540e-02	36.8427	7.5631e-01
9.91805e-01	219.6111	4.4093e+02			

#### BET summary

Slope = 118.791  
Intercept = -3.243e+01  
Correlation coefficient, r = 0.431613  
C constant = -2.663  
Surface Area = 40.327 m<sup>2</sup>/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0

**Analysis**

Operator: jalil  
Sample ID: RM-7903  
Sample Desc: Catalizador  
Sample weight: 0.0971 g  
Outgas Time: 3.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)  
Analysis Time: 249.0 min  
Cell ID: 3

Date: 2015/09/15

Filename: C:\QCdata\Physisorb\  
Comment: SAMPLE CELL 3  
Sample Volume: 0 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 100/100 sec (ads/des)  
End of run: 2015/09/15 23:35:33

**Report**

Operator: jalil  
C:\QCdata\Physisorb\  
SAMPLE CELL 3  
0 cc  
300.0 C  
77.3 K  
100/100 sec (ads/des)  
2015/09/15 23:35:33

Date: 9/15/2015

Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A  
F/W version: 0.00

**Area-Volume Summary****Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

**Surface Area Data**

MultiPoint BET.....	4.033e+01 m <sup>2</sup> /g
Langmuir surface area.....	1.907e+03 m <sup>2</sup> /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.793e+02 m <sup>2</sup> /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	2.389e+02 m <sup>2</sup> /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.843e+02 m <sup>2</sup> /g
DH method cumulative desorption surface area.....	2.462e+02 m <sup>2</sup> /g
t-method external surface area.....	4.033e+01 m <sup>2</sup> /g
DR method micropore area.....	5.253e+02 m <sup>2</sup> /g
NLDFT cumulative surface area.....	1.467e+02 m <sup>2</sup> /g

**Pore Volume Data**

BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.216e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.503e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	3.184e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.478e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	1.867e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	7.749e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	7.933e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	3.130e-01 cc/g

**Pore Size Data**

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.278e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.739e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.278e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.739e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	2.963e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	1.240e+01 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	2.376e+01 Å

## Informe 6. Catalizador de cobre soportado en alúmina comercial activada CAT-COM-5%

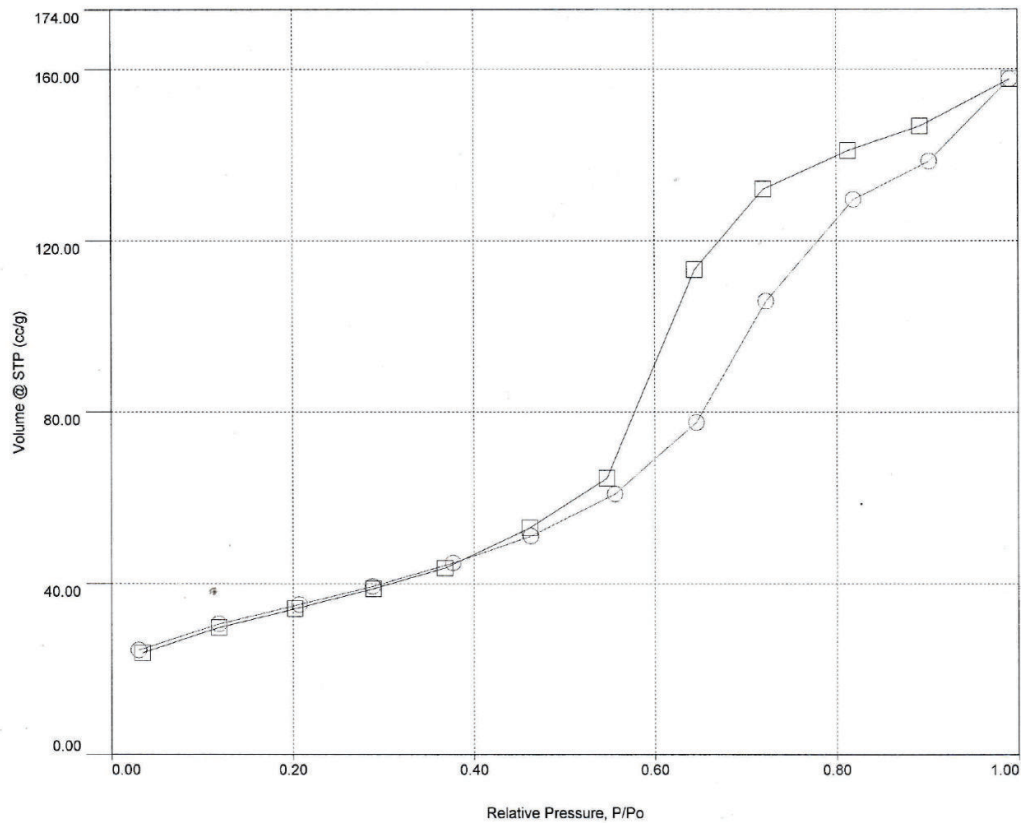
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: jalil	Date: 2015/09/02	Operator: jalil	Date: 9/15/2015
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physisorb\	Comment: SAMPLE CELL 2	
Sample Desc: Catalizador comercial	Sample Volume: 0 cc	OutgasTemp: 300.0 C	
Sample weight: 0.1147 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2015/09/02 20:33:20	Instrument: Nova Station A	F/W version: 0.00
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			
Analysis Time: 167.3 min			
Cell ID: 2			

### Isotherm \* Linear

Data Reduction Parameters			
<b>Adsorbate</b>	<b>Nitrogen</b>	<b>Temperature</b>	77.350K
	<b>Molec. Wt.: 28.013 g</b>	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²
		<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc





Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: jalil	Date: 2015/09/02	Operator: jalil	Date: 9/15/2015
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physisorb\		
Sample Desc: Catalizador comercial	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample weight: 0.1147 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 167.3 min	End of run: 2015/09/02 20:33:20	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K		
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²	Liquid Density:	0.808 g/cc

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
3.02960e-02	24.4663	1.0217e+00	8.92126e-01	146.5622	4.5148e+01
1.18126e-01	30.5949	3.5030e+00	8.13061e-01	140.7740	2.4720e+01
2.07630e-01	35.0772	5.9771e+00	7.20089e-01	131.9509	1.5599e+01
2.88088e-01	39.1548	8.2692e+00	6.44111e-01	113.1214	1.2801e+01
3.77048e-01	44.7918	1.0812e+01	5.47526e-01	64.5197	1.5006e+01
4.63271e-01	51.1248	1.3508e+01	4.62160e-01	53.0296	1.2965e+01
5.56466e-01	60.8773	1.6489e+01	3.68332e-01	43.6238	1.0695e+01
6.46458e-01	77.5756	1.8859e+01	2.89218e-01	38.7234	8.4075e+00
7.23225e-01	105.9257	1.9738e+01	2.02450e-01	34.0681	5.9616e+00
8.19634e-01	129.6017	2.8055e+01	1.18096e-01	29.6319	3.6158e+00
9.02828e-01	138.4944	5.3676e+01	3.42590e-02	23.7992	1.1926e+00
9.91340e-01	157.5394	5.8139e+02			

#### BET summary

Slope = 182.894  
Intercept = -4.930e+01  
Correlation coefficient, r = 0.455944  
C constant = -2.710  
Surface Area = 26.068 m²/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2010, Quantachrome Instruments  
version 11.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: jalil	Date: 2015/09/02	Operator: jalil	Date: 9/15/2015
Sample ID: RM-7903	Filename: C:\QCdata\Physisorb\		
Sample Desc: Catalizador comercial	Comment: SAMPLE CELL 2		
Sample weight: 0.1147 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 167.3 min	End of run: 2015/09/02 20:33:20	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Surface Area Data

MultiPoint BET .....	2.607e+01 m <sup>2</sup> /g
Langmuir surface area .....	1.461e+03 m <sup>2</sup> /g
BJH method cumulative adsorption surface area .....	1.242e+02 m <sup>2</sup> /g
BJH method cumulative desorption surface area .....	1.764e+02 m <sup>2</sup> /g
DH method cumulative adsorption surface area .....	1.285e+02 m <sup>2</sup> /g
DH method cumulative desorption surface area .....	1.834e+02 m <sup>2</sup> /g
t-method external surface area .....	2.607e+01 m <sup>2</sup> /g
DR method micropore area .....	3.482e+02 m <sup>2</sup> /g
NLDFT cumulative surface area .....	9.656e+01 m <sup>2</sup> /g

#### Pore Volume Data

BJH method cumulative adsorption pore volume .....	2.366e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume .....	2.625e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume .....	2.356e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume .....	2.627e-01 cc/g
DR method micropore volume .....	1.237e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume .....	4.998e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume .....	5.132e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume .....	2.163e-01 cc/g

#### Pore Size Data

BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)) .....	3.409e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)) .....	2.615e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)) .....	3.409e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)) .....	2.615e+01 Å
DR method micropore Half pore width .....	2.885e+01 Å
DA method pore Radius (Mode) .....	1.240e+01 Å
HK method pore Radius (Mode) .....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode) .....	2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode) .....	2.376e+01 Å

## ANEXO VI

**FICHAS TÉCNICAS DE LAS PRUEBAS DE OXIDACIÓN  
CATALÍTICA DEL ION CIANURO**

**Primera prueba de oxidación catalítica del ion cianuro:** Catalizador de cobre al 1% soportado en alúmina comercial

**Tabla AVI.1.** Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-Com-1%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN<sup>-</sup>])

Cat-Com-1%				
Tiempo (min)	Gasto AgNO <sub>3</sub> (mL)	[CN <sup>-</sup> ] Cat-Com-1% (mg/L)	ln [CN <sup>-</sup> ] Cat-Com-1%	[Cu] Cat-Com-1% (mg/L)
0,0	-	530,00	6,27	0,00
30,0	3,77	499,71	6,21	1,35
60,0	3,40	450,66	6,11	1,72
90,0	2,64	350,00	5,86	2,26
120,0	2,25	298,23	5,70	2,07
150,0	1,90	251,84	5,53	2,04
180,0	1,50	198,82	5,29	2,23

**Segunda prueba de oxidación catalítica del ion cianuro:** Catalizador de cobre al 5% soportado en alúmina comercial

**Tabla AVI.2.** Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-Com-5%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN<sup>-</sup>])

Cat-Com-5%				
Tiempo (min)	Gasto AgNO <sub>3</sub> (mL)	[CN <sup>-</sup> ] Cat-Com-5%	ln [CN <sup>-</sup> ] Cat-Com-5%	[Cu] Cat-Com-5%
0	-	530,00	6,27	0,00
20	2,85	377,76	5,93	0,57
40	1,60	212,08	5,36	0,56
60	0,75	100,00	4,61	0,62
80	0,40	53,02	3,97	0,65
100	0,10	13,25	2,58	0,56
110	0,04	5,00	1,61	0,72



**Tercera prueba de oxidación catalítica del ion cianuro:** Catalizador de cobre al 10% soportado en alúmina comercial

**Tabla AVI. 3.** Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-Com-10%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN<sup>-</sup>])

<b>Cat-Com-10%</b>				
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Gasto AgNO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>[CN<sup>-</sup>] Cat-Com-10% (mg/L)</b>	<b>ln [CN<sup>-</sup>] Cat-Com-10%</b>	<b>[Cu] Cat-Com-10% (mg/L)</b>
0	-	530,00	6,27	0,00
30	3,20	424,15	6,05	0,07
60	1,90	251,84	5,53	0,09
90	1,15	152,43	5,03	0,43
120	0,40	53,02	3,97	0,77
150	0,04	5,00	1,61	0,78

**Cuarta prueba de oxidación catalítica del ion cianuro:** Catalizador de cobre al 5% soportado en la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación ácida (Medio 3)

**Tabla AVI.4.** Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-M3-5%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN<sup>-</sup>])

Cat-M3-5%				
Tiempo (min)	Gasto AgNO3 (mL)	[CN <sup>-</sup> ] Cat-M3-5%	ln [CN <sup>-</sup> ] Cat-M3-5%	[Cu] Cat-M3-5%
0	-	530,0	6,3	0,0
10	3,02	400,0	6,0	1,3
20	2,25	298,2	5,7	1,3
30	1,51	200,1	5,3	1,3
40	0,75	100,0	4,6	1,1
50	0,57	75,0	4,3	1,1
60	0,40	53,0	4,0	1,1
70	0,20	26,5	3,3	1,0
80	0,04	5,0	1,6	1,1
90	0,04	5,0	1,6	-

**Quinta prueba de oxidación catalítica del ion cianuro:** Catalizador de cobre al 5% soportado en la alúmina activada obtenida mediante lixiviación básica y precipitación básica (Medio 4).

**Tabla AVI.5.** Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (1 g/L catalizador Cat-M4-5%; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN<sup>-</sup>])

<b>Cat-M4-5%</b>				
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Gasto AgNO3 (mL)</b>	<b>[CN<sup>-</sup>] Cat-M4-5%</b>	<b>ln [CN<sup>-</sup>] Cat-M4-5%</b>	<b>[Cu] Cat-M4-5%</b>
0	-	530,0	6,3	0,0
10	2,85	377,8	5,9	0,7
20	1,90	251,8	5,5	0,7
30	1,15	152,4	5,0	0,8
40	0,40	53,0	4,0	1,0
50	0,20	26,5	3,3	1,0
60	0,04	5,0	1,6	1,0
70	0,04	5,0	1,6	-

**Sexta prueba de oxidación catalítica del ion cianuro:** Cobre metálico como catalizador

**Tabla AVI.6.** Resultados de la medición de cianuro libre en función del tiempo para la oxidación catalítica (150 mg/L catalizador Cu 0,6 – 0,8 mm; pH: 10,5-11,0; con agitación; concentración inicial=530 ppm [CN<sup>-</sup>])

<b>Cu metálico 0,6 – 0,8 mm</b>		
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Gasto AgNO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/L)</b>
0		530,00
30	3,80	503,68
60	3,40	450,66
90	3,00	397,64
120	2,65	351,25
150	2,25	298,23
180	2,25	298,23

## ANEXO VII

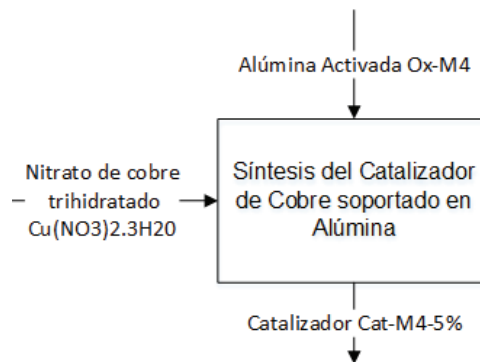
### BALANCE DE MASA

Para el balance de masa se tomó como base de cálculo 1 Kg de catalizador de cobre soportado en alúmina activada y se utilizó los pesos moleculares de las sustancias detalladas en la tabla A VII. 1.

**Tabla A VII. 1.** Pesos moleculares de las sustancias utilizadas y generadas en la obtención de un catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak

Sustancia	Peso molecular (kg/kmol)
Aluminio	27,00
Hidróxido de sodio	40,00
Agua	18,00
Ácido clorhídrico	36,50
Hidróxido de aluminio	78,00
Óxido de aluminio	102,00
Nitrato de cobre trihidratado	242,00
Cobre	63,50

**Proceso:** Síntesis del catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida



**Figura A VII. 1.** Diagrama del proceso de síntesis del catalizador de cobre soportado en la alúmina activada

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \text{ req} = 1 \text{ kg Cat} * \frac{5 \text{ kg Cu}}{100 \text{ kg Cat}} * \frac{242 \text{ kg } Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{63,5 \text{ kg Cu}}$$

$$\therefore Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \text{ req} = 0,19 \text{ kg}$$

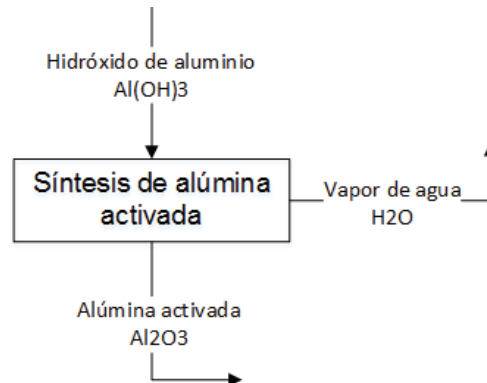
$$H_2O \text{ req} = 0,19 \text{ kg } Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \text{ req} * \frac{10 \text{ kg } H_2O}{1 \text{ kg } Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \text{ req}} * \frac{1000 \text{ L } H_2O}{1000 \text{ kg } H_2O}$$

$$\therefore H_2O \text{ req} = 1,9 \text{ L}$$

$$Al_2O_3 \text{ req} = 1 \text{ kg Cat} * \frac{95 \text{ kg } Al_2O_3}{100 \text{ kg cat}}$$

$$\therefore Al_2O_3 \text{ req} = 0,95 \text{ kg}$$

**Proceso:** Obtención de alúmina activada mediante deshidratación de hidróxido de aluminio sintetizado



**Figura A VII. 2.** Diagrama del proceso de obtención de alúmina activada a partir de hidróxido de aluminio

El hidróxido de aluminio perdió el 27,5% de agua después de la calcinación.

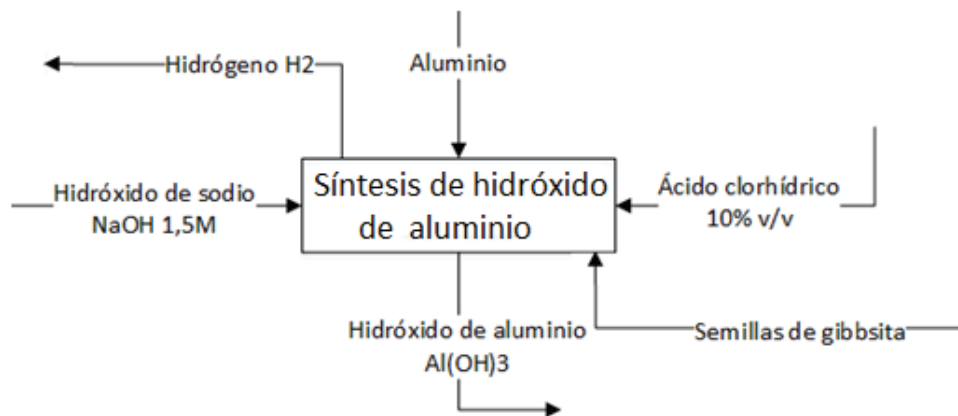
$$Al(OH)_3 req = 0,81 \text{ kg } Al_2O_3 * \frac{127,5 \text{ kg } Al(OH)_3}{100 \text{ kg } Al_2O_3}$$

$$\therefore Al(OH)_3 req = 1,03 \text{ kg}$$

$$H_2O_{(v)} lib = 1,03 \text{ kg} - 0,81 \text{ kg}$$

$$\therefore H_2O_{(v)} lib = 0,22 \text{ kg}$$

**Proceso:** Síntesis de hidróxido de aluminio a partir del aluminio recuperado



**Figura A VII. 3.** Diagrama del proceso de obtención de hidróxido de aluminio a partir de aluminio recuperado de los envases Tetra Pak

Para la lixiviación de las láminas de aluminio con hidróxido 1,5M de acuerdo a las ecuaciones 1.9., y 1.10., mostradas en el capítulo 1, con exceso de 30% de sosa, se tiene:

El hidróxido de sodio se utilizará con 30% de exceso

$$NaOH_{req} = 1,03 \text{ kg } Al(OH)_3 * \frac{1 \text{ kmol } Al(OH)_3}{78 \text{ kg } Al(OH)_3} * \frac{2 \text{ kmol } Al(OH)_4^-}{2 \text{ kmol } Al(OH)_3} * \frac{2 \text{ kmol } NaOH}{2 \text{ kmol } Al(OH)_4^-} * \frac{40 \text{ kg } NaOH}{1 \text{ kmol } NaOH} * 1,30$$

$$\therefore NaOH_{req} = 0,63 \text{ kg}$$

$$H_2O_{req} = 0,63 \text{ kg } NaOH * \frac{1 \text{ kmol } NaOH}{40 \text{ kg } NaOH} * \frac{1000 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ kmol } NaOH} * \frac{1 \text{ L solución}}{1,5 \text{ mol } NaOH}$$

$$\therefore H_2O_{req} = 10,5 \text{ L solución} \sim 10,5 \text{ L } H_2O$$

El aluminio recuperado de los envases Tetra Pak tiene pureza del 96,83%



$$Al_{req} = 1,03 \text{ kg } Al(OH)_3 * \frac{1 \text{ kmol } Al(OH)_3}{78 \text{ kg } Al(OH)_3} * \frac{2 \text{ kmol } Al}{2 \text{ kmol } Al(OH)_3} * \frac{27 \text{ kg } Al}{1 \text{ kmol } Al} \\ * \frac{100 \text{ kg } Al_{rec}}{96,83 \text{ kg}}$$

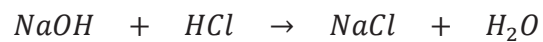
$$\therefore Al_{req} = 0,37 \text{ kg}$$

Las semillas de gibbsita se utilizaron en relación 1 kg por cada 10 kg de aluminio.

$$Semillas \text{ gibbsita} = 0,37 \text{ kg } Al_{rec} * \frac{1 \text{ kg semillas Gibbsita}}{10 \text{ kg } Al_{rec}}$$

$$\therefore Semillas \text{ gibbsita} = 0,037 \text{ kg}$$

El ácido clorhídrico se debe usar para ajustar el pH de precipitación del hidróxido de aluminio hasta 8,7. Tomando en cuenta que el hidróxido de sodio está en exceso del 30% que equivale a 0,15 kg o 3,75 moles en 10,5 L de solución que deben ser neutralizados utilizando ácido clorhídrico 10% v/v que equivale a 3,25 M.



Mi	3,75 mol	X mol	0 mol	0 mol
Mrx	- 3,75 mol	-3,75 mol	+3,75 mol	+ 3,75 mol
Total	0	X-3,75	+3,75	+3,75

$$pH = -\log([H^+])$$

$$8,7 = -\log\left(\frac{X - 3,75}{10,5 + \frac{X}{3,25}}\right)$$

$$X = 3,75 \text{ mol } HCl$$

$$HCl = 3,75 \text{ mol} * \frac{36,5gHCl}{1mol} * \frac{1kg HCl}{1000kg HCl}$$

$$\therefore HCl = 0,14kg$$

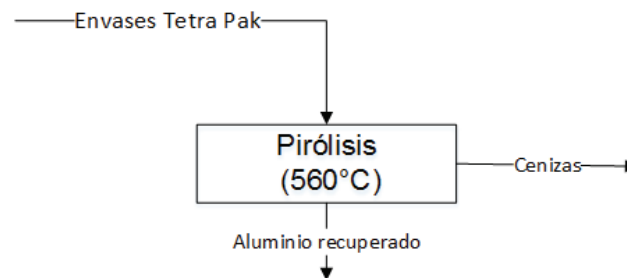
$$H_2O = 3,75molHCl * \frac{1Lsolución}{3,25molHCl}$$

$$\therefore H_2O = 1,15L \sim 1,15 L H_2O$$

$$H_{2(g)} = 1,03kgAl(OH)_3 * \frac{1kmol Al(OH)_3}{78 kg Al(OH)_3} * \frac{3 kmol Al(OH)_3}{2 kmol Al(OH)_3} * \frac{2 kg H_2}{1 kmol Al(OH)_3}$$

$$\therefore H_{2(g)} = 0,04 kg$$

**Proceso:** Recuperación de aluminio mediante pirólisis de envases Tetra Pak



**Figura A VII. 4.** Diagrama del proceso de recuperación de aluminio de los envases Tetra Pak mediante tratamiento de pirólisis

La recuperación del aluminio presente en los envases Tetra Pak fue del 79%.

$$Envases Tetra Pak = 0,37 kg Al rec * \frac{100 Kg Al total}{79 kg Alrecp} * \frac{100 kg Tetra Pak}{5 kg Al}$$

$$\therefore Envases Tetra Pak = 9,37 kg$$

$$\text{Cenizas generadas} = 9,37 \text{ kg} - 0,37 \text{ kg}$$

$$\therefore \text{Cenizas generadas} = 9 \text{ kg}$$

El agua requerida para todo el proceso es la suma del agua requerida para obtener la solución 1,5M de NaOH, la solución de HCl 10% v/v y la solución 1:10 de nitrato de cobre trihidratado.

$$H_2O \text{ total} = 1,9 \text{ L} + 10,5 \text{ L} + 1,15 \text{ L}$$

$$\therefore H_2O \text{ total} = 13,55 \text{ L}$$

## ANEXO VIII

### BALANCE DE ENERGÍA

**Proceso:** Recuperación de aluminio mediante pirolisis de envases Tetra Pak

En este proceso se toma en cuenta la energía necesaria para calentar los envases Tetra Pak de temperatura ambiente (20 °C) a 560 °C y el calor que genera la combustión del PET y el cartón.

$$Q_{pir} = m_{Al} * C_{pAl} * \Delta T - m_{PET} * PC_{PET} - m_{cartón} * PC_{cartón}$$

$$Q_{pir} = 0,05 * 9,37Kg * \frac{0,21Kcal}{°C * kg} * (560 - 20)°C + 0,20 * 9,37kg * \frac{-5502,39Kcal}{kg} \\ + 0,75 * 9,37kg * \frac{-3947,37Kcal}{Kg}$$

$$\therefore Q_{pir} = -37998,5 Kcal$$

**Proceso:** Síntesis de hidróxido de aluminio a partir del aluminio recuperado

En este proceso se considera representativo el calor de reacción (Qrx), la energía necesaria para madurar la solución de hidróxido de aluminio (Qmad) y el calor requerido para secar los cristales de hidróxido de aluminio (Qsec).

- Calor de reacción, se considera como calor representativo el desprendimiento de hidrógeno en la reacción de lixiviación de las láminas de aluminio, ya que reacción es fuertemente endotérmica y en el proceso se debe retirar energía

$$Q_{rx} = m_{H_2} * \Delta H^0 = 0,04kg * \frac{-138kcal}{molH_2} * \frac{1molH_2}{2g H_2} * \frac{1000gH_2}{1kgH_2}$$

$$Q_{rx} = -2756 \text{ kCal}$$

- Calor requerido para la maduración de la solución de hidróxido de aluminio durante 24 horas a 85 °C, asumiendo que el calor específico del lixiviado es igual al calor específico del agua pura debido a que está ampliamente diluido.

$$Q_{mad} = C_{p_{lix}} * m_{lix} * (T_f - T_{\infty})$$

$$m_{lix} = m_{lix} + m_{Al(OH)_3} = 1,03 \text{ kg} + 11,65 \text{ L} * \frac{1 \text{ kg}}{\text{L}}$$

$$m_{lix} = 12,68 \text{ kg}$$

$$x_{H_2O} = \frac{1,03}{12,68}$$

$$x_{H_2O} = 8,1\% \text{ y } x_{Al(OH)_3} = 91,9\%$$

$$Q_{mad} = C_{p_{H_2O}} * m_{lix} * (T_f - T_{\infty}) = \frac{1 \text{ Kcal}}{^{\circ}\text{C} * \text{kg}} * 12,68 \text{ kg} * (85 - 20)^{\circ}\text{C}$$

$$Q_{mad} = 824,2 \text{ Kcal}$$

- El calor de secado durante 24 horas de los cristales de hidróxido de aluminio a 105 °C, asumiendo que toda el agua se evapora:

$$Q_{sec} = Q_{calent} + Q_v + Q_{sobrec}$$

$$= m_{lix} * C_{p_{lix}} * (100^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}) + m_v * \Delta H_v + m_{Al(OH)_3} * C_{p_{Al(OH)_3}} * (105 - 100)$$

$$Q_{sec} = 12,68kg * \frac{1Kcal}{^{\circ}C * kg} * (100^{\circ}C - 85^{\circ}C) + 11,65kg * \frac{539Kcal}{kg} + 1,03kg * \frac{0,215kcal}{^{\circ}C * kg} * (105^{\circ}C - 100^{\circ}C)$$

$$Q_{sec} = 218,7kcal + 6279,35kcal + 1,075kcal$$

$$Q_{sec} = 6499,1kcal$$

$$\therefore QT = 5732,6 kcal$$

**Proceso:** Obtención de alúmina activada mediante deshidratación de hidróxido de aluminio sintetizado

El hidróxido de aluminio se calcinó a 550°C con velocidad de calentamiento de 1°C/min, para obtener óxido de aluminio.

$$Q_{cal} = m_{Al(OH)_3} * Cp_{Al(OH)_3} * (Tf - To)$$

$$Q_{cal} = 1,03kg * \frac{0,215kcal}{^{\circ}C * kg} * (550^{\circ}C - 85^{\circ}C)$$

$$\therefore Q_{cal} = 117,4kcal$$

**Proceso:** Síntesis del catalizador de cobre soportado en alúmina activada obtenida

En este proceso se despreciará el calor de mezclado de la fase activa con el soporte, se tomará en cuenta el calor requerido para secar el catalizador (Qsecat) y para activarlo (Qact).

- Calor requerido para secar el catalizador a 105 °C, suponiendo que se evapora toda el agua

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{secat}} &= Q_{\text{calentcat}} + Q_v + Q_{\text{sobrec}} \\
 &= m_{\text{cat}} * C_{p\text{cat}} * (100^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}) + m_v * \Delta H_v + m_{\text{Al(OH)}_3} \\
 &\quad * C_{p\text{Al(OH)}_3} * (105 - 100)
 \end{aligned}$$

$$m_{\text{cat}} = 0,19 \text{ kg Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O req} + 1,9 \text{ L H}_2\text{O} * \frac{1 \text{ kg}}{\text{L}} = 2,09 \text{ kg}$$

$$x_{\text{cat}} = \frac{0,19}{2,09} = 9,1\% \text{ y } x_{\text{H}_2\text{O}} = 90,9\%$$

Dada la proporción del catalizador en la mezcla, se asume que el poder calorífico es del agua pura

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{secat}} &= 2,09 \text{ kg} * \frac{1 \text{ Kcal}}{^\circ\text{C} * \text{kg}} * (100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) + 1,9 \text{ kg} * \frac{539 \text{ Kcal}}{\text{kg}} + 0,19 \text{ kg} \\
 &\quad * \frac{0,214 \text{ kcal}}{^\circ\text{C} * \text{kg}} * (105^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C})
 \end{aligned}$$

$$Q_{\text{secat}} = 167,2 \text{ kcal} + 1024,1 \text{ kcal} + 0,2 \text{ kcal}$$

$$\therefore Q_{\text{secat}} = 1191,5 \text{ kcal}$$

- Calor requerido para activar el catalizador mediante calcinación a  $550^\circ\text{C}$

$$Q_{\text{act}} = m_{\text{cat}} * C_{p\text{cat}} * (T_f - T_o)$$

$$Q_{\text{act}} = (0,19 \text{ kg Cu(CO}_3)_2 * 3\text{H}_2\text{O} + 0,81 \text{ kg Al}_2\text{O}_3)$$

$$* \left( \frac{0,09 \text{ kcal}}{^\circ\text{C} * \text{kg}} * (0,95) + \frac{0,214 \text{ kcal}}{^\circ\text{C} * \text{kg}} * (0,95) \right) * (550^\circ\text{C} - 105^\circ\text{C})$$

$$Q_{\text{act}} = 1 \text{ kg} * \frac{0,2078 \text{ kcal}}{\text{kg} * ^\circ\text{C}} * (445^\circ\text{C})$$

$$\therefore Q_{\text{act}} = 92,5 \text{ kcal}$$