

DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO: SISTEMAS “FENTON HETEROGÉNEO”

Paola Massa¹, Antón Dafinov², Rosa Fenoglio¹, Francisco Medina Cabello²

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ a partir de un método simple de combustión. Se estudió la influencia del contenido de hierro (5-20%), la temperatura, la concentración de H_2O_2 y la temperatura de calcinación (400°C-900°C) sobre la reacción de oxidación de fenol en presencia de peróxido de hidrógeno. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo *batch* a presión atmosférica, a temperaturas entre 60°C y 100°C. Sobre las muestras líquidas se realizaron determinaciones de conversión de fenol y de carbono orgánico total. Los catalizadores resultaron ser activos y selectivos en las condiciones de operación estudiadas y los de mayor contenido de Fe presentaron los mayores niveles de conversión de fenol, junto con un mayor porcentaje de pérdida de fase activa en el medio de reacción. Los catalizadores calcinados a altas temperaturas presentaron menores valores de conversión de fenol; sin embargo, el efecto más pronunciado se registró sobre los niveles de selectividad hacia productos finales. El incremento de la proporción de peróxido de hidrógeno en la reacción no produjo cambios significativos en la conversión de fenol ni en la selectividad.

Palabras Clave: Oxidación de Fenol; peróxido de hidrógeno; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$

CATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL WITH HYDROGEN PEROXIDE: HETEROGENEOUS FENTON-LIKE SYSTEMS

ABSTRACT

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ catalysts were synthesized with different Fe loading (5-20%), using a simple combustion preparation method. The samples were calcined at several temperatures (400-900°C), and tested in a batch reactor at atmospheric pressure, in a temperature range of 60°C-100°C, for 4 hours.

The effect of different H_2O_2 /phenol ratios was also studied.

Fresh and used samples were characterized by Scanning Electronic Microscopy, Temperature Programmed Reduction, X-ray Diffraction and Surface Area Measurements (BET Method). The catalysts presented considerable phenol conversion and selectivity levels, at the operation conditions. Higher phenol conversions were reached with increasing iron content of the catalytic system; however, higher Fe lixiviation levels were also detected. A reduction in the phenol conversion and, more significantly, in the selectivity towards final products was observed when samples calcined at high temperatures were used.

Key words: Phenol oxidation; CWPO; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$

INTRODUCCIÓN

El fenol es considerado como uno de los contaminantes orgánicos modelo en los estudios de degradación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales. La oxidación

¹ pamassa@fi.mdp.edu.ar-Div. Catalizadores y Superficies-INTEMA, CONICET Universidad, Nacional de Mar del Plata. Juan B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata, Argentina.

² Dpto. de Ingeniería Química-ETSEQ, Universitat Rovira i Virgili, Campus Sescelades, Av. dels Països Catalans 26, 43007, Tarragona, España.

catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO) se encuentra entre las alternativas de detoxificación más limpias y efectivas, pues permite mineralizar sustancias orgánicas en condiciones relativamente próximas a las ambientales debido al alto poder oxidante de los radicales $\text{OH}^{1,2}$. Por esta razón, la CWPO resulta atractiva para el tratamiento de especies con alta toxicidad, biorrecalcitrantes o para efluentes con alta carga contaminante.

Los primeros estudios sobre los procesos de oxidación avanzada con H_2O_2 se llevaron a cabo utilizando sales metálicas (mayoritariamente de hierro) como catalizadores homogéneos en las reacciones tipo Fenton. Estos sistemas se han aplicado con éxito para la oxidación de diversos compuestos, entre ellos el fenol y sus derivados. Sin embargo, en general se prefiere el uso de catalizadores sólidos que puedan recuperarse por una simple operación de separación y reutilizarse en el proceso de tratamiento. Por esta razón en la actualidad se encuentran en estudio diferentes variantes de sistemas catalíticos que puedan trabajar con los iones activos sobre un soporte sólido ("Fenton heterogéneo").

Hasta el momento ha sido ensayado un número limitado de materiales catalíticos, en su mayoría carbones, arcillas pilarizadas, zeolitas y otros catalizadores mesoporosos³⁻⁶. Sin embargo, no se han realizado estudios de CWPO de fenol con sistemas basados en óxidos de cerio. En otros sistemas de reacción este soporte ha resultado estable y ventajoso, especialmente para las reacciones de oxidación⁷.

Nuestro objetivo es estudiar la factibilidad de la aplicación de catalizadores de óxido de hierro soportados sobre CeO_2 en la CWPO de fenol. La reacción se estudió en un reactor *batch* a presión atmosférica, en un rango de temperaturas entre 60 y 100°C.

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores. Los catalizadores se prepararon por un método sencillo de combustión⁸ a partir de cantidades adecuadas de los precursores ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y de plurónico (0.1 g de plurónico cada 5g de catalizador), disueltas en volumen suficiente de etanol (7 ml). La mezcla homogénea se trató durante 3 horas en una mufla precalentada a 400°C. Se prepararon catalizadores con distinto contenido metálico (5%, 10% y 20%) y las muestras de menor contenido de Fe fueron calcinadas a distintas temperaturas con el objetivo de estudiar el efecto de las variables de preparación sobre el comportamiento final de los catalizadores. En la tabla 1 se muestran las características de las distintas muestras.

Tabla 1. Características de los catalizadores preparados

Catalizador	Contenido metálico (%P/P)	Temperatura de calcinación (°C)	Fases (XRD)
CeO_2	--	400	C
5Fe400	5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	400	H + C
10Fe400	10% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	400	H + C
20Fe400	20% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	400	H + C
5Fe600	5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	600	H + C
5Fe800	5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	800	H + C
5Fe900	5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	900	H + C

Fases detectadas por XRD: C, CeO_2 ; H, Fe_2O_3

Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X (XRD): Difractómetro Siemens D5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ con filtro de níquel (se utilizaron archivos JCPDS para confirmar la identidad de las fases presentes).
- Reducción a Temperatura Programada (TPR): Equipo TPD/R/O 1100 (Thermo-Finnigan) con detector de conductividad térmica (velocidad de calentamiento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$; mezcla reductora: $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$, con caudal de $20\text{ ml}/\text{min}$; masa de las muestras: 20 mg).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): La morfología de las muestras fue estudiada utilizando un equipo SEM JEOL JSM640, operando con un voltaje de aceleración entre 30 y 35 kV y un factor de amplificación entre 4000 y $50000\times$.
- Medición área superficial (método BET): El área superficial del soporte fue calculada mediante adsorción de nitrógeno a -196°C utilizando un analizador superficial Micromeritics ASAP 2010.

Determinación de actividad catalítica.

Se trabajó en un reactor batch de vidrio PYREX (balón de 200 ml) a presión atmosférica, con reflujo, mantenido a temperatura constante en baño de agua. El volumen de reacción fue de 110 ml : 100 ml de fenol (5000 ppm) y 10 ml de H_2O_2 (30%). El inicio de la reacción ($t=0$) se tomó en el momento en que fue agregado el catalizador dentro del reactor, una vez que la mezcla líquida alcanzó la temperatura de reacción. Se realizaron pruebas preliminares para evaluar el grado de conversión del fenol en presencia de H_2O_2 pero en ausencia de catalizador, y los niveles de conversión de fenol observados fueron despreciables.

Las muestras líquidas fueron extraídas periódicamente del reactor, filtradas y analizadas para determinar el contenido de fenol remanente mediante HPLC y el Carbono Orgánico Total (TOC). Los valores de conversión que se presentan corresponden a los niveles de estado estacionario, obtenidos aproximadamente luego de 4 horas de reacción.

El porcentaje de conversión de fenol se definió: $(C_0 \text{ fenol} - C_t \text{ fenol}) \times 100 / C_0 \text{ fenol}$, donde C_0 fenol es la concentración inicial de fenol y C_t fenol la concentración de fenol remanente a un tiempo dado. El porcentaje de producción de CO_2 se estima a partir de la siguiente ecuación: $(\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t) \times 100 / \text{TOC}_0$, donde TOC_t y TOC_0 son el contenido de carbono orgánico total para un tiempo dado y para un tiempo inicial respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para la caracterización de las muestras indicaron que se trata de materiales esponjosos con baja área superficial (el área superficial para el soporte, determinada por el método BET fue de $30\text{ m}^2/\text{g}$, sin variaciones significativas para el resto de las muestras). En la figura 1 se presenta una imagen de SEM en la que se observa la morfología característica de las muestras, en este caso, la del soporte de CeO_2 .

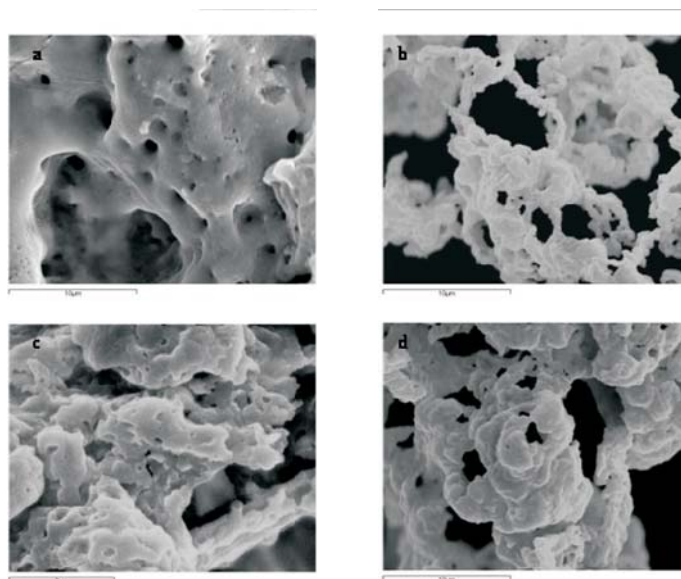


Figura 1. Micrografía obtenida por SEM para las muestras: a) soporte de CeO_2 b) 5Fe400; c) 20Fe400; d) 5Fe800

La tabla 1 resume los resultados de las fases detectadas por XRD: CeO_2 (cerianita), y Fe_2O_3 (hematita) como fase activa. Se observó que los catalizadores con distintos contenidos de hierro, no presentaron variaciones significativas ni en el contenido de fases ni en su morfología. Los resultados obtenidos en los ensayos de TPR confirmaron estas observaciones (figura 2).

El perfil de TPR obtenido para el Fe_2O_3 patrón como para las muestras de catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ muestran dos picos de reducción a temperaturas inferiores a los 600°C (en el caso de las muestras de catalizadores los picos se hallan desplazados hacia temperaturas inferiores, con respecto al Fe_2O_3 sin soportar, probablemente debido a interacciones con el soporte). La presencia de dos picos se asocia a un proceso de reducción de la hematita en dos etapas sucesivas^{8,9}. Se observa que el área bajo estos picos aumenta, con el incremento del contenido de hierro en las muestras.

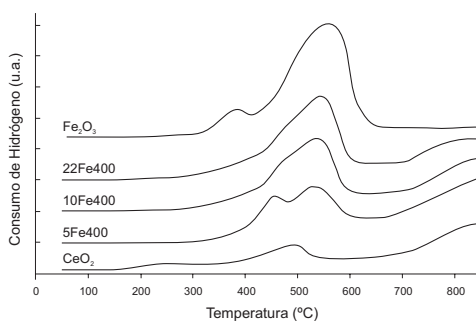


Figura 2. Perfiles de TPR para los catalizadores frescos: Muestras calcinadas a 400°C , con distintos contenido de Fe y patrones de Fe_2O_3 y de CeO_2 ;

En la figura 3 se muestran los termogramas obtenidos para la muestra con un 5% de Fe calcinada a distintas temperaturas. El aumento en la temperatura de calcinación estabilizaría las fases de Fe, provocando un desplazamiento en los picos de consumo de hidrógeno hacia mayores temperaturas. Las muestras calcinadas a 900°C presentan un solo pico de consumo de hidrógeno, que podría atribuirse a un proceso de reducción en una única etapa.

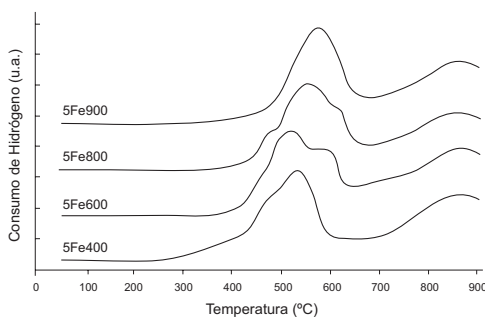


Figura 3. Perfiles de TPR para los catalizadores frescos: Muestras con 5% de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, calcinados a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Conversión de fenol y producción de CO_2 para los catalizadores con distinto contenido metálico

Catalizador	Temp. de reacción (°C)	Conversión de FENOL (%)	Producción de CO_2 (%)
CeO_2	60	8	< 5
5Fe400	60	37	28
10Fe400	60	44	33
20Fe400	60	49	40

Los resultados de los ensayos de actividad catalítica se resumen en la tabla 2 (% de conversión de fenol y % de disminución del TOC) para las muestras con distinto contenido de Fe, calcinadas a 400°C y ensayadas a 60°C. Los niveles de conversión de fenol se incrementaron con el contenido de fase activa, sin embargo la selectividad de la reacción hacia la mineralización completa (cociente entre la conversión de TOC y la de fenol) se mantuvo en todos los casos relativamente constante, a niveles entre el 75 y 80%.

Tabla 3. Conversión de fenol y producción de CO_2 para los catalizadores 5Fe400 ensayados a distintas temperaturas

Catalizador	Contenido metálico (°C)	Conversión de FENOL (%)	Producción de CO_2 (%)
5Fe400	60	37	28
5Fe400	70	78	57
5Fe400	80	100	73
5Fe400	100	100	79

Se estudió la reacción de oxidación a distintas temperaturas utilizando la muestra de menor contenido de fase activa. Experiencias preliminares realizadas en presencia de CeO₂ mostraron a 60°C una conversión de fenol del 8% y a 100°C del 20%. Los resultados para 5Fe400 se muestran en la tabla 3. El aumento de temperatura provocó un drástico aumento en la conversión de fenol, alcanzando una conversión total a 80°C, mientras que los valores de selectividad no se modificaron substancialmente.

Tabla 4. Conversión de fenol y producción de CO₂ para los catalizadores con un 5% de Fe calcinados a distintas temperaturas y ensayados a 100°C

Catalizador	Contenido metálico (°C)	Conversión de FENOL (%)	Producción de CO ₂ (%)
5Fe400	100	100	79
5Fe600	100	92	61
5Fe800	100	87	46
5Fe900	100	80	37

También se realizaron ensayos con el catalizador 5Fe400 a 60°C, modificando la proporción H₂O₂/fenol. En los ensayos reportados hasta aquí la relación H₂O₂/fenol utilizada correspondió a un valor levemente superior al estequiométrico. Se estudió entonces la reacción trabajando con proporciones H₂O₂/fenol dos y cinco veces mayores a la estequiométrica. La conversiones de fenol fueron del 44% (con un 34% de producción de CO₂), y de un 52% (con 42% de producción de CO₂), respectivamente. Se observó que el incremento en la proporción de peróxido de hidrógeno en el sistema no tuvo un efecto significativo sobre la conversión ni sobre la selectividad. Es probable que al utilizar concentraciones de H₂O₂ mayores, fuera también mayor la porción que se descompone sin generar radicales oxidantes.

El efecto de la temperatura de calcinación de las muestras de 5% de Fe sobre la conversión de fenol se muestra en la tabla 4. Los estudios se realizaron a 100°C en base a experiencias preliminares que mostraron valores de conversión de fenol muy bajos a menores temperaturas. El incremento de la temperatura de calcinación de las muestras produjo una disminución en los niveles de conversión de fenol, que resultó mucho más pronunciada para el caso de la selectividad hacia CO₂. Estos resultados indicarían que las etapas de terminación de la reacción resultarían más susceptibles a los cambios superficiales inducidos por el tratamiento a mayores temperaturas que las primeras etapas del mecanismo, asociadas con la formación de intermediarios (quinonas, ácidos orgánicos). Mediante HPLC se detectaron ácido oxálico, ácido acético, hidroquinona y benzoquinona como intermediarios de reacción, especies que no presentan mayor toxicidad que el propio fenol de partida.

En general las muestras líquidas obtenidas resultaron coloreadas, de un color rojizo debido probablemente a la lixiviación de los iones de hierro, inducida por la presencia de especies ácidas orgánicas. Las muestras con mayor contenido de Fe presentaron mayores niveles de conversión de fenol (50%), pero también mayor lixiviación de hierro en el medio de reacción (6 ppm). Los catalizadores calcinados a altas temperaturas resultaron menos sensibles a la lixiviación, aunque alcanzaron niveles de degradación inferiores, con baja selectividad hacia la mineralización total (entre un 65 y un 45%). En ninguno de los casos se observaron sólidos carbonosos en suspensión.

CONCLUSIONES

Los catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ resultan una opción prometedora para ser utilizados en el tratamiento de contaminantes orgánicos por oxidación húmeda con H_2O_2 como oxidante.

- Los catalizadores mostraron ser activos y selectivos en condiciones moderadas de temperatura (60-100°C) y presión atmosférica.
- A bajas temperaturas de reacción (60°C) los catalizadores con mayor contenido de Fe presentaron los mayores niveles de conversión de fenol, junto con un mayor porcentaje de pérdida de fase activa en el medio de reacción.
- El aumento de la temperatura de reacción (en el rango 60-100°C) produjo un aumento significativo en la conversión de fenol, sin modificaciones importantes en términos de mineralización completa.
- No se observó un cambio significativo en la conversión de fenol ni en la selectividad de la reacción al aumentar la proporción $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ en la reacción.
- Los catalizadores calcinados a altas temperaturas presentaron menores valores de conversión de fenol, sin embargo el efecto más pronunciado se registró sobre los niveles de selectividad hacia productos finales.
- Sobre la base de los resultados obtenidos hasta el momento, utilizando catalizadores preparados con una técnica sencilla, se continúan los estudios con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de reacción que favorezcan la actividad y la selectividad hacia productos deseados (CO_2 y H_2O), pero también la estabilidad a tiempos prolongados de operación.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Fundación Carolina, a la Universitat Rovira i Virgili, a la Universidad Nacional de Mar del Plata y CONICET por su aporte para la realización de este proyecto conjunto.

REFERENCIAS

1. D. F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman, L.S. Marshall, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 7 (1968) 110-117.
2. S. Zrnčević, Z. Gomzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6110-6114.
3. J.L. Sotelo, G. Ovejero, F. Martínez, J.A. Melero, A. Milieni, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004) 281-294.
4. J.M. Tatibouët, E. Guélou, J. Fournier, *Topics in Catalysis*, 33 (2005) 225-232.
5. G. Ovejero, J.L. Sotelo, F. Martínez, J. Melero, L. Gordo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 3921-3929.
6. J.G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, S. Moreno, *Appl. Clay Cal.*, 22 (2003) 303.
7. S.K. Bhargava, J. Tardío, J. Prasad, K. Fogar, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1221-1258.
8. M.J. Tiernan, P.A. Barnes, G.M.B. Parkes, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 220-228.
9. F.J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, F. Kapteijn, J.L. García Fierro, *J. Catal.*, 239 (2006) 340-346.