

Uso de las cáscaras de huevo como catalizadores de oxidación de contaminantes ambientales

María Deharbe¹

Instituto Nacional de Catálisis y Petroquímica (INCAPE)-FIQ-UNL

Directora: Alicia Boix

Codirector: Ramiro Serra

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

En la actualidad ya es conocido que los grandes daños a la atmósfera se deben fundamentalmente a la emisión de óxidos de nitrógeno (NO, NO₂), óxidos de azufre (SO₂), óxidos de carbono (CO, CO₂), hidrocarburos (HCs) no quemados, y compuestos orgánicos volátiles (VOCs), que provienen de centrales generadoras de energía, industria química y petroquímica junto a la producida por los medios de transporte. En la actualidad es necesario investigar e informar a la sociedad los problemas ambientales a los cuales está expuesta y minimizar su impacto. En el transcurso de las últimas décadas diversos grupos de investigación han focalizado sus estudios en la remediación y la protección medioambiental. Este trabajo se centra en el tratamiento de los HCs no quemados que son compuestos muy perjudiciales para los seres vivos, usando como molécula prueba el tolueno (representativo de los HCs aromáticos). La tecnología usada es la oxidación catalítica ampliamente estudiada para tratar este tipo de contaminantes [1-4].

En la tecnología mencionada el material adsorbente o las fases catalíticamente activas juegan un rol fundamental. En este sentido, las condiciones de preparación elegidas modifican las propiedades del producto final. En este trabajo, se utilizó como material catalítico un residuo de la industria avícola, como es la cáscara de huevo. El mismo tiene la particularidad de estar formado mayoritariamente por carbonato de calcio 99 % p/p). Este carbonato de calcio es modificado fisicoquímicamente para obtener un material con alta performance catalítica [5].

OBJETIVOS

- Desarrollar materiales eficientes capaces de controlar y purificar las emisiones gaseosas provenientes de procesos de combustión.
- Reutilizar desechos industriales como es la cáscara de huevo para preparar catalizadores modificados con sales de cobalto.
- Estudiar la reacción de oxidación del tolueno empleando los materiales preparados.

Título del proyecto: Tratamiento integral de efluentes gaseosos mediante el desarrollo de catalizadores y adsorbentes estructurados Instrumento: PICT Numero: 2019-01942 Año convocatoria: 2019 Organismo financiador: Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Director/a: Serra Ramiro
--

METODOLOGÍA

Preparación de materiales: La cáscara de huevo de gallina cuya composición es alta en carbonato de calcio se trató previamente a ser impregnada con el precursor de cobalto. Como primer paso se eliminó la membrana testácea, presente en la parte interna de la cáscara de huevo. Luego, se hicieron tres procesos de sonicados, en donde la cáscara de huevo fue sumergida en agua destilada (cabe destacar que por cada sonicado se cambió el agua destilada, para eliminar las impurezas superficiales). Por último, se secó en estufa durante 1hs a 100°C.

La etapa posterior consistió en moler la cáscara hasta llegar a un polvo de tamaño de partícula uniforme entre 60-80 mesh.

El material catalítico, CoCascara 21,2% Cobalto, se obtuvo mediante impregnación húmeda para lo cual se colocaron 50 ml de solución de acetato de cobalto y 2 gr de cascara obtenida en el proceso anterior, se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Luego se aumenta la temperatura hasta los 80 °C manteniendo la agitación hasta la evaporación del solvente. Finalmente, la muestra se secó en estufa.

Por último, las muestras fueron calcinadas a dos temperaturas diferentes: una a 550°C en corriente de aire y otra a 900°C en mufla.

DRX: Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades estructurales, la orientación y el tamaño de los cristales. Se utilizó un equipo DRX PANalytical, el rango de análisis fue de 5° a 80° y la velocidad de barrido de 2°/min.

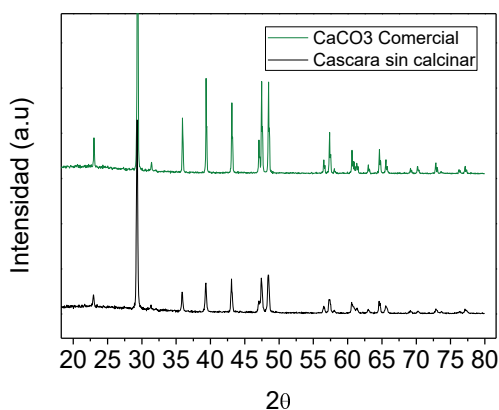
Superficie específica: Se midieron las isothermas de adsorción de N₂ a 77K usando un instrumento de adsorción de gases automático Quantachrome Autosorb. Para la determinación de la superficie específica se utilizó el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Reacción de oxidación catalítica: El comportamiento catalítico de los sólidos preparados se analizó en un sistema de flujo unido a un cromatógrafo de gases, GC-2014 SHIMADZU, equipado con una columna empacada cuyo relleno es la Bentone de Sigma Aldrich, que permite separar una corriente de tolueno de los demás reactivos y productos y un detector de conductividad térmica (TCD). La reacción se llevó a cabo con una concentración de tolueno de 1000 ppm en exceso de oxígeno, una velocidad espacial de 20000 h⁻¹ y en un rango de temperaturas de 200°C a 500 °C.

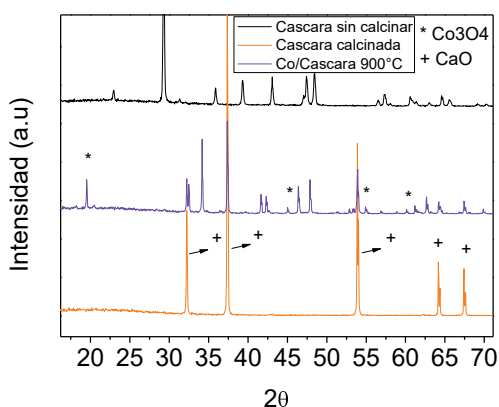
RESULTADOS

Mediante el análisis de los resultados de superficie específica, se obtuvo que el área superficial muestra valores bajos, los cuales son típicos de este tipo de materiales estudiados. En el caso de la cáscara de huevo sin calcinar la superficie específica de BET resultó de 2,26 m²g⁻¹. Luego de la calcinación a 900 °C la superficie específica se incrementó a un valor de 6,54 m²g⁻¹.

A



B



C

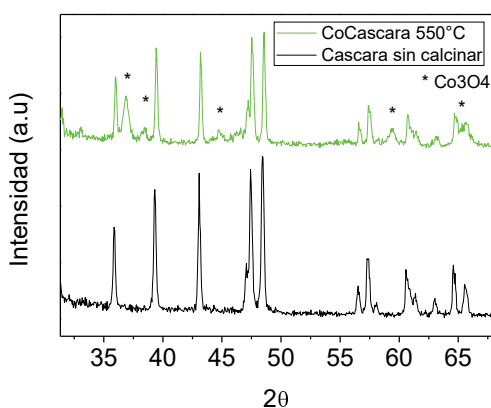


Figura 1: A DRX CaCO_3 comercial y cascara de huevo sin calcinar. B DRX cascara sin calcinar, calcinada a 900°C y CoCascara. C DRX cascara sin calcinar y CoCascara a 550°C

En la Figura 1 se muestran los resultados de difracción de rayos X. En la Figura 1 A se comparan los difractogramas de la cascara de huevo sin calcinar y el CaCO_3 comercial. Se observó que las señales presentes en la cascara sin tratamiento térmico se corresponden con las del patrón de CaCO_3 . En la figura 1 B se muestran los difractogramas de la cascara sin calcinar y calcinada a 900°C y además, la muestra CoCascara calcinada a 900°C . Donde la cascara con tratamiento térmico presentó las señales característica del CaO [6]. Por otro lado, se observó que la muestra CoCascara presentó las señales del CaO y pequeñas señales que corresponden a la espinela Co_3O_4 [7]. Por último, la Figura 1 C muestra los difractogramas de la muestra CoCascara calcinada a 550°C y la cascara sin tratamiento térmico; se observó que la misma presentó las señales del CaCO_3 , debido a que al ser menor la temperatura de calcinación no se formó el CaO visto anteriormente y señales pequeñas correspondiente a la espinela Co_3O_4 .

En la Figura 2 se presentan los resultados catalíticos correspondientes a la oxidación de tolueno. Se muestra la conversión del hidrocarburo en función de la temperatura, para las muestras impregnadas con cobalto a las dos temperaturas de calcinación y la cáscara sola calcinada a 900°C . Por un lado, se observa que la conversión de

tolueno se ve fuertemente favorecida por la incorporación de cobalto a la cascara, debido presencia de la especie Co_3O_4 observada en DRX. Por otro lado se comprobó la influencia de la temperatura de calcinación de las muestras, ya que se incrementó

considerablemente la actividad catalítica en la muestra calcinada a menor temperatura llegando a una conversión total del hidrocarburo a los 290°C mientras que, en el catalizador calcinado a 900°C se alcanza la conversión total a los 500°C. Esto podría deberse a que la presencia del CaO en la muestra calcinada a 900°C afecta la conversión del hidrocarburo.

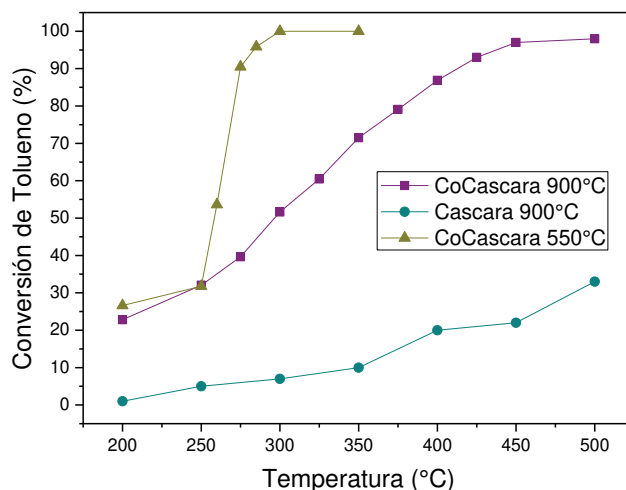


Figura 2: Conversión de tolueno en función de la temperatura

CONCLUSIÓN

En el presente trabajo preliminar de tesis se determinó que el agregado de cobalto al soporte proveniente de un residuo avícola como es la cáscara de huevo, mejora considerablemente la oxidación del tolueno a temperaturas entre 200 y 500 grados centígrados debido a la presencia de la espinela Co_3O_4 . Además, se observó como la temperatura de calcinación afectó el rendimiento de los mismos, siendo el material a menor temperatura de calcinación el que obtuvo las mejores conversiones, resultando promisorio tanto desde el punto de vista catalítico como energético.

REFERENCIAS

- [1] B. Freidman, S. Gras, I. Snape, G. Stevens, K. Mumford; J. Hazardous Materials 313 (2016) 272-282.
- [2] C. Ramakrishna, R. Krishna, T. Gopi, G. Swetha, B. Saini, S. Chandra Shekar, A. Srivastava; Chinese Journal of Catalysis 37 (2016) 240-249.
- [3] B. Borges Riveiro, J. Ferreiro Pinto, R. Soeiro Suppino, L. Richard Landers, E. Tomaz; J. Hazardous Materials 365(2019) 581-589.
- [4] A. Wong, E. Kyriakidou, T. Toops, J. Regalbut; Catal. Today 267 (2016) 145-156.
- [5] C. Bergamasco, "Síntesis y caracterización de materiales empleados en la captura de CO_2 " (2016).
- [6] M. Mohammadi, P. Lahijani, A. R. Mohamed; Chemical Engineering Journal 243 (2014) 455-464.
- [7] Z. Li, Da-Peng Yangb, Y. Chenb, Z. Dua, Y. Guoa, J. Huang, Q. Lia; Molecular Catalysis 483 (2020) 110766-110775.