

Catalizador a base de cerio para la eliminación de formaldehído

Caballero-Dorantes Carlos Alberto, Rodríguez-Carrasco Estefanía, Gutiérrez-Arzaluz Mirella*
Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel, Aguilar-Martínez Octavio

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:

02/agosto/2019

Aceptado:

17/agosto/2019

Palabras clave:

Óxido de cerio,
formaldehído, oxidación
húmeda catalítica

Keywords:

Cerium oxide,
formaldehyde, catalytic
wet oxidation

RESUMEN

La presente investigación contribuye al estudio de la degradación de formaldehído, mediante la reacción de Oxidación Húmeda Catalítica (CWO), utilizando catalizadores de óxidos mixtos de cerio, cobre y cobalto soportados en alfa y gama alúmina comercial, con un alto contenido de Ce en relación a los otros dos metales, con el fin de aumentar la eficiencia en la eliminación del contaminante mediante la oxidación total del formaldehído, dadas las propiedades redox que presenta el Ce. En este trabajo se verificó una mayor degradación del contaminante con el aumento tanto de la temperatura de reacción, como de la presión del agente oxidante.

ABSTRACT

This research contributes to the study of formaldehyde degradation, by means of the Catalytic Wet Oxidation (CWO) reaction, using mixed oxides catalysts of cerium, copper and cobalt supported in alpha and gamma alumina commercial both catalysts, with a high Ce content in in relation to the other two metals, in order to increase the efficiency in the elimination of the contaminant by means of the total oxidation of formaldehyde, given the redox properties that Ce presents. In this work a greater degradation of the contaminant was verified after the increase of both the reaction temperature, as of the oxidizing agent pressure.

Introducción

Las aguas residuales provenientes de industrias tales como: de disolventes, del petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes, etc., contienen compuestos orgánicos refractarios, y éstos suelen acabar en el agua de ríos, lagos, lagunas, entre otros cuerpos de agua y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo (Barba, 2002). Estos compuestos orgánicos tienen estructuras moleculares complejas, persistentes a la degradación por microorganismos, lo que provoca un severo impacto ambiental del cuerpo de agua que los contenga, logrando terminar con toda la biota que lo habita (Urzua, 2007).

Algunos de estos compuestos son altamente tóxicos y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible, pues en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos compuestos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes (Silva et al., 2003). Este es el caso del formaldehído que, en México, es descargado principalmente por la industria papelera, la madera y en menor proporción la alimentaria y la de cosméticos.

Una gran parte de los vertidos residuales que generan estas industrias, contienen compuestos orgánicos refractarios en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante, lo que ocasiona un deterioro gradual de biodiversidad y compromete un desarrollo sustentable (Silva et al., 2003). El formaldehído, es considerado un contaminante altamente tóxico. En 1987, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU., catalogó al formaldehído como un probable cancerígeno en seres humanos en situaciones de exposición alta o prolongada (EPA) y en 2011, el Programa Nacional de Toxicología de EE.UU. describió al formaldehído como cancerígeno. Ante este tipo de escenario es necesario la búsqueda de nuevas tecnologías eficientes, que den un tratamiento eficaz a este tipo de efluentes y contribuir en la reducción de la pérdida de biodiversidad y desarrollo sustentable de los servicios que nos brindan los diversos tipos de ecosistemas existentes, tales como captación de CO₂, servicio de regulación como purificación de agua, provisión de alimentos, formación de suelo, entre otras (UNESCO, 2010).

En este trabajo se estudió la eliminación del formaldehído, compuesto orgánico refractario como parte del tratamiento terciario de efluentes acuosos, en un sistema por lotes, donde se realiza una reacción trifásica, utilizando catalizadores de metales de transición (Ce, Cu, Co) que se soportaron en un material cerámico de alúmina comercial, lo cual permitió trabajar en condiciones bajas de presión y temperatura en la

reacción de oxidación húmeda catalítica (CWO, por sus siglas en inglés), beneficiando directamente en el costo del tratamiento, al reducir el consumo de energía y logrando la mineralización total del formaldehído sin la generación de algún tipo de lodo contaminado y ni de otros productos secundarios en solución.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de todos los catalizadores se usaron sales precursoras de: Ce(NO₃)₃·6H₂O con 99% de pureza, Cu(NO₃)₂·H₂O al 99% y Co(NO₃)₂·6H₂O con 98% de pureza, marca Sigma-Aldrich. Se prepararon los catalizadores trimetálicos Ce-Cu-Co soportados en α-Al₂O₃ o γ-Al₂O₃, para la síntesis de cada uno de estos catalizadores se usó el método de co-impregnación. Los materiales preparados fueron zonificados para asegurar la homogeneidad del depósito, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas y posteriormente se sometieron a calcinación a temperatura de 350°C en atmósfera inerte de N₂ por 2 horas.

Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó empleando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), se usó un difractómetro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) se usó un microscopio modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Reducción a Temperatura Programada (TPR) un equipo analizador modelo BelCat de la marca Bel Japan utilizando una atmósfera reductora.

Eliminación de formaldehído

La reacción de CWO de formaldehído se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado marca Parr. Los ensayos se realizaron con un volumen de 250 mL de una solución de HCHO y de concentración de 100 ppm con una relación masa catalizador/volumen de reacción de 1, la agitación se mantuvo a 400 rpm y se estudiaron dos temperaturas de reacción de 25 y 60°C y dos presiones, 1 y 2 atmósferas.

El análisis de la eliminación de formaldehído se siguió por cromatografía de gases, por lo que todas las muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent 5890 serie II, con un detector FID y una columna HP-PlotQ de 30 m de longitud y 20 μm de espesor; programado con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 180°C, con una temperatura en el inyector de 250°C y en el detector de 200°C.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

En la figura 1, se presentan los difractogramas de los catalizadores trimetálicos Cu-Co-Ce/ γ -Al₂O₃ y Cu-Co-Ce/ α -Al₂O₃, donde se observan los picos característicos del óxido de cerio, que corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la cerianita y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característica de los óxidos mixtos a base de Ce (Yu et al., 2014; Ma et al., 2014). Para el catalizador soportado en alfa-alúmina, se observan picos muy pequeños a 31.5, 37 y 65.5° correspondientes a la fase espinela del óxido de cobalto (Tamayo et al., 2018).

En la figura 2, se muestran las micrográficas de los óxidos mixtos soportados tanto en γ -Al₂O₃ como en α -Al₂O₃, observándose granos más grandes en los cúmulos de la gamma alúmina (ver figura 2A) con respecto a los granos de los cúmulos de la alfa alúmina (ver figura 2B).

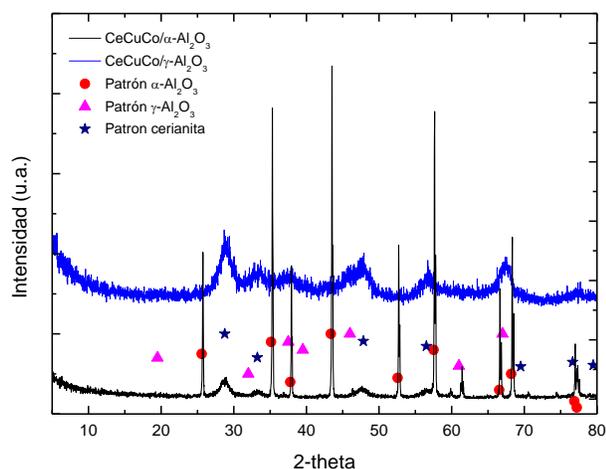
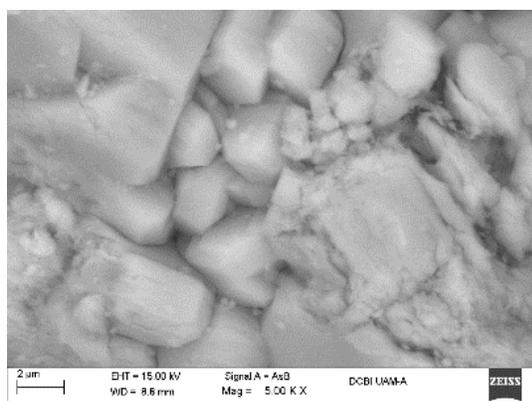
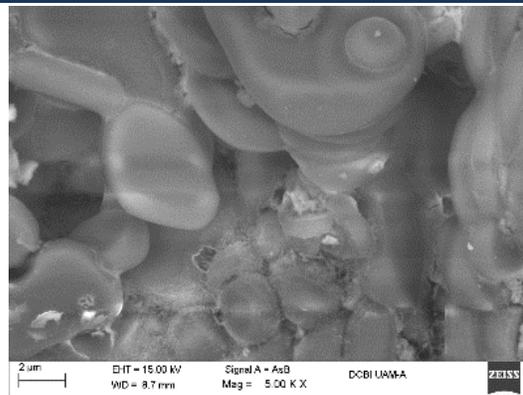


Figura 1. Difractograma XRD de óxidos mixtos a base de cerio soportados tanto en alfa como en gama alúmina.



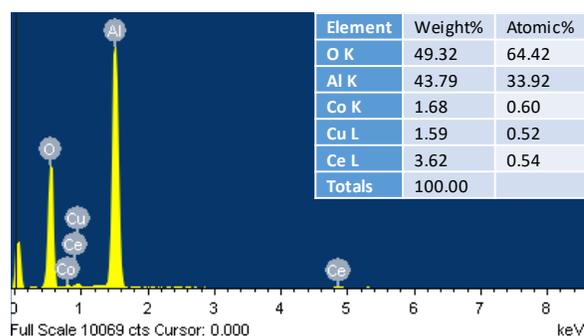
A



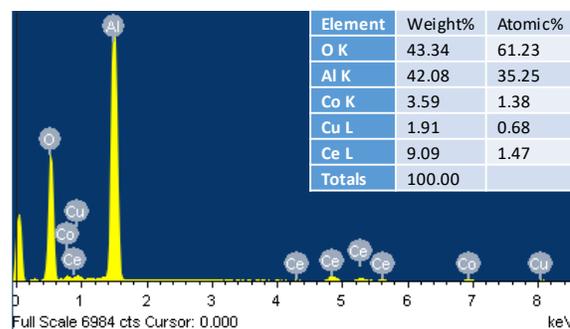
B

Figura 2. Micrográficas por SEM de los óxidos mixtos a base de cerio soportados, A. gama alúmina, B. alfa alúmina.

La figura 3, muestra los espectros del análisis elemental por SEM/EDS de las muestras de óxidos mixtos a base de cerio soportados tanto en alfa como en gama alúmina, la figura 3A, corresponde al soporte de gamma alúmina y la figura 3B, corresponde al soporte de alfa alúmina, se puede observar que hay un mayor contenido de los elementos metálicos que conforman el óxido mixto en la muestra soportada en alfa alúmina.



A



B

Figura 3. Análisis elemental de los óxidos mixtos a base de cerio soportados, A. gama alúmina, B. alfa alúmina.

Los resultados de TPR (ver figura 4) muestra que el catalizador trimetálico $\text{CeCuCo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan cuatro picos de consumo de hidrógeno y a temperaturas el primero con un máximo en 185°C , el segundo en 222°C , el tercero en 251°C y el último a 465°C , lo que sugiere que hay una fuerte interacción entre los tres óxidos metálicos inducida por el establecimiento de un contacto íntimo entre los tres elementos, este mismo comportamiento ya fue observado y reportado por Park et al., (2005), tal y como ya se había discutido en trabajos previos (Rodríguez et al., 2017).

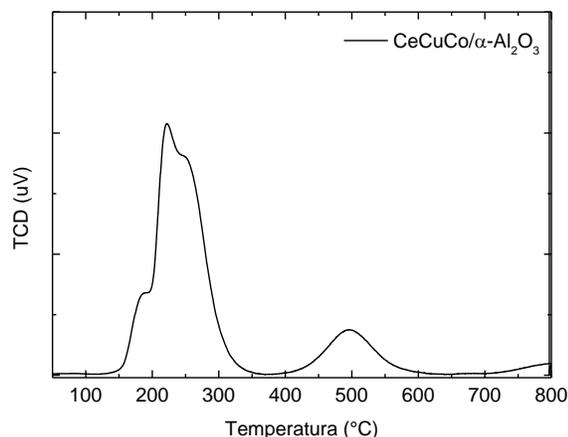


Figura 4. Análisis TPR del óxido mixto soportado en alfa alúmina.

Resultados de eliminación de formaldehído

La figura 5, muestra los resultados de la conversión total de formaldehído al cabo de cuatro horas de reacción con $\text{CeCoCu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

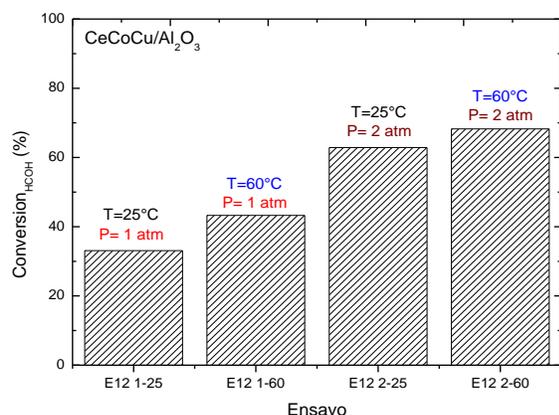


Figura 5. Conversión de formaldehído con el catalizador $\text{CeCoCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 20 y 60°C y 1 y 2 atm de aire.

En general se observa que a menor presión y menor temperatura hay menor conversión, alcanzándose apenas un 30% de conversión, cuando se incrementa la temperatura a 60°C la conversión se ve incrementada en un 10% aproximadamente y el efecto más importante se observa con el aumento de la presión, ya que a

temperatura ambiente se observa un incremento del 30% más en la conversión y a la temperatura de 60°C se ve un incremento del 25% más en la conversión del contaminante, obteniéndose un 68% de conversión a 2 atm y 60°C .

La figura 6, presenta los espectros de FTIR de las muestras probadas en la reacción CWO del HCOH con el catalizador $\text{CeCoCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para los ensayos a 25 y 60°C , 1 y 2 atm de gas oxidante, los espectros de las cuatro muestras se comparan con el espectro del catalizador fresco, antes de reacción, con el fin de comprobar la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular por una oxidación deficiente del HCOH.

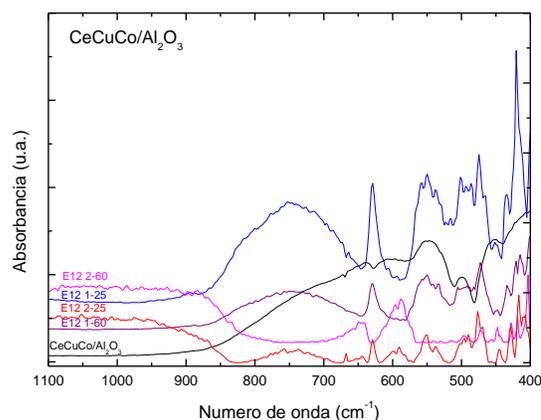


Figura 6. Espectros FT-IR del catalizador trimetálico antes y después de ensayo de reacción a 25 y 60°C , 1 y 2 atm.

El CO_2 producto de la mineralización fue capturado en forma de carbonato de estroncio y se corroboró mediante FTIR (ver figura 7), encontrándose las bandas características alrededor de $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (fuertes, carbonato unidentado), $900\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ (medias, carbonato bidentado) y $760\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ (débiles, bicarbonato). Estas bandas corresponden a las vibraciones características del grupo CO_3^{2-} (Ostrooumov, 2007).

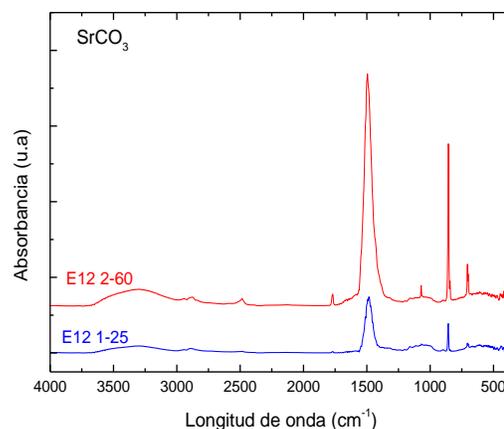


Figura 7. Espectros FT-IR del carbonato de estroncio generado tras la mineralización de HCOH utilizando catalizador trimetálico soportado.

Conclusiones

Mediante, las pruebas de conversión de formaldehído se verificó la eliminación del contaminante en agua y se comprobó el efecto de la presión y temperatura, en la reacción de CWO de formaldehído presente en agua contaminada. Se pudo verificar que el efecto del aumento de la presión en una atmósfera, así como el incremento de la temperatura en 35 unidades, favorece la oxidación del formaldehído cuando la concentración de éste es de 100 ppm y se comprobó una oxidación total o sea la mineralización, por la formación del carbonato de estroncio, así como también la presencia de señales muy tenues de algunas especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador residual debido a una oxidación incompleta del formaldehído.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Barba HO L.E. (2002). Contaminación del agua y parámetros de medición. Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente.

Environmental Protection Agency (EPA). Formaldehyde Chemical Profile and Emergency First Aid Treatment Guide. Recuperado en Octubre de 2015 de: http://yosemite.epa.gov/oswer/ceppoehs.nsf/Alphabetical_Results?OpenView&Start=117.

Environmental Protection Agency U.S., Office of Air and Radiation, Volume II, (1989).

Ma, L., Wanga, D., Li J., Baib, B., Fub, L., Li Y., (2014). Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. *Appl. Catal. B: Environmental* 148-149, 36-43.

Ostrooumov M. (2007) Espectros infrarrojos de reflexión de minerales de diferentes clases cristalógicas. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, geomología y arqueometría*. Illustrated ed.: UNAM. México.

Park J.W., Jeong J.H., Yoon W.L., Kim C.S., Lee D.K., Park Y-K, Rhee Y.W. (2005). Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 209-220.

Rodríguez-Carrasco E., Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M. (2017). Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, Año 3. No. 3, QM 381-386.

Silva, A.M.T., Castelo-Branco, I.M., Quinta-Ferreira, R.M., Levec, J. (2003). Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 963-970.

Tamayo A., Rodríguez M^aA., Arroyo C., Beltran-Heredia J., Rubio F. (2018) Dependence of the synthetic strategy on the thermochemical energy storage capability of Cu_xCo_{3-x}O₄ spinels. *Journal of the European Ceramic Society* 38 1583-1591.

UNESCO, (2010). Servicios de los ecosistemas y el bienestar humano. Recuperado el 19 de abril del 2017, de: www.unescoetxea.org/dokumentak/Ecosystemas_bienestar.pdf.

Urzúa Esteva E. (2007). Proceso para degradar compuestos recalcitrantes presentes en el agua. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ).

Yu S.-W., Huang H.-H., Tang C.-W., Wang C.-B. (2014). The effect of accessible oxygen over Co₃O₄-CeO₂ catalysts on the steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 20700-20711.