

2

La presente exposición se encuentra estructurada en las siguientes partes:

- En primer lugar una introducción sobre tratamiento de aguas residuales y el planteamiento de la problemática de los efluentes fenólicos y clorofenólicos
- Exposición de los objetivos del trabajo
- Descripción de los equipos experimentales de reacción
- Métodos de preparación de catalizadores y discusión de los resultados obtenidos, para cada uno de los dos grupos de catalizadores sintetizados 1,2
- Principales conclusiones obtenidas y, finalmente, agradecimientos

3

El gran desarrollo de la actividad industrial durante este último siglo ha traído consigo el agrupamiento de la población y de la industria alrededor de grandes núcleos urbanos, convirtiendo al agua en un bien escaso y la generación de aguas residuales en uno de los principales problemas medioambientales de nuestra sociedad. Durante los últimos años la preocupación por el medioambiente que se ha traducido en una legislación cada vez más restrictiva, obligan a la minimización y al tratamiento de estas aguas residuales antes de su vertido para reducir el impacto sobre el medio.

4

Una instalación clásica de tratamiento de aguas residuales, se compone de un tratamiento primario para la eliminación de sólidos en suspensión, un tratamiento secundario de tipo biológico para reducir la carga orgánica del efluente y en algunos casos existe un tratamiento terciario para el ajuste de algún parámetro específico del efluente como puede ser el pH, concentración de algunos iones, etc....

La problemática particular de los efluentes fenólicos es debida a las propiedades bactericidas del fenol, que implican que estos efluentes no pueden ser tratados en plantas de depuración biológica ya que en concentraciones del orden de 1g/l eliminan la flora y la fauna de las depuradoras.

Además el tratamiento final con cloro, en las plantas depuradoras, produce clorofenoles, de olor y sabor desagradable en el agua incluso a muy bajas concentraciones (ppb).

En el caso del 2-clorofenol, concentraciones de estos productos superior a 200 ppm no pueden ser efectivamente tratados por métodos biológicos directos, debido a su efecto antimicrobial.

Por estos motivos es preciso el desarrollo de métodos de tratamiento alternativos para estos tipos de efluentes.

Podemos clasificar los métodos de tratamiento de efluentes fenólicos o clorofenólicos en destructivos y no destructivos, dentro de los no destructivos tenemos la destilación, la adsorción y la extracción L-L. Por lo que se refiere a métodos destructivos tenemos la oxidación mediante un agente químico tipo permanganato, persulfato, ozono o agua oxigenada, la oxidación con oxígeno en función de las condiciones de operación tenemos la incineración, la wet oxidación (oxidación vía húmeda), la oxidación en condiciones supercríticas, la oxidación catalítica en fase gas o fase homogénea y la oxidación catalítica en fase líquida (oxidación vía húmeda con la ayuda de un catalizador heterogéneo), finalmente hay otros métodos de tratamiento menos convencionales como el fotoquímico o mediante ultrasonidos. El presente trabajo de investigación se ha centrado en la aplicación de la catálisis heterogénea en la oxidación en fase líquida de estos efluentes utilizando dos tipos de reactores trifásicos, uno continuo reactor tubular operando en régimen trickle bed y otro en discontinuo o semibatch.

6

Los principales antecedentes sobre la aplicación de la CWAO a la oxidación del fenol hacen referencia a la utilización de catalizadores de óxidos de metales de transición tipo cobre, manganeso, cinc... soportados sobre sílica o alúmina, operando en reactores tipo batch. Para estos sistemas se observan fenómenos de desactivación de estos catalizadores, por solubilización de la fase activa, debido a las condiciones de reacción (pH ácido, medio acuoso, Tª elevada). Recientemente hay referencias de la utilización de catalizadores de metales nobles tipo Pd o Pt soportados sobre carbón activo o grafito, pero por su elevado coste económico no parecen viables a escala industrial, además todavía no se ha realizado estudios de vida para ver su estabilidad a largos tiempos de reacción. Además para ambos tipos de catalizadores podría haber transformaciones en el soporte que afectarían a la estabilidad del catalizador a largo plazo.

Referente al tipo de reactor a utilizar, la mayor parte de los estudios realizados han utilizado un reactor tipo batch para la realización de pruebas cinéticas, y se ha observado la formación de productos de polimerización en la fase líquida que se depositan sobre la superficie del catalizador desactivándolo, además se produce la lixiviación de la fase activa. Sin embargo, tal como se ha constatado en trabajos previos realizados en nuestro laboratorio, la utilización de un reactor tubular operando en régimen de trickle bed evita la formación de productos de polimerización que desactiven el catalizador, gracias a la elevada relación entre la masa de catalizador y el volumen de líquido presentes en el reactor.

Así pues, para el desarrollo del presente trabajo se utilizara un reactor trickle bed para evitar la desactivación por formación de polímeros, y se intentarían estabilizar catalizadores a base de óxido de cobre y/o níquel y/o zinc para evitar la solubilización. Estos mismos catalizadores se estudiarán en un reactor semibatch para estudiar la actividad y estabilidad de los mismos y se intentará minimizar la formación de polímeros sobre la superficie.

7

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de nuevos catalizadores activos y estables en la reacción de oxidación de fenol y del 2-clorofenol en fase acuosa utilizando un reactor semibatch y en un reactor trickle bed.

En primer lugar se realizara la síntesis, caracterización estructural, actividad catalítica en un reactor trickle de catalizadores de CuO/g-Al₂O₃, NiO/g-Al₂O₃ y mixtos de Cu/Co/g-Al₂O₃, Cu/Fe/g-Al₂O₃, Cu/Mn/g-Al₂O₃ y Cu/Zn /g-Al₂O₃. A continuación se procederá a realizar un estudio sobre los procesos de desactivación de los catalizadores de CuO/g-Al₂O₃. A partir de ellos estudiar la síntesis, caracterización, actividad catalítica y estabilidad de catalizadores tipo aluminato de cobre, níquel y zinc así como la combinación de estos metales para dar lugar a la formación de materiales mixtos tipo aluminatos con diferentes proporciones molares de cobre/níquel, cobre/zinc y níquel-zinc preparados vía intermedios tipo hidrotalcita.

8

A continuación se muestra un esquema del equipo experimental de reacción en discontinuo utilizado para la realización de las pruebas de actividad catalítica. El sistema está formado por un reactor autoclave al cual se le ha dotado de las modificaciones necesarias para operar como un reactor semibatch, donde la fase discontinua corresponde a la disolución de fenol o de 2-clorofenol a tratar, mientras que la fase continua corresponde a la fase gas (aire o nitrógeno), la cual va borboteado en la disolución con un determinado flujo de aire o nitrógeno controlado por medio de un rotámetro a la salida de reactor. El sistema es calentado por medio de un horno tubular que rodea el exterior del reactor para obtener la temperatura de reacción seleccionada

mientras que la agitación de la mezcla de reacción se realiza por medio de un magnedrive. La toma de muestras de reacción se toma mediante un by-pas conectado en la entrada de gas al reactor.

10

A continuación se muestra un esquema del equipo experimental de reacción en continuo utilizado para la realización de las pruebas de actividad catalítica. El sistema está formado por un depósito agitado de alimentación que contiene la disolución de fenol o 2-clorofenol a tratar, esta disolución es dosificada mediante una bomba de pistón que dispone de unos amortiguadores de pulsaciones para evitar fluctuaciones de caudal. Antes de entrar al reactor, la corriente de líquido se une con la de aire proveniente del sistema de alimentación de gases. Seguidamente la fase mixta atraviesa en cocorriente descendente el reactor que se encuentra dentro de una estufa y a la salida del cual, se dispone de dos separadores gas-líquido, el primero de poco volumen se utiliza para la toma de muestras y el segundo como depósito de almacenamiento. Finalmente el gas de salida de estos separadores pasa por un rotámetro donde se controla el flujo de aire, imprescindible para mantener el régimen hidrodinámico de trickle.

11

Describiendo en más detalle el reactor utilizado, diremos que es tipo tubular y que opera en cocorriente descendente y en régimen de trickle bed. La corriente a tratar atraviesa primeramente un precalentador, que es una espiral de tubing de 1/8" de 1,5m de longitud, y posteriormente entra el reactor que está construido con un tubo de 1/2" de diámetro y unos 20 cm de longitud, que donde se encuentra empacado el catalizador y donde tiene lugar la reacción. El conjunto precalentador-reactor se encuentran ubicados en el interior de una estufa de convección forzada que asegura una uniformidad de temperatura en el reactor. Un termopar tipo K insertado en el reactor, nos da indicación de la temperatura de reacción y es utilizado para controlar la temperatura de la estufa.

En la presente transparencia también podemos observar la característica principal del régimen de flujo trickle bed en el que la fase líquida baja a lo largo del reactor mojando con una fina capa las partículas de catalizador mientras que la fase gas discurre como fase continua en el espacio interpartículas de catalizador.

14

En el siguiente esquema se muestra el mecanismo general de oxidación del fenol propuesto por Delvil y Harris, en el que podemos observar la gran cantidad de intermedios de reacción posibles hasta oxidar completamente el fenol a CO₂ y H₂O.

15

Para el proceso de oxidación en reactor batch, Levec propuso el siguiente mecanismo de oxidación del fenol, en el que tenía en cuenta las reacciones de polimerización que tienen lugar en fase homogénea y que son una de las causas de desactivación de los catalizadores.

16

La técnica de impregnación utilizada para la preparación de los catalizadores de óxidos metálicos sobre alumina es la conocida como PORE FILLING o llenado de poros en seco, que se caracteriza por que el volumen de disolución impregnadora a utilizar es igual al volumen de poro del catalizador. El proceso de impregnación se inicia colocando el soporte a impregnar (alúmina Norton o Alcoa) en el equipo de impregnación y conectando a vacío el equipo unas 12 horas para eliminar el aire del interior de los poros de la alumina. Por otro lado se prepara la disolución del nitrato de cobre, níquel, cobalto, hierro, manganeso y/o zinc a la concentración necesaria para obtener la carga deseada, en el volumen de agua igual al volumen de poro de toda la alumina utilizada. Transcurridas las 12 h se inicia el proceso de impregnación

añadiendo con la bureta gota a gota la disolución de nitratos de cobre, níquel, cobalto, hierro, manganeso o zinc sobre la alumina y agitando la alumina para conseguir un mojado homogéneo de todo el soporte. Una vez finalizado el proceso de impregnación, se realiza un secado del catalizador y posteriormente se calcina a la temperatura deseada.

17

A partir del método de impregnación se han sintetizado diferentes catalizadores partiendo de dos tipos diferentes de alúmina comercial (γ - Al_2O_3 NORTON y γ - Al_2O_3 ALCOA), por este motivo y para evitar confusiones la nomenclatura utilizada para designar cada tipo de catalizador indicará el contenido-s de óxidos metálicos introducidos, la temperatura de calcinación a que ha sido sometido el catalizador en el proceso de síntesis y el origen de la alúmina de partida (N= NORTON, A= ALCOA).

A partir de la alúmina NORTON se han sintetizado catalizadores con diferentes contenidos en cobre y sometidos a diferentes temperaturas de calcinación, mientras que con la alúmina ALCOA se han sintetizado catalizadores con un contenido en de cobre o níquel del 10%, y en el caso del cobre se han introducido óxidos promotores de otros metales con un contenido del 2%.

18

Se han preparado catalizadores de oxido de cobre sobre alúmina (NORTON) con una carga del 3,5,10 y 15% de CuO y calcinados a 673 k, otra serie de catalizadores con un 10% de CuO calcinados a 573, 673, 773 y 1173 K de temperatura.

Podemos observar que las características de porosidad de los catalizadores preparados, son muy similares a los de la alúmina de partida y no existen variaciones significativas en lo referente a área BET, volumen de poro o diámetro medio de poro.

19

Se puede observar que la figura de conversión de fenol para todos los catalizadores preparados presentan una forma similar, con dos zonas de actividad bien diferenciadas. La primera alrededor del 80% de conversión de fenol y la segunda cercana al 40%. El efecto del % de cobre tiene influencia únicamente en el tiempo de duración de la zona de actividad el 80% que varia de unas 24 h para el catalizador de 3% de CuO hasta unas 60 h para el del 15% de CuO . Si observamos la influencia de la temperatura de calcinación, podemos indicar que los catalizadores calcinados a 673, 773 y 973 K muestran un comportamiento similar con una conversión final cercana al 40% mientras que los catalizadores calcinados a 573 y 1173 K presenta una disminución mas rápida de la conversión llegando a una conversión final alrededor del 30%.

Analizando el comportamiento de todos los catalizadores se observa un continuo decrecimiento de las curvas de conversión de fenol lo que nos indica una lenta pero continua desactivación de los catalizadores.

20

Se han preparado catalizadores de oxido de cobre, óxido de níquel y óxidos mixtos de cobre/cobalto, cobre/hierro, cobre/manganeso y cobre/zinc sobre alúmina (ALCOA) con una carga del 10% de CuO o NiO , mientras que la carga del resto de óxidos presentes juntamente con el cobre es del 2%, todos estos materiales fueron sometidos a una temperatura de calcinación de 673 k.

También en este caso se puede observar que las características de porosidad de los catalizadores preparados, son muy similares a los de la alúmina de partida y no existen variaciones significativas en lo referente a área BET, volumen de poro o diámetro medio de poro.

21

Se puede observar que, en general, todos los gráficos presentan una figura bastante similar, con dos zonas bien determinadas de actividad, la primera de elevada actividad al inicio del experimento (95-85%, para los catalizadores que tienen principalmente el cobre como metal activo; 40% para el catalizador de níquel) con una tendencia decreciente rápida transcurridas 36 horas, aproximadamente, en el proceso de reacción con el equipo en continuo. A partir de este momento la actividad catalítica se mantiene constante con una ligera tendencia decreciente. El efecto del segundo óxido metálico introducido en el catalizador tiene influencia en la conversión final a la conclusión del experimento (192 h), así para el catalizador 2%ZnO/10%CuO/Al₂O₃, se obtiene una conversión final del 40%, mientras que para el resto se obtienen conversiones inferiores al 30%. Si se analiza la influencia del pH de la disolución fenólica de entrada al reactor se observa que para todos los catalizadores mixtos se obtiene una conversión final del 40% cuando el pH inicial tiene un valor de 10, no observando este comportamiento cuando la disolución posee un pH =5,9.

Analizando el comportamiento de todos los catalizadores se observa un continuo decrecimiento de las curvas de conversión de fenol lo que nos indica una lenta pero continua desactivación de los catalizadores.

En cuanto a la conversión de fenol para el catalizador de níquel, presenta una actividad menor que los catalizadores de cobre. Aunque de entrada pudiera parecer que los catalizadores a base de níquel no presentan ninguna ventaja respecto a los catalizadores de cobre, al analizar los productos de reacción obtenidos para ambos catalizadores por HPLC, DQO y TOC se observa que los catalizadores a base de níquel presentan una mayor selectividad a CO₂.

22

Analizando por absorción atómica el contenido de cobre en el efluente de salida del reactor, se observa que la concentración de iones cobre se estabiliza alrededor de unas 20 ppm. Lo que nos confirma que se está produciendo una continua lixiviación del óxido de cobre presente en el catalizador responsable de la continua desactivación del catalizador. Similares perfiles de concentración se han observado con los diferentes óxidos presentes en los catalizadores

Para confirmar este proceso de desactivación se ha realizado una prueba de actividad para el catalizador 10% CuO/Al₂O₃ (673) (N) hasta que la conversión ha decrecido al 0%, con una duración de unos 21 días. Analizado el catalizador extraído del reactor se observa únicamente la presencia de alúmina.

23

Si se analiza la evolución de las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados a partir de la alúmina (NORTON) antes durante y después de la reacción, se observa inicialmente la presencia de g-alumina y una pequeña parte de óxido de cobre fase tenorita y aluminato de cobre. Durante la reacción, aparece una nueva fase cristalina, el oxalato de cobre moolooita, y se produce un cambio de fase en la alumina, pasando de g-alumina a bohemita, también se observa de forma cristalina el óxido de cobre (fase tenorita) en todos los catalizadores. Finalmente, después de la reacción el único cambio que se observa es la desaparición de la fase tenorita de óxido de cobre.

24

Si se analiza la evolución de las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados a partir de la alúmina (ALCOA) antes y después de la reacción, se observa inicialmente la presencia de g-alumina, no detectándose la presencia de alguna fase relacionada con las especies activas incorporadas. Dependiendo del pH de la alimentación de fenol, se puede observar diferentes fases. Así cuando el pH de la

alimentación tiene un valor de 5,9, durante la reacción se produce un cambio de fase en la alumina, pasando de g-alumina a bohemita, siendo esta última la que se observa al finalizar la reacción; mientras que cuando el pH de la alimentación posee un valor de 10, durante la reacción además de observar la evolución de la fase alumina a bohemita como en el anterior caso, se puede detectar la formación de la fase moolooita para todos los catalizadores que tienen presente inicialmente el óxido de cobre, siendo estas dos fases las que se pueden observar al finalizar la reacción. En el caso del níquel para ambos pH se observa sólo la transformación de la fase alumina hacia la formación de la bohemita.

25

A partir de estos datos de caracterización de los catalizadores, se podría explicar el comportamiento de los catalizadores en los siguientes términos:

Para los catalizadores sintetizados a partir de la alumina comercial NORTON, el óxido de cobre (fase tenorita) es el responsable del 80% de conversión de fenol observado en la primera zona de las curvas de actividad catalítica. Durante el proceso de reacción se produce la solubilización del óxido de cobre debido a las condiciones de reacción (pH ácido, medio acuoso y T^a) que unido a la formación de ácidos carboxílicos (entre ellos ácido oxálico) se produce la formación del precipitado de oxalato de cobre que va recubriendo toda la superficie del catalizador. Cuando todo el óxido de cobre ha sido recubierto por el oxalato de cobre, se produce una caída de la actividad hasta el 30-40%. A partir de ese momento la fase activa del catalizador es el oxalato de cobre, que se va descomponiendo y volviendo a precipitar sucesivamente, la solubilidad del oxalato de cobre es el responsable de la lenta pero constante caída de actividad debida a la constante pérdida de cobre. De hecho al realizar un prueba experimental a partir de un catalizador con oxalato de cobre soportado sobre g-alúmina se obtuvo una conversión final del mismo orden que en los catalizadores de óxido de cobre soportados, corroborando la suposición anterior. (Prueba de actividad del oxalato)

Para los catalizadores sintetizados a partir de la alumina comercial ALCOA, la pérdida de actividad catalítica va asociada al efecto de solubilización de los óxidos soportados sobre la alumina, aunque estos no han podido ser detectados por DRX. Como se pudo observar en los análisis de fisisorción, al partir de una alumina de área BET superior, promociona una mayor dispersión de los óxidos sobre la superficie del soporte, las partículas de estos sean más pequeñas que en el anterior caso y consecuentemente los óxidos se encuentren en forma amorfa, presumiblemente puede darse el mismo mecanismo de formación del oxalato de cobre y solubilización de este por las condiciones de reacción, llegándose a una conversión del 30-40%, a partir de este momento la caída de conversión de los catalizadores se debe a la pérdida de oxalato de cobre por solubilización. Excepto para el catalizador mixto de cobre/zinc (10%CuO/2%ZnO/ γ -Al₂O₃ (673) (A)), el resto de catalizadores presentan unas conversiones parecidas del orden del 30% en fenol, mientras que para el de cobre/zinc se obtiene una conversión estable del 40% en fenol. La diferencia de comportamiento observado con este catalizador en relación con el resto debe estar relacionada con la presencia de una fase que en los análisis de DRX no se ha podido observar. Pero teniendo en cuenta que la fase aluminato de zinc se pueden formar a los 623 K, mientras que su homóloga de cobre comienza a formarse a partir de los 973 K. A partir de estos datos, es posible suponer que la presencia del óxido de zinc añadido al óxido de cobre en la alumina y calcinado este material a 673 K promocionaría la formación de una incipiente fase de espinela de cobre, responsable de la estabilidad de conversión de este material. Si en lugar de realizar las pruebas experimentales con una disolución fenólica con un pH = 5,9, se realiza con un pH=10, todos los catalizadores presentan la misma

conversión final (40%) ya que durante la reacción las fases del catalizador evolucionan de tal manera que el óxido de cobre en presencia del ácido oxálico se transforma en oxalato de cobre (moolooita) como se pudo comprobar en los DRX de los catalizadores al final de la reacción. Parece ser que a pH básicos la fase oxalato de cobre queda más estabilizada sobre la superficie del catalizador y por ello es la responsable de la actividad del catalizador. Para comprobar la suposición que el oxalato de cobre era el responsable de la conversión final obtenida con los catalizadores con óxido de cobre se realizó un prueba experimental a partir de un catalizador con oxalato de cobre soportado sobre γ -alúmina, obteniendo una conversión final del mismo orden que en los catalizadores de óxido de cobre soportados. (Prueba de actividad del oxalato)

26

Como punto de partida para el estudio de nuevas fases que fueran activas y sobre todo estables en las condiciones de reacción, se ha preparado un catalizador de aluminato de cobre por calcinación a 1173 K durante 15 h de un catalizador con un 10% de CuO. Después de la etapa de calcinación, se ha lixiviado el catalizador con HCl, para eliminar el CuO que no había reaccionado con la alúmina, para evitar que enmascarase la actividad del aluminato de cobre. Como podemos observar en la figura el catalizador es estable en las condiciones de reacción con un valor de conversión de fenol alrededor del 35%. Para aumentar la actividad del aluminato es preciso la preparación de catalizadores con una mayor superficie específica de aluminato de cobre, por lo que la obtención de catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita parece una técnica de preparación adecuada.

Como consecuencia de los estudios anteriores no se puede descartar la posibilidad de utilizar materiales que contengan níquel o zinc, ya que estos primeros tienen una gran selectividad frente a los subproductos de reacción como los ácidos carboxílicos. Por este mismo motivo se sintetizarán catalizadores tipo hidrotalcita que contengan níquel o zinc para obtener los correspondientes aluminatos de níquel o zinc, y así mismo se sintetizarán hidrotalcitas mixtas de cobre-níquel, cobre-zinc y níquel-zinc con diferentes relaciones molares para evaluar el comportamiento de estos materiales frente a la oxidación catalítica del fenol y del 2-clorofenol.

27

La hidrotalcita de cobre es un hidroxicarbonato de cobre y aluminio, obtenida por coprecipitación en medio básico a partir de los nitratos metálicos correspondientes y con presencia de iones carbonato en el medio de precipitación. La presencia de carbonatos en la estructura de la hidrotalcita permitirá la obtención de elevadas áreas superficiales incluso a elevadas temperaturas de calcinación. Y el pequeño tamaño de partícula y elevado grado de homogeneidad obtenido por el método de coprecipitación favorecerá la reacción en el estado sólido de formación del aluminato de cobre y/o níquel y/o zinc a partir de los óxidos respectivos, pudiéndose obtener aluminatos de cobre a 923 K, aluminatos de níquel a 773 K y aluminatos de zinc a 623 K.

El proceso de coprecipitación se inicia adicionando gota a gota la disolución de los nitratos de Cu y/o Ni y/o Zn, y Al, a unos 250ml de agua desionizada, bajo agitación, controlando el pH del medio alrededor de 8, mediante la adición de una disolución que contiene las bases NaHCO₃ y NaOH. Una vez finalizada la coprecipitación, se deja secar el precipitado y posteriormente se calcina a la temperatura deseada.

28

Se han preparado hidrotalcitas de cobre y/o níquel y/o zinc, aluminio con diferentes relaciones molares y se han calcinado a 373, 623, 773, 973, 1023 y 1173 K para realizar un estudio completo de caracterización de los materiales preparados.

30

En esta tabla podemos ver la evolución de las fases cristalinas presentes en los catalizadores a las distintas temperaturas de calcinación.

En los materiales que contienen solamente cobre y aluminio se observa la formación de la fase de la hidrotalcita de cobre en fase cristalina a bajas temperaturas de calcinación. A partir de 623 K ya se ha descompuesto para dar lugar a la formación del óxido de cobre (tenorita) que es la fase dominante hasta los 773 K, temperatura a partir de la cual se inicia la formación de la fase aluminato de cobre o espinela. Esta misma evolución de fases y temperaturas ha sido observado para los materiales que solamente contienen níquel y aluminio. En cambio para los materiales que contienen zinc y aluminio varía las temperaturas a las cuales aparecen dichas fases, es decir, a temperaturas de calcinación bajas se observa la presencia de la fase hidrotalcita, mientras que cuando se consigue una temperatura de calcinación de 623 K se observa que esta fase se ha descompuesto para dar lugar a la formación de dos fases la del óxido de zinc (zincita) y la formación incipiente de la fase aluminato de zinc o espinela que permanecen hasta una temperatura de calcinación de 973 K, que por encima de esta sólo se encuentra la fase aluminato de zinc o espinela.

Para los materiales en que están presentes además de aluminio más de un metal, se puede observar que la evolución de las fases con la temperatura depende del contenido molar de cada uno introducido, excepto a bajas temperaturas de calcinación donde puede o no se observarse la presencia de la fase hidrotalcita.

Así los materiales que contienen cobre, níquel y aluminio, a medida que aumenta el contenido molar de cobre en la muestra y baja en proporción el de níquel, las fases detectadas evolucionan como un material de cobre y aluminio, mientras que en el caso contrario evolucionan como un material de níquel aluminio. Similares comportamientos se han podido observar con el resto de materiales sintetizados.

31

En las gráficas se puede observar la evolución de las fases cristalinas para las hidrotalcitas HT[1/0/0/2], HT[0/1/0/2] y HT[0/0/1/2] a las temperaturas de calcinación de 373, 623, 773, 973 y 1023 K. En estos tres materiales se puede observar que a una temperatura de calcinación de 373 K la única fase presente corresponde a la hidrotalcita del metal introducido. Al aumentar la temperatura de calcinación hasta los 623 K, la fase hidrotalcita desaparece por completo para dar lugar a la formación de nuevas fases, particularmente para las muestras que contienen cobre o níquel aparece la fase de los correspondientes óxidos, tenorita (CuO) o Bunsenita (NiO), mientras que para la muestra que contiene zinc además de aparecer la fase del óxido de zinc Zincita (ZnO), surge conjuntamente de forma incipiente la fase aluminato de Zinc o espinela. Cuando la temperatura de calcinación es de 773 K las fases predominantes en las muestras con cobre o níquel corresponden a los óxidos de cobre (tenorita) o de níquel (bunsenita), en cambio para la muestra que contiene el zinc el óxido de zinc (zincita) va evolucionando hacia la formación del aluminato de zinc. A 973 K comienza a aparecer las fases de aluminato de cobre o de níquel, mientras que va evolucionando la fase de aluminato de zinc, y alcanzada una temperatura de calcinación de 1023 K la fase predominante es la de los aluminatos de los metales incorporados en las muestras.

32

En las gráficas se puede observar la evolución de las fases cristalinas para las hidrotalcitas HT[0,5/0,5/0/2], HT[0,75/0/0,25/2], HT[0/0,75/0,25/2] y HT[0,5/0,25/0,25/2] a las temperaturas de calcinación de 373, 623, 773, 973 y 1023 K. Como se puede observar, dependiendo de la muestra a temperaturas de calcinación

bajas se pueden presentar la fase hidrotalcita o la fase amorfa. De la misma forma que se observó en las muestras que contenían un único metal, además del aluminio, la fase hidrotalcita desaparece al aumentar la temperatura de calcinación a 623 K dando origen a la formación de los óxidos correspondientes. La evolución de las fases depende de los metales incorporados de tal manera que la fase espinela aparece a temperaturas más bajas cuando está presente el zinc que cuando están presentes los otros metales, cobre y níquel. A 1023 K la única fase presente en todas las muestras es la de espinela.

33

Si observamos las características de porosidad de los catalizadores preparados podemos destacar que para un material determinado, al aumentar la temperatura de calcinación de 373-773 K se observa un aumento en mayor o menor medida del área BET, dependiendo del material sintetizado, mientras al aumentar la temperatura de calcinación de 773-1023 K se puede observar una disminución de esta, pero a partir de 1023 K el valor de área BET disminuye drásticamente debido a la sinterización del material. Por lo general, cuando la relación de metal (cobre o níquel) respecto al aluminio aumenta, el área del material disminuye.

34

Anteriormente se ha observado que las fases aluminato son las más estables en el proceso de oxidación catalítica y que el aumento del área de estos materiales puede mejorar la efectividad de los mismos,. Por DRX se ha observado que la fase predominante en estos materiales corresponde al aluminato o espinela a una temperatura de calcinación de 1023 K, mientras que a temperaturas superiores se observa la pérdida de área de los mismos , por todo ello la temperatura óptima para calcinar estos materiales corresponde a 1023 K.

Bajo estas condiciones, los materiales obtenidos, aluminatos o espinelas, son sólidos meso porosos ya que se han obtenido valores de diámetros medio de poros 10-25 nm.

35

Analizando por microscopia electrónica la estructura de las hidrotalcitas obtenidas, se observa en las muestras sin calcinar la típica distribución laminar de estos materiales.

A temperaturas de calcinación elevadas (a partir de unos 673 K), las muestras pierden la estructura laminar pasando a tener un aspecto nodular, que sufre una fuerte sinterización y pérdida de la estructura porosa a temperaturas de calcinación alrededor de 1173 K.

36

Si se observan las curvas de conversión de fenol para las hidrotalcitas calcinadas a 623 K, en el que la fase activa es el óxido de cobre en mayor o menor proporción molar con el aluminio, o mixtas con diferente proporción de cobre y níquel, pero manteniendo la relación molar de fase activa respecto al aluminio para obtener la fase aluminato, se obtienen unos comportamientos similares a los catalizadores preparados por impregnación, con una desactivación continua del catalizador. Siguiendo el mismo mecanismo de desactivación por solubilización de la fase activa (cobre y/o níquel) y formación del oxalato de cobre (en el caso del cobre). Podemos destacar que el tiempo necesario para la desactivación total del catalizador depende del contenido en cobre del mismo, así a mayor contenido en cobre, mayor es el tiempo necesario para que la conversión de fenol caiga a 0. En cambio para los materiales sintetizados exclusivamente con níquel y aluminio, el comportamiento observado es completamente inverso al caso anterior, siendo los catalizadores con menor contenido en níquel los que necesitan un mayor tiempo para llegar a la desactivación total. Los catalizadores que presentan como fases activas diferentes contenidos en cobre y en níquel presentan un comportamiento paralelo a lo observado en los anteriores catalizadores que solamente

presentaban como fase activa el cobre o el níquel, es decir, cuanto mayor es el contenido en cobre en el catalizador menor es el tiempo para alcanzar la desactivación total y viceversa.

37

Para el estudio de actividad catalítica de los catalizadores preparados vía intermedios tipo hidrotalcita, se han calcinado las HTL's a 1023 K, y posteriormente se han lavado diversas veces con HCl diluido para lixiviar el exceso de óxidos de cobre y/o níquel y/o zinc presentes en la muestra y así evitar que los óxidos enmascaren la actividad catalítica de los aluminatos contribuyendo a las reacciones de oxidación en fase homogénea. En la gráfica en la cual están representadas las conversiones de fenol para los catalizadores aluminato de cobre o níquel o zinc se puede observar que la actividad catalítica de la espinela de zinc es menor que la de níquel y esta menor que la de cobre.

Los resultados obtenidos con las hidrotalcitas mixtas de cobre y zinc calcinadas a 1023 K revelan que el tiempo necesario para obtener la conversión total de fenol (3-5 horas) disminuye al aumentar el contenido molar de cobre en el precursor. Este mismo efecto se ha podido observar con las espinelas de níquel y zinc, es decir, el tiempo necesario para realizar la oxidación total del fenol disminuye cuando aumenta el contenido molar de níquel y está comprendido en un rango de tiempo de 5-6 horas. Similar comportamiento se ha observado con los catalizadores de aluminato mixto de cobre y níquel, en este caso el tiempo necesario para conseguir la conversión total del fenol (1,5-3 horas) disminuye al aumentar el contenido de cobre del material, pero sorprendentemente, el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) es el que presenta más actividad catalítica de toda la serie, superando la actividad catalítica del catalizador HT[1/0/0/2](1023). Parece ser que la unión de las espinelas de cobre y níquel en un mismo catalizador tiene un efecto sinérgico potenciador en la actividad catalítica de la oxidación del fenol, más grande que si actuara por separado. El análisis por difracción de rayos X de todos los catalizadores muestra que la única fase cristalina detectada antes, durante y después de la reacción es la espinela de cobre y/o níquel y/o zinc, aunque se ha podido observar que al final de la reacción las correspondientes espinelas va perdiendo su cristalinidad inicial, posiblemente debido al proceso hidrotérmico a que están sometidos los catalizadores durante la reacción debido a la elevada relación de líquido respecto la masa de catalizador y las condiciones de operación (presión y temperatura) en la que se desarrolla la reacción. Tampoco se ha podido detectar por absorción atómica la presencia de Cu, Ni o Zn en las muestras extraídas del reactor. Con todos estos datos se podría afirmar que las espinelas podrían ser unos catalizadores estables para la oxidación del fenol haciendo servir un reactor semibatch.

38

Como se ha podido observar anteriormente, los catalizadores con fase espinela con más actividad catalítica frente la oxidación del fenol corresponden a los catalizadores HT[0,5/0,5/0/2](1023) y HT[1/0/0/2](1023), los cuales se les ha sometido a unas pruebas de estabilidad reemplazando la solución de fenol a oxidar conservando el mismo catalizador.

Como se puede observar, transcurridas tres pruebas catalíticas el catalizador HT[1/0/0/2](1023) va perdiendo actividad catalítica sucesivamente, mientras que el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene su actividad. Con el fin de obtener información sobre el proceso de desactivación del catalizador HT[1/0/0/2](1023) se analizaron por absorción atómica las muestras para detectar la presencia de Cu, los cuales fueron negativos. Así mismo los catalizadores usados fueron analizados por DRX. Los difractogramas de DRX revelan que el catalizador usado HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene la fase espinela inicial, pero con menos cristalinidad

que la muestra sin usar, pero el catalizador usado HT[1/0/0/2](1023) es casi amorfo, mientras que la muestra del mismo catalizador sin utilizar se puede observar la presencia de la fase espinela de cobre. Este fenómeno se podría explicar a partir de los intermedios de reacción que se van generando en el medio de reacción dependiendo de la naturaleza del catalizador usado. Así, la espinela de cobre se presenta muy efectiva para la oxidación del fenol, pero no tanto para las quinonas y ácidos carboxílicos que se producen como intermedios en una gran cantidad, en cambio la espinela de níquel es muy efectiva sobre los ácidos carboxílicos, pero no tanto para la oxidación del fenol, por tanto, los ácidos carboxílicos pueden ser los responsables de la transformación de la espinela de cobre en un material más amorfo con la correspondiente pérdida de actividad catalítica. Por otra parte es bien conocido que a la fase líquida se pueden producir reacciones de polimerización, y estos polímeros se depositan sobre la superficie del catalizador produciendo su desactivación. Por el contrario, el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) no produce tanta cantidad de intermedios de reacción y se muestra efectivo sobre los ácidos carboxílicos, eliminando la posibilidad de la formación de las sustancias poliméricas, lo cual se ha podido observar en los análisis de las muestras por HPLC, siendo el contenido en quinonas y ácidos carboxílicos en el medio de reacción superior con el catalizador de espinela de cobre que con la espinela de cobre y níquel. De hecho el TOC detectado para los dos catalizadores durante el proceso de oxidación corrobora este aumento de intermedios. Para comprobar que el proceso de desactivación de la espinela de cobre era debido a la deposición de sustancias poliméricas sobre la superficie del catalizador se procedió a realizar un TPO de los dos catalizadores usados después de tres pruebas consecutivas, revelando que esta era la causa de la pérdida de actividad del catalizador espinela de cobre.

39

Como característica general se puede observar que los catalizadores presentan estabilidad frente a la oxidación del fenol en las condiciones de operación, y que la conversión final obtenida de los diferentes catalizadores después de 15 días de operación depende de los metales de transición introducidos en los catalizadores. Para las espinelas puras de cobre o níquel o zinc, las de cobre son las que presentan una conversión final de fenol más grande que el resto de espinelas (níquel o zinc). Así el catalizador HT[3/0/0/2](1023) es el más activo con una conversión final de 65% y un TOC eliminado de 52 %, superando su homólogo, HT[1/0/0/2](1023), que llega a una conversión final de fenol del 55% y un TOC eliminado de 43%. Este comportamiento podría ser explicado teniendo en cuenta que no toda el área superficial medida por área BET fuese superficie de espinela de cobre y que puede haber parte de la superficie que fuese de alúmina. Por tanto, como la HT[3/0/0/2](1023) es la hidrotalcita que contiene un porcentaje más elevados de cobre, sería esta hidrotalcita en la que se habría producido, en mayor extensión, la reacción entre el CuO y la Al₂O₃ durante la etapa de calcinación y consecuentemente sería el catalizador con mayor superficie específica de espinela de cobre.

En orden decreciente de actividad catalítica se encuentran las espinelas de níquel, obteniendo conversiones finales de fenol para las muestras HT[0/3/0/1](1023) y HT[0/1/0/2](1023) de 45 y 42 % y un TOC eliminado de 39,6% y 36,1%, respectivamente. Aunque el contenido de níquel en el primer catalizador es superior que en el del segundo, las conversiones y TOC eliminado obtenidos son muy similares. El catalizador menos activo corresponde a la espinela de zinc, con una conversión final de fenol de 17,5 % y un TOC eliminado de 6,1%. Observando los productos de reacción correspondientes a las muestras de salida del reactor usando este catalizador, se puede ver una gran presencia tanto de quinonas como de ácidos carboxílicos, y por tanto no es

selectivo respecto a alguno de los productos de reacción, mientras que en el caso de las espinelas de níquel, aunque no presentan una gran actividad hacia la conversión del fenol si que la tiene hacia los ácidos carboxílicos, mientras que en el caso de las espinelas de cobre tienen más actividad hacia la conversión de fenol pero no hacia los ácidos carboxílicos.

La actividad catalítica de los catalizadores de espinelas de níquel y de zinc aumenta ligeramente al aumentar el contenido de níquel introducido en la hidrotalcita de partida obteniendo una conversión de fenol y un TOC eliminado finales dentro del rango de 22-19 % y 7,7-6,3%, respectivamente, resultados inferiores a los obtenidos con el catalizador de espinela de níquel.

Similar comportamiento se ha observado con los catalizadores espinela de cobre y zinc, aumentando la conversión final de fenol cuando se aumenta el contenido de cobre en la hidrotalcita de partida, así el rango de conversiones de fenol y TOC eliminado finales obtenidos con estos catalizadores se encuentran dentro del intervalo 50-29% y 42,5-13,1%, respectivamente.

En relación con los catalizadores de cobre y níquel se ha observado a nivel general que al aumentar el contenido de cobre, aumenta la conversión de fenol final obteniéndose conversiones de fenol y TOC eliminado finales que se encuentran dentro del intervalo de 75-45,5% y 67,5-34,6%, respectivamente. Sorprendentemente, como pasó en los experimentos realizados en el reactor semibatch, la mayor conversión y TOC eliminado obtenido fue con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023), y no con el HT[1/0/0/2](1023). En este caso también se podría afirmar que la unión de las espinelas de cobre y níquel en un mismo catalizador tiene un efecto sinérgico que aumenta la actividad catalítica de la oxidación del fenol, y es más grande que si actuaran los dos por separado ya que el cobre tiene elevada actividad frente la conversión del fenol, pero no frente a los productos intermedios de reacción, mientras que el níquel los tiene frente a los subproductos de reacción.

40

En la gráfica en la cual están representadas las conversiones de 2-clorofenol para los catalizadores aluminato de cobre o níquel o zinc se puede observar que la actividad catalítica de la espinela de zinc es menor que la de níquel y menor que la de cobre, Estos resultados coinciden cualitativamente con los obtenidos en la oxidación del fenol, excepto que el tiempo necesario para llegar a la conversión total del producto de partida, por tanto la oxidación catalítica del 2-clorofenol se realiza más rápidamente que la del fenol. Esta tendencia se ha observado para la totalidad de las espinelas sintetizadas. Para las espinelas mixtas de cobre y zinc el rango de tiempo necesario para conseguir la conversión total del 2-clorofenol es de 3-5, disminuyendo este al aumentar la cantidad de cobre inicial en el catalizador.

Para las espinelas de níquel y zinc el rango de tiempo empleado para alcanzar la conversión total de 2-clorofenol es de 4-6 horas, disminuyendo este al aumentar la proporción de níquel en la muestra inicial.

Las espinelas de cobre y níquel presentan a nivel general un comportamiento similar a las anteriores presentando un un rango de tiempo para alcanzar la conversión total del 2-clorofenol de 1-3 h, disminuyendo el tiempo de reacción al aumentar el contenido en cobre, pero sorprendentemente, como ya sucedió en las pruebas realizadas en la oxidación del fenol, el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) es el que presenta más actividad catalítica de toda la serie, superando la actividad catalítica del catalizador HT[1/0/0/2](1023), presentando un efecto sinérgico potenciador en la actividad catalítica de la oxidación del 2-clorofenol, más grande que si actuara por separado.

Respecto a los intermedios de reacción observados en las muestras extraídas del reactor para los diferentes catalizadores utilizados, se ha podido observar la formación de fenol, quinonas y de diferentes ácidos carboxílicos, pero no se ha podido detectar la formación de especies clorofenólicas hidroxiladas ni otro tipo de compuesto clorado. Para comprobarlo se analizó los cloruros presentes en las muestras correspondiendo los resultados cuantitativamente a la cantidad de clorofenol oxidado.

El análisis por difracción de rayos X de todos los catalizadores muestra que la única fase cristalina detectada antes, durante y después de la reacción es la espinela de cobre y/o níquel y/o zinc, aunque se ha podido observar que al final de la reacción las correspondientes espinelas va perdiendo su cristalinidad inicial, posiblemente debido al proceso hidrotérmico a que están sometidos los catalizadores durante la reacción debido a la elevada relación de líquido respecto la masa de catalizador y las condiciones de operación (presión y temperatura) en la que se desarrolla la reacción. Tampoco se ha podido detectar por absorción atómica la presencia de Cu, Ni o Zn en las muestras extraídas del reactor. Con todos estos datos se podría afirmar que las espinelas podrían ser unos catalizadores estables para la oxidación del fenol haciendo servir un reactor semibatch.

41

Los catalizadores con fase espinela con más actividad catalítica frente la oxidación del 2-clorofenol corresponden a los catalizadores HT[0,5/0,5/0/2](1023) y HT[1/0/0/2](1023), los cuales se les ha sometido a unas pruebas de estabilidad reemplazando la solución de 2-clorofenol a oxidar conservando el mismo catalizador.

Como se puede observar, transcurridas tres pruebas catalíticas el catalizador HT[1/0/0/2](1023) va perdiendo actividad catalítica sucesivamente, mientras que el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene su actividad.

Con el fin de obtener información sobre el proceso de desactivación del catalizador HT[1/0/0/2](1023) se analizaron por DRX los catalizadores usados revelando que el catalizador usado HT[0,5/0,5/0/2](1023) mantiene la fase espinela inicial, pero con menos cristalinidad que la muestra sin usar, pero el catalizador usado HT[1/0/0/2](1023) es casi amorfo, mientras que la muestra del mismo catalizador sin utilizar se puede observar la presencia de la fase espinela de cobre. Este fenómeno se podría explicar a partir de los intermedios de reacción que se van generando en el medio de reacción dependiendo de la naturaleza del catalizador usado, de la misma manera que se observó en la oxidación del fenol. Observando los productos de reacción obtenidos en la oxidación catalítica del 2-clorofenol por HPLC, la espinela de cobre produce una gran cantidad de ellos, los cuales favorecen la producción de sustancias poliméricas sobre la superficie del catalizador, no siendo así para el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023) no produce tanta cantidad de intermedios de reacción y se muestra efectivo sobre los ácidos carboxílicos, eliminando la posibilidad de la formación de las sustancias poliméricas. De hecho el TOC detectado para los dos catalizadores durante el proceso de oxidación corrobora este aumento de intermedios. Para comprobar que el proceso de desactivación de la espinela de cobre era debido a la deposición de sustancias poliméricas sobre la superficie del catalizador también se procedió a realizar un TPO de los dos catalizadores usados después de tres pruebas consecutivas, revelando que esta era la causa de la pérdida de actividad del catalizador espinela de cobre, como se observó en la oxidación del fenol.

42

También en la oxidación catalítica del 2-clorofenol, las espinelas presentan estabilidad en el proceso de oxidación catalítica en las condiciones de operación, y que la conversión final obtenida de los diferentes catalizadores después de 15 días de

operación depende también de los metales de transición introducidos en los catalizadores.

Para las espinelas puras de cobre o níquel o zinc, las de cobre son las que presentan una conversión final de fenol más grande que el resto de espinelas (níquel o zinc). Así el catalizador que presenta una conversión final superior a el resto es el HT[3/0/0/2](1023) con un valor final del 86% y un TOC eliminado final de 68,8%, mientras que el su homólogo, HT[1/0/0/2](1023), consigue una conversión del 75% y un TOC eliminado final de 58,5%. En orden decreciente de actividad catalítica se encuentran las espinelas de níquel, obteniendo conversiones finales de fenol para las muestras HT[0/3/0/1](1023) y HT[0/1/0/2](1023) de 50 y 46 % y un TOC eliminado final de 44 y 39,6 %, respectivamente.

El catalizador menos activo corresponde a la espinela de zinc, con una conversión final de 18,6 % y TOC eliminado de 6,5%. Observando los productos de reacción en la oxidación del 2-clorofenol, se puede ver que la espinela de zinc produce mucho fenol, quinonas y ácidos carboxílicos.

La actividad catalítica de los catalizadores de espinelas de níquel y de zinc aumenta ligeramente al aumentar el contenido de níquel introducido en la hidrotalcita de partida obteniendo una conversión de fenol y un TOC eliminado finales dentro del rango de 24,4-19 % y 8,5-6,6%, respectivamente, resultados inferiores a los obtenidos con el catalizador de espinela de níquel.

Similar comportamiento se ha observado con los catalizadores espinela de cobre y zinc, aumentando la conversión final de fenol cuando se aumenta el contenido de cobre en la hidrotalcita de partida, así el rango de conversiones de fenol y TOC eliminado finales obtenidos con estos catalizadores se encuentran dentro del intervalo de 62,4-31 % y 53-14%, respectivamente.

En relación con los catalizadores de cobre y níquel se ha observado a nivel general que al aumentar el contenido de cobre, aumenta la conversión de fenol final obteniéndose conversiones de fenol y TOC eliminado finales que se encuentran dentro del intervalo de 92-52% y 83-39,5%, respectivamente. Sorprendentemente, como pasó en los experimentos realizados en el reactor semibatch, la mayor conversión y TOC eliminado obtenido fue con el catalizador HT[0,5/0,5/0/2](1023), y no con el HT[1/0/0/2](1023). En este caso también se podría afirmar que la unión de las espinelas de cobre y níquel en un mismo catalizador tiene un efecto sinérgico que aumenta la actividad catalítica de la oxidación del fenol, y es más grande que si actuaran los dos por separado ya que el cobre tiene elevada actividad frente la conversión del fenol, pero no frente a los productos intermedios de reacción, mientras que el níquel los tiene frente a los subproductos de reacción.

43

Hasta la fecha la bibliografía no recoge ningún mecanismo por el cual se realiza la oxidación del 2-clorofenol. Un posible mecanismo que podría explicar la secuencia de oxidación del 2-clorofenol podría partir por una primera etapa de iniciación, que empezaría con la ruptura del enlace C-Cl del 2-clorofenol de forma homolítica. Esta reacción se podría desarrollar por diferentes vías de iniciación, dependiendo de las condiciones de operación: por medio de un catalizador o bien térmicamente.

A partir de este momento, una vez formado el radical, comenzaría la etapa de propagación. Así los radicales formados a partir del 2-clorofenol, los cuales no son estables, rápidamente reaccionan con el agua del medio para formar el fenol, el ácido clorhídrico y radicales hidroxilos OH^\bullet .

Los radicales hidroxilos OH^\bullet formados rápidamente reaccionan con el fenol generado como producto intermedio de reacción dando lugar a la formación del radicales fenoxi.

A partir de la formación del radical fenoxi, el mecanismo de oxidación que seguiría sería igual al observado en la oxidación del fenol, el cual está recogido en la bibliografía. En este posible mecanismo de oxidación del 2-clorofenol se puede observar que en el medio de reacción se generan más especies radicalarias que en la oxidación del fenol. Este hecho podría explicar el aumento en la actividad de los catalizadores hacia la oxidación de la molécula de 2-clorofenol que sobre la molécula de fenol, y también explicaría que la cantidad de intermedios de reacción detectados en la oxidación del 2-clorofenol sea menor que en la oxidación del fenol, es decir, una menor concentración en los efluentes de salida del reactor de quinonas y ácidos carboxílicos cuando se realiza la oxidación del 2-clorofenol, ya que en el caso del fenol el contenido de estos intermedios es mayor.