



XVIII Congreso Argentino de Catálisis

30 de octubre al 1 de noviembre de 2013 - San Luis

Adsorción de fenol en sólidos mesoporosos Mn-Ce-O comúnmente utilizados en CWAO

Oriana D'Alessandro, Horacio Thomas, Jorge Sambeth*

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA- UNLP
CCT CONICET LA PLATA – 47 Nro 257 (1900) La Plata, Argentina. Facultad de Ciencias Exactas-
UNLP

sambeth@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Mn-Ce-O, adsorción, fenol

Resumen

Se prepararon una serie de óxidos de Mn-Ce por co-precipitación a partir de sus nitratos en medio alcalino. Los sólidos así obtenidos fueron caracterizados por DRX, FTIR, XPS, sortometría de N₂ y adsorción de fenol. El estudio de la remoción de fenol se llevó a cabo a 100 °C y Presión atmosférica. Los estudios de caracterización señalan la formación de una solución sólida y una fuerte interacción Mn- Ce cuyas propiedades dependen de la cantidad relativa de los metales principales. La muestra Mn-Ce (Na) 7/3 es la que resulta ser la más activa para la remoción de fenol debido a una menor interacción Mn-Ce en el ensamble Mn-Ce-O lo cual favorecería la adsorción-oxidación del contaminante sobre este sólido.

Introducción

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de los desechos acuosos contienen fenol, el cual es tóxico y le confiere olor y gusto al agua, aun cuando su concentración se encuentre en partes por billón [1].

La eliminación por incineración y la separación por adsorción han sido las técnicas tradicionales utilizadas para el tratamiento de estos desechos, pero ambas presentan problemas secundarios como la contaminación del aire y la acumulación de adsorbentes contaminados. Por tal motivo la CWAO (*Catalytic Wet Air Oxidation*) heterogénea es una alternativa para el tratamiento de estos efluentes [2].

La adsorción sobre superficies sólidas es un fenómeno complejo, se trata de sitios con una distribución de energías de adsorción y de superficies irregulares. Las fuerzas de unión a la superficie pueden ser de tipo físico, como las de van der Waals o de tipo químico, involucrando la formación de enlaces químicos.

En este sentido, el estudio del sistema Mn-Ce-O para la eliminación de fenol resulta muy interesante. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y prueba de catalizadores Mn-Ce-O obtenidos por co-precipitación en medio alcalino.

Experimental

Los catalizadores se prepararon por co-precipitación de Ce(NO₃)₃·6H₂O y Mn(NO₃)₂·4H₂O en NaOH [3]. La nomenclatura utilizada es Mn-Ce (Na) x/y, donde x/y indica la relación en moles de los metales principales.

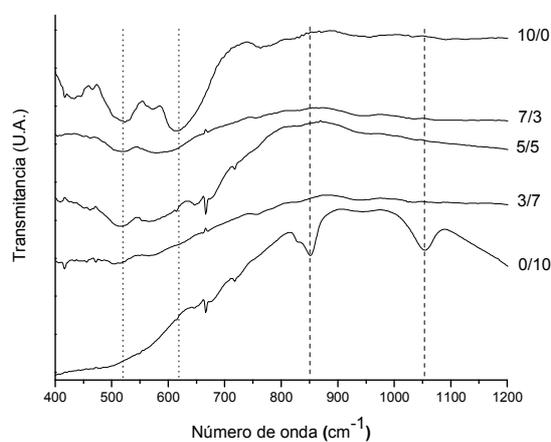
La caracterización de los sólidos se realizó mediante varias técnicas. *Difracción de rayos X* con un equipo Philips PW 1390 con radiación $K\alpha$ a una velocidad de $1^\circ/\text{min}$, *Espectroscopia FTIR* con un equipo Bruker IFS 66 con una fuente Global acumulando 32 scans a una resolución de 4cm^{-1} , *Espectroscopia XPS* con un sistema de equipamiento multitécnica PHOIBOS 150, *Sortimetría de N_2* mediante un equipo Micromeritics ASAP 2020, *Reducción a Temperatura Programada TPR* a través de un equipo Quantachrome Quantasorb Jr., calibrando con CuO, *Adsorción de fenol* en un equipo preparado en el laboratorio. Las medidas se realizaron a 25°C y a 50°C y el análisis de las soluciones se realizó mediante espectroscopia UV-VIS en un equipo Perkin-Elmer Lambda 35.

El estudio de la actividad, en un reactor de vidrio operado en modo batch a la temperatura de ebullición normal del agua y a presión atmosférica.

Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización mediante DRX indican que en la muestra Mn-Ce(Na) 10/0 se encuentran presentes las fases Mn_2O_3 (JCPDS # 06-0540), MnO_2 (JCPDS # 39-0375), Mn_3O_4 (JCPDS # 18-0803) y Mn_5O_8 (JCPDS # 39-1218), en la muestra Mn-Ce (Na) 0/10 la fase de CeO_2 con estructura Fluorita (JCPDS # 43-1002) y para las muestras de composición Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5 y 3/7 se observan difractogramas similares donde los picos del CeO_2 son más intensos que los de MnO_x , lo cual puede indicar la formación de una solución sólida donde el Mn^{3+} reemplaza al Ce^{4+} , provocando una contracción de la celda unitaria y un aumento en los ángulos de difracción del CeO_2 [4].

A través de FTIR como se muestra en la Figura 1 se observa para todos los sólidos que contienen Mn dos bandas intensas una a 520cm^{-1} y otra a 615cm^{-1} , las cuales están asociadas a las tensiones antisimétricas de O-Mn-O [5], para las muestras 7/3, 5/5 y 3/7 se detecta un desplazamiento de las bandas antes mencionadas, lo que sugiere una distorsión del octaedro MnO_6 y para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10 se encuentran las bandas correspondientes a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH a 850 y 1050cm^{-1} respectivamente [6].



(\cdots) MnO_x y ($---$) CeO_2

Figura 1: Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (Na).

Mediante el estudio XPS de la región Mn 2p se observa para todas las muestras que contienen Mn una banda ancha a alrededor de $640,7\text{ eV}$ denominada Mn $2p_{3/2}$ asociada a los estados de oxidación Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} a $641,2\text{ eV}$, $641,7\text{ eV}$ y $642,6\text{ eV}$ respectivamente [7]. En la Tabla 1 se muestran las energías de enlace (EE) de las bandas Mn $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de estas muestras, donde se observa que al aumentar el contenido de Cerio en las muestras 10/0 a la 5/5 se produce un corrimiento de $2,4\text{ eV}$ hacia mayores energías, lo que indica una mayor interacción entre ambos componentes [8] y en la muestra Mn-Ce (Na) 3/7 se observa un corrimiento menor al

esperado, de sólo 1,7 eV, lo que se puede asociar con una disminución de la interacción Ce-Mn, ya que por DRX para esta composición sólo se observan los picos del CeO₂. En la Tabla 1 también se muestran los estados de oxidación promedio (EOP) para cada una de las muestras de esta serie, y se puede decir que se encuentra entre 3 y 4, sugiriendo la presencia de una mayor proporción de Mn₂O₃ y MnO₂. La determinación del estado de oxidación promedio del manganeso se realiza mediante una correlación lineal entre la diferencia de energía del pico Mn 3s y su satélite con los estados de oxidación de los diferentes óxidos [9].

Tabla 1: Energías de enlace (EE) de las bandas Mn 2p_{3/2}, 2p_{1/2} y estado de oxidación promedio (EOP) del Mn.

Muestra	EE Mn 2p _{3/2} (eV)	EE Mn 2p _{1/2} (eV)	EOP
Mn-Ce (Na) 10/0	640,7	652,3	3,69
Mn-Ce (Na) 7/3	641,7	653,4	3,42
Mn-Ce (Na) 5/5	643,1	654,7	3,63
Mn-Ce (Na) 3/7	642,3	654,2	3,29

El estudio de la región O 1s permite diferenciar dos especies superficiales diferentes, los O²⁻ de la red denominados O_α que presentan una señal a aproximadamente 529-530 eV y los O_β asociados a la presencia de grupos OH⁻ o a defectos del óxido, alrededor de 531-532 eV [10]. En la Tabla 2 se muestran las energías de enlace (EE) de ambos tipos de oxígeno como así también su porcentaje en cada una de las muestras y se observa que en todos los sólidos hay una mayor proporción de O_α que de O_β y que la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 presenta la mayor proporción. También se ve que al aumentar el contenido de Cerio la banda asociada al O 1s se corre hacia mayores energías y el desplazamiento máximo de 2,6 eV se alcanza en la muestra Mn-Ce (Na) 0/10.

Tabla 2: Energías de enlace (EE) de ambos tipos de oxígeno como así también su porcentaje en cada una de las muestras.

Muestra	EE O _α (eV)	EE O _β (eV)	O _α (%)	O _β (%)
Mn-Ce (Na) 10/0	528,5	530,1	54,7	45,3
Mn-Ce (Na) 7/3	530,1	531,9	69,7	31,3
Mn-Ce (Na) 5/5	530,7	532,3	71,3	28,7
Mn-Ce (Na) 3/7	530,8	531,9	58,1	41,9
Mn-Ce (Na) 0/10	531,1	533,1	58,5	41,5

El estudio de la región Ce 3d indica para todas muestras que contienen Ce la presencia de 3 envoltentes a 879-890 eV, 895-913 eV y 918 eV a partir de las cuales se puede distinguir la existencia de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ [11]. Se establece para la especie Ce⁴⁺ que la componente en la región 916eV es característica de la especie Ce⁴⁺ [12]. Por la integración de dicha componente en las distintas muestras se realizó el cálculo de la cantidad relativa Ce⁴⁺ presente en las muestras Mn-Ce (Na) 3/7, 5/5 y 7/3 respecto de la muestra Mn-Ce (Na) 0/10, los valores obtenidos fueron 1,07; 0,52 y 0,96 respectivamente por lo que en la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 se desfavorece notablemente la formación de Ce⁴⁺ en la superficie.

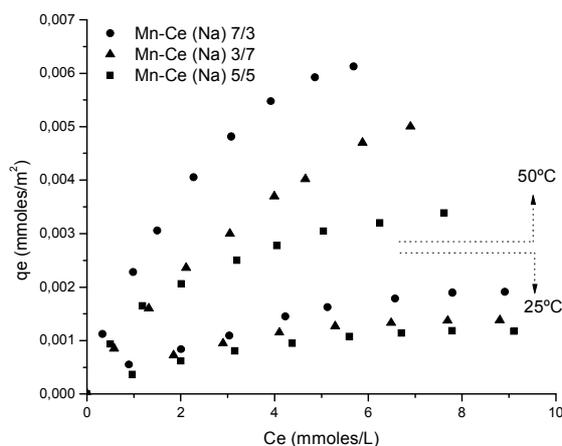
Los resultados de la caracterización por sortometría de N₂ indican que esta serie de catalizadores presenta una estructura mesoporosa. En la Tabla 3 se presentan las propiedades texturales para todas muestras y los resultados señalan que el volumen de poro presenta un máximo para las relaciones Mn-Ce 5/5 y Mn-Ce 3/7, la superficie específica aumenta con el contenido de Cerio y el tamaño de poro alcanza un máximo entre las relaciones Mn-Ce 5/5 y Mn-Ce 3/7.

Tabla 3: Volumen, superficie específica y tamaño de poro.

Muestra	Vol. Poro (cm ³ /g)	Sup. Esp. (m ² /g)	Tamaño de poro(Å)
Mn-Ce (Na) 10/0	0,145	22	148
Mn-Ce (Na) 7/3	0,331	63	167
Mn-Ce (Na) 5/5	0,456	87	182
Mn-Ce (Na) 3/7	0,460	96	179
Mn-Ce (Na) 0/10	0,241	137	68

Mediante TPR se observa para la muestra Mn-Ce (Na) 10/0 dos picos de reducción, uno a 338 °C y otro a 464 °C aproximadamente que pueden asignarse a Mn₂O₃ y Mn₃O₄ y mediante la integración de los mismos se llega a la conclusión de que ambas áreas son iguales, lo que sugiere que se trata de una mezcla de MnOx. En los perfiles de reducción de las muestras de composición intermedia se observa que al aumentar el contenido de Cerio los picos se desplazan sistemáticamente a temperaturas mas bajas, lo que indica una mayor movilidad del Oxígeno asociada a una mejora en las propiedades redox del sistema [13]. Las áreas de los dos picos se mantienen en valores similares para todas las muestras y los sólidos Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5 y 3/7 presentan los picos de reducción a temperaturas similares, alrededor de 318 °C y 418 °C mientras que el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10 en la cual se observa un pico de reducción entre 338 y 568 °C de muy baja intensidad y otro a 794 °C. Este pico de reducción de baja intensidad se presenta también cuando el CeO₂ se obtiene por descomposición térmica de Ce(NO₃)₃ [14]. El primer pico está asociado a la reducción de la superficie y el otro a la reducción del bulk [15].

Del estudio de adsorción como se muestra en la Figura 2 se observa que para todos los sólidos a ambas temperaturas el proceso es favorable y se destaca las fases MnOx y CeO₂ por separado no adsorben apreciablemente. En la Tabla 4 se presentan las constantes de adsorción para el modelo de Langmuir como el de Freundlich donde se observa un aumento de las mismas al pasar de 25 °C a 50 °C; y si se comparan los valores de las mismas a 25 °C respecto a un adsorbente por excelencia como es el carbón activado, obtenido a partir de diferentes materias primas como corcho (Ka = 3500 L/mmol), PET reciclado (Ka= 500 L/mmol) o rayón de viscosa (Ka=800 L/mmol) se ve que los valores son muy bajos [16]. Los resultados de los experimentos de adsorción muestran que la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura, este fenómeno también es reportado cuando el adsorbente es grafeno [17].



● Mn-Ce (Na) 7/3, ▲ Mn-Ce (Na) 3/7 y ■ Mn-Ce (Na) 5/5

Figura 2: Isotermas de adsorción de fenol a 25 °C y 50 °C.

Tabla 4: Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) a 25 °C y a 50 °C.

25 °C						
Muestra	Ka (L/mmol)	qm (mmol/m ²)	r ²	K _F	n _F	r ²
Mn-Ce (Na) 7/3	0,287	2,69*10 ⁻³	0,998	5,73*10 ⁻⁴	1,6	0,996
Mn-Ce (Na) 5/5	0,270	1,76*10 ⁻³	0,999	4,07*10 ⁻⁴	1,9	0,98
Mn-Ce (Na) 3/7	0,382	1,83*10 ⁻³	0,996	5,94*10 ⁻⁴	2,4	0,972
50 °C						
Muestra	Ka (L/mmol)	qm (mmol/m ²)	r ²	K _F	n _F	r ²
Mn-Ce (Na) 7/3	0,311	9,75*10 ⁻³	0,998	2,30*10 ⁻³	1,6	0,996
Mn-Ce (Na) 5/5	0,513	4,19*10 ⁻³	0,998	1,56*10 ⁻³	2,5	0,997
Mn-Ce (Na) 3/7	0,154	9,68*10 ⁻³	0,994	1,31*10 ⁻³	1,3	0,998

Para obtener los parámetros termodinámicos presentados en la Tabla 5 se calculó la constante de equilibrio de adsorción (K^0) suponiendo la adsorción de fenol de modo vertical (v) u horizontal (h) y teniendo en cuenta que los coeficientes de actividad pueden cambiar con la fuerza iónica [18]. Como los valores de las constantes considerando la adsorción de fenol en modo horizontal y vertical difieren en menos de 1%, para la realización de los cálculos de ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 se tomó el valor de K^0 h y se encuentra que para ambas temperaturas las constantes de equilibrio de adsorción no varían más del 4% entre muestra y muestra.

Tabla 5: Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) a 25 °C y a 50 °C.

25 °C					
Muestra	K ⁰ h(25°C)	K ⁰ v(25°C)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (KJ/°K mol)
Mn-Ce (Na) 7/3	7,88	7,95	-5,11	7,11	0,0410
Mn-Ce (Na) 5/5	7,42	7,46	-4,96	6,14	0,0373
Mn-Ce (Na) 3/7	7,62	7,69	-5,03	4,02	0,0304
50 °C					
Muestra	K ⁰ h(50°C)	K ⁰ v(50°C)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (KJ/°K mol)
Mn-Ce (Na) 7/3	9,84	9,26	-6,14	7,11	0,04101
Mn-Ce (Na) 5/5	8,99	9,10	-5,89	6,14	0,03725
Mn-Ce (Na) 3/7	8,64	8,48	-5,79	4,02	0,03037

Los valores negativos del cambio de energía libre a ambas temperaturas indican que el proceso es espontáneo, un valor más negativo resulta en una capacidad de adsorción mayor. El valor positivo del cambio de entalpía indica que la interacción entre el fenol adsorbido y la superficie es un proceso endotérmico y el valor positivo del cambio de entropía sugiere un aumento de aleatoriedad en la interfase adsorbente – solución durante este proceso [19] [17].

A partir del estudio de la actividad catalítica se observa que el sólido más activo es el correspondiente a la muestra Mn-Ce (Na) 7/3 [3], al igual que en las experiencias de adsorción, ya sea a 25 °C como a 50 °C, seguido por las muestras 3/7 y 5/5 mientras que las otras muestras presentan una actividad de alrededor del 10 %. Esta muestra presenta un desplazamiento a menores temperaturas de reducción asociado a una mayor movilidad del oxígeno y al comportamiento redox. El sólido 7/3 es el que presenta una menor interacción bimetalica por XPS y una menor distorsión del octaedro MnO₆ lo cual permitiría proponer que el ensamble Mn-Ce-O evidencia una mayor capacidad de adsorción-oxidación del contaminante en esta muestra respecto de las otras.

Conclusiones

Se preparó una serie de óxidos de Mn-Ce por co-precipitación a partir de sus nitratos utilizando como agente precipitante hidróxido de Na. Mediante esta técnica se obtuvieron mezclas de MnO_x y CeO₂ con estructura fluorita, las cuales fueron identificadas por DRX. A partir del estudio por FTIR se encuentra que el octaedro MnO₆ se encuentra distorsionado, lo

que también se puede asociar a la formación de una solución sólida y puede deberse a la fuerte interacción Mn- Ce puesta de manifiesto mediante el análisis XPS. La muestra 7/3 que resulta ser la más activa para la remoción de fenol es también la que presenta mayor capacidad de adsorción y considerando que las muestras monometálicas no adsorben apreciablemente y que su capacidad de remoción de fenol es baja, podemos decir que es la interacción de ambos metales la responsable de este comportamiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET y UNLP.

Referencias

- [1] Environmental Protection Agency U.S., Toxicological review of phenol (CAS No. 108-95-2), 2002. (<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0088tr.pdf>) (24/09/2012).
- [2] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari; *Journal of Catalysis* 177 (1998) 247-258.
- [3] O. D'Alessandro, H. J. Thomas, J. E. Sambeth, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 107, (2012) 295-309.
- [4] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti; *Catalysis Today* 47 (1999) 133-140.
- [5] C. M Julien., M. Massot; *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 743-748.
- [6] J. A. Gadsden, en *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Butterworths, UK (1975).
- [7] T.K. Tseng, H. Chu, H.H. Hsu; *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 171-176.
- [8] M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornbom; *Applied Catalysis A: General* 180 (1999) 141-151.
- [9] M. Oku; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 74 (1995) 135-148.
- [10] D. Döbber, D. Kiebling, W. Schmitz, G. Wendt; *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 135-143.
- [11] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis; *Applied Surface Science* 195 (2002) 236-250.
- [12] E. Beche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant; *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 264-267.
- [13] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi; *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 195-204.
- [14] M.F. Luo, Y.J. Zhong, X.X. Yuan, X.M. Zheng; *Applied Catalysis A: General* 162 (1997) 121-131.
- [15] M. O'Connell, M.A. Morris; *Catalysis Today* 59 (2000) 387-393.
- [16] I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, A.I. Falcão, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott; *Fuel Processing Technology* 103 (2012) 64-70.
- [17] Y. Li, Q. Du, T. Liu, J. Sun, Y. Liao, Y. Xia, L. Xia, Z. Wang, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu; *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 1898-1904
- [18] J. Linares, F. Huertas, E. Caballero, C. Jimenez de Cisneros; *Clay Minerals* 33 (1998) 475-482.
- [19] Y. Nuhoglu, E. Malkoc; *Bioresource Technology* 100 (2009) 2375-2380.