

## OXIDACIÓN DE FENOL CON CATALIZADORES DE Cu/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**María José Bordón**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ, UNL-CONICET  
Director: Alejandra Devard  
Co-director: F. Albana Marchesini

Área: Ciencias exactas.

Palabras claves: Fenol, POA, lixiviado de cobre

### INTRODUCCIÓN

Dentro de los métodos más efectivos reportados para eliminar el fenol del agua se encuentran los procesos oxidativos avanzados (POAs). Estos procesos funcionan mediante la generación de especies químicas altamente reactivas, como los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), los cuales pueden oxidar y degradar el fenol en compuestos de menor tamaño e incluso llegar a mineralizarlo en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Uno de los POAs más estudiados es el proceso Fenton, que involucra la generación de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir de la reacción entre peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y de iones  $\text{Fe}^{2+}$  en solución. Aunque el proceso Fenton clásico presenta numerosas ventajas, también tiene algunas desventajas importantes que deben tenerse en cuenta (Ziembowicz and Kida 2022). Las limitaciones del proceso Fenton homogéneo se pueden evitar fácilmente utilizando catalizadores heterogéneos en los que el hierro y otros metales de transición están soportados sobre diferentes óxidos metálicos. De este modo, es posible reducir la carga metálica en el proceso tipo Fenton y el catalizador puede recuperarse fácilmente y reutilizarse en ciclos posteriores, lo que hace que el proceso sea sostenible. Además, los catalizadores heterogéneos también pueden ofrecer mejores actividades catalíticas en una amplia gama de pH (Nidheesh 2015).

En los últimos años, se han investigado varias alternativas al hierro como posibles catalizadores tipo Fenton (Bokare and Choi 2014), para la liberación de  $\bullet\text{OH}$ . Entre ellos, los materiales basados en cobre han atraído la atención como material prometedor para el desarrollo de catalizadores heterogéneos tipo Fenton debido a su coste relativamente más bajo en comparación con otros metales pesados, su baja toxicidad y sus altas actividades catalíticas. A diferencia del hierro, el cobre no forma complejos estables con los productos orgánicos degradados y, por tanto, es posible ampliar el reciclado de estos materiales en el proceso tipo Fenton heterogéneo, lo cual lo hace más atractivo y viable en términos económicos.

Título del proyecto: Desarrollo de materiales para la extracción selectiva y eliminación de contaminantes emergentes del agua por procesos catalíticos avanzados

Instrumento: PICT

Año de convocatoria: 2019

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Marchesini, F. Albana

## OBJETIVOS

### Objetivos generales

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar catalizadores de Cu (5% p/p)/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que resulten estables durante la oxidación de fenol, minimizando el lixiviado del metal activo. Como objetivos específicos se evaluó la influencia de diferentes variables de síntesis (Temperatura de calcinación, precursor de Cu, y modificación del soporte mediante el agregado de La previo a la impregnación del Cu).

## METODOLOGÍA

### Síntesis de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Cu (5% p/p) soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial previamente modificada con La (5% p/p), mediante el método de impregnación húmeda (IH) y se calcinaron a diferentes temperaturas. Para ello, se procedió de la siguiente manera:

#### I. Modificación del soporte

La modificación del soporte se hizo mediante IH de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para lograr una carga de La del 5 % p/p con el objetivo de disminuir la carga (20 % p/p) empleada en un trabajo previo (Sacco et al. 2022). La IH se llevó a cabo a 80 °C, bajo agitación magnética continua, hasta sequedad. Luego, La mezcla se llevó a estufa (120 °C) durante toda la noche y, finalmente se calcinó a 400, 650, y 900°C durante 4 h.

#### II. Impregnación de Cu

La impregnación de Cu se llevó a cabo mediante IH de diferentes sales precursoras, para lograr una carga de Cu 5% p/p, elegida en base a trabajos previos (Sacco et al. 2022). Se emplearon sales de CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, y Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O. La IH se realizó en las mismas condiciones que la modificación del soporte y luego de evaporar la mezcla, se calcinó a diferentes temperaturas (400, 650, y 900 °C) durante 4 h. Se prepararon así, catalizadores con 3 diferentes sales precursoras de Cu y a 3 diferentes temperaturas, generándose un total de 9 sistemas catalíticos. Los catalizadores se nombraron de la siguiente manera: **X-T**, donde X representa el precursor de Cu empleado (N: nitrato, S: sulfato, C: cloruro), T la temperatura de calcinación (400, 650, o 900 °C).

### Reacción de oxidación de fenol

La oxidación de fenol se llevó a cabo en un reactor batch de 3 bocas, con una concentración inicial de fenol 1000 ppm. En primera instancia, 100 mL de la solución de fenol se llevaron a 70 °C bajo agitación constante, y se agregaron 100 mg del catalizador a estudiar. La reacción de oxidación comienza una vez se agregan 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 vol. (tiempo cero: t<sub>0</sub>). Una vez agregado el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cada cierto tiempo se tomó una muestra del medio de reacción para poder cuantificar la conversión de fenol y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La reacción se llevó a cabo durante 2 h. Una vez finalizada, se filtró a través de un filtro de 0,2µm la solución de reacción y se cuantificó el Cu disuelto en la misma y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) relacionada con el grado de mineralización alcanzado.

### Caracterización

Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X para dilucidar las fases cristalinas presentes en cada uno.

El medio de reacción se caracterizó para poder obtener los siguientes parámetros:

**Cuantificación de Fenol:** se realizó mediante el método estándar colorimétrico 5530–D (E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton 2017) para medición de fenol.



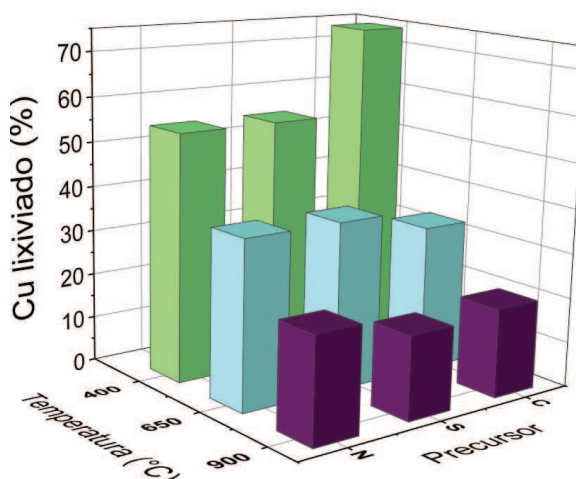
**Cuantificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** se realizó mediante titulación con KMnO<sub>4</sub> 0,1 M usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente acidificante.

**Cu lixiviado:** se realizó mediante el método estándar colorimétrico 3500-Cu B (E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton 2017) para medición de cobre.

**Demanda química de oxígeno:** se estimó la mineralización alcanzada mediante valores de demanda química de oxígeno empleando el Método 5220-D para medición de DQO. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es una medida del grado de contaminación del agua debido a la materia orgánica (MO).

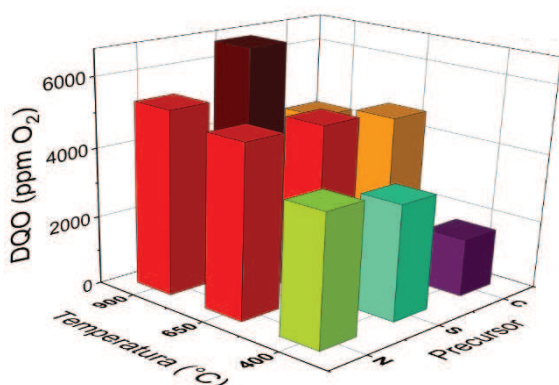
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

No se encontraron diferencias significativas en el rendimiento catalítico de los sistemas preparados a diferentes temperaturas con cada sal. Todos los catalizadores lograron una conversión total de fenol en menos de 30 minutos de reacción, lo que demuestra su alta eficiencia en la oxidación del fenol presente en el agua utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Lo mismo se observó al variar la temperatura de calcinación para cada precursor de Cu. Sólo se observó una ligera mejora en el rendimiento inicial del catalizador preparado con la sal clorada C-400 y C-900 °C, pero esta mejora no fue significativa. Por lo tanto, se puede concluir que el rendimiento catalítico no se ve afectado por las variables de síntesis estudiadas (precursor de Cu o temperatura de calcinación).



**Figura 1.** Lixiviado de Cu (%) en función de la temperatura de calcinación y el precursor de Cu.

En cuanto al lixiviado Cu en solución (Figura 1), se observó, en concordancia con estudios anteriores (Sacco et al. 2022), que el aumento de la temperatura de calcinación promueve una mejor adhesión del Cu al soporte, lo que reduce su lixiviación bajo las condiciones de reacción. En cuanto a las diferentes sales utilizadas, a una temperatura de calcinación de 400°C, se obtuvieron valores de lixiviación similares entre el sulfato y el nitrato de cobre, pero ambos presentaron una lixiviación menor en comparación con el cloruro de cobre. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación a 650°C y 900°C, no se observaron diferencias significativas en los valores de lixiviación de cobre al utilizar diferentes sales. Estos resultados también se reflejaron en los valores de DQO, donde se observaron tendencias similares.



**Figura 2.** Resultados de DQO (ppm O<sub>2</sub>) en función de la temperatura de calcinación y el precursor de Cu.

fase homogénea (Cu lixiviado), el cual se lixivía fácilmente en los catalizadores calcinados a temperaturas más bajas. Estos resultados demuestran la competencia entre las reacciones homogéneas (Cu lixiviado) y heterogéneas (Cu soportado y adherido al catalizador). Santos et al. (Santos et al.2005), reportan que los compuestos orgánicos durante la reacción reducen parte del cobre en el catalizador. Una fracción del cobre reducido lixivía a la fase líquida y son oxidadas fácilmente a  $\text{Cu}^{2+}$ , con lo cual termina actuando como un catalizador homogéneo disuelto que oxida los compuestos orgánicos en el líquido. En un trabajo previo (Devard et al. 2019) se estableció que la efectividad del catalizador heterogéneo sobre el catalizador homogéneo se basa en la mayor mineralización observada.

Por lo tanto, aumentar la temperatura de calcinación mejora la fijación de la fase activa, reduciendo su lixiviación. Sin embargo, existe un compromiso entre la cantidad de cobre lixiviado y la disminución de su disponibilidad en fase homogénea, lo cual afecta la generación de radicales activos necesarios para activar la reacción de degradación de compuestos orgánicos en solución y lograr altos niveles de mineralización.

## CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados demostraron una alta actividad en la oxidación de fenol en agua utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante, logrando una conversión del 100% en menos de 20 minutos de reacción. Tanto la lixiviación de cobre como el grado de mineralización se vieron mayormente influenciados por la temperatura de calcinación de los catalizadores. Se observó que a medida que aumentaba la temperatura de calcinación, se reducía tanto la lixiviación de cobre como el grado de mineralización, lo cual deja en evidencia el gran aporte de la reacción homogénea durante la oxidación del fenol.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bokare, A. D., and Wonyong C.**, 2014. Review of Iron-Free Fenton-like Systems for Activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials* 275:121–35.
- Devard, A., Brussino, P., Marchesini, F. A., Ulla, M. A.**, 2019. Cu(5%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalytic Performance on the Phenol Wet Oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Influence of the Calcination Temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(4):103201.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. editors Publisher**, 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Vol. 4. 23rd ed. edited by E. E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Giannakis, S., Kun Yi, A. L., Ghanbari, F.**, 2021. A Review of the Recent Advances on the Treatment of Industrial Wastewaters by Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal* 406(June 2020).
- Nidheesh, P. V.**, 2015. Heterogeneous Fenton Catalysts for the Abatement of Organic Pollutants from Aqueous Solution: A Review. *RSC Advances* 5(51):40552–77.
- Sacco, N. A., Lovato, M. E., Marchesini, F. A., Devard, A. V.**, 2022. Synthesis Design of Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts to Decrease Copper Leaching in the Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol. *Journal of Hazardous Materials Letters* 3(February):100059.
- Ziembowicz, S. and Małgorzata K.**, 2022. Limitations and Future Directions of Application of the Fenton-like Process in Micropollutants Degradation in Water and Wastewater Treatment: A Critical Review. *Chemosphere* 296.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Ruiz, G., Garcia-Ochoa, F.**, 2005. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects, *App. Catal. B- Environ.* 61 323.