

Tratamiento de Efluente Fenólico bajo Proceso de Oxidación Húmeda en Presencia de Ferritas de Cobalto

Ulises Agú^{1,2}, Juan Ramirez², Federico Serassio², Sandra Casuscelli^{1,2} y Mónica Crivello²

¹ CONICET, Argentina

² CITEQ - Facultad Regional Córdoba- UTN. Maestro López esq. Cruz Roja, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina

Resumen - Se emplearon ferritas modificadas (de Co^{2+} y/o Mg^{2+}) obtenidas a partir 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 la solución fenólica bajo caudal de aire. Los resultados obtenidos indicaron 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 los nanocristales de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) obtenidos en los materiales calcinados.

Palabras clave: hidróxidos doble laminares, ferrita de cobalto, CWAO, mineralización del fenol

Treatment of Phenolic Effluent Through Wet Oxidation Process in Presence of Cobalt Ferrite

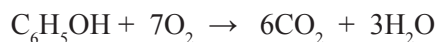
Abstract - Modified ferrites obtained from layered double hydroxides (LDH) were employed (Co^{2+} and/or Mg^{2+}) as catalysts in the reaction of wet air oxidation (CWAO) of 5000 ppm phenol solution. Physico-chemistrilly materials were characterized by various techniques. The analyzes suggest the formation of LDH structure in the precursor materials and the presence of modified ferrites of Co^{2+} and Mg^{2+} in nanocrystals, dispersed on a matrix of MgO, in the calcinated materials. The catalytic tests were carried out at 300°C in a fixed bed reactor with continuous feed of the phenol solution under air flow. The results indicated that when it was used as catalyst the material synthesized with Co^{+2} 10%, the conversion of phenol was achieved at 99.5%, with a reduction of TOC and COD near of 98% , suggesting nanocrystals of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) obtained in the calcinated materials was active species in the CWAO process evaluated.

Keywords: layered double hydroxides, cobalt ferrite, CWAO, degradation of phenol

INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas más urgentes a resolver por los organismos gubernamentales y la sociedad en su conjunto es la de asegurar el aprovisionamiento de agua potable a las generaciones actuales y futuras. 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 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 sólido catalítico adecuado en presencia de oxígeno (Arena et al., 2010). Se entiende como mineralización al proceso de oxidación mediante el cual es posible degradar materia orgánica, como el fenol, para dar especies inorgánicas (eq. 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 (Feng Li et al., 2004; Kim et al., 2003), catalíticas (Sreekumar et al., 2002; Matilla et al., 2010), semiconductoras (Karunakadan et al., 2008), etc. En el presente trabajo dichos materiales fueron obtenidos 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%.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los materiales calcinados en la oxidación y/o mineralización de una alimentación continua de una solución fenólica de 5000 ppm bajo caudal de aire. Dichas pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor de lecho fijo a 300°C.

DESARROLLO

Preparación de la muestra

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 Heredia y otros (Heredia et al., 2011). 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.

Caracterización físicoquímica de los sólidos

1- Difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro PHILIPS PW3830 de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), a una velocidad de corrido de $\frac{1}{4}$ min en 2θ de 5°-80°. La asignación de los picos se llevó a cabo utilizando la base de datos PCPDFWIN-98.

2- Espectroscopía de emisión atómica ICP-OES (Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy), por medio de un equipo Varian Spectra AA.

3- Determinación de la superficie específica por el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -195,7°C, en un equipo Micromeritics ASAP 2000.

4- Reflectancia difusa UV-visible (RDUV-vis) por medio de un equipo Jasco V-650.

5- Análisis termogravimétrico (ATG) realizado en un instrumento Perkin Elmer UNIX TGA 7, bajo atmósfera de aire (20 ml/min) de 25°C a 900°C con una rampa de 20°C/min.

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 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 WEF) 5220-C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los sólidos

En los patrones de DRX de los materiales precursores se observaron los planos de difracción 003, 006, 009 característicos de la estructura de los HDL. Además se observó la presencia de los planos 110 y 113, propios de las estructuras laminares en multicapas (Fig. 1).

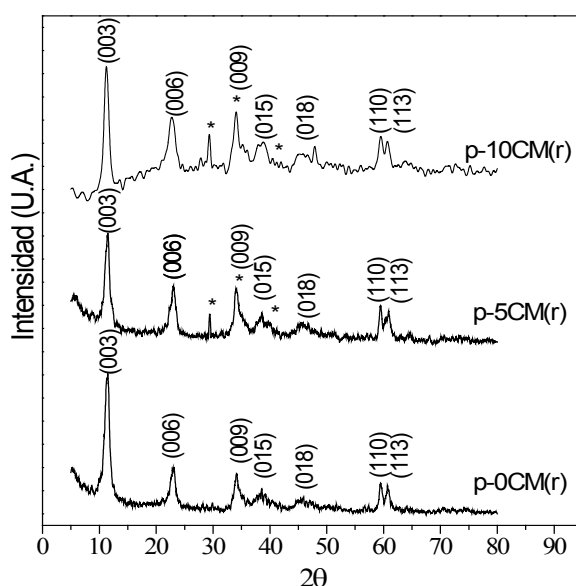


Figura 1 - DRX de los materiales precursores. MFe_2O_4 (*)

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 (Fig. 2) identificándose la presencia de la fase espinela modificada 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 pudo inferir que la estructura general de las ferritas modificadas obtenidas fueron del tipo $Co_xMg_{1-x}Fe_2O_4$.

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 la Tabla 1.

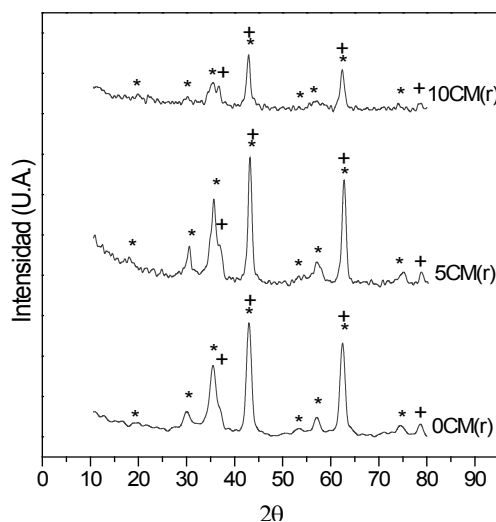


Figura 2 - DRX de los materiales calcinados. MFe_2O_4 (*), MgO (+)

Muestra	% Metálico molar			Ferrita:		$CoFe_2O_4/MgO$
	ICP-OES			$Co_xMg_{(1-x)}Fe_2O_4$		
	Co^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	x	1-x	
0CM(r)	0,00	70,89	29,11	0,00	1,00	0,00
5CM(r)	6,72	59,90	33,38	0,40	0,60	0,13
10CM(r)	14,59	56,10	29,32	0,99	0,01	0,26

Tabla 1 - Composición molar porcentual de los metales incorporados. Fracción de ferrita de cobalto (x), y relación $CoFe_2O_4/MgO$ en los materiales

A partir de las especies identificadas por DRX, junto con los resultados obtenidos por ICP 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 muestra en la Tabla 1. De esta manera se determinó la fracción de Co^{2+} (x) y de Mg^{2+} (1-x) en la ferrita. Para todas estas muestras se observó que al aumentar en el contenido de Co^{2+} se incrementa la fracción de Co^{2+} en la ferrita. Así en la muestra 10CM(r) se logró obtener casi en su totalidad ferrita de Co^{2+} ($Co_{0,99}Mg_{0,01}Fe_2O_4$). Además se determinó la relación $CoFe_2O_4/MgO$, apreciándose que dicha relación aumenta a medida que se incrementa la carga de Co^{2+} en los materiales. Los resultados obtenidos de los cálculos sugirieron la formación de $CoFe_2O_4$ sobre las de $MgFe_2O_4$, obteniéndose esta última sólo cuando la relación molar Fe^{3+}/Co^{2+} 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 2) los mayores valores fueron obtenidos con la mayor carga de Mg^{2+} lo que indica que se logró una mayor dispersión de óxidos sobre una matriz de MgO en estructura periclase (Crivello et al., 2007).

Aplicando el método de Scherrer sobre las señales de difracción de rayos x características de la fase MFe_2O_4 en los sólidos calcinados se determinó el tamaño de los cristales. El menor tamaño de cristal de MFe_2O_4 fue obtenido en la muestra 0CM(r), seguido de 10CM(r) y de 5CM(r).

Por medio de Reflectancia Difusa UV-visible (RDUV-vis) fue posible identificar fases y tamaño de partículas presentes en los materiales calcinados. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 4.

Muestra	[m ² /gr]	Tamaño de cristal Co _x Mg _(1-x) MFe ₂ O ₄ [nm]
0CM(r)	62	4,95
5CM(r)	46	14,59
10CM(r)	32	6,54

Tabla 2 - Superficie específica y tamaño de los cristales de MFe₂O₄ en materiales calcinados

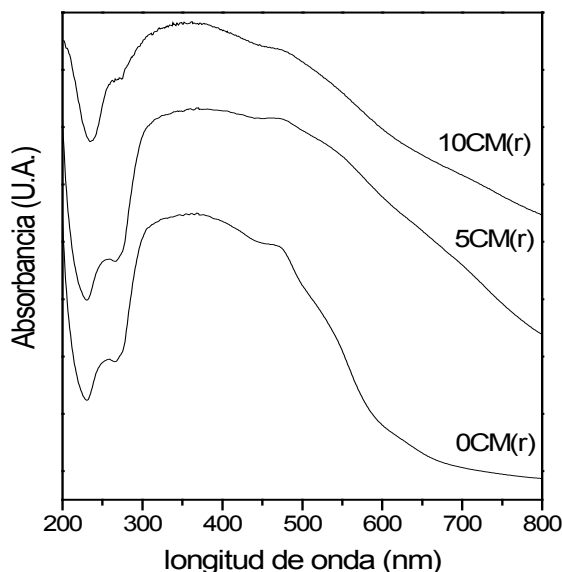
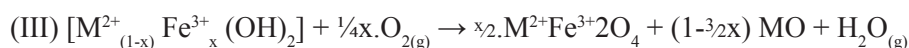
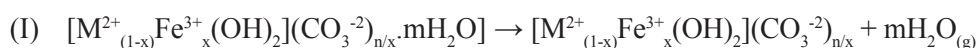


Figura 4 - Espectros de RD-UV-vis de las muestras calcinadas

A partir del análisis termogravimétrico (ATG) de los materiales precursores pudo inferirse respecto de las reacciones que tienen lugar en la descomposición térmica de los mismos para la formación de los óxidos:



Se observaron en las muestras analizadas tres etapas en la pérdida de masa. La primera etapa mostró una pérdida de masa en las muestras de ~14%, atribuido a la pérdida de agua fisisorbida y de agua interlaminar, y a la descarboxilación de la intercapa, asociada a los eventos (I) y (II) respectivamente. La segunda etapa, asociados a la estabilidad térmica del material HDL, presentó una pérdida de masa en las muestras de ~16% debido a los eventos (II) y (III) ya que se produce el colapso de la estructura laminar en el material debido a que la misma sufre la descarboxilación y deshidroxilación de la intercapa, con la consecuente eliminación de dióxido de carbono, oxígeno y agua, y la formación de los óxidos. La tercera etapa es producida sólo por el evento (III) (Tabla 3).

Muestra	p-0CM(r)		p-5CM(r)		p-10CM(r)	
	Temperatura	Pérdida de masa	Temperatura	Pérdida de masa	Temperatura	Pérdida de masa
Primera	214°C	14,43%	226°C	14,67%	180°C	12,68%
Segunda	214-369°C	30,73%	226-393°C	32,14%	180-334°C	28,04%
Tercera	369-800°C	40,93%	393-800°C	39,97%	334-800°C	39,23%

Tabla 3 - Temperaturas y % de masa perdidas del ATG

Evaluación catalítica en la degradación de fenol en solución acuosa

Bajo las condiciones anteriormente detalladas se efectuaron evaluaciones catalíticas de los materiales calcinados. Los perfiles de conversión de fenol en función del tiempo de reacción se muestran en la Fig. 5. En la Tabla 4 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.

Además en la Fig. 5 se muestran los perfiles de conversión de fenol en función del tiempo de corrida de la reacción (TOS).

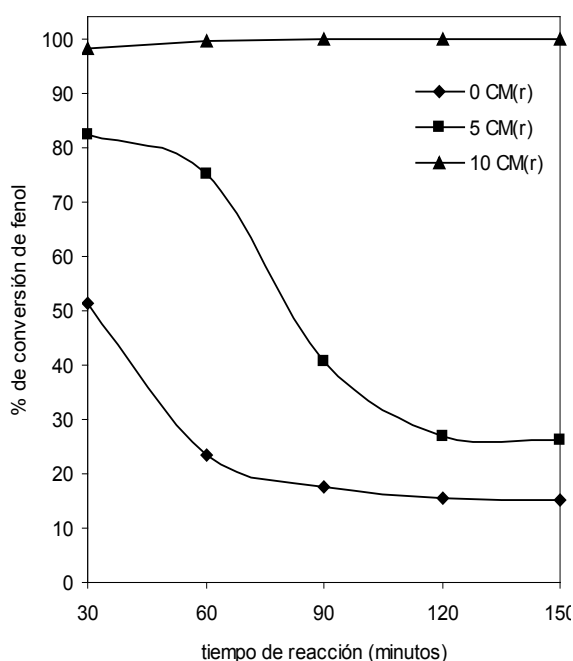


Figura 5 - Perfiles de conversión de fenol en función del tiempo de reacción

Se observa que con el catalizador sintetizado con una carga de cobalto 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. Sin embargo las muestras con 0% y 5% de cobalto mostraron perfiles de pérdida de actividad con el transcurso de los minutos de reacción, pudiendo asociarse este hecho al tamaño de partículas observados de ferrita modificada.

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

Tabla 4 - Conversión, reducción de COT y DQO de las muestras a los 150 minutos de reacción

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que cuando se empleó como catalizador el material sintetizado con 10% de Co^{+2} se logró a los 150 minutos de reacción una conversión de fenol del 99,96%, con una reducción del COT y DQO cercana al 98%. Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los sólidos y de las pruebas catalíticas de oxidación húmeda ensayadas sugieren que nanocristales de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) dispersos en una matriz de MgO serían los responsables de alta activa catalítica observada en el proceso CWAQ evaluado en la mineralización.

REFERENCIAS

Arena, Italiano, Raneri, Saja, "Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAQ) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 99 321-328, (2010).

Feng Li, Liu, Evans and Duan, "Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}$, Co and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursor". *Chemicals Materials* 16 1597-1602, (2004).

Kim, Kim, Lee, "Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method". *Physica B* 337 42-51, (2003).

Scree Kumar, Sugunan, "Ferrosinels based on Co and Ni prepared via a low temperature route as efficient catalysts for the selective synthesis of *o*-cresol and 2,6-xyleneol from phenol and methanol". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 185 - 259-268, (2002).

Matilla, Tzompantzi, Fernández, Diaz Góngora, Rómez. "Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using $\text{Zn/Al} + \text{Fe}$ mixed oxides obtained from layered Double hydroxides materials". *Catalysis Today* 150 - 353-357, (2010).

Karunakadan, Dhanalakshmi, "Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight". *Solar Energy Materials Solar Cells* 92 - 1315-1321, (2008).

Heredia, Oliva, Zandalazini, Agú, Eimer, Casuscelli, Herrero, Pérez, Crivello, "Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior of Mg-Al-Zn-Fe Mixed Oxides from Precursors Layered Double Hydroxide" *Ind. Eng. Chem. Res.* 6695, (2011).

Crivello, Pérez, Fernández, Eimer, Herrero, Casuscelli, Rodríguez-Castellón, "Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamyl alcohol" *Applied Catalysis. A: Gral.* 317 11-19, (2007).

Brik, Kacimi, Ziyad, Bozon-Verduraz, "Titania Supported Cobalt and Cobalt-Phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation" *Journal of Catalysis.* 202 118-128, (2001).