



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Estudio de FTIR de la adsorción y reacción de Cloroformo sobre Óxidos de Mn-Zn.

María V. Gallegos¹, Miguel A. Peluso¹, Elisabetta Finocchio², Horacio Thomas^{1,3}, Guido Busca², Jorge E. Sambeth^{1*}

1. CINDECA (Fac. Cs. Exactas UNLP, CCT CONICET LA PLATA) 47 Nro 257 (1900) La Plata, Argentina

2. Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Università di Genova, Genova, Italia

3. Planta Piloto Multipropósito (CICPBA – UNLP) Camino Centenario y 508, Gonnet, Argentina

E-mail: sambeth@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Cl-VOCs, pilas agotadas, FTIR, MnZn

Resumen

A partir de una solución de $MnSO_4$ y $ZnSO_4$ obtenida mediante un proceso de tratamiento de pilas alcalinas agotadas, se sintetizaron dos sólidos: OMR, mediante precipitación con $KMnO_4$ y OMI, mediante impregnación del sólido OMR con solución de Zn^{2+} proveniente del ánodo de pilas alcalinas.

La relación Mn/Zn fue de 2,6 y 1,2 para OMR y OMI, respectivamente. Por DRX se detectaron diferentes fases en función del contenido de Zn. El estudio de la atmósfera gaseosa en la oxidación de $CHCl_3$ en presencia de H_2O y aire mediante espectroscopia FTIR sobre los óxidos, permitió detectar HCl, CO_2 y CO además de algunos subproductos clorados, tales como $C_2H_3Cl_3$, CCl_4 y CH_2Cl_2 . Por otro lado se observó fosgeno en el sólido OMI, señalando la complejidad del mecanismo de reacción. El estudio de la superficie de los sólidos por FTIR, en presencia de $CHCl_3/H_2O$ /aire, muestra la participación de las especies SO_4^{2-} en el proceso de adsorción de cloroformo.

Abstract

Two solids were synthesized from a $MnSO_4$ and $ZnSO_4$ solution obtained by a recycling treatment of spent alkaline batteries: OMR, by precipitation with $KMnO_4$ and IMO, by impregnation of the solid OMR with Zn^{2+} solution obtained by dissolving the anode of alkaline batteries. The Mn/Zn ratio was 2.6 and 1.2 for OMR and IMO, respectively. Different phases were detected by DRX as a function of the Zn content. The study of the gaseous atmosphere in the oxidation of $CHCl_3$ in the presence of H_2O and air over the oxides by FTIR spectroscopy, allowed us to detect HCl, CO_2 and CO besides some chlorinated byproducts, such as $C_2H_3Cl_3$, CCl_4 and CH_2Cl_2 . On the other hand phosgene was observed in the IMO solid, indicating the complexity of the reaction mechanism. The study of the surface of the solids by FTIR, in the presence of $CHCl_3 / H_2O / air$, shows the participation of SO_4^{2-} species in the chloroform adsorption process.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Los Compuestos Orgánicos Volátiles Clorados (Cl-VOCs) tanto alifáticos como aromáticos son un grupo de compuestos producidos a gran escala y de amplio uso en diferentes actividades. Estas sustancias son contaminantes ambientales persistentes. Su degradación en la naturaleza es lenta debido a la presencia de enlaces covalentes en sus moléculas. La combustión es uno de los métodos para la destrucción de hidrocarburos clorados dado que la entalpía media del enlace de C-Cl (338 kJ / mol) frente a las entalpías de los enlaces C-C (348 kJ / mol) y C-H (412 kJ / mol) es menor, razón por la cual a alta temperatura el cloro debe ser fácilmente disociado. El problema de estos procesos de incineración es que requiere temperaturas superiores a 1000 °C, y pueden generarse subproductos con mayor toxicidad, tales como dioxinas y dibenzofuranos policlorados. [1]

Antecedentes previos de grupo han demostrado que los metales Zn y Mn recuperados, como óxidos, de pilas alcalinas pueden ser utilizados en la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs). [2 - 4]

El objetivo de este trabajo es analizar por FTIR la combustión catalítica de cloroformo sobre óxidos reciclados de pilas alcalinas con el fin de estudiar las especies que se generan en la reacción y proponer un posible mecanismo.

Experimental

Obtención y Caracterización de los catalizadores

Los metales provenientes de las pilas alcalinas fueron recuperados por lixiviación [5]. A partir de la solución lixiviada ($ZnSO_4$ y $MnSO_4$) se prepararon los catalizadores tal como se indica: OMR, sobre 100 mL de la solución lixiviada se adiciona $KMnO_4$. El precipitado fue filtrado, secado a 100 °C (12 h), y calcinado a 500 °C (2 h). Una fracción de este sólido, OMR, se impregnó con una solución de iones Zn^{2+} proveniente de la lixiviación del cátodo de pilas alcalinas. La impregnación se llevó a cabo por el método de humedad incipiente, con el mismo tratamiento de secado y calcinación. Este sólido se lo llamó OMI. Los sólidos fueron caracterizados por Absorción Atómica, espectroscopia FTIR, DRX, Superficie Específica BET y RTP.

Estudio de atmósfera de reacción por FTIR

Los sólidos obtenidos se evaluaron como catalizadores en la reacción de eliminación de Cl-VOCs, usando cloroformo como molécula control. Para el estudio de la atmósfera por FTIR se prepararon discos autosoportados de los catalizadores. Estos fueron activados "in situ" en atmósfera de aire durante 1h y luego en vacío de 15 minutos a 500 °C. Los discos fueron colocados en un reactor que permite admisión de gases o vacío del mismo y el cual se encuentra conectado a una celda de IR. Se colectaron espectros con una resolución de 4 cm^{-1} entre temperatura ambiente y 500 °C. La reacción fue estudiada en presencia y ausencia de catalizador, en presencia de agua y aire con el objetivo de simular condiciones reales de reacción. En la totalidad de los espectros mostrados se restaron la superficie y la fase gaseosa.

Resultados y discusión

El estudio de la composición de los sólidos por Absorción Atómica muestra que la relación Mn/Zn disminuye de 2.6 en el sólido OMR a 1.2 en el sólido OMI, debido a un aumento en la cantidad de zinc. El análisis FTIR permiten detectar en ambos sólidos una banda a 523 cm^{-1} asignada a la fase Hollandita [8], mientras que en el OMR se detecta también una banda a 423 cm^{-1} , atribuida a la vibración Mn-O en la Birnessita [6]. Los resultados de la caracterización pueden verse en la Tabla 1.

En la Figura 1 se puede apreciar los resultados de la RTP, que señalan que la muestra OMI

presenta eventos de reducción a una temperatura inferior.

Tabla 1. Caracterización: Propiedades Estructurales y DRX

Sólido	S_{BET} (m^2gr^{-1})	V_p (cm^3gr^{-1})	Fases DRX
OMR	37	0,16	α MnO ₂ (Hollandita), MnO ₂ (Birnessita)
OMI	32	0,12	α MnO ₂ (Hollandita),

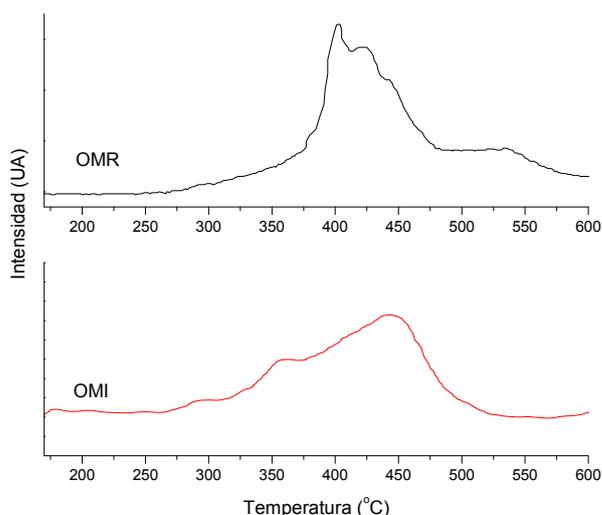


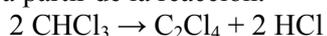
Figura 1. Análisis de la reducción térmica programada

Estudio de atmósfera de reacción por FTIR

En la Figura 2 se muestran los espectros correspondientes a la fase gaseosa con aire y sin catalizador a rt, 400, 500 °C y la sustracción entre 500 °C y rt, demostrando las especies formadas en la reacción térmica. Las bandas a 1268 y 918 cm^{-1} se atribuyen a la aparición de CH₂Cl₂ y 849 cm^{-1} asignada a Cl₂CO mientras que la ubicada a 795 cm^{-1} corresponde a CCl₄. La formación de estos productos en fase gaseosa es producida a partir de una reacción de dismutación.



Por otro lado la banda en 779 cm^{-1} es asignada a Tetracloroetileno (C₂Cl₄) el cual es producido a partir de la reacción:



En la zona de mayores frecuencias se observa el espectro rotovibracional típico de HCl (3000 – 2700 cm^{-1}) junto a CO (2144 cm^{-1}) y CO₂ (2350 cm^{-1}). Las mismas bandas son detectadas en el mismo experimento en presencia de H₂O y aire (espectro no reportado).

En la Figura 3 i y ii se muestran los espectros de la atmósfera gaseosa a diferentes temperaturas luego de la reacción sobre ambos sólidos, junto con las correspondientes sustracciones de espectros ([espectro fase gaseosa a 500 °C] – [espectro en fase gaseosa a rt]).

Las bandas a 680 (solapada con la deformación del modo de CO₂ a 669 cm^{-1}), 795 y 917 cm^{-1} , se atribuyen a estiramientos C-Cl en C₂H₃Cl₃, CCl₄ y CH₂Cl₂ respectivamente. Este resultado permite determinar que la reacción de dismutación también se produce en presencia del catalizador. Asimismo, se detecta una banda negativa a 1220 cm^{-1} la cual estaría indicando la desaparición de CHCl₃ durante la reacción. En la Figura 3ii a 500 °C se detecta también una banda ubicada a 852 cm^{-1} , que no es

detectada en la atmósfera de reacción sobre el sólido OMR (Fig. 3i). Esta banda podría estar asociada a fosgeno, cuya producción se relaciona con Zn [7, 8].

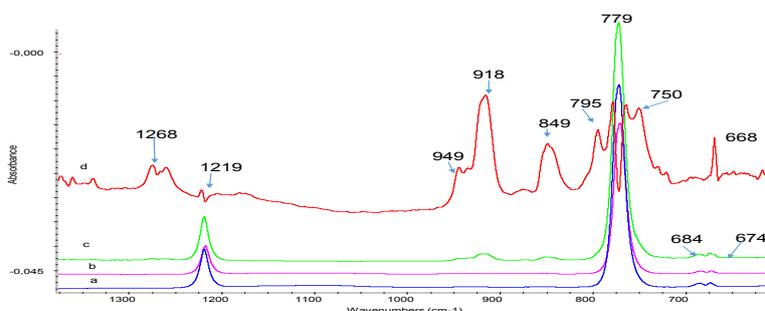
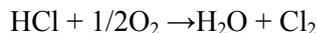


Figura 2. Espectro de FTIR de la atmosfera gaseosa sin catalizador

En la Figura 4 se muestran los espectros a altas frecuencias de la fase gaseosa en el OMR. Las bandas se atribuyen a la presencia de especies CO (2144 cm⁻¹), CO₂ (2350 cm⁻¹) y HCl. Se detecta que la banda de HCl disminuye lo cual permite suponer que hay una adsorción sobre el catalizador.

De cualquier forma, puede verse que la banda en la zona de 2700-3000 cm⁻¹ (rotovibracional HCl (g)) disminuye con el aumento de la temperatura, este fenómeno podría relacionarse con la reacción de Deacon:



que se favorece termodinámicamente a altas temperaturas [9]. La formación de CO ha sido reportada en muchos trabajos sobre oxidación de Cl-VOCs, aunque a altas temperaturas se oxida a CO₂ [10,11].

En un trabajo previo Gallegos y col [4] han estudiado la oxidación de etanol sobre diferentes sólidos recuperados de pilas agotadas por FTIR detectando CO por encima de los 450 °C, lo que podría sugerir que su detección está relacionada con la presencia Zn formando parte de la estructura cristalina.

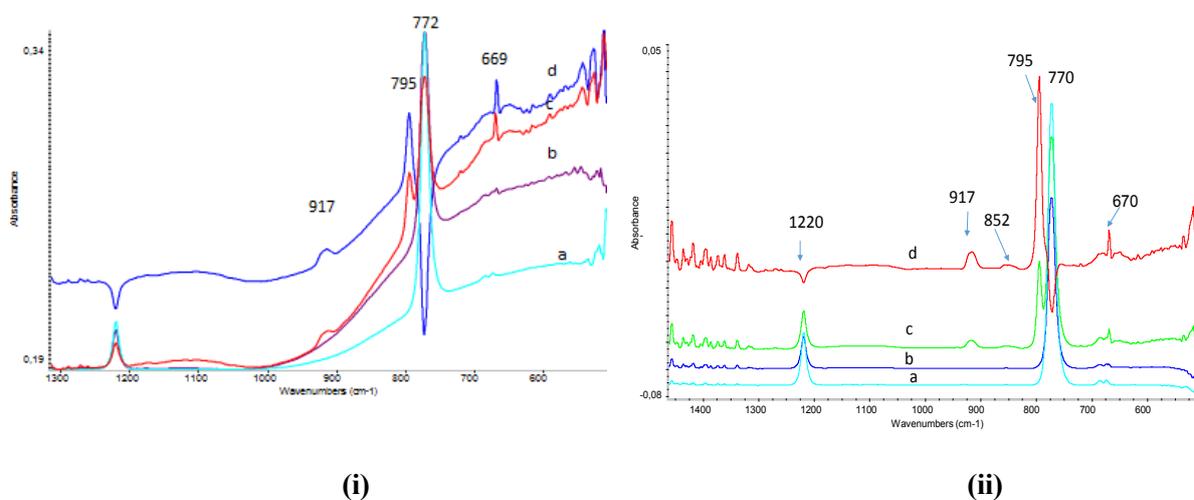


Figura 3. Espectros FTIR de la atmósfera de reacción de CHCl₃/H₂O/aire en presencia de los sólidos i) OMR y ii) OMI: a) rt, b) 400°C, c) 500°C y d) sustracción a T 500°C.

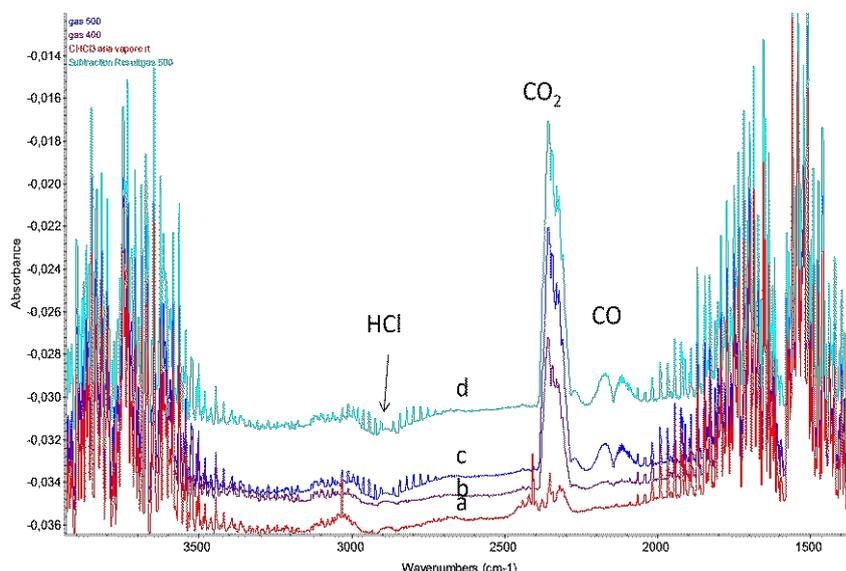


Figura 4. Espectros FTIR de la atmósfera de reacción de CHCl₃/H₂O/aire sobre el catalizador OMR a altas frecuencias a) rt, b) 400°C, c) 500°C y d) sustracción a T 500°C

La Figura 5 muestra las sustracciones a 400 y 500 °C sobre la superficie de los sólidos. Se observan a 500 °C bandas a 772 y 1220 cm⁻¹ asignadas a CHCl₃ adsorbido. La presencia de una banda negativa a 1100 cm⁻¹ indica la participación de las especies SO₄⁻² en el proceso de adsorción de Cloroformo. Esto podría ocurrir a través de un átomo de Cl, debido a la presencia de una banda ancha (772 cm⁻¹) estando este fenómeno asociado a la pérdida de la simetría de cloroformo al interactuar con la superficie del sólido OMI. Como se observa en la Figura 5ii se detecta en superficie, al igual que en la fase gaseosa, la formación de COCl₂ (852 cm⁻¹). Este podría ser originado a partir del cloroformo adsorbido interactuando con un oxígeno de red, detectándose sólo en el sólido OMI debido a la mayor labilidad de los oxígenos.

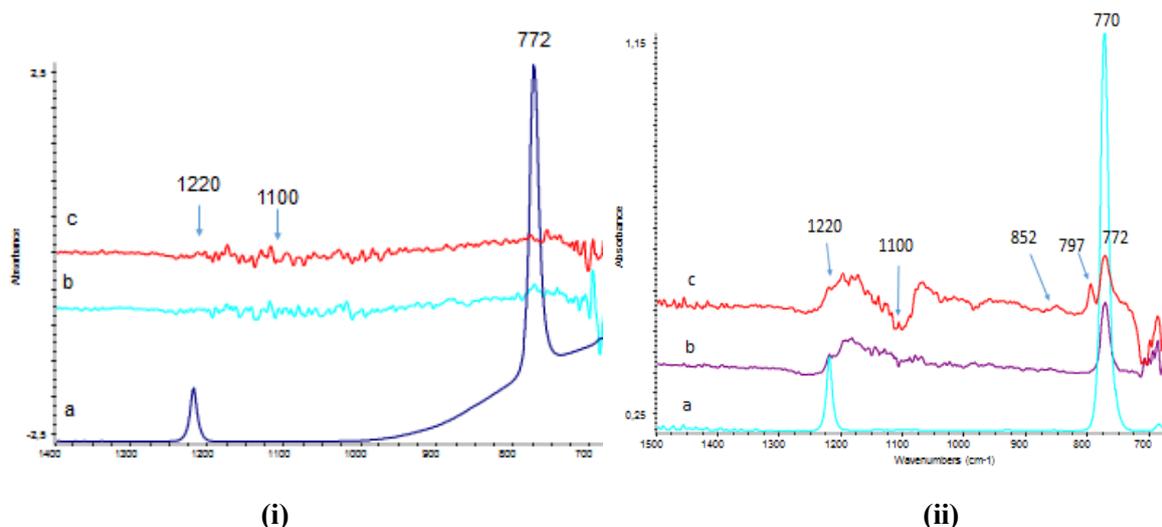


Figura 5. Espectros correspondientes a la sustracción a 400 y 500 °C de la superficie de los sólidos en presencia de CHCl₃/H₂O/aire: (i) OMR y (ii) OMI. (a) rt, (b) sustracción a 400 °C, (c) sustracción a 500 °C



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Conclusiones

En este trabajo se analizó la atmosfera de reacción en la oxidación de CHCl_3 en presencia de H_2O y aire mediante espectroscopia FTIR. Los sólidos estudiados se sintetizaron a partir de una solución de MnSO_4 y ZnSO_4 , producto del tratamiento de pilas agotadas. Los resultados de la caracterización muestran la formación de fases cristalinas diferentes en función de la cantidad de Zn.

El estudio de la oxidación por FTIR permite detectar principalmente bandas asignadas a HCl, CO_2 y CO aunque también subproductos clorados, como fosgeno en uno de los catalizadores, lo que muestra la complejidad del mecanismo de reacción y la generación de clorados orgánicos de mayor peligrosidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Sra. Graciela Valle, Lic. Pablo Fetsis por los análisis de caracterización y a UNLP, CONICET, ANPCyT (PICT 2012-2366) y MAECI –MINCYT (IT 1304) por el financiamiento.

Referencias

- [1] Van Hinh Vu, J. Belkouch*, A. Ould-Dris, B. Taouk Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 758–765
- [2]. K. Winiarska, C. Szczygiel, R. Klimkiewicz, Ind. Eng. Chem. Res 52 (2013) 353
- [3]. A. Moheci, A. McDonagh, M. Cortie, Chem. Eng. J. 185-186, (2012) 1.
- [4] M.V. Gallegos, M.A. Peluso, E. Finocchio, H. Thomas, G. Busca, J. Sambeth. Chem. Eng. J. 1099-1111, (2017) 13.
- [5] M. Gallegos, L. Falco, A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, Waste Manag. 33, (2013) 1483.
- [6] C. Julien, M. Massot, C. Poinsignon Spectrochimica Acta Part A 60 (2004) 689–700
- [7] M.D. Driessen, T.M. Miller, V.H. Grassian Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 131 1998 149–156
- [8] J. Rossin, M Farris Znd. Eng. Chem. Res. 1993,32, 1024-1029
- [9] B. Miranda, E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, F.V. Díez, Chemosphere 66 (2007) 1706–1715
- [10] S. Krishnamoorthy, Juan A. Rivas, and Michael D. Amiridis Journal of Catalysis 193, 264–272 (2000)
- [11] J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, U. Aurrekoetxea, J.R. González-Velasco, J. Catal. 218 (2003) 148–154.