

# *Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos de Fe, Mg y Co con Potenciales Aplicaciones en la Degradación de Fenol*

Ulises Agú<sup>1</sup>, Marianela Zannier<sup>1</sup>, Griselda Eimer<sup>1</sup>, Sandra Casuscelli<sup>1</sup>, Mónica Crivello<sup>1</sup>

1: CITEQ - Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba – Maestro López esq. Cruz Roja Arg. – Ciudad Universitaria- Córdoba - Argentina. Tel/Fax: 0351- 4690585.

**Resumen.** Dentro de los materiales viables a ser utilizados como catalizadores y fotocatalizadores en fase heterogénea en el tratamiento de efluentes fenólicos acuosos, se encuentran los óxidos mixtos del hierro, provenientes de hidróxidos de doble capa (HDC). Los mismos se sintetizaron a partir de una relación molar teórica de  $M^{2+}/Fe^{3+}$  de 3/1, siendo  $M^{2+}$ ;  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y/o  $Co^{2+}$ . Se evaluaron dos métodos de síntesis; (i) con envejecimiento a temperatura ambiente ( $T_a$ ), y (ii) con envejecimiento hidrotérmico a 200 °C (AC). Los HDC fueron calcinados en aire a 550 °C por 10 horas. Los materiales calcinados fueron caracterizados fisicoquímicamente. De los resultados pudo concluirse que los materiales mostraron presencia de ferritas modificadas y espinelas del  $Fe^{3+}$  con metales  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , y  $Co^{2+}$ . Las muestras con magnesio presentaron MgO en estructura periclase, y áreas superficiales cercanas a 65 m<sup>2</sup>/gr, atribuida a la buena dispersión de los óxidos.

**Palabras clave:** óxidos mixtos de hierro, HDC.

## **Synthesis and characterization of mixed oxides of Fe, Mg and Co with Potential Applications in the Degradation of Phenol**

**Abstract.** Within the viable materials to be used as catalysts and / or photocatalysts for the degradation of phenol in heterogeneous phase, be found mixed oxides modified with iron, beginning double-layer hydroxides (HDC). Layered Double Hydroxides (LDH) were synthesized using co-precipitation method and a theoretical molar ratio  $M^{2+}/Fe^{3+}$  of 3/1, with  $M^{2+}$ ;  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and/or  $Co^{2+}$ . Two synthesis methods were evaluated; (i) with aging at room temperature ( $T_a$ ), and (ii) with hydrothermal aging at 200 °C in autoclave (AC). The LDH were calcined in air atmosphere at 550 °C for 10 hours. The calcined materials were characterized by physicochemical studies, such as; determination of surface area (by BET technique), X-ray diffraction and FTIR analysis. Through those studies the present phases were identified. Due to this work it could conclude that modified ferrite and spinel the  $Fe^{3+}$  with  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  are present in these materials. Magnesium samples did not show hematite structure, but MgO in periclase structure was presented. In addition, magnesium samples exhibited the largest surface area, close to 65 m<sup>2</sup>/gr attributed to the good dispersion of the oxides.

**Keywords:** mixed oxides, LDH, photocatalysts.

## **INTRODUCCIÓN**

Una de las problemáticas a nivel mundial, que deben afrontar las organizaciones gubernamentales y la sociedad en su conjunto, es la de garantizar el abastecimiento de agua para consumo humano, en cantidad y calidad suficientes, a las generaciones actuales y futuras. Entre los compuestos orgánicos altamente tóxicos, presentes en aguas contaminadas por la actividad humana, se encuentran el fenol

y sus derivados. Una alternativa para la degradación de éstos y otros contaminantes, son los denominados procesos de oxidación avanzada (AOPs), caracterizados por la generación de radicales OH\* a partir de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, en presencia de un catalizador homogéneo catiónico de metal de transición. La eficiencia de los procesos de oxidación homogéneos, puede ser mejorada mediante la catálisis y fotocatálisis en fase heterogénea ya que se facilita la separación y recuperación del cata-

lizador sólido, para su posterior reutilización.

En los últimos años, los óxidos mixtos del hierro han despertado particular interés en diversas áreas de la ciencia. Esto se debe a sus propiedades únicas y su potencial aplicación en muchos campos de la tecnología, tales como en medicina, reacciones redox, y en el campo de la física (Roelofs et al., 2000; Prinetto et al., 2000; Murcia Mascarós et al., 2001; Rives et al., 2003; Simeondis et al., 2007). Los mismos presentan alta área superficial, buena estabilidad térmica, homogénea dispersión de metales, propiedades magnéticas, y aceptable actividad catalítica en reacciones redox. Por esta razón, los óxidos mixtos del hierro han sido empleados en numerosas investigaciones como catalizadores (Liou et al., 2006; Xu et al., 2007; Huang and Huang, 2008) y como fotocatalizadores (Costa et al., 2003; Iurascu et al., 2009) en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos en solución. La actividad catalítica de estos materiales es atribuida a especies inorgánicas semiconductoras, tales como las espinelas del hierro modificadas con metales de transición en su estado +2, los que podría desempeñar un papel importante para el inicio de la reacción de oxidación por mecanismo de Fenton frente a un agente oxidante adecuado (Hsueh et al., 2006). Las espinelas del hierro que presentan estructura magnetita o han sido modificadas con metales de transición, logran disponer con mayor facilidad  $M^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en los sitios octaédricos. De esta manera es termodinámicamente posible regenerar los estados oxidados del hierro, a partir de la reversibilidad en la reacción redox (Costa et al., 2006).

Los óxidos mixtos del hierro pueden ser sintetizados a partir de la calcinación en aire de los hidróxidos de doble capa (HDC) de los metales de interés. Los HDC tienen como fórmula química general  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2] A^{n-}_{x/n}$ .  $m.H_2O$  donde M es el metal (di o trivalente) y A es el anión, generalmente carbonato. La ventaja que presenta la aplicación de estos sólidos como materiales precursores es que se logra una excelente dispersión de los óxidos mixtos de hierro. Muchos parámetros pueden ser modificados durante la preparación de los HDC, como la composición, y diversas variables del método de síntesis, obteniéndose de esta manera materiales con propiedades específicas, con potenciales aplicaciones. Por descomposición térmica en atmósfera de aire de los HDC se obtienen los óxidos mixtos.

El presente trabajo exhibe los resultados recogidos de los diversos análisis fisicoquímico (medición del área superficial, difracción de rayos-X (DRX) y es-

pectroscopía infrarroja con transformada de Fourier -FTIR-) a los que fueron sometidos los óxidos mixtos de hierro, derivados de la calcinación en aire de los diferentes HDC. Estos materiales fueron sintetizados con una relación molar teórica de cationes  $M^{2+}/Fe^{3+}$  de 3/1 (siendo  $M^{2+}$ :  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y/o  $Co^{2+}$ ), y  $Co^{2+}/Fe^{n+}$  de 1/5. Los óxidos obtenidos serán posteriormente evaluados como catalizadores y/o fotocatalizadores en la reacción de degradación del fenol en fase acuosa.

## DESARROLLO

### Síntesis de los Materiales

Se sintetizaron HDC utilizando el método de coprecipitación, con una relación teórica de cationes  $M^{2+}/Fe^{3+}$  de 3/1, siendo  $M^{2+}$ :  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y/o  $Co^{2+}$ . Se adoptó una relación  $Co^{2+}/Fe^{n+}$  de 1/5. Las fuentes catiónicas utilizadas fueron  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ,  $Fe(SO_4) \cdot 6 H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , y  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . En todos los casos se prepararon tres soluciones: (a) contiene los cationes cuya concentración fue de 0.7 M, (b) contiene los carbonatos con una concentración 0.085M, y (c) es una solución 2M de NaOH. La soluciones (a) y (b) se ponen en contacto a una velocidad de goteo constante (60 ml/h), mientras que (c) se utiliza para mantener el pH constante en  $9.0 \pm 0.5$ . Luego de obtenido el gel se deja envejecer por 15 horas. Para esto se evaluaron dos tipos de envejecimiento: (i) a temperatura ambiente (Ta); y (ii) vía hidrotérmica o autoclave a 200 °C (AC), utilizando un reactor de acero recubierto con teflón. Posteriormente se realizó el lavado de los sólidos con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. Por último, los sólidos obtenidos se secaron a 90° C por 10 horas, obteniéndose así los HDC. Una vez obtenidos los materiales tipo HDC, estos fueron calcinados en atmósfera de aire a 550° C durante 10 horas para lograr los óxidos correspondientes.

Serie	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
1: Fe <sup>3+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0.250	0.750	-	-
2: Fe <sup>3+</sup> /Mg <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	0.250	0.700	0.050	-
3: Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0.250	-	-	0.750
4: Fe <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0.250	-	0.167	0.583

**Tabla I:** Fracciones molares empleadas para cada serie sintetizada de materiales.

Se sintetizaron cuatro series de materiales precursores con diferentes contenidos de metales seleccionados. Las fracciones molares teóricas en cada caso se muestran en la Tabla I.

### Caracterización de los Materiales calcinados

Los materiales calcinados fueron sometidos a diversos análisis fisicoquímicos:

- a. *Medición del área superficial*: el área superficial de las muestras calcinadas fue determinada aplicando el método BET a la isoterma de adsorción de nitrógeno a  $-195,7^{\circ} \text{C}$ .
- b. *Difracción de rayos X (DRX)*: a las muestras calcinadas se les realizaron DRX, utilizando un equipo PHILIPS PW3830 de radiación  $\text{CuK}\alpha$ , a una velocidad de corrido de  $\frac{1}{4} \text{ min}$  en  $2\theta$ . La asignación de los picos se llevó a cabo utilizando la base de datos PCPDFWIN-98.
- c. *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*: las muestras fueron preparadas diluidas en KBr con una relación de 1.53% P/P; para las mediciones se utilizó un equipo JASCO FT/IR 5300.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Área Superficial

En la Tabla II se presentan los resultados de las áreas superficiales obtenidas para cada síntesis.

Serie	Síntesis	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
1: Fe3+/Mg2+	1 AC	61,0
	1 Ta	73,0
2: Fe3+/Mg2+/Co2+	2 AC	47,0
	2 Ta	46,0
3: Fe3+/Fe2+	3 AC	6,3
	3 Ta	9,3
4: Fe3+/Co2+/Fe2+	4 AC	26,0
	4 Ta	24,0

Tabla II: Áreas superficiales.

En dicha tabla puede observarse claramente que los materiales que contienen magnesio exhibieron mayor área superficial, mientras que cuando dicho catión es reemplazado total o parcialmente el área disminuye, probablemente debido a la formación de

clusters de óxidos metálicos. Los mayores valores de áreas pueden explicarse teniendo en cuenta que el magnesio genera una buena dispersión de los óxidos férricos disminuyendo así la formación de clusters (Crivello et al., 2007).

### Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de las muestras calcinadas pueden observarse en la Figura 1.

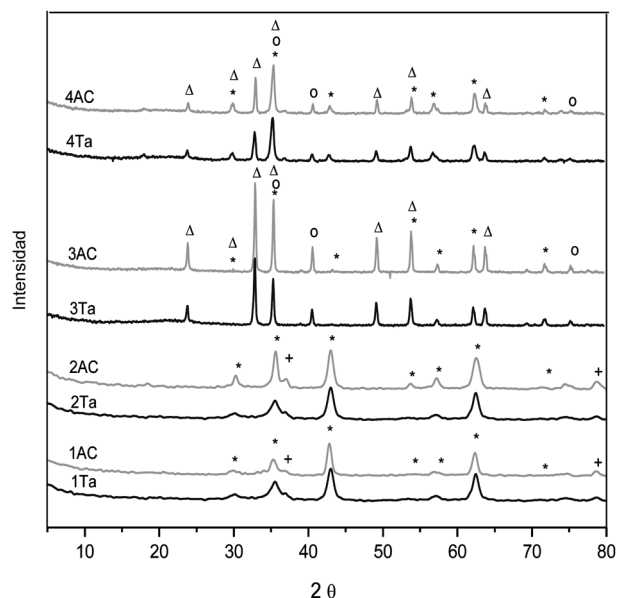


Figura 1: Patrones de DRX de los óxidos.

(\*)  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , (+)  $\text{MgO}$ , ( $\Delta$ )  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y (o) fase espinela  $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ .

Las líneas intermitentes grises corresponden a los óxidos provenientes de las síntesis de los distintos HDC que se llevaron a cabo con envejecimiento hidrotérmico en autoclave a  $200^{\circ} \text{C}$  (AC), y las líneas negras corresponden a los óxidos derivados de las síntesis cuyo envejecimiento tuvo lugar a temperatura ambiente Ta.

En los difractogramas, se puede observar que no existe una diferencia apreciable de estructuras entre los métodos de síntesis empleados. Sin embargo, las señales son más intensas y definidas en las síntesis que se realizaron con envejecimiento en autoclave (AC), lo que estaría indicando que se logró una mejor estructura.

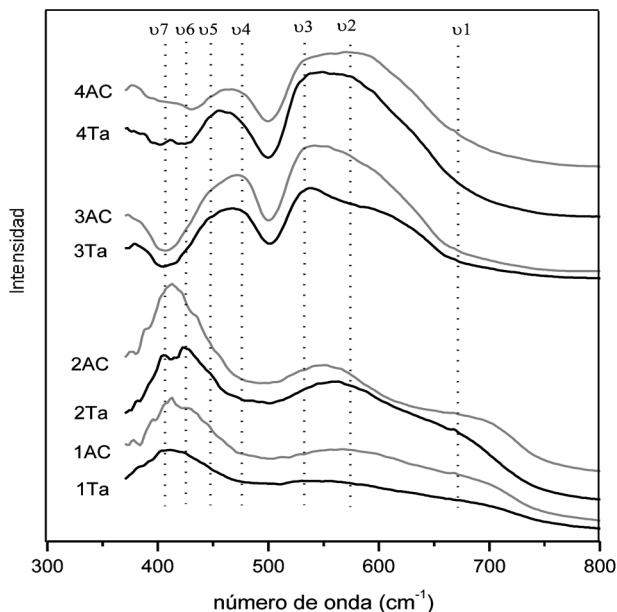
Los sólidos de las serie 1 y 2, presentaron mayoritariamente fase de óxido mixto de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{M}^{2+}$  del tipo ferrita modificada  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}^{2+}$  es  $\text{Mg}^{2+}$  y/o  $\text{Co}^{2+}$  según la serie), conjuntamente con óxido de magnesio en estructura periclase ( $\text{MgO}$ ) como óxido aislado. Esta fase es la que provoca una mayor área superficial. Las series 3 y 4 presentan señales intensas

propias a la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Además se observan picos característicos a los óxidos modificados de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{M}^{2+}$  formando estructura tipo ferrita modificada  $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $\text{M}^{2+}$  es  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Co}^{2+}$  según la serie).

Las síntesis 2-4, que contienen Co, no muestran picos propios a los óxidos aislados de dicho metal ( $\text{CoO}_x$ ).

### Análisis de FTIR

En la Figura 2 se muestran los espectros de absorción FTIR resultantes de las muestras calcinadas.



**Figura 2:** Espectro FTIR de los materiales calcinados.

Los mismos fueron obtenidos a temperatura ambiente en el rango 800 a 370  $\text{cm}^{-1}$ . Las líneas grises corresponden a las síntesis llevadas a cabo en AC, y las negras a Ta. Como puede apreciarse en la Figura 2, no existen diferencias apreciables en los dos métodos de síntesis empleando AC o Ta.

En todos los casos se aprecian dos bandas cercanas a 665 y 575  $\text{cm}^{-1}$ , v1 y v2 respectivamente, que se originan por las vibraciones de estiramiento del enlace metal-oxígeno. La banda v1 se atribuye a la fase  $\text{ABO}_3$  y la banda v2 es característica de  $\text{OB}_3$ , donde A revela la presencia de  $\text{M}^{2+}$  en el agujero tetraédrico de la red espinela y B denota al  $\text{M}^{3+}$  en sitio octaédrico de la ferrita (Yumin et al., 1998; Lin et al., 2003). Esto se condice con lo observado en DRX.

A 540 y 480  $\text{cm}^{-1}$  se distinguen las bandas v3 y v4, típicas de hematita con buena cristalinidad (Florea et al., 2009). Estas bandas son más intensas en la serie 3, tal como pudo evidenciarse en los DRX.

En todas las muestras se observa una banda de absorción cercana a los 450  $\text{cm}^{-1}$  (v5) generalmente asociada a la vibración de estiramiento de la estructura octaédrica en la ferrita (Lin et al., 2003) posiblemente como ferrita modificada  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , dato coincidente con lo observado por DRX.

En las series 2 y 4 se distingue una banda de absorción a 420  $\text{cm}^{-1}$  (v6), la cual puede atribuirse a la vibración del enlace cobalto-oxígeno en la estructura del óxido mixto del hierro. En la serie 1 se observa una banda de absorción a 403  $\text{cm}^{-1}$  (v7), posiblemente asociadas a la presencia de magnesio, debido a la vibración de estiramiento del enlace M-O. En la serie 2 AC se puede observar el solapamiento de estas dos señales.

### CONCLUSIONES

Fue posible obtener óxidos mixtos de hierro, a partir de la calcinación de los compuestos tipo HDC sintetizados con diferentes metales de transición incorporados. Se utilizaron dos métodos de síntesis diferentes. Los óxidos derivados no mostraron grandes diferencias de fases o áreas superficiales. Se observó una pequeña diferencia en cuanto a la cristalinidad de los óxidos. Aquellos obtenidos luego de tratamiento hidrotérmico en autoclave (AC) presentaron una mejor cristalinidad que los obtenidos por envejecimiento a temperatura ambiente (Ta).

Las diferencias más marcadas fueron observadas al cambiar el catión incorporado. Las muestras que contenían magnesio como catión divalente presentaron las mayores áreas superficiales. Esto se debe a que el magnesio genera una buena dispersión de los óxidos, disminuyendo la formación de clusters. Al ser reemplazado el magnesio total o parcialmente por otro metal, el área superficial cae notablemente; así, la muestra que presenta menor valor es la que sólo contiene metales  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , atribuible a la formación de clusters de óxidos.

Al analizar las muestras calcinadas tanto por DRX como por FTIR se detectó la fase ferrita modificada  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  en todas las muestras.

En las sintetizadas utilizando como catión divalente  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ , se evidenció la presencia de espinela  $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ , conjuntamente con la fase hematita.

Las series sintetizadas con cobalto, no presentaron las fases características de los óxidos aislados de dicho metal, sino que las fases detectadas fueron ferrita modifica y espinela.

Los óxidos mixtos de hierro, magnesio y cobalto obtenidos serán posteriormente evaluados como catalizadores y/o fotocatalizadores heterogéneos en la reacción de degradación del fenol en fase acuosa.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los integrantes del CI-TeQ, Al CONICET y la UTN-FRC por el apoyo económico.

### REFERENCIAS

Costa, R., Fontes Lelis, M., Oliveira, L., Faabris, J., Ardisson, J., Rios, R., Silva, C., and Lago, R. (2003). "Remarkable effect of Co and Mn on activity of  $Fe_{3-x}M_xO_4$  promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with  $H_2O_2$ ". *Catalysis Communications*, 4, 524-529.

Costa, R., Lelis, M., Oliveira, L., Fabris, J., Ardisson, J., Rios, R., Silva, C., and Lago, R. (2006). "Novel active heterogeneous Fenton system based on  $Fe_{3-x}M_xO_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $M^{2+}$  species on the reactivity towards  $H_2O_2$  reactions". *Journal of Hazardous Materials: B*, 129, 171-178.

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

Florea, M., Alifanti, M., Parvulescu, V., Mihaila Tarabasanu, D., Diamandescu, L., Feder, M., Negri-la, C., and Frunza, L. (2009). "Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts". *Catalysis Today*, 141, 361-366.

Hsueh, Ch., Huang, Y., Wang, Ch. and Chen, Ch. (2006). "Photoassisted fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral". *Journal of Molecular Catalysis A: Cehm*, 245, 78-86 .

Huang, Ch. and Huang, Y. H. (2008). "Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides". *Applied Catalysis A: General*, 346, 140-148.

Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M. A. and Gil, A. (2009). "Phenol degradation in

water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite". *Water Research*, 43, 1313-1322.

Lin, H., Chiu, H., Tsai, H., Chien, S. and Wang, Ch. (2003). "Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide". *Catalysis Letters*, 88, 169-174.

Liou, R., Chen, Sh., Hung, M., Hsu, Ch. and Lai, J. (2005). "Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution". *Chemosphere*, 59, 117-125.

Murcia Mascarós, S., Navarro, R., Gómez Sainero, L., Costantino, U., Nocchetti, M., and Fierro, J. L. G. (2001). "Oxidative Methanol Reforming Reactions on CuZnAl Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Precursors". *Journal of Catalysis*, 198, 338-347.

Prinetto, F., Tichit, D., Teissier, R. and Coq. B. (2000). "Mg and Ni containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone". *Catalysis Today* 55, 103-116.

Rives, V., Prieto, O., Dubey, A. and Kannan, S. (2003). "Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcite". *Journal of Catalysis*, 220, 161-167.

Roelofs, J. C. A. A., Dillen, A. J. van and Jong, K.P. de (2000). "Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts". *Catalysis Today*, 60, 297-303.

Simeonidis, K., Mourdikoudis, S., Moulla, M., Tsiaoussis, I., Martinez Boubeta, C., Angelakeris, M., Dendrinou Samara, C. and Kalogirou, O. (2007). "Controlled synthesis and phase characterization of Fe-based nanoparticles obtained by thermal decomposition". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, e1-e4.

Xu, A., Yang, M., Qiao, R., Du, H. and Sun, C. (2007). "Activity and leaching features of zinc-aluminum ferrites in catalytic wet oxidation of phenol". *Journal of Hazardous Materials*, 147, 449-456.

Yumin, L., Shetian, L., Kaizheng, Z., Xingkai, Y. and Yue W. (1998). "Catalysis of hydrotalcite-like compounds in liquid phase oxidation: (II) Oxidation of p-cresol to p-hydroxy benzaldehyde". *Applied Catalysis A: General*, 169, 127-135.