

Universidad de Costa Rica.
Facultad de Ciencias Básicas.
Escuela de Química.

Síntesis y caracterización de catalizadores de Co y Ni soportados en alúmina, sintetizada a partir de desechos de la industria de aluminio y su uso en la reacción de reformado de etanol, para la producción de hidrógeno.



Trabajo Final de Graduación para obtener el grado de Licenciatura en Química.

Maricruz Saborío González.

Ciudad Universitaria "Rodrigo Facio", Costa Rica.

2013

Agradecimientos.

A Dios, por darme la vida y poder realizarme como profesional, a William, por siempre estar a mi lado en las buenas y malas. A mi familia, por ser pacientes conmigo y soportar las largas noches de luz en mi cuarto, a mis profesores; en especial a la profesora Grettel Valle y profesores Carlos Salas, Julio Mata, Leslie Pineda por su apoyo, compañeros y amigos, por ayudarme incondicionalmente.

Al Instituto Costarricense de Electricidad por confiar en el proyecto, específicamente al Ing. Ronald Jiménez Jiménez, por el apoyo brindado.


A la Escuela de Química: Proveeduría de Química, Laboratorios de Inorgánica, Analítica, Fisicoquímica, Biorgánica y la Sección de Mantenimiento, al CELEQ:LAQUI, NANOFEM, al CIPRONA, al CIEMIC, al LANOTEC, por permitir que todo esto se llevara a cabo, porque sin cada uno de los aportes que ustedes dieron, este trabajo no hubiese culminado con éxito.

Dedicatoria.

A Dios...mi mejor amigo.

Hoja de Aprobación.

Este proyecto ha sido aceptado en su forma presente por la Escuela de Química, de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial por el grado de Licenciatura en Química.



Msc. Ana Alvarado Gamez.

Director Escuela de Química.

Presidente del Tribunal.



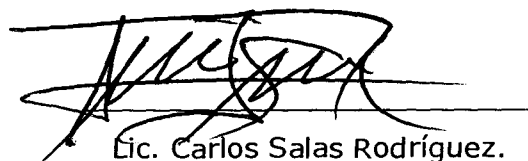
Dra. Grettel Valle Borrouet.

Directora del Proyecto.



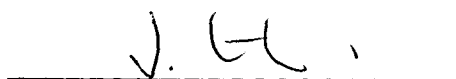
Dr. Julio Mata Segreda.

Asesor del proyecto.




Lic. Carlos Salas Rodríguez.

Asesor del proyecto.



Msc. José Leitón Chacón.

Miembro del Tribunal



Maricruz Saborío González.

Postulante.

Contenido.

Agradecimientos.....	i
Dedicatoria.....	ii
Hoja de Aprobación.....	iii
Glosario	ix
Resumen	x
1. Introducción.....	1
1.1. Cultura de consumo, generación de desechos.....	1
1.2. Anodizado del aluminio.....	4
1.3. Soluciones alternativas al tratamiento de los desechos de la industria del anodizado de alu.....	9
2. Sección experimental.....	15
2.1. Materiales y Equipos.....	15
2.2. Síntesis de soporte poroso a partir de desechos de la industria del anodizado de Aluminio.....	15
2.3. Síntesis general de metales soportados en alúmina.....	16
2.4. Caracterización de catalizadores.....	16
2.5. Diseño y ensamblaje de reactor tubular de lecho fijo.....	17
2.6. Evaluación de la actividad catalítica.....	19
2.7. Determinación de productos de reacción.....	20
3. Discusión y resultados.....	21
3.1. Síntesis y caracterización del soporte poroso de alúmina obtenido.....	21
3.2. Síntesis y caracterización de catalizadores de Co y Ni soportados en desechos de la industria del anodizado de aluminio.....	27
3.3. Síntesis de hidrógeno a partir del proceso de reformado de etanol utilizando los catalizadores de Co y Ni soportados sobre alúmina.....	41
4. Conclusiones.....	55
5. Recomendaciones.....	57

6. Anexos	58
Anexo I. Cálculo de tamaño de cristalito	58
Anexo II. Tratamiento de resultados de porosidad dinámica.....	59
Anexo III. Cálculo de eficiencia	91
Anexo IV. Curvas de calibración de productos de reacción realizadas mediante cromatografía de gases con Detector de Conductividad Térmica, para el H ₂ , CH ₄ y CO, así como cromatografía de gases- masas, para el caso del EtOH.	93
Bibliografía	95

Índice de figuras

Figura 1. Mayores países o grupo de naciones (UE) responsables de la producción de residuos industriales (en millones de toneladas métricas por año). (Chalmin, P., 2011).....	3
Figura 2. Jerarquía del tratamiento de los desechos. (Perinaz, B-T; Hoornweg , D., 2012).....	4
Figura 3. Esquema de la formación de poros al inicio del anodizado. Régimen: 1. De formación de la barrera de óxido en toda el área, 2.Distribución de campo local causada por fluctuaciones superficiales, 3.Creación de poros debido a la mejora de la disolución del campo y de la temperatura, 4.Crecimiento estable de poros. (Choi, J., 2004).....	5
Figura 4. FE-SEM vista desde arriba de aluminio (AA1050) anodizado poroso electropulido, condiciones de anodizado: H ₂ SO ₄ 145 g/l, 330 K, 10 A/dm ² , grosor del óxido: 1000 nm- 200000 x magnificación. (Gaggiano, R.:Moriamé, M.; Biesemans, M. & De Graeve, I.; Terry, H., 2011).....	6
Figura 5. Proceso de anodizado de aluminio, utilizando ácido sulfúrico como electrolito e hidróxido de sodio.....	7
Figura 6. Diagrama S-A-C: A-calc corresponde a lodos residuales procedentes de procesos de anodizado de aluminio, W-sludge son lodos producto del tratamiento de aguas, M-sludges y F-sludges son lodos de aserrado de mármol y arenas de fundición. (Pereira, F; Hotza, D; Labrincha, J.A.; Segadaes, A, 2012).....	10
Figura 7. Muestras de pigmentos sobre placa, obtenidos a partir de los lodos residuales del proceso de anodizado. Desarrollo de color, de: (a) MnO ₂ , (b) Cr ₂ O ₃ y (c) Fe ₂ O ₃ al 15% m/m. (Gomes, V.; Labrincha, J., 2005).....	11
Figura 8. Microestructuras de a) manganeso e (b) hierro dopado con mullita sinterizadas a 1723 K. (Duval, D.; Risbud, J.; Shackelford, J.F., 2008).....	11
Figura 9. Diseño de sistema de reformado de etanol en un reactor tubular de lecho fijo.....	18
Figura 10. Sistema de reformado de etanol. (A) Zona de vaporación de etanol-agua, (B) Reactor de lecho fijo, (C) Trampa y zona de toma de muestra. Fluómetro: medición de flujo de gases EtOH-H ₂ O. Multímetro: medición de temperatura del reactor por medio de termocuplas.....	19
Figura 11. Desechos de la industria del anodizado del aluminio.....	21

Figura 12. Fotografía de los polvos de desechos de Extralum luego de ser procesados mecánicamente y secados en horno por 12 h a 383 K.	22
Figura 13. Sitios ácidos de Bronsted y Lewis, de la alúmina una vez llevada a cabo la deshidratación por medio del secado a 383 K y 12 h. (Aguado, J; Escola, J.M; Serrano, D.P, 2011)	22
Figura 14. Difractogramas de los lodos residuales calcinados a 573 K, 773 K, 973 K, 1173K (véase de inferior a superior), por 3 h con una rampa de calentamiento de 50 K/min (véase del inferior al superior).	24
Figura 15. Difractograma del producto de los desechos de Extralum después de calcinar bajo las siguientes condiciones, 1373K, una rampa de calentamiento de 5 K/min, por un tiempo de calcinación de 3 h (superior) y 8 h (inferior).	25
Figura 16. Termograma de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ no soportado, con rampa de calentamiento de 20 K/min.	27
Figura 17. Termograma de $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ no soportado, con rampa de calentamiento de 20 K/min.	28
Figura 18. Micrografías de NiO de menor a mayor temperatura de calcinación: (a) 573K, (b) 773 K, (c) 973 K y (d) 1173 K, con una rampa de calentamiento de	29
Figura 19. Micrografías de Co_3O_4 de menor a mayor temperatura de calcinación: (a) 573K, (b) 773 K, (c) 973 K y (d) 1173 K, con una rampa de calentamiento de 5 K/min, por un tiempo de 3h.	30
Figura 20. Imágenes de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ y $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$	31
Figura 21. Difractogramas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de la parte inferior a la superior) por un tiempo de 3 h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) Co_3O_4 y (Δ) es Al_2O_3 corresponde a un estructura rombohédrica, primitiva R-3c.	32
Figura 22. Difractogramas de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de inferior a superior) por un tiempo de 3h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) NiO estructura rombohédrica primitiva R-3m y (Δ) es Al_2O_3 corresponde a un estructura rombohédrica, primitiva R-3c.	33
Figura 23. Difractograma de NiO no soportado, calcinado a 1173 K, por 3 h y con una rampa de calentamiento de	34
Figura 24. Difractograma de Co_3O_4 no soportado, calcinado a 1173 K, por 3 h y una rampa de calentamiento de	35

Figura 25. Difractogramas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de la parte inferior a la superior) por un tiempo de 3 h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) Co_3O_4 y (Δ) es Al_2O_3 corresponde a un estructura rombohédrica, primitiva R-3c.....	36
Figura 26. Difractogramas de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de inferior a superior) por un tiempo de 3h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) NiO estructura rombohédrica primitiva R-3m y (Δ) es Al_2O_3 corresponde a un estructura rombohédrica, primitiva R-3c.	37
Figura 27. Curva de secado de NiO en alúmina calcinado a 1173 K, 60% RH, 0.87 kPa a 323 K.	38
Figura 28. Curva Krishnaer de NiO en alúmina a 1173 K.....	39
Figura 29. Canaleta de acero inoxidable 304 L (a) dentro de tubo de alúmina y (b) sólo canaleta conteniendo catalizador.	42
Figura 30. Porcentaje teórico de consumo de etanol para diferentes temperaturas.	44
Figura 31. Porcentaje teórico de hidrógeno para diferentes relaciones agua/etanol.	44
Figura 32. Cromatogramas de productos de reacción de reformado, utilizando sistemas de contención con canaletas de acero utilizando sistema de contención por medio de canaletas de acero NiO en alúmina calcinado a 1173 K.	45
Figura 33. Cromatogramas de productos de reacción de reformado, utilizando sistemas de contención con canaletas de acero utilizando sistema de contención por medio de canaletas de acero Co_3O_4 en alúmina calcinado a 1173 K.....	45
Figura 34. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el Co_3O_4 soportado en alúmina y calcinado a 573 K.....	47
Figura 35. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el Co_3O_4 soportado en alúmina y calcinado a 773 K.....	47
Figura 36. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el Co_3O_4 soportado en alúmina y calcinado a 973 K.....	48

Figura 37. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el Co ₃ O ₄ soportado en alúmina y calcinado a 1173 K.	48
Figura 38. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el NiO, soportado en alúmina, catalizado a 573 K.	50
Figura 39. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el NiO, soportado en alúmina, catalizado a 773 K.	50
Figura 40. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el NiO soportado en alúmina, catalizado a 973 K.	51
Figura 41. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H ₂ O, utilizando como catalizador el NiO, soportado en alúmina, catalizado a 1173 K.	51
Figura 42. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de reformado de etanol ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante calentamiento leve y burbujeo de N ₂ , utilizando Co ₃ O ₂ calcinado a 973 K como catalizador.	52
Figura 43. Comparación de porcentajes en volumen de hidrógeno en reacción de reformado utilizando catalizadores de Ni y Co soportados en alúmina.	53
Figura 44. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.	62
Figura 45. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.	66
Figura 46. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.	70

Figura 47. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.....	73
Figura 48. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.....	77
Figura 49. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.....	81
Figura 50. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.....	85
Figura 51. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente.....	89
Figura 52. Curva de calibración de hidrógeno.	93
Figura 53. Curva de calibración de metano.	93
Figura 54. Curva de calibración de monóxido de carbono.	94
Figura 55. Curva de calibración de moles de etanol variable.	94

Glosario.

BRICS: grupo conformado por Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica.

G7: Grupo formado por los ministros de finanzas de 7 naciones desarrolladas: Estados Unidos, Inglaterra, Francia, Alemania, Italia, Canadá y Japón.

G8: Alemania, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Japón, Reino Unido y Rusia.

Gt: gigatoneladas.

OECD: Organisation for Economic Cooperation and Development, de sus siglas en inglés.

RUS: Rusia.

UE: Unión Europea.

Resumen.

Se sintetizó alúmina a partir de desechos del proceso de anodizado del aluminio mediante un proceso de tratamiento mecánico y térmico de calcinación, 1373 K con una rampa de calentamiento de 5 K/min por 8h, obteniéndose una alúmina pura del tipo corindón, con un tamaño de cristalito de 9,77 nm. Utilizando este material como soporte microporoso se elaboró catalizadores heterogéneos de Cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$) y Níquel ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), los cuales fueron calcinados a diferentes temperaturas (573 K, 773 K, 973 K, 1173 K). A partir de estos se produjo hidrógeno mediante reformado catalítico de etanol. Se usó dos técnicas de arrastre de la mezcla EtOH:H₂O (1:3) de gases de partida. Una primera técnica la cual implicó el arrastre mediante ebullición de la mezcla. Se obtuvo altos porcentajes de hidrógeno pero en un menor tiempo de reacción, consumiéndose todo el reactivo de partida, el catalizador más eficiente fue el de $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 973 K con una producción de H₂ de 50%v/v, así como de CH₄ y CO del 10%v/v. El segundo tipo de arrastre de reactivos de partida, fue el calentamiento leve a 333 K y arrastre con nitrógeno, obteniéndose los siguientes resultados 11% v/v H₂, 12% v/v CH₄ y 7% v/v CO. Además de máximos de conversión de etanol del 76 % y rendimiento de hidrógeno de 29%, respecto al rendimiento teórico basado en el etanol consumido.

1. Introducción.

1.1. Cultura de consumo, generación de desechos.

El siglo XXI, trajo consigo el desarrollo de nuevos productos incentivando aún más la sociedad de consumo y generación de residuos sólidos. (Jaime, S.L, 2011) Para ejemplificar, en 2008 la demanda de materiales por parte del G8 fue de 13 Gt (25% de los materiales consumidos mundialmente), presentándose un incremento del 7,4% respecto a 1980. Este aumento se debió principalmente a materiales para construcción, biomasa agrícola y maderera, sumado al consumo de combustibles fósiles. (Gurria, A., 2008)

En cuanto a la generación de residuos, éstos pueden ser clasificados de acuerdo a un grupo de naciones (G8, BRICS, OECD, UE, otros), tal como se indica:

Cuadro I. Estimación de generación total de basura anual en el mundo por región. (Gurria, A, 2008)

Grupo o Región	(toneladas métricas anuales)
Naciones del G8	+ de 6 billones
BRICS (excluyendo RUS)	+de 4,5 billones
Naciones del OECD (excluyendo G7)	~1,2 billones
Otras naciones de UE	~0,7 billones
Total	≥12 billones

Del cuadro anterior se obtiene, que la producción global de basura asciende a los 12 billones de toneladas métricas por año. Contribuyendo, el grupo de naciones de la G8 con aproximadamente la mitad de la generación, seguido de la OECD con cerca de un tercio.

De este total, se estima que 11 billones de toneladas métricas son desechos procedentes de la industria y 1 billón de toneladas métricas proceden de desechos municipales. (Pappua, A. ; Saxena, M. ; Asolekar, S., 2007)

Por otra parte, se tiene la clasificación de generación de residuos según el nivel económico o ingreso per cápita, como se detalla en la cuadro:

Cuadro II. Generación de residuos (kilogramos per cápita por nivel económico), siendo: nivel alto: \$10 726 o más; medio a alto: \$3466-10 725; medio a bajo: \$876-3465; y bajo: \$875 o menos. (Perinaz, B-T; Hoornweg , D., 2012)

Nivel de Ingreso	kg/cápita/día		
	Límite Bajo	Nivel alto	Promedio
Alto	0,7	14,0	2,1
Medio a alto	0,1	5,5	1,2
Medio a bajo	0,2	5,3	0,8
Bajo	0,1	4,3	0,6

Evidenciándose, la relación intrínseca entre el incremento de residuos conforme mayor sean los ingresos per cápita, por ejemplo se tiene que el nivel alto genera 3,5 veces más kilogramos/cápita/día respecto al nivel bajo. (Perinaz, B-T; Hoornweg , D., 2012)

Cuando se habla de residuos, no sólo se hace referencia a aquellos que proceden de la disposición final del producto una vez culminada su vida útil, sino también al residuo generado durante los procesos de fabricación del mismo.

Procesos que son necesarios para conferir acabados específicos a las materias primas o al producto terminado (mayor o menor resistencia, maleabilidad, conductividad o mejora de su apariencia como color, textura, otros).

Ahora bien, las naciones que más influyen en la inflación de este rubro año a año son: Estados Unidos y la Unión Europea, aportando 305 millones y 229 millones de toneladas métricas al año respectivamente, ver gráfica de barras, figura 1. (Chalmin, P., 2011)



Figura 1. Mayores países o grupo de naciones (UE) responsables de la producción de residuos industriales (en millones de toneladas métricas por año). (Chalmin, P., 2011)

Como solución a este tema de los desechos tanto domésticos, comerciales e industriales, se han planteado un sinnúmero de opciones que permitan al ser humano llevar a cabo un desarrollo sostenible con el medio. Definiéndose el desarrollo sostenible como: "un desarrollo que satisfaga las necesidades del presente sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para atender sus propias necesidades". (CINU, 2013)

Algunas de las tesis planteadas para la resolución de esta problemática señalan una jerarquización de la gestión de los residuos, haciendo alusión al reciclaje y la reutilización como dos herramientas útiles para dar un fin adecuado a los materiales considerados desechos. (Elías, X., 2012)

Los siguientes puntos ordenados por preferencia sirven de guía para el tratamiento de los residuos:

- **Evitar:** llevar a cabo prácticas necesarias para disminuir los residuos.
- **Valorizar:** reducir, reutilizar y reciclar, incluye la reutilización de materiales y energía, por ejemplo el reuso de aguas de procesos, así como de energía, aprovechando el calor liberado de reacciones químicas en procesos por medio de intercambiadores de calor. Otra de las propuestas es la reutilización de los residuos por otras empresas, es decir negociación de residuos (venta o regalía) que para un ente puede no ser de su utilidad.

•*Tratar*: disminuir la cantidad o peligrosidad de residuos y disponer finalmente la materia, tomará en cuenta la disminución de la toxicidad, movilidad de contaminantes o la extracción de un subproducto potencialmente valioso. Un caso es la incineración sin recuperación de energía. Esta opción será analizada una vez que la reutilización y reciclaje fue evaluada.

•*Disposición final*: sería en instalaciones apropiadas y autorizadas, es decir vertederos o rellenos específicos para residuos peligrosos. (Elías, X., 2012)

Bajo un enfoque muy similar, Perinaz y Hoornweg sugiere una pirámide que jerarquiza el tratamiento de los residuos, se divide en dos grandes secciones: uso y eliminación, ver figura 2. (Perinaz, B-T; Hoornweg , D., 2012)

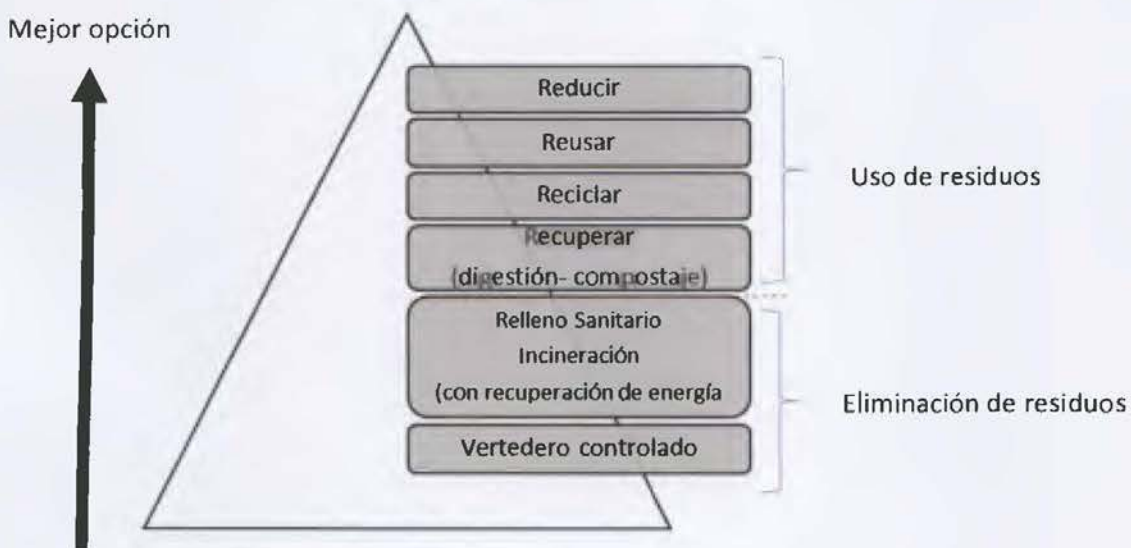


Figura 2. Jerarquía del tratamiento de los desechos. (Perinaz, B-T; Hoornweg , D., 2012)

1.2. Anodizado del aluminio.

El anodizado consiste en una técnica electroquímica de oxidación anódica en medio ácido (usualmente ácido sulfúrico, crómico, ácido oxálico y combinaciones de otros ácidos), en el que se da la oxidación del metal en la superficie. En el caso del anodizado de aluminio, se obtiene la formación de óxido de aluminio poroso (Al_2O_3). En el esquema se puede observar la formación de la fase porosa de óxido de aluminio. (Kalpakjian, S.; Schmid, S., 2001).

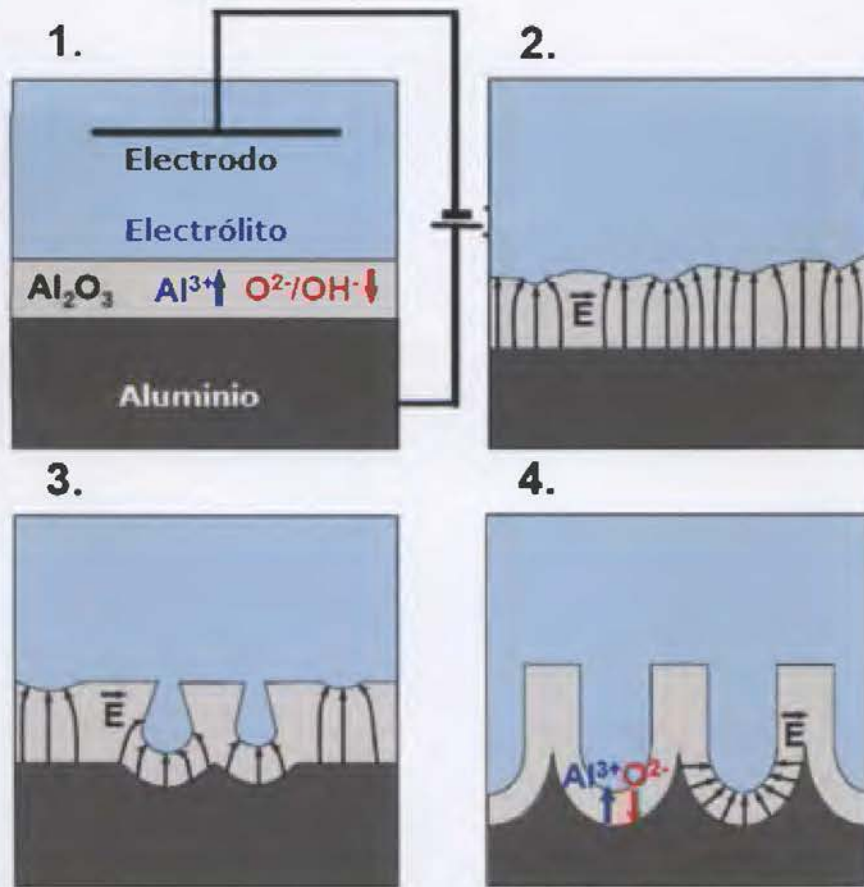


Figura 3. Esquema de la formación de poros al inicio del anodizado. Régimen: 1. De formación de la barrera de óxido en toda el área, 2. Distribución de campo local causada por fluctuaciones superficiales, 3. Creación de poros debido a la mejora de la disolución del campo y de la temperatura, 4. Crecimiento estable de poros. (Choi, J., 2004)

En la imagen obtenida mediante la técnica de micrografía de barrido, se puede ver más claramente el punto 4 (mencionado en la figura anterior). Crecimiento de poros.

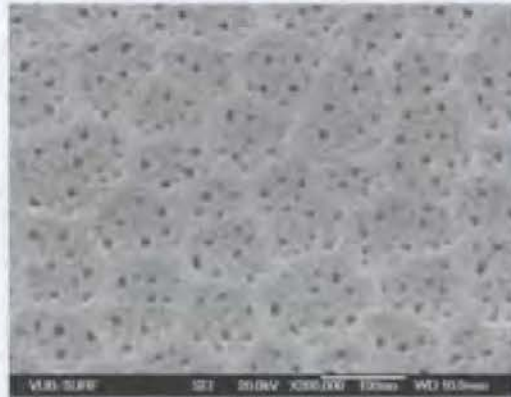


Figura 4. FE-SEM vista desde arriba de aluminio (AA1050) anodizado poroso electropulido, condiciones de anodizado: H_2SO_4 145 g/l, 330 K, 10 A/dm², grosor del óxido: 1000 nm- 200000 x magnificación. (Gaggiano, R.; Moriamé, M.; Biesemans, M. y De Graeve, I.; Terry, H., 2011)

Esta porosidad disminuye al someter el aluminio anodizado al *sellado* o *cc. sealing*, técnica utilizada para darle una mayor resistencia y vida útil al material. En éste el metal anodizado es hidratado, al introducirlo en un baño de agua hirviendo o bien, en soluciones específicas como el acetato de níquel.

Alternativamente y con el fin de disminuir los costos energéticos y simplificar la operación, se realiza un segundo tipo de sellado, a temperatura media (344-360 K) utilizándose sales de níquel (II), magnesio y litio. (Hoffman, D. ; Singh, B.; Thomas, J., 1998)

El procedimiento más comúnmente utilizado para el anodizado de aluminio es el siguiente:



Figura 5. Proceso de anodizado de aluminio, utilizando ácido sulfúrico como electrolito e hidróxido de sodio.¹

Durante el anodizado la mayoría de residuos se generan a partir del proceso de decapado que consiste en una limpieza alcalina o enjuague de las piezas de aluminio, con el fin de eliminar residuos de aceites, grasas, polvo y suciedad (adheridas a la superficie por la manipulación). De manera que, parte del aluminio se disuelve en el medio básico, de ahí los residuos de lavado. Posteriormente, al mezclar las aguas básicas y ácidas provenientes de estos procesos (con el objetivo de neutralizarlas) se produce un precipitado, que finalmente se pasa a través de un filtro prensa generando un lodo blanco de sulfatos, oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio. (Vargas, M., 2013)

En Costa Rica, la generación de desechos en este campo, suma un total de 43 800 toneladas por año de lodos industriales (en general dentro de los que se incluyen los lodos del proceso de anodizado de aluminio), procedentes de 80 empresas pertenecientes a la Gran Área Metropolitana. (Vargas, M., 2013)² Estos desechos se

¹ Elaboración propia

² Para dimensionar, la Unión Europea genera lodos residuales del orden de 105 ton/año (Mitrakas, Bakaloulis, & Gkinis).

distribuyen entre botaderos a cielo abierto y vertederos semicontrolados que contaminan aire y suelo, así como en rellenos sanitarios que ya no dan abasto.

La industria Extralum SA, ubicada en el Guarco de Cartago, se encarga de la manufactura de diferentes productos como aluminio crudo, gratado, anodizado y pintado mediante lacado, para la obtención de diferentes diseños como simulación madera, mármol.

Esta compañía genera 2,89 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por cada 1 g de aluminio durante el proceso de anodizado del aluminio. En total Extralum reporta para 2013³, 120 toneladas al año de lodos como desecho del proceso de anodizado. Éstos son acumulados y finalmente trasladados a rellenos sanitarios, procedimiento que no es el más adecuado, además de no ser el más barato (costo de \$1100/mes). (Vargas, C. M.; Montero, V. M., 2006).

En cuanto a la legislación costarricense referente al tema de los desechos y su tratamiento, la ley 8839, *Gestión Integral de los Residuos* establece en su artículo 1, que el *objeto* de la misma es: "regular la gestión integral de residuos y el uso eficiente de los recursos, mediante la planificación y ejecución de acciones regulatorias, operativas, financieras, administrativas, educativas, ambientales y saludables de monitoreo y evaluación". Además otro tema que la ley busca promover es, "el uso eficiente de los recursos, es decir aprovechar los materiales antes de que estos se conviertan en residuo..." e indica la responsabilidad que tiene el generador del desecho, tanto así, que se deben de internalizar los costos para el tratamiento adecuado y debe contar con un programa de manejo de los residuos, en el que se incluyen inspecciones periódicas por parte del Ministerio de Salud. (Gobierno de Costa Rica, 2010)

Una vez reseñado de manera muy generalizada el aspecto legislativo de gestión de los residuos en Costa Rica, se puede concluir que el tema de tratamientos alternativos de los residuos, como parte de la política de gestión responsable de los desechos es de suma relevancia, no sólo desde el punto de vista de impacto ambiental, sino desde el punto de vista de imagen empresarial. A continuación se resumen algunas soluciones alternativas para los lodos residuales de la industria del anodizado del aluminio.

³ Consulta realizada a la profesora Dra. Grettel Valle Borrouet. El 16 de agosto de 2013.

1.3. Soluciones alternativas al tratamiento de los desechos de la industria del anodizado de aluminio.

Se han planteado una serie de soluciones alternativas como la recuperación de metales o sales metálicas, métodos de ósmosis inversa, electrodiálisis, precipitación y concentración, además de la recuperación de metales específicos a través de intercambiadores iónicos.

Al mismo tiempo se han encontrado aplicaciones de los lodos tomando en cuenta su composición, una de éstas es, su uso en la formulación de cementos, ladrillos y cerámicas, la síntesis de colorantes, así como el tratamiento de aguas de los rellenos sanitarios con estos lodos.

En el estudio llevado a cabo por Pereira, Hotza, Labrincha y Segadaes, se determinó la factibilidad técnica del uso de los lodos residuales como componente en la formulación de cementos, para ello se caracterizó la muestra mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) (Cuadro III) y se analizó el diagrama S-A-C (S de SiO₂, A de Al₂O₃ y C de CaO) de composición de cementos (figura 6). (Pereira, F; Hotza, D; Labrincha, J.A.; Segadaes, A, 2012)

Cuadro III. Composición promedio (XRF, % m/m) de desechos de la industria del anodizado de aluminio. Lodos de anodizado y lodos de anodizado calcinados. (Pereira, F.; Hotza, D.; Labrincha, J.A.; Segadaes, A., 2012)⁴

Lodo	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	ZnO	SO ₃	Total S-A-C
Lodo anodizado	35,29	1,19	1,41	2,99	0,35	0,07	0,10	0,05	0,04	16,74	39,47
Lodo anodizado calcinado	89,80	1,80	2,87	4,32	0,61	0,09	0,22	0,10	0,08	---	95,92

⁴ Sección experimental (Pereira, F; Hotza, D; Labrincha, J.A.; Segadaes, A, 2012): se realizó un tratamiento previo de secado a 383 K, se calcinó a 1673 K, con una rampa de 283 K/min por 1 h, posterior proceso de molienda hasta obtener partículas de menos de una micra.

Se observó cómo los lodos calcinados sumaron en su totalidad un 96% de la composición necesaria para la formulación de cementos (S-A-C) y se determinó que al ser calcinado, se promueve la descomposición de hidróxidos y sulfatos (calcio, sodio y aluminio), al mismo tiempo que los óxidos de aluminio de diferente fase (α y β).

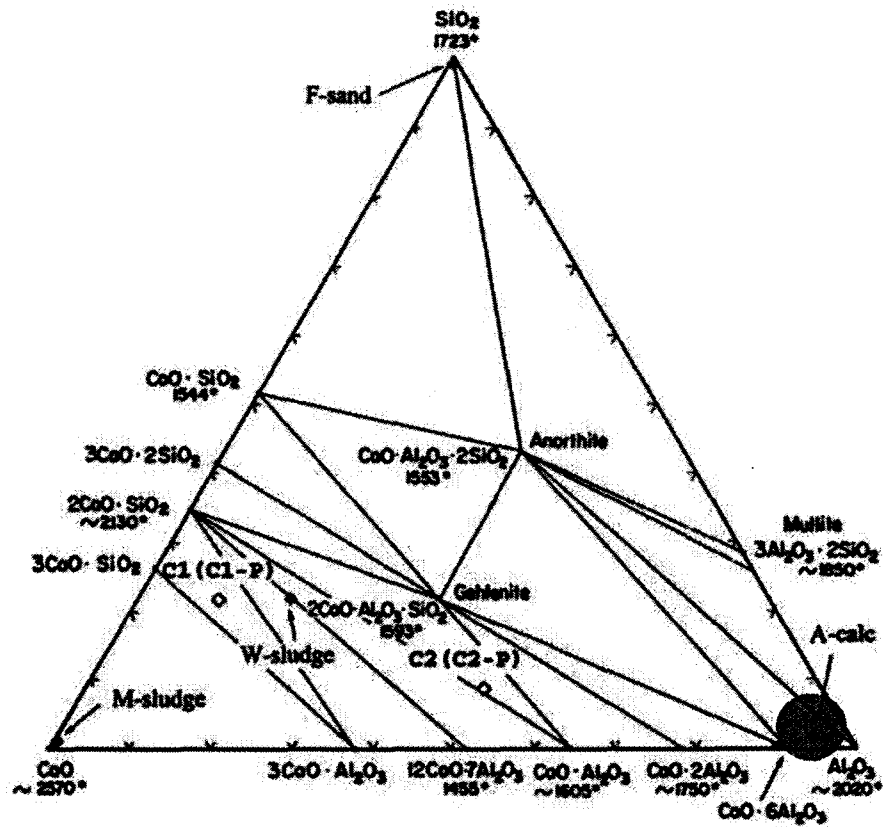


Figura 6. Diagrama S-A-C: A-calc corresponde a lodos residuales procedentes de procesos de anodizado de aluminio, W-sludge son lodos producto del tratamiento de aguas, M-sludges y F-sludges son lodos de aserrado de mármol y arenas de fundición. (Pereira, F.; Hotza, D.; Labrincha, J.A.; Segadaes, A., 2012)

Otra de las aplicaciones de los lodos procedentes de procesos de anodizado de aluminio, es la preparación de pigmentos cerámicos. Obtenidos por reacción de estado sólido de los residuos que contienen aluminio, con menos del 15% m/m de reactivos químicos que proveen los cationes de metales de transición, los cuales funcionan como agentes colorantes, algunos son: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y MnO_2 .



Figura 7. Muestras de pigmentos sobre placa, obtenidos a partir de los lodos residuales del proceso de anodizado. Desarrollo de color, de: (a) MnO_2 , (b) Cr_2O_3 y (c) Fe_2O_3 al 15% m/m. (Gomes, V.; Labrincha, J., 2005)

La formulación incluye como componente principal desechos de la industria del anodizado de aluminio en un 42% m/m, seguido de diatomita (28% m/m), caolín (15% m/m), y arcilla (15% m/m). Estos residuos son secados a 383 K por 24 h, o calcinados a 1673 K por 1 h, ya que con este tratamiento se logra disminuir su contenido de humedad.

Posteriormente, se hace la mezcla respectiva de los residuos con el 15% m/m de colorante y se calcina a 1723 K y 1823 K, con una rampa de calentamiento de 10 K/ min por 3 h, (Gomes, V.; Labrincha, J., 2005) proceso en el que se obtiene la descomposición de los hidróxidos y sulfatos, así como la formación de la fase mullita⁵, como se muestra en la figura 8.



(a)



(b)

Figura 8. Microestructuras de a) manganeso e (b) hierro dopado con mullita sinterizadas a 1723 K. (Duval, D.; Risbud, J.; Shackelford, J.F., 2008)

⁵ Fase cristalina estable de alúmina-silica a temperatura ambiente.

Y la tercera aplicación sugerida⁶ fue el uso de los desechos de la industria del anodizado para el tratamiento de las aguas residuales de los rellenos sanitarios en sustitución a compuestos inorgánicos.

Estos residuos fueron utilizados para la experimentación en dos formas: en polvo y en suspensión. En el primer caso los lodos fueron sometidos a un proceso de secado, homogenización y molienda, para el segundo caso, se añadió agua a los desechos, conociendo de antemano la cantidad de sólidos presentes.

La función de los lodos en el tratamiento de aguas es el de coagulante-floculante. El tratamiento consiste en tres etapas, coagulación de sólidos suspendidos, crecimiento de los microflóculos y eliminación de los agregados de flóculos formados. Se determinó la eficiencia del coagulante analizando la turbidez, así por ejemplo, se mencionan los resultados del caso de lodos en suspensión, se notó como luego de 5 min de agitación a 100 rpm y 30 min a 50 rpm, seguido de un asentamiento por 1 h, la turbidez de las aguas de desecho del relleno disminuyeron más de un 90%.

Además, al pasar de concentraciones de lodos en suspensión de 1 a 0,3 g/L la turbidez aumentó, es decir que cuanto mayor lodo en suspensión se añada mejor es su función como coagulante-floculante.

De forma que los contaminantes fueron atrapados por medio de la absorción en los precipitados (heterocoagulación). El autor afirma que la presencia de aluminio es el que mejora las propiedades coagulantes de los lodos residuales. (Correia, A.; Chambino, T.; Goncalves, L.; Franco, A.; Goncalves, R.; Goncalves, A.; Limpo, V.; Delmas, F.; Nogueira, C.; Bartolomeu, F., 2005)

Se propone una cuarta aplicación, considerando las características de los lodos residuales del anodizado de aluminio de la industria Extralum S.A y su porcentaje mayoritario de óxidos de aluminio (65% m/m en base seca). A partir de estos desechos se puede obtener alúmina que puede ser empleada como soporte en la síntesis de catalizadores heterogéneos.

⁶ Sugerida por la Dra. Grettel Valle B. Laboratorio de Inorgánica. Escuela de Química. Universidad de Costa Rica.

Cuadro IV .Caracterización química de los lodos residuales de la empresa Extralum S.A. (Vargas, C. M., 2006)

Compuesto	Porcentaje en masa (%m/m) 383 K
Alúmina	50,9
Sulfato	4,8
Magnesio	0,06
Sodio	0,04
Hierro	0,04
Sílice	< 0,01
Níquel	< 0,01
Estaño	< 0,01
Cobalto	< 0,01
Pérdida por calcinación a 1223 K	44

Los catalizadores heterogéneos constan de un soporte y una fase catalítica formada por metales que se dispersan sobre el soporte, los cuales generalmente son dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxidos de aluminio y como zeolitas. (Chusuei, S.C.; Lai, X.; Luo, K.; Goodman, D.W., 2001)

Se ha encontrado que catalizadores de cobalto y níquel soportados sobre alúmina dan buenos resultados en la reacción de reformado de etanol para la generación de hidrógeno.

Llorca y su grupo de investigadores, evaluaron y caracterizaron a varias temperaturas y tratamientos de hidrógeno, el cobalto como catalizador soportado en varios sustratos: Co/MgO, Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/TiO₂, Co/V₂O₅, Co/ZnO, Co/La₂O₃, Co/CeO₂, encontrando que partículas de cobalto metálico y especies de cobalto oxidado tenían un buen rendimiento. (Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Ramírez, P., 2002)

También, se demostró que el poder catalítico del metal, en este caso el cobalto, depende del medio en el que se soporte el metal y se concluye que la formación de hidrógeno disminuye en el siguiente orden: Co/Al₂O₃>Co/ZrO₂>Co/MgO>Co/SiO₂>Co/C, señalándose, que la selectividad de reformado de etanol disminuye en el mismo orden.

Además, se destacó que el reformado de etanol utilizando Co/SiO_2 , Co/ZrO_2 y Co/MgO , requiere de un proceso extra al final del proceso denominado metanación, necesario para eliminar el CO remanente y hacerlo reaccionar con un flujo de hidrógeno para la producción de metano y su posterior aplicación como subproducto de la reacción. (Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S., 1997)

Se enfatiza, que el $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ muestra una mayor selectividad para el reformado de etanol, resaltándose el hecho de que la producción de CO es menor, respecto a los otros casos en los que se utilizaron otro tipo de soporte.

Otro grupo de investigadores, encontraron al comparar dos catalizadores $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (18% m/m en Co) y el Co/SiO_2 (8% m/m en Co), que el catalizador de mayor contenido en cobalto obtuvo mejores resultados al ser más eficientes, presentando una mayor conversión de etanol. (Batista, M. S.; Santos, K. S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli, E. A., 2004)

Un estudio realizado por el equipo de trabajo liderado por Athanasios en la Universidad de Patras, Grecia, describe el uso de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ y de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un rango de temperatura de reacción de 573 K a 1073 K, manifestándose que por encima de los 673 K, el rendimiento aumentó. Observándose, que al usar un valor mayor a $0,1 \text{ g s cm}^3$, el porcentaje de conversión de etanol fue de un 100% y la producción de hidrógeno $>95\%$, datos muy positivos, de manera tal, que se pudo certificar que la utilización de estos metales soportados es viable. (Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X.E., 2001)

En el trabajo que se presenta, se sintetizaron óxidos de cobalto y níquel, utilizando como soporte poroso los lodos residuales de la industria de anodizado de aluminio, que previamente fueron pretratados térmicamente.

Se determinó la eficiencia de reacción en un reformador de etanol para la producción de hidrógeno, confiriéndole un valor adicional al residuo.

2. Sección experimental.

2.1. Materiales y Equipos.

Se utilizó oxalato de potasio marca Montplet and Esteban S.A, PANREAC código 131525 como agente precipitante, acetato de cobalto tetrahidratado, grado analítico, JT Baker Lote No 20181 y acetato de níquel tetrahidratado, grado analítico, Mallinckrodt, para la síntesis de los óxidos metálicos soportados. Se utilizó etanol 98% marca Sigma Aldrich y gases de hidrógeno, nitrógeno grado industrial, marca Praxair, para la reacción de reformado de etanol. Adicional a los gases de hidrógeno, nitrógeno, se usó también, dióxido de carbono, marca Praxair, grado industrial y metano marca Trigas, grado industrial, para elaborar las curvas de calibración respectivas.

Equipos:

- Estufa, marca Precision Scientific Inc ,modelo: STC145.
- Mufla, marca Fischer Scientific, modelo: 650-58.
- Balanza, marca OHAUS, modelo: MB35-2AO.
- Espectrómetro de Emisión atómica ICP, marca Perkin Elmer, modelo Plasma 400.
- Equipo para termogravimetría, marca: TA Instruments, modelo: Q500.
- Microscopio Electrónico marca Hitachi N3700.
- Difractómetro de Rayos X en polvo D8 Advance, marca Bruker.
- Cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (TCD), modelo HP 6890, marca Hewlett Packard.

2.2. Síntesis de soporte poroso a partir de desechos de la industria del anodizado de aluminio.

Se pesó ($140,00 \pm 0,01$) g de los lodos residuales, se disminuyó el tamaño de partícula mediante licuado, macerado y tamizado (malla 0,25 mm mesh). Se presecó por 12 h a 383 K. Luego, se calcinó a diferentes temperaturas 573 K,

773 K, 973 K y 1173 K, por 3 h, con una rampa de calentamiento de 50 K/min desde temperatura ambiente. Se realizó otra calcinación a 1373 K con una rampa de calentamiento de 5 K/min desde temperatura ambiente, por 3 y 8 h en atmósfera de aire. Se obtuvo la cuarta parte del peso inicial (35 g) y su apariencia fue la de un polvo fino color blanco.

2.3. Síntesis general de metales soportados en alúmina.

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de precipitación. Se adicionó gota a gota, una disolución 0,33 mol L⁻¹ de oxalato de potasio, a una solución acuosa 0,14 mol L⁻¹ de acetato del metal (M(C₂H₃O₂)₂ · 4 H₂O), que contenía 35 g de Al₂O₃ suspendido. La suspensión se agitó por 1 h y 30 min. Se filtró y se secó a 383 K por 12 h para remover humedad y compuestos volátiles. Luego, las muestras fueron calcinadas bajo las siguientes condiciones: 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K por 3 h con una rampa de calentamiento de 5 K/min desde temperatura ambiente, en atmósfera de aire.

2.4. Caracterización de catalizadores.

Todas las muestras fueron caracterizadas usando diferentes métodos físico químicos:

Composición química. Se midió la concentración mediante la técnica de emisión atómica por ICP. Se tomó una masa de 0,1 g de la muestra de Ni y 0,2 g de la muestra de Co, ambas por triplicado. Se quemaron las muestras en mechero hasta obtener un residuo negro. Se calcinó a 873 K durante 1,5 h. Se agregó 1 mL de HNO₃ concentrado y se calentaron hasta sequedad. Se agregó 0,5 mL de HNO₃ concentrado y se calentó suavemente. Para la determinación se llevó a temperatura ambiente y se trasvasó cuantitativamente a balón de 50,0 mL, se aforó con agua desionizada. Para la determinación de cobalto, se utilizó un factor de dilución de 100. Los resultados se interpolan en una curva de calibración.⁷

⁷ Lic. Marianela Sibaja. CELEQ. Centro de Electroquímica y Energía Química. Universidad de Costa Rica

Porosidad dinámica. Se utilizó el método de cinéticas de secado, desarrollado en el Laboratorio de Biomásas de la Escuela de Química, UCR. El método consiste en determinar el grado crítico de secado, al cual ocurre la transición cinética de rapidez de secado superficial (cinética de orden cero) a un esquema cinético de primer orden, que indica que el proceso de secado depende de factores de difusibilidad del agua hacia la superficie de las partículas.

Termogravimetría (TGA). Se llevó a cabo análisis termogravimétricos para caracterizar el proceso de calcinación de los oxalatos metálicos. Se aplicó una rampa desde temperatura ambiente hasta 1273 K con una velocidad de calentamiento de 293 K/min. Se utilizó como gas de arrastre el nitrógeno. La masa pesada varió de análisis en análisis.⁸

Difracción de Rayos-X (XRD). Se identificó la fase cristalina del catalizador y el soporte de alúmina sintetizado, por difracción de rayos-X en polvos, con una fuente de Cu K α_1 -K α_2 ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) y configuración Bragg Bentano, así como un detector lineal Lynx-eye. Se realizaron barridos en 2θ de 10° a 71° con un incremento de $0,019^\circ$ por paso y una velocidad por paso equivalente de 267,2 s. Se utilizó la base de datos de difracción de rayos-X en polvos PDF-2 del 2007 ICDD, International Centre for Diffraction Data. El tamaño del cristalito se determinó empleando la ecuación 15 (Anexo I).⁹

Microscopia electrónica de barrido (SEM). Se montó las muestras en bases de aluminio, se colocó una cobertura de oro, posterior observación de las muestras. Se utilizó una corriente de $50 \mu\text{A}$.¹⁰

2.5. Diseño y ensamblaje de reactor tubular de lecho fijo.

Se construyó un reactor tubular de lecho fijo como se muestra en la figura 9 (esquema de sistema de reformado) y figura 10 (fotografía de sistema de reformado de etanol con indicación de equipos utilizados), este consistió de un tubo de alúmina de 636 cm^3 , una canaleta de acero inoxidable del tipo 304 L para colocar el catalizador que se colocó en un horno (4). La temperatura del horno se

⁸ Analista: Lic. Marilyn Porras Gómez. LANOTEC-CeNAT. Laboratorio Nacional de Nanotecnología

⁹ Analista: MsC. Leonardo Montealegre. Escuela de Química. Universidad de Costa Rica. 2012

¹⁰ Analista: MsC. Cinthya Barboza. CIEMIC. Centro de Investigaciones en Estructuras Microscópicas. Universidad de Costa Rica. 2012

reguló y controló con un reóstato y se midió por medio de una termocupla acoplada a un multímetro, parte de la termocupla se colocó dentro del reactor. La mezcla EtOH: H₂O (1:3), se colocó en un recipiente cilíndrico, de vidrio con una capacidad de 100 mL, con graduación, como se muestra en la figura 9, posee una entrada y una salida laterales con llave de paso y acople para manguera. Así como, una entrada por la parte superior, con adaptación para un burbujeador. Este recipiente de vidrio (5), se introdujo en un vaso de reacción con glicerina, para ser utilizado como medio de calentamiento. Todo este sistema se colocó sobre un agitador-calentador. La salida lateral del recipiente de vidrio mencionado se conectó al reactor tubular por medio de una conexión: manguera de 1,27 cm, llave de paso de acero y tubería de aluminio, ver figura 9. En este segmento se colocó un medidor de flujo (7) y un septum (10), para la regulación del flujo y la toma de muestra de gases a la entrada del reactor, respectivamente. A la salida del reactor se colocó también un septum (12) para la toma de muestra y un medidor de flujo (13), seguido de ello se colocó una trampa de vidrio (14) para la captura de los gases producto de la reacción.

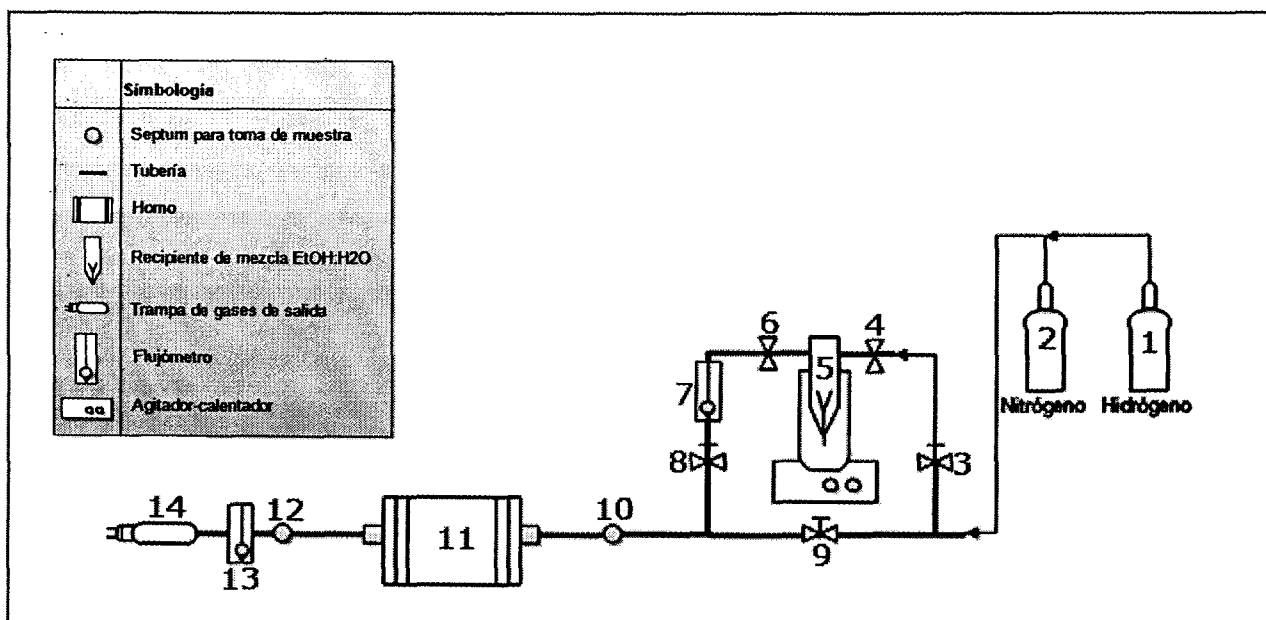


Figura 9. Diseño de sistema de reformado de etanol en un reactor tubular de lecho fijo.

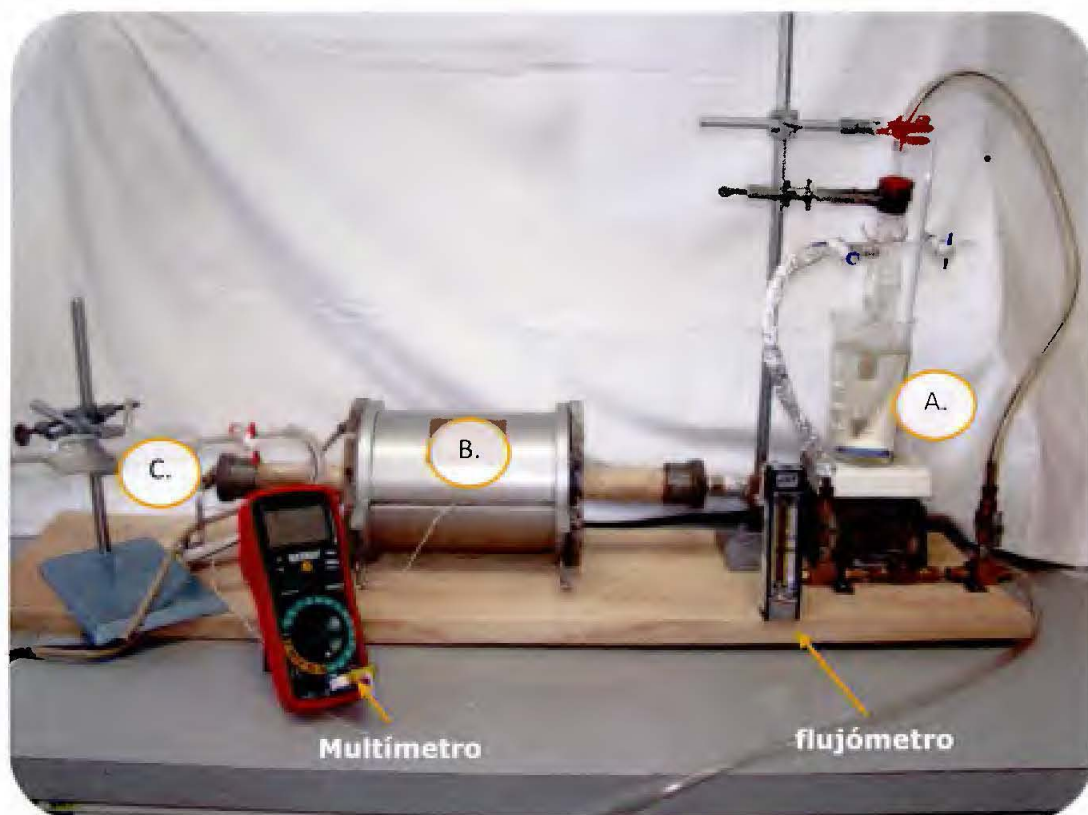


Figura 10. Sistema de reformado de etanol. (A) Zona de vaporación de etanol-agua, (B) Reactor de lecho fijo, (C) Trampa y zona de toma de muestra. Flujómetro: medición de flujo de gases EtOH-H₂O. Multímetro: medición de temperatura del reactor por medio de termocuplas.

2.6. Evaluación de la actividad catalítica.

Reducción. Se pesó (6,00 ± 0,01) g de catalizador y se colocó en la canaleta de acero, la cual a su vez se introdujo dentro del reactor tubular, que se encontraba dentro del horno ((11) en figura 9). Se llevó la temperatura del horno a 723±5 K y a presión atmosférica. Se hizo pasar una mezcla H₂:N₂ (1:4 en volumen) a una velocidad de 40 mL/min por un tiempo de 3 h, éste pasó por (9) y (10). Cerrándose el paso por (3) y (7), ver figura 9.

Reacción de reformado con arrastre mediante ebullición de una mezcla EtOH:H₂O: Para La reacción de reformado de etanol se mantuvo el horno a 723±5 K y presión atmosférica después de la reducción. Se hizo pasar una mezcla de EtOH:H₂O en una relación molar 3:1, se calentó a ebullición ((5), ver figura 9) hasta agotar la

mezcla de partida, el flujo no pudo ser controlado pues se salía del rango de medición del medidor de flujo utilizado. En la figura 9 se detalla el paso de la mezcla de reacción (desde (5), hasta (8), cerrando las llaves de paso (3), (4) y (9))

Reacción de reformado con arrastre de una mezcla de EtOH:H₂O a 333 K, mediante burbujeo de nitrógeno gaseoso: Al igual que la reacción de reformado descrita anteriormente, el horno se mantuvo a 723 ± 5 K y a presión atmosférica después de la reducción. Se burbujeó N₂ en la mezcla de EtOH:H₂O (3:1 molar) y la mezcla se calentó levemente hasta 333 ± 5 K ((5), ver figura 9). Se mantuvo el flujo de salida a una velocidad de 50 mL/min. En la figura 9 se detalla el paso de la mezcla de reacción (desde (2) hasta (8), cerrando la llave de paso (9)).

2.7. Determinación de productos de reacción.

La detección del metano, hidrógeno y monóxido de carbono, se realizó por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica, bajo las siguientes condiciones: temperatura del detector de 523 K, flujo de referencia de 20 mL/min de He, gas de relleno de 3,1 mL/min, programa de temperatura del horno de 333 K por 10 min y una columna de tamiz molecular 5. A, 60-80 mesh. Mientras que la detección del etanol residual (etanol de entrada menos etanol de salida) y el dióxido de carbono, se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a masas, bajo las siguiente condiciones: temperatura de detector de 463 K, relación de separación (ratio Split) de 150, flujo de columna de 1,2 mL/min, programa de temperatura del horno de 373 K, con una rampa de calentamiento de 2 K/min hasta 383 K, hasta llegar a 433 K con una rampa de calentamiento de 10 K/min, manteniéndose 1 min en ésta y un columna Restek Serial #973365 30 meter, 0,32 mm ID, 10 μ m df. También, se inyectó una serie de productos gaseosos como propano, etano, metano, butano, isopropano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, aire y se hizo las curvas de calibración correspondientes, con el fin de identificar los tiempos de retención y correlacionarlos con los obtenidos. A continuación se detallan los procedimientos realizados para obtener las curvas de calibración indicadas (ver Anexo IV):

Curva de calibración de hidrógeno. Se procedió a tomar diferentes porcentajes de hidrógeno puro y se llevó a 1 mL con aire. Se inyectó en el cromatógrafo de gases con detector TCD y se elaboró la curva de calibración.

Curva de calibración de metano y monóxido de carbono: se procedió de manera similar que la curva de calibración de hidrógeno.

Curva de calibración de etanol-agua. Se elaboró la curva de calibración de etanol agua, siguiendo el procedimiento de gasificación de mezclas de etanol-agua, en las que se varió los moles de etanol. Se procedió a introducir la mezcla en un balón de 25 mL el cual se introdujo en un baño a una temperatura de 353 K y se tomó la muestra e inyectó en el cromatógrafo de gases-masas.

3. Discusión y resultados.

3.1. Síntesis y caracterización del soporte poroso de alúmina obtenido.

Los desechos de la industria del anodizado del aluminio los cuales en su mayoría están compuestos por bayerita $Al(OH)_3$, bohemita $AlO(OH)$ y sulfatos de aluminio, se molieron y secaron por 12 h a 383 K con el fin de disminuir y homogenizar el tamaño de partícula (ver figura 11 y 12).

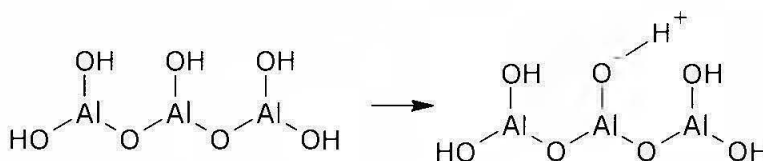


Figura 11. Desechos de la industria del anodizado del aluminio

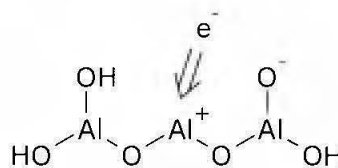


Figura 12. Fotografía de los polvos de desechos de Extralum luego de ser procesados mecánicamente y secados en horno por 12 h a 383 K.

Después de la calcinación se observó una pérdida de 75 % en peso de agua, lo que concuerda con lo reportado en la literatura. Esta pérdida en masa se justifica, pues en el proceso de calentamiento se da la deshidratación de los hidróxidos y oxihidróxidos en la superficie, activándose los sitios ácidos (ver figura 13. (Gonzalo, D.L, 2008)



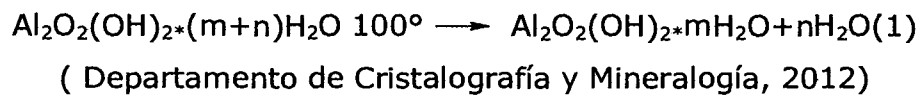
Sitios ácidos de Bronsted



Centros ácidos de Lewis

Figura 13. Sitios ácidos de Bronsted y Lewis, de la alúmina una vez llevada a cabo la deshidratación por medio del secado a 383 K y 12 h. (Aguado, J.; Escola, J. M.; Serrano, D. P., 2011)

Se ha propuesto que la ecuación química que describe el proceso de secado, es la siguiente:



Al ir evaporándose el agua, quedan espacios libres que promueven la formación de cavidades en la alúmina, lo que le confiere un aumento de área. (Matar, S.; Mirbach, M.J.; Tayim, H.A., 1989)

Posterior al proceso de secado, se calcinó los desechos a temperaturas de 573 K, 773 K, 973 K, 1173 K por 3 h y 323 K/min. Los difractogramas de estas muestras no muestran cristalinidad como se aprecia en la figura 14, por lo que se procedió a calcinar a una temperatura más elevada (1373 K) con una rampa de calentamiento de 5 K/min por 3 y 8 h. Los difractogramas mostraron mayor cristalinidad y una considerable disminución de la fase amorfa (ver figura 14).

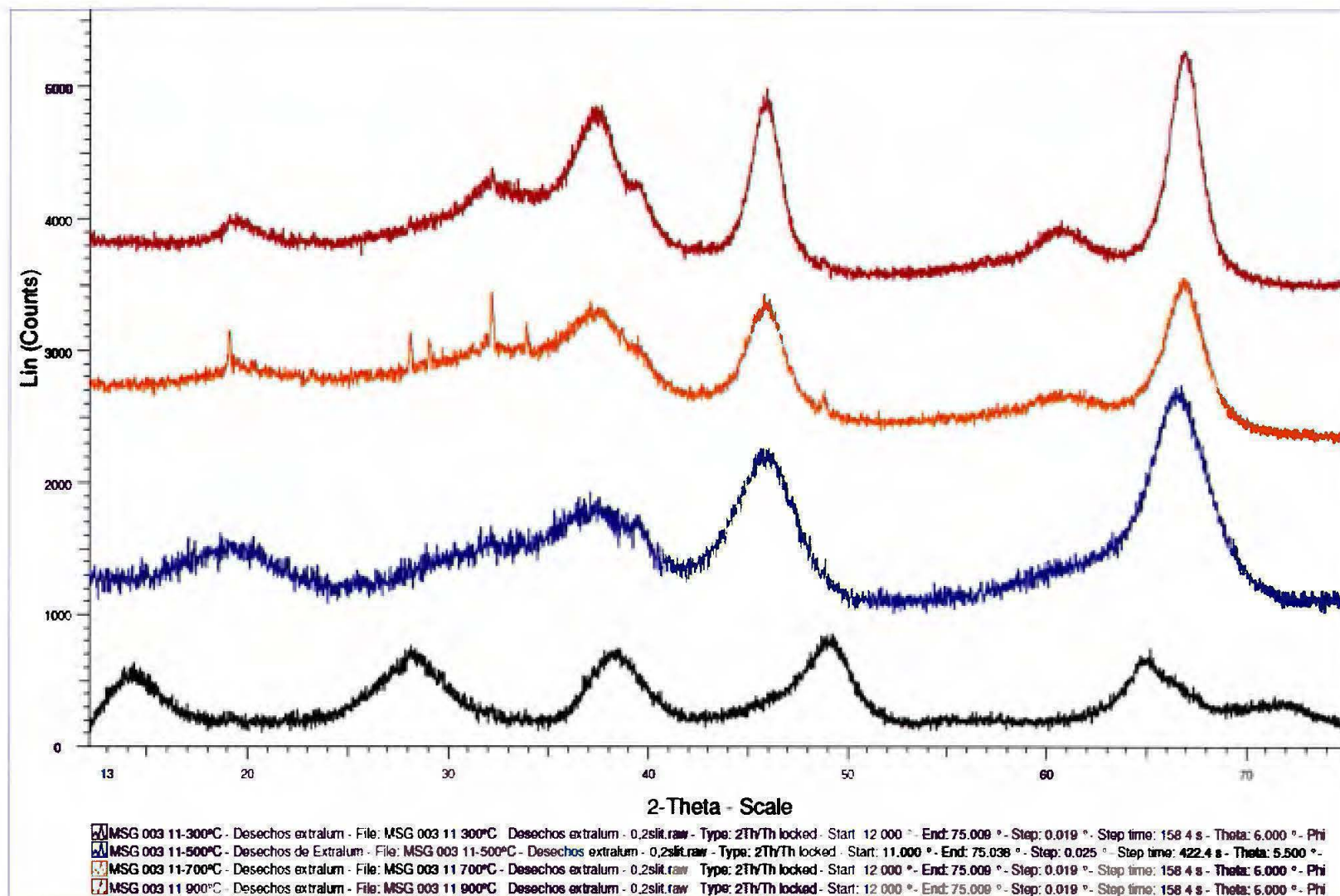


Figura 14. Difractogramas de los lodos residuales calcinados a 573 K, 773 K, 973 K, 1173K (véase de inferior a superior), por 3 h con una rampa de calentamiento de 50 K/min (véase del inferior al superior).

Se observa que un proceso de calcinación más lento promueve una fase más cristalina, como se muestra en los difractogramas de la figura 15, el difractograma azul corresponde a 8 h de calcinación, mientras el negro a 3 h de calcinación, ambas fases coinciden con el difractograma reportado para el corindón (Ficha 01-083-0883).

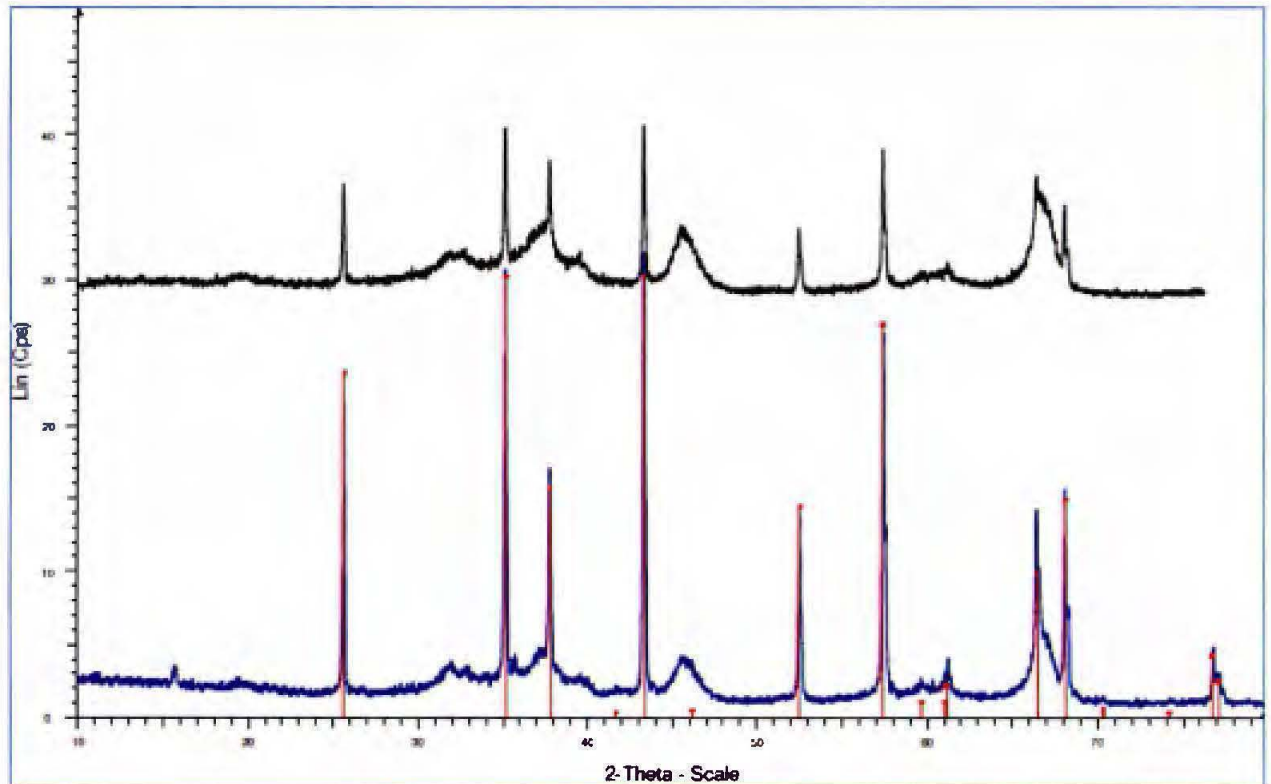


Figura 15. Difractograma del producto de los desechos de Extralum después de calcinar bajo las siguientes condiciones, 1373K, una rampa de calentamiento de 5 K/min, por un tiempo de calcinación de 3 h (superior) y 8 h (inferior).

A nivel cristalino, al aumentar las horas de calcinación, se promovió el reacomodo de los átomos en los diferentes planos cristalinos, dándose un incremento de la intensidad de los picos.

Esto indica una mayor cristalinidad en la matriz del material, pues hay un mayor número de átomos que se encuentran en fase y por tanto se da una interferencia

constructiva que resulta en picos más finos (Universidad Politécnica de Cartagena, 2007).

A su vez indica un aumento del tamaño de cristalito conforme se deja un mayor tiempo la muestra a altas temperaturas, esto tomando en cuenta la ecuación de Scherrer por medio de la cual se puede aproximar el tamaño.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \vartheta_B} \quad (2) \text{ Ecuación de Scherrer.}$$

Donde t es el grosor promedio perpendicular al plano de dispersión, λ es la longitud de onda, B la amplitud angular del pico de difracción y ϑ_B es el ángulo de difracción de Bragg, lo que evidencia la relación de tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho medio del pico. (Min, Y.H., 2008).

Ahora bien, según lo indica Suárez, C., la variable que influye más en el tamaño de cristalito es la temperatura. El tamaño de cristalito de los lodos calcinados a 1373 K, por un tiempo de 3 h y de 8 h, fueron respectivamente, 8,77 nm y 9,15 nm, no se observa mucha diferencia al cambiar el tiempo de calcinación, bajo una misma temperatura de calcinación (vér cálculos en anexo I).

Se seleccionó los desechos de la industria del aluminio calcinado a 1373 K, con una rampa de calentamiento de 5 K/min y 8 h de calcinación, por la característica de ser termoestable, además de ser insoluble en medio acuoso, ácido o básico, lo que le confiere estabilidad de frente al proceso de síntesis de los catalizadores. (Bartholomew, Di C. H.; Farrauto, R. J., 2013)

Otro de los puntos a favor de utilizar una alúmina calcinada a altas temperaturas, es el hecho de asegurar un soporte deshidratado y por ende, un mayor número de sitios activos ácidos y básicos para interactuar con los metales dentro de su matriz. (Perego, C.; Villa, P., 1997).

Según Perego y Villa, en el caso de catalizadores que serán utilizados en reacciones cuyas reacciones secundarias pueden afectar la actividad y la selectividad del producto final, será mejor utilizar soportes con menor área superficial. Este es el caso de la reacción de reformado de etanol y por esta razón, también se seleccionó este soporte. Ponen de ejemplo el caso de los catalizadores de cobalto soportados en diatomita para la reacción de Fischer-Tropsch. Señalan que los soportes con grandes áreas superficiales son utilizados para el caso de catalizadores que utilizan

metales preciosos, que por su naturaleza promueven reacciones más limpias. (Perego, C.; Villa, P., 1997).

3.2. Síntesis y caracterización de catalizadores de Co y Ni soportados en desechos de la industria del anodizado de aluminio.

Previo a la síntesis de los catalizadores, se estudió la descomposición térmica de los oxalatos metálicos por Termogravimetría, Microscopia Electrónica de Barrido y Rayos X.

En la figura 16 y 17, se exponen los termogramas de los oxalatos de cobalto y níquel.

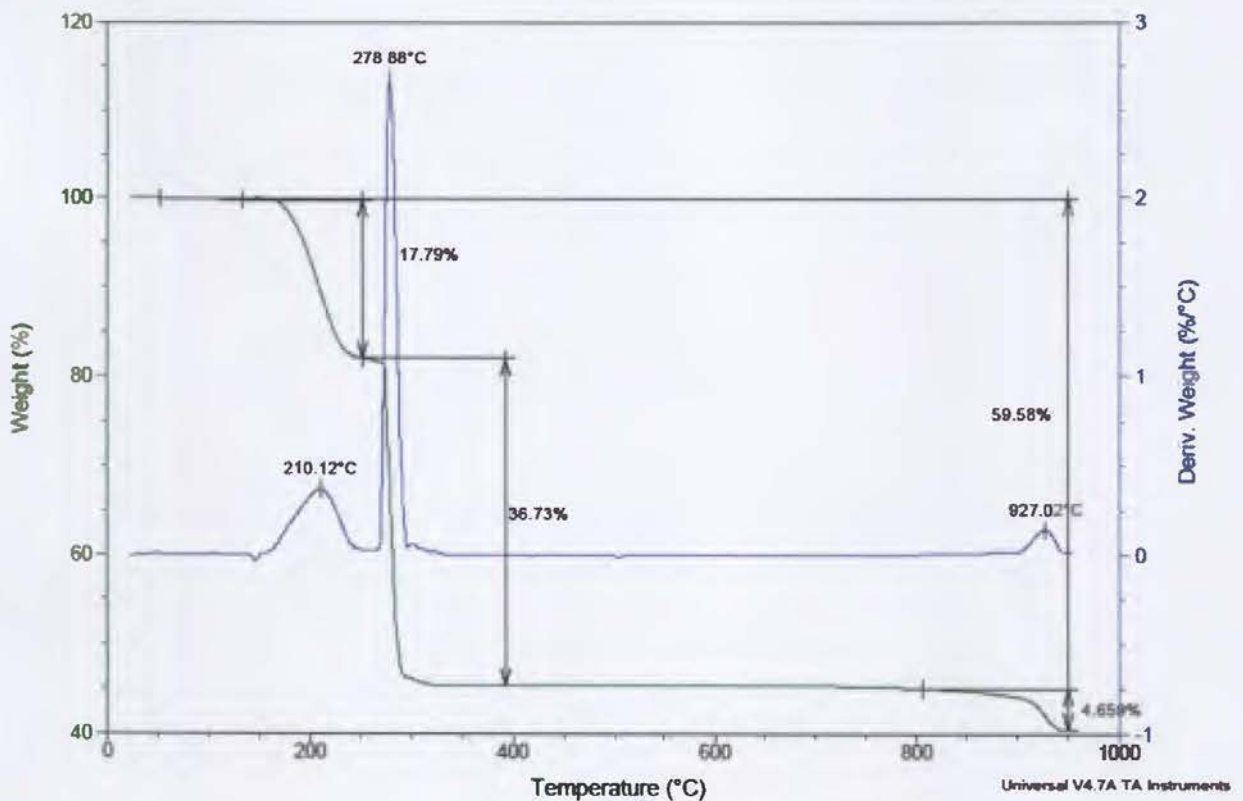


Figura 16. Termograma de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ no soportado, con rampa de calentamiento de 20 K/min.

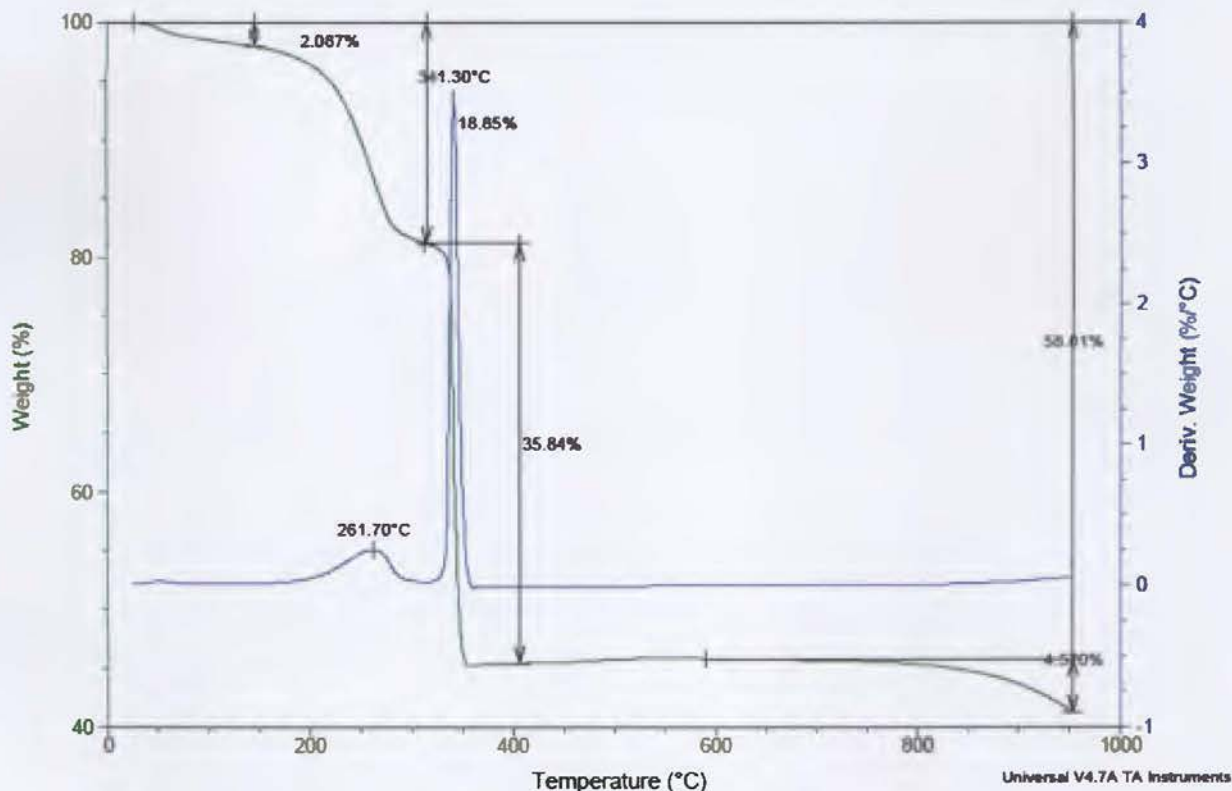


Figura 17. Termograma de de $Ni(C_2O_4) \cdot 2(H_2O)$ no soportado, con rampa de calentamiento de 20 K/min.

En el caso del oxalato de cobalto (figura 16) la pérdida de masa a 756 K es del 18% en peso, correspondiente a la pérdida de agua y el segundo pico, se debe a la pérdida de monóxido y dióxido de carbono (para un total de 36% en peso), pues se observa un hombro en el pico a 825 K, lo que pone en evidencia que ese cambio se debió a dos compuestos.

En cuanto al oxalato de níquel (figura 17) se tiene un primer pico a 808 K que indica la pérdida de dos moléculas de agua, teniendo en cuenta un oxalato de níquel dihidrado, luego de ello, se tiene un segundo pico prominente (887 K) propio de la evaporación de monóxido y dióxido de carbono.

De estos termogramas se resume que entre 803-823 K, es el rango de temperatura más determinante, es donde se inicia la descomposición del oxalato para pasar a formar el óxido metálico.

Los oxalatos se calcinaron a varias temperaturas y se les realizó Micrografías de Barrido. Se observa como al aumentar la temperatura se disminuye el tamaño del grano, lo que favorecería una mejor dispersión sobre el soporte, pero a temperaturas superiores a los 1173 K, se observa el inicio de la fusión de los granos, es decir el inicio del proceso de sinterización. (ver figura 18. NiO y 19. Co_3O_4).

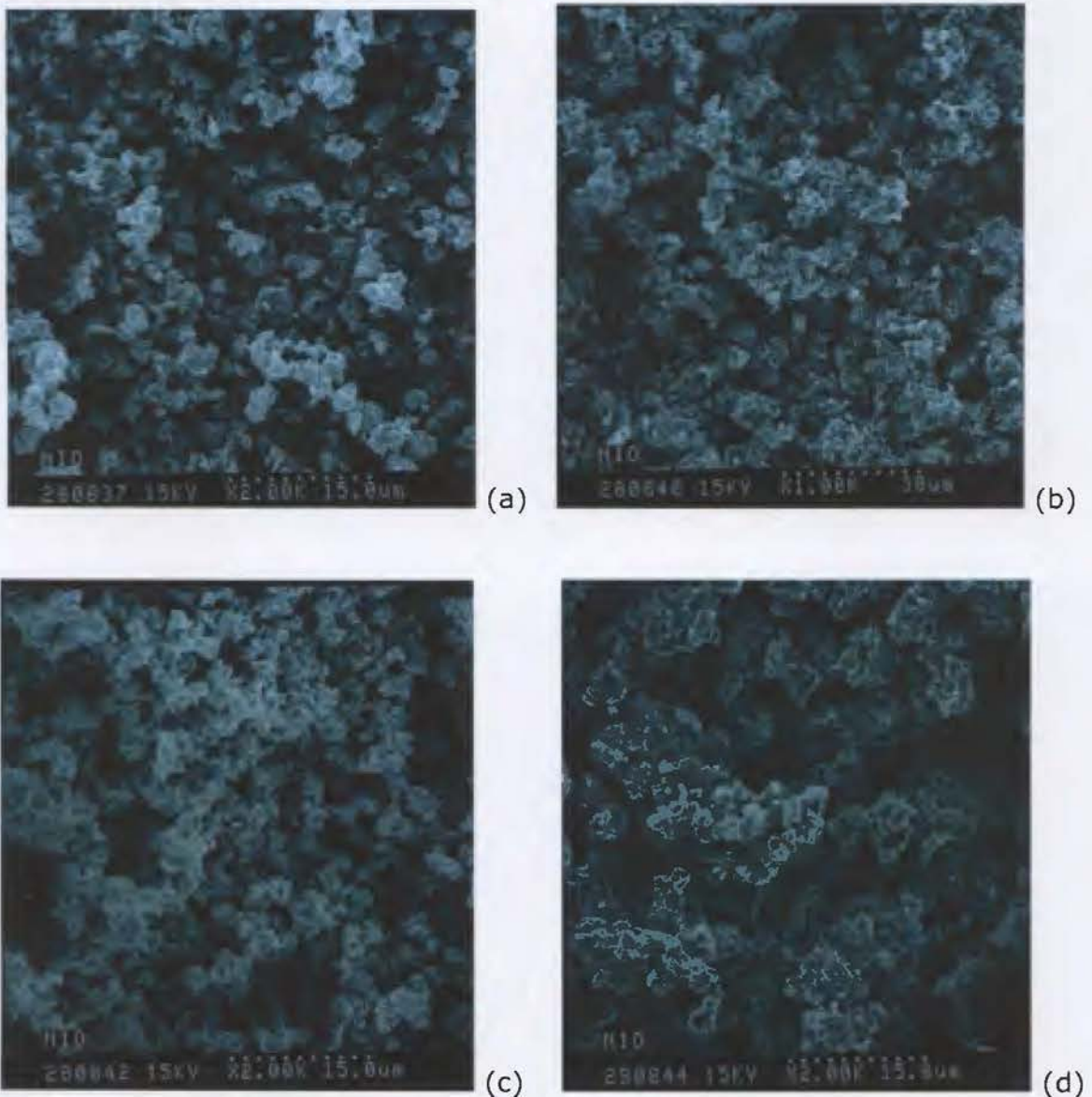


Figura 18. Micrografías de NiO de menor a mayor temperatura de calcinación: (a) 573 K, (b) 773 K, (c) 973 K y (d) 1173 K, con una rampa de calentamiento de 5 K/min, por un tiempo de 3h.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 19. Micrografías de Co_3O_4 de menor a mayor temperatura de calcinación: (a) 573K, (b) 773 K, (c) 973 K y (d) 1173 K, con una rampa de calentamiento de 5 K/min, por un tiempo de 3h.

En la síntesis de los catalizadores se utilizó el método de precipitación, se favoreció el proceso de la dispersión del oxalato sobre el soporte de alúmina sintetizado, llevando a cabo la precipitación en medio básico, pH alto, de 9, mientras que la nucleación y el crecimiento se promovió llevando a cabo una agitación lenta por un

lapso de hora y media. (Perego, C.; Villa, P., 1997). Finalmente se obtuvo los oxalatos precursores de los óxidos metálicos de Ni y Co soportados en alúmina cuyas composiciones fueron de $(4,40 \pm 0,30)\%$ y $(5,40 \pm 0,20)\%$ m/m, respectivamente.



Figura 20. Imágenes de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ y $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$.

Una vez obtenidos los oxalatos, se procedió a calcinar a diferentes temperaturas 573 K, 773 K, 973 K, 1173 K, con una rampa de calentamiento de 5 K/min y un tiempo de 3h, con el objetivo de determinar la influencia que tiene la temperatura de calcinación en la morfología del catalizador y por ende en la eficiencia de reacción, específicamente la reacción de reformado.

En la figura 21 y 22 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a las temperaturas mencionadas, se observa que a todas la temperaturas se conservan la fases Co_3O_4 y NiO, además que se ha eliminado la fase amorfa del soporte, probablemente al haber sufrido un segundo proceso de calentamiento.

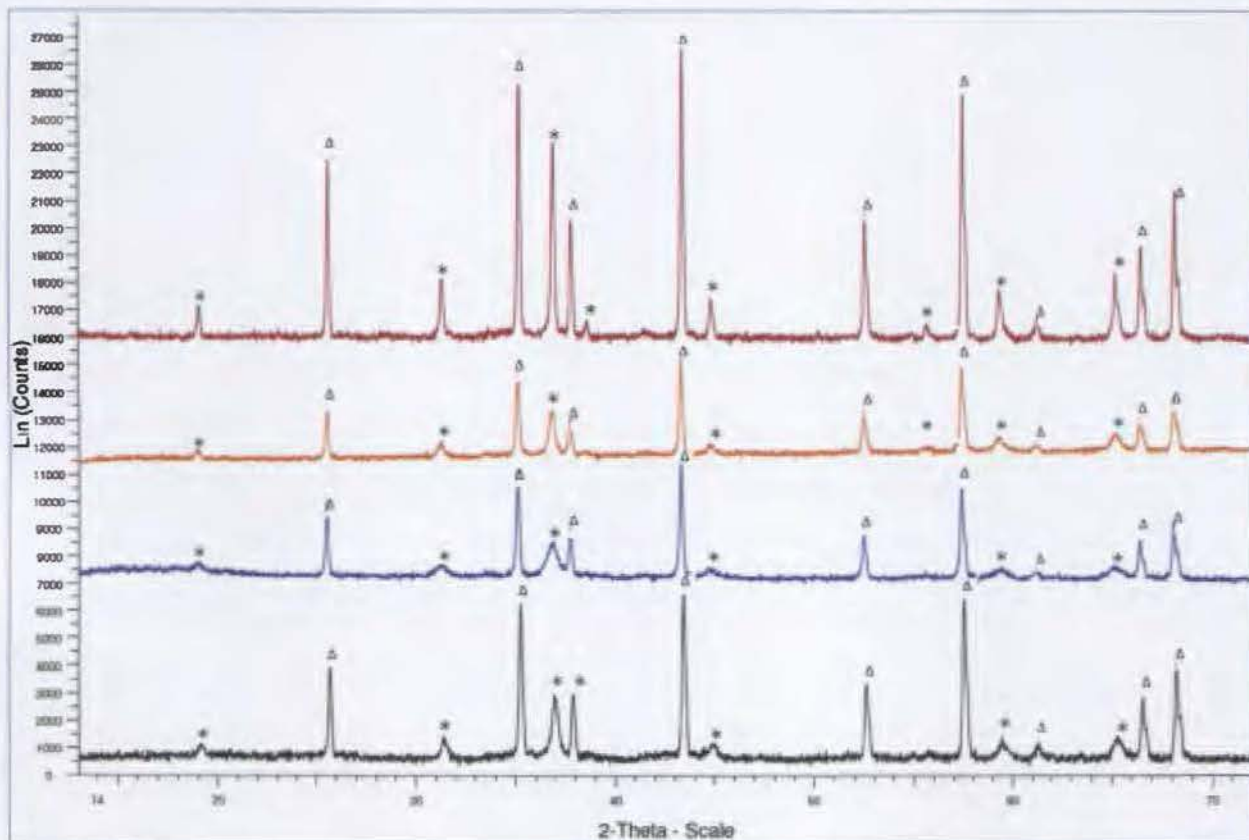


Figura 21. Difractogramas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de la parte inferior a la superior) por un tiempo de 3 h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) Co_3O_4 y (Δ) es Al_2O_3 corresponde a un estructura romboédrica, primitiva R-3c.

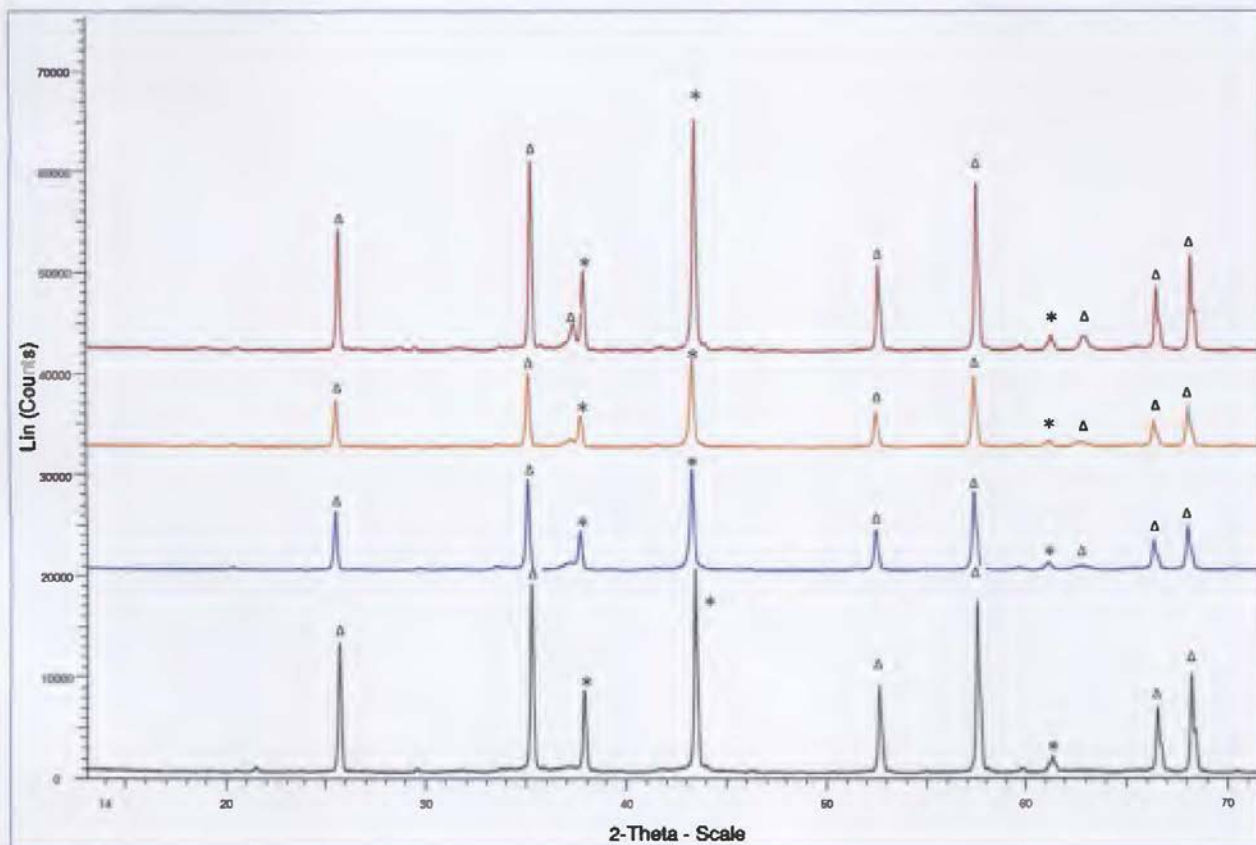


Figura 22. Difractogramas de NiO/Al₂O₃ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de inferior a superior) por un tiempo de 3h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) NiO estructura rombohédrica primitiva R-3m y (Δ) es Al₂O₃ corresponde a un estructura rombohédrica, primitiva R-3c.

Para la identificación de las fases cristalinas, se analizó mediante difracción de rayos X las muestras de los óxidos de los metales sin ser soportados. Se muestran los difractogramas de los óxidos no soportados, calcinados a 1173 K, por 3h, con una rampa de 278 K/min (ver figura 23 y 24).

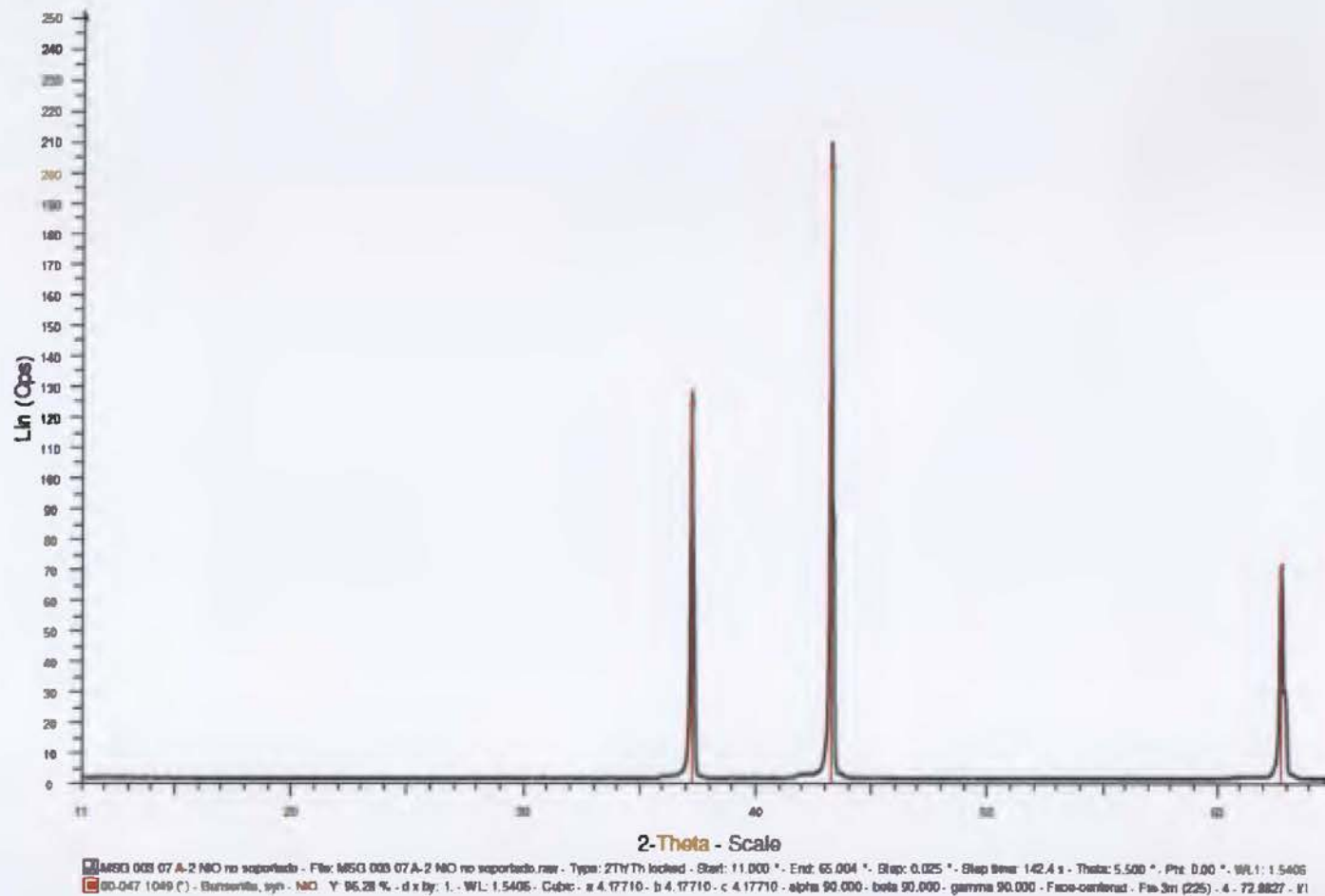


Figura 23. Difractograma de NiO no soportado, calcinado a 1173 K, por 3 h y con una rampa de calentamiento de 5 K/min.

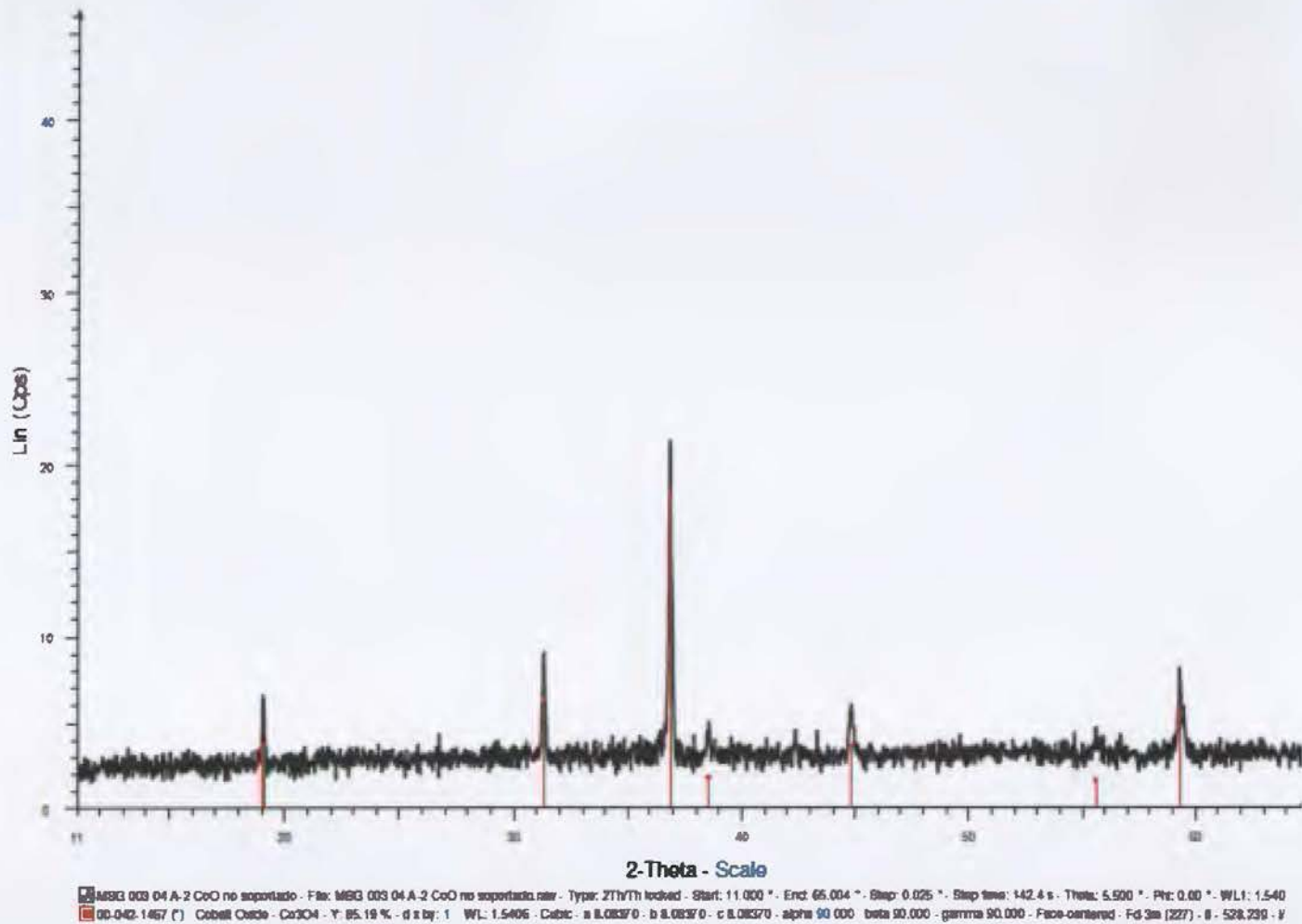


Figura 24. Difractograma de Co_3O_4 no soportado, calcinado a 1173 K, por 3 h y una rampa de calentamiento de 5 K/min.

En la figura 25 y 26 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a las temperaturas mencionadas, se observa que a todas la temperaturas se conservan la fases Co_3O_4 y NiO , además que se ha eliminado la fase amorfa del soporte, probablemente al haber sufrido un segundo proceso de calentamiento.

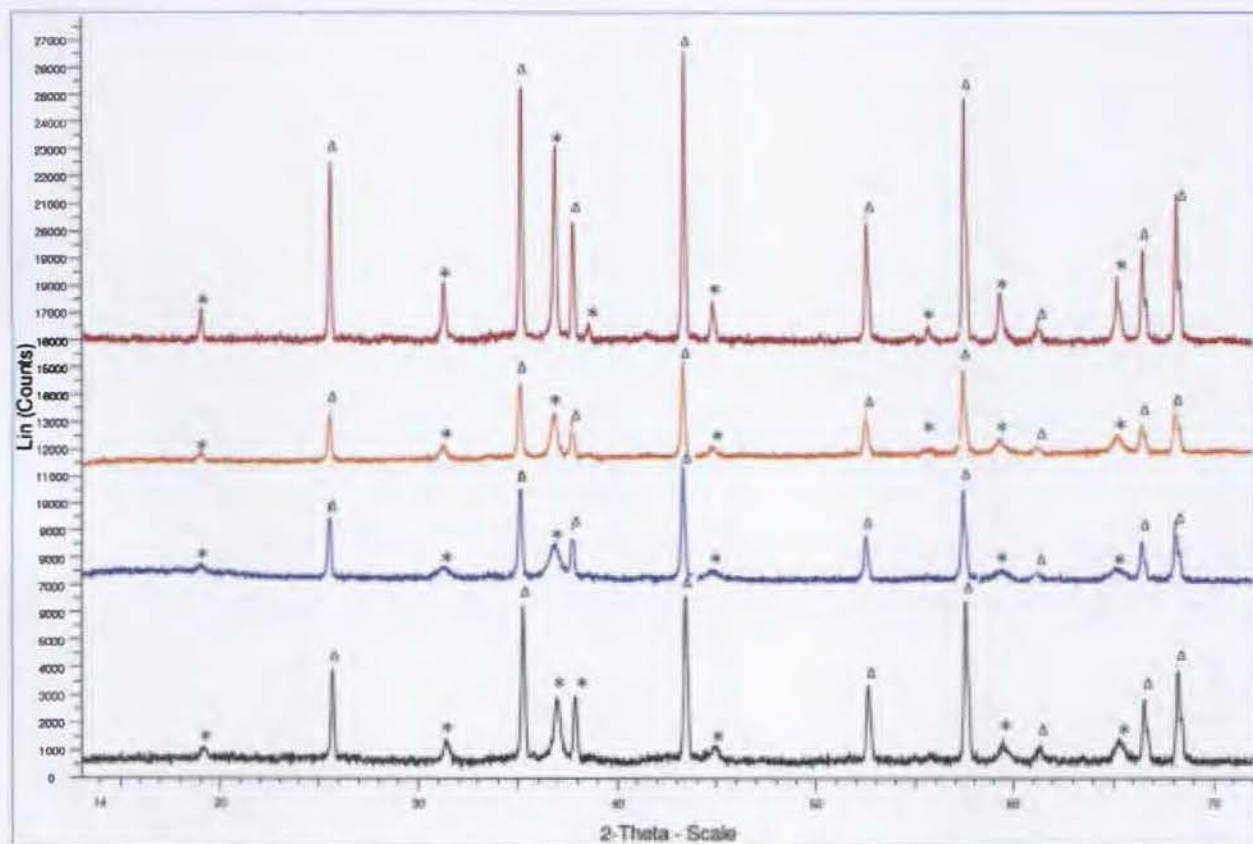


Figura 25. Difractogramas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de la parte inferior a la superior) por un tiempo de 3 h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) Co_3O_4 y (Δ) es Al_2O_3 corresponde a un estructura romboédrica, primitiva R-3c.

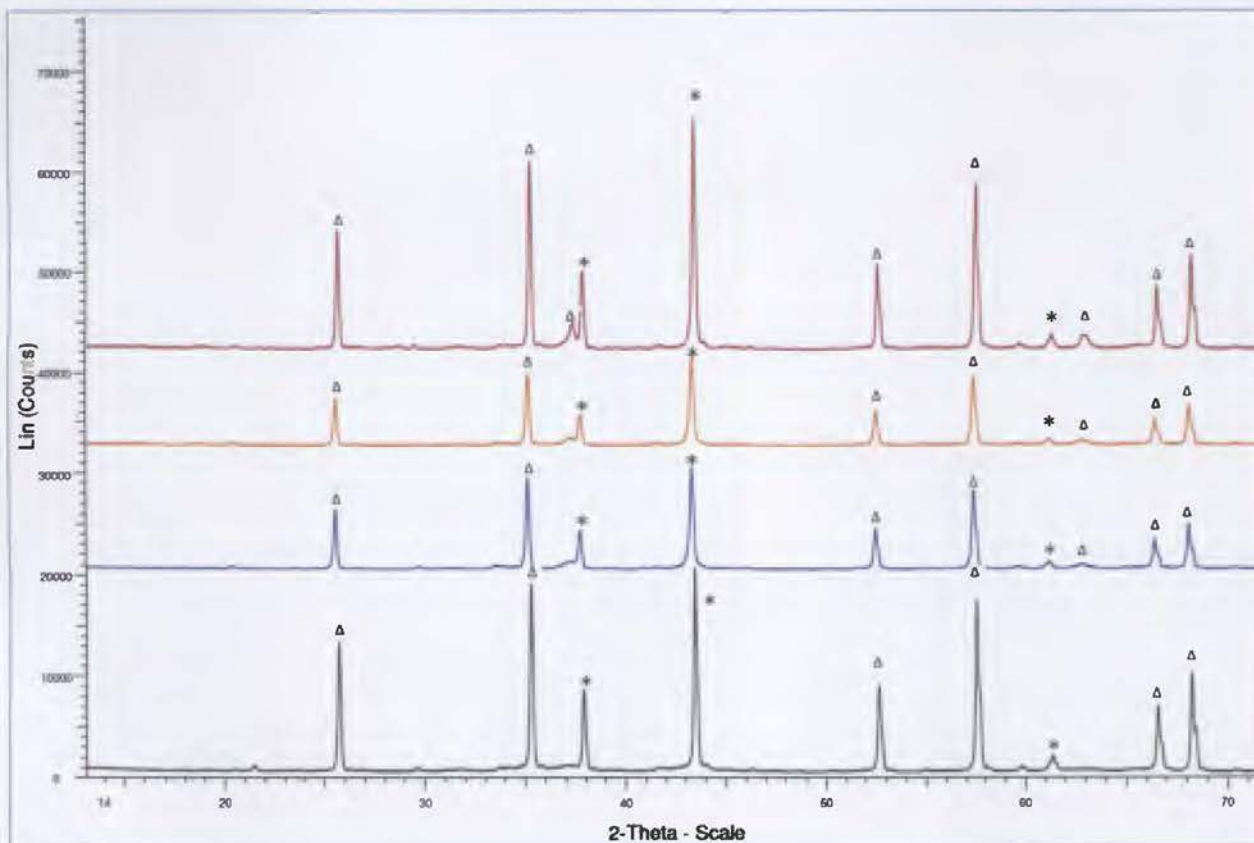


Figura 26. Difractogramas de NiO/Al₂O₃ a calcinado a 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K (véase de inferior a superior) por un tiempo de 3h y una rampa de calentamiento de 5 K/min. Donde (*) NiO estructura rombohédrica primitiva R-3m y (Δ) es Al₂O₃ corresponde a un estructura rombohédrica, primitiva R-3c.

La porosidad dinámica de los catalizadores fue estimada indirectamente analizando la difusividad del agua en el material en estudio, por medio de cinéticas de secado. Para realizar esta medición, se hidrató las muestras a saturación, dejándolas 24 h de impregnación.

La rapidez de secado fraccional se calculó de acuerdo a la relación:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dm/dt}{\Delta m \text{ total}} \quad (3)$$

Siendo dm/dt la pendiente de la curva de secado. La cantidad x , es entonces el grado de desecación ocurrido.

Donde x es igual a:

$$x = \frac{m(0) - m(t)}{\Delta m_{\text{total}}} \quad (4)$$

Resaltándose, que $(1-x)$, en este caso hace referencia a la humedad remanente en el sólido. Se muestran dos figuras, la primera de datos crudos y la segunda como curva de Krishnaer (diferencial).

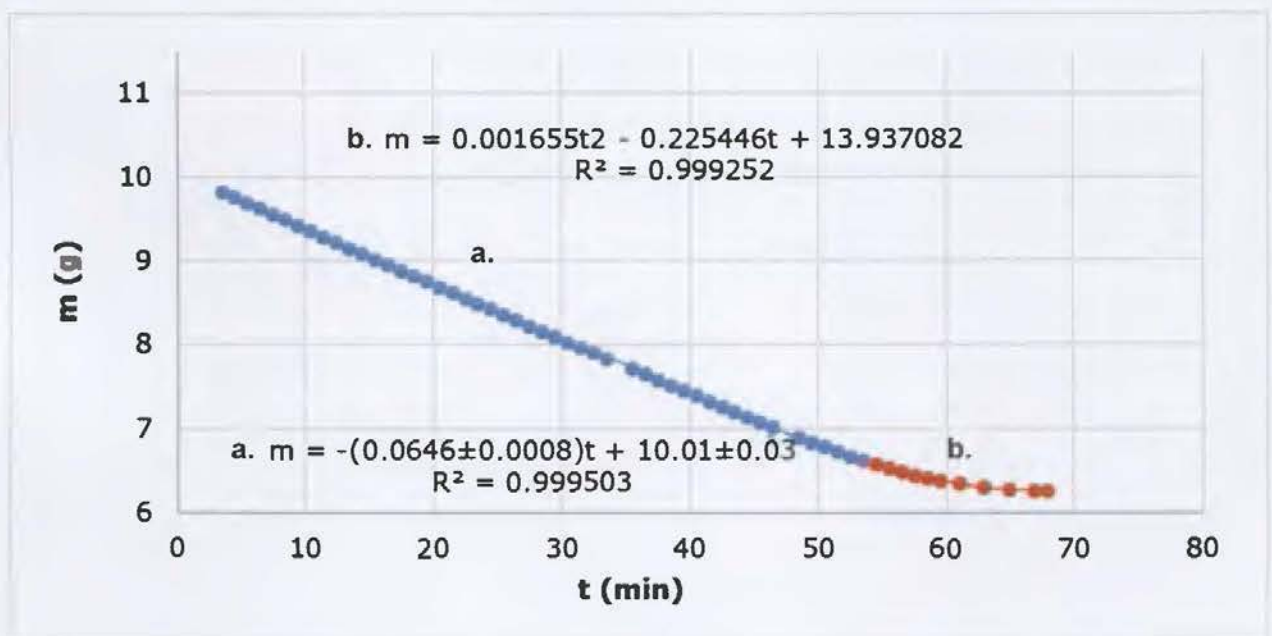


Figura 27. Curva de secado de NiO en alúmina calcinado a 1173 K, 60% RH, 0.87 kPa a 323 K.

Se observa una tendencia lineal de pérdida de masa respecto al tiempo, hasta los 53 minutos, esto implica una pendiente constante ($-dm/dt$) o (dx/dt) , velocidad de secado constante. Es decir, el agua que se encuentra superficialmente, se evapora independientemente de la naturaleza química del material sólido y su evaporación sólo dependerá de las características intrínsecas de volatilidad. (Ulate, S.D.; Mata, S.J., s.f.). Luego de los 53 minutos se nota un punto en el que se da un cambio de

tendencia¹¹, pasando a un régimen de rapidez de evaporación que disminuye conforme se avanza en el proceso. Es en este punto en el que la evaporación del agua superficial comienza a verse afectado por la naturaleza físico-química del sólido y del transporte interno del agua en el sólido.

Este cambio de tendencia se ve reflejado en la disminución de la velocidad de secado, pues la velocidad de llegada de líquido a la superficie iguala a la velocidad de evaporación.

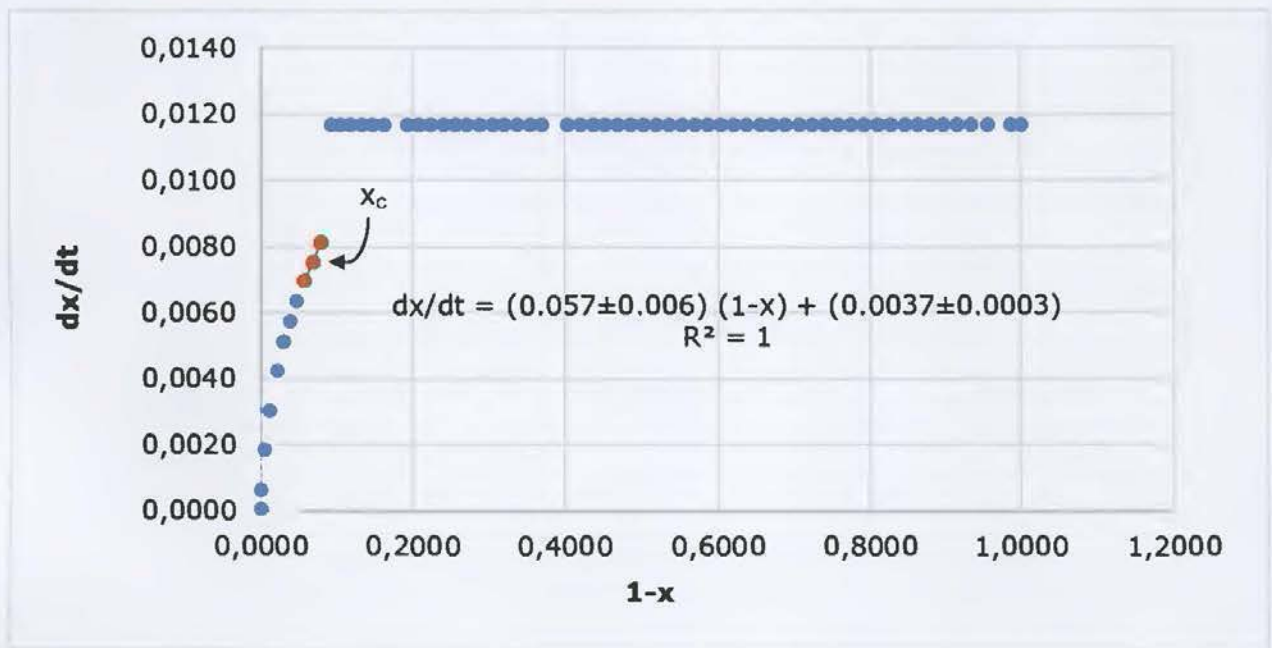


Figura 28. Curva Krishnaer de NiO en alúmina a 1173 K.

En la figura anterior, curva de secado diferencial, se muestra la velocidad de secado (dx/dt), respecto a la humedad remanente ($1-x$), en ésta se observa también el punto crítico (x_c).

Los resultados de los x_c derivados de las curvas de secado de los diferentes materiales, se detallan en los cuadros V (catalizadores de cobalto y níquel) y el VI (desechos de la industria del anodizado).

¹¹ Punto en el que se deja de cumplir con el coeficiente de correlación de Pearson para correlaciones lineales en el que $r_p=0,9990$

Cuadro V. Resultados de porosidad dinámica de catalizadores. Determinación del punto crítico (X_c) a 323 K, 60% RH y 0,87 kPa.

Compuesto	Temperaturas (K)			
	573	773	973	1173
Co₃O₄				
Desechos de la industria del anodizado de aluminio (x_c)	(0,873± 0,001)	(0,917± 0,001)	(0,955± 0,001)	(0,861± 0,001)
NiO				
Desechos de la industria del anodizado de aluminio (x_c)	(0,863± 0,001)	(0,938± 0,002)	(0,949± 0,001)	(0,907± 0,002)

Del cuadro V, los óxidos calcinados a 973 K presentan una mayor facilidad de difusión respecto al resto de catalizadores, un x_c mayor indica una mayor facilidad de difusión del agua impregnada, pues los poros son de mayor tamaño. A 1173 K el punto crítico disminuyó respecto a los catalizadores calcinados a 973 K, esto puede deberse al inicio de procesos de sinterización que traen como consecuencia la disminución en el volumen de poro y de área superficial.

En síntesis de mayor a menor tamaño de poro se tiene 973 K > 773 K > 573 K > 1173 K para los catalizadores de cobalto. Mientras que para los catalizadores de níquel se tiene una tendencia similar 973 K > 773 K > 1173 K > 573 K. En general conforme se aumenta la temperatura de calcinación hasta los 973 K el tamaño de poro aumentó. Se analizó también la porosidad dinámica de los desechos de la industria del anodizado de aluminio, tanto calcinados, como no calcinados (crudos) de forma individual, los resultados se resumen en el cuadro VI.

Cuadro VI. Resultados de porosidad dinámica de soportes. Determinación del punto crítico (X_c) a 323 K, 60% RH y 0,87 kPa.

Soportes	X_c
Desechos de la industria del anodizado de aluminio calcinados a 1373 K	(0,856±0,001)
Desechos de la industria del anodizado de aluminio sin calcinarse	(0,838±0,001)

En el caso de los desechos de la industria del anodizado, los valores de x_c se encuentra por debajo de los valores de x_c de los catalizadores heterogéneos sintetizados (ver cuadro V en comparación con cuadro VI), lo que refleja que el tamaño de poro de estos desechos es menor.

Además, al hacer la comparación entre los desechos calcinados y no calcinados, se nota que el x_c es menor en el caso de los desechos crudos, es decir, el tamaño de poro es menor respecto al desecho calcinado y por tanto, la difusividad en éstos es más dificultoso respecto al resto de muestras analizadas.

3.3. Síntesis de hidrógeno a partir del proceso de reformado de etanol utilizando los catalizadores de Co y Ni soportados sobre alúmina.

Para comprobar la capacidad catalítica del material sintetizado se llevó a cabo la reacción de reformado de etanol.

Se colocó (6,00 ± 0,01) g de catalizador en canaletas de acero, como las que se muestran en la figura 29, diseñadas de forma que confiriera robustez, conductividad y maximizara el área de exposición de los catalizadores al flujo de vapores de EtOH: H₂O dentro del tubo. Se logró un área de exposición de 40 cm².



(a)



(b)

Figura 29. Canaleta de acero inoxidable 304 L (a) dentro de tubo de alúmina y (b) sólo canaleta conteniendo catalizador.¹²

La reacción de reformado es precedida por la reacción de reducción de los catalizadores con hidrógeno, es decir la activación del catalizador. Esta reacción de reducción se llevó a cabo a una temperatura de 723 ± 5 K, con un flujo de 10 mL/min de H_2 y 40 mL/min de N_2 por un lapso de 3 h. Una vez finalizada la etapa, se procedió a aumentar el flujo a 50 mL/min de N_2 , con el objetivo de eliminar todo el H_2 presente e iniciar la reacción, lo que se confirmó por cromatografía de gases. Con esta reducción se obtuvo los centros metálicos correspondientes necesarios para reacción de catálisis. (Barroso, M.N.; Gómez, M.F.; Arrúa, L.A., 2009).

Seguidamente, se llevó a cabo la reacción de reformado de etanol con una mezcla EtOH:H₂O, 1:3 molar, una temperatura de 723 ± 5 K y presión atmosférica, hasta que se agotó la mezcla etanol-agua. La selección de la temperatura y la relación molar etanol agua se determinó haciendo un análisis termodinámico de la reacción total de reformado de etanol.

Se calculó teóricamente el rendimiento máximo de hidrógeno, correspondiente a la conversión alcanzada en el equilibrio químico al variar las diferentes condiciones que afectan la reacción, a saber, temperatura, presión, concentración de entrada de los reactivos y presencia de gases inertes como el nitrógeno.

Para el análisis se calculó la constante de equilibrio químico en función de los cambios de temperatura y la variación del calor específico de las sustancias involucradas en la reacción. Finalmente se calculó el porcentaje consumido de

¹² Elaboración en Talleres de Precisión, Pavas. Instituto Costarricense de Electricidad.

etanol asociado a esta constante. A continuación se enumera las ecuaciones utilizadas.

Cálculo de la constante de equilibrio:

$$K = K_o K_1 K_2 \quad (6)$$

Condiciones estándar:

$$K_o = \exp\left(\frac{\Delta G_o^\circ}{RT_o}\right) \quad (7)$$

Variación con la temperatura:

$$K_1 = \exp\left[\frac{\Delta H_o^\circ}{RT_o} \left(1 - \frac{T_o}{T}\right)\right] \quad (8)$$

Variación del Cp con la temperatura:

$$K_2 = \exp\left[\frac{-1}{T} \int_{T_o}^T \Delta \frac{C_p}{R} dT + \int_{T_o}^T \Delta \frac{C_p}{R} \frac{dT}{T}\right] \quad (9)$$

Para la reacción

$$K = \frac{y_{H_2}^6 y_{CO_2}^2}{y_{H_2O} y_{EtOH}} \quad (10)$$

En función del consumo de etanol (ϵ)

$$K = \frac{\frac{n_{H_2}^o + 6\epsilon}{n^o + 4\epsilon}^6 \frac{n_{CO_2}^o + 2\epsilon}{n^o + 4\epsilon}^2}{\frac{n_{H_2O}^o + 8\epsilon}{n^o + 4\epsilon} \frac{n_{EtOH}^o + \epsilon}{n^o + 4\epsilon}} \quad (11)$$

Con base en lo anterior se calcula la K teórica a partir de las condiciones de temperatura de la reacción (ver ecuación 6, 7, 8 y 9). Al mismo tiempo, utilizando la ecuación 11 se relaciona la constante de equilibrio con la composición de reactivos y productos y se obtiene el valor de ϵ que corresponde a la coordenada de reacción, que es el porcentaje de etanol consumido en el equilibrio. (ver figura 30 y 31)

Se nota como a partir de 650 a 800 K se llega a un estado estacionario de consumo teórico del 100%, en el caso de la temperatura utilizada 729 K, se observa que el

consumo se encuentra en un 98,7% de etanol. La relación molar utilizada 1:3 molar, se asocia con el máximo porcentaje de hidrógeno producido de 74,5%.

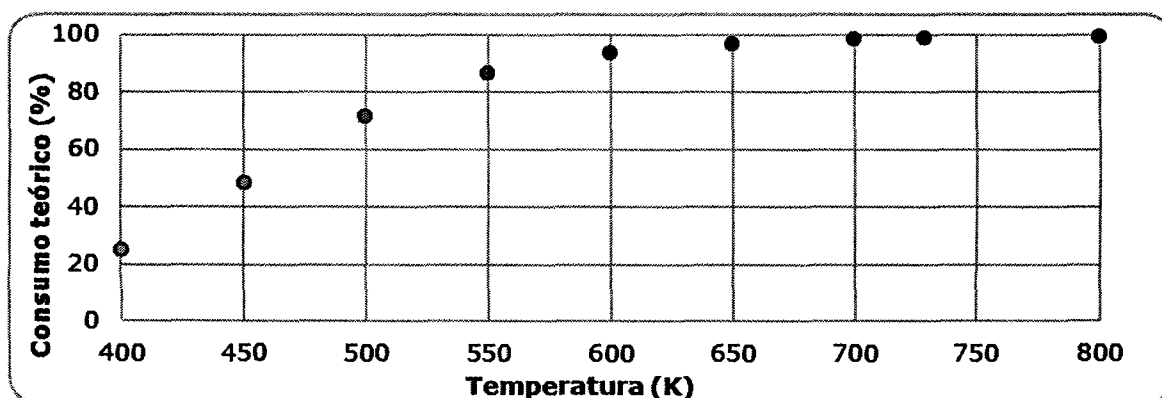


Figura 30. Porcentaje teórico de consumo de etanol para diferentes temperaturas.

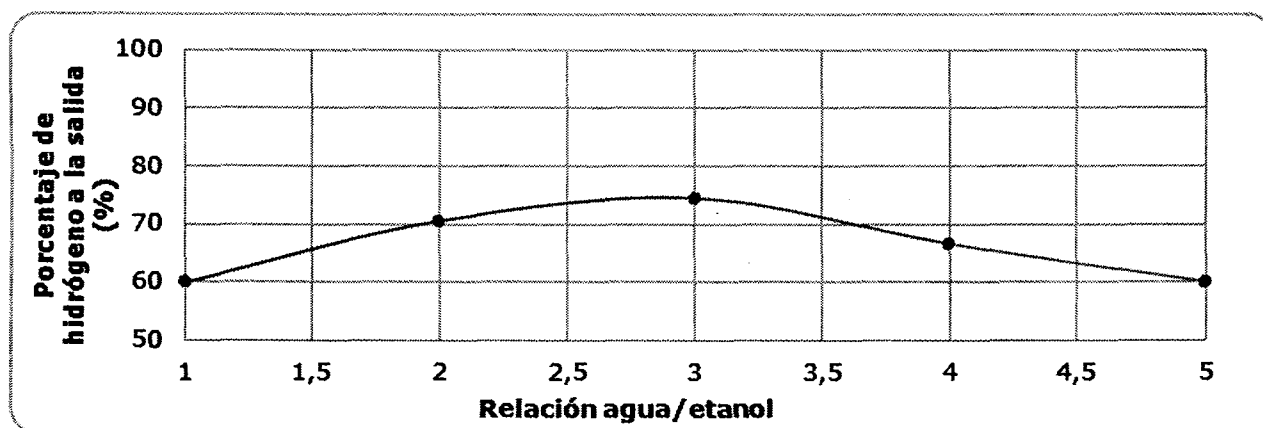


Figura 31. Porcentaje teórico de hidrógeno para diferentes relaciones agua/etanol.

Los resultados de las reacciones de reformado utilizando como reactivos de partida la mezcla etanol/agua a ebullición y catalizadores de Co_3O_4 (preparados a diferentes temperaturas, 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K), se presentan en las figuras 34-37. Como productos de la reacción se detectaron hidrógeno, metano y monóxido de carbono. Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (ver figuras 32 y 33). Estos datos fueron procesados mediante regresión lineal en las curvas de calibración respectivas (ver anexo IV) y se muestran en las representaciones de los porcentajes de reacción obtenidos (ver figuras 34 a 41).

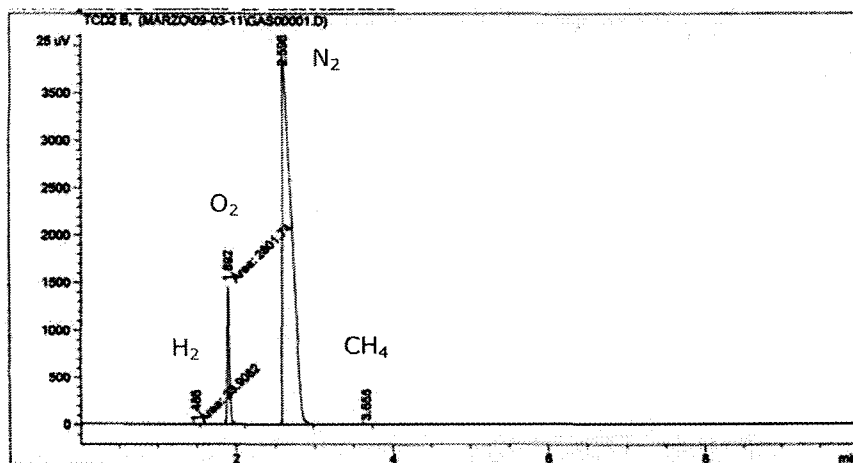


Figura 32. Cromatogramas de productos de reacción de reformado, utilizando sistemas de contención con canaletas de acero utilizando sistema de contención por medio de canaletas de acero NiO en alúmina calcinado a 1173 K.

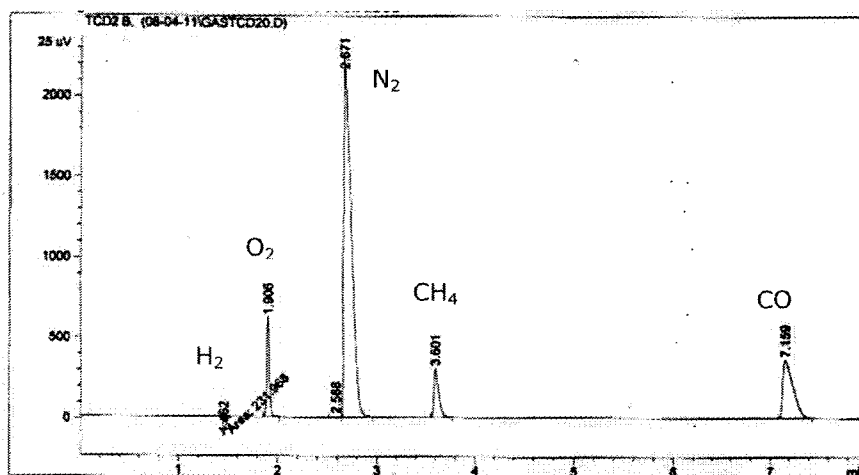
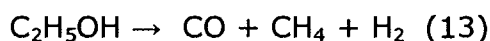
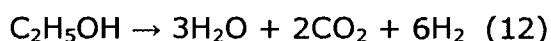


Figura 33. Cromatogramas de productos de reacción de reformado, utilizando sistemas de contención con canaletas de acero utilizando sistema de contención por medio de canaletas de acero Co_3O_4 en alúmina calcinado a 1173 K.

En cuanto a la producción de hidrógeno y demás productos de reacción, respecto a las diferentes temperaturas de calcinación de los óxidos metálicos soportados, se tiene que, el catalizador calcinado a 573 K (ver figura 34) produjo un porcentaje muy similar de hidrógeno y monóxido de carbono, alrededor de 34% v/v, así como, una producción de metano del 19 % v/v. Este comportamiento varía al ir subiendo

la temperatura de tratamiento del catalizador, por ejemplo, en el caso del catalizador calcinado a 773 K (figura 35), la producción de hidrógeno aumenta a 41% v/v, el monóxido de carbono disminuye a 24% v/v y el metano también disminuye a 12% v/v. En cambio, se obtiene el máximo de producción de hidrógeno en promedio de 50% v/v con el catalizador tratado a 973 K (figura 36), en contraparte, a la producción de monóxido de carbono y metano, que disminuye a 10% cada uno. Finalmente, con el catalizador de 1173 K (figura 37) disminuye un poco la producción de hidrógeno a 28% v/v, mientras que el monóxido de carbono y el metano se mantienen en 14% v/v y 11% v/v respectivamente. Estos resultados indican que se llevaron a cabo las siguiente reacciones:



Los valores encontrados para el catalizador calcinado a 973 K coinciden con los resultados publicados por Batista, Santos, Assaf y Ticcianelli, quienes obtuvieron porcentajes de aproximadamente 65% v/v de hidrógeno, 15% v/v de metano y 5% v/v de monóxido de carbono, utilizando un catalizador de $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un 8 % m/m de cobalto y una temperatura de reacción de reformado de etanol de 673 K (Batista, M. S.; Santos, K. S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli, E. A., 2004)

Al igual que Batista y su grupo de investigación, Haga, Nakajima, Miya y Mishima, reportaron porcentajes de 67% v/v de hidrógeno, 6% v/v de metano y 8% v/v de monóxido de carbono, utilizando un catalizador con 7% m/m de cobalto y una temperatura de reacción de reformado de 673 K. (Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S., 1997) Esta coincidencia es un indicativo de que el catalizador preparado a partir de los desechos de Extralum cumple con su función.



Figura 34. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{reacción} (723\pm 5) K$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el Co₃O₄ soportado en alúmina y calcinado a 573 K.

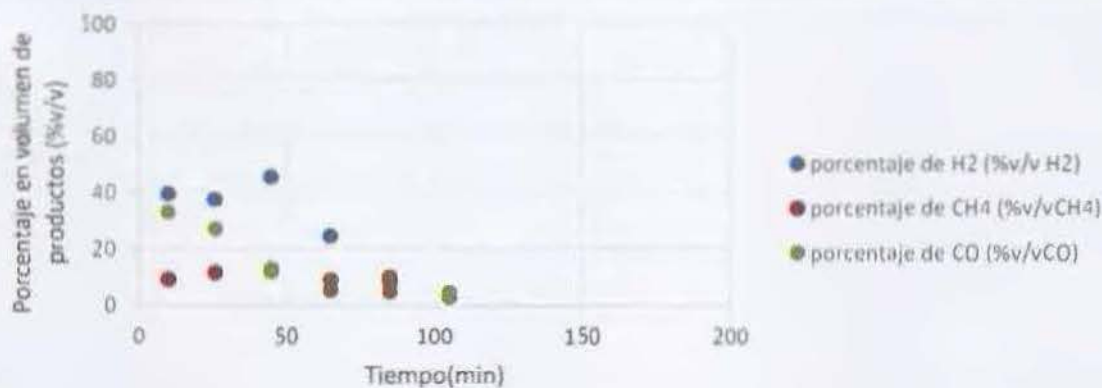


Figura 35. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{reacción} (773\pm 5) K$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el Co₃O₄ soportado en alúmina y calcinado a 773 K.

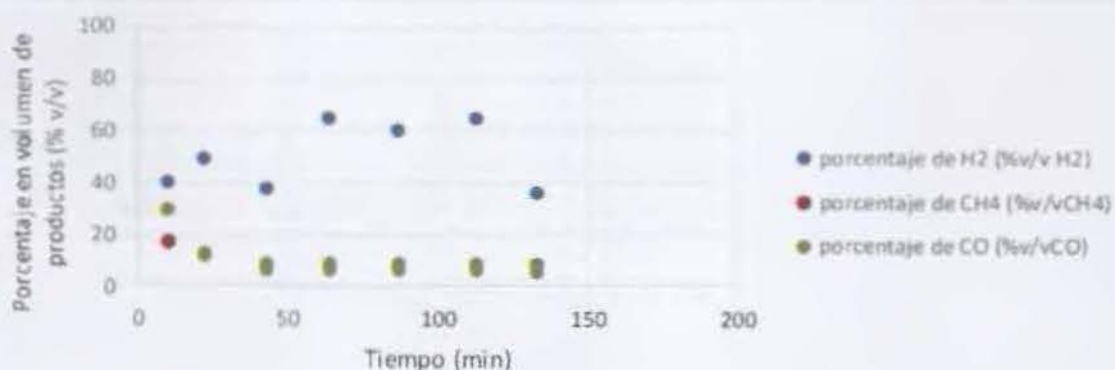


Figura 36. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el Co₃O₄ soportado en alúmina y calcinado a 973 K.

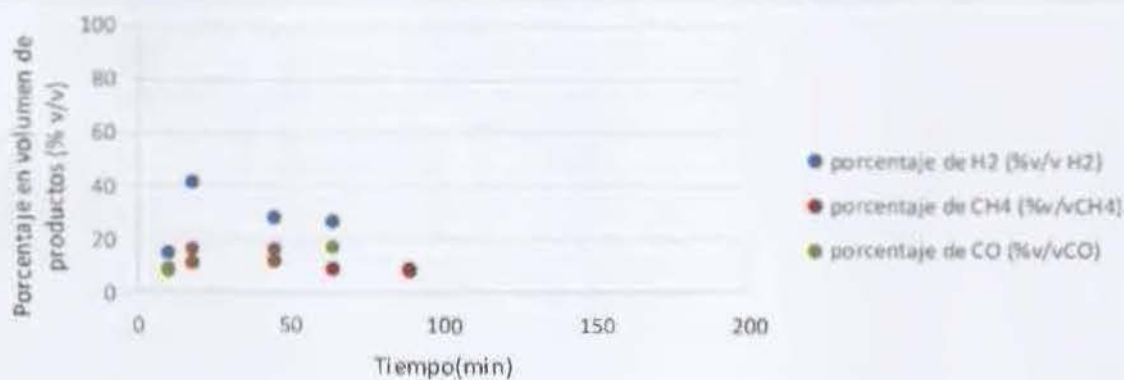


Figura 37. Gráficas de porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723\pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el Co₃O₄ soportado en alúmina y calcinado a 1173 K.

Los productos de reacción obtenidos de las reacciones de reformado llevadas a cabo con los catalizadores de NiO calcinados a las temperaturas de 573 K, 773 K, 973 K y 1173 K, se presentan en las figuras 38, 39, 40 y 41¹³. Se identificaron como productos de la reacción, hidrógeno, metano y monóxido de carbono, igual que en las reacciones llevadas a cabo utilizando con el Co₃O₄ soportado en alúmina como catalizador.

Con el catalizador preparado a 573 K (figura 38) se da una producción de hidrógeno de 12% v/v, 8% v/v de metano y monóxido de carbono detectado solamente, al inicio de la reacción en un 5% v/v. Al aumentar 200 K la temperatura de calcinación de los catalizadores de óxido de níquel hasta 773 K (Figura 39), se observa una disminución de la producción de hidrógeno a un 4% v/v en promedio. Mientras que al pasar de catalizadores calcinados a 773 K a 973 K (Figura 40) el porcentaje de hidrógeno promedio aumentó en un 2% v/v, es decir se obtuvo un 6% v/v de hidrógeno. Finalmente, con el catalizador de 1173 K (Figura 41) la producción de hidrógeno disminuyó a un 3% v/v.

En todos los casos de reacciones de reformado de etanol utilizando NiO como catalizador, se mantuvo los porcentajes de metano y monóxido de carbono constantes en un promedio de 8% v/v y 5% v/v, respectivamente y al igual que en las reacciones de reformado en las que se usó Co₃O₄ como catalizador, las reacciones identificadas son las descritas en las ecuaciones (12) y (13).

Los resultados obtenidos se asemejan a los reportados por Fajardo, et. al, en el que la conversión de etanol a hidrógeno despreciable de un 30% en promedio, debido a la tendencia a la deshidratación del etanol por medio de los sitios ácidos de la alúmina, produciendo etileno. El autor reporta un 5% m/m de hidrógeno y un 95% m/m de etileno, utilizando un catalizador de Ni/Al₂O₃ con un porcentaje de 17% m/m de Ni y bajo una temperatura de reacción de reformado de etanol de 673 K y 823 K. (Fajardo, y otros, 2010)

Un grupo de científicos, reportó productos de reacción de reformado cuyos valores de monóxido de carbono y metano fueron 16%, 12% respectivamente, utilizando Ni/Al₂O₃ (13% m/m de Ni). (Bichon, Haugom, & Venvik, Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni Catalysts, 2008)

¹³ Con igual escala que las gráficas anteriores para mejor comparación de producción y tiempos de reacción.

Estas similitudes en las tendencias de mínima producción de hidrógeno es demostración de que el catalizador de níquel soportado en Al_2O_3 sintetizado a partir de los desechos de Extralum no es un buen catalizador en la reacción de reformado de etanol. Al calcinarse el soporte a temperaturas superiores a los 1273 K, las interacciones NiO con el soporte son débiles formando conglomerados que afectarán el poder catalítico del compuesto.

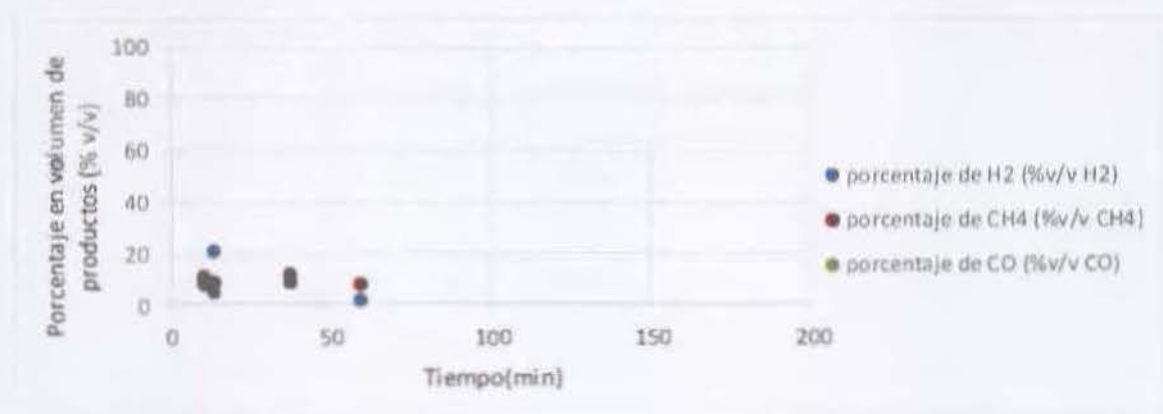


Figura 38. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723 \pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el NiO, soportado en alúmina, catalizado a 573 K.



Figura 39. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{\text{reacción}} (723 \pm 5) \text{ K}$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el NiO, soportado en alúmina, catalizado a 773 K.

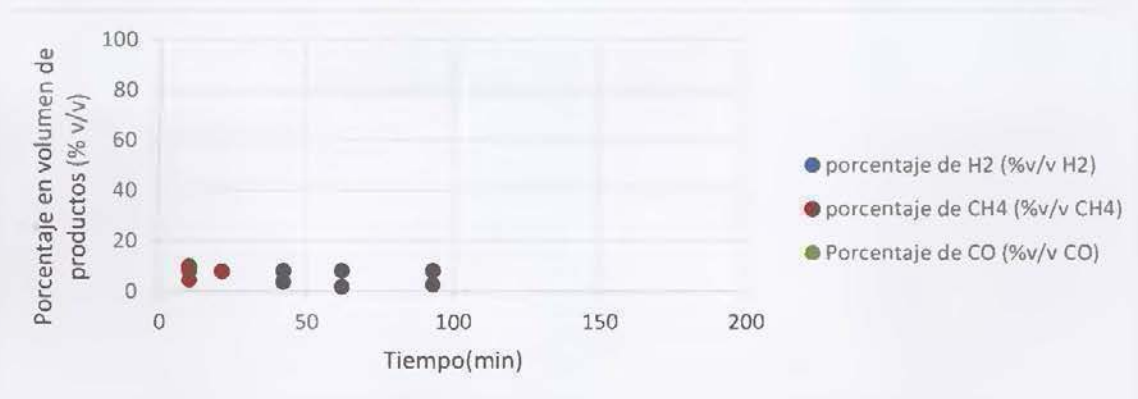


Figura 40. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{reacción} (723\pm 5) K$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el NiO soportado en alúmina, catalizado a 973 K.

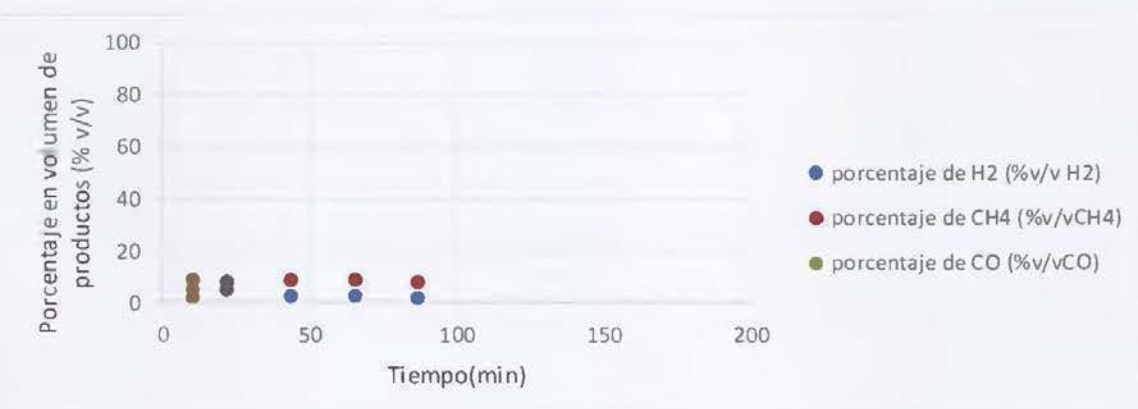


Figura 41. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de la reacción de reformado ($T_{reacción} (723\pm 5) K$), con arrastre mediante ebullición de mezcla 1:3 EtOH:H₂O, utilizando como catalizador el NiO, soportado en alúmina, catalizado a 1173 K.

Comparando los catalizadores de cobalto (II,III) y níquel (II) se concluye que el Co₃O₄ calcinado a 973 K dio mayores porcentajes de H₂ y mínimos porcentajes de monóxido de carbono y metano. Dada la falta de control del flujo de entrada de la mezcla de reacción al reactor, produjo fluctuaciones a lo largo de la reacción de reformado de etanol como se observó en las reacciones descritas.

Se procedió entonces a llevar a cabo la reacción de reformado de etanol con arrastre de la mezcla de partida mediante calentamiento leve (a 333 K) de la

mezcla de partida y burbujeo de N_2 dentro de la mezcla $EtOH:H_2O$, manteniendo un flujo de entrada al reactor controlado de 50 mL/min.

Se seleccionó Co_3O_4 calcinado a 973 K, pues fue el catalizador que en la reacción de reformado de etanol con arrastre mediante ebullición dio un porcentaje en volumen mayor que los demás catalizadores.

A continuación se muestra la figura 42 con los porcentajes en volumen de los productos de reacción de reformado modificando el sistema de arrastre.

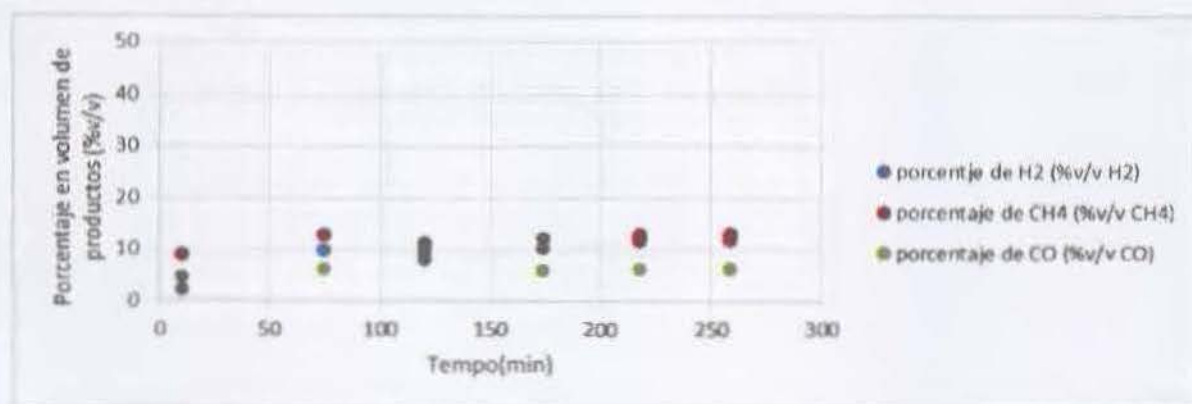


Figura 42. Representaciones de los porcentajes en volumen de productos de reacción de reformado de etanol ($T_{reacción} (723 \pm 5) K$), con arrastre mediante calentamiento leve y burbujeo de N_2 , utilizando Co_3O_2 calcinado a 973 K como catalizador.

Al someter la mezcla de reacción a un calentamiento a bajas temperaturas y burbujeo de N_2 , se obtuvo porcentajes de 7% v/v CO, 11% v/v H_2 y 12% v/v CH_4 , notándose que la transformación de etanol a hidrógeno fue bastante baja respecto a la reacción de reformado con arrastre mediante ebullición (ver figura 42), lo cual puede deberse a la disolución de la mezcla de partida con nitrógeno gaseoso, lo que provocó un cambio en las relaciones molares establecidas inicialmente (1:3 $EtOH:H_2O$).

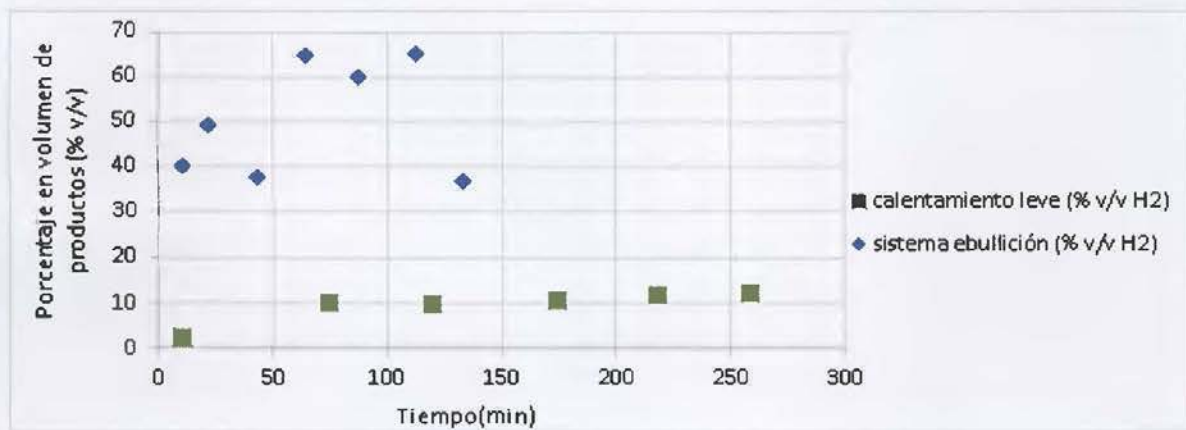


Figura 43. Comparación de porcentajes en volumen de hidrógeno en reacción de reformado utilizando catalizadores de Ni y Co soportados en alúmina.

También se muestra el porcentaje de conversión del etanol basándose en la muestra de cálculo detallada en el anexo III, valores calculados a partir de los datos obtenidos de etanol a la entrada y salida del reactor. Valores que fueron obtenidos de los análisis realizados por medio de cromatografía de gases-masas.

El máximo porcentaje de conversión de etanol fue de un 57%, lo que refleja que la reacción fue ineficiente y que casi la mitad del reactivo de partida no fue transformado en el producto deseado.

Del cuadro VII, se resalta el hecho de que la reacción tuvo un máximo porcentaje de conversión de etanol del 76%, superior al 50%, pero no justamente para obtener el producto deseado (hidrógeno), sino más bien para obtener monóxido de carbono y metano, además de aquellos otros productos no identificables por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica, pero que otros autores reportan, como lo son: el eteno, el acetaldehído y otros.

El rendimiento teórico esperado de hidrógeno por mol de etanol respecto al hidrógeno experimental obtenido fue como máximo de un 29% (ver cuadro VII)

Este rendimiento fue menor al reportado por Tuti y Pepe, cuyo máximo rendimiento fue del 67-75%, en el rango de temperatura de reacción de 673-773 K. (Tuti, S.; Pepe, F., 2007)

Cuadro VII. Resumen de resultados obtenidos mediante la reacción de reformado calentando levemente la mezcla EtOH:H₂O y burbujeando N₂ como gas de arrastre y utilizando un catalizador de Co₃O₄ calcinado a 973 K. Se muestra la conversión de etanol (X_{EtOH}) y el rendimiento (Y_{H₂}) que fueron posible identificar en la reacción. (Yaakob, Z., Bshish, A., Ebshish, A., Tasirin, S., & Alhasan, F., 2013).

Tiempo (min)	X _{EtOH}	Y _{H₂}
10	0,65	0,11
50	0,76	0,23
93	0,58	0,19
148	0,64	0,27
191	0,63	0,29
232	0,66	0,28

La selectividad no pudo ser calculada, pues la medición mediante cromatografía de gases-masas de las muestras de etanol a la entrada y salida del reactor no coincidió con los tiempos de inyección de los productos de reacción de reformado, los cuales fueron medidos mediante cromatografía de gases con detector TCD. Los tiempos de inyección se desfasaron entre 15 y 20 min. Por lo que no se pudo aplicar la ecuación de selectividad, la cual incluye los moles de producto obtenido, entre los moles de etanol consumidos en un tiempo dado (ver ecuación).

$$S_x = \frac{\text{moles}_{\text{productox}}}{\text{moles}_{\text{EtOHconsumido}} * \text{factor estequiométrico}} \quad (14)$$

Donde los moles de etanol consumido es igual a la diferencia de los moles de etanol a la entrada y salida del reactor.

4. Conclusiones.

1. Se logró obtener alúmina a partir de los desechos de la industria del anodizado del aluminio, mediante un procesamiento mecánico de los lodos, posterior tratamiento térmico.
2. En referencia al tratamiento térmico, se evidenció que a rampas de calentamiento un orden de magnitud menor, 278 K/min, respecto a la rampa inicialmente establecida de 323 K/min y un tiempo de calcinación de 8 h, se logró obtener un compuesto cristalino de alúmina a partir de los lodos.
3. También, aunado a lo anterior, se determinó que en conjunto al uso de rampas de calentamiento lentas y tiempos de calcinación prolongados, el uso de temperaturas de calcinación altas (1373 K), promovieron la obtención de alúmina pura, tipo corindón.
4. Utilizando el compuesto de alúmina obtenido mediante el tratamiento mecánico-térmico de los lodos mencionado, se sintetizó catalizadores heterogéneos de Co y Ni, utilizando la alúmina como el soporte. Los catalizadores se produjeron a partir de oxalato del metal y el soporte de alúmina, estos fueron calcinados a diferentes temperaturas (573 K, 773 K, 973 K y 1173 K) para obtener los óxidos metálicos/alúmina correspondientes.
5. Al caracterizar los catalizadores heterogéneos sintetizados, se evidenció mediante termogravimetría que el oxalato pasa a óxido a partir de, 825 K - 887 K, rango de temperaturas en el que se da la pérdida en masa propio de monóxido y dióxido de carbono.
6. Al mismo tiempo, se obtuvo que los valores de X_{critico} de los catalizadores aumentó, es decir la porosidad aumentó, conforme la temperatura de calcinación aumentó, esta tendencia se mantuvo hasta el caso de los catalizadores calcinados a 973 K. Mientras que, a una temperatura de calcinación superior, 1173 K, el X_{critico} disminuyó, lo cual significa que la porosidad disminuyó, debido al fenómeno de sinterización que inicia a dicha temperatura.
7. Siguiendo en la línea de la caracterización de los catalizadores, se obtuvo que, la calcinación de los oxalatos del metal correspondiente (Ni o Co) soportados en alúmina desde temperaturas de 573 K a 1173 K favoreció la disminución del

tamaño de grano, hecho que se evidenció mediante micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM).

8. Con el fin de determinar la actividad catalítica de estos catalizadores, se llevó a cabo un análisis de la producción de hidrógeno, se logró concluir que, el catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 973 K, dio los mejores resultados en la reacción de reformado en la que se ebullo la mezcla $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose el máximo de producción de hidrógeno en promedio de 50% v/v y mínimos porcentajes de monóxido de carbono y metano de aproximadamente un 10%v/v cada uno. No siendo así, para el caso de los catalizadores de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

9. También se comprobó que el método de arrastre de los reactivos mediante calentamiento leve de la mezcla de $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ y burbujeo de nitrógeno, dio una menor producción de hidrógeno, pero una producción constante, respecto al procedimiento de ebullición de la mezcla de $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ citada en el punto anterior. Más específicamente, los resultados obtenidos fueron un 11% v/v de hidrógeno y de 7% v/v de monóxido y 12% v/v de metano.

10. Al mismo tiempo, aprovechando que se pudo controlar el flujo de entrada y salida de la mezcla de $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$, llevando a cabo la reacción bajo el segundo esquema de reacción (calentamiento leve y arrastre con nitrógeno gaseoso), se logró obtener la conversión de etanol utilizando la técnica de cromatografía de gases-masas y pudiéndose obtener un máximo de 0,76 de conversión de etanol y un máximo de 0,29 de rendimiento de hidrógeno.

5. Recomendaciones.

1. Se recomienda llevar a cabo la evaluación de la productividad *turn over number* (TON) y la actividad catalítica *turn over frequency* (TOF) del catalizador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 973 K, catalizador que dio los mejores resultados en la reacción de reformado de etanol, para obtener la productividad, entendiéndose como la conversión por mol de sustrato por cada mol de catalizador) y la actividad catalítica que es el TON por unidad de tiempo, respectivamente.
2. Determinar el área superficial del soporte de alúmina, mediante técnicas de absorción de nitrógeno (Método BET), de manera que se pueda obtener un valor de conversión por unidad de área.
3. Analizar y observar el cambio de área superficial del catalizador una vez llevada a cabo la reacción de reformado mediante técnicas de absorción de nitrógeno y microscopia de escaneo electrónico.
4. En una segunda etapa, plantear un proyecto de re-ingeniería enfocado en la mejora del sistema de reformado de etanol, especialmente en el proceso de ebullición de la mezcla de partida de forma controlada. Debido a que este procedimiento dio mejores resultados de producción de hidrógeno y mínima producción de metano y monóxido de carbono.
5. Para la identificación de los gases, sería de mucha utilidad en el cálculo de la selectividad de los productos de reacción, contar con un sistema de detección mediante cromatografía de gases- masas- TCD conjunto y en línea, de forma tal que se elimine el desfase de inyección por falta de un sistema de detección en línea.
6. Finalmente, realizar una caracterización cinética de la reacción y modelar la misma utilizando los modelos de Density Functional Theory (DFT).

6. Anexos.

Anexo I. Cálculo de tamaño de cristalito.

Basándose en la ecuación de Scherrer se puede obtener el valor del tamaño de cristalito, ver ecuación:

$$D = (0.9\lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (15)$$

λ = es la longitud de onda de rayos X.

β = es el full-width, (at) half-maximum del pico en el difractograma.

θ = corresponde al ángulo correspondiente al pico.

Compuesto	2 theta	FWHM	theta	Radianes	Tamaño (nm)	Tamaño (Å)
Lodos 1373 8h	43,33	0,16	21,66	0,38	9,15	91,53
Lodos 1373 3h	43,30	0,17	21,65	0,38	8,77	87,75

Anexo II. Tratamiento de resultados de porosidad dinámica.

Óxido de níquel en alúmina a 573 K x 278 K/min x 3h

Cuadro VIII. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

t (min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	15,159	0,082	0,012	0,000	1,000
0,50	15,121	0,082	0,012	0,006	0,995
1,50	14,986	0,082	0,012	0,025	0,975
2,50	14,875	0,082	0,012	0,041	0,959
3,50	14,776	0,082	0,012	0,056	0,944
4,50	14,678	0,082	0,012	0,070	0,930
5,50	14,586	0,082	0,012	0,083	0,917
6,50	14,497	0,082	0,012	0,096	0,904
7,50	14,411	0,082	0,012	0,109	0,891
8,50	14,325	0,082	0,012	0,121	0,879
9,50	14,236	0,082	0,012	0,134	0,866
10,50	14,148	0,082	0,012	0,147	0,853
11,50	14,060	0,082	0,012	0,160	0,840
12,50	13,972	0,082	0,012	0,173	0,827
13,50	13,885	0,082	0,012	0,185	0,815
14,50	13,800	0,082	0,012	0,198	0,802
15,50	13,712	0,082	0,012	0,211	0,790
16,50	13,625	0,082	0,012	0,223	0,777
17,50	13,539	0,082	0,012	0,236	0,764
18,50	13,455	0,082	0,012	0,248	0,752

19,50	13,367	0,082	0,012	0,261	0,739
20,50	13,282	0,082	0,012	0,273	0,727
21,50	13,197	0,082	0,012	0,285	0,715
22,50	13,111	0,082	0,012	0,298	0,702
23,50	13,027	0,082	0,012	0,310	0,690
24,50	12,944	0,082	0,012	0,322	0,678
25,50	12,859	0,082	0,012	0,335	0,666
26,50	12,778	0,082	0,012	0,346	0,654
27,50	12,692	0,082	0,012	0,359	0,641
28,50	12,610	0,082	0,012	0,371	0,629
29,50	12,524	0,082	0,012	0,383	0,617
30,50	12,441	0,082	0,012	0,395	0,605
31,50	12,360	0,082	0,012	0,407	0,593
32,50	12,275	0,082	0,012	0,420	0,581
33,50	12,192	0,082	0,012	0,432	0,568
34,50	12,108	0,082	0,012	0,444	0,556
35,50	12,025	0,082	0,012	0,456	0,544
36,50	11,941	0,082	0,012	0,468	0,532
37,50	11,856	0,082	0,012	0,480	0,520
38,50	11,771	0,082	0,012	0,493	0,507
39,50	11,690	0,082	0,012	0,505	0,495

40,50	11,611	0,082	0,012	0,516	0,484
41,50	11,529	0,082	0,012	0,528	0,472
42,50	11,447	0,082	0,012	0,540	0,460
43,50	11,368	0,082	0,012	0,551	0,449
44,50	11,285	0,082	0,012	0,564	0,437
45,50	11,201	0,082	0,012	0,576	0,424
46,50	11,121	0,082	0,012	0,587	0,413
47,50	11,040	0,082	0,012	0,599	0,401
48,50	10,961	0,082	0,012	0,611	0,389
49,50	10,880	0,082	0,012	0,622	0,378
50,50	10,800	0,082	0,012	0,634	0,366
51,50	10,721	0,082	0,012	0,646	0,355
52,50	10,643	0,082	0,012	0,657	0,343
53,50	10,563	0,082	0,012	0,669	0,332
54,50	10,485	0,082	0,012	0,680	0,320
55,50	10,408	0,082	0,012	0,691	0,309
56,50	10,327	0,082	0,012	0,703	0,297
57,50	10,251	0,082	0,012	0,714	0,286
58,50	10,173	0,082	0,012	0,725	0,275
59,50	10,097	0,082	0,012	0,736	0,264
60,00	10,083	0,082	0,012	0,738	0,262
62,00	9,936	0,082	0,012	0,760	0,240
64,00	9,786	0,082	0,012	0,782	0,219
66,00	9,639	0,082	0,012	0,803	0,197

68,00	9,493	0,082	0,012	0,824	0,176
70,00	9,360	0,082	0,012	0,844	0,157
72,00	9,227	0,082	0,012	0,863	0,137
74,00	9,102	0,069	0,010	0,881	0,119
76,00	8,980	0,063	0,009	0,899	0,101
78,00	8,861	0,058	0,008	0,916	0,084
80,00	8,753	0,052	0,008	0,932	0,068
82,00	8,657	0,046	0,007	0,946	0,054
84,00	8,567	0,041	0,006	0,959	0,041
86,00	8,486	0,035	0,005	0,971	0,029
88,00	8,419	0,029	0,004	0,980	0,020
90,00	8,363	0,023	0,003	0,989	0,012
92,00	8,322	0,018	0,003	0,995	0,006
94,00	8,298	0,012	0,002	0,998	0,002
96,00	8,286	0,006	0,001	1,000	0,000
97,00	8,284	0,003	0,000	1,000	0,000

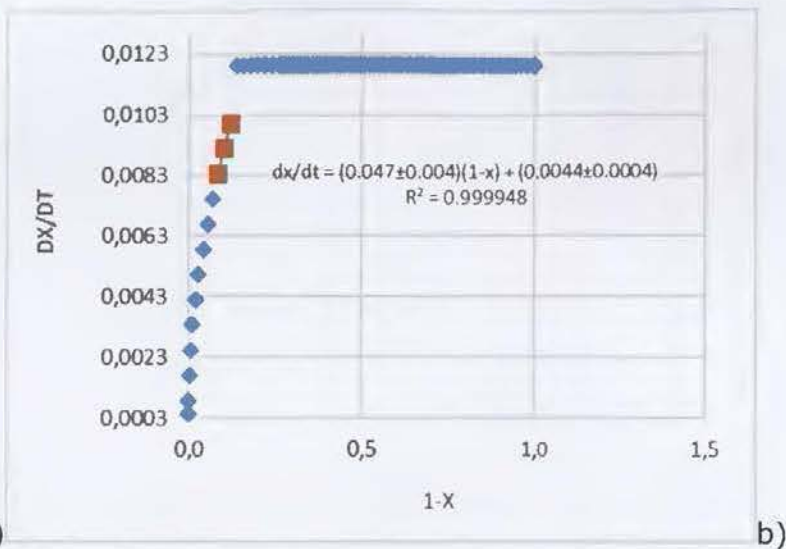
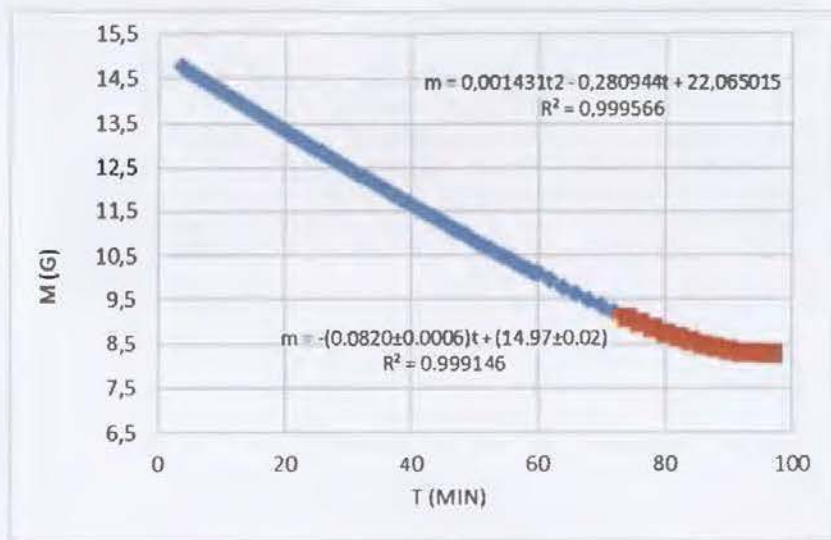


Figura 44. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre:

Resumen incertidumbre a)

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,99973924
Coefficiente de determinación R ²	0,999478547
R ² ajustado	0,999469709
Error típico	0,034066669
Observaciones	61

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	14,9931	0,0093	1604,8642	0,0000	14,9745	15,0118	14,9745	15,0118	0,0187
Variable X 1	-0,0828	0,0002	-336,2833	0,0000	-0,0833	-0,0823	-0,0833	-0,0823	0,0005

Resumen incertidumbre b)

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0,999572863
Coefficiente de determinación R ²	0,999145908
R ² ajustado	0,999132133
Error típico	0,046156412
Observaciones	64

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	14,9748	0,0122	1227,8772	0,0000	14,9504	14,9991	14,9504	14,9991	0,0244
Variable X 1	-0,0820	0,0003	-269,3134	0,0000	-0,0826	-0,0814	-0,0826	-0,0814	0,0006

Óxido de cobalto en alúmina a 573 K x 278 K/min x 3h

Cuadro IX. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

(min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	12,621	0,089	0,016	0,000	1,000
0,50	12,543	0,089	0,016	0,014	0,986
1,50	12,330	0,089	0,016	0,052	0,949
2,50	12,191	0,089	0,016	0,076	0,924
3,50	12,084	0,089	0,016	0,095	0,905
4,50	11,981	0,089	0,016	0,113	0,887
5,50	11,884	0,089	0,016	0,130	0,870
6,50	11,790	0,089	0,016	0,147	0,853
7,50	11,694	0,089	0,016	0,164	0,836
8,50	11,598	0,089	0,016	0,181	0,819
9,50	11,501	0,089	0,016	0,198	0,802
10,50	11,404	0,089	0,016	0,215	0,785
11,50	11,308	0,089	0,016	0,232	0,768
12,50	11,211	0,089	0,016	0,250	0,751
13,50	11,115	0,089	0,016	0,267	0,734
14,50	11,022	0,089	0,016	0,283	0,717
15,50	10,929	0,089	0,016	0,299	0,701
16,50	10,837	0,089	0,016	0,316	0,684
17,50	10,747	0,089	0,016	0,332	0,668
18,50	10,655	0,089	0,016	0,348	0,652
19,50	10,563	0,089	0,016	0,364	0,636

20,50	10,471	0,089	0,016	0,380	0,620
21,50	10,377	0,089	0,016	0,397	0,603
22,50	10,288	0,089	0,016	0,413	0,587
23,50	10,198	0,089	0,016	0,429	0,571
24,50	10,109	0,089	0,016	0,444	0,556
25,50	10,018	0,089	0,016	0,461	0,540
26,50	9,928	0,089	0,016	0,477	0,524
27,50	9,838	0,089	0,016	0,492	0,508
28,50	9,749	0,089	0,016	0,508	0,492
29,50	9,658	0,089	0,016	0,524	0,476
30,50	9,568	0,089	0,016	0,540	0,460
31,50	9,480	0,089	0,016	0,556	0,444
32,50	9,390	0,089	0,016	0,572	0,428
33,50	9,300	0,089	0,016	0,588	0,412
34,50	9,212	0,089	0,016	0,603	0,397
35,50	9,123	0,089	0,016	0,619	0,381
36,50	9,034	0,089	0,016	0,635	0,365
37,50	8,944	0,089	0,016	0,651	0,349
38,50	8,851	0,089	0,016	0,667	0,333
39,50	8,761	0,089	0,016	0,683	0,317
40,50	8,672	0,089	0,016	0,699	0,301
41,50	8,588	0,089	0,016	0,714	0,286

42,50	8,500	0,089	0,016	0,729	0,271
43,50	8,417	0,089	0,016	0,744	0,256
44,50	8,335	0,089	0,016	0,758	0,242
45,50	8,253	0,089	0,016	0,773	0,227
46,50	8,176	0,089	0,016	0,786	0,214
47,50	8,099	0,089	0,016	0,800	0,200
48,50	8,022	0,089	0,016	0,814	0,186
49,50	7,945	0,089	0,016	0,827	0,173
50,50	7,875	0,089	0,016	0,840	0,160
51,50	7,810	0,089	0,016	0,851	0,149
52,50	7,747	0,089	0,016	0,862	0,138
53,50	7,686	0,089	0,016	0,873	0,127
54,50	7,627	0,048	0,009	0,884	0,116
55,50	7,572	0,047	0,008	0,893	0,107
56,50	7,521	0,045	0,008	0,902	0,098
57,50	7,474	0,043	0,008	0,911	0,089
58,50	7,429	0,041	0,007	0,919	0,081
59,50	7,388	0,040	0,007	0,926	0,074
60,00	7,378	0,039	0,007	0,928	0,072
62,00	7,305	0,035	0,006	0,941	0,059
64,00	7,239	0,032	0,006	0,952	0,048
66,00	7,175	0,028	0,005	0,964	0,036
68,00	7,120	0,025	0,004	0,973	0,027
70,00	7,092	0,021	0,004	0,978	0,022

72,00	7,030	0,018	0,003	0,989	0,011
74,00	6,997	0,014	0,003	0,995	0,005
76,00	6,976	0,011	0,002	0,999	0,001
77,00	6,969	0,009	0,002	1,000	0,000

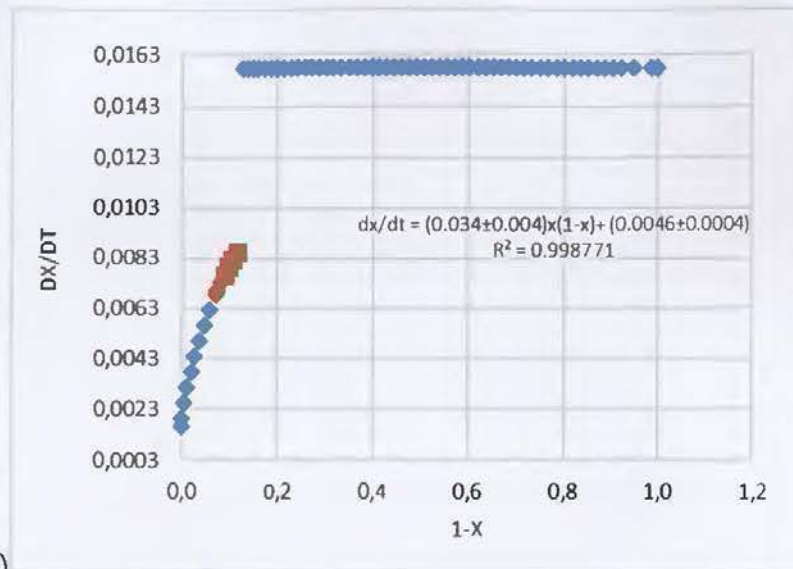
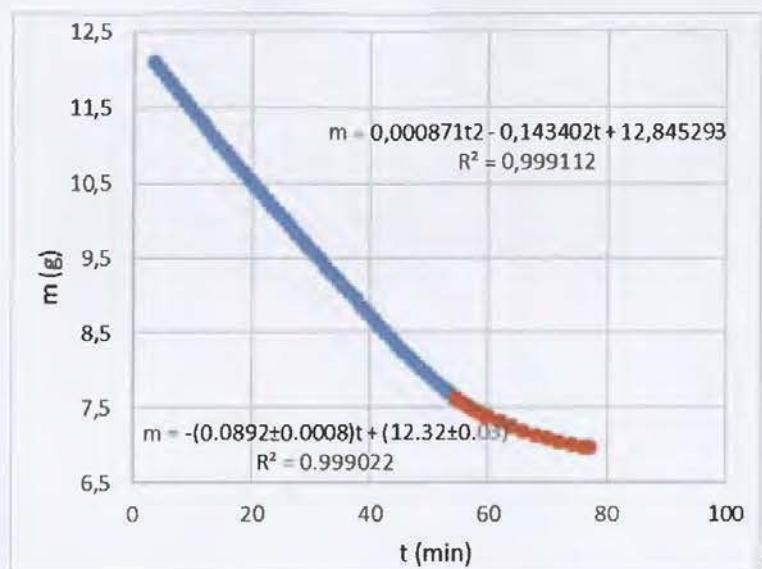


Figura 45. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre:

Resumen incertidumbre a)

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0,99951068
Coefficiente de determinación R^2	0,9990216
R^2 ajustado	0,99900163
Error típico	0,04191718
Observaciones	51

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	12,3214	0,0128	963,2909	0,0000	12,2956	12,3471	12,2956	12,3471	0,0257
Variable X 1	-0,0892	0,0004	-223,6797	0,0000	-0,0900	-0,0884	-0,0900	-0,0884	0,0008

Resumen incertidumbre b)

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0,999385419
Coefficiente de determinación R ²	0,998771216
R ² ajustado	0,998156824
Error típico	1,70826E-05
Observaciones	4

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	0,0046	0,0001	52,9337	0,0004	0,0042	0,0050	0,0042	0,0050	0,0004
Variable X 1	0,0341	0,0008	40,3190	0,0006	0,0305	0,0378	0,0305	0,0378	0,0036

Óxido de cobalto en alúmina a 773 K x 278 K/min x 3h

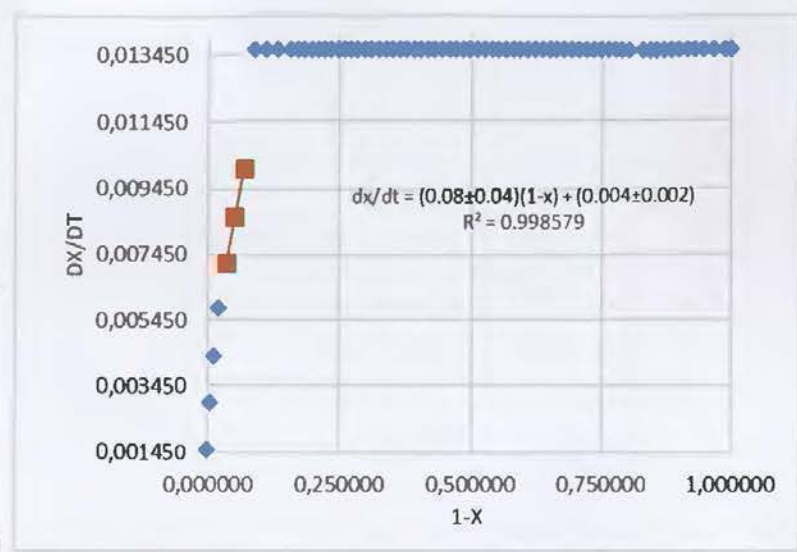
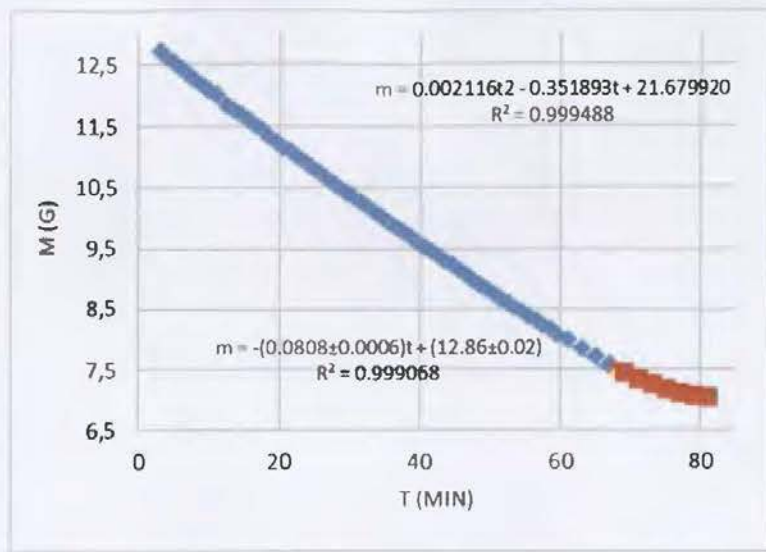
Cuadro X. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

t (min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	13,023	0,081	0,014	0,000	1,000
1,00	12,958	0,081	0,014	0,011	0,989
2,00	12,818	0,081	0,014	0,034	0,966
3,00	12,709	0,081	0,014	0,053	0,947
4,00	12,612	0,081	0,014	0,069	0,931
5,00	12,518	0,081	0,014	0,085	0,915
6,00	12,427	0,081	0,014	0,100	0,900
7,00	12,339	0,081	0,014	0,115	0,885
8,00	12,255	0,081	0,014	0,129	0,871
9,00	12,171	0,081	0,014	0,143	0,857
10,00	12,087	0,081	0,014	0,157	0,843
11,00	12,004	0,081	0,014	0,171	0,829
12,50	11,851	0,081	0,014	0,197	0,803
13,50	11,769	0,081	0,014	0,210	0,790
14,50	11,686	0,081	0,014	0,224	0,776
15,50	11,603	0,081	0,014	0,238	0,762
16,50	11,518	0,081	0,014	0,253	0,747
17,50	11,432	0,081	0,014	0,267	0,733
18,50	11,345	0,081	0,014	0,282	0,718
19,50	11,258	0,081	0,014	0,296	0,704

20,50	11,175	0,081	0,014	0,310	0,690
21,50	11,093	0,081	0,014	0,324	0,676
22,50	11,012	0,081	0,014	0,337	0,663
23,50	10,929	0,081	0,014	0,351	0,649
24,50	10,846	0,081	0,014	0,365	0,635
25,50	10,764	0,081	0,014	0,379	0,621
26,50	10,682	0,081	0,014	0,393	0,607
27,50	10,599	0,081	0,014	0,407	0,593
28,50	10,517	0,081	0,014	0,421	0,579
29,50	10,435	0,081	0,014	0,434	0,566
30,50	10,353	0,081	0,014	0,448	0,552
31,50	10,271	0,081	0,014	0,462	0,538
32,50	10,187	0,081	0,014	0,476	0,524
33,50	10,105	0,081	0,014	0,490	0,510
34,50	10,024	0,081	0,014	0,503	0,497
35,50	9,947	0,081	0,014	0,516	0,484
36,50	9,864	0,081	0,014	0,530	0,470
37,50	9,784	0,081	0,014	0,544	0,456
38,50	9,703	0,081	0,014	0,557	0,443
39,50	9,624	0,081	0,014	0,570	0,430
40,50	9,545	0,081	0,014	0,584	0,416

41,50	9,467	0,081	0,014	0,597	0,403
42,50	9,387	0,081	0,014	0,610	0,390
43,50	9,309	0,081	0,014	0,623	0,377
44,50	9,229	0,081	0,014	0,637	0,363
45,50	9,149	0,081	0,014	0,650	0,350
46,50	9,071	0,081	0,014	0,663	0,337
47,50	8,989	0,081	0,014	0,677	0,323
48,50	8,910	0,081	0,014	0,690	0,310
49,50	8,831	0,081	0,014	0,703	0,297
50,50	8,753	0,081	0,014	0,717	0,283
51,50	8,675	0,081	0,014	0,730	0,270
52,50	8,601	0,081	0,014	0,742	0,258
53,50	8,526	0,081	0,014	0,755	0,245
54,50	8,451	0,081	0,014	0,767	0,233
55,50	8,376	0,081	0,014	0,780	0,220

56,50	8,301	0,081	0,014	0,792	0,208
57,50	8,226	0,081	0,014	0,805	0,195
58,50	8,153	0,081	0,014	0,817	0,183
59,50	8,080	0,081	0,014	0,830	0,170
61,00	7,995	0,081	0,014	0,844	0,156
63,00	7,851	0,081	0,014	0,868	0,132
65,00	7,718	0,081	0,014	0,890	0,110
67,00	7,591	0,081	0,014	0,912	0,088
69,00	7,471	0,060	0,010	0,932	0,068
71,00	7,365	0,051	0,009	0,949	0,051
73,00	7,272	0,043	0,007	0,965	0,035
75,00	7,191	0,034	0,006	0,979	0,021
77,00	7,128	0,026	0,004	0,989	0,011
79,00	7,082	0,018	0,003	0,997	0,003
81,00	7,064	0,009	0,002	1,000	0,000



a)

b)

Figura 46. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.999534
Coefficiente de determinación R ²	0.999068
R ² ajustado	0.999053
Error típico	0.045037
Observaciones	61

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%	Incertidumbre
Intercepto	12.8555	0.0122	1051.0839	0.0000	12.8310	12.8799	12.8310	12.8799	0.0245
Variable X 1	-0.0809	0.0003	-251.5408	0.0000	-0.0815	-0.0802	-0.0815	-0.0802	0.0006

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.999289496
Coefficiente de determinación R ²	0.998579498
R ² ajustado	0.997158995
Error típico	7.57074E-05
Observaciones	3

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	0.0043	0.0002	25.1748	0.0253	0.0021	0.0064	0.0021	0.0064	0.0022
Variable X 1	0.0849	0.0032	26.5137	0.0240	0.0442	0.1257	0.0442	0.1257	0.0407

Óxido de níquel en alúmina a 773 K x 273K/min x 3h

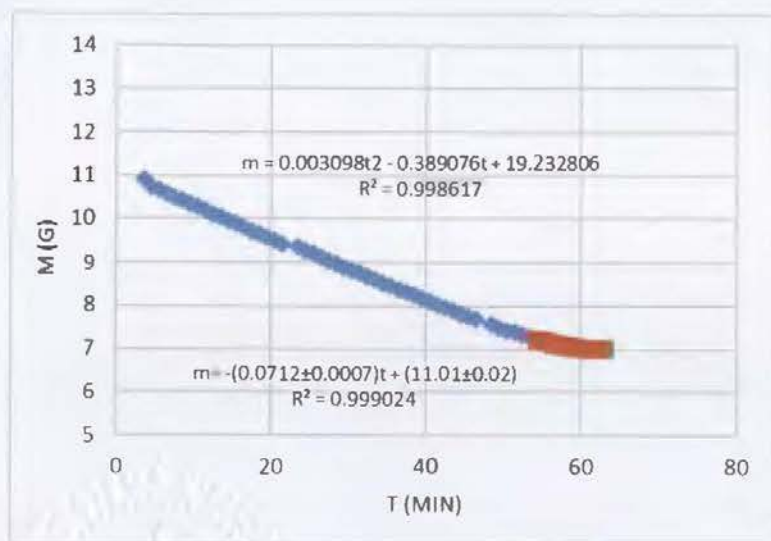
Cuadro XI. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

t (min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	11,279	0,071	0,017	0,000	1,000
0,50	11,222	0,071	0,017	0,013	0,987
1,50	11,074	0,071	0,017	0,048	0,952
2,50	10,979	0,071	0,017	0,070	0,930
3,50	10,893	0,071	0,017	0,091	0,910
4,50	10,731	0,071	0,017	0,129	0,872
5,50	10,654	0,071	0,017	0,147	0,853
6,50	10,577	0,071	0,017	0,165	0,835
7,50	10,501	0,071	0,017	0,183	0,818
8,50	10,424	0,071	0,017	0,201	0,799
9,50	10,346	0,071	0,017	0,219	0,781
10,50	10,269	0,071	0,017	0,237	0,763
11,50	10,192	0,071	0,017	0,255	0,745
12,50	10,113	0,071	0,017	0,274	0,727
13,50	10,034	0,071	0,017	0,292	0,708
14,50	9,958	0,071	0,017	0,310	0,690
15,50	9,881	0,071	0,017	0,328	0,672
16,50	9,805	0,071	0,017	0,346	0,654
17,50	0,010	0,071	0,017	0,363	0,637
18,50	9,655	0,071	0,017	0,381	0,619

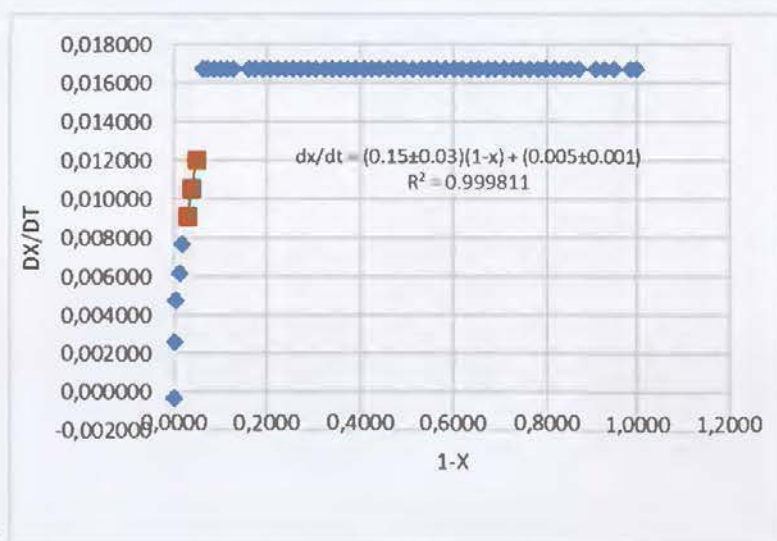
19,50	9,578	0,071	0,017	0,399	0,601
20,50	9,499	0,071	0,017	0,418	0,583
21,50	9,425	0,071	0,017	0,435	0,565
23,50	0,009	0,071	0,017	0,453	0,548
24,50	9,276	0,071	0,017	0,470	0,530
25,50	0,009	0,071	0,017	0,488	0,512
26,50	9,124	0,071	0,017	0,506	0,495
27,50	9,049	0,071	0,017	0,523	0,477
28,50	8,976	0,071	0,017	0,540	0,460
29,50	8,902	0,071	0,017	0,558	0,442
30,50	8,829	0,071	0,017	0,575	0,425
31,50	8,756	0,071	0,017	0,592	0,408
32,50	8,683	0,071	0,017	0,609	0,391
33,50	0,009	0,071	0,017	0,626	0,374
34,50	8,538	0,071	0,017	0,643	0,357
35,50	8,466	0,071	0,017	0,660	0,340
36,50	8,394	0,071	0,017	0,677	0,323
37,50	8,321	0,071	0,017	0,694	0,306
38,50	8,251	0,071	0,017	0,710	0,290
39,50	8,181	0,071	0,017	0,727	0,273
40,50	0,008	0,071	0,017	0,743	0,257

41,50	8,038	0,071	0,017	0,760	0,240
42,50	7,969	0,071	0,017	0,776	0,224
43,50	0,008	0,071	0,017	0,793	0,207
44,50	7,833	0,071	0,017	0,808	0,192
45,50	7,765	0,071	0,017	0,824	0,176
46,50	0,008	0,071	0,017	0,840	0,161
48,50	7,569	0,071	0,017	0,870	0,130
49,50	7,507	0,071	0,017	0,885	0,115
50,50	7,447	0,071	0,017	0,899	0,101
51,50	0,007	0,071	0,017	0,912	0,088
52,50	7,334	0,071	0,017	0,925	0,075

53,50	7,281	0,071	0,017	0,938	0,062
54,50	7,226	0,051	0,012	0,951	0,049
55,50	7,183	0,045	0,011	0,961	0,039
56,50	7,142	0,039	0,009	0,970	0,030
57,50	7,104	0,033	0,008	0,979	0,021
58,50	7,071	0,027	0,006	0,987	0,013
59,50	7,045	0,020	0,005	0,993	0,007
61,00	7,028	0,011	0,003	0,997	0,003
63,00	7,016	-0,001	0,000	1,000	0,000



a)



b)

Figura 47. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre

Resumen

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.99951183
Coefficiente de determinación R ²	0.99902389
R ² ajustado	0.99900313
Error típico	0.03350319
Observaciones	49

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	11.0107	0.0103	1064.7849	0.0000	10.9899	11.0315	10.9899	11.0315	0.0208
Variable X 1	-0.0712	0.0003	-219.3251	0.0000	-0.0719	-0.0706	-0.0719	-0.0706	0.0007

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.999905531
Coefficiente de determinación R ²	0.999811071
R ² ajustado	0.999622142
Error típico	2.82527E-05
Observaciones	3

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	0.0048	0.0001	58.9868	0.0108	0.0038	0.0058	0.0038	0.0058	0.0010
Variable X 1	0.1475	0.0020	72.7461	0.0088	0.1217	0.1733	0.1217	0.1733	0.0258

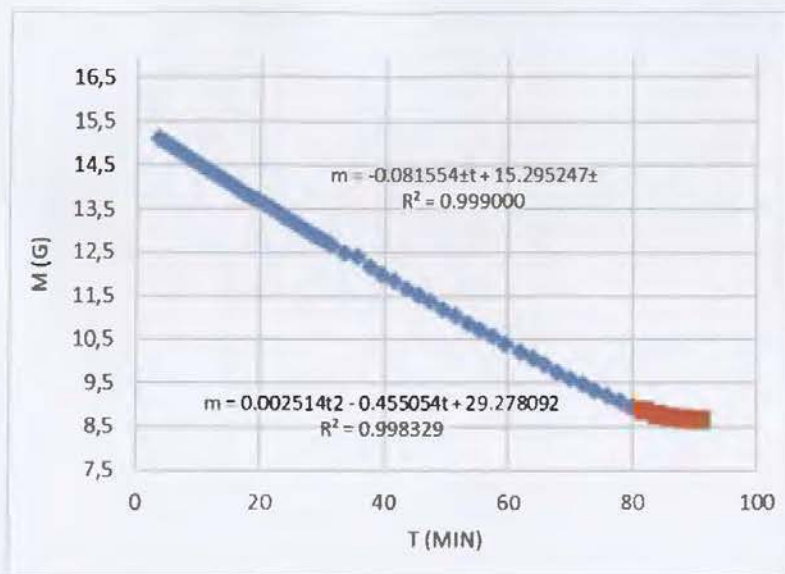
Óxido de cobalto en alúmina a 973 K x 273 K/min x 3h

Cuadro XII. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

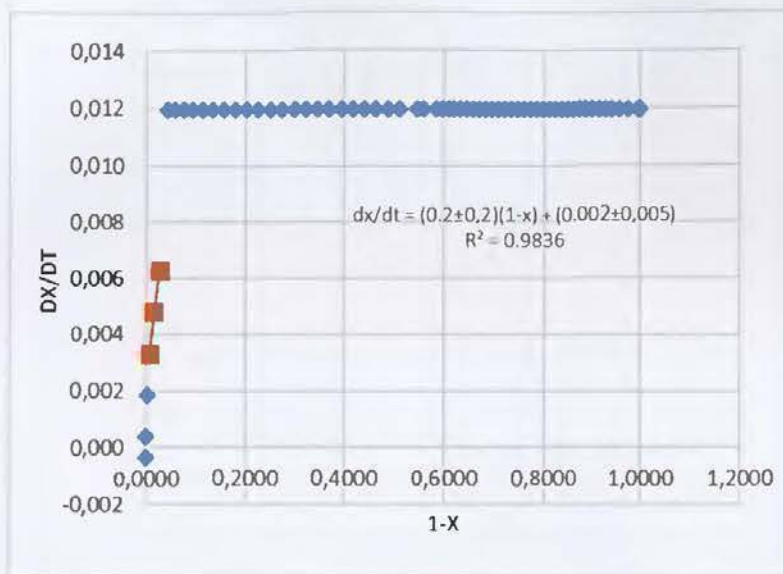
t (min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,000	15,505	0,082	0,012	0,000	1,000
0,500	15,463	0,082	0,012	0,006	0,994
1,000	15,326	0,082	0,012	0,026	0,974
1,500	15,208	0,082	0,012	0,044	0,957
3,500	15,102	0,082	0,012	0,059	0,941
4,500	15,009	0,082	0,012	0,073	0,927
5,500	14,921	0,082	0,012	0,086	0,914
6,500	14,832	0,082	0,012	0,099	0,901
7,500	14,744	0,082	0,012	0,112	0,888
8,500	14,656	0,082	0,012	0,125	0,876
9,500	14,567	0,082	0,012	0,138	0,863
10,500	14,481	0,082	0,012	0,150	0,850
11,500	14,394	0,082	0,012	0,163	0,837
12,500	14,309	0,082	0,012	0,175	0,825
13,500	14,221	0,082	0,012	0,188	0,812
14,500	14,134	0,082	0,012	0,201	0,799
15,500	14,045	0,082	0,012	0,214	0,786
16,500	13,959	0,082	0,012	0,227	0,773
17,500	13,872	0,082	0,012	0,239	0,761
18,500	13,784	0,082	0,012	0,252	0,748

19,500	13,699	0,082	0,012	0,265	0,735
20,500	13,611	0,082	0,012	0,278	0,722
21,500	13,525	0,082	0,012	0,290	0,710
22,500	13,437	0,082	0,012	0,303	0,697
23,500	13,349	0,082	0,012	0,316	0,684
24,500	13,263	0,082	0,012	0,329	0,671
25,500	13,178	0,082	0,012	0,341	0,659
26,500	13,093	0,082	0,012	0,354	0,646
27,500	13,008	0,082	0,012	0,366	0,634
28,500	12,924	0,082	0,012	0,378	0,622
29,500	12,838	0,082	0,012	0,391	0,609
30,500	12,753	0,082	0,012	0,404	0,597
31,500	12,668	0,082	0,012	0,416	0,584
33,500	12,503	0,082	0,012	0,440	0,560
35,500	12,419	0,082	0,012	0,452	0,548
37,500	12,172	0,082	0,012	0,489	0,511
39,500	12,007	0,082	0,012	0,513	0,487
41,500	11,842	0,082	0,012	0,537	0,463
43,500	11,681	0,082	0,012	0,561	0,439
45,500	11,521	0,082	0,012	0,584	0,416
47,500	11,362	0,082	0,012	0,607	0,393

49,500	11,201	0,082	0,012	0,631	0,369
51,500	11,041	0,082	0,012	0,654	0,346
53,500	10,880	0,082	0,012	0,678	0,322
55,500	10,720	0,082	0,012	0,702	0,299
57,500	10,560	0,082	0,012	0,725	0,275
59,500	10,399	0,082	0,012	0,749	0,251
62,000	10,221	0,082	0,012	0,775	0,225
64,000	10,060	0,082	0,012	0,798	0,202
66,000	9,908	0,082	0,012	0,821	0,179
68,000	9,756	0,082	0,012	0,843	0,157
70,000	9,606	0,082	0,012	0,865	0,135
72,000	9,463	0,082	0,012	0,886	0,114
74,000	9,323	0,082	0,012	0,906	0,094
76,000	9,199	0,082	0,012	0,925	0,076
78,000	9,076	0,082	0,012	0,943	0,058
80,000	8,968	0,082	0,012	0,958	0,042
82,000	0,009	0,043	0,006	0,973	0,027
84,000	8,788	0,033	0,005	0,985	0,015
86,000	8,736	0,023	0,003	,992	0,008
88,000	8,705	0,013	0,002	0,997	0,003



a)



b)

Figura 48. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.99959162
Coefficiente de determinación R ²	0.99918341
R ² ajustado	0.99916708
Error típico	0.05227818
Observaciones	52

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbres</i>
Intercepto	15.3039	0.0135	1133.4582	0.0000	15.2767	15.3310	15.2767	15.3310	0.0271
Variable X 1	-0.0819	0.0003	-247.3461	0.0000	-0.0826	-0.0812	-0.0826	-0.0812	0.0007

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.991749488
Coefficiente de determinación R ²	0.983567046
R ² ajustado	0.967134093
Error típico	0.00026727
Observaciones	3

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	0.0023	0.0004	6.5685	0.0962	-0.0022	0.0068	-0.0022	0.0068	0.0045
Variable X 1	0.1476	0.0191	7.7365	0.0818	-0.0948	0.3901	-0.0948	0.3901	0.1950

Óxido de níquel en alúmina a 973 K x 273 K/min x 3h

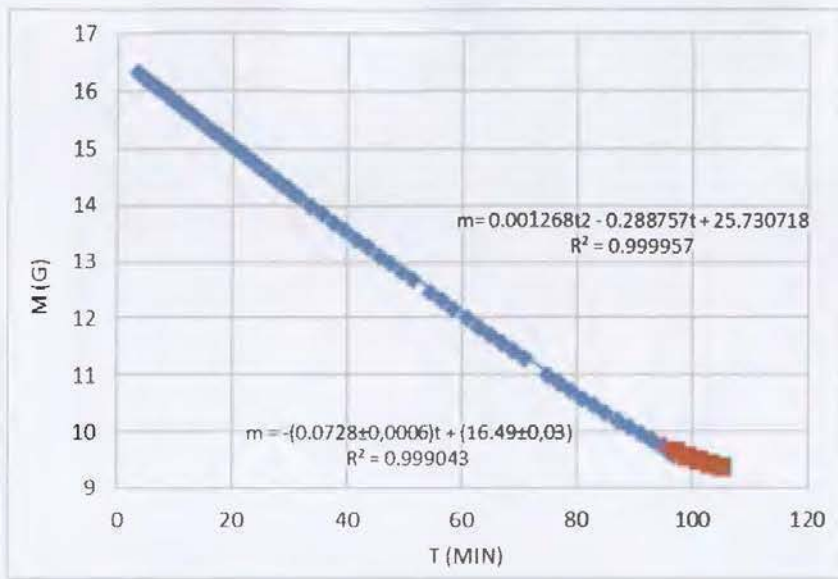
Cuadro XIII. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

t (min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	16,614	0,073	0,010	0,000	1,000
1,50	16,588	0,073	0,010	0,004	0,996
2,50	16,413	0,073	0,010	0,028	0,972
3,50	16,326	0,073	0,010	0,040	0,960
4,50	16,241	0,073	0,010	0,052	0,948
5,50	16,161	0,073	0,010	0,063	0,937
6,50	16,082	0,073	0,010	0,074	0,926
7,50	16,004	0,073	0,010	0,084	0,916
8,50	15,926	0,073	0,010	0,095	0,905
9,50	15,848	0,073	0,010	0,106	0,894
10,50	15,769	0,073	0,010	0,117	0,883
11,50	15,692	0,073	0,010	0,128	0,872
12,50	15,615	0,073	0,010	0,138	0,862
13,50	15,538	0,073	0,010	0,149	0,851
14,50	15,460	0,073	0,010	0,160	0,840
15,50	15,382	0,073	0,010	0,171	0,830
16,50	15,305	0,073	0,010	0,181	0,819
17,50	15,228	0,073	0,010	0,192	0,808
18,50	15,151	0,073	0,010	0,203	0,798
19,50	15,074	0,073	0,010	0,213	0,787
20,50	14,998	0,073	0,010	0,224	0,776

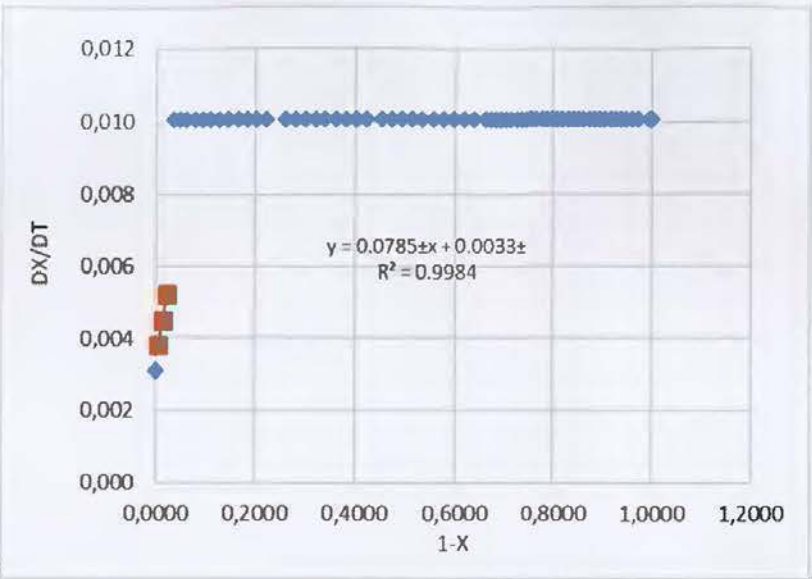
21,50	14,921	0,073	0,010	0,234	0,766
22,50	14,844	0,073	0,010	0,245	0,755
23,50	14,767	0,073	0,010	0,256	0,744
24,50	14,690	0,073	0,010	0,266	0,734
25,50	14,613	0,073	0,010	0,277	0,723
26,50	14,537	0,073	0,010	0,288	0,713
27,50	14,460	0,073	0,010	0,298	0,702
28,50	14,384	0,073	0,010	0,309	0,691
29,50	14,307	0,073	0,010	0,319	0,681
30,50	14,230	0,073	0,010	0,330	0,670
31,50	14,155	0,073	0,010	0,340	0,660
33,50	14,000	0,073	0,010	0,362	0,638
35,50	13,851	0,073	0,010	0,382	0,618
37,50	13,701	0,073	0,010	0,403	0,597
39,50	13,551	0,073	0,010	0,424	0,576
41,50	13,402	0,073	0,010	0,445	0,555
43,50	13,254	0,073	0,010	0,465	0,535
45,50	13,106	0,073	0,010	0,486	0,515
47,50	12,959	0,073	0,010	0,506	0,494
49,50	12,811	0,073	0,010	0,526	0,474
51,50	12,664	0,073	0,010	0,547	0,453
54,50	12,442	0,073	0,010	0,577	0,423

56,50	12,297	0,073	0,010	0,598	0,403
58,50	12,150	0,073	0,010	0,618	0,382
61,00	11,992	0,073	0,010	0,640	0,360
63,00	11,833	0,073	0,010	0,662	0,338
65,00	11,700	0,073	0,010	0,680	0,320
67,00	11,553	0,073	0,010	0,701	0,300
69,00	11,411	0,073	0,010	0,720	0,280
71,00	11,269	0,073	0,010	0,740	0,260
75,00	10,988	0,073	0,010	0,779	0,221
77,00	10,851	0,073	0,010	0,798	0,202
79,00	10,714	0,073	0,010	0,817	0,183
81,00	10,579	0,073	0,010	0,835	0,165

83,00	10,447	0,073	0,010	0,854	0,146
85,00	10,318	0,073	0,010	0,871	0,129
87,00	10,191	0,073	0,010	0,889	0,111
89,00	10,068	0,073	0,010	0,906	0,094
91,00	9,955	0,073	0,010	0,922	0,078
93,00	9,844	0,073	0,010	0,937	0,063
95,00	9,744	0,073	0,010	0,951	0,049
97,00	9,651	0,073	0,010	0,964	0,036
99,00	9,569	0,038	0,005	0,975	0,025
101,00	9,500	0,033	0,005	0,985	0,015
103,00	9,440	0,028	0,004	0,993	0,007
105,00	9,389	0,022	0,003	1,000	0,000



a)



b)

Figura 49. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.999521496
Coefficiente de determinación R^2	0.999043222
R^2 ajustado	0.999026726
Error típico	0.064629015
Observaciones	60

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	16.4863	0.0150	1098.6193	0.0000	16.4562	16.5163	16.4562	16.5163	0.0300
Variable X 1	-0.0728	0.0003	-246.0937	0.0000	-0.0734	-0.0722	-0.0734	-0.0722	0.0006

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.999189737
Coefficiente de determinación R ²	0.99838013
R ² ajustado	0.996760259
Error típico	3.99573E-05
Observaciones	3

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	0.0033	0.0001	59.5990	0.0107	0.0026	0.0040	0.0026	0.0040	0.0007
Variable X 1	0.0785	0.0032	24.8261	0.0256	0.0383	0.1187	0.0383	0.1187	0.0402

Óxido de cobalto en alúmina a 1173 K x 273 K/min x 3h

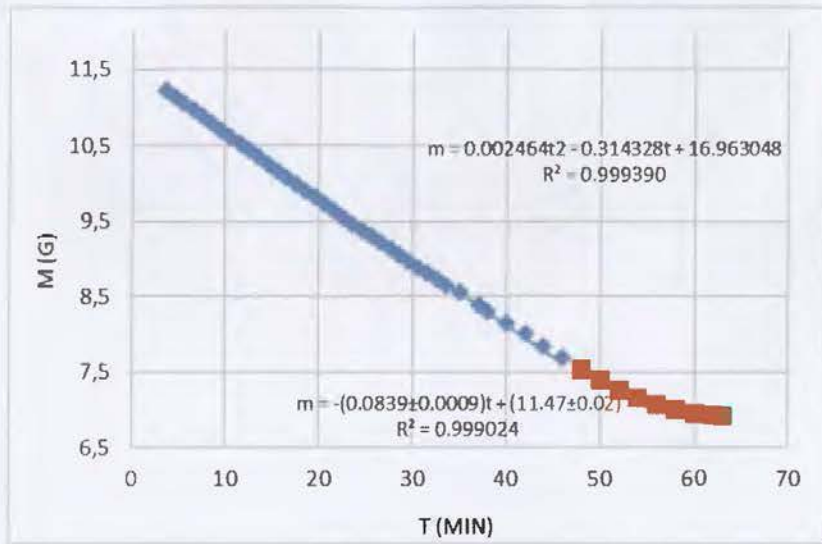
Cuadro XIV. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

t (min)	m (g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	11,702	0,084	0,018	0,000	1,000
0,50	11,634	0,084	0,018	0,014	0,986
1,50	11,442	0,084	0,018	0,055	0,945
2,50	11,322	0,084	0,018	0,080	0,920
3,50	11,227	0,084	0,018	0,100	0,900
4,50	11,134	0,084	0,018	0,119	0,881
5,50	11,043	0,084	0,018	0,138	0,862
6,50	10,956	0,084	0,018	0,157	0,843
7,50	10,871	0,084	0,018	0,175	0,826
8,50	10,785	0,084	0,018	0,193	0,808
9,50	10,697	0,084	0,018	0,211	0,789
10,50	10,608	0,084	0,018	0,230	0,770
11,50	10,518	0,084	0,018	0,249	0,751
12,50	10,429	0,084	0,018	0,267	0,733
13,50	0,010	0,084	0,018	0,286	0,714
14,50	10,252	0,084	0,018	0,304	0,696
15,50	10,163	0,084	0,018	0,323	0,677
16,50	10,077	0,084	0,018	0,341	0,659
17,50	9,988	0,084	0,018	0,360	0,640
18,50	9,898	0,084	0,018	0,379	0,621

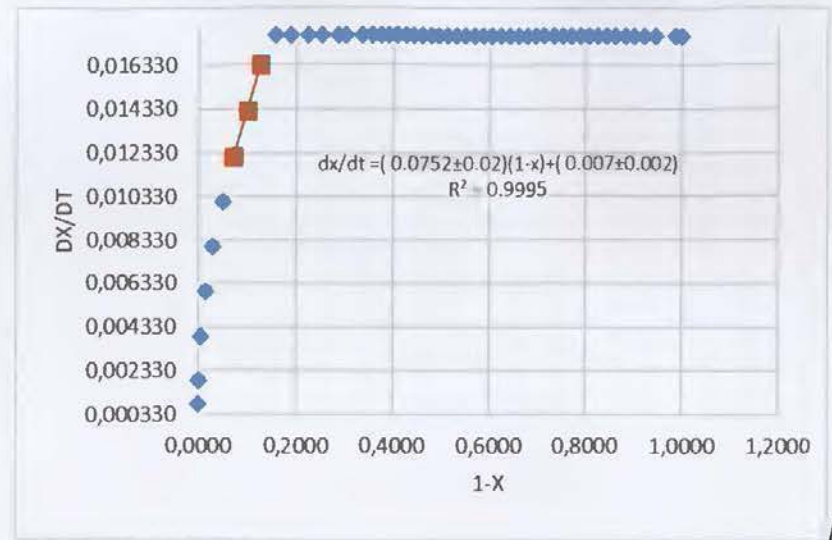
19,50	9,811	0,084	0,018	0,397	0,603
20,50	9,725	0,084	0,018	0,415	0,585
21,50	9,639	0,084	0,018	0,433	0,567
22,50	9,551	0,084	0,018	0,452	0,548
23,50	9,465	0,084	0,018	0,470	0,530
24,50	9,381	0,084	0,018	0,487	0,513
25,50	9,299	0,084	0,018	0,505	0,496
26,50	9,216	0,084	0,018	0,522	0,478
27,50	9,133	0,084	0,018	0,539	0,461
28,50	0,009	0,084	0,018	0,557	0,443
29,50	8,968	0,084	0,018	0,574	0,426
30,50	8,886	0,084	0,018	0,591	0,409
31,50	8,803	0,084	0,018	0,609	0,391
32,50	8,721	0,084	0,018	0,626	0,374
33,50	0,009	0,084	0,018	0,643	0,357
35,50	8,546	0,084	0,018	0,663	0,337
36,50	8,385	0,084	0,018	0,696	0,304
37,50	8,305	0,084	0,018	0,713	0,287
38,50	8,147	0,084	0,018	0,746	0,254
39,50	8,004	0,084	0,018	0,776	0,224
40,50	7,838	0,084	0,018	0,811	0,189

41,50	7,688	0,084	0,018	0,843	0,157
42,50	7,543	0,078	0,016	0,873	0,127
43,50	7,417	0,068	0,014	0,900	0,100
44,50	7,281	0,058	0,012	0,928	0,072
45,50	7,173	0,048	0,010	0,951	0,049

46,50	7,083	0,038	0,008	0,970	0,030
48,50	7,016	0,029	0,006	0,984	0,016
49,50	6,971	0,019	0,004	0,993	0,007
50,50	6,947	0,009	0,002	0,998	0,002
51,50	6,939	0,004	0,001	1,000	0,000



a)



b)

Figura 50. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.99951186
Coefficiente de determinación R ²	0.99902396
R ² ajustado	0.99899684
	0.03177843
	38

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	11.4732	0.0111	1032.6269	0.0000	11.4506	11.4957	11.4506	11.4957	0.0225
Variable X 1	-0.0839	0.0004	-191.9573	0.0000	-0.0848	-0.0830	-0.0848	-0.0830	0.0009

Estadísticas de la regresión

Coefficiente de correlación múltiple	0.99975729
Coefficiente de determinación R ²	0.999514639
R ² ajustado	0.999029277
Error típico	6.44715E-05
Observaciones	3

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	0.0068	0.0002	39.9756	0.0159	0.0046	0.0089	0.0046	0.0089	0.0022
Variable X 1	0.0752	0.0017	45.3797	0.0140	0.0541	0.0963	0.0541	0.0963	0.0211

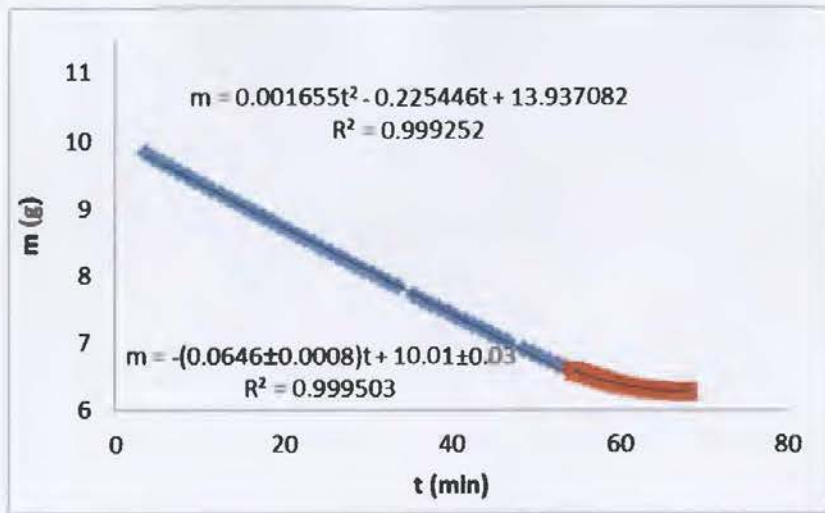
Óxido de níquel en alúmina a 1173 K x 273 K/min x 3h

Cuadro XV. Determinación de pérdida de masa con el tiempo y x crítico de los diferentes catalizadores.

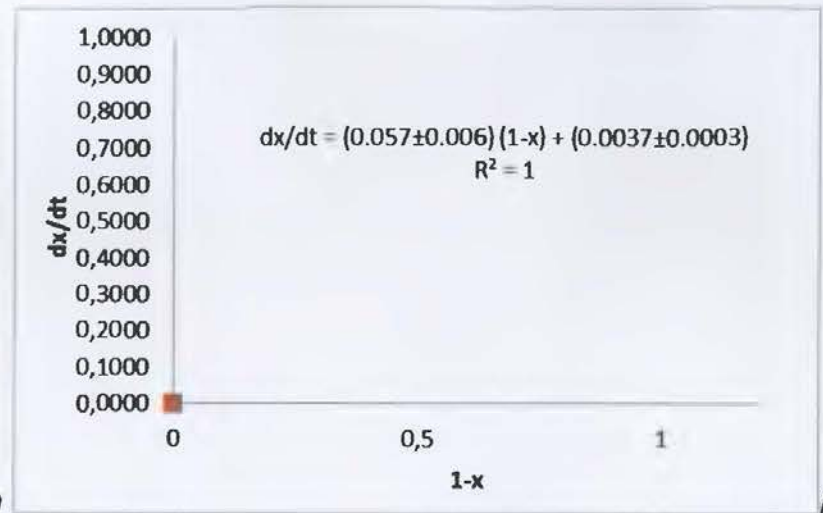
t (min)	m(g)	dm/dt	dx/dt	x	1-x
0,00	10,148	0,065	0,012	0,000	1,000
0,50	10,095	0,065	0,012	0,014	0,986
1,50	9,975	0,065	0,012	0,045	0,956
2,50	9,894	0,065	0,012	0,065	0,935
3,50	9,821	0,065	0,012	0,084	0,916
4,50	9,749	0,065	0,012	0,103	0,897
5,50	9,680	0,065	0,012	0,120	0,880
6,50	9,614	0,065	0,012	0,137	0,863
7,50	9,547	0,065	0,012	0,155	0,846
8,50	9,480	0,065	0,012	0,172	0,828
9,50	9,411	0,065	0,012	0,190	0,811
10,50	9,342	0,065	0,012	0,207	0,793
11,50	9,274	0,065	0,012	0,225	0,775
12,50	9,208	0,065	0,012	0,242	0,758
13,50	9,140	0,065	0,012	0,259	0,741
14,50	9,075	0,065	0,012	0,276	0,724
15,50	9,007	0,065	0,012	0,293	0,707
16,50	8,940	0,065	0,012	0,311	0,689
17,50	8,875	0,065	0,012	0,327	0,673
18,50	8,810	0,065	0,012	0,344	0,656
19,50	8,742	0,065	0,012	0,362	0,639

20,50	8,675	0,065	0,012	0,379	0,621
21,50	8,608	0,065	0,012	0,396	0,604
22,50	8,543	0,065	0,012	0,413	0,587
23,50	8,476	0,065	0,012	0,430	0,570
24,50	8,412	0,065	0,012	0,446	0,554
25,50	8,346	0,065	0,012	0,463	0,537
26,50	8,279	0,065	0,012	0,481	0,519
27,50	8,213	0,065	0,012	0,498	0,502
28,50	8,149	0,065	0,012	0,514	0,486
29,50	8,084	0,065	0,012	0,531	0,469
30,50	8,019	0,065	0,012	0,547	0,453
31,50	7,954	0,065	0,012	0,564	0,436
32,50	7,889	0,065	0,012	0,581	0,419
33,50	7,825	0,065	0,012	0,597	0,403
35,50	7,695	0,065	0,012	0,631	0,369
36,50	7,632	0,065	0,012	0,647	0,353
37,50	7,569	0,065	0,012	0,663	0,337
38,50	7,505	0,065	0,012	0,680	0,320
39,50	7,441	0,065	0,012	0,696	0,304
40,50	7,379	0,065	0,012	0,712	0,288
41,50	7,315	0,065	0,012	0,729	0,272
42,50	7,253	0,065	0,012	0,744	0,256

43,50	7,193	0,065	0,012	0,760	0,240
44,50	7,131	0,065	0,012	0,776	0,224
45,50	7,071	0,065	0,012	0,791	0,209
46,50	7,010	0,065	0,012	0,807	0,193
48,50	6,892	0,065	0,012	0,837	0,163
49,50	6,835	0,065	0,012	0,852	0,148
50,50	6,778	0,065	0,012	0,867	0,134
51,50	6,722	0,065	0,012	0,881	0,119
52,50	6,670	0,065	0,012	0,894	0,106
53,50	6,620	0,065	0,012	0,907	0,093
54,50	6,567	0,045	0,008	0,921	0,079
55,50	6,526	0,042	0,008	0,931	0,069
56,50	6,485	0,038	0,007	0,942	0,058
57,50	6,445	0,035	0,006	0,952	0,048
58,50	6,409	0,032	0,006	0,961	0,039
59,50	6,378	0,029	0,005	0,969	0,031
61,00	6,347	0,024	0,004	0,977	0,023
63,00	6,308	0,017	0,003	0,987	0,013
65,00	6,278	0,010	0,002	0,995	0,005
67,00	6,262	0,004	0,001	0,999	0,001
68,00	6,259	0,000	0,000	1,000	0,000



a)



b)

Figura 51. Gráficas a) pérdida de masa respecto al tiempo y b) fracción de secado respecto a la humedad remanente

Cálculo de incertidumbre

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,99975135
Coefficiente de determinación R ²	0,99950277
R ² ajustado	0,99949219
Error típico	0,02168271
Observaciones	49

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	10,0104	0,0066	1505,5291	0,0000	9,9970	10,0238	9,9970	10,0238	0,0268
Variable X 1	-0,0646	0,0002	-307,3694	0,0000	-0,0650	-0,0642	-0,0650	-0,0642	0,0008

Regression Statistics

Coefficiente de correlación múltiple	0,999673402
Coefficiente de determinación R ²	0,999346911
R ² ajustado	0,999129214
Error típico	2,79525E-05
Observaciones	5

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	<i>Incertidumbre</i>
Intercepto	3,5265E-03	5,2136E-05	6,7640E+01	7,1205E-06	3,3606E-03	3,6924E-03	3,3606E-03	3,6924E-03	3,3184E-04
Variable X1	5,8649E-02	8,6562E-04	6,7754E+01	7,0849E-06	5,5894E-02	6,1404E-02	5,5894E-02	6,1404E-02	5,5096E-03

Anexo III. Cálculo de eficiencia

$$n_{ef} = \frac{\text{porcentaje experimental}}{\text{porcentaje teórico}} * 100 \quad (16)$$

	1C₂H₆O	3H₂O	→	6H₂	2CO₂	Inertes
Moles que entran	nA ₀	nB ₀		---	---	---
Cambio	1ε	3ε		6ε	2ε	ni ₀
Moles que salen	nA ₀ -1ε	nB ₀ -3ε		6ε	2ε	ni ₀

Siendo:

ε = % de etanol consumido

n₀ = moles de etanol que entran

$$\varepsilon = \frac{\%EtOH_{sale} - \%EtOH_{entra}}{(4 * \%EtOH_{sale} + 1)} \quad (17)$$

Suponiendo de antemano que los moles de etanol que entran son 1 y los moles de agua son 3.

De la ecuación (14), los cálculos de porcentaje de etanol que entran y salen, se llevaron a cabo correlacionando las áreas de los picos de los cromatogramas¹⁴

¹⁴ Identificados mediante cromatografía de gases-masas en el CIPRONA- UCR

respecto al porcentaje en volumen del compuesto identificado, esto mediante la curva de calibración de porcentajes de etanol-agua realizada.

$$\%H_2 \text{ teórico: } (nA_o - 1\varepsilon) + (nB_o - 3\varepsilon) + 6\varepsilon + 2\varepsilon + n_i_o \quad (18)$$

$$\%H_2 \text{ teórico: } \frac{6 * \varepsilon}{n_o + 4\varepsilon}, \quad (19)$$

En la ecuación 19, el denominador viene del total de moles de los reactivos que no reaccionaron y los productos, tal como se observa en los cálculos anteriores.

El rendimiento y la conversión fueron calculadas aplicando las siguientes ecuaciones que se muestran (Yaakob, Z.; Bshish, A.; Ebshish, A.; Tasirin, S.; Alhasan, F., 2013)

$$\text{Conversión de EtOH} = \frac{F_{\text{EtOH}_{in}} - F_{\text{EtOH}_{out}}}{F_{\text{EtOH}_{in}}} \times 100 \quad (20)$$

$$\text{Rendimiento de } H_2 = \frac{F_{H_2out}}{F_{\text{EtOH}_{in}}} \quad (21)$$

Donde $F_{\text{EtOH}_{in}}$ y $F_{\text{EtOH}_{out}}$ representan los flujos de entrada y salida de etanol, así como F_{H_2out} es el hidrógeno a la salida.

Anexo IV. Curvas de calibración de productos de reacción realizadas mediante cromatografía de gases con Detector de Conductividad Térmica, para el H₂, CH₄ y CO, así como cromatografía de gases- masas, para el caso del EtOH.

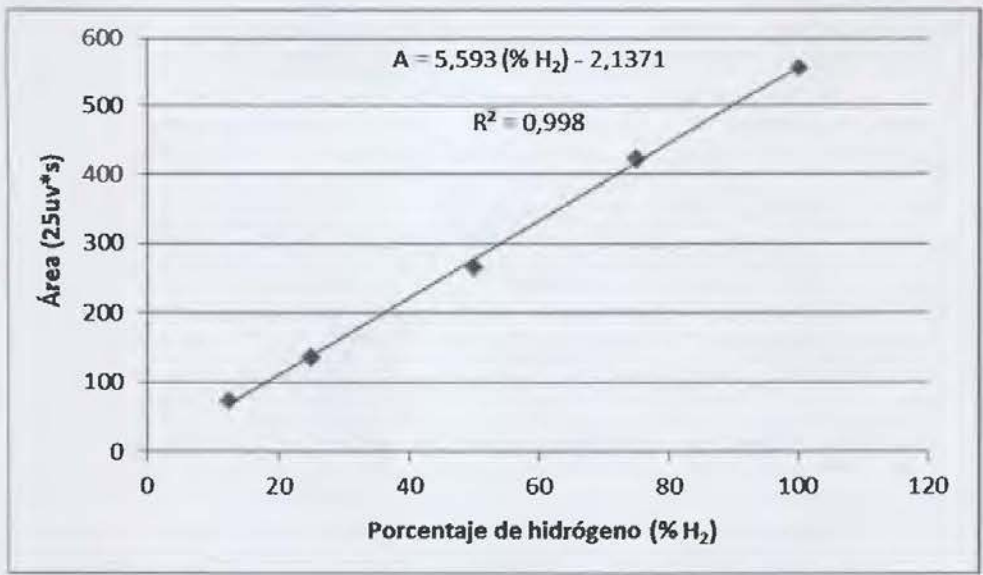


Figura 52. Curva de calibración de hidrógeno.

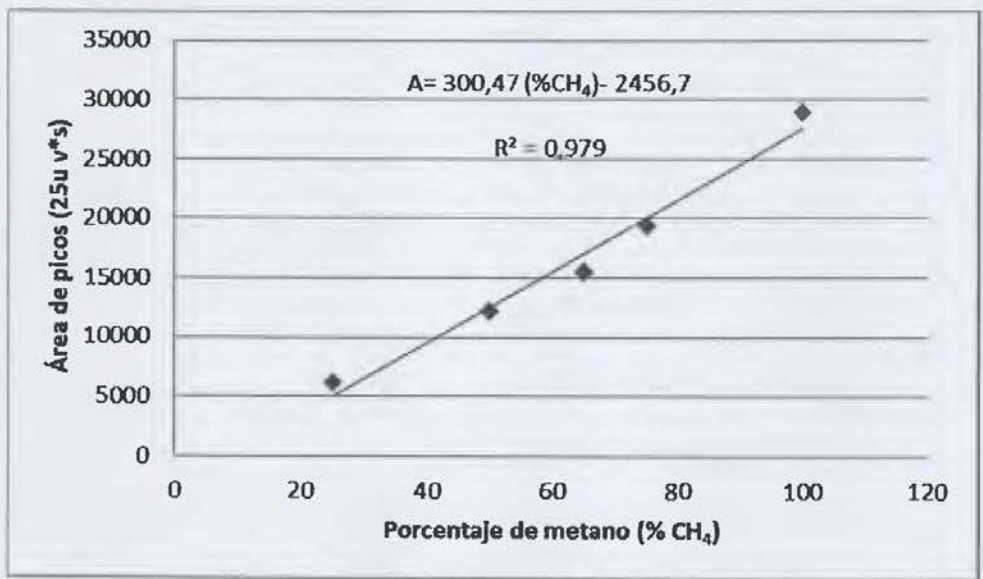


Figura 53. Curva de calibración de metano.

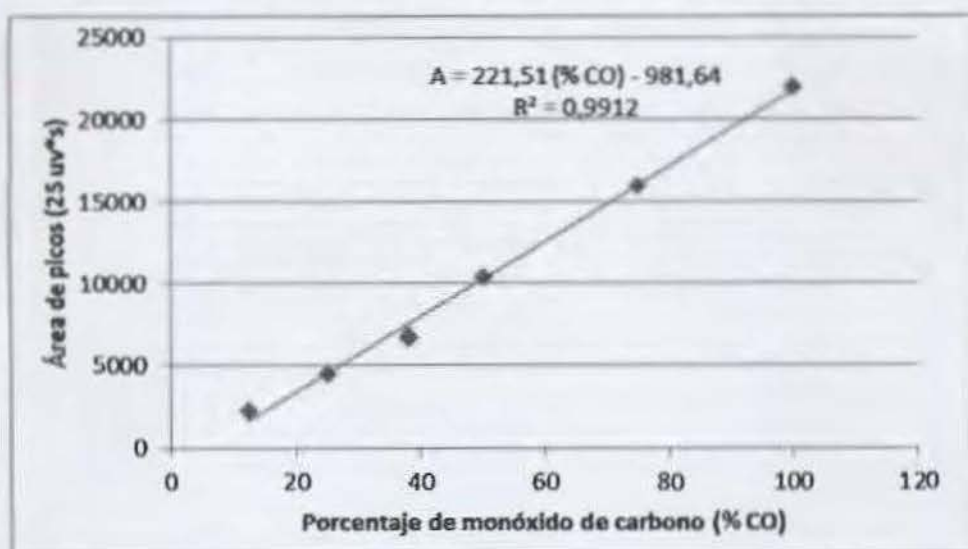


Figura 54. Curva de calibración de monóxido de carbono.

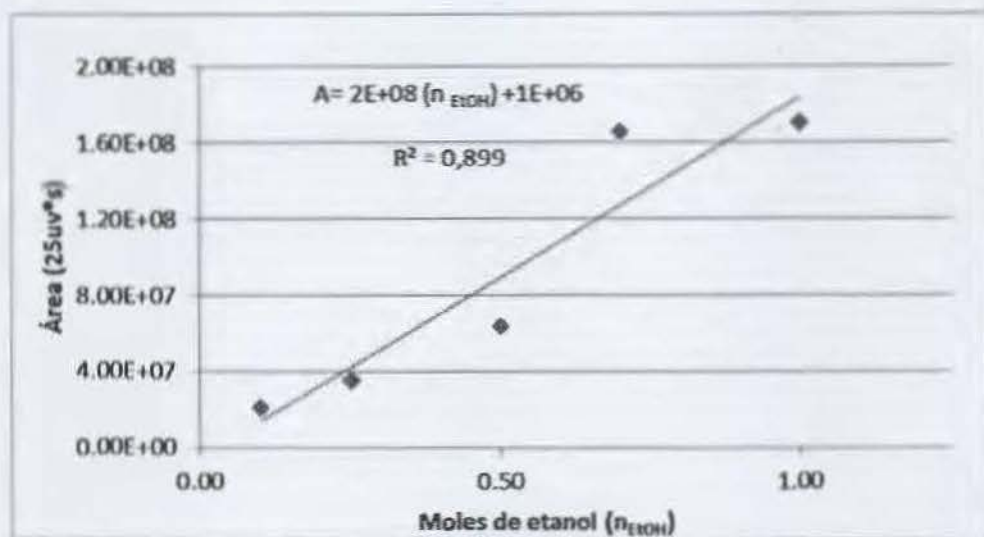


Figura 55. Curva de calibración de moles de etanol variable.

Bibliografía

Acres, J. K., Bird, A. J., Jenkins, J. W., & King, F. (1979). *The Design and Preparation of Supported Catalysts*.

Aguado, J; Escola, J.M; Serrano, D.P. (2011). Hierarchical zeolites: materials with improved accesibility and enhanced catalytic activity. En C. .: Chemistry (Ed.), *Catalysis* (Vol. 23, págs. 1-49). Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=4g2uDX4JnNgC&pg=PA5&dq=dry+alumina+and+hydroxyl+group&hl=es&sa=X&ei=51f9UejvL4GA9QSI8lGoAQ&ved=0CCwQ6AEwAA#v=onepage&q=dry%20alumina%20and%20hydroxyl%20group&f=false>

Aluminum Federation of Southern Africa. (2004). www.micomm.co.za. Obtenido de http://www.micomm.co.za/portfolio/afsa/surface_finishers.pdf

Andersson, J. M. (2005). *Controlling the Formation and Stability of Alumina Phases*. Suiza: Unitryck ed.

Asociación Gaiana Tierra Viva, & Embajada Británica Costa Rica. (1 de noviembre de 2013). *Páginas verdes Costa Rica*. Obtenido de <http://www.paginasverdescr.com/educacion/manos-a-la-obra-por-el-ambiente/79-costa-rica-y-la-problematica-de-los-residuos>

Bakr, H. E. (2010). Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2(3), 121-136.

Barroso, M.N.; Gómez, M.F.; Arrúa, L.A.; , A. (2009). Steam Reforming of ethanol over a NiZnAl catalyst. Influence of pre-reduction treatment with H₂. *Reaction Kinetic Catalyst Letter*, 97, 27-33.

Bartholomew, Di C. H.; Farrauto, R. J. (s.f.). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes* (2da ed.). Wiley. Recuperado el 17 de agosto de 2013, de http://books.google.co.cr/books?id=ornmC_v1AZ8C&pg=PT558&dq=preferred+catalyst+area+for+steam+reforming&hl=it&sa=X&ei=VigQUseuBlvU9ASc0oCQDw&ved=0CCgQ6AEwAA#v=onepage&q=preferred%20catalyst%20area%20for%20steam%20reforming&f=false

Batista, M., Santos, R., Assaf, E. M., & Ticianelli, E. A. (2004). Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources.*, 134, 27-32.

Bichon, P., Haugom, G., & Venvik, H. (2008). Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni Catalysts. *Top Catalysts*, 49, 38-45.

Bichon, P., Haugom, G., Venvik, H., Holmen, A., & Blekkan. (2008). Steam Reforming of ethanol over supported Co and Ni catalyst. *Top Cat*, 39, 38-45.

Carranza, C., & Montero, M. (2002). Producción de Sulfato de aluminio y zeolita a partir de lodos residuales de la empresa Extralum S.A. *Tecnología en Marcha*, 15(3), 49-53.

Chalmin, P. (2011). *Unites Nations Centre for Regional Development*. OECD Environmental Data. Estados Unidos: CycloPe. Recuperado el 2013 de junio de 3, de http://www.uncrd.or.jp/env/spc/docs/Key%20note_Philippe%20Chalmin_World%20Waste%20Survey.pdf

Choi, J. (8 de marzo de 2004). *Online-Hochschulschriften der Universität Halle-Wittenberg an der Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt*. (O.-H. d.-W.-u. Sachsen-Anhalt, Ed.) Recuperado el 12 de abril de 2013, de <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>.

- Chusuei, S.C.; Lai, X.; Luo, K.; Goodman, D.W. (2001). Modeling heterogeneous catalysts: metal clusters on planar oxide. *Topics in catalyst*, 14(1-4).
- Ciambelli, P.; Palma, V.; Ruggiero, A. (2010). Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 190-197.
- CINU. (18 de noviembre de 2013). *Centro de Información de las Naciones Unidas (CINU)*. Obtenido de www.cinu.mx: <http://www.cinu.mx/temas/medio-ambiente/>
- Comas, J.; Mariño, F.; Laborde, M.; Amadeo, N. (2004). Bio ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98, 61-68.
- Correia, A., Chambino, T., Gonc, alves, L., Franco, A., Gonc, alves, R., Gonc, alves, A., . . . Bartolomeu, F. (2005). Municipal wastewater treatment with anodizing solid waste. *Desalination*, 185, 341–350.
- Departamento de Cristalografía y Mineralogía. (20 de mayo de 2012). *Obtención y Caracterización de Bohemita a partir de un residuo peligroso de la industria del aluminio*. Obtenido de <http://digital.csic.es/bitstream/10261/6195/1/Bohemita.pdf>.
- Duval, D.; Risbud, J.; Shackelford, J.F. (2008). Chapter 2. Mullite. En J. Shackelford, & R. Doremus. Springer.
- Eliás, X. (2012). *Reciclaje de los residuos industriales*. Madrid: Días de Santos. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=8yWSZebQsXgC&pg=PA683&dq=reuso,+reutilizaci%C3%B3n,+reciclaje&hl=it&sa=X&ei=uBesUfT5EpCC9gTt1YGYAg&ved=0CDAQ6AEwAQ#v=onepage&q=reuso%2C%20reutilizaci%C3%B3n%2C%20reciclaje&f=false>
- Extralum S.A. (2 de junio de 2013). Obtenido de http://www.extralum.com/np_a02b.html
- Fajardo, H., Longo, E., Mezalira, E., Nuernberg, G. B., Almerindo, G. I., Collasiol, A., . . . Carreño, N. (2010). Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. *Environmental Chemical Letter*, 8, 79-85.
- Fatsikostas, A.N.; Kondarides, D.I.; Verykios, X.E. (2001). Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications. *Chemical Communication*, 851-852.
- Gaggiano, R.; Moriamé, M.; Biesemans, M., & De Graeve, I.; Terry, H. (2011). Mechanism of formation of silicate thin films on porous anodic alumina. *Surface and Coatings Technology*, 5210-5217.
- Gobierno de Costa Rica, L. 8. (13 de julio de 2010). *LEY PARA LA GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS*. Obtenido de DISPOSICIONES GENERALES: http://www.ifam.go.cr/docs/ley_comentada%20final.pdf
- Gomes, V.; Labrincha, J. (2005). Synthesis of pigments using aluminum rich sludge. *American Ceramic Society Bulletin*, 9501-9503.
- Gonzalo, D.L. (2008). *Obtención y Caracterización de Bohemita a partir de un residuo peligroso de la industria del aluminio*. Recuperado el 20 de mayo de 2013, de Consejo Superior de Investigaciones Científicas: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/6195/1/Bohemita.pdf>.
- Gurria, A. (2008). *Resource Productivity in the G8 and the OECD*. OECD.org. Recuperado el 9 de junio de 2013, de <http://www.oecd.org/env/waste/47944428.pdf>

Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. (1997). Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters.*, 223-227.

Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Alemania: Wiley VCH. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=mZrVWBhinoC&pg=PA103&dq=superficial+area+and+active+center&hl=en&sa=X&ei=4XF4UqCjE6XJsQTWh4DIBA&ved=0CDAQ6AEwAQ#v=onepage&q=superficial%20area%20and%20active%20center&f=false>

Hoffman, D ; Singh, B.; Thomas, J. (1998). *Handbook of Vacuum Science and Technology*. (A. Press, Ed.) California, Estados Unidos. Obtenido de http://books.google.co.cr/books?id=HWvo5gKTiv0C&pg=PA560&dq=anodizing+and+sealing+and+nickel+acetate&hl=it&sa=X&ei=PZS_UenqKt5q4APCsYHYDg&ved=0CEUQ6AEwBA#v=onepage&q=anodizing%20and%20sealing%20and%20nickel%20acetate&f=false

Jaime, S.L. (21 de setiembre de 2011). El consumo y la generación de residuos sólidos: una problemática ambiental. 81. Recuperado el 16 de junio de 2013, de http://www.redisa.uji.es/artSim2011/CaracterizacionDeResiduosSolidos/El%20consumo%20y%20la%20generaci%C3%B3n%20de%20residuos%20s%C3%B3lidos_%20una%20problem%C3%A1tica%20ambiental.pdf

Jeonga, J., Lee, J., D.J., S., Seo, Y., Yoon, W., Lee, D., & Kim, D. (2006). Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂. *Applied Catalysis A: General*, 302, 151-156.

Kalpakjian, S.; Schmid, S. (2001). *Manufactura Ingeniería y Tecnología* (4ta ed.). Nueva Jersey: Prentice Hall. Recuperado el 12 de abril de 2013, de google books: http://books.google.co.cr/books?id=gilYI9_KKAoC&pg=PA913&dq=anodizado+proceso&hl=en&sa=X&ei=WmBtUfbtKabC4A0mulCQCA&ved=0CDIQ6AEwAQ#v=twopage&q=anodizado%20proceso&f=true.

Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Ramirez, P. (2002). *Journal of Catalysis*, 209, 306-317.

Losic, D., Short, K., Mitchell, J. M., Lal, R., & Voelcker, N. H. (2007). *Langmuir*, 23, 5014-5021.

Matar, S., Mirbach, M., & Tayim, H. (s.f.). *Catalysis in Petrochemical Processes*. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=MkD2JnDkZYyC&pg=PA185&dq=dry+and+water+and+catalyst&hl=es&sa=X&ei=EKDFT6v5DIy08ATR-qWxBg&ved=0CDEQ6AEwAA#v=onepage&q=dry%20and%20water%20and%20ca>

Matar, S.; Mirbach, M.J.; Tayim, H.A. (1989). *Catalysis in Petrochemical Processes*. En S. Matar, M. Mirbach, & H. Tayim, *Catlysis in petrochemical processes* (pág. 185). Nueva Zelanda: Kluwer Academic Publisher. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=MkD2JnDkZYyC&pg=PA185&dq=dry+and+water+and+catalyst&hl=es&sa=X&ei=EKDFT6v5DIy08ATR-qWxBg&ved=0CDEQ6AEwAA#v=onepage&q=dry%20and%20water%20and%20ca>

Min, Y.H. (2008). *Characterization of Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation*. USA: Pro Quest LLC. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=gzONMPZTYcMC&pg=PA42&dq=scherrer+equation+and+FWHM&hl=es&sa=X&ei=ed0PUsGkDpOa8wSI-IGwDg&ved=0CDQQ6AEwAQ#v=onepage&q=scherrer%20equation%20and%20FWHM&f=false>

Pappua, A. ; Saxena, M. ; Asolekar, S. (2007). Solid wastes generation in India and their recycling potential. *Building and Environment*, 42(6), 2311-2320.

Perego, C.; Villa, P. (1997). Catalyst Preparation Method. *Catalysis Today*, 34, 281-305.

Pereira, F; Hotza, D; Labrincha, J.A.; Segadaes, A. (2012). New cement formula made of industrial wastes. *International Center for Numerical Methods and Engineering*.

Perinaz, B-T; Hoornweg , D. (2012). *What a waste: A Global Review of Solid Waste Management*. Washington: The World Bank. Obtenido de http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/WDSP/IB/2012/07/25/000333037_2012072504131/Rendered/PDF/681350WPOREVIS0at0aOWaste20120Final.pdf

Purvesh, P. (2008). www.waikato.ac.nz. *Studies of anodising sludges and its uses*. Nueva Zelanda. Recuperado el 2 de junio de 2012, de <http://researchcommons.waikato.ac.nz/bitstream/handle/10289/4800/thesis.pdf?sequence=1>

Regalbuto, J. (2007). *Catalyst Science and Engineering*. USA: CRC Press.

Richardson, J., & Propp, J. (1986). *Journal of Catalysis*. 98, 457.

Ross, R. (s.f.). Recuperado el 12 de abril de 2013, de google books: <http://books.google.co.cr/books?id=TO9dSoiOP6gC&pg=PA20&dq=anodizing+properties&hl=en&sa=X&ei=DGxtUYqqLZPB4AOoqDwBQ&ved=0CFsQ6AEwCA#v=onepage&q=anodizing%20properties&f=false>.

Sánchez Sánchez , M., Navarro Yerga, R., Kondarides, D., Verykios, X., & Fierro, J. (2010). Effect of Metal Phase on Ethanol Steam Reforming Mechanism. *Journal of Physical Chemistry*, 114(11), 3873-3882.

Sánchez, S., Navarro, Y., Kondarides, D., Verykions, X., & Fierro, J. (2010). Mechanistic aspects of ethanol steam reforming reaction for hydrogen production on Pt,Ni y PtNi catalysts supported on gamma-alúmina. *Journal of Physical Chemistry*, 114, 3873-3882.

Santosa, P.S.; Santos, H.S.; Toledo, S.P. (2000). Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Materials Research*, Vol. 3, No. 4, 104-114, 20, 3(4), 104-114.

Shen, B., Shen, H., Pan, Y., Chen, T., & Cai, X. (18 de agosto de 2001). The Thermal Decomposition of Ni₂O₄*2H₂O. An In situ TP-XRD and TGA/FT-IR Study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 215(11), 1413-1418. Obtenido de <http://protein.uta.fi/~brshen/articles/2001Thermal.pdf>

Shen, J.P.; Song, C. (2002). Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H₂ production for fuel cells. *Catalysis Today*, 77, 89-98.

Shriver, D., Atkins, P., & Langford, C. (2004). *Química inorgánica*, (Vol. 2). España: Reverté. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=kowYpo5Dze0C&pg=PA776&dq=%C3%A1rea+superficial+and+centros+activos+and+catalizadores+heterog%C3%A9neos&hl=es-419&sa=X&ei=Y2R1UrehFMnQkQebrYDIDQ&ved=0CCwQ6AEwAA#v=onepage&q=%C3%A1rea%20superficial%20and%20centros%20activo>

Somasundaran, P. (2006). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor & Francis. Recuperado el 16 de junio de 2013, de

<http://books.google.co.cr/books?id=ooHw3XbYWIYC&printsec=frontcover#v=snippet&q=alumina&f=false>

Suárez, C. (2012). *Light metals 2012*. Estados Unidos de América: Wiley. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=fWcodZ9H-gEC&pg=PA158&dq=light+metals+and+carlos+su%C3%A1rez+and+alumina+and+calcination&hl=es-419&sa=X&ei=RsNRUob0HJOM9gTr54GICA&ved=0CC4Q6AEWAA#v=onepage&q=light%20metals%20and%20carlos%20su%C3%A1rez%20and%20alumina%20>

Talbert, R. (s.f.). *Paint and Coating industry*. Recuperado el 12 de abril de 2013, de <http://www.pcim.com/articles/powder-coating-on-aluminum-extrusion>

Trueba, M. &. (2005). 2005 γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 3393–3403. doi:doi:10.1002/ejic.200500348

Trueba, M. &. (2005). γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 3393–3403. doi:doi:10.1002/ejic.200500348

Ulate-Segura, D.; Mata-Segreda, J. (s.f.). Drying kinetics as method for the evaluation of relative diffusivity of water in porous materials.

Universidad Politécnica de Cartagena. (9 de octubre de 2007). *Difracción de Rayos X. Introducción*. Recuperado el 17 de agosto de 2013, de http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf

Vargas, C. M. (2006). *Estudio del uso del lodo residual de la empresa Extralum S.A. como material alternativo en la fabricación de cementos especiales*. Cartago, Costa Rica: Instituto Tecnológico de Costa Rica. Recuperado el 2 de junio de 2013, de <http://bibliodigital.itcr.ac.cr:8080/xmlui/bitstream/handle/2238/524/Informe%20Final%20de%20Proyecto.pdf?sequence=1>

Vargas, C. M.; Montero, V. M. (2006). Estudio del uso del lodo residual de la empresa Extralum S. A. como material alternativo en la fabricación de cementos especiales. *Tecnología en marcha*, 19(3), 17-26.

Vargas, M. (2013). *Estudio del Uso del Lodo Residual de la Empresa Extralum S.A. como Material Alternativo en la Fabricación de Cementos Especiales*. Obtenido de http://www.tec.ac.cr/sitios/Docencia/quimica/cipa/Paginas/estudio_lodo.aspx

Verma, N.K.; Khanna, S.K.; Kapila, B. (s.f.). *Comprehensive Chemistry XII*. Nueva Delhi: AJIT Printers. Obtenido de <http://books.google.co.cr/books?id=oAlxIVRzrN8C&pg=PA595&dq=chemisorption+and+enthalpy+adsorption&hl=en&sa=X&ei=KHN4UprlN6mqSASk0IHQDg&ved=0CDIQ6AEWAQ#v=onepage&q=chemisorption%20and%20enthalpy%20adsorption&f=false>

Wang, J., Bokhimi, X., A, M., & Novaro, O. J. (1999). Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst. *Phys. Chem. B.*, 103, 299-303.

World-aluminium. (s.f.). Recuperado el 17 de junio de 2013, de <http://www.world-aluminium.org/statistics/>.

Yaakob, Z.; Bshish, A.; Ebshish, A.; Tasirin, S.; Alhasan, F. (2013). Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol over Nickel Catalysts Supported on Sol Gel Made Alumina: Influence of Calcination Temperature on Supports. *Materials*. 6, 2229-2239. doi:10.3390/ma6062229.