

Eliminación de formaldehído mediante CWO

Reyes Guzmán Jecika F. *, Gutiérrez Arsaluz Mirella,
Múgica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel.

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*jessy_2562@hotmail.com

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores en polvo y en membrana de óxidos mixtos de Co-Cu-Ce soportados en Al_2O_3 comercial en polvo y en una membrana inorgánica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Estudio de Análisis Químico Elemental. Para evaluar la eficiencia de los materiales catalíticos impregnados con los óxidos mixtos se realizaron estudios de actividad catalítica para la Oxidación Húmeda Catalítica (CWO) de una solución de formaldehído con concentración de 500 ppm en un reactor de tanque agitado, con flujo continuo de la fase oxidante.

Palabras clave: membrana catalítica, formaldehído, CWO, óxidos mixtos.

ABSTRACT

In this paper, powder catalysts and mixed oxide membrane Co-Cu-Ce supported on Al_2O_3 commercial powder and an inorganic membrane were synthesized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Chemical Elemental Analysis Study. Catalytic activity studies for Catalytic Wet Oxidation (CWO) of formaldehyde solution with a concentration of 500 ppm in slurry stirred tank reactor type, with continuous flow of the oxidizing phase.

Key words: catalytic membrane, formaldehyde, CWO, mixed oxides.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para mantener la vida en el planeta y lamentablemente, su manejo es muy deficiente y no se ha conservado adecuadamente. Por lo tanto es una de las principales preocupaciones en todo el mundo y es una obligación prevenir la contaminación y estudiar el tratamiento de los efluentes contaminados a través de soluciones correctivas existentes y futuras para el tratamiento de efluentes industriales (Gil, 2009). El formaldehído es un importante contaminante ambiental con evidencia de efectos adversos sobre la salud, a concentraciones superiores a 0.9 ppm, ya que resulta ser un compuesto cancerígeno para los humanos (Andersen y Dennison, 2001; Tomkins, *et al.*, 1989). El Formaldehído existe en mayor concentración en las descargas de aguas residuales industriales, las principales industrias que descargan este contaminante orgánico, es la industria química, industria que procesa la madera, industria de papel, tratamiento de los textiles y otras industrias (Cotsaris y Nicholson, 1993).

Debido a su toxicidad, los efluentes líquidos que contienen altas concentraciones de formaldehído son difíciles de tratar por procesos convencionales, por lo que es necesario el uso de tecnología avanzada que puede ser combinada con los sistemas convencionales para hacer posible una mejora significativa en la calidad del efluente de agua (Carriazo *et al.*, 2012). Por lo tanto, los tratamientos químicos de oxidación surgen como solución prometedora para la degradación de compuestos orgánicos. En particular, la oxidación húmeda catalítica, ya que las condiciones de operación son más suaves, selectivas a la formación de CO₂ como producto final de la oxidación de los contaminantes orgánicos (Lu y Hegemann, 1998; Carriazo *et al.*, 2012).

Por lo tanto, los estudios catalíticos tienen hoy en día gran importancia en el tratamiento de efluentes industriales por oxidación húmeda. La información contenida en la literatura relativa a la oxidación catalítica de formaldehído en fase líquida es escasa. Consecuentemente, es de gran importancia desarrollar un catalizador activo, barato y estable para la degradación de formaldehído por CWO (Adrián M.T. Silva *et al.*, 2003).

Los estudios para la oxidación de formaldehído, utilizando la γ -Al₂O₃ como el soporte para sintetizar catalizadores de metales soportados, debido a su bajo costo, estabilidad térmica y química, alta superficie específica y carácter anfótero. Se ha encontrado que aunque no hay oxígeno en la superficie activa sobre γ -Al₂O₃, los hidroxilos superficiales tienen la capacidad para oxidar parcialmente el HCHO en intermedios como el ión formiato, que puede oxidarse adicionalmente en CO₂ y H₂O. Este estudio desafía la idea tradicional de metales nobles soportados en óxidos reducibles para la oxidación HCHO a temperatura ambiente (Bing-bing Chen *et al.*, 2013).

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados (óxido de vanadio, molibdeno, cromo, cobalto, Cobre, níquel, etc.) frecuentemente se preparan depositando el óxido metálico sobre un soporte con una alta área superficial. Los catalizadores mixtos basados en ceria han sido aplicados para mejorar las propiedades iniciales de los óxidos monometálicos tales como resistencia térmica, obteniéndose como resultado catalizadores altamente eficientes y activos a bajas temperaturas (Gino Picasso *et al.*, 2013).

El objetivo principal de este trabajo, fue la degradación del formaldehído presente en efluentes acuosos mediante la reacción de CWO, utilizando catalizadores que tienen como fase activa, un óxido mixto conformado por tres metales Co-Cu-Ce, soportados en dos diferentes configuraciones de materiales, por una parte sobre un soporte comercial, de naturaleza inorgánica y con geometría tubular, de alúmina con configuración asimétrica de α -alúmina y γ -alúmina, y por otro lado alfa-alúmina comercial en polvo, impregnando el óxido mixto Co-Cu-Ce en ambos materiales por el método de impregnación húmeda.

METODOLOGÍA

Síntesis de la membrana catalítica

Para la síntesis de los materiales catalíticos se utilizaron soluciones precursoras de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.5 M y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 M y como agente precipitante $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 2 M, todos de la marca Aldrich.

Para la preparación de la membrana catalítica se usó un soporte comercial de γ -Alúmina con geometría tubular, al interior del tubo se colocó una mezcla de las tres soluciones precursoras, se dejó impregnar por 15 min y posteriormente se colocó la solución de urea y se sometió a vibraciones de ultrasonido por 10 min, posteriormente se trasladó a un autoclave, el cual se colocó en un horno marca Thermolyne Serie 9000, durante 24 h a 100 °C, posteriormente se lavó y se dejó la membrana a 80 °C para quitar humedad durante 24h. Finalmente, se colocó la membrana en una mufla a 350 °C y 3 °C/min durante tres horas y media con un flujo de aire.

Síntesis del catalizador en polvo

El catalizador en polvo se preparó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, para esto se usó alúmina comercial como soporte: Al_2O_3 (Aluminium oxide Al_2O_3 , calcined, +325 mesh, Marca: Sigma-Aldrich), una vez hecha la impregnación con las soluciones metálicas se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente, y se procedió a calcinar en la mufla a 350 °C y 3°C/min durante tres horas con un flujo de aire.

Caracterización

Los materiales sintetizados se han caracterizado por diferentes técnicas como son: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip, modelo x'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

Reacción de oxidación húmeda catalítica

La eliminación de formaldehído mediante la reacción CWO se estudió en un reactor convencional de tanque agitado marca Parr, con flujo continuo de oxígeno a presión de 6 bar, concentración inicial de contaminante de 500 ppm, con un volumen de reacción de 250 ml, la reacción se estudió por espacio de 4h y a temperatura ambiente. Los polvos se suspendieron en la solución de HCHO y para el caso de la membrana, ésta se colocó dentro de una cesta de acero inoxidable, que se sujetó a la flecha del agitador del reactor (Figura 1).

Los productos de reacción en fase líquida se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo marca Agilent con detector FID y columna HP-FFAP de 30 m de longitud. Los gases producto de la reacción se hicieron burbujear en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.1 M, con el fin de capturar el CO_2 producto de la mineralización del formaldehído y el producto precipitado (CaCO_3) se analizó por FTIR.



Figura 1. Reactor Autoclave marca Parr, acoplado a la flecha de agitación una canasta de acero inoxidable

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2, se muestran los difractogramas de XRD de ambos materiales. La figura 2a, presenta el difractograma de la membrana Co-Cu-Ce/Al₂O₃ en donde se observa el patrón característico de la alúmina tanto en su fase alfa, como en su fase gamma y también se observan picos de difracción muy pequeños correspondientes al óxido de cerio, correspondiente a la estructura cristalina de la cerianita. La figura 1b, muestra los patrones de difracción de la alúmina comercial y del catalizador soportado en donde se observan los picos característicos del óxido de cerio, con mayor intensidad en comparación con la membrana, dichos picos corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la fluorita, y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característico de los óxidos mixtos a base de Ce (Liu Xuesong *et al.*, 2009; Lei Ma *et al.*, 2014), además de que probablemente el óxido mixto de Ce-Co-Cu se conformó con la estructura de la cerianita o también a la presencia de Cu₂O y/o Co₃O₄ amorfos, debido a que la temperatura de calcinación usada fue muy baja (Fangli Yu *et al.*, 2013).

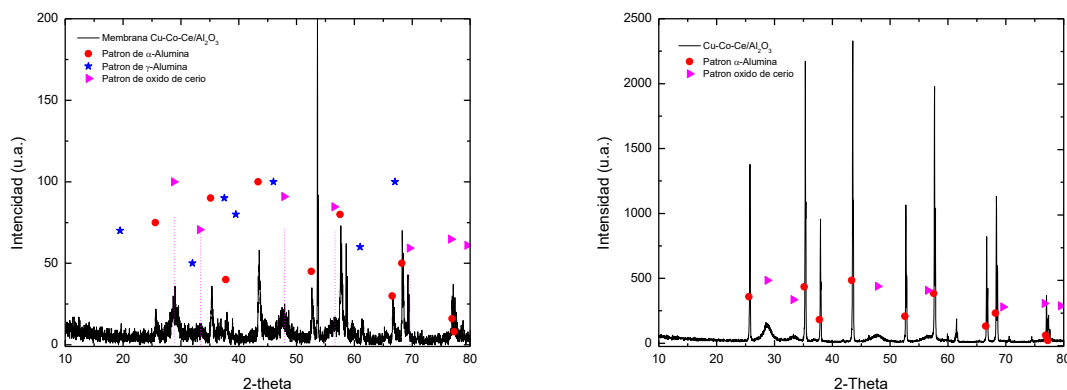


Figura 2. XRD a) membrana catalítica de Co-Cu-Ce/Al₂O₃ y b) catalizador en polvo de Co-Cu-Ce/Al₂O₃.

En la figura 3, se pueden observar las micrografías para ambos catalizadores. La figura 3a, muestra la sección transversal de la membrana catalítica en la que se observa el soporte de alúmina y la formación de la película metálica sobre la superficie interna del soporte de aproximadamente 3 μm de espesor; la figura 3b, presenta la micrografía de la alúmina comercial en polvo en donde se ven los cristales de tamaño homogéneo cubiertos con una película granular.

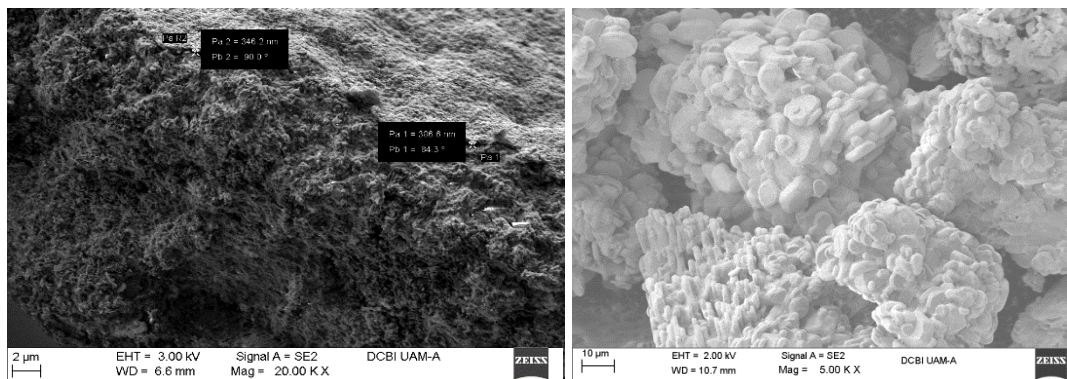


Figura 3. SEM (a) Sección transversal de la membrana de $\text{Co-Cu-Ce/Al}_2\text{O}_3$, (b) polvos de $\text{Co-Cu-Ce/Al}_2\text{O}_3$.

El análisis de SEM/EDS para ambos materiales se presenta en la figura 4; la figura 4a, corresponde al análisis de la superficie interna de la membrana catalítica, en donde se observa un alto contenido de los tres metales incorporados sobre la superficie del soporte de alúmina, que están formando una película y en la figura 4b, se presenta el análisis del catalizador en polvo en donde se observa un mayor contenido de Ce con respecto a los otros dos metales.

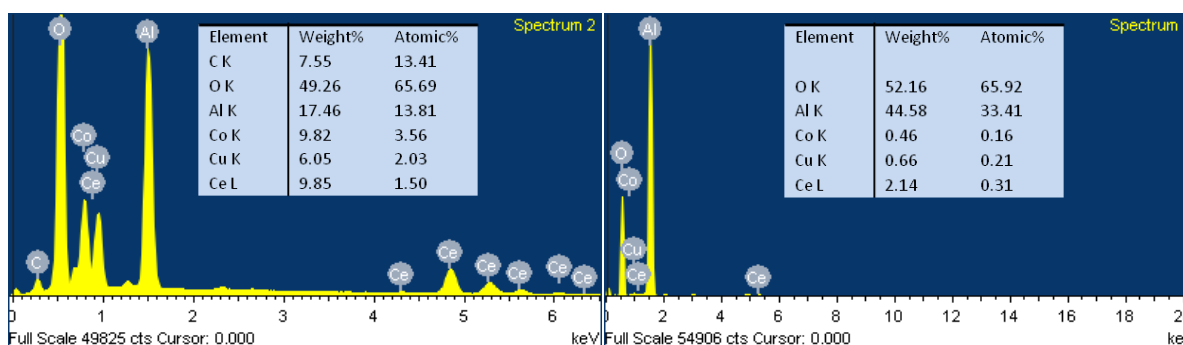


Figura 4. SEM/EDS (a) Superficie interna de la membrana de $\text{Co-Cu-Ce/Al}_2\text{O}_3$, (b) polvos de $\text{Co-Cu-Ce/Al}_2\text{O}_3$.

La figura 5, presenta el TPR tanto del soporte comercial de α -alúmina como del catalizador en polvo $\text{Cu-Co-Ce/Al}_2\text{O}_3$, el soporte presenta dos picos de consumo de hidrógeno a altas temperaturas, el primero iniciando a 450 $^{\circ}\text{C}$, con un máximo a 550 $^{\circ}\text{C}$ y el segundo con un máximo en 630 $^{\circ}\text{C}$, mientras que el catalizador presenta tres picos de consumo de hidrógeno, el primero con un máximo en 170 $^{\circ}\text{C}$, el segundo en 190 $^{\circ}\text{C}$ y el tercero en 223 $^{\circ}\text{C}$, lo que sugiere que hay una fuerte interacción entre los tres óxidos metálicos inducida por el establecimiento de un contacto íntimo entre los tres componentes. Este comportamiento ya ha sido reportado por J. W. Park, *et al.* (2005), los autores muestran que si solo se tiene óxido de cerio no se presenta ningún pico de consumo de hidrógeno, pero si se reduce solo óxido de Cobre, hay un pico de consumo entorno a los 210 $^{\circ}\text{C}$ y cuando se tiene una mezcla de óxidos de Cobre y cerio se presentan dos picos de reducción que se producen a 178 $^{\circ}\text{C}$ y 198 $^{\circ}\text{C}$,

respectivamente y tras la incorporación del óxido de cobalto, aparece un tercer pico de reducción a 220°C, que son temperaturas muy cercanas a las reportadas en este trabajo.

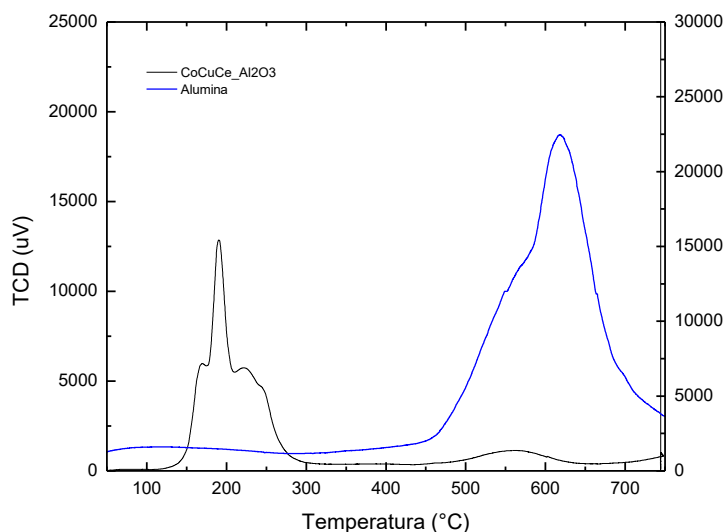


Figura 5. TPR del soporte de α -Al₂O₃ y del catalizador en polvo Co-Cu-Ce/Al₂O₃.

En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos en la eliminación de HCHO mediante CWO, tanto del catalizador conformando una membrana como del catalizador en polvo en suspensión, ambos experimentos se realizaron a igualdad de condiciones; el gráfico muestra una conversión de HCHO del 95% con la membrana catalítica, mientras que con el catalizador en polvo se obtuvo una conversión del 66% después de 4 horas de reacción, es importante remarcar que la velocidad inicial de reacción, de acuerdo a la tendencia de la curva, se aprecia mucho mayor cuando la fase activa permanece soportada conformando una membrana y en la primera hora de reacción ya se tiene un 90% de conversión de formaldehído, mientras que para el ensayo con el catalizador en polvo apenas se alcanza una conversión entorno al 30%.

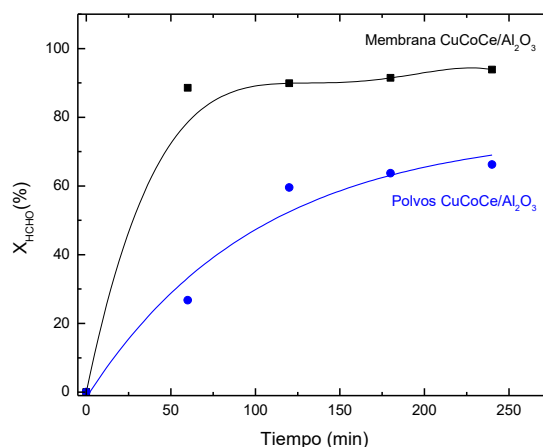


Figura 6. Conversión de HCHO mediante CWO con la membrana de Co-Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ y del catalizador en polvo Co-Cu-Ce/ α -Al₂O₃

Con el fin de comprobar si la membrana continuaba activa y no había sufrido desactivación, se probó un segundo ensayo de reacción a las mismas condiciones, después de haber secado la membrana y

de someterla a un tratamiento térmico a 300 °C con flujo de nitrógeno, y se comprobó que la membrana continuaba presentando actividad catalítica, ya que solo se perdió menos del 10% de actividad, respecto al primer ensayo. Al parecer el efecto sinérgico de los tres metales soportados en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el responsable de la alta actividad que presenta este catalizador a baja temperatura (Figura 7).

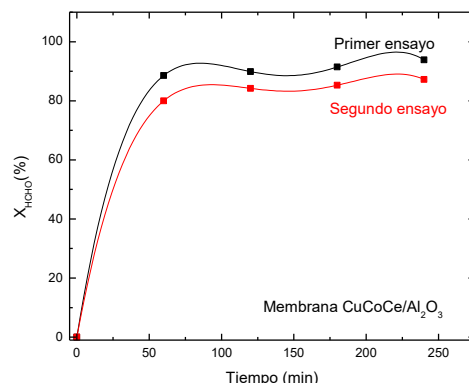


Figura 7. Conversión de HCOH mediante CWO con la membrana de Co-Cu-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la figura 8, se presentan los espectros de FTIR, del precipitado formado al hacer burbujear el gas de reacción, producto de la mineralización del HCOH en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para ambos ensayos de reacción, observando así que las bandas características corresponden a los tres diferentes modos de elongación del enlace C-O. Siendo así que la banda específica a 713 cm^{-1} está relacionada al enlaces tipo Ca-O y la banda que se encuentra a 877 cm^{-1} está relacionada al CaCO_3 .

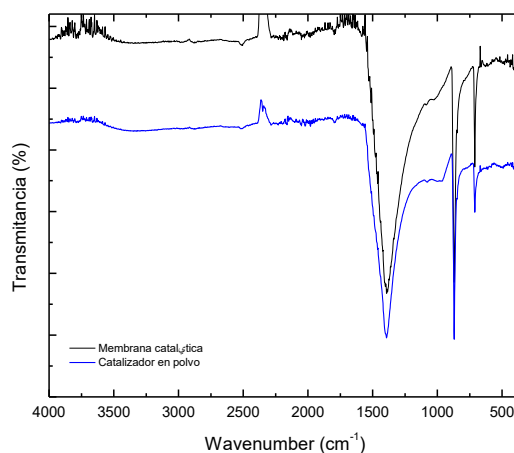


Figura 8. Espectroscopia de FTIR del precipitado generado con el CO_2 producido en la degradación del Formaldehído, tanto para el ensayo utilizando membrana de Co-Cu-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; como para el ensayo con el catalizador en suspensión Co-Cu-Ce/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CONCLUSIONES

El análisis químico elemental de las muestras comprueba que los Co, Cu y Ce fueron depositados en el soporte de alúmina, y los resultados de la difracción de rayos X corrobora que no hay cambios en la estructura del soporte y que las partículas metales son muy pequeñas y se encuentran en el orden nanométrico, lo que concuerda con los resultados de microscopia electrónica de barrido. Las pruebas de actividad catalítica en un reactor de flujo continuo utilizando una membrana de Co-Cu/Ce- Al_2O_3 , y el catalizador en polvo en un reactor de tanque agitado utilizando un soporte de Co-Cu/Ce- Al_2O_3 a

diferentes temperaturas, muestran que se alcanza una degradación del formaldehído del 95% en el mejor de los casos, además la formación de un precipitado formado por la reacción de los gases de reacción con hidróxido de calcio confirman por análisis de FT-IR la formación de CO_2 que corresponde a la mineralización completa del formaldehído.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- Bing-bing Chen, Xiao-bing Zhu, Mark Crocker, YuWang, Chuan Shi (2013). *Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Au catalyst*. Catalysis Communications, vol. 42, 93–97.
- Carriazo José G., Luis. F. Bossa-Benavides y Eliana Castillo (2012). *Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno*. Quim. Nova, Vol. 35, No. 6, 1101-1106.
- Castelo-Branco Isabel M., Adrián M. T. Silva, Rosa M. Quinta-Ferreira, Janez Levec (2003). *Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry*. Chemical Engineering Science, vol 58, 963 – 970.
- Cotsaris, E., & Nicholson, B. C. (1993). *Low level determination of Formaldehyde in water by high-performance liquid chromatography*. Analyst, 118, 265–268.
- Dennison, J. E. & Andersen M. E. (2001). *Mode of action and tissue dosimetry in current and future risk assessments*. The Science of the Total Environment, 274 (1–3), 3–14.
- Fangli Yu, Zhenping Qu, Xiaodong Zhang, Qiang Fu, Yi Wang (2013). *Investigation of CO and formaldehyde oxidation over mesoporous Ag/Co 3O_4 catalysts*. Journal of Energy Chemistry 22: 845–852.
- Gil Orozco Yazmín, (2009). *Eliminación de formaldehído mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica con reactor de membrana*. Proyecto terminal. División de ciencias básicas e ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco.
- Gino Picasso, Rosario Sun Kou, César Zavala, Rómulo Cruz, Alcides López (2013). *Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de ce-mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano*. Rev soc quím Perú. 79 (4).
- Lei Ma, Dingsheng Wang, Junhua Li, Bingyang Bai, Lixin Fu, Yadong Li (2014). *Ag/CeO $_2$ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental 148–149: 36–43.
- Liu Xuesong (刘雪松), Lu Jiqing (鲁继青), Qian Kun (千坤), HUANGWeixin (黄伟新), Luo Mengfei (罗孟飞) (2009). *a comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnOx-CeO $_2$ catalysts*. Journal of rare earths, Vol. 27, No. 3, p. 418.
- Lu, Z., & Hegemann, W. (1998). *Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures*. Water Research, 32 (1), 209–215.
- Won Park Jong, Jin Hyeok Jeong, Wang Lai Yoon, Chang Soo Kim, Deuk Ki Lee, Yong-Ki Park, Young Woo Rhee (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.