

Variación de la temperatura de calcinación en mallas catalíticas de CuO/TiO₂-ZrO₂: efectos en la oxidación catalítica de fenol.

Brussino, Paula; Banús, Ezequiel D., Ulla, María A.*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. mulla@fiq.unl.edu.ar

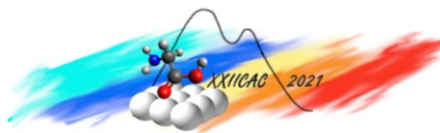
Palabras Claves: fenol, mallas catalíticas, migración de Cu.

Resumen

Se prepararon mallas catalíticas de CuO/TiO₂-ZrO₂ en las cuales se varió la temperatura final de calcinación: 500, 600, 700, 800, 850 y 900. Las mismas se caracterizaron por microscopía estereoscópica, XRD, SEM-EDX, Raman y se analizó su resistencia mecánica. Se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades finales de los sistemas catalíticos y su impacto en la oxidación catalítica de fenol. Este parámetro no tuvo influencia marcada en la adherencia de los cubrimientos, los cuales fueron elevados. Se encontró que al calcinar a temperaturas iguales o menores a 800 °C se llegó más rápidamente a la conversión total y se obtuvieron valores altos de conversión de TOC, pero así también de lixiviado de cobre. Por el contrario, a temperaturas mayores el grado de mineralización fue algo menor pero la pérdida de fase activa fue muy baja. La disminución de la lixiviación de Cu se debió a la migración del mismo hacia el interior del cubrimiento, el cual generó un efecto protector. Además, a 900 °C se observó también la migración de Fe de la malla metálica, el cual interactuó con el Cu y redujo aún más su lixiviación.

Abstract

Different CuO/TiO₂-ZrO₂ catalytic meshes were prepared by varying the calcination temperature: 500, 600, 700, 800, 850 y 900. These were characterized by stereoscopic microscopy, XRD, SEM-EDX and Raman, and their mechanical resistance was analyzed. The effect of the calcination temperature on the final properties of the catalytic systems and its impact on the catalytic oxidation of phenol was studied. This parameter did not have a marked influence on the adherence of the catalytic coatings, being all of them very high. When the calcination temperature was 800 °C or less, the catalysts reached 100 % of phenol conversion very fast and high TOC conversions were achieved, but also high copper leaching values. On the contrary, at higher temperatures the mineralization extent was somewhat lower but the active phase loss was very low. The decrease of the Cu leaching was the result of its migration to the interior of the coating, which generated a protective effect. Besides, at 900 °C iron migration from the metallic mesh also took place, and its interaction with Cu minimized its leaching.



Introducción

El fenol y sus derivados se utilizan como materia prima en industrias químicas, farmacéuticas, textiles, entre otras. Como consecuencia, sus efluentes acuosos contienen grandes cantidades de estos compuestos, los cuales son altamente tóxicos y poseen una muy baja biodegradabilidad [1]. Debido a esto, el fenol fue clasificado por la EPA como contaminante prioritario y ha fijado un estándar de pureza de agua de menos de 1 ppb en aguas superficiales. Por su parte, en Argentina se fijó el mismo límite (Resolución N° 1089).

Actualmente se están investigando varias tecnologías de eliminación de compuestos fenólicos del agua. Entre ellas se destacan los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) debido a su elevada eficiencia de remoción de compuestos orgánicos refractarios. Dentro de ellos resulta interesante la oxidación catalítica utilizando agua oxigenada como agente oxidante ya que es un proceso tecnológicamente viable que puede operar a presión atmosférica y temperaturas suaves ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además, se utiliza un oxidante amigable con el medio ambiente. Con esta tecnología se busca oxidar el fenol a CO_2 (mineralización completa) o a compuestos orgánicos biodegradables.

La mayoría de los catalizadores estudiados están basados en Cu, Fe y Mn. Si bien los catalizadores homogéneos presentan desempeños catalíticos superiores en comparación con los heterogéneos, su utilización tecnológica no es económicamente viable debido al requerimiento de un postratamiento que debe realizarse al agua tratada para eliminar el catalizador de la misma. Es por esto que las investigaciones se están centrando en la aplicación de catalizadores heterogéneos.

Se encuentran reportadas formulaciones catalíticas mayormente de cobre y hierro soportados en diferentes materiales: Al_2O_3 , carbones activados, zeolitas, entre otros. Todas ellas presentan una desventaja importante: los compuestos intermediarios que se forman en esta reacción generan una disminución marcada del pH, lo que causa la lixiviación del metal activo al medio de reacción. Es por ello que los esfuerzos científicos se han centrado en intentar solucionar este problema. Recientemente, Devard et. al [2] encontraron en catalizadores en polvo de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que la calcinación a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ redujo considerablemente el lixiviado de cobre debido a una mayor interacción metal-soporte.

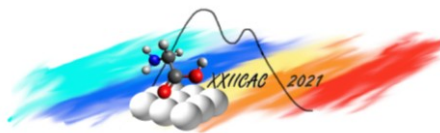
Las formulaciones en polvo requieren una etapa de filtración posterior al tratamiento del agua contaminada. Aquí se destacan los catalizadores estructurados debido a que su separación del agua tratada es muy sencilla, debiéndose simplemente retirar la estructura catalítica. Las mallas metálicas resultan interesantes como sustratos ya que pueden ser adaptadas a diferentes geometrías del reactor, son más económicas que otras estructuras y se encuentran disponibles en diferentes aberturas de malla y diámetro de alambre. Esto facilita su posterior escalado. El grupo de trabajo ha optimizado la deposición de cubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 mediante una colaboración con el grupo dirigido por la Dra. Moura Bernardes del LACOR, Porto Alegre, Brasil. Por otro lado, en un estudio previo se investigó el efecto de la temperatura de calcinación de cobre, 500 y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, encontrándose que únicamente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ se minimizó el lixiviado del metal [3]. Teniendo en cuenta estos resultados, en este trabajo se plantea estudiar el efecto de temperaturas de calcinación intermedias con el fin de determinar la óptima para estos sistemas.

Experimental

Preparación de las mallas catalíticas: WM-X

Se utilizaron mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 de $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ como sustratos (luz de malla: $546\text{ }\mu\text{m}$ y diámetro de alambre: $0,3\text{ mm}$). Éstas se lavaron en ultrasonido por 30 min con agua y detergente y después con acetona. Luego, se calcinaron en mufla a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h con el fin de generar una capa de óxidos en su superficie, lo que permite el anclaje posterior de la capa catalítica.

Los catalizadores estructurados se sintetizaron en dos etapas. En primer lugar se generó una capa de soporte, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, sobre las mallas metálicas pretratadas y luego se depositó la fase activa (CuO) por impregnación. El soporte se depositó mediante washcoating utilizando una suspensión con la siguiente composición molar H_2O : polivinil-alcohol (PVA, Sigma-Aldrich®): suspensión coloidal de



ZrO₂ (20 %, NYACOL[®]): TiO₂ en polvo (Aeroxide[®]P25, Evonik): 1: 0,01: 0,01: 0,02. Para ello, las mallas pretratadas se sumergieron en la suspensión durante 1 min, luego se sometieron a un soplado de aire ($P_{\text{aire}} = 5$ bar) para eliminar los excesos de suspensión y finalmente se colocaron en estufa a 120 °C durante 1 h. Se repitió este procedimiento hasta alcanzar la carga deseada (~ 5 mg/cm²). Por último, se calcinaron en mufla a 500 °C por 1 h. El cobre (5 %p Cu) se incorporó aplicando esta misma técnica pero sumergiendo éstos en una solución 0,43 M de Cu(NO₃)₂·3H₂O y calcinando a distintas temperaturas: 500, 600, 700, 800, 850 y 900 °C durante 2 h. De esta manera los catalizadores estructurados se denominaron: WM-500, WM-600, WM-700, WM-800, WM-850 y WM-900.

Caracterización

Microscopia estereoscópica. Se empleó un microscopio estereoscópico Leica S8 APO.

Tests de adherencia. Se utilizó un equipo de ultrasonido Testlab TB04 (40 kHz and 160 W). Las mallas catalíticas se sumergieron en agua a temperatura ambiente durante 30 min. Se realizaron 3 baños ultrasónicos y se calcularon las pérdidas de masa.

Microscopia electrónica de barrido (SEM) - detector de rayos X dispersivo en energía (EDX). Se utilizó un microscopio FEI Quanta 200F bajo el modo de electrones retrodispersados, operado con un voltaje de aceleración de 30 kV. Los mapeos se obtuvieron con un detector acoplado al SEM.

Difracción de rayos X (XRD). Se utilizó un difractómetro Shimadzu XD-D1, con monocromador Cu K α y se trabajó con un voltaje de 30 kV y una corriente de 40 mA.

Espectroscopia Láser Raman (LRS). Se utilizó un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon). La longitud de onda de excitación fue 532,13 nm en todos los casos.

Métodos analíticos

Carbono Orgánico Total (TOC). La medida de TOC del efluente tratado fue analizada con un equipo de marca Elementar, modelo vario TOC cube, mediante la norma ISO 8245 (1999).

Lixiviación de cobre (L_{Cu}). Las cantidades de cobre disueltas en el medio de reacción se analizaron mediante absorción atómica, con un equipo Perkin Elmer PinAAcle 900T.

Desempeño catalítico

Oxidación catalítica de fenol. Las experiencias se llevaron a cabo en un reactor batch de 3 bocas de vidrio equipado con un condensador Leibig para asegurar reflujo. Este sistema se colocó en un baño de agua a 70 °C. Las mallas catalíticas fueron ubicadas dentro del reactor sostenidas de los extremos. Se utilizó una solución de fenol de 1000 ppm, como agente oxidante H₂O₂ (100 volúmenes) – relación volumétrica fenol/ H₂O₂= 10 - y una agitación de ~ 500 rpm. Cada reacción duró entre 2 y 3 h. Además, se mantuvieron las siguientes relaciones mL fenol: mg catalizador: mL H₂O₂: 100: 100: 10. Se obtuvo un blanco llevando a cabo la reacción con 2 mallas pretratadas para descartar cualquier actividad catalítica proveniente del sustrato.

Resultados y discusión

Preparación de las mallas catalíticas WM-X

Las deposiciones de soporte por área (mg/cm²) requirieron de 4 ciclos. La carga promedio final de soporte fue de $4,13 \pm 0,04$ mg/cm². Por otro lado, la incorporación de cobre requirió entre 1 y 2 ciclos para alcanzar la cantidad deseada. En todos los casos la capa catalítica se encontró uniformemente distribuida sobre la malla, siendo la principal diferencia entre estos sistemas el color de la misma (**Figura 1**). Mientras que el color de WM-500, WM-600, WM-700 y WM-800 fue gris oscuro, el correspondiente a WM-850 fue marrón claro y para WM-900 se observó una mezcla de colores gris oscuro y marrón claro. Además, particularmente en el caso de WM-900 se generaron grietas en el cubrimiento en las cuales se observó el color gris.

Considerando que la resistencia mecánica es un factor de vital importancia en los catalizadores estructurados, se realizaron tests de adherencia. Estos consistieron en baños ultrasónicos en agua

durante un período total de 90 min. Se calculó la pérdida de masa causada por esta perturbación. Las distintas temperaturas de calcinación no generaron pérdidas de masa marcadas. Todos los catalizadores estructurados presentaron adherencias de 98,5 – 99,9 % luego de los 90 min. Estos resultados indican que la metodología de preparación es adecuada.

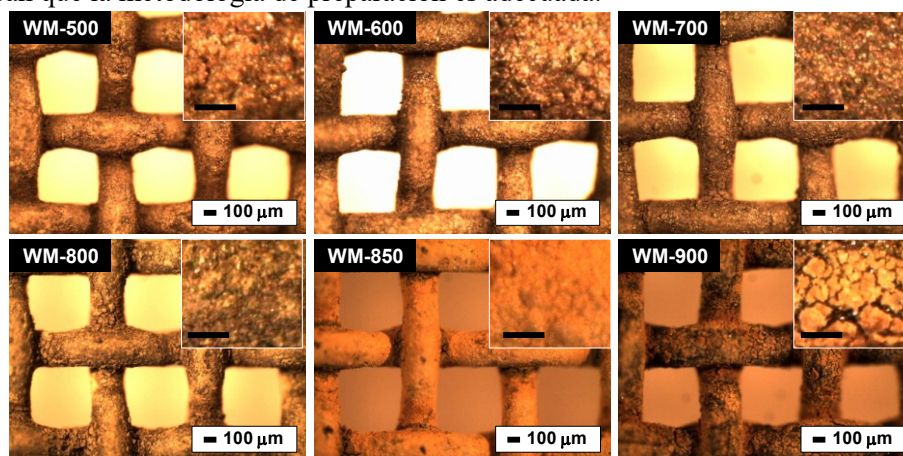


Figura 1. Micrografías estereomicroscópicas de las mallas catalíticas

Desempeño catalítico en la oxidación catalítica de fenol

La conversión de fenol en función del tiempo de reacción obtenida para todos los catalizadores se muestra en la **Figura 2.a**. Todos los catalizadores alcanzaron el 100 % de conversión a distintos tiempos de reacción, con la excepción de WM-900 ($X_{\text{fenol}} = 98,7 \%$). Además, los tiempos a los cuales cada sistema catalítico alcanzó el 100 % de conversión fueron dependientes de la temperatura de calcinación (**Figura 2.a, inserto**), manteniendo un comportamiento lineal hasta los 800 °C. Luego, al aumentar la temperatura 50 °C, WM-850, el tiempo para alcanzar 100 % de conversión aumentó marcadamente (de 30 min a 120 min), tendiendo al comportamiento de WM-900.

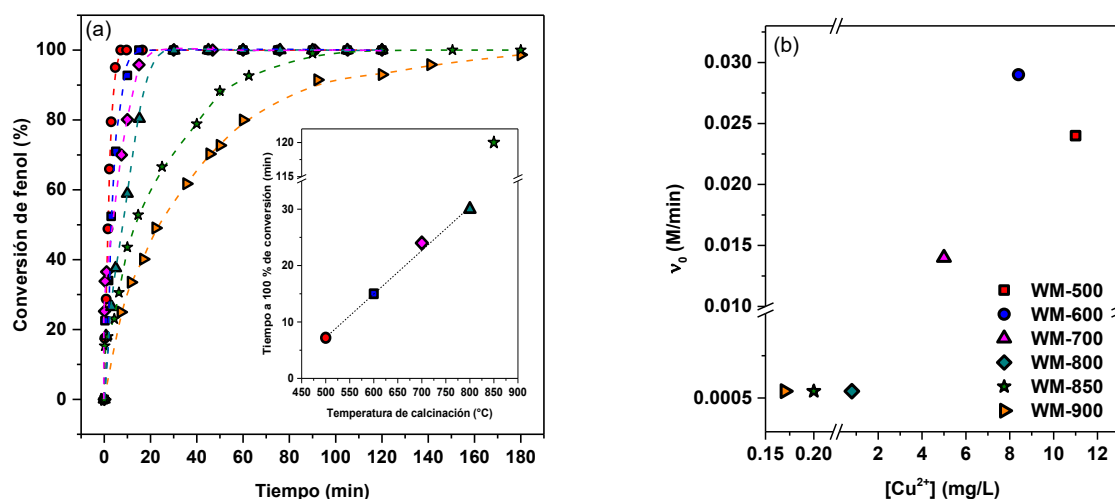


Figura 2. Conversión de fenol en función del tiempo de reacción. Inserto: tiempo estimado de 100 % de conversión vs. temperatura de calcinación (a) y relación entre la velocidad inicial de la conversión de agua oxigenada y la concentración de cobre lixiviada (b).

Por su parte, la conversión de agua oxigenada también fue dependiente de la temperatura de calcinación, disminuyendo la misma al final de la reacción con el aumento de la temperatura de calcinación (**Tabla 1**). Teniendo en cuenta que estos valores podrían estar relacionados a la cantidad de cobre lixiviada al medio de reacción (reacción de descomposición de H_2O_2 catalizada por Cu^{2+}), se calculó la velocidad inicial de reacción para cada sistema catalítico (**Figura 2.b**).

Tabla 1. Datos de desempeño catalítico al final de la reacción.

Catalizador estructurado	X _{H₂O₂} (%)	η _{H₂O₂} (%)	X _{TOC} (%)	L _{Cu} (mg/L)
WM-500 ^a	44	31	85	35
WM-600 ^a	35	42	87	44
WM-700 ^a	32	46	88	41
WM-800 ^a	20	73	89	33
WM-850 ^b	16	63	61	8
WM-900 ^b	8	79	42	1

Tiempo final de reacción (a) 120 min y (b) 180 min.

utilizando el agente oxidante en la reacción de interés (en este caso la mineralización). Como se muestra en la **Tabla 1**, la eficiencia aumentó con la temperatura de calcinación debido a que se lixivió una menor cantidad de cobre y, por lo tanto, se desfavoreció la descomposición de agua oxigenada. Sin embargo, para WM-800 la eficiencia fue mayor y la cantidad de cobre en el medio de reacción fue elevada y similar a las correspondientes a WM-500 – WM-700. Esto se debió a que en este sistema catalítico la lixiviación de Cu fue más lenta, por lo que la descomposición de agua oxigenada demoró más tiempo en generarse.

Por otro lado, las conversiones de TOC (X_{TOC}) para WM-600, WM-700 y WM-800 fueron altas (87 – 89 %) y similares a la obtenida con WM-500 (85 %), mientras que este valor fue de 61 % para WM-850. A pesar de que este último valor fue menor comparado con los otros, éste fue mayor que el obtenido con el catalizador estructurado calcinado a 900 °C. De acuerdo con los valores de conversión de TOC obtenidos, los valores de lixiviación de cobre (L_{Cu}) fueron elevados para el rango de temperaturas de calcinación de 500 – 800 °C, y marcadamente menores para 850 y 900 °C. Resulta evidente que el grado de mineralización presenta una cierta dependencia con la cantidad de cobre perdida (o ganada por el medio). Así, las curvas en la **Figura 2.a** son la suma de las reacciones heterogénea y homogénea. De estos resultados se puede decir que los catalizadores estructurados calcinados a temperaturas menores o iguales a 800 °C presentaron mayores pérdidas de fase activa, las cuales impulsaron la reacción mediante la reacción en fase homogénea, la cual se sabe que es muy rápida [3]. Por otro lado, para WM-850 y WM-900 predominó la reacción heterogénea.

Caracterización de las mallas catalíticas

Estos resultados sugieren que la temperatura de calcinación tiene una influencia marcada en las especies activas de estos sistemas catalíticos. Con el fin de comprender mejor estos sistemas, se llevaron a cabo caracterizaciones de los mismos. La **Figura 3** muestra los difractogramas correspondientes a todos los sistemas catalíticos. En todos ellos se pueden observar las difracciones del CuO (*) y en algunos las de la malla pretratada (&). Sin embargo, distintas fases de la circonia y de la titania se pudieron observar dependiendo de la temperatura de calcinación. Para WM-500 y WM-600 se observaron las fases anatasa (T_a) y rutilo (T_r) de la titania y las fases tetragonal (Z_t) y monoclínica (Z_m) de la circonia. En cambio, a 700 °C (WM-700) desapareció por completo la titania

Se encontró que la velocidad inicial de reacción de conversión de H₂O₂ está relacionada con la cantidad de cobre lixiviado (a los 15 min de reacción) y, por ende, a la temperatura de calcinación. Estos resultados también explican los valores de eficiencia de agua oxigenada, $\eta_{H_2O_2}(\%) = \frac{X_{TOC}}{X_{H_2O_2}} \cdot \frac{100}{R}$, para cada catalizador estructurado, donde R= r/r_s (r= relación molar agua oxigenada/fenol y r_s= relación estequiométrica). La eficiencia del oxidante implica cuán eficientemente se está

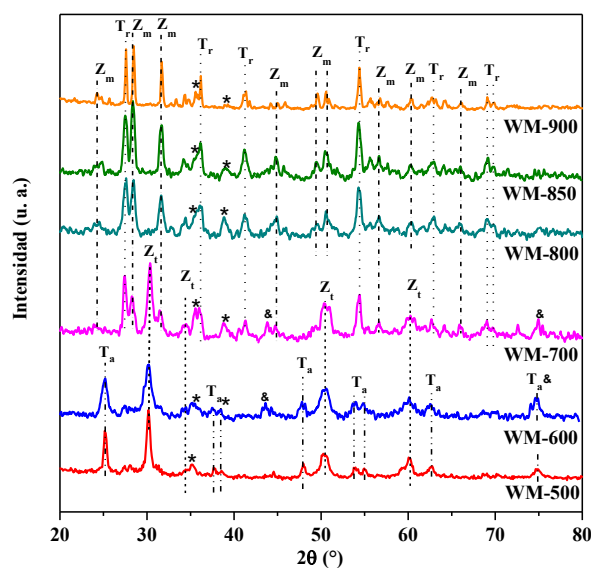


Figura 3. Difractogramas de los catalizadores estructurados.

anatasa y permanecieron las demás. Finalmente, a partir de los 800 °C sólo se apreciaron titanina en fase rutilo y circonia en fase monoclinica. Estas diferentes fases también se observaron por Raman (no se muestra).

Por último, la **Figura 4** muestra imágenes SEM y mapeos de Cu, Ti, Fe y Cr correspondientes a WM-500, WM-850 y WM-900 (Ti también representa a Zr). En WM-500 puede verse claramente que los elementos del cubrimiento catalítico (Cu, Ti y Zr) se distribuyeron de manera homogénea en la zona donde se observa cubrimiento por SEM. Por otro lado, los elementos de la malla (Fe y Cr) sólo se encontraron en el alambre que constituye la malla. Otra situación se pudo ver para WM-850: en la zona de cubrimiento sólo se encontraron los elementos del soporte (Ti y Zr), mientras que el Cu se encontró en la zona intermedia entre el alambre y el soporte. Esto indica que al calcinar a esta temperatura el cobre migra hacia el interior del cubrimiento, generándose un efecto protector del soporte. Además, es consistente con el color claro observado en esta malla, ya que el CuO (que da el color gris) se encuentra en el interior. Por otro lado, particularmente para WM-900 se dio una situación similar, con la diferencia de que esta temperatura generó la formación de grietas marcadas en el cubrimiento, quedando en ellas expuesto el CuO que se encuentra en el interior (**Figura 1**). Adicionalmente, ocurrió también la migración del Fe del alambre hacia el cubrimiento y, por ende, el mismo se encontró

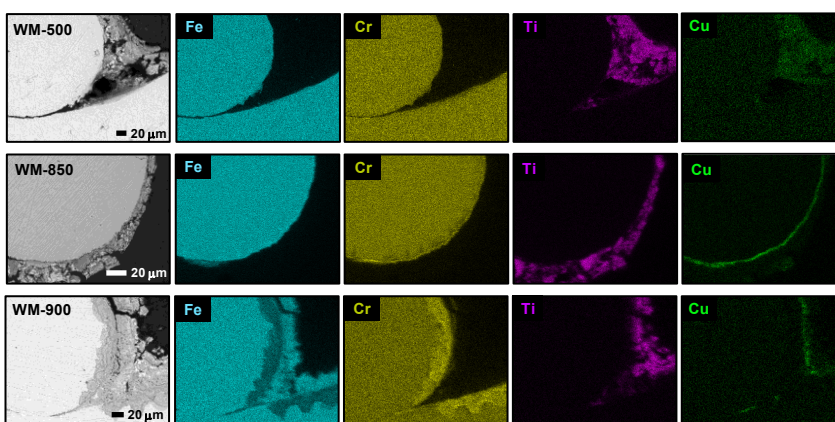


Figura 4. Micrografías SEM de un corte transversal de WM-500, WM-850 y WM-900 y sus correspondientes mapeos elementales de Fe (celeste), Cr (amarillo), Ti (lila) y Cu (verde).

interaccionando con el Cu que migró hacia el interior. Esta nueva interacción causó un efecto protector adicional, que influyó positivamente en la lixiviación de Cu, minimizándola.

Conclusiones

Se puede concluir que la temperatura de calcinación en los catalizadores CuO/TiO₂-ZrO₂ depositados en mallas metálicas ejerce un impacto marcado tanto en las fases cristalinas formadas como en la distribución de los elementos en el sistema. Se concluye que la disminución del lixiviado de cobre se debe a su migración hacia el interior del cubrimiento, la cual es consecuencia de la temperatura de calcinación. Esto tuvo una consecuencia directa en el desempeño catalítico, disminuyendo la mineralización. Aún así, el valor de conversión de TOC obtenido con WM-850 fue elevado y la conversión de fenol en este caso fue del 100 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido de la ANPCyT (PME-87 PAE 36985) para la compra del equipo Láser RAMAN y el apoyo económico del CONICET y de la UNL.

Referencias

- [1] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat, J.E. Sueiras, Appl. Catal. B Environ. 18 (1998) 307–315.
- [2] A. Devard, P. Brussino, F.A. Marchesini, M.A. Ulla, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103201.
- [3] P. Brussino, M.S. Gross, E.D. Banús, M.A. Ulla, Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 146 (2019) 107686.