

MEJORA DE LA ESTABILIDAD DE CATALIZADORES $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ MEDIANTE MODIFICACIÓN CON LANTANO Y ÁCIDO CÍTRICO PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA DE FENOL

N. A. Sacco, F. Miranda Zoppas, F. A. Marchesini

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET),
Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe, Argentina (nsacco@fiq.unl.edu.ar)*

La lixiviación del cobre limita la estabilidad de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la oxidación catalítica húmeda de fenol con peróxido de hidrógeno. Se evaluó el efecto del ácido cítrico, la incorporación de lantano y la temperatura de calcinación sobre la estructura, actividad y estabilidad de los materiales. La calcinación a alta temperatura, la incorporación de lantano y el empleo de ácido cítrico redujeron significativamente la lixiviación de cobre sin comprometer la actividad catalítica.

Palabras clave: oxidación catalítica húmeda; $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; fenol; lixiviación de cobre; ácido cítrico

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por compuestos orgánicos persistentes constituye uno de los principales desafíos ambientales asociados a efluentes provenientes de las industrias petroquímica, farmacéutica, de resinas y agroquímica. Entre estos contaminantes, el fenol y sus derivados presentan elevada toxicidad, estabilidad química y resistencia a los tratamientos biológicos convencionales, lo que ha impulsado el desarrollo de tecnologías más eficientes para su eliminación (Rueda Márquez; Levchuk; Sillanpää, 2018).

Entre las tecnologías de oxidación avanzada, la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO, por sus siglas en inglés) ha despertado un creciente interés debido a su capacidad para degradar contaminantes orgánicos bajo condiciones relativamente moderadas de temperatura y presión. En este proceso, el peróxido de hidrógeno es activado sobre la superficie del catalizador, generando especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), responsables de la oxidación de fenol y de sus productos de transformación hasta alcanzar elevados niveles de mineralización (Rueda Márquez; Levchuk; Sillanpää, 2018; Zhang *et al.*, 2024).

Los catalizadores basados en cobre soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ constituyen una alternativa atractiva para este proceso debido a la elevada actividad redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, su bajo costo y la abundancia del metal. Sin embargo, su aplicación continúa limitada por la lixiviación del cobre durante la reacción, fenómeno que reduce la estabilidad del catalizador y favorece la contaminación secundaria del efluente. Asimismo, la temperatura de calcinación modifica significativamente la interacción entre el cobre y el soporte, promoviendo la formación de especies con

diferente estabilidad frente a la lixiviación (Sacco *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2024).

Con el objetivo de mejorar la estabilidad de estos materiales, se han propuesto diferentes estrategias orientadas a fortalecer la interacción metal-soporte. Entre ellas, la incorporación de lantano favorece el anclaje de las especies de cobre sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mejora la estabilidad del catalizador (Sacco *et al.*, 2022). De manera complementaria, el empleo de ácido cítrico como agente complejante durante la impregnación permite controlar la especiación del precursor metálico y mejorar su dispersión sobre el soporte (Chen *et al.*, 2017; Sánchez-Trinidad *et al.*, 2019). Sin embargo, la influencia conjunta del ácido cítrico, la incorporación de lantano y la temperatura de calcinación sobre la estabilidad de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ destinados a procesos CWPO ha sido escasamente estudiada.

En este contexto, el presente trabajo evaluó el efecto del ácido cítrico como agente complejante durante la síntesis de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con lantano mediante co-impregnación e impregnación sucesiva, para la oxidación catalítica húmeda de fenol con peróxido de hidrógeno. Asimismo, se analizó la influencia de la temperatura de calcinación, la carga de cobre y la estrategia de incorporación de lantano sobre las propiedades estructurales, la actividad catalítica y la lixiviación del cobre durante la reacción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PURALOX® SBA 320) como soporte mediante impregnación húmeda utilizando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursores

metálicos. El ácido cítrico se incorporó como agente complejante durante la impregnación utilizando una relación molar ácido cítrico:Cu de 1:1. Los sólidos fueron secados a 110 °C y posteriormente calcinados en aire a 400, 650 o 900 °C empleando velocidades de calentamiento de 1 y 10 °C·min⁻¹. También se evaluó el efecto de la carga de cobre (1,0–5,0 % p/p) y de la estrategia de incorporación de lantano mediante coimpregnación o impregnación sucesiva.

Caracterización fisicoquímica

Las fases cristalinas se identificaron mediante difracción de rayos X (XRD). Las propiedades texturales se determinaron mediante adsorción-desorción de N₂ utilizando el método BET. La morfología y composición superficial se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS). Los estados de oxidación superficiales y la composición química se evaluaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Ensayos catalíticos

La actividad catalítica se evaluó en la oxidación catalítica húmeda de fenol utilizando 100 mL de solución de fenol (1000 mg·L⁻¹), 100 mg de catalizador y 10 mL de H₂O₂ (110 vol.%) a 60 °C bajo agitación constante. La concentración de fenol residual se determinó mediante el método colorimétrico con 4-aminoantipirina, mientras que la mineralización se evaluó mediante carbono orgánico total (COT). La estabilidad se evaluó mediante la determinación del cobre lixiviado en el medio de reacción mediante el método de la neocuproína. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural y superficial de los catalizadores

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores se muestran en la Figura 1. En todos los casos se identificaron las reflexiones características de la γ -Al₂O₃, indicando que la estructura del soporte se mantuvo luego de la incorporación de cobre y lantano. En la serie Cu/A (Figura 1a) también se observaron las reflexiones correspondientes a CuO. Al aumentar la temperatura de calcinación se observaron reflexiones asignadas a CuAl₂O₄ y CuAlO₂, evidenciando una mayor interacción entre el cobre y la alúmina.

En la serie CuLa/A (Figura 1b) se detectaron además reflexiones compatibles con La₂O₃ y LaAlO₃. En comparación con los catalizadores sin promotor, las señales de CuO fueron menos intensas y más anchas, lo que sugiere una mayor dispersión de las especies de cobre y una interacción metal-soporte más fuerte.

Estos resultados indican que tanto la temperatura de calcinación como la incorporación de lantano modifican la naturaleza de las especies de cobre presentes en el catalizador, favoreciendo la formación de fases mixtas más estables, en concordancia con la menor lixiviación observada durante los ensayos catalíticos.

Las propiedades texturales determinadas mediante adsorción-desorción de N₂ se resumen en la Figura 2. En la serie Cu/Al₂O₃ se observó una disminución progresiva del área superficial específica al incrementar la temperatura de calcinación, atribuida a fenómenos de sinterización y densificación parcial de la γ -Al₂O₃. A una misma temperatura, la reducción de la carga de cobre incrementó el área BET, mientras que la incorporación de lantano modificó las propiedades texturales según la estrategia de síntesis empleada.

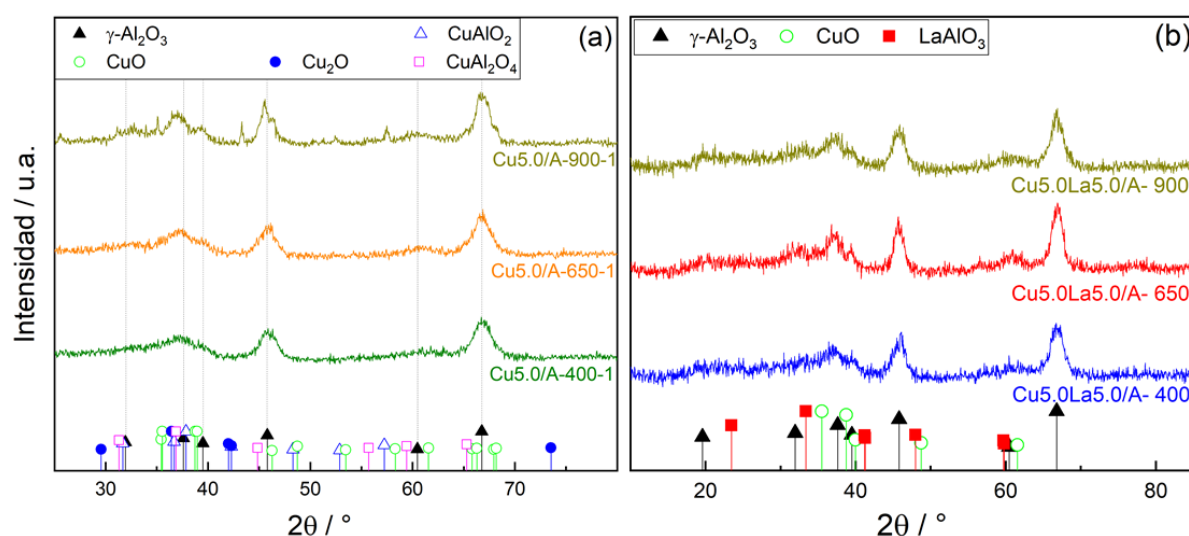


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas: (a) serie Cu/A y (b) serie CuLa/A obtenida por coimpregnación. Se indican las fases cristalinas identificadas en cada sistema.

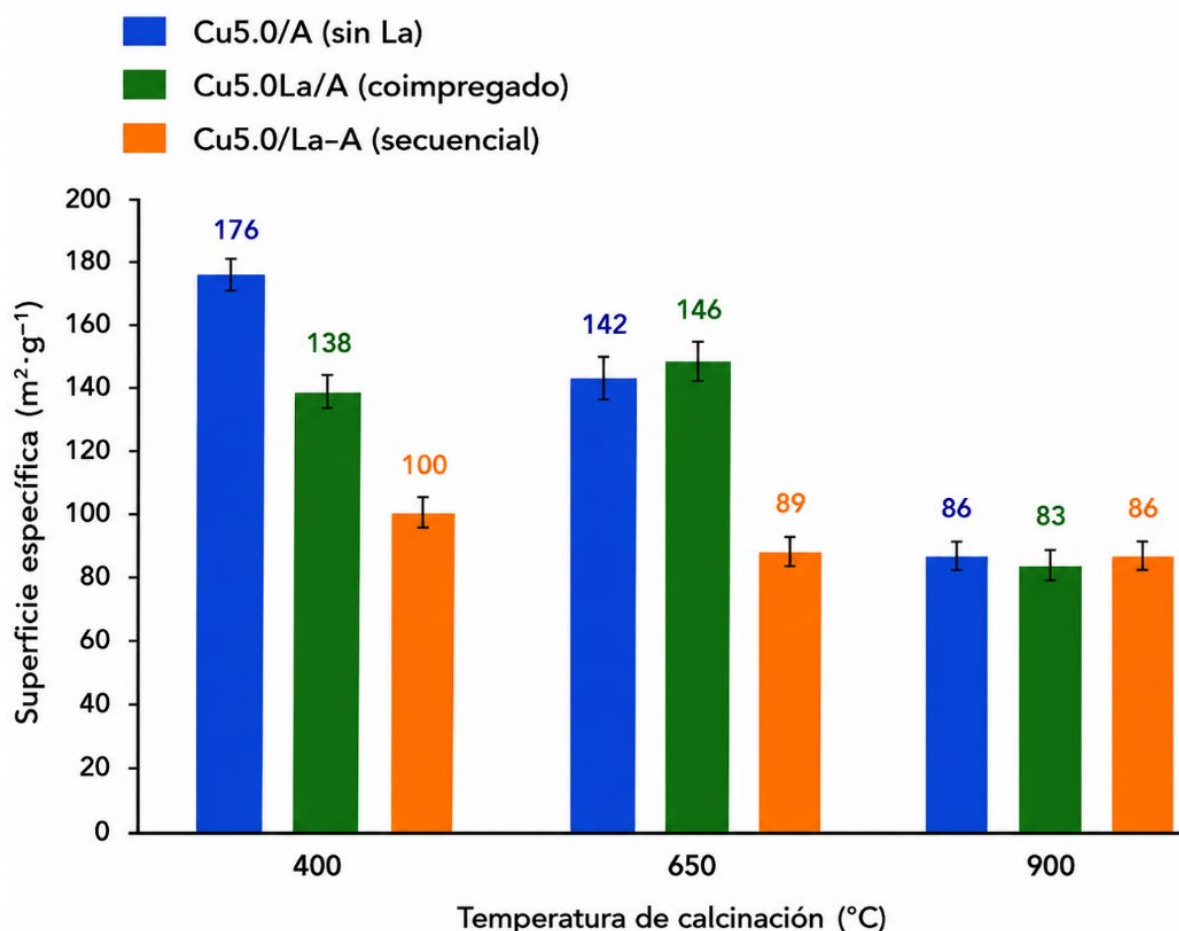


Figura 2. Superficie específica de los catalizadores determinada por adsorción-desorción de N₂ (método BET) en función de la temperatura de calcinación para los materiales Cu5.0/A (sin La), Cu5.0La5.0/A preparados por coimpregnación y Cu5.0/La-A preparados por impregnación secuencial (rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹). Las barras de error representan la desviación estándar de las mediciones.

En particular, los catalizadores preparados por coimpregnación conservaron áreas superficiales superiores a las de los materiales obtenidos mediante impregnación sucesiva bajo condiciones equivalentes.

Los análisis mediante SEM-EDS confirmaron una distribución homogénea de las especies metálicas sobre la superficie de los catalizadores, sin evidenciar segregación de fases a escala micrométrica. La composición elemental obtenida fue cercana a la nominal en todos los materiales analizados, indicando que las metodologías de síntesis empleadas permitieron una adecuada incorporación de cobre y lantano al soporte.

La composición superficial determinada por XPS se resume en la Tabla 1. En los catalizadores Cu/A, la concentración superficial de cobre aumentó con la temperatura de calcinación, observándose además cambios en la relación Cu²⁺/Cu⁺, lo que evidencia

cambios en el entorno químico de las especies de cobre. En los materiales promovidos con lantano también se detectó la presencia superficial de este elemento, confirmando su incorporación al catalizador. En conjunto, estos resultados indican que la temperatura de calcinación y la incorporación de lantano modifican la composición superficial y la interacción entre el cobre y la γ -Al₂O₃, en concordancia con los resultados obtenidos por XRD

Tabla 1. Concentración atómica superficial y relación Cu²⁺/Cu⁺ determinadas por análisis XPS

Catalizador	Cu (At.%)	La (At.%)	Cu ²⁺ /Cu ⁺
Cu5.0/A-400-1	0.51	—	1.7
Cu5.0/A-650-1	0.60	—	0.2
Cu5.0/A-900-1	0.73	—	2.8
Cu5.0/La-A-400-1	0.68	0.29	0.9

Desempeño catalítico en la oxidación de fenol

La Figura 3 muestra la evolución de la conversión de fenol durante la reacción de CWPO para los diferentes catalizadores. En todos los casos se alcanzó la conversión completa del contaminante antes de los 30 min de reacción, evidenciando la elevada actividad de los materiales preparados. La temperatura de calcinación y la incorporación de lantano tuvieron una influencia limitada sobre la conversión final de fenol, aunque se observaron diferencias en la velocidad inicial de reacción.

El efecto más marcado se observó al variar la carga de cobre. Los catalizadores con 1 % p/p Cu presentaron una cinética de oxidación más lenta que aquellos con 2.5 y 5 % p/p, alcanzando igualmente

conversiones cercanas al 100 % al finalizar la reacción. Este comportamiento indica que una menor cantidad de sitios activos reduce la velocidad inicial de activación del H_2O_2 , sin afectar significativamente la conversión final bajo las condiciones de operación empleadas.

El consumo de H_2O_2 ocurrió principalmente durante los primeros minutos de reacción, coincidiendo con la etapa de mayor velocidad de conversión de fenol. Este comportamiento indica que la activación del oxidante es más intensa al inicio del proceso, cuando la concentración de H_2O_2 es elevada y los sitios activos se encuentran más disponibles. El consumo de H_2O_2 varió entre 50 y 75 % para todas las series de catalizadores.

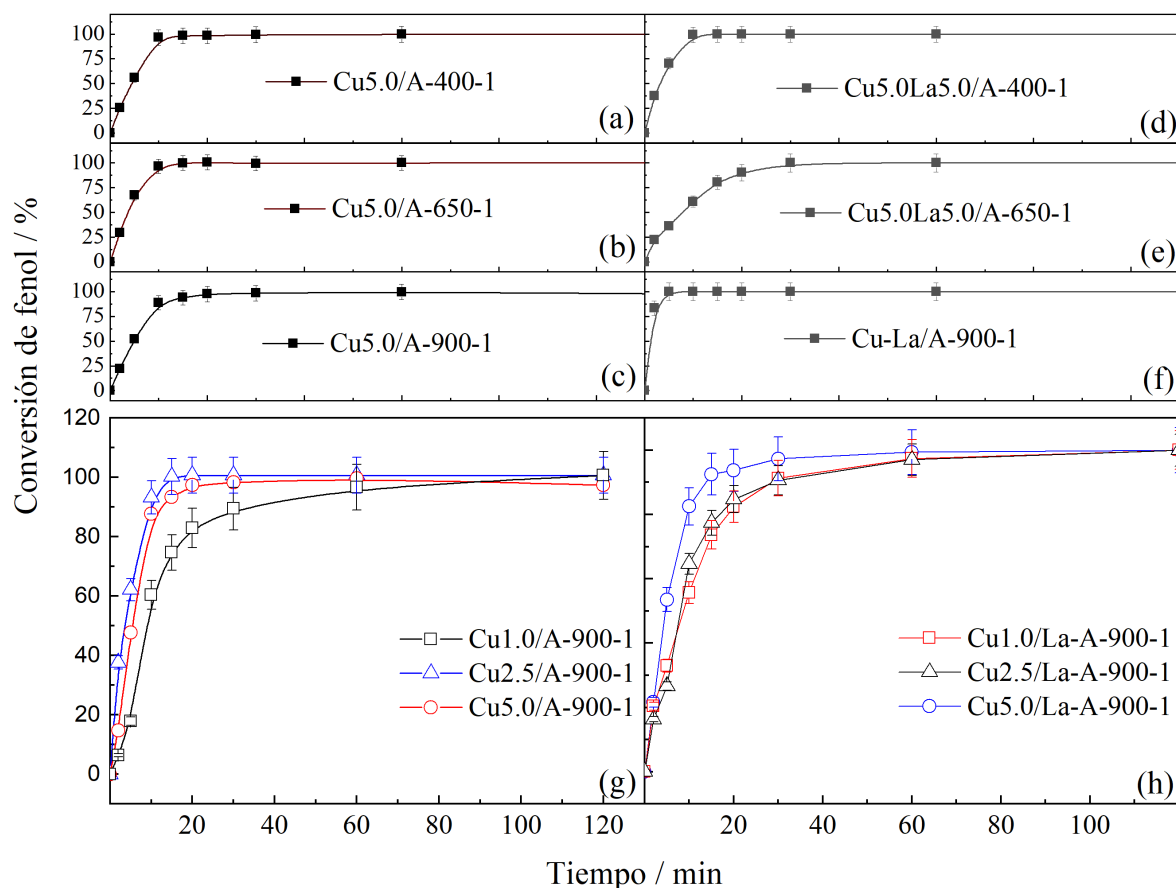


Figura 3. Conversión de fenol durante la CWPO sobre catalizadores preparados bajo diferentes condiciones de síntesis: (a–c) serie Cu/A (5 % p/p Cu) calcinada a 400, 650 y 900 °C; (d–f) serie CuLa/A (5 % p/p Cu y 5 % p/p La) calcinada a las mismas temperaturas; (g) efecto de la carga de Cu en la serie Cu/A; (h) efecto de la carga de Cu en la serie Cu/La–A

La evolución del COT y la DQO durante la reacción se presenta en la Figura 4. En todos los casos ambos parámetros disminuyeron progresivamente con el tiempo, confirmando la oxidación de fenol y de los

compuestos intermedios formados durante la reacción. El catalizador Cu5.0/A-900-1 presentó la mayor velocidad de mineralización, alcanzando las

menores concentraciones finales de COT y DQO, mientras que los materiales calcinados a 400 y 650 °C mostraron una eliminación más lenta. Estos

resultados son consistentes con la mayor interacción cobre-soporte observada por XRD y XPS para los catalizadores tratados a mayor temperatura.

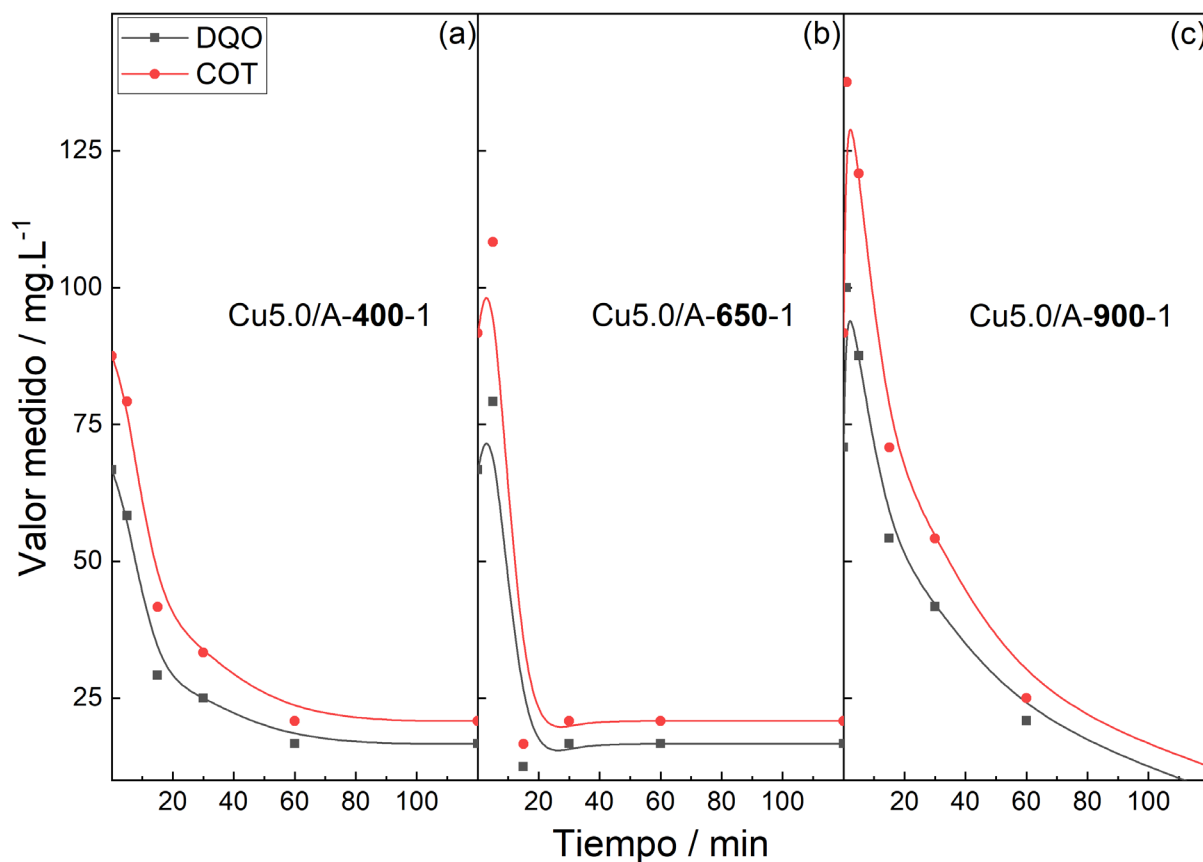


Figura 4. Evolución del carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO) durante la oxidación catalítica húmeda de fenol sobre catalizadores Cu5.0/A calcinados a (a) 400 °C, (b) 650 °C y (c) 900 °C.

Lixiviación de cobre, reusabilidad y efecto del ácido cítrico

La lixiviación de cobre constituye una de las principales limitaciones para la aplicación de catalizadores Cu/Al₂O₃ en procesos de oxidación catalítica húmeda. La Figura 5 muestra el porcentaje de cobre lixiviado para los diferentes materiales sintetizados bajo distintas condiciones. En ambas series de catalizadores, el incremento de la

temperatura de calcinación produjo una disminución progresiva de la pérdida de cobre, alcanzándose los menores valores para los materiales tratados a 900 °C. Este comportamiento concuerda con la formación de las fases CuAl₂O₄ y CuAlO₂ identificadas por XRD y con los cambios observados en la composición superficial mediante XPS, indicando una interacción más fuerte entre las especies de cobre y la γ -Al₂O₃.

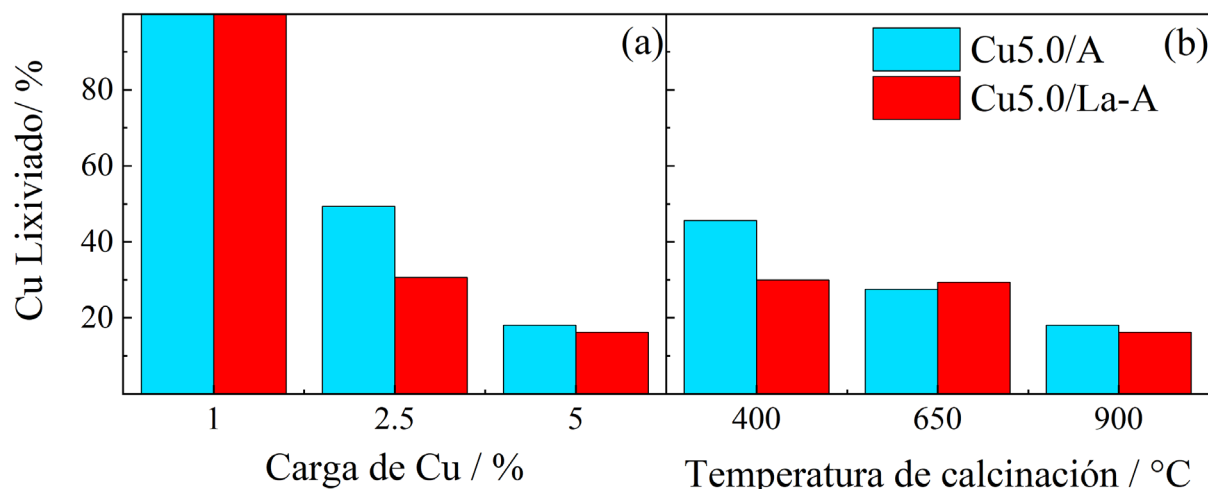


Figura 5. Efecto de (a) la carga de cobre y (b) la temperatura de calcinación sobre el porcentaje de cobre lixiviado durante la reacción de CWPO para los catalizadores Cu/A y Cu/La-A.

La carga de cobre también influyó sobre la retención del metal. Los catalizadores con 1 % p/p presentaron los mayores porcentajes de lixiviación, mientras que la fracción de cobre lixiviada disminuyó progresivamente al aumentar la carga metálica. Asimismo, la incorporación de lantano disminuyó la lixiviación para una misma temperatura de calcinación, evidenciando el efecto promotor de este elemento sobre la estabilización de las especies activas.

El efecto de la estrategia de síntesis se evaluó comparando los valores de cobre lixiviado para los catalizadores preparados mediante impregnación

convencional (W) y mediante impregnación asistida con ácido cítrico (C.A.); los mismos se muestran en la Figura 6. En todos los casos, el empleo de ácido cítrico redujo la cantidad de cobre lixiviado, siendo este efecto más evidente en los catalizadores calcinados a 650 y 900 °C. La formación de complejos Cu-citrato durante la etapa de impregnación favorecería una distribución más homogénea del precursor metálico y una interacción más intensa con la alúmina durante la calcinación, promoviendo la formación de especies de cobre más estables.

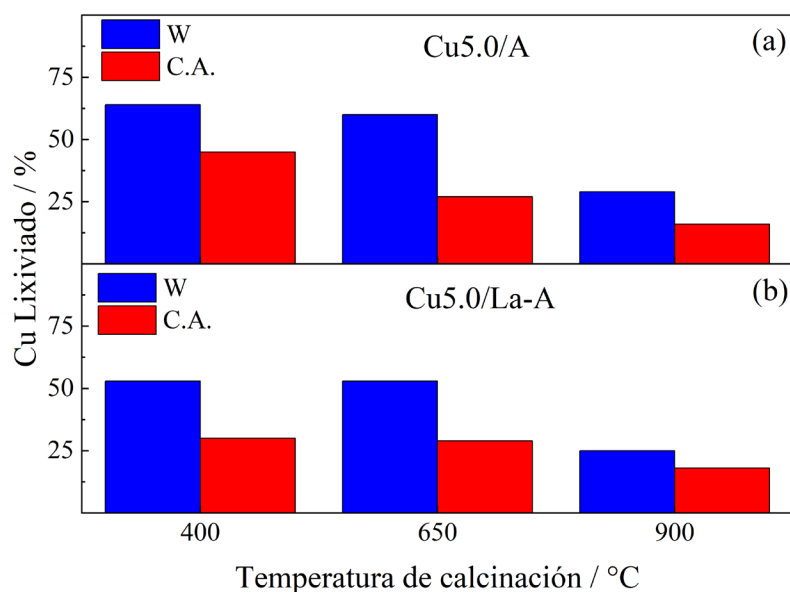


Figura 6. Efecto del ácido cítrico durante la síntesis sobre el porcentaje de cobre lixiviado en los catalizadores (a) Cu5.0/A y (b) Cu5.0/La-A calcinados a diferentes temperaturas. W: impregnación convencional; C.A.: impregnación asistida con ácido cítrico. Los datos de lixiviado de Cu para los catalizadores preparados en ausencia de ácido cítrico fueron tomados de (Sacco *et al.*, 2022) y (Devard *et al.*, 2019).

Considerando su baja lixiviación, el catalizador Cu5.0/La-A-900-1 fue seleccionado para los ensayos de reutilización. El material mantuvo la conversión completa de fenol durante tres ciclos consecutivos, mientras que la remoción de COT permaneció por encima del 90 %. La mayor parte de la lixiviación ocurrió durante el primer ciclo y, tras la regeneración del catalizador, la concentración de cobre en solución permaneció por debajo del límite de detección en los ciclos posteriores. Estos resultados indican que la fracción de cobre remanente conserva su actividad catalítica y presenta una adecuada estabilidad operacional bajo las condiciones de reacción estudiadas.

CONCLUSIONES

Las condiciones de síntesis desempeñan un papel determinante en la estabilización de las especies de cobre sobre Al_2O_3 y, en consecuencia, en el desempeño de los catalizadores durante la oxidación catalítica húmeda de fenol. El incremento de la temperatura de calcinación favoreció la formación de especies de cobre más fuertemente interactuantes con el soporte, reduciendo significativamente la lixiviación del metal sin comprometer la actividad catalítica. La modificación con lantano incrementó la mineralización y mejoró la retención de cobre, mientras que el empleo de ácido cítrico durante la impregnación constituyó una estrategia eficaz para disminuir aún más la lixiviación respecto de la síntesis convencional. La combinación de estas estrategias permitió obtener catalizadores capaces de alcanzar la conversión completa de fenol, elevada mineralización y una mayor estabilidad operacional, demostrando que el empleo de ácido cítrico constituye una estrategia sencilla y eficaz para mejorar la retención de cobre en catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ destinados a procesos de CWPO.

AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2020-117586RB-I00), CECE, ACIISI (PROID2024010029 y PROID2024010032), FIQ-UNL, CONICET, ANPCyT (PICT 2019-02970), CAI+D 2024 (85520240100123LII) y la Red CYTED No. 323RT0143.

REFERENCIAS

CHEN, J.; MI, J.; LI, K.; WANG, X.; DOMINGUEZ GARCIA, E.; CAO, Y.; JIANG, L.; OLIVIERO, L.; MAUGÉ, F. Role of Citric Acid in Preparing Highly Active $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst: From Aqueous Impregnation Solution to Active Site Formation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 56, 48, p. 14172–14181. 2017

DEVARD, A.; BRUSSINO, P.; MARCHESINI, F. A.; ULLA, M. A. $\text{Cu}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalytic performance on the phenol wet oxidation with H_2O_2 : Influence of the calcination temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, 4, p. 103201. 2019

RUEDA MÁRQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; SILLANPÄÄ, M. Application of Catalytic Wet Peroxide Oxidation for Industrial and Urban Wastewater Treatment: A Review. **Catalysts**. v. 8, 12, p. 673. 2018

SACCO, N. A.; LOVATO, M. E.; MARCHESINI, F. A.; DEVARD, A. V. Synthesis design of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts to decrease copper leaching in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials Letters**. v. 3, p. 100059. 2022

SÁNCHEZ-TRINIDAD, C.; DEL ANGEL, G.; TORRES-TORRES, G.; CERVANTES-URIBE, A.; PAVÓN, A. A. S.; GUERRA-QUE, Z.; ARÉVALO-PÉREZ, J. C.; TZOMPANTZI-MORALES, F. J. Effect of the CuAl_2O_4 and CuAlO_2 Phases in Catalytic Wet Air Oxidation of ETBE and TAME using $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **ChemistryOpen**. v. 8, 8, p. 1143–1150. 2019

ZHANG, W.; ZHUANG, H.; GUO, Y.; CHI, H.; DING, Q.; WANG, L.; XI, Y.; LIN, X. Wet peroxide oxidation process catalyzed by $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$: phenol degradation and Cu^{2+} dissolution behavior. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 31, 18, p. 26916–26927. 2024