



Encuentro  
de JÓVENES  
INVESTIGADORES

## OXIDACIÓN DE FENOL CON CATALIZADORES DE COBRE. EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO EN EL LIXIVIADO DE Cu

**Victoria Salinas**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ, UNL-CONICET*

Director: Nicolás A. Sacco

Co-director: Fernanda A. Marchesini

Área: Ciencias exactas

Palabras claves: Fenol, ácido cítrico, lixiviado de cobre

### INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua representa uno de los mayores problemas que enfrenta la sociedad hoy en día, ya que se trata de una necesidad básica para la supervivencia de los seres humanos y la biota en general. Dentro de los contaminantes más comunes encontrados en las aguas residuales, el fenol es uno de los de mayor interés ya que es no biodegradable, se bioacumula y es potencialmente peligroso para el medio ambiente (Zhan et al. 2021).

Los procesos oxidativos avanzados (POAs) son una de las tecnologías más eficientes para la remoción de compuestos orgánicos presentes en aguas, logrando su mineralización completa (Motamedi et al. 2022).

El proceso Fenton, que implica la generación de  $\bullet\text{OH}$  empleando peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y iones  $\text{Fe}^{2+}$  en solución, es uno de los POAs más estudiados. A pesar de las numerosas ventajas del proceso, como su alta eficacia y la ausencia de subproductos nocivos, sigue presentando algunos inconvenientes, como el bajo pH requerido de la mezcla de reacción (aprox. 3) (Ziembowicz and Kida 2022), la dificultad de separación y reciclado, la contaminación secundaria y la escasa estabilidad del catalizador (Giannakis et al. 2016; Wang et al. 2016). Las limitaciones del proceso Fenton homogéneo se pueden mitigar fácilmente utilizando catalizadores heterogéneos en los que el hierro se soporta sobre diferentes óxidos metálicos (por ej.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De este modo, es posible reducir la carga metálica y el catalizador puede recuperarse fácilmente y reutilizarse en ciclos posteriores, lo que hace que el proceso sea más sostenible (Aneggi, Trovarelli, and Goi 2017)

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 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 que hace que el proceso sea más atractivo y viable en términos económicos.

A pesar del excelente desempeño, los catalizadores a base de cobre presentan un

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



inconveniente a resolver que consiste en la lixiviación de la fase activa a la solución de reacción, la cual, además de desactivar el sistema catalítico, contamina el cuerpo de agua que se está tratando (El Gaidoumi et al. 2019; Li et al. 2019; Santos et al. 2005)

## OBJETIVOS

### Objetivos generales

Preparar catalizadores de Cu soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para ser empleados en la oxidación de fenol empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante.

Minimizar el lixiviado de cobre durante la oxidación de fenol.

### Objetivos específicos

Evaluar la influencia de diferentes factores en la síntesis de catalizadores en el lixiviado de Cu. Para ello, se estudió el efecto del agregado de lantano y ácido cítrico, además de la temperatura de calcinación de los materiales.

## METODOLOGÍA

### Síntesis de catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación húmeda (IH), empleando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores de Cu y La, respectivamente y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SBA 20 como soporte. Se sintetizaron catalizadores de Cu mono-metálicos ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y bi-metálicos de Cu y La, donde ambos precursores se impregnaron de manera simultánea ( $\text{Cu,La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ó donde el Cu se depositó sobre el soporte modificado con La ( $\text{Cu}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

La síntesis de los catalizadores se realizó en presencia de ácido cítrico (CA), por sus siglas en inglés, citric acid), en una relación equimolar con las sales de precursores empleadas y se calcinaron a diferentes temperaturas (400, 650, y 900 °C).

**Catalizadores mono-metálicos.** Los catalizadores se nombraron de la siguiente manera:  **$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CA**, donde CA indica la presencia de ácido cítrico.

**Catalizadores bi-metálicos:** Aquellos catalizadores en donde se **co-impregnaron** Cu y La, se distinguieron de la siguiente manera:  **$\text{Cu-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CA**. La carga atómica de Cu y La teórica fue de 5% p/p respecto al soporte. Para aquellos catalizadores en donde el Cu se depositó sobre el **soporte modificado** con La, se procedió de la siguiente manera:

**1.** Modificación del soporte: mediante IH se depositó La (5% p/p) en presencia de AC y se nombró **La-A-CA**. **2.** Deposición de Cu. Se realizó de la misma manera que para los catalizadores mono-metálicos. Estos catalizadores se nombraron de la siguiente manera:  **$\text{Cu}/\text{La-A-CA}$** .

Se prepararon una serie de catalizadores en ausencia de AC (**W** en vez de CA) para evaluar el efecto de la presencia del mismo durante la síntesis en la reacción de oxidación.

### Oxidación de fenol

La reacción de oxidación se llevó a cabo en un sistema discontinuo a 60°C, bajo reflujo y agitación constante. En primera instancia, se colocan 100 mL de fenol 1000 ppm en el balón. Luego, se agregan 100 mg de catalizador. La reacción comienza una vez agregados los 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , considerado como el tiempo inicial ( $t_0$ ). El tiempo de reacción es de 2 h, durante el cual se toman muestras, a partir de las cuales se calculará el porcentaje de conversión de



fenol. Una vez finalizada la reacción, se centrifuga la solución para recuperar el catalizador y se filtra para la posterior cuantificación de la

DQO y el Cu lixiviado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los catalizadores resultaron altamente activos en la oxidación de fenol, convirtiendo el 100% del mismo en menos de 30 minutos de reacción. La principal diferencia se vio en el lixiviado de Cu y mineralización del fenol. En la Figura 1 se resumen los catalizadores sintetizados con los correspondientes % de Cu lixiviado.

### Efecto del ácido cítrico

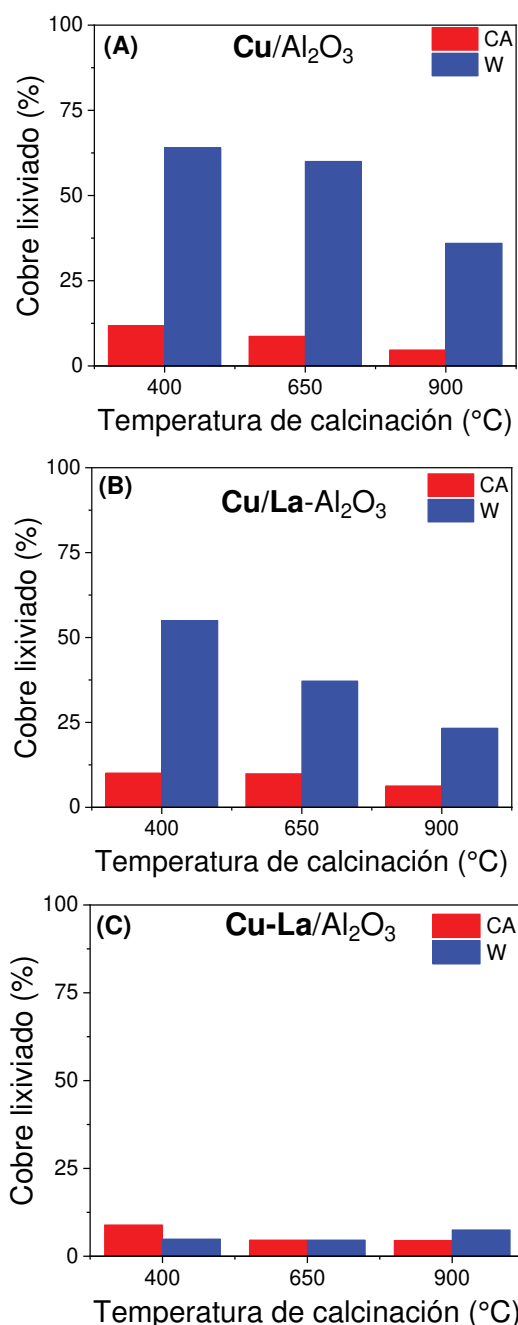
Para los catalizadores en los cuales se depositó Cu sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o sobre el soporte modificado con La ( $\text{Cu}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el uso de ácido cítrico (CA) promueve un mejor anclaje del Cu al soporte, disminuyendo el lixiviado del mismo luego de las 2h de reacción (Figuras 1.A y 1-B, respectivamente), respecto a cuando sólo se usa agua.

En aquellos sistemas donde Cu y La se co-impregnaron sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cu}-\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), no se observaron diferencias en el Cu lixiviado con el uso de CA, respecto a cuando no se empleó (Figura 1.C).

### Efecto de la Temperatura

Para los sistemas  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Cu}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , el incremento de la temperatura de calcinación favoreció el anclaje de Cu disminuyendo el lixiviado tras las 2 h de reacción. Para el sistema donde se co-impregnaron Cu y La no se observaron diferencias significativas.

Particularmente, en el sistema  $\text{Cu}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado con CA (Figura 1.B), es interesante ver que entre 400 y 650°C no hay grandes diferencias entre el % de Cu lixiviado, lo cual indica que en este rango de temperatura el CA ya comienza a ejercer un efecto favorable (probablemente debido a la reacción de autocombustión nitrato-citrato que genera puntos calientes o una atmósfera reductora durante la calcinación favoreciendo la interacción del precursor de Cu con el soporte). Sin embargo, el mejor resultado (en cuanto a la disminución de la proporción de Cu lixiviado) se obtuvo para el sistema  $\text{Cu}-\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CA, en donde a 650°C se obtuvo un valor similar al obtenido a 900°C.



**Figura 1.** Lixiviado de cobre luego de la oxidación de fenol.

## Mineralización

En cuanto a la mineralización (valores de DQO), se observó que a mayor % de Cu lixiviado, la mineralización fue mayor (menores valores de DQO), lo cual se atribuye a la reacción en fase homogénea (Cu en solución).

## CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados resultaron altamente activos en la oxidación de fenol. Se observó que el agregado de La y de ácido cítrico mejoran el anclaje del Cu al soporte logrando una menor lixiviación del mismo tras la reacción. La temperatura de calcinación juega un rol fundamental, obteniéndose una menor pérdida de Cu a mayor temperatura de calcinación.

A pesar de haber desarrollado catalizadores que logren una menor lixiviación de Cu, hay que tener en cuenta que esto implica una menor mineralización del fenol (mayores valores de DQO), lo cual implica que la reacción en fase homogénea (Cu<sup>++</sup> en solución) proporciona un gran aporte a la mineralización del fenol.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aneggi, Eleonora, Alessandro Trovarelli, and Daniele Goi.** 2017. "Degradation of Phenol in Wastewaters via Heterogeneous Fenton-like Ag/CeO<sub>2</sub> Catalyst." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(1):1159–65. doi: 10.1016/j.jece.2017.01.042.
- Bokare, Alok D., and Wonyong Choi.** 2014. "Review of Iron-Free Fenton-like Systems for Activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Advanced Oxidation Processes." *Journal of Hazardous Materials* 275:121–35.
- El Gaidoumi, A., J. M. Doña-Rodríguez, E. Pulido Melián, O. M. González-Díaz, J. A. Navío, B. El Bali, and A. Kherbeche.** 2019. "Catalytic Efficiency of Cu-Supported Pyrophyllite in Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenol." *Arabian Journal for Science and Engineering* 44(7):6313–25. doi: 10.1007/s13369-019-03757-2.
- Giannakis, Stefanos, María Inmaculada Polo López, Dorothee Spuhler, Jose Antonio Sánchez Pérez, Pilar Fernández Ibáñez, and César Pulgarin.** 2016. "Solar Disinfection Is an Augmentable, in Situ-Generated Photo-Fenton Reaction—Part 1: A Review of the Mechanisms and the Fundamental Aspects of the Process." *Applied Catalysis B: Environmental* 199:199–223.
- Li, Haifeng, Sheng Su, Yan Peng, Linkang Wu, Kai Xu, Lijun Liu, Mengxia Qing, Song Hu, Yi Wang, and Jun Xiang.** 2019. "Effect of La-Modified Supporter on H<sub>2</sub>S Removal Performance of Mn / La / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Sorbent in a Reducing Atmosphere." doi: 10.1021/acs.iecr.8b05923.
- Motamedi, Mahsa, Laleh Yerushalmi, Fariborz Haghghat, and Zhi Chen.** 2022. "Recent Developments in Photocatalysis of Industrial Effluents : A Review and Example of Phenolic Compounds Degradation." *Chemosphere* 296.
- Santos, A., P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, and F. Garcia-Ochoa.** 2005. "Study of the Copper Leaching in the Wet Oxidation of Phenol with CuO-Based Catalysts: Causes and Effects." *Applied Catalysis B: Environmental* 61(3–4):323–33. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.06.006.
- Wang, Nannan, Tong Zheng, Guangshan Zhang, and Peng Wang.** 2016. "A Review on Fenton-like Processes for Organic Wastewater Treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(1):762–87.
- Zhan, Shexia, Baijian Zhou, Zhejun Li, Zhixuan Li, and Ping Zhang.** 2021. "Evaluation of Source Water Quality and the Influencing Factors: A Case Study of Macao." *Physics and Chemistry of the Earth* 123. doi: 10.1016/j.pce.2021.103006.
- Ziembowicz, Sabina, and Małgorzata Kida.** 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.

