

Tratamiento de Efluente Fenólico Bajo Proceso de Oxidación Húmeda en Presencia de Ferritas de Cobalto.

Ulises Agú^{a*}, Juan Ramírez^a, Federico Serassio^a, Sandra Casuscelli^a y Mónica Crivello^a

^aCITeQ - CONICET, Argentina. Facultad Regional Córdoba- UTN. Maestro López esq. Cruz Roja, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, X5016ZAA.

*uagu@scdt.frc.utn.edu.ar

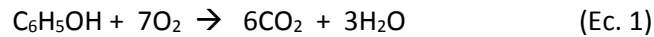
Resumen

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos del empleo de ferritas modificadas (de Co^{2+} y/o Mg^{2+}), derivadas de hidróxidos doble laminares (HDL), como catalizadores en la reacción de oxidación en fase húmeda (CWAO) de una solución fenólica de 5000 ppm. Los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente a través de diversas técnicas. Los análisis realizados sugieren la formación de estructura HDL en los materiales precursores y la presencia de nanocristales de ferritas modificadas de Co^{2+} y Mg^{2+} dispersas sobre una matriz de MgO en los materiales calcinados. Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo a 300 °C, en un reactor de lecho fijo con alimentación continua de solución fenólica bajo caudal de aire. Los resultados obtenidos indican que cuando se empleó como catalizador el material sintetizado con 10% de Co^{+2} se logró una conversión de fenol del 99,5%, con una reducción del COT y DQO cercana del 98%, sugiriendo como especie activa en el proceso CWAO evaluado a nanocristales de CoFe_2O_4 .

Palabras Claves: Hidróxidos doble laminares, ferrita de cobalto, CWAO, mineralización del fenol.

1. Introducción

En la actualidad las principales causas de la contaminación del agua superficial y subterránea son las descargas industriales, el uso de agroquímicos y el vertido de residuos domésticos, la mayoría de ellos derivados de compuestos fenólicos. Una alternativa para la degradación y/o mineralización de contaminantes fenólicos en solución acuosa son los denominados procesos de oxidación catalítica con aire húmedo (CWAO), los cuales se llevan a cabo a temperaturas elevadas (>200 °C) frente a un catalizador, en presencia de oxígeno. Los CWAO permiten alcanzar grandes niveles de mineralización en los efluente [1]. Se entiende como mineralización al proceso de oxidación mediante el cual es posible degradar materia orgánica, como el fenol, para dar especies inorgánicas (Ec. 1).



En las últimas décadas, las ferritas modificadas (MFe_2O_4), siendo M un metal con carga +2, han despertado particular interés en diversas áreas de la ciencia, debido a sus interesantes propiedades, entre ellas las magnéticas [2-3], catalíticas [4-6], semiconductoras [7], etc. En el presente trabajo, dichos materiales fueron sintetizados a partir de la calcinación en aire de los Hidróxidos Doble Laminares (HDL) de Fe^{3+} y M^{2+} (Co^{2+} y/o Mg^{2+}) a 550 °C. Los HDL fueron obtenidos a partir del método de co-precipitación con envejecimiento a temperatura ambiente (durante 15 h), bajo una relación molar teórica de cationes $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 3/1, empleando cargas molares de Co^{2+} de 0%, 5% y 10%. Dichos materiales fueron evaluados catalíticamente en un reactor continuo de lecho fijo a 300 °C con una alimentación continua de una solución fenólica de 5000 ppm bajo caudal de aire.

2. Sección experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

Los precursores tipo HDL fueron sintetizados utilizando el método de co-precipitación, con una relación teórica de cationes $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 3/1, siendo el metal divalente Co^{2+} y Mg^{2+} . Se adoptó una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 0/5, 1/5 y 2/5, empleando 0%, 5% y 10% molar de Co^{2+} inicial en la síntesis. Las fuentes catiónicas utilizadas fueron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La co-precipitación se llevó a cabo según lo especificado por A. Heredia y otros [11]. El envejecimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente (r). Una vez obtenidos los precursores fueron calcinados en atmósfera de aire a 550° C durante 10 horas para así obtener los óxidos mixtos correspondientes. Los materiales calcinados fueron denominados como XCM(r) donde X representa el % molar teórico de Co^{2+} empleado en la síntesis; además para referirse a los precursores se utiliza el prefijo p.

2.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos

Las técnicas de caracterización de sólidos empleadas fueron: (i) Difracción de rayos X (DRX) a partir de un difractómetro PHILIPS PW3830 de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), a una velocidad de corrido de ¼ min en 2θ de 5°-80°. La asignación de los picos se llevó a cabo utilizando la base de datos PCPDFWIN-98. (ii) Espectroscopía de emisión atómica ICP-OES (Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy), por medio de un equipo Varian Spectra AA. (iii) Determinación de la superficie específica por el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-195,7^\circ \text{C}$, en un equipo Micromeritics ASAP 2000.

2.3 Evaluación catalítica

Las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo a 300 °C, en un reactor de lecho fijo con alimentación continua de una solución fenólica de 5000 ppm (0,15 mL/min), bajo un caudal de arrastre de aire de 45 mL/min. La masa empleada de catalizador fue de 0,16 gramos, con un tamaño de partícula medio del sólido de 40/60 mallas. La conversión alcanzada de la molécula sonda fenol fue determinada mediante cromatografía líquida (HPLC), en un equipo Jasco UV-975/PU-980. Además, como medida del grado de mineralización del proceso, se determinó en las muestras la reducción del carbono orgánico total (COT), empleando un equipo Shimadzu TOC 5050-A, y la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) a partir de la técnica del *standard methods* (APHA-AWWA and WPCF) 5220-C.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los sólidos

En los patrones de DRX de los materiales precursores (Figura 1a) se observaron los planos de difracción 003, 006, 009 característicos de la estructura de los HDL. Además, se observó la presencia de los planos 1 1 0 y 1 1 3, propios de las estructuras laminares en multicapas [8].

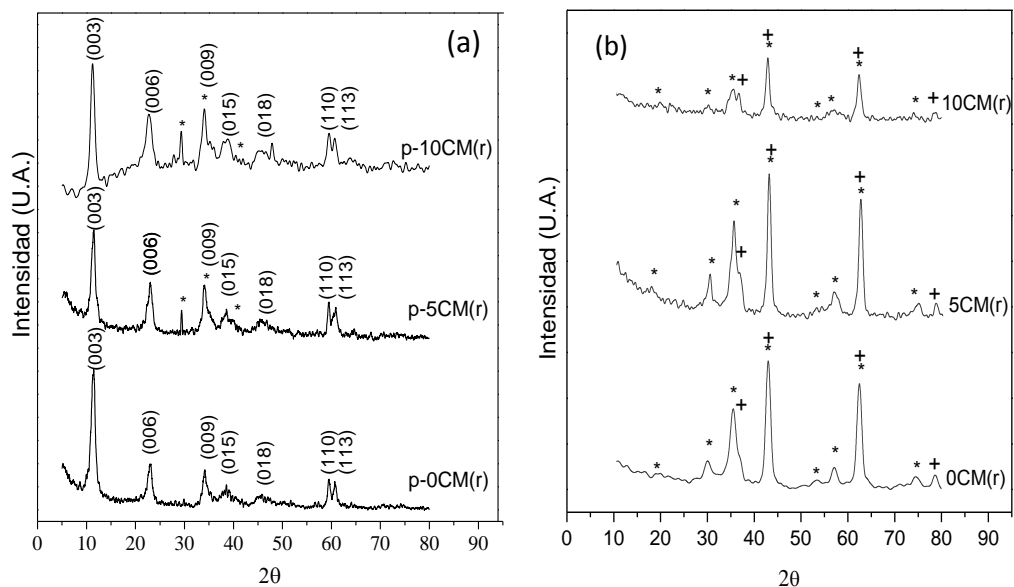


Figura 1. DRX de los materiales precursores (a) y calcinados (b). MFe_2O_4 (*), MgO (+).

Cuando los materiales fueron calcinados, se observó que las difracciones a bajos valores de 2θ desaparecen, lo que indica la ruptura de la estructura de capas (Figura 1b), identificándose la presencia de la fase espinela MFe_2O_4 , conjuntamente con MgO en estructura periclase. No se

evidenció la formación de óxidos aislados de Co, ni de Fe, por lo que se puede inferir que la estructura general de las ferritas modificadas obtenidas fueron del tipo $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Por espectroscopia de emisión atómica ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy) se determinó la composición real de los metales incorporados con lo que pudo calcularse la fracción molar tal como se muestra en Tabla 1.

Tabla 1. Composición molar porcentual de los metales incorporados. Fracción de ferrita de cobalto (x), superficie específica y tamaño de los cristales de MFe_2O_4 .

Muestra	% molar			Ferrita:		CoFe ₂ O ₄ / MgO	[m ² /gr]	Tamaño de cristal Co _x Mg _(1-x) MFe ₂ O ₄ [nm]
	ICP-OES			[Co _x Mg _(1-x)]Fe ₂ O ₄				
	Co ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	x	1-x			
0CM(r)	0,00	70,89	29,11	0,00	1,00	0,00	62	4,9
5CM(r)	6,72	59,90	33,38	0,40	0,60	0,13	46	14,6
10CM(r)	14,59	56,10	29,32	0,99	0,01	0,26	32	6,6

A partir de las especies identificadas por DRX, junto con los resultados obtenidos por ICP-OES y las relaciones estequiométricas de los metales presentes en cada fase, se planteó un sistema de ecuaciones que permitió cuantificar las especies presentes en las muestras, tal como se observa en la Tabla 1. De esta manera, se determinó la fracción de Co²⁺ (x) y de Mg²⁺ (1-x) en la ferrita. Para todas estas muestras se observó que al aumentar en el contenido de Co²⁺, se incrementa la fracción de ferrita de Co²⁺. Así en la muestra 10CM(r) se logró obtener casi en su totalidad ferrita de Co²⁺ (Co_{0,99}Mg_{0,01}Fe₂O₄). Por otro lado, se determinó la relación CoFe₂O₄/MgO, apreciándose que dicha relación aumenta a medida que se incrementa la carga de Co²⁺ en los materiales. Los resultados obtenidos de los cálculos sugieren la formación de CoFe₂O₄ sobre las de MgFe₂O₄, ésta última fase se observó sólo cuando la relación molar Fe³⁺/Co²⁺ en el material es superior a la relación estequiométrica de la ferrita (2:1).

En cuanto a las superficies específicas de los materiales calcinados (Tabla 1) los valores más altos fueron obtenidos con la mayor carga de Mg²⁺, lo que indica que se logró una mayor dispersión de óxidos sobre una matriz de MgO en estructura periclase [9].

Además, aplicando el método de Scherrer sobre las señales de difracción de rayos X características de la fase MFe₂O₄ en los sólidos calcinados, se determinó el tamaño de los cristales. El menor tamaño de cristal de MFe₂O₄ fue obtenido en la muestra 0CM(r), seguido de 10CM(r) y de 5CM(r). Esto puede atribuirse a la formación de fases puras de MgFe₂O₄ y CoFe₂O₄ en las dos primeras respectivamente, y una mezcla de éstas ferritas en la última.

3.2 Evaluación catalítica en la degradación de fenol en solución acuosa

Se efectuaron evaluaciones catalíticas de los materiales calcinados. Los perfiles de conversión de fenol en función del tiempo de reacción se muestran en la Figura 2.

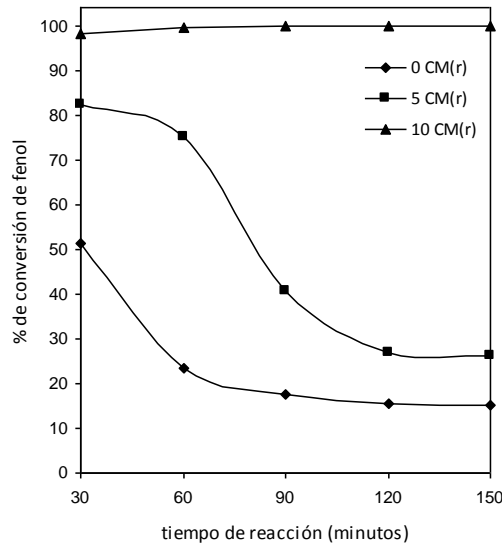


Figura 2. Perfiles de conversión de fenol.

En Tabla 2 se muestran las conversiones de fenol, las reducciones de carbono orgánico total (COT) y de demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras a los 150 minutos de reacción.

Tabla 2. Conversión, reducción de COT y DQO de las muestras finales.

Parámetro	0CM(r)	5CM(r)	10CM(r)
% Conversión fenol	15,20	26,08	99,96
% de red. de COT	8,67	19,13	98,2
% de red. DQO	5,59	14,5	97,73

Se observa que con el catalizador sintetizado con la mayor carga de Co teórica inicial de 10% se logró una conversión de fenol superior al 99%, y reducciones de COT y DQO cercanas al 98%. Estos valores obtenidos sugieren un elevado grado de mineralización de las muestras fenólicas. Las muestras con 0% y 5% de cobalto mostraron perfiles característicos de la desactivación del material y/o al estado no estacionario del sistema.

4. Conclusiones

A partir de la calcinación en aire de HDL de Co-Mg-Fe con cargas de cobalto de 0%, 5%, y 10%, se obtuvieron óxidos mixtos, entre ellos CoFe_2O_4 y MgFe_2O_4 dispersos sobre una matriz de MgO . Los

resultados obtenidos de los cálculos sugieren la formación de CoFe_2O_4 sobre las de MgFe_2O_4 , obteniéndose ésta última sólo cuando la relación molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ en el material es superior a la relación estequiométrica de la ferrita (2:1). En este sentido, el material sintetizado con la mayor carga de cobalto presentó la formación de CoFe_2O_4 como fase ferrítica. En cuanto a la evaluación catalítica, los resultados indican que cuando se empleó dicho material como catalizador se obtuvieron los mayores niveles de conversión de fenol (99,96%), con una reducción de COT y de DQO cercana al 98%. Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los sólidos sugieren que los nanocristales de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) dispersos en una matriz de MgO serían los responsables de la alta activa catalítica observada en el proceso CWAO evaluado en la reacción de mineralización de fenol.

5. Agradecimientos

A los integrantes del CITEQ, en especial a la alumna Pierina Verino por su colaboración en los ensayos experimentales. A la UTN y al CONICET por el soporte económico.

6. Referencias

1. F. Arena, C. Italiano, A. Raneri, C. Saja. *Applied Catalysis B: Environmental* **99**, 321 (2010).
2. F. Li, J. Liu, D. Evans and X. Duan. *Chemicals Materials* **16**, 1597 (2004).
3. Y. Kim, D. Kim, C. Lee. *Physica B* **337**, 42 (2003).
4. K. Sreekumar, S. Sugunan. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **185**, 259 (2002) 259.
5. R. C. Costa, M.F. Lelis, L.C. Oliveira, J. Fabris, A. Ardisson, R. Rios, C. Silva, R. Lago. *Journal of Hazardous Materials* **B129**, 171 (2006).
6. A. Matilla, F. Tzompantzi, J. Fernández, J. Diaz Góngora, R. Gómez. *Catalysis Today* **150**, 353 (2010).
7. C. Karunakadan, R. Dhanalakshmi. *Solar Energy - Materials Solar Cells* **92**, 1315 (2008).
8. X. Kong, S. Shi, J. Han, F. Zhu, M. Wei*, X. Duan. *Chemical Engineering Journal* **157**, 598 (2010).
9. A. Heredia, M. Oliva; C. Zandalazini, U. Agú; G. Eimer, S. Casuscelli, E. Herrero, C. Pérez, M. Crivello. *Industrial Engineering Chemistry Research* 6695 (2011).
12. M. Florea, M. Alifanti, V. Parvulescu, D. Mihaila-Tarabasanu, L. Diamendescu, M. Feder, C. Negriila, L. Frunza. *Catalysis Today* **141**, 361 (2009).