

Tesista: Natalia Inchaurredo

Ingeniera Química. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Catalizadores compuestos para la oxidación de contaminantes modelo, fenol y Orange II, con peróxido de hidrógeno”

Director de tesis: Dra. Patricia Haure

Co-director de Tesis: Dra. Rosa Fenoglio

Lugar de Trabajo: INTEMA, División Catálisis y Superficies, Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 25 de marzo de 2013

Jurados: Dra. Miryan Celeste Cassanello Fernández (Universidad de Buenos Aires)
Dra. María Alejandra Grela (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata)
Dra. Patricia Suarez (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata)

Resumen de Tesis:

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una alternativa viable para el tratamiento de efluentes líquidos. Estos procesos se basan en la generación de especies fuertemente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet), las cuales inician una secuencia de reacciones que pueden convertir al contaminante en agua y dióxido de carbono (mineralización), o al menos transformarlo en compuestos de menor toxicidad.

Una de las variantes más destacadas es la reacción Fenton, la cual utiliza iones ferrosos en medio ácido para catalizar la descomposición de H_2O_2 , generando radicales HO^\bullet . Este proceso puede realizarse bajo condiciones suaves de presión y temperatura y utiliza reactivos relativamente inocuos y de sencilla manipulación. Sin embargo, presenta algunas desventajas, tales como el elevado consumo de H_2O_2 , la necesidad de remover al catalizador en etapas adicionales y el estricto control del pH (entre 3 y 4).

Se propone entonces el desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los denominados procesos “Fenton heterogéneos”, que utilizan metales de transición (Cu, Fe) soportados sobre diversos materiales. A diferencia de los catalizadores homogéneos, los sistemas heterogéneos son menos sensibles al pH y el catalizador puede recuperarse por un simple paso de separación y volver a utilizarse. Sin embargo, la mayoría de estos catalizadores se desactiva gradualmente en medio acuoso, debido al lixiviado de los elementos activos y/o soporte. En este contexto, el desarrollo de un catalizador activo, selectivo, de bajo costo y estable constituye uno de los objetivos específicos del presente estudio.

Diversas investigaciones recientes se han enfocado en el reemplazo de materias primas derivadas del petróleo por productos de origen biológico, con el fin de crear catalizadores altamente eficientes y ecológicos. El quitosano es un biopolímero con grandes aplicaciones debido a su biocompatibilidad, no-toxicidad, alta capacidad de

adsorción, etc. Este polímero se obtiene de la quitina, segundo polisacárido más abundante después de la celulosa, presente en hongos y exoesqueletos de insectos y crustáceos. El quitosano posee distintas propiedades que posibilitan su aplicación como soporte de catalizador: i) su alto contenido de nitrógeno explica su elevada capacidad de adsorción de iones metálicos; ii) se puede modificar fácilmente o utilizarse sin modificación preliminar; iii) su empleo en la preparación de catalizadores se corresponde con algunos principios de la química verde (empleo de materia prima inocua y biocompatible). Sin embargo, también se caracteriza por su baja porosidad y la posibilidad de aglomerarse o incluso disolverse bajo condiciones ácidas de reacción. Por este motivo, se ha planteado la inmovilización del quitosano como una capa fina, en un material inerte de superficie porosa, incrementando su estabilidad mecánica y accesibilidad a los sitios activos.

En este trabajo se propuso la síntesis y caracterización de catalizadores de Cu^{2+} -quitosano/ γ -alúmina a partir de la inmovilización del complejo sobre el soporte. El término inmovilización o heterogeneización se define como “la transformación de un catalizador soluble en uno heterogéneo, que puede separarse de la mezcla de reacción y reutilizarse en múltiples ensayos”. El comportamiento del catalizador se evaluó en la oxidación Tipo-Fenton de soluciones acuosas de fenol y el azo-compuesto Orange II (OII).

Debido a que muy pocas publicaciones estudian la reacción Tipo-Fenton homogénea con Cu^{2+} , se evaluó la actividad del catión antes de heterogeneizarlo, en ensayos de oxidación de soluciones acuosas de fenol en un reactor discontinuo agitado. Se determinaron los efectos del precursor, la concentración del ion y la temperatura, y se evaluó la toxicidad del sobrenadante por medio de ensayos de respirometría abierta. También se estudió la reutilización del Cu^{2+} mediante su precipitación y recuperación por decantación o centrifugación.

El ion Cu^{2+} resultó activo en la degradación de fenol aún empleando bajas concentraciones del metal, con resultados equivalentes a partir de distintos precursores. De acuerdo a los ensayos de respirometría, la toxicidad de las muestras tratadas se debe básicamente al Cu^{2+} , y no se detectó la presencia de intermediarios más tóxicos que el fenol. Por lo tanto, es sumamente importante la remoción del metal previamente al vertido o tratamiento biológico del efluente obtenido. La reutilización del Cu^{2+} resultó factible, la separación por centrifugación posibilitó la recuperación de un alto porcentaje del metal, manteniendo su actividad en los sucesivos ensayos. Sin embargo, la aplicación de este método de separación a gran escala es poco factible.

Posteriormente se estudió la oxidación de soluciones acuosas de fenol en un reactor agitado discontinuo con catalizadores de CuO : un catalizador de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial (BASF Cu-0226 S) y otro sintetizado en el laboratorio por el método de las sales fundidas. En esta etapa se propuso la obtención de conocimientos clave referidos al mecanismo de degradación de fenol y su inexorable efecto en la desactivación de catalizadores en base a cobre. Se analizó el efecto de distintas variables (temperatura, pH, carga del catalizador, concentración y dosificación del oxidante) en la “Intensificación del proceso Fenton”, en términos de una mayor mineralización, alto rendimiento del consumo de oxidante y estabilidad del catalizador.

El catalizador Cu^{2+} -quitosano/ γ -alúmina se preparó por coprecipitación del complejo sobre el soporte, y se analizó el efecto del tiempo de impregnación y de las concentraciones de cobre y quitosano en la solución de preparación, en el contenido final de cobre en el catalizador. Se estudió el efecto del precursor metálico y se evaluó la importancia del quitosano en cuanto a su capacidad de adsorción de cobre y la estabilidad del catalizador resultante a distintos valores de pH. Las muestras obtenidas

se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas: Área BET, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

El catalizador se utilizó en la degradación de soluciones acuosas de fenol con H_2O_2 en un reactor discontinuo agitado. Se estudió el efecto de la temperatura y de la concentración de catalizador en el grado de mineralización de fenol, la distribución de productos intermediarios, el rendimiento del consumo de oxidante y la estabilidad del catalizador. Estos resultados se compararon con los obtenidos con los catalizadores de CuO y en el sistema Fenton homogéneo con Cu^{2+} . El catalizador presentó altos niveles de mineralización análogos a los obtenidos en el sistema homogéneo y muy superiores a los obtenidos con los catalizadores de CuO . Sin embargo, el lixiviado de la fase activa no pudo evitarse. Entre las posibles causas se consideraron: la acidez del medio de reacción, la presencia de intermediarios complejantes, el ataque del quitosano por el H_2O_2 y el exceso de cobre débilmente unido al quitosano y/o alúmina. Para incrementar la estabilidad del catalizador en medio ácido se propusieron modificaciones en la síntesis, como el entrecruzamiento del polímero con glutaraldehído, el uso de una capa polimérica adicional de poli(4-estireno-sulfonato de sodio) (PSS) y a su vez, la reducción del contenido de cobre en el mismo. El comportamiento catalítico de los catalizadores modificados con glutaraldehído o PSS resultó equivalente al del catalizador sin modificar. Por otra parte, ninguna de estas modificaciones pudo prevenir la desactivación de los catalizadores bajo las condiciones de operación empleadas. Las muestras con menor porcentaje de cobre (0,2 %) resultaron más estables, pero su empleo requeriría de una elevada carga de soporte, lo que encarecería el proceso.

Siguiendo el estudio del lixiviado de la fase activa, se propuso modificar las condiciones de operación: carga de catalizador, temperatura, concentración de fenol, pH o empleo de un reactor de lecho fijo para evitar el desgaste mecánico del catalizador e incrementar la relación entre la carga de catalizador y la carga de contaminante. En los ensayos a pH neutro, si bien el lixiviado se redujo, se obtuvieron niveles de mineralización poco satisfactorios, causados por la descomposición del H_2O_2 en especies inactivas para la oxidación de compuestos orgánicos (H_2O y O_2). Por otra parte, el aumento de la temperatura no tuvo un efecto apreciable en la estabilidad del catalizador y un incremento de la carga del mismo sólo generó una leve reducción del lixiviado. En los ensayos con bajas concentraciones de fenol, se logró reducir la pérdida de cobre gracias a la generación de un medio de reacción menos agresivo. El empleo de un reactor de lecho fijo con recirculación no logró preservar la estabilidad del catalizador, especialmente al trabajar con bajos caudales, donde el mojado del lecho se redujo, acentuando el lixiviado en ciertas zonas del reactor.

Ante la imposibilidad de reducir significativamente la pérdida de fase activa, se propuso el acoplamiento de un paso de nanofiltración al proceso de oxidación en el reactor discontinuo de lecho fijo, con el objetivo de recuperar el metal. Finalmente se redujo la toxicidad del efluente al retener el cobre lixiviado, incluso en presencia de especies orgánicas; dejando paso a ácidos carboxílicos biodegradables, con tan sólo un 5 % de pérdida de flujo.

Por último, el catalizador se utilizó en la degradación de soluciones acuosas de Orange II (OII, azo-compuesto) en un reactor agitado discontinuo. Se estudió el efecto de la temperatura y las concentraciones de H_2O_2 y OII en la mineralización, decoloración y rendimiento del consumo de H_2O_2 . El catalizador resultó activo en la degradación de OII, obteniendo niveles aceptables de mineralización (60-70 %), sin

lixiviado de la fase activa. La desventaja del sistema empleado resultó ser la elevada carga de catalizador requerida para lograr altos niveles de remoción de COT.

El empleo del catalizador Cu^{2+} -quitosano/ γ -alúmina en un proceso de oxidación Tipo-Fenton de soluciones acuosas de fenol permitió la obtención de altos niveles de mineralización del contaminante, bajo condiciones moderadas de operación. Sin embargo, debe acompañarse de una etapa de remoción del metal lixiviado por coprecipitación o filtración. En el proceso de oxidación de OII, este último paso no es necesario, ya que se obtiene un buen grado de mineralización bajo condiciones de reacción menos agresivas, preservando la estabilidad del catalizador.