

## OBJETIVO >>>

Investigar el comportamiento catalítico de esferas de  $\text{CuO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizadas para la oxidación tipo Fenton heterogéneo de efluentes provenientes del procesado quimimecánico de la madera

### 1. Síntesis de los catalizadores

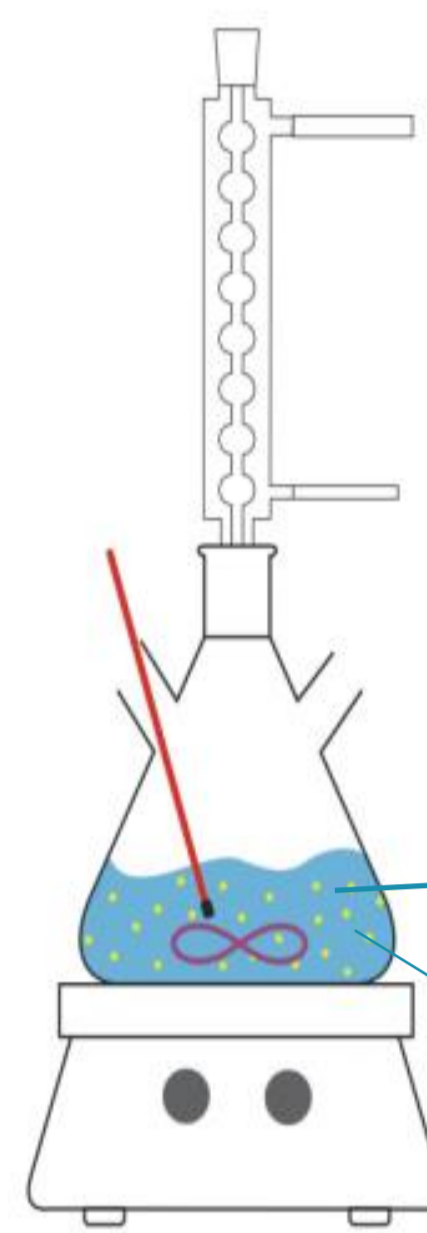


C1) CATALIZADOR «CÁSCARA DE HUEVO» (con 1 IMPREGNACIÓN)

C2) CATALIZADOR «MÁSICO» (con 2 IMPREGNACIONES)



### 2. Ensayos en un reactor batch



Temperatura:  $70^\circ\text{C}$   
[catalizador]: 5 g/L  
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] inicial: 0,12 M

Agitación: 1000 rpm  
Volumen: 100 mL



Sobre las muestras líquidas extraídas del reactor y centrifugadas, se determinó: **Carbono Orgánico Total (COT), pH, [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ], [ $\text{Cu}^{2+}$ ], absorbancia UV-vis**

### 3. Caracterización de catalizadores

Difracción de Rayos X (XRD), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y SEM-EDAX), pH de carga cero (PZC), Fisisorción de  $\text{N}_2$

## <<< MATERIALES y MÉTODOS

En los ensayos catalíticos se utilizó un efluente industrial proveniente del proceso a la soda-sulfito (licor negro diluido 1/50). Con fines comparativos, también se utilizó un efluente sintético (solución acuosa de acetato de sodio 1 g/L). Para los experimentos de peroxidación se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante «limpio», sin irradiación.

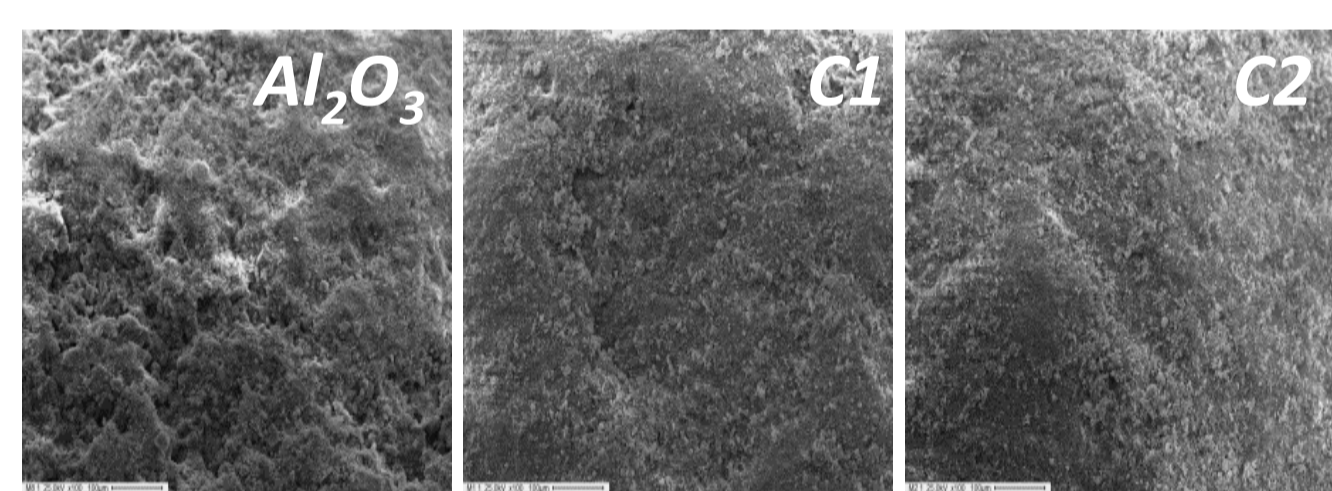
#### Características qcas. del licor (sin diluir)

Sólidos Solubles Totales (g/L)	61,1
pH	7,4
DQO (mg/L)	46.550
COT (mg/L)	21.665
Aromaticidad (L/mg m)	1,44
Cenizas a $525^\circ\text{C}$ (%)	52,3
Acetato de Sodio (g/L)	32,3
Formiato de Sodio (g/L)	0,4
Propionato de Sodio (g/L)	0,8
Sulfato de Sodio (g/L)	5,3

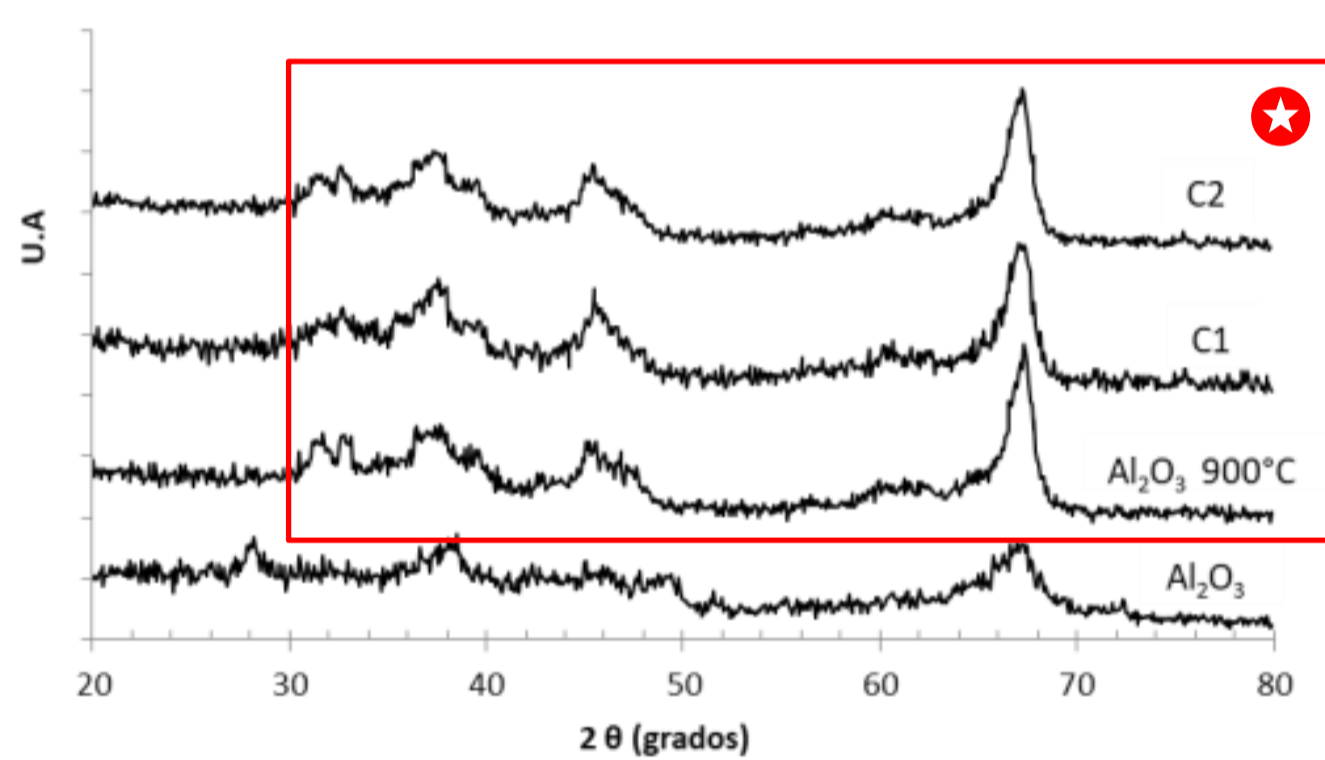
**ANTECEDENTES:** Estudios con catalizadores en polvo, basados en especies de  $\text{Cu}(\text{II})$  soportadas sobre alúmina, que resultaron activas en procesos tipo Fenton heterogéneo <<<<

**DESAFÍOS:** La dificultad para tratar o acondicionar efluentes industriales complejos y/o tóxicos, y la necesidad de desarrollar y ensayar catalizadores con tamaños de partícula mayores, que permitan avanzar con los estudios en reactores de mayor escala <<<<

## RESULTADOS >>>



Imágenes de SEM de las muestras (100x).



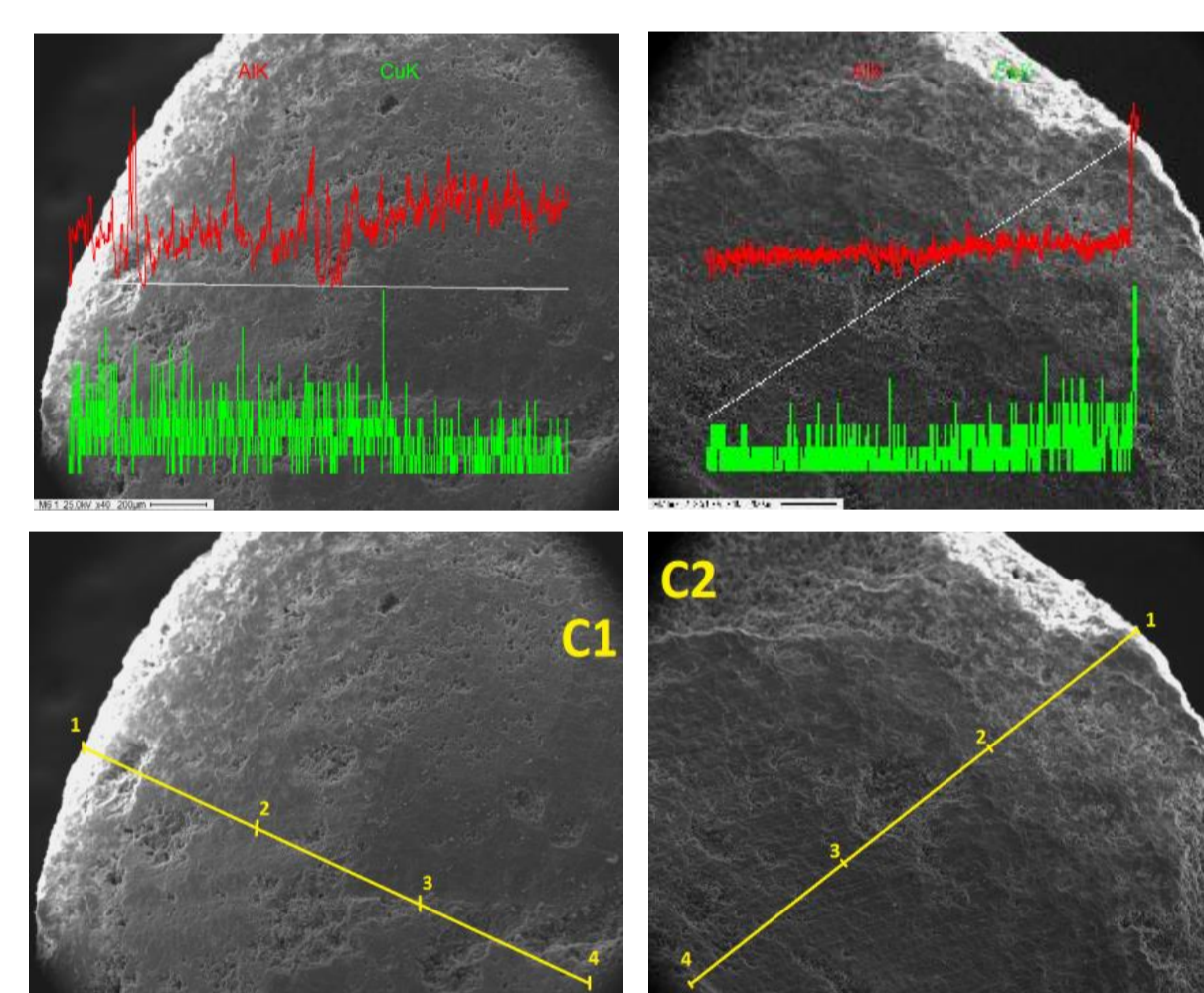
Resultados de XRD para C1, C2 y para el soporte sin calcinar y tratado a  $900^\circ\text{C}$

> Los catalizadores C1 y C2 exhibieron una morfología superficial algo más suavizada que el soporte sin tratamiento térmico (SEM).  
> La calcinación indujo una fuerte reducción del área BET del soporte. El área específica resultó semejante para C1, C2 y la alúmina calcinada a  $900^\circ\text{C}$ . Algo similar ocurrió con estos tres patrones de XRD.

#### Resultados de fisisorción de $\text{N}_2$ para el soporte y los catalizadores

Muestra	Contenido de Cu (% p/p)	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	PZC (pH)
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	-	297	0.36	7.8
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a $900^\circ\text{C}$	-	94	0.34	8.2
C1	2.0%	92	0.33	9.0
C2	2.1%	82	0.27	9.1

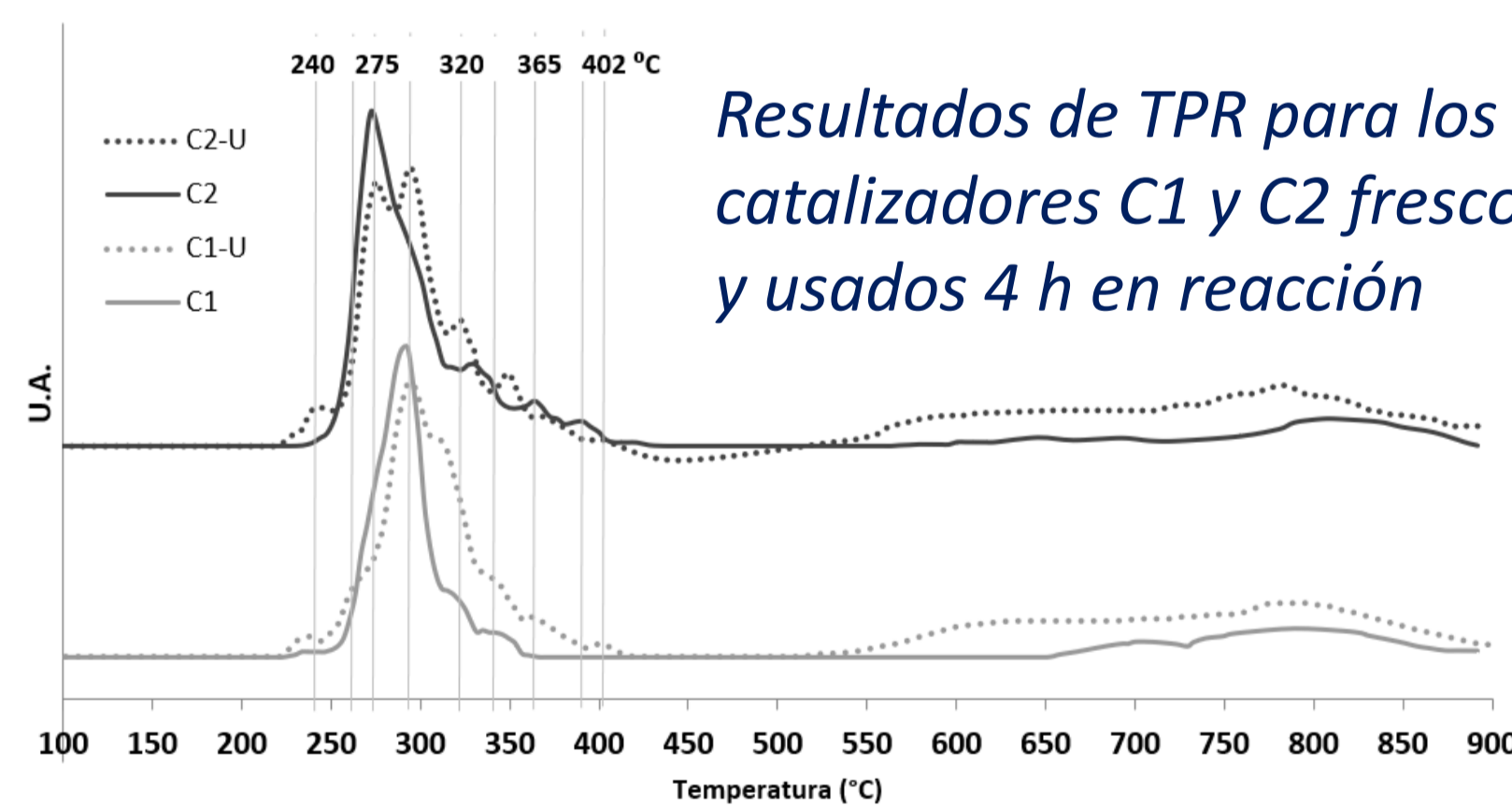
**Estabilidad catalítica >>** Las reacciones operaron a pH 7-8. Esto favoreció la interacción entre el efluente aniónico y la superficie catalítica (pH reacción < PZC) y constituyó un medio menos agresivo para los catalizadores de  $\text{Cu}(\text{II})$ . Sin embargo, a pesar de no trabajar en medio ácido, no puede descartarse la presencia de especies orgánicas complejantes que afecten la estabilidad catalítica. El tratamiento térmico de C1 y C2 mejoró el anclaje y dispersión de las especies de Cu, contribuyendo a mantener bajos niveles de lixiviado en reacción (< 0,1 ppm Cu.)



Análisis de SEM-EDAX de la sección transversal de los catalizadores. En la tabla de la derecha se indica el % de Cu en cada punto de referencia de la imagen de barrido.

Posición	% Cu	
	C1	C2
1	3.2	3.1
2	2.7	1.7
3	1.1	1.2
4	0.2	1.0

> Por análisis elemental se observó un perfil de distribución de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  mucho más homogéneo en el corte transversal de C2 que de C1 (en C1 las especies de Cu se acumularon en la superficie, con forma tipo «cáscara de huevo»).



Resultados de TPR para los catalizadores C1 y C2 frescos y usados 4 h en reacción

> Por TPR se observó una distribución de picos, que se correspondería con especies de  $\text{Cu}^{2+}$  dispersas, interactuando con el soporte. En los catalizadores usados, el desplazamiento de los picos podría deberse a la formación de depósitos de intermediarios de la reacción.

> Una fracción importante de la matriz compleja del efluente pudo oxidarse con cierta facilidad y respondió positivamente a un tratamiento simple de peroxidación catalítica.  
> Si bien el efluente contiene una alta proporción de acetato (cerca del 50% del COT inicial), la conversión del efluente resultó mayor que para el acetato de sodio, con porcentajes de reducción de aromáticos cercanos al 75% y decoloración completa.

Resultados obtenidos en reactor batch, luego de 4 h de reacción a  $70^\circ\text{C}$

Catalizador	Efluente	Reducción COT (%)	Conversión $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	pH final
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $900^\circ\text{C}$	$\text{NaCH}_3\text{COO}$	3	<1	8
C1	$\text{NaCH}_3\text{COO}$	17	95	7,1
C2	$\text{NaCH}_3\text{COO}$	19	94	7,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $900^\circ\text{C}$	Industrial	5	3	8,5
C1	Industrial	41	97	7,4
C2	Industrial	43	95	7,2

### Perspectivas >>

Los resultados son adecuados para avanzar ensayando estos catalizadores en sistemas de reacción continuos, de mayor escala. -

