

16. Ciencias e Ingeniería de Materiales

Catalizadores masivos Cu-Al-O en reacción tipo Fenton para la oxidación de fenol con peróxido de hidrógenoAlvarez Zurbano, Esteban; Barbero, Bibiana P.

ezurbano90@gmail.com; barbero.bibiana@gmail.com;

Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia.

Universidad Nacional de San Luis

Resumen

En este trabajo se prepararon catalizadores masivos Cu-Al-O con distintos contenidos de cobre y empleando distintas temperaturas de calcinación. Mediante un simple procedimiento de mezcla se logró una fuerte retención entre la fase activa y el soporte. Los catalizadores fueron caracterizados fisicoquímicamente por diversas técnicas y se evaluaron catalíticamente en la degradación de fenol con peróxido de hidrógeno en fase acuosa. Los resultados obtenidos mostraron un decrecimiento de la actividad catalítica en el orden: 3% Cu-900°C > 1% Cu-900°C > 2% Cu-700°C > 3% Cu-500°C > 1% Cu-500°C. Los más activos fueron los calcinados a mayor temperatura, y como es de esperar, también muestra mayor actividad catalítica, los de mayor contenido de cobre. En cuanto a la estabilidad de los catalizadores, la lixiviación del cobre muestra resultados muy alentadores. En cuanto al efecto de la temperatura de calcinación se puede apreciar que, contrariamente a lo esperado, el incremento de la temperatura no favoreció la estabilidad del catalizador.

Palabras clave: Catalizadores masivos, evaluación catalítica, cupro-Fenton**Introducción**

Las aguas residuales que provienen de industrias químicas, cosméticas, textiles, papeleras, etc. pueden contener compuestos fenólicos que mediante tratamientos biológicos tradicionales pueden resultar de difícil degradación. En tal caso, resulta apropiado emplear de procesos avanzados de oxidación para degradar dichos contaminantes. Los

procesos avanzados de oxidación consisten en la generación de radicales hidroxilos (HO•) a partir de un oxidante fuerte, como pueden ser ozono o peróxido de hidrógeno, mediante una fuente de activación, por ejemplo, algún tipo de radiación o el uso de catalizadores. Los radicales hidroxilos tienen como característica que son altamente oxidantes y capaces de degradar casi

toda la materia orgánica presente en un agua residual. Dentro de los procesos avanzados de oxidación, el proceso Fenton es uno de los más conocidos y consiste en emplear peróxido de hidrógeno como oxidante y iones Fe^{2+} en solución como catalizador [Asghar, A., et al (2015) J. Cleaner Production 87. 826-838.]. Este proceso tiene condiciones rígidas, ya que debe llevarse a cabo en un rango de $\text{pH} \approx 3$ para evitar que el hierro precipite y para que prevalezcan las especies oxidantes $\text{HO}\cdot$. En los últimos años ha surgido la propuesta alternativa para esto, y emplea otros iones metálicos, tales como cobre, cerio, manganeso, que también pueden generar radicales hidroxilos a partir de peróxido de hidrógeno, pero en un rango de pH más amplio ($\text{pH} 3 - 7$) [S. Navalon, et al (2010) Appl. Catal. B 99. p. 1-26.]. Cuando se usa cobre como catalizador, la reacción suele denominarse cupro-Fenton, y en varios ensayos de oxidación de compuestos orgánicos, el cobre ha demostrado una actividad mayor que el hierro [Mantzavinos, D. (2003). Water Air Soil Pollut. Focus 3. p. 211-221.]. Particularmente en ensayos de oxidación de fenol se han obtenido altos niveles de mineralización [Inchaurrondo, N., et al (2014) Advanced Oxidation Technologies, M. I. Litter, R. J. Candal, J. M. Meichtru (Eds.), CRC Press, Leiden p.81-97.]. El principal inconveniente al usar cobre

como catalizador en la reacción Fenton es su toxicidad, por lo que el nivel admisible en las aguas residuales es más bajo que para hierro. Por lo tanto, si la reacción se lleva a cabo en fase homogénea, es indispensable acoplar un proceso eficiente de recuperación del cobre en solución, que podría ser una precipitación y posterior separación por filtración, decantación o centrifugación [Inchaurrondo, N., et al (2014). Chem. Eng. J. 251. p. 146-157.]. Para evitar estas etapas adicionales en un proceso de tratamiento de aguas residuales, se ha propuesto el uso de catalizadores sólidos. El desafío que se plantea es obtener catalizadores estables, es decir, que el metal activo no lixivie en el medio de reacción, de modo que puedan ser reutilizados y el agua tratada pueda ser descargada sin procesamiento posterior. En este trabajo, nos hemos propuesto insertar la fase activa al sistema antes de tener la alúmina, ya que en trabajo anteriores se demostró que, si formamos el sistema partiendo de la alúmina y luego incorporando el cobre, el catalizador que obtenemos no es lo suficientemente estable. La idea sería formar el sistema a la vez que formamos la alúmina como soporte. La alúmina es un óxido ampliamente usado como soporte catalítico y permitiría la dispersión de una fase activa de cobre sobre su superficie, entonces se prepararon catalizadores

masivos (Cu-Al-O) de cobre, mezclando de forma directa la suspensión coloidal de bohemita Nyacol con una solución acuosa de concentración 0,25 M de sal precursora (CuNO_3) de la fase activa, lo que favorecería, en principio, una mayor retención entre soporte-fase activa.

Objetivos

El objetivo es obtener un catalizador activo y estable en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno en medio acuoso.

Materiales y Métodos

En busca de mejorar la interacción fase activa-soporte se sintetizaron catalizadores. La síntesis consistió en mezclar la suspensión coloidal de bohemita Nyacol (antes de obtener alúmina) directamente con la sal nitrato de cobre, lo que permitió que se formara un gel, ya que el Cu^{2+} actúa como coagulante. Luego, este gel se secó durante una noche a 70°C , después se molió y se pasó por tamiz de $105\mu\text{m}$, y finalmente se procedió a la calcinación.

Las técnicas de caracterización empleadas fueron:

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en equipo Analizador Termogravimétrico Shimadzu TGA-51. En el análisis se emplearon alrededor de 10

mg de muestra y la temperatura se incrementó a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 900°C , en flujo de aire.

Espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS): El contenido de cobre en los catalizadores se pudo determinar mediante espectroscopia de absorción atómica (FAAS). Las muestras fueron digeridas con HCl, pero también mediante dicha técnica fue que se pudo hacer el seguimiento del cobre lixiviado post-reacción.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR): El análisis se realizó en el espectrómetro NICOLET PROTEGE 460, rango de medición 250 a 4000 cm^{-1} , número de barridos 64, resolución 4 cm^{-1} . Se realizó el análisis mediante la técnica de la pastilla de KBr(s), donde se prepara una pastilla que contiene 1% del catalizador en bromuro de potasio, secado previamente, que a su vez es utilizado de background para ajustar el fondo y evitar interferencias.

Las fases cristalinas fueron identificadas mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Rigaku con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418\text{ nm}$) y filtro de níquel, operado a 30 kV y 25 mA.

Ensayos de actividad catalítica

El comportamiento catalítico fue evaluado en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno. Para esto, el catalizador en polvo se dispersó mediante agitación magnética en una solución fenólica, en un vaso de precipitado al abrigo de la luz, manteniendo una relación de 1 gramo de catalizador por litro de solución. La solución a tratar fue 1 mM de fenol y 14 mM de peróxido de hidrógeno, lo cual corresponde a la relación estequiométrica para la oxidación total del fenol. El pH inicial de la solución de fenol fue ajustado a 6 con ácido sulfúrico, y una vez iniciada la reacción, el pH fue monitoreado, pero no ajustado. La temperatura de la solución fue mantenida a $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en la reacción durante la evaluación catalítica. El progreso de la reacción se determinó midiendo la concentración de fenol y la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo de reacción durante 240 minutos. La concentración de fenol se determinó por el método colorimétrico directo (método estándar 5530D) de la 4-aminoantipirina. La concentración de peróxido de hidrógeno se midió por el método colorimétrico usando oxisulfato de titanio. Después de la evaluación catalítica, el catalizador fue separado de la solución por centrifugación a 2200 rpm y a la solución residual se determinó el contenido de cobre por absorción atómica.

Resultados y Discusión

Con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración de cobre y la temperatura de calcinación sobre la estabilidad y actividad catalítica, se propuso un diseño experimental de tipo central compuesto con dos factores y a dos niveles. En base a información de la literatura y la experiencia previa, el contenido de cobre se varió entre 1 y 3 % en peso. Para definir el rango de temperatura de calcinación, se realizó un análisis termogravimétrico (Figura 1) al precursor que contenía 3% de cobre. Los resultados indicaron que a partir de 500°C no se observan pérdidas de masa apreciables, por lo que esta fue la menor temperatura empleada. El valor máximo, 900°C , se seleccionó en base a resultados de otros investigadores.

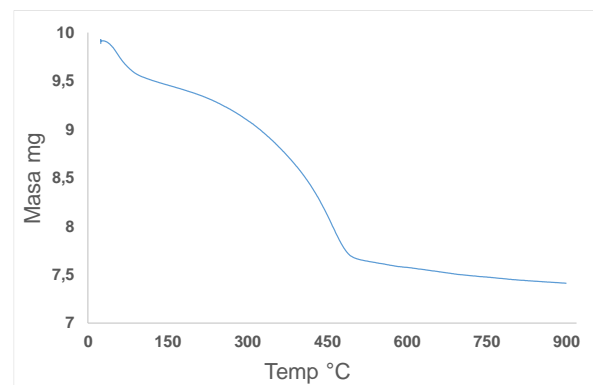


Figura 1: TGA del AIOOH-Cu 3% sin calcinar ($-\Delta m$: 25 %).

Tabla 1. Características de los catalizadores a preparar.

Muestra	Cont. de Cu (%)	Temp. de calcinación (°C)	Nombre catalizador
1	1	500	1%Cu-500
2	3	500	3%Cu-500
3	2	700	2%Cu-700
4	1	900	1%Cu-900
5	3	900	3%Cu-900

Al evaluarlos catalíticamente, los resultados se pueden apreciar en la Figura 2.

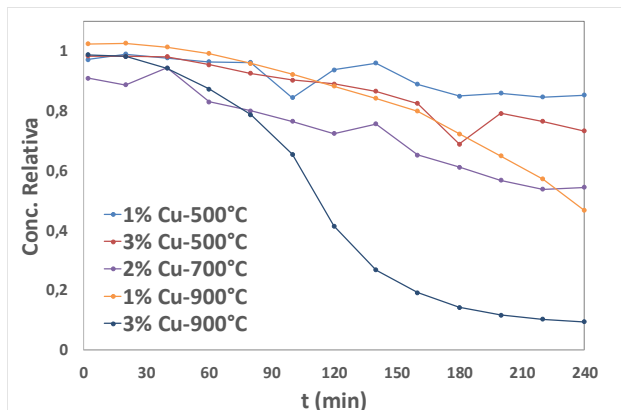


Figura 2. Degradación de fenol de catalizadores masivos Cu-Al-O

Como se puede apreciar en la figura, los catalizadores manifiestan una actividad catalítica que decrece en el siguiente orden:

3% Cu-900°C > 1% Cu-900°C > 2% Cu-700°C > 3% Cu-500°C > 1% Cu-500°C

Los más activos fueron los calcinados a mayor temperatura, y como es de esperar, el mayor contenido de cobre también muestra mayor actividad catalítica, aunque este efecto es muy leve en los

catalizadores calcinados a 500°C. El mismo comportamiento mantuvieron los catalizadores al consumir el H₂O₂ necesario para degradar el fenol. En la Tabla 2 se comparan los resultados de actividad catalítica (considerando la conversión de fenol a 4 horas de reacción) y la cantidad de cobre lixiviado durante la reacción.

Catalizador	Conversión de fenol a 4 h de reacción (%)	Cobre lixiviado durante la reacción (ppm)
1% Cu-500°C	15	0,15
3% Cu-500°C	27	0,45
2% Cu-700°C	46	1,21
1% Cu-900°C	53	1,46
3% Cu-900°C	90	4,59

Tabla 7: Actividad catalítica y cantidad de cobre lixiviado durante la reacción.

Como puede observarse, en todos los casos se logra una lixiviación del cobre menor que en los catalizadores soportados, lo cual es muy alentador. En cuanto al efecto de la cantidad de cobre se observa que al aumentar de 1% a 3%, a cualquiera de las dos temperaturas de calcinación empleadas (500°C y 900°C), la cantidad de cobre lixiviado también se triplica. En cuanto al efecto de la temperatura de calcinación se puede apreciar que, contrariamente a lo esperado, el incremento de la temperatura no favoreció la estabilidad del catalizador, ya que se observa una mayor lixiviación

de cobre a mayor temperatura de calcinación. Probablemente, la mayor temperatura de calcinación produce una transformación de fase de la alúmina y/o una fuerte reducción del área superficial, lo que produciría una segregación de la fase CuO que lixiviaría fácilmente al no estar interaccionando de manera importante con la alúmina.

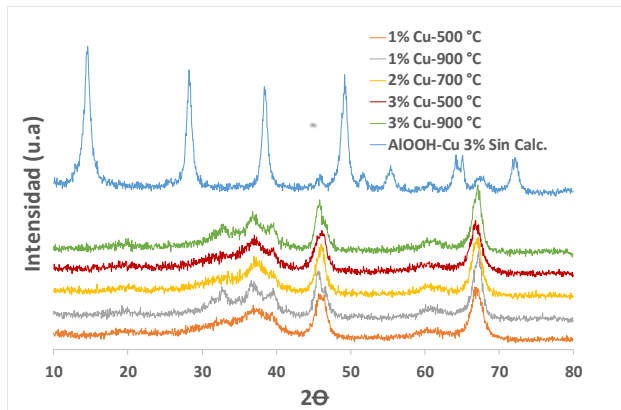


Figura 3: Patrón de difracción de los catalizadores masivos.

Mediante DRX se pudo determinar que el precursor con 3% Cu sin calcinar corresponde a un patrón de Bohemita, AlOOH, según la ficha PDF 083-2384. Los catalizadores calcinados hasta 700°C siguen manteniendo el patrón de difracción de la alúmina (γ -Al₂O₃), como en los casos de los catalizadores soportados, pero en los catalizadores que fueron calcinados a 900°C, aparecen picos adicionales alrededor de los 33° y los 40° aproximadamente, los cuales corresponden a un patrón de alúmina transformado correspondiente a δ -Al₂O₃ (PDF-46-1131). En ningún caso se

detectan picos que puedan atribuirse a CuO.

Con el objetivo de obtener un conocimiento más detallado de las características fisicoquímicas de estos catalizadores, se están realizando mediciones de área superficial específica y se están estudiando los espectros de FT-IR que se muestran en la Figura 4.

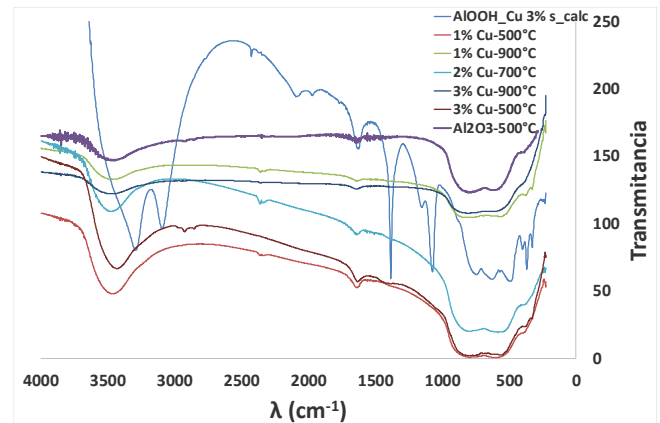


Figura 4: FTIR de los catalizadores masivos, el precursor con 3% Cu y γ -Al₂O₃ como fases de referencia.

Conclusiones

Mediante este método de síntesis, siguiendo un constante cuidado con cada paso de mezclado y secado, se logró obtener catalizadores de cobre a distintas temperaturas de calcinación lo que evidenció una mejora en cuanto a los niveles de lixiviación de cobre post-reacción, y con ello, la estabilidad de los catalizadores, que son bastante bajos, aunque no todos cumplen con los niveles de lixiviación de cobre en el agua residual tratada (1 ppm para descarga en cuerpo

de agua superficial o 2 ppm para descarga en colectora cloacal), valores registrados por la legislación provincial vigente (Res. 54/14 y Decreto 7755/14). En tal caso, los catalizadores que se ajustan a los valores de lixiviación adecuada, su actividad catalítica se puede mejorar ajustando variables como el pH y temperatura de reacción.

p.347-351.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento por parte del CONICET y la UNSL.

Bibliografía

- Asghar, A., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W; J. (2015) Cleaner Production 87. p. 826-838.
- Navalon, S., Alvaro M., García H. (2010) Appl. Catal. B 99 1-26.
- Mantzavinos, D. (2003) Water Air Soil Pollut. Focus 3. p. 211-221.
- Inchaurredo, N., Font, J., Haure, P. (2014) Advanced Oxidation Technologies, M. I. Litter, R. J. Candal, J. M. Meichtru (Eds.), CRC Press, Leiden p.81-97.
- Inchaurredo, N., Contreras, E., Haure, P. (2014). Chem. Eng. J. 251. p. 146-157.
- Castro, I. U., Stüber, R., Fabregat A., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C. Hazard J. (2009) Mater. 163. p. 809-815.
- Friedrich, L. C., de Paiva, C. L., Zanta, S., Machulek Jr. A., de Oliveira Silva, V., Quina, F. H.; Sci. Agric. 69-6 (2012)