

04-014

**STUDY OF THE APPLICATION OF COBALT IN HOMOGENEOUS CATALYSIS FOR THE
OXIDATIVE DEGRADATION OF POLLUTANTS IN WATER.**

Duarte Alvarado, Victoria ⁽¹⁾; Arques, Antonio ⁽¹⁾; Amat, Ana ⁽¹⁾; Santos-Juanes, Lucas ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Universitat Politècnica de València

Water is of vital importance to sustain ecosystems, the life of living beings and the development of human activities, and the limits of its contamination are increasingly exceeded, due to industrial waste, garbage dumping, deforestation, etc. For this reason, the field of research for water decontamination does not stop growing. In recent years, interest in advanced oxidation processes to degrade organic matter in water has increased. In this project, the photocatalytic activity of cobalt salts has been studied using different oxidants, with the aim of using wastewater with residues of this metal, a product of the mining industry or metallic coatings, to treat water with pollutants such as thiabendazole. Different oxidants, such as persulfate, hydrogen peroxide and peracetic acid have been studied for their capability of decontaminating water effectively through their activation resulting in generation of reactive radicals. Peracetic acid is the one that has given good results, being responsible the peracetate radical generated in combination with cobalt salts. This acid is a strong oxidant widely used in disinfection, sterilization and oxidation.

Keywords: Wastewater; cobalt salts; photocatalysis; AOP (Advanced oxidation processes).

**ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE COBALTO EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA PARA LA
DEGRADACIÓN OXIDATIVA DE CONTAMINANTES EN AGUAS.**

El agua es de vital importancia para el sostenimiento de los ecosistemas, la vida de los seres vivos y el desarrollo de las actividades humanas, y cada vez se sobrepasan más los límites de su contaminación, debido a los desechos industriales, vertido de basura, deforestación, etc. Por ello, el campo de investigación para la descontaminación del agua no cesa de crecer. En los últimos años, ha aumentado el interés en procesos avanzados de oxidación para degradar la materia orgánica del agua. En este proyecto se ha estudiado la actividad fotocatalítica de las sales de cobalto empleando diferentes oxidantes, con el objetivo de usar aguas residuales con restos de este metal, producto de la industria minera y recubrimientos metálicos, para tratar agua con contaminantes como el tiabendazol. Se han estudiado varios oxidantes (persulfato, peróxido de hidrógeno y ácido peracético) que suelen descontaminar efectivamente el agua por medio de su activación que resulta en generación de radicales reactivos. El ácido peracético es el que ha dado buenos resultados, siendo el responsable el radical peracetato generado en combinación con las sales de cobalto. Este ácido es un fuerte oxidante muy utilizado en desinfección, esterilización y oxidación.

Palabras claves: Aguas residuales; sales de cobalto; fotocatalisis; procesos avanzados de oxidación.

Correspondencia: Lucas Santos Juanes lusanju1@txp.upv.es Victoria Duarte Alvarado vicduaal@epsa.upv.es

Agradecimientos: Los autores quieren agradecer la financiación al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-097997-B-C31). En concreto, Victoria Duarte agradece al Ministerio de Educación y Formación Profesional por la Beca de Colaboración con el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politècnica de Valencia.



©2021 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introducción

El agua es de vital importancia para el sostenimiento de los ecosistemas y el desarrollo de las actividades humanas. También se considera el disolvente universal por su extensa capacidad de disolver variedad de moléculas y esto permite que transporte células y use sustancias como el oxígeno y nutrientes. Por todo esto el agua es indispensable para la vida y la salud de los seres vivos.

En la actualidad, debido a los desechos industriales, el abuso de los recursos, vertido de basura, deforestación, entre otros, se ha provocado una contaminación generalizada con sustancias químicas. Entre estas se encuentran los colorantes orgánicos, compuestos alifáticos y aromáticos halogenados, agroquímicos y compuestos que contienen azufre y nitrógeno. Por ello se exceden cada vez más los límites de la contaminación del agua y el campo de investigación para la descontaminación del agua no cesa de crecer.

Los métodos tradicionales de descontaminación de aguas residuales que utilizan microorganismos biológicos y procesos fisicoquímicos siguen siendo usados para tratar aguas residuales domésticas. Sin embargo, como comentan Bokare y Choi (2014), no son lo suficientemente eficientes para producir agua con niveles legal y prácticamente aceptables de químicos tóxicos refractarios (como los pesticidas y solventes orgánicos) debido a la intoxicación por biomasa.

En los últimos años, ha aumentado el interés en procesos avanzados de oxidación, tecnologías alternativas emergentes para eliminar eficientemente los contaminantes orgánicos de aguas residuales con alta estabilidad química y baja biodegradabilidad. Los procesos de oxidación avanzados han mostrado éxito prometedor en degradación de contaminantes orgánicos en agua y aguas residuales, por medio de la generación de poderosos radicales oxidantes. Wang et al (2020) mencionan que dentro de estos radicales se encuentran el hidroxilo y sulfato (HO^\cdot y $\text{SO}_4^{\cdot-}$), los cuales se generan por medio de la activación de peróxidos como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), peroxodisulfato (PDS) y peroximonosulfato (PMS). En los últimos años también se ha estudiado el ácido peracético (PAA) para generar especies reactivas como HO^\cdot , el radical acetoxilo ($\text{CH}_3\text{CO}_2^\cdot$) y el radical acetilperoxi ($\text{CH}_3\text{CO}_3^\cdot$) y así mejorar la descontaminación.

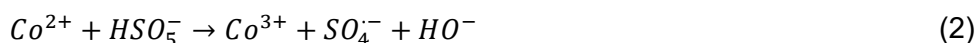
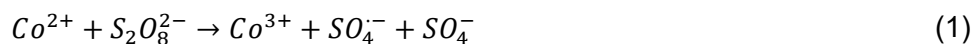
Como mencionan Kim et al (2020) el ácido peracético (PAA, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$) es un oxidante peroxiácido que se ha aplicado ampliamente para la desinfección y esterilización en las industrias de procesamiento de alimentos, acuicultura, médica y textil. El PAA también ha ganado un uso cada vez mayor como desinfectante alternativo para tratamiento de aguas residuales y de aguas pluviales en América del Norte y Europa, debido a su menor toxicidad, alta eficiencia de desinfección y subproductos de desinfección menos dañinos en comparación con el cloro.

Como comentan Anipsitakis y Dionysiou (2004) se suelen usar técnicas limpias como la fotólisis y la radiólisis para activar los oxidantes y generar especies de radicales oxidantes. El uso de metales de transición como catalizadores proporciona otra opción de generación de radicales ya que pueden descomponer fácilmente el enlace O-O. Según Ling et al (2010), para oxidación tipo Fenton, el ion Fe es el más eficaz y se utiliza habitualmente. Sin embargo, este tipo de oxidación de Fenton tiene ciertos inconvenientes, como un pH de trabajo bajo (pH 3) y grandes residuos de lodo. Otros iones metálicos como Co^{2+} y Cu^{2+} también son activos para la generación de radicales hidroxilos, mientras que se han informado pocas investigaciones.

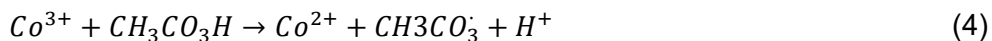
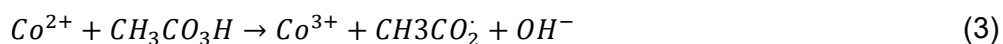
El cobalto (Co) es un catalizador más eficiente para descomponer el PAA que otros metales de transición como el manganeso, el hierro y el cobre. Por otro lado, los catalizadores solubles de Co^{2+} han demostrado capacidades de oxidación similares tanto en condiciones ácidas

como neutras lo que supone una gran ventaja de la actividad sostenida similar a Fenton en un amplio rango de pH.

Según Bokare y Choi (2014), la mayoría de los estudios se han centrado principalmente en la activación de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) o peroximonosulfato (HSO_5^-) para generar radicales sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) como principal especie oxidante como se puede ver a continuación en las ecuaciones 1 y 2.



Sin embargo, el acoplamiento de Co y PAA en el tratamiento de contaminantes orgánicos no ha sido muy investigado hasta ahora. Según Wang et al (2020) se sabe que la descomposición mediada por Co de PAA forma $CH_3CO_2^{\cdot}$ y $CH_3CO_3^{\cdot}$ siguiendo las ecuaciones 3 y 4 sin la formación de HO^{\cdot} . El proceso Co / PAA podría ofrecer un AOP de alta eficiencia y prometedor dominado por $R-O^{\cdot}$ tan diferente del proceso UV/PAA.



Finalmente, el sistema Co/ H_2O_2 produciendo el radical hidroxilo (ecuación 5) se presenta en la siguiente reacción.



Se ha descrito esta reacción, pero no se tiene constancia de si el ciclo se cierra, por lo que no sería un proceso catalítico.

Debido que el cobalto es un compuesto de elevado precio y que además es tóxico, se debería reutilizar obteniéndolo de fuentes o residuos de la industria con el fin de que este metal pesado no suponga un subproducto añadido del proceso de oxidación avanzada (AOPs) que afecte negativamente al medioambiente. Sería interesante el uso de aguas residuales de la industria minera y recubrimientos metálicos que contengan cobalto para aprovecharlo como catalizador para la degradación de contaminantes orgánicos. De esta manera no solo se contribuiría al objetivo de desarrollo sostenible relacionado con agua limpia, sino que también se estaría contribuyendo a la economía circular. Esta es un modelo de producción y consumo que consiste en reutilizar materiales todas las veces que sea posible para crear un valor añadido y aumentar el ciclo de vida de manera que se vea reducida la huella ecológica por el uso y consumo de los materiales.

1. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la actividad catalítica de las sales de cobalto en disolución acuosa empleando diferentes oxidantes, usando el tiabendazol como contaminante modelo. Los oxidantes a estudiar son persulfato, peróxido de hidrógeno y ácido peracético.

Se ha de buscar el rango de pH más adecuado para trabajar, así como el posible efecto de la irradiación de las disoluciones.

Finalmente, se tendrá en cuenta el uso de diferentes concentraciones de oxidante.

2. Caso de estudio

En este proyecto se intentó desarrollar un proceso de oxidación avanzada usando el cobalto como catalizador en la descontaminación de compuestos orgánicos. En este caso, el objetivo es el tiabendazol, un compuesto que se emplea como fungicida de frutas en la industria alimentaria y en el tratamiento de las infecciones por lombrices. Se estudió la actividad catalítica y fotocatalítica de las sales de cobalto empleando diferentes oxidantes (persulfato, peróxido de hidrógeno y ácido peracético). Se estudió la eficiencia de degradación en diferentes condiciones operativas, incluida la variación del oxidante, la dosis de ácido peracético, y el pH.

3. Metodología

Las soluciones químicas se prepararon disolviendo los productos en agua destilada producida a partir de un purificador de agua *Millipore*.

Como oxidantes se usaron ácido peracético (38%-40%) suministrado por EMD Millipore corporation, peróxido de hidrógeno (33% w/v) suministrado por PanReac y persulfato de potasio (99%) suministrado por Aldrich Che. Co.

Como contaminante se usó tiabendazol (99%) suministrado por SIGMA y como fuente de cobalto se usó nitrato de cobalto hexahidratado suministrado por Panreac. Como posible capturador de radicales se usó metanol (99.9%) suministrado por PanReac. Para controlar el pH se usaron disoluciones diluidas de hidróxido de sodio preparadas a partir del producto puro suministrado por PanReac y disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (96%) procedente de Panreac.

Para el método colorimétrico de determinación de concentraciones de ácido peracético, explicado más adelante, se utilizaron los siguientes reactivos: ácido sulfúrico concentrado (96%) suministrado por PanReac, yoduro de potasio de riqueza mínima 99% suministrado por PROLABO, ácido acético (80%) suministrado por PanReac, EDTA (99%) suministrado por PROLABO y DPD (99%) suministrado por Aldrich Che. Co. Todos estos reactivos se diluyeron a la concentración necesaria indicada en el método de determinación en agua ultrapura para resultados óptimos.

Finalmente se usaron tiras reactivas de determinación de la concentración de ácido peracético del rango 0 mg/L - 50 mg/L de la marca MQuant™. Para la determinación de la concentración de peróxido también se usaron tiras reactivas correspondientes del rango 0 mg/L - 50 mg/L de la misma marca.

Se emplearon disoluciones de tiabendazol con una concentración inicial de 10 mg/L. En los experimentos donde se empleó el cobalto como catalizador, fue en una concentración de 10 mg/L del ion Co^{2+} .

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un vaso de precipitados con capacidad de 250 mL. La disolución inicial de contaminante y el catalizador de cobalto se introdujeron en dicho vaso y se homogeneizaron usando un agitador magnético. El pH inicial de la disolución previa al oxidante se encuentra alrededor del pH 6 que es el pH del agua destilada. Luego se inició el tiempo de reacción una vez se introdujo el oxidante en la solución, ya que el catalizador por si solo no produce ningún efecto en la muestra problema (como se pudo comprobar). Se extrajeron muestras a intervalos de tiempo predeterminados y se inactivaron con metanol al ser introducidas en sus viales correspondientes para el futuro análisis en el UHPLC. Las muestras se tomaron en intervalos de tiempo de entre medio minuto y 30 minutos según el experimento. Los viales tienen una capacidad de 2 mL, conteniendo solo 0.5 mL de metanol y 1 mL de la muestra. Los experimentos se repitieron 2 veces para mayor fiabilidad en los resultados.

Los valores de pH se midieron con un pH-metro *Crison*. El peracético restante se determinó por medio del método colorimétrico con tiras de ensayo y usando un espectrofotómetro a una longitud de onda de 515 nm, a partir de una disolución preparada con 3.5 ml de muestra, 50 microlitros de ácido acético 1 M, 50 microlitros de yoduro potásico (70 g/L) y 50 microlitros de DPD (N,N-Dimethyl-1,4-phenylene-diamine oxalate) preparados de la siguiente manera: mezcla de 70 mg de EDTA (ethylenediaminetetra acetic acid disodium salt) y 385 mg de DPD en 100 ml de agua ultrapura acidificada añadiendo 25 ml de ácido sulfúrico 0.5 M. La concentración del peróxido también fue determinada con tiras de ensayo para su correspondiente test de peróxidos.

La concentración de tiabendazol se analizó mediante un UHPLC *PerkinElmer* suministrado por One Source, Laboratory services. Se emplearon como eluyentes acetonitrilo de grado cromatográfico proporcionado por Panreac con una riqueza superior al 99,9% y una disolución acuosa de ácido fórmico 10 mM suministrado por PROLABO. Se trabajó en isocrático empleando un flujo de 0.3 mL/min con la proporción de 5% acetonitrilo (eluyente A) y 95% de fórmico 10 mM (eluyente B). La temperatura de la columna, y la longitud de onda de detección se establecieron en 35 ° C, y 295 nm (longitud de máxima absorción del tiabendazol), respectivamente. Se realizó la correspondiente curva de calibrado de tiabendazol empleando concentraciones en el rango de 1mg/L a 20 mg/L.

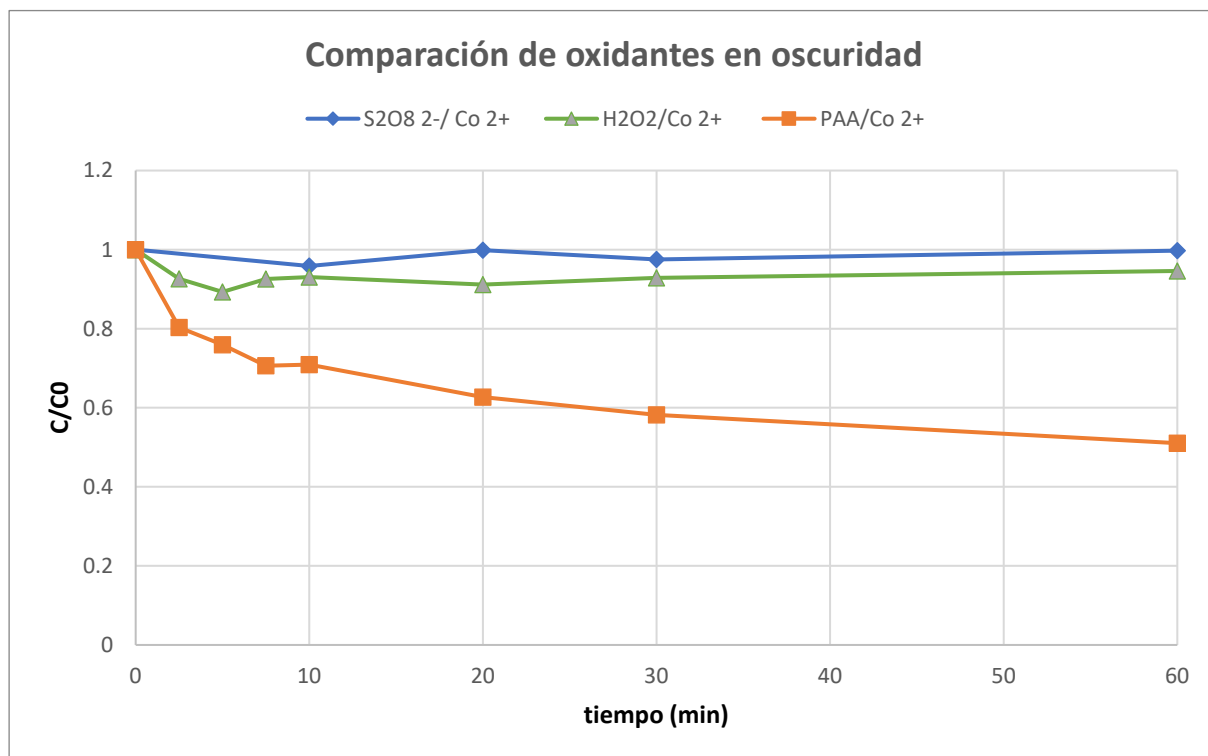
Para las reacciones iluminadas, se usó un simulador de luz solar *Oriel Instruments* modelo 81160-1000 con una potencia de 450 W y un sistema de filtros para evitar que radiaciones inferiores a los 300 nm alcanzaran la muestra y pudieran producir efectos que no se darían bajo irradiación solar real.

4. Resultados

En primer lugar, se realizó una comparativa de los oxidantes empleando ácido peracético (PAA), persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en concentraciones de 37.8 mg/L, 80.5 mg/L y 37.8 mg/L respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo en total oscuridad para evitar cualquier efecto sinérgico de la radiación en la degradación de los contaminantes.

Como se puede observar en la figura 1, en condiciones de oscuridad, solo el sistema PAA/ Co^{2+} tiene la posibilidad de degradar al contaminante de manera muy significativa. Existe una pequeña degradación producida por la combinación del cobalto con el peróxido pero que se detiene muy rápidamente. Este hecho se podría atribuir a la descomposición del peróxido por el Co^{2+} indicada en la ecuación 3, pero una vez se ha formado el ion Co^{3+} no es capaz de regresar a su estado inicial para poder cerrar el ciclo catalítico por lo que la reacción se detiene. Finalmente, la combinación con persulfato no produjo ningún cambio en la concentración del contaminante.

Figura 1: Comparación de oxidantes en oscuridad

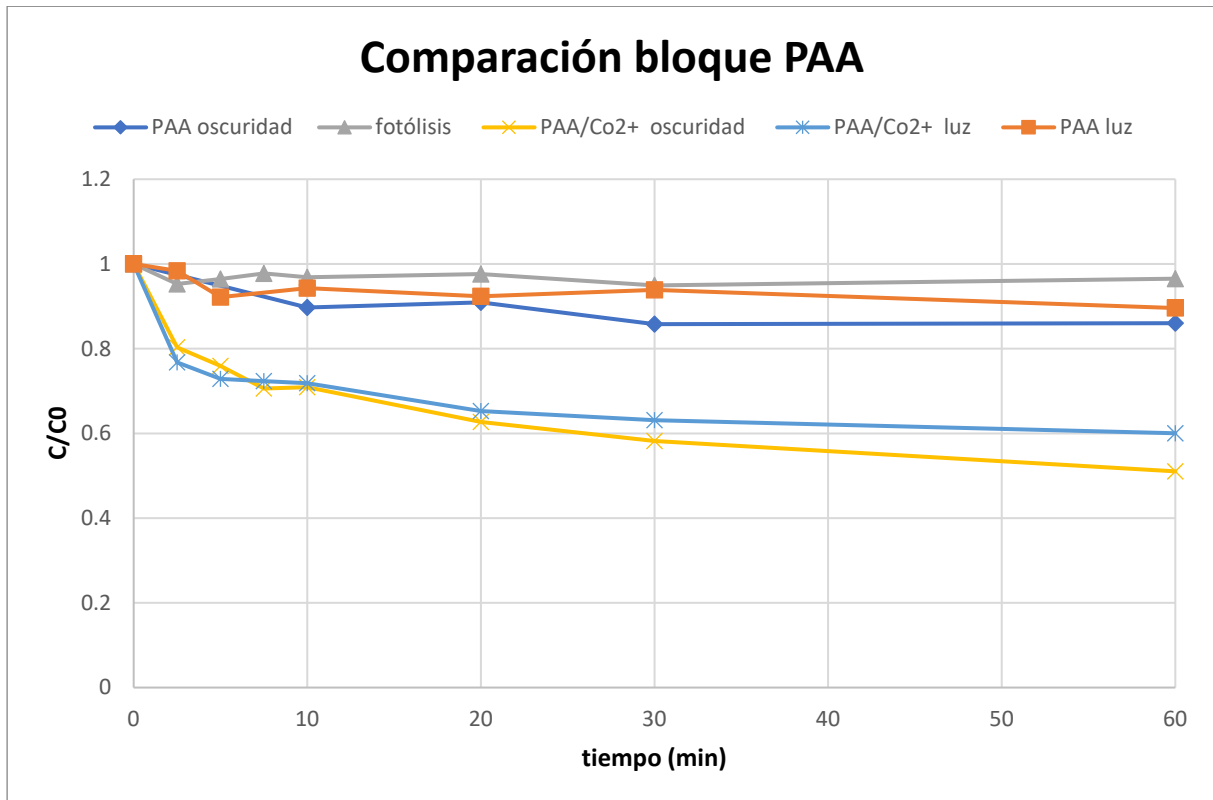


Una vez demostrado que solamente la combinación sales de cobalto y ácido peracético resulta efectiva en la degradación del tiabendazol, se incluyeron experimentos en presencia de irradiación del simulador solar. Al incluir la radiación, es importante tener en cuenta posibles contribuciones a la degradación que no provienen del sistema PAA/Co²⁺/luz, como puede ser la fotólisis directa del contaminante o la fotólisis del PAA para generar radicales. Asimismo, conviene descartar la oxidación directa del contaminante por el PAA.

Como se observa en la figura 2, la presencia de irradiación no produjo variaciones significativas en el sistema PAA/Co²⁺ y ambas curvas de degradación siguen una evolución muy parecida por lo que se debería de descartar cualquier foto-actividad del cobalto en esas condiciones. También se puede comprobar que el tiabendazol es estable a la radiación ya que su fotólisis (degradación directa por acción de la luz) se puede considerar despreciable. Por otra parte, la pequeña degradación obtenida por la acción directa del PAA se produce tanto en presencia de irradiación como en oscuridad, lo que descarta cualquier fotólisis del PAA que pudiera generar especies reactivas.

Es importante destacar que el simulador solar posee un sistema de filtros que impide que la radiación menor de 300 nm alcance a la muestra. Radiaciones con longitudes de onda menores son más favorables de generar fotólisis, del contaminante o del oxidante, que bajo exposición solar real no se producirán. Simular las condiciones reales de irradiación solar es un factor clave si se desea trabajar a una cierta escala donde la irradiación artificial sería completamente inviable.

Figura 2: Comparación bloque PAA



Para tener un valor numérico de comparación se han realizado ajustes cinéticos de pseudo-primer orden siguiendo la ecuación 6 deducida de la siguiente forma:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

Reordenando los términos correspondientes a cada lado:

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot dt$$

Integrando:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln(C) - \ln(C_0) = -k \cdot t$$

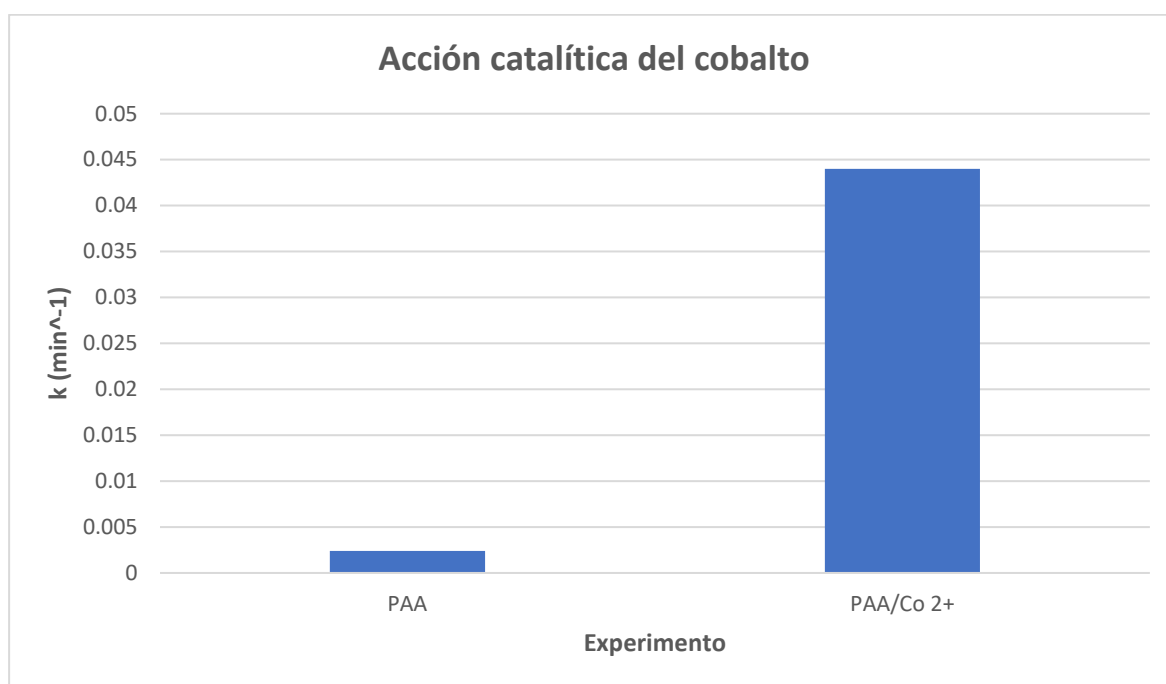
Finalmente se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (6)$$

De manera que la pendiente de la recta sería k en min^{-1}

La figura 3 que se muestra a continuación muestra la comparación de la degradación del tiabendazol en completa oscuridad usando en primer lugar el ácido peracético solo y después en presencia del catalizador de cobalto con el fin de observar la acción catalítica de este y los efectos que tiene en la degradación y la cinética del proceso. El experimento en ausencia de cobalto presenta una constante cinética de $k=0.0024 \text{ min}^{-1}$, la cual, cuando se añade el catalizador aumenta considerablemente alcanzando un valor de $k=0.044 \text{ min}^{-1}$. Se puede ver cómo la presencia de la sal de cobalto hace que la cinética sea casi 20 veces mayor cuando el experimento se efectúa con el pH natural de la disolución, el cual no se encuentra dentro del rango óptimo (como se verá más adelante).

Figura 3: Acción catalítica del cobalto

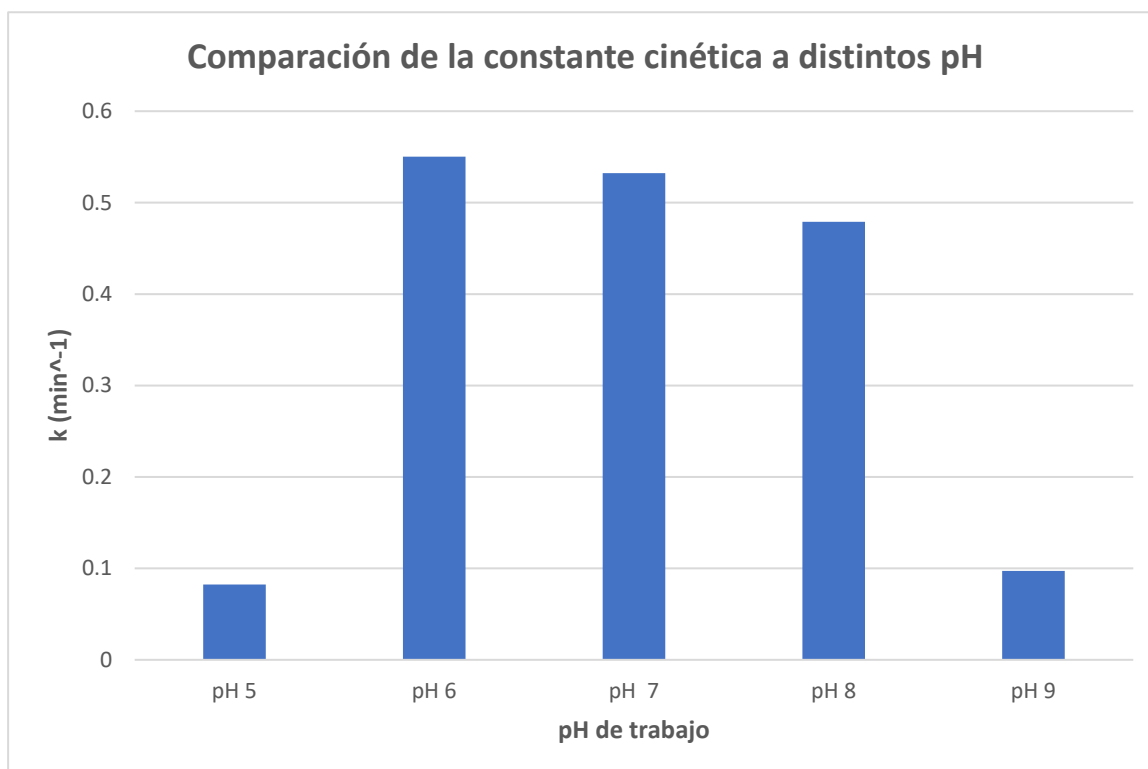


Finalmente se probaron diferentes pHs de reacción para establecer el rango de aplicabilidad de la combinación de sales de cobalto con ácido peracético. En este caso se presentan directamente los valores de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden para cada uno de los pHs testados obtenidas según la ecuación 6.

Se puede observar en la figura 4 que se dispone de una franja de valores de pH en donde la eficiencia del proceso oxidativo es muy similar. Ésta franja o rango de valores va de $\text{pH} = 6$ a $\text{pH} = 8$. Se observa un óptimo en el valor de 6 y un ligero descenso a medida que subimos de pH. En los extremos de pH testados, esto es, $\text{pH} = 5$ y $\text{pH} = 9$ las cinéticas son muy bajas y las reacciones terminan por detenerse.

Contar con una zona de trabajo entre los pHs de 6 y 8 supone una ventaja frente a otros procesos catalizados por metales que tienen óptimos en zonas más ácidas ya que en condiciones reales el agua se encuentra en este rango de pH y simplifica el proceso.

Figura 4: Comparación de la constante cinética a distintos pH



5. Conclusiones

Tras los experimentos realizados y a la luz de los resultados obtenidos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Las sales de cobalto son capaces de actuar catalíticamente en combinación con el ácido peracético y no con el peróxido de hidrógeno o el persulfato de potasio.
- Esta actividad catalítica no se ve mejorada por la acción de la luz por lo que no se puede hablar de un proceso fotocatalítico.
- Se ha establecido que el rango de pH en el que el sistema cobalto/ácido peracético puede trabajar en condiciones favorables está entre 6 y 8 por lo que supone una ventaja frente a otros sistemas que necesitan de pHs ácidos.
- Se considera que el uso de sales de cobalto como catalizador solamente puede tener sentido si se reutilizan aguas industriales que ya contengan este metal (recubrimientos metálicos, minería...).

Bibliografía

Anipsitakis, G. P., & Dionysiou, D. D. (2004) Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science & Technology*, 38, 3705-3712. <https://doi.org/10.1021/es035121o>

Bokare D. A., Choi, Q. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating h₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.

Chhetri, R. K., Kaarsholm, K. M. S., & Andersen, H.R. (2020) Colorimetric quantification methods for peracetic acid together with hydrogen peroxide for water disinfection process control. *Environmental Research and Public Health*, 17, 4656. <https://doi.org/10.3390/ijerph17134656>

Higashi, N., Yokota, H., Hiraki, S., & Ozaki, Y. (2005). Direct determination of peracetic acid, hydrogen peroxide and acetic acid in disinfectant solutions by far-ultraviolet absorption spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 77, 2272-2277. <https://doi.org/10.1021/ac0487045>

Kim, J., Du, P., Liu, W., Luo, C., Zhao, H., & Huang, C. (2020). Cobalt/peracetic acid: advanced oxidation of aromatic organic compounds by acetylperoxyl radicals. *Environmental Science & Technology*, 54, 5268-5278. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c00356>.

Lee, J., Gunten, U. V., & Kim, J. (2020) Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks. *Environmental Science & Technology*, 54, 3064-3081. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>.

Ling, S. K., Wang, S., & Peng, Y. (2010) Oxidative degradation of dyes in water using Co²⁺/H₂O₂ and Co²⁺/peroxymonosulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 385-389. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.091.

Oguzie, K. L., Qiao, M., Zhao, X., Oguzie, E. E., Njoku, V. O., & Obodo, G.A. (2020) Oxidative degradation of bisphenol A in aqueous solution using cobalt ion-activated peroxymonosulfate. *Journal of Molecular liquids*, 313, 113569. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113569>

Wang, Z., Wang, J., Xiong, B., Bai, F., Wang, S., Wan Y., Zhang, L., Xie, P., & Wiesner, M.R. (2019) Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: efficiency and mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 54, 464-475. DOI: 10.1021/acs.est.9b04528

Comunicación alineada con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

