

INFLUENCIA DEL LANTANO Y DEL ÁCIDO CÍTRICO SOBRE LA ESTABILIDAD DE CATALIZADORES $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL

Nicolás A. Sacco – nsacco@fiq.unl.edu.ar – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Fernanda Miranda Zoppas – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina

Victoria Salinas – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Constanza Pierantoni – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

F. Albana Marchesini – albana@fiq.unl.edu.ar – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Resumen: La oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) constituye una alternativa eficiente para la eliminación de compuestos fenólicos presentes en efluentes industriales. Sin embargo, la aplicación de catalizadores basados en cobre se encuentra limitada por la lixiviación del metal durante la reacción, lo que reduce su estabilidad y favorece la contaminación secundaria. En este trabajo se sintetizaron catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante impregnación húmeda asistida con ácido cítrico como agente complejante, con el objetivo de mejorar la estabilización de las especies activas de cobre. Se estudió la influencia de la temperatura de calcinación (400-900 °C), la incorporación de lantano y la estrategia de impregnación sobre las propiedades de los materiales. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), adsorción-desorción de N_2 (BET), microscopía electrónica de barrido con análisis EDS (SEM-EDS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La actividad catalítica se evaluó en la oxidación de fenol (1000 mg L^{-1}) utilizando H_2O_2

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

como oxidante a 60 °C. Los resultados mostraron que el aumento de la temperatura de calcinación favoreció una mayor estabilización de las especies de cobre, reduciendo significativamente la lixiviación metálica. La incorporación de lantano y el uso de ácido cítrico mejoraron adicionalmente la estabilidad sin afectar la actividad catalítica. Los catalizadores calcinados a 900 °C alcanzaron conversiones completas de fenol y remociones de carbono orgánico total superiores al 90 %. La formulación Cu5.0/La-A-900 presentó el mejor equilibrio entre actividad y estabilidad.

Palabras-chave: Fenol, CWPO, Catalizadores de cobre, Lantano, Procesos avanzados de oxidación

Abstract: Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) is an efficient alternative for the removal of phenolic compounds from industrial wastewaters. However, the application of copper-based catalysts is often limited by metal leaching during reaction, which reduces catalyst stability and may lead to secondary contamination. In this work, Cu/Al₂O₃ and CuLa/Al₂O₃ catalysts were synthesized by citric acid-assisted wet impregnation to improve the stabilization of active copper species. The influence of calcination temperature (400-900 °C), lanthanum incorporation, and impregnation strategy on catalyst properties was investigated. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption (BET), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Catalytic activity was evaluated in the oxidation of phenol (1000 mg L⁻¹) using H₂O₂ as oxidant at 60 °C. The results showed that increasing calcination temperature promoted stronger stabilization of copper species on the support, significantly reducing metal leaching. Lanthanum incorporation and the use of citric acid further improved catalyst stability without affecting catalytic activity. Catalysts calcined at 900 °C achieved complete phenol conversion and total organic carbon removals above 90%. The Cu5.0/La-A-900 formulation exhibited the best balance between activity and stability, combining high conversion with low copper loss.

Keywords: Phenol, CWPO, Copper catalysts, Lanthanum, Advanced oxidation processes.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos hídricos por compuestos orgánicos persistentes continúa siendo una de las principales problemáticas ambientales asociadas a actividades industriales. Entre estos contaminantes, el fenol y sus derivados se encuentran entre los más frecuentes debido a su amplia utilización en las industrias petroquímica, farmacéutica, de resinas y de procesamiento de combustibles. Su elevada toxicidad, estabilidad química y resistencia a los tratamientos biológicos convencionales han impulsado el desarrollo de

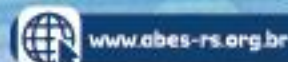
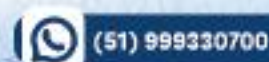
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



tecnologías avanzadas para su eliminación (JIANG, ZHANG, *et al.*, 2015, ZHANG, ZHUANG, *et al.*, 2024).

Dentro de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO) ha demostrado ser una alternativa eficiente para la degradación y mineralización de compuestos fenólicos bajo condiciones relativamente suaves de operación. En estos sistemas, el peróxido de hidrógeno es activado sobre la superficie del catalizador generando especies reactivas de oxígeno capaces de oxidar el contaminante hasta productos de menor impacto ambiental (ZHANG, ZHUANG, *et al.*, 2024).

Los catalizadores basados en cobre soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ han despertado un creciente interés debido a su elevada actividad catalítica y bajo costo en comparación con sistemas basados en metales nobles. Sin embargo, una de las principales limitaciones para su aplicación práctica es la lixiviación de cobre durante la reacción, fenómeno que reduce la estabilidad del material y puede generar contaminación secundaria del efluente tratado (DEVARD, BRUSSINO, *et al.*, 2019, SACCO, LOVATO, *et al.*, 2022).

Diversos estudios han demostrado que tanto la incorporación de promotores estructurales como la modificación de las condiciones de síntesis pueden influir significativamente sobre la interacción metal-soporte y, en consecuencia, sobre la estabilidad de las especies activas. En particular, el lantano ha sido reportado como un aditivo capaz de mejorar el anclaje del cobre sobre la superficie de la alúmina (NISHIO, OZAWA, 2008), mientras que el empleo de agentes complejantes durante la impregnación puede favorecer una distribución más homogénea de los precursores metálicos y reducir la formación de especies fácilmente lixiviables (CHEN, MI, *et al.*, 2017).

En trabajos previos de nuestro grupo se observó que la temperatura de calcinación ejerce una fuerte influencia sobre la estabilidad de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la oxidación catalítica húmeda de fenol, alcanzándose elevadas conversiones acompañadas por importantes diferencias en la lixiviación de cobre (DEVARD, BRUSSINO, *et al.*, 2019, SACCO, LOVATO, *et al.*, 2022). Sin embargo, el efecto combinado de la incorporación de lantano y del uso de ácido cítrico como agente complejante sobre la estabilización de las especies activas aún no ha sido estudiado de manera sistemática.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la influencia de la incorporación de lantano y del uso de ácido cítrico sobre las propiedades estructurales, la actividad catalítica y la estabilidad de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ destinados a la oxidación catalítica húmeda de fenol. Se estudió el efecto de la temperatura de calcinación, la carga metálica y la estrategia de incorporación de lantano mediante técnicas de caracterización fisicoquímica y ensayos de oxidación catalítica utilizando fenol como contaminante modelo.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial como soporte y nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores metálicos. Las formulaciones $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron mediante impregnación húmeda empleando una solución acuosa del precursor de cobre. Para los materiales promovidos con lantano se evaluaron estrategias de coimpregnación e impregnación sucesiva sobre soportes previamente modificados. Con el fin de favorecer una mejor dispersión de las especies metálicas y fortalecer la interacción metal-soporte, se incorporó ácido cítrico como agente complejante durante la etapa de síntesis.

Los sólidos impregnados fueron secados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y posteriormente calcinados en aire a 400, 650 o $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. La carga nominal de cobre fue de 1,0, 2,5 o 5,0 % p/p, mientras que la de lantano se mantuvo constante en 5,0 % p/p. Las variaciones de carga metálica se estudiaron para las series $\text{Cu}/\text{A-900}$ y $\text{Cu}/\text{La-A-900}$, con el fin de evaluar su influencia sobre la actividad catalítica y la estabilidad de los materiales.

La nomenclatura utilizada fue del tipo $\text{CuX}/\text{A-T-Y}$, donde X corresponde al contenido nominal de cobre (% p/p), T a la temperatura de calcinación ($^\circ\text{C}$) e Y a la relación ácido cítrico/Cu empleada durante la síntesis. La denominación $\text{CuXLa5.0}/\text{A}$ corresponde a catalizadores preparados por coimpregnación de cobre y lantano, indicando explícitamente las cargas nominales de ambos metales. Por su parte, $\text{CuX}/\text{La-A}$ identifica materiales obtenidos mediante impregnación de cobre sobre soportes previamente modificados con 5,0 % p/p de lantano; en estos casos sólo se especifica la carga de cobre, ya que el contenido de lantano permanece constante.

2.2. Caracterización de los materiales

La estructura cristalina de los catalizadores fue evaluada mediante difracción de rayos X (XRD). Las propiedades texturales se determinaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando el método BET para el cálculo del área superficial específica. La morfología superficial y la distribución elemental de las especies activas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS). Asimismo, la composición química superficial y el estado de oxidación de las especies metálicas fueron analizados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



PUCRS



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

2.3. Ensayos de oxidación catalítica húmeda

La actividad catalítica se evaluó mediante oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) utilizando fenol como contaminante modelo. Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio de tres bocas equipado con condensador de reflujo y agitación magnética. Las reacciones se llevaron a cabo empleando 100 mL de solución acuosa de fenol (1000 mg L^{-1}), 100 mg de catalizador y 10 mL de peróxido de hidrógeno comercial (110 vol.%) como oxidante. La temperatura de reacción se mantuvo constante en 60°C durante 120 min. Durante los experimentos se tomaron alícuotas a distintos tiempos de reacción para el seguimiento de la concentración de fenol, la evolución de carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO) y lixiviación de cobre.

2.4. Métodos analíticos

La concentración residual de fenol se determinó mediante espectroscopía UV-Visible utilizando curvas de calibración previamente establecidas. La mineralización del contaminante se evaluó mediante mediciones de COT y DQO. La concentración de cobre disuelto se cuantificó mediante el método colorimétrico de neocuproína, permitiendo estimar el grado de lixiviación metálica durante la reacción. Adicionalmente, se monitoreó la evolución del pH del medio de reacción con el fin de correlacionar las condiciones de operación con la estabilidad de los catalizadores.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización estructural y textural de los catalizadores

La Figura 1 presenta difractogramas de rayos X representativos de los catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados bajo diferentes condiciones de preparación. Debido al elevado número de formulaciones estudiadas, sólo se muestran aquellas que exhibieron las diferencias más significativas asociadas a las variables de síntesis evaluadas. No obstante, las tendencias observadas fueron consistentes para el conjunto de materiales analizados.

En todos los catalizadores se identificaron las reflexiones características de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando que la estructura del soporte se conservó luego de la incorporación de las especies activas y de los tratamientos térmicos aplicados. En la serie $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observaron señales atribuibles a CuO , junto con contribuciones asociadas a fases CuAl_2O_4 y CuAlO_2 , cuya presencia se hizo más evidente al aumentar la temperatura de calcinación. Por otra parte, los catalizadores promovidos con lantano presentaron señales compatibles con la formación de LaAlO_3 , evidenciando la interacción del promotor con la matriz de alúmina. En conjunto, estos resultados sugieren que tanto el aumento de la temperatura de calcinación como la

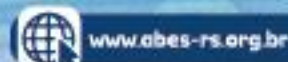
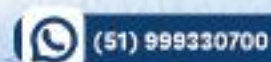
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



incorporación de lantano favorecen la formación de especies más fuertemente interactuantes con el soporte, contribuyendo a una mayor estabilización del cobre.

Las propiedades texturales se resumen en la Tabla 1. El incremento de la temperatura de calcinación produjo una disminución gradual del área superficial específica debido a fenómenos de sinterización de la alúmina. Sin embargo, esta pérdida de área no se tradujo en una disminución de la actividad catalítica, evidenciando que la estabilidad y naturaleza de las especies de cobre resultan más relevantes que la superficie específica disponible.

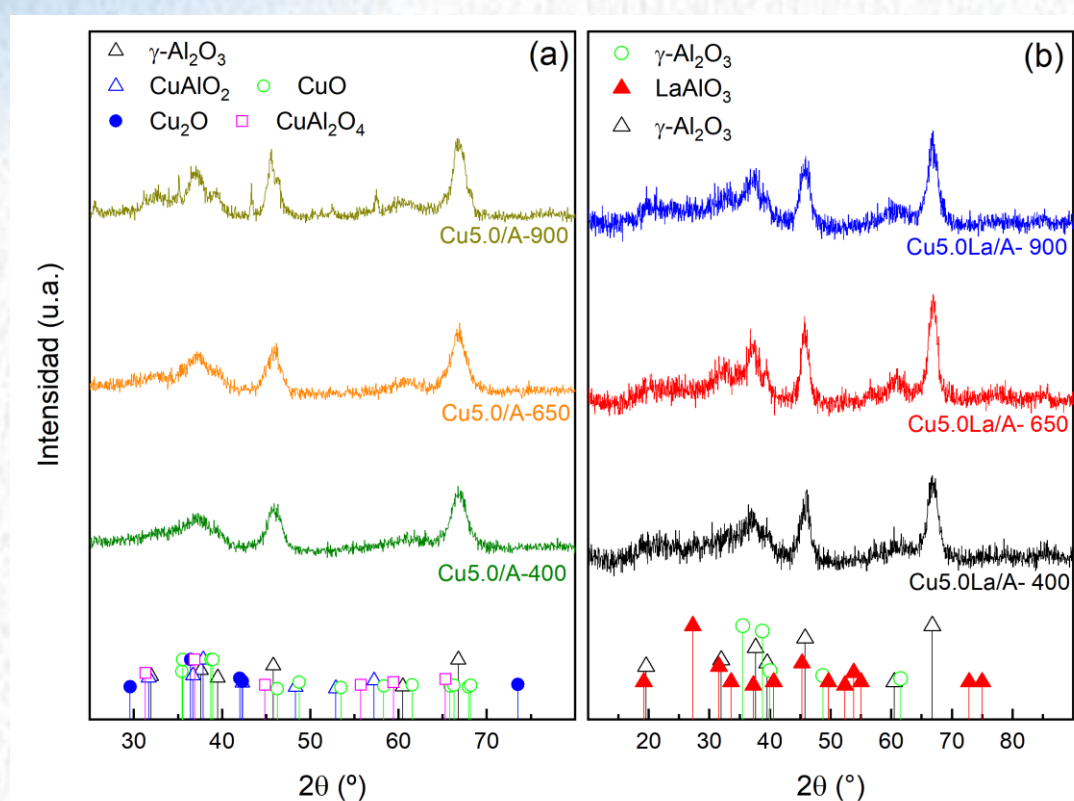


Figura 1 - Difractogramas de rayos X de los catalizadores Cu/Al₂O₃ y CuLa/Al₂O₃ calcinados a 400, 650 y 900 °C.

Tabla 1 - Propiedades texturales de los catalizadores seleccionados

Catalizador	Área BET (m ² g ⁻¹)
Cu5.0/A-400-1	176
Cu5.0/A-650-1	142

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



PUCRS



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

Tabla 1 - Propiedades texturales de los catalizadores seleccionados

Catalizador	Área BET (m ² g ⁻¹)
Cu5.0/A-900-1	86
Cu5.0La5.0/A-400-1	138
Cu5.0La5.0/A-650-1	146
Cu5.0La5.0/A-900-1	83

3.2. Morfología y composición superficial

La composición superficial determinada por SEM-EDS se resume en la Tabla 2. Los resultados confirmaron la presencia de Cu en todos los catalizadores y de La en las formulaciones promovidas. Las muestras Cu5.0La5.0/A-650-CA-1 y Cu5.0/La-A-650-CA-1 presentaron contenidos superficiales de La cercanos al 10 y 5 % p/p, respectivamente, confirmando la incorporación efectiva del promotor sobre la superficie del soporte.

Tabla 2 - Composición superficial obtenida por SEM-EDS para los catalizadores seleccionados.

Catalizador	O (% p/p)	Al (% p/p)	Cu (% p/p)	La (% p/p)
Cu5.0/A-650-CA-1	46,7 ± 1,5	48,9 ± 0,7	4,4 ± 1,7	-
Cu5.0/A-650-CA-10	46,4 ± 0,9	48,0 ± 1,6	5,6 ± 0,9	-
Cu5.0La5.0/A-650-CA-1	37,4 ± 3,1	41,5 ± 1,9	11,3 ± 2,6	9,9 ± 2,4
Cu5.0/La-A-650-CA-1	42,9 ± 2,7	45,8 ± 1,1	5,9 ± 1,9	5,5 ± 1,9

Los espectros XPS de los catalizadores estudiados se presentan en las Figuras 2 y 3, mientras que los valores de composición superficial y las relaciones Cu²⁺/Cu⁺ se resumen en la Tabla 3. En todos los materiales se observó la coexistencia de especies Cu⁺ y Cu²⁺, evidenciada por la presencia de las componentes características en la región Cu 2p_{3/2} y de los satélites asociados a Cu²⁺. Los espectros XPS de las Figuras 2 y 3 evidenciaron la coexistencia de especies Cu⁺ y Cu²⁺ en todos los materiales. La temperatura de calcinación y la incorporación de lantano modificaron la distribución de estas especies y el entorno químico superficial del cobre. Asimismo, los espectros La 3d confirmaron la presencia de especies La³⁺ en los catalizadores promovidos. En conjunto, los resultados indican una mayor estabilización de las especies activas para los materiales tratados a altas temperaturas y modificados con lantano.

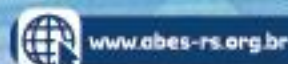
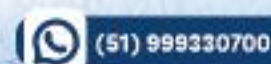
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



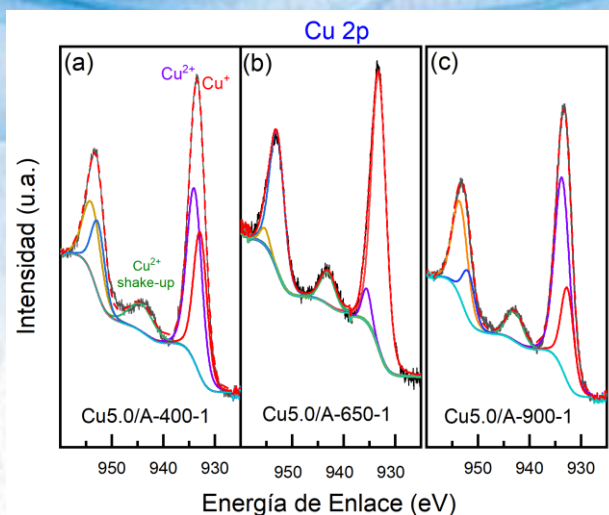


Figura 2 - Espectros XPS de la región Cu 2p_{3/2} para los catalizadores Cu/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas.

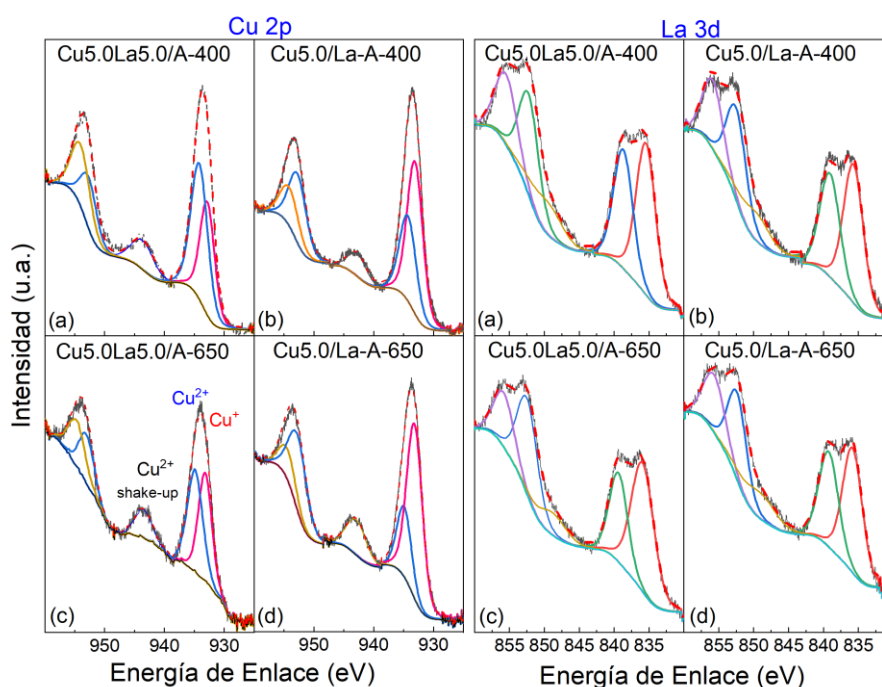


Figura 3 - Espectros XPS de las regiones Cu 2p (panel izquierdo) y La 3d (panel derecho) para los catalizadores Cu_{5.0}La_{5.0}/A y Cu_{5.0}/La-A calcinados a 400 y 650 °C. Las líneas negras representan los datos experimentales, las líneas discontinuas rojas el ajuste global y las líneas de colores las componentes ajustadas.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores

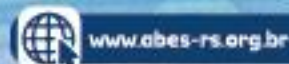
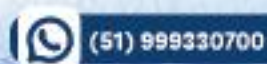


Tabla 3 - Composición superficial y relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ determinada por XPS.

Catalizador	Cu (% at.)	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	La (% at.)
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	-
Cu5.0La5.0/A-400-1	0.57	1.8	0.43
Cu5.0La5.0/A-650-1	0.38	1.4	0.30
Cu5.0/La-A-650-1	0.62	0.6	0.24

3.3. Actividad catalítica en la oxidación de fenol

Todos los catalizadores evaluados mostraron elevadas conversiones de fenol. Asimismo, se observaron diferencias en el comportamiento catalítico asociadas a las condiciones de síntesis. Los materiales con mayor contenido de cobre y aquellos calcinados a menores temperaturas tendieron a presentar una mayor actividad, mientras que los catalizadores tratados a temperaturas más elevadas exhibieron una estabilidad significativamente superior debido a la mayor estabilización de las especies de cobre sobre la superficie. La incorporación de lantano permitió mejorar la retención de cobre sin comprometer la elevada capacidad de oxidación de los materiales. En conjunto, estos resultados evidencian que el desempeño catalítico depende del equilibrio entre accesibilidad redox y estabilización de las especies activas, siendo la lixiviación de cobre un factor determinante en el comportamiento del sistema.

3.4. Mineralización del contaminante

La evolución de COT y DQO para la serie Cu5.0/A calcinada a 400, 650 y 900 °C se presenta en la Figura 4, mientras que los valores de conversión para los catalizadores seleccionados se resumen en la Tabla 4. En los tres casos mostrados en la Figura 4 se observó una disminución marcada de ambos parámetros, evidenciando que la oxidación del fenol no se limitó a su desaparición como molécula inicial, sino que estuvo acompañada por la oxidación progresiva de los productos intermedios formados durante la reacción.

La evolución temporal de COT y DQO mostró diferencias relevantes entre los catalizadores de la serie Cu5.0/A. Para Cu5.0/A-400-1 y Cu5.0/A-650-1, la mayor disminución ocurrió durante los primeros minutos de reacción, seguida por una etapa de menor variación, compatible con la acumulación y posterior oxidación más lenta de intermediarios orgánicos. En cambio, Cu5.0/A-900-1 presentó una disminución más gradual, pero sostenida, alcanzando valores finales comparables o superiores a los obtenidos con los materiales calcinados a menor

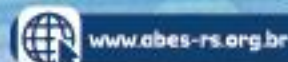
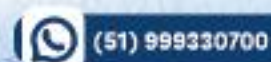
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



temperatura. Este comportamento indica que la mayor estabilización de las especies de cobre en el catalizador calcinado a 900 °C no impidió la mineralización del contaminante, aunque modificó la evolución temporal del proceso.

Tabla 4 - Conversión final de carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO) para los catalizadores estudiados

Catalizador	Conversión de COT (%)	Conversión de DQO
Cu5.0/A-400-1	95	94
Cu5.0/A-400-10	95	94
Cu5.0/A-650-1	91	88
Cu5.0/A-650-10	86	88
Cu5.0/A-900-1	95	94
Cu5.0/A-900-10	86	88
Cu2.5/A-900-1	86	88
Cu1.0/A-900-1	95	94
Cu5.0La5.0/A-400-1	95	94
Cu5.0/La-A-400-1	95	94
Cu5.0La5.0/A-650-1	84	86
Cu5.0/La-A-650-1	86	88
Cu5.0La5.0/A-900-1	86	88
Cu5.0La5.0/A-900-10	95	75
Cu5.0/La-A-900-1	91	94
Cu2.5/La-A-900-1	95	94
Cu1.0/La-A-900-1	91	94

Los valores finales incluidos en la Tabla 3 confirman que todos los catalizadores seleccionados alcanzaron niveles elevados de mineralización, con conversiones de COT entre 84 y 95 % y conversiones de DQO entre 86 y 94 %. En particular, los materiales Cu5.0/A-400-1 y Cu5.0/A-900-1 alcanzaron las mayores conversiones de COT, mientras que Cu5.0/La-A-900-1 presentó una conversión de COT de 91 % y una conversión de DQO de 94 %. Estos resultados muestran que las diferentes estrategias de síntesis permitieron mantener una elevada capacidad de mineralización, aun cuando modificaron de manera importante la estabilidad de las especies de cobre, aspecto que se analiza en la sección siguiente.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

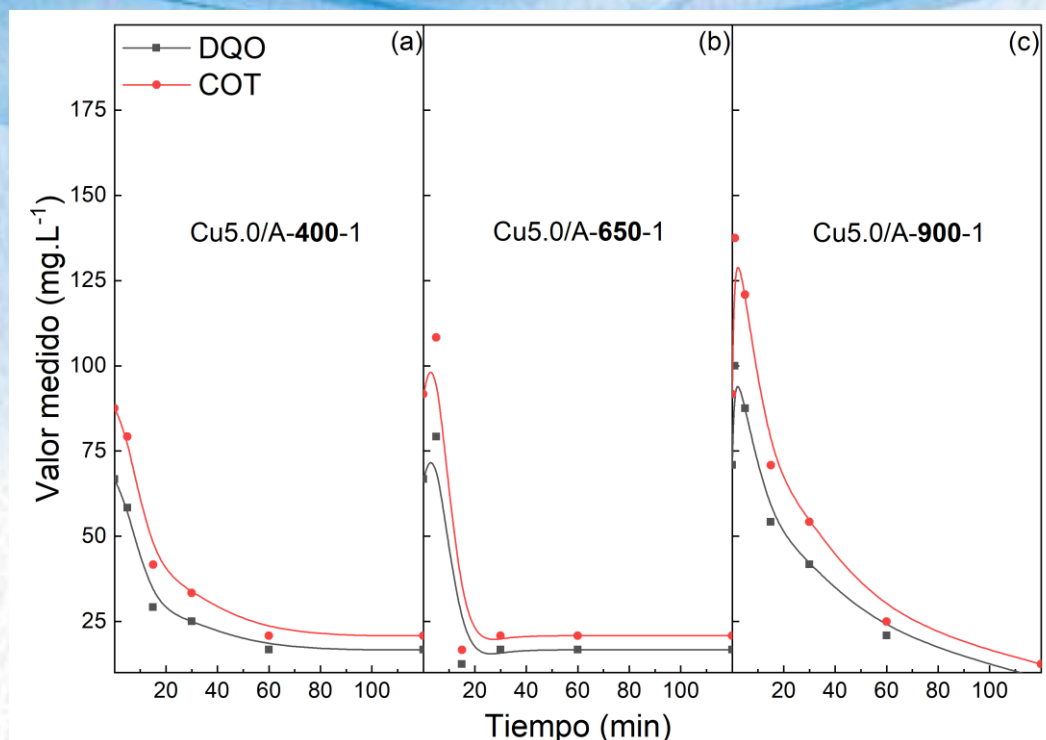


Figura 4 - Evolução do carbono orgânico total (COT) e de la demanda química de oxígeno (DQO) durante la oxidación catalítica húmeda de fenol empleando catalizadores Cu5.0/A calcinados a (a) 400 °C, (b) 650 °C y (c) 900 °C.

3.5. Estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de los materiales se evaluó mediante la cuantificación del cobre lixiviado al final de los ensayos de oxidación. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 5 y 6. En general, la pérdida de cobre disminuyó al aumentar la temperatura de calcinación, evidenciando una mayor estabilización de las especies activas sobre la superficie del soporte. Este comportamiento resulta consistente con los resultados de XRD y XPS, que indicaron una interacción más intensa entre el cobre y la alúmina para los materiales tratados a temperaturas más elevadas.

La Figura 5 muestra la influencia del ácido cítrico empleado durante la síntesis. En todos los casos, los catalizadores preparados utilizando el agente complejante presentaron menores porcentajes de lixiviación que sus análogos sintetizados sin ácido cítrico (W). La reducción fue especialmente marcada para los materiales calcinados a 400 y 650 °C,

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

confirmando que la química de los precursores desempeña un papel importante en la estabilización de las especies de cobre.

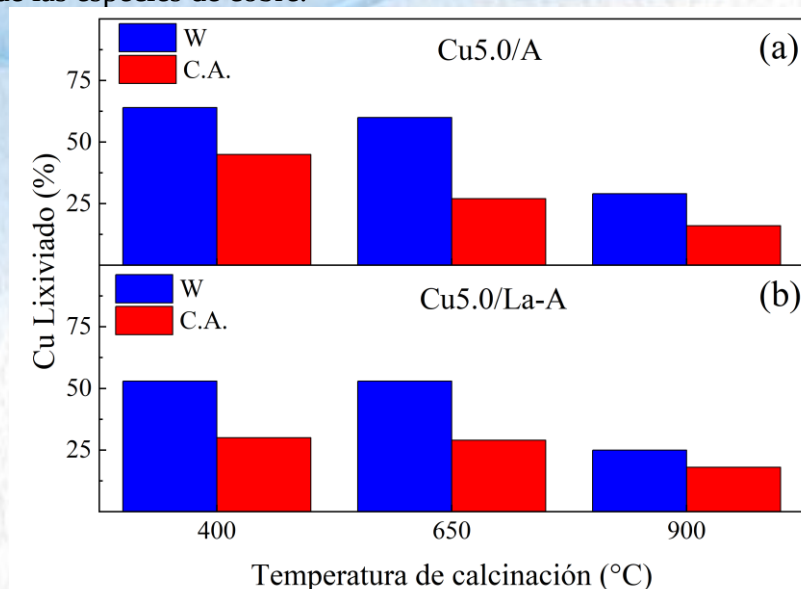


Figura 5 - Influencia del ácido cítrico (C.A.) y de la temperatura de calcinación sobre la lixiviación de cobre. Los datos identificados como W corresponden a catalizadores sintetizados sin ácido cítrico y fueron tomados de (DEVARD, BRUSSINO, *et al.*, 2019).

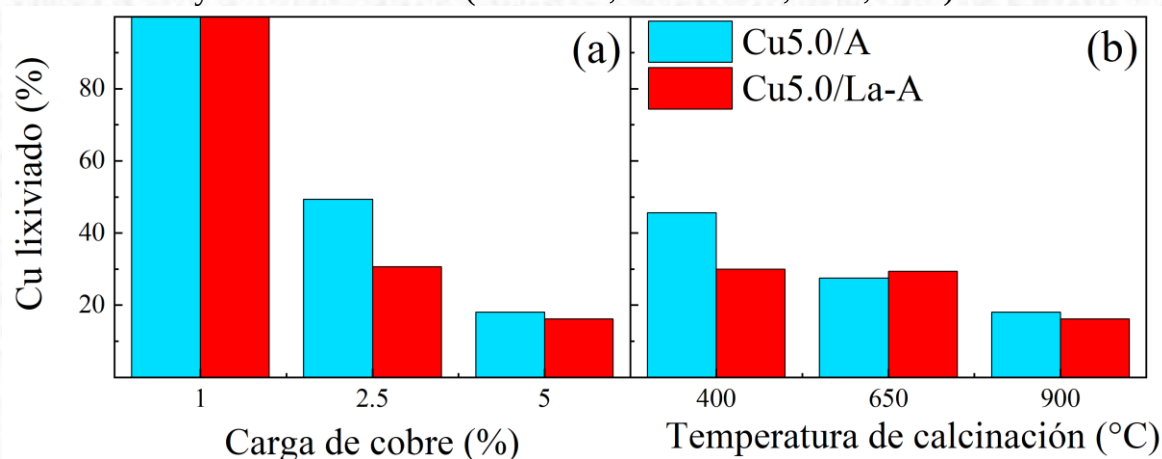


Figura 6 - Influencia de la carga de cobre y de la temperatura de calcinación sobre la lixiviación de cobre.

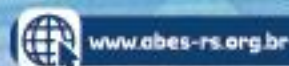
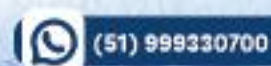
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



Por otra parte, la Figura 6 evidencia que la lixiviación disminuyó al aumentar la carga metálica y la temperatura de calcinación. Los catalizadores con 1 % p/p de Cu presentaron pérdidas cercanas al 100 %, mientras que las formulaciones con 5 % p/p mostraron valores inferiores al 20 %. De manera similar, el aumento de la temperatura de calcinación de 400 a 900 °C produjo una disminución progresiva de la lixiviación para ambas series de catalizadores. Estos resultados demuestran que la combinación de altas temperaturas de calcinación, incorporación de lantano y utilización de ácido cítrico constituye una estrategia efectiva para mejorar la estabilidad de los catalizadores Cu/Al₂O₃ destinados a procesos CWPO.

3.6. Relación entre estructura y desempeño catalítico

Los resultados obtenidos muestran que la actividad catalítica no puede interpretarse únicamente a partir de la conversión de fenol o del grado de mineralización alcanzado. Las formulaciones con mayor disponibilidad de cobre superficial y menor estabilización estructural presentaron cinéticas iniciales más rápidas, pero también mayores pérdidas metálicas durante la reacción. Esto sugiere que parte de la actividad observada en esos sistemas podría estar asociada a especies de cobre lixiviadas que contribuyen a la activación del H₂O₂ en fase homogénea. Por lo tanto, una conversión rápida de fenol no implica necesariamente un mejor desempeño heterogéneo.

La temperatura de calcinación, la incorporación de lantano y el uso de ácido cítrico modificaron de manera directa este equilibrio. Los tratamientos térmicos más severos favorecieron la formación de especies Cu-Al más fuertemente interactuantes con la alúmina, como CuAl₂O₄ y CuAlO₂, reduciendo la fracción de cobre fácilmente lixiviable. De forma complementaria, el lantano actuó como promotor estructural, modificando el entorno superficial del soporte y favoreciendo una mayor retención de cobre. El ácido cítrico, por su parte, contribuyó a una distribución más homogénea de los precursores metálicos durante la impregnación, disminuyendo la formación de dominios de cobre débilmente anclados.

En este sentido, los materiales más relevantes no fueron necesariamente los que presentaron la cinética inicial más rápida, sino aquellos capaces de mantener elevada mineralización con baja lixiviación metálica. La formulación Cu5.0/La-A-900 presentó el mejor compromiso entre actividad catalítica, mineralización y estabilidad. Estos resultados indican que la estabilización controlada de las especies de cobre permite disminuir la contribución homogénea no deseada sin comprometer la eficiencia oxidativa del sistema, aspecto clave para el desarrollo de catalizadores Cu/Al₂O₃ más robustos para procesos CWPO.

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores Cu/Al₂O₃ y CuLa/Al₂O₃ mostraron elevada actividad para la oxidación catalítica húmeda de fenol, alcanzando conversiones completas del contaminante y

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



PUCRS



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

elevados niveles de mineralización.

La temperatura de calcinación, la incorporación de lantano y el empleo de ácido cítrico influyeron significativamente sobre la estabilidad de los materiales, reduciendo la lixiviación de cobre mediante una mayor interacción metal-soporte.

Los materiales con mayor pérdida de cobre presentaron las cinéticas de reacción más rápidas, evidenciando una contribución importante de especies lixiviadas a la oxidación del fenol.

La formulación Cu5.0/La-A-900 presentó el mejor compromiso entre actividad catalítica, mineralización y estabilidad, constituyendo la alternativa más promisoría para aplicaciones CWPO orientadas al tratamiento de aguas contaminadas.

5. REFERENCIAS

CHEN, J., MI, J., LI, K., *et al.* "Role of Citric Acid in Preparing Highly Active CoMo/Al₂O₃ Catalyst: From Aqueous Impregnation Solution to Active Site Formation", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 48, p. 14172–14181, 6 dez. 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02877.

DEVARD, A., BRUSSINO, P., MARCHESINI, F. A., *et al.* "Cu(5%)/Al₂O₃ catalytic performance on the phenol wet oxidation with H₂O₂: Influence of the calcination temperature", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 103201, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103201. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103201>.

JIANG, S., ZHANG, H., YAN, Y. "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol wastewater over a novel Cu–ZSM-5 membrane catalyst", **Catalysis Communications**, v. 71, p. 28–31, nov. 2015. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.08.006.

NISHIO, Y., OZAWA, M. "Microstructure of La-modified Al₂O₃ support with LaAlO₃ nano-particles", **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 1360, p. 1295–1298, 2008. DOI: 10.2109/jcersj2.116.1295. .

SACCO, N. A., LOVATO, M. E., MARCHESINI, F. A., *et al.* "Synthesis design of Cu/Al₂O₃ catalysts to decrease copper leaching in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol", **Journal of Hazardous Materials Letters**, v. 3, 1 nov. 2022. DOI: 10.1016/j.hazl.2022.100059.

ZHANG, W., ZHUANG, H., GUO, Y., *et al.* "Wet peroxide oxidation process catalyzed by Cu/Al₂O₃: phenol degradation and Cu²⁺ dissolution behavior", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 18, p. 26916–26927, 8 mar. 2024. DOI: 10.1007/s11356-024-32781-5.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br