

SÍNTESIS SOL-GEL DE SISTEMAS Fe-Al₂O₃ APLICADOS A LA PEROXIDACIÓN DE EFLUENTES FENÓLICOS

Carla di Luca*, Paola Massa, Fernando Ivorra, Rosa Fenoglio.

INTEMA- Facultad de Ingeniería, CONICET/Universidad Nacional de Mar del Plata,
Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, Argentina.

*cardiluca@fi.mdp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada se basan en el aprovechamiento del alto potencial de oxidación del radical hidroxilo para mineralizar compuestos orgánicos en condiciones próximas a las ambientales. Una de sus variantes más promisorias es la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO). Típicamente el fenol suele considerarse como contaminante orgánico modelo¹. La degradación del contaminante se lleva a cabo utilizando sistemas tipo "Fenton Heterogéneo" que consisten en especies de iones metálicos soportadas sobre materiales sólidos porosos. Por el momento la aplicación de este tipo de sistemas se encuentra limitada por la desactivación por lixiviación de la fase activa en el medio ácido en que transcurre la reacción.

Una variante novedosa para la preparación de catalizadores es la incorporación de las especies activas durante la síntesis del soporte. En un trabajo reciente se demostró que el agregado de hierro durante la síntesis de sílica mesoestructurada resulta en catalizadores con una mayor estabilidad frente a los preparados por impregnación a humedad incipiente². Previamente hemos estudiado el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estabilidad de catalizadores de Fe₂O₃/Al₂O₃, a partir de esta estrategia se lograron reducir notablemente los niveles de lixiviación³.

Este trabajo constituye la primera parte de un estudio más amplio enfocado al desarrollo de catalizadores heterogéneos a partir métodos no convencionales que resulten activos, selectivos y estables para la oxidación de fenol en medio acuoso. El desafío consiste en mejorar el anclaje del hierro sobre la matriz de soporte induciendo algún tipo de interacción superficial y al mismo tiempo permitir que las especies de hierro se encuentren disponibles para mineralizar el fenol. Nos propusimos preparar catalizadores con incorporación directa de hierro durante la síntesis Sol-Gel de alúmina. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Se realizaron ensayos batch para la CWPO de soluciones concentradas de fenol (5000ppm).

EXPERIMENTAL

Se sintetizaron catalizadores a partir de una adaptación sobre el procedimiento de *Yuan y col.*⁴ Se empleó Al [OCH(CH₃)C₂H₅]₃ y Fe(NO₃)₃.9H₂O como precursores metálicos, etanol como solvente, un surfactante no iónico Tritón-X100 y distintos catalizadores ácidos: HNO₃, HCl, HF. La preparación se llevó a cabo en un único recipiente, en condiciones ambientales. Se prepararon blancos de alúmina ajustando las relaciones molares de [Al⁺³]:[TritónX-100]:[EtOH]:[H⁺] en la solución final en 1:0.016:34.4:2.16, se varió el radio de hidrólisis cambiando la relación [H₂O]:[Al⁺³] entre 4-12. Se estudió la incorporación directa de Fe sobre las muestras que emplean HNO₃ como catalizador, la relación molar de [Fe⁺³]:[Al⁺³] se ajustó en 0.064, se mantuvo constante la cantidad total de especies metálicas en el sistema (10mmol). La solución final se agitó vigorosamente durante 5h. El solvente se evaporó a 50°C

durante 48hs. Las muestras se calcinaron en una mufla a 500°C durante 5h (rampa 1°C/m, aire estático). Los tratamientos térmicos a mayores temperaturas se realizaron durante 2h empleando una rampa de calentamiento de 10°C/m.

RESULTADOS

Los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas. A partir de los análisis térmicos (TGA-DTA) se seleccionó una temperatura de calcinación de 500°C, asegurando la eliminación de residuos carbonosos. A esta temperatura no se detectaron fases cristalinas por Difracción de Rayos X (DRX). Los blancos de alúmina calcinados a 900°C confirmaron la presencia de γ - Al_2O_3 , las muestras con incorporación de Fe mostraron picos distinguibles de gamma y alfa alúmina. Por espectroscopía Raman tampoco se detectaron fases de óxidos de Fe, sin embargo se observó la aparición de un pico amplio centrado a 800cm^{-1} que podría indicar la presencia de FeAl_2O_4 , se deben hacer ensayos adicionales para confirmar la formación del aluminato.

Las características texturales de las muestras fueron observadas por SEM-EDS. Las muestras sintetizadas a partir de menores concentraciones de agua, empleando HNO_3 como catalizador, mostraron características superficiales más homogéneas (*Figura 1A*). La menor concentración de agua permite controlar la velocidad de hidrólisis del alcóxido. Al emplear otros catalizadores ácidos, HCl y HF , los materiales calcinados retienen impurezas del contraíón.

Con el catalizador que mostró las mejores propiedades texturales se estudió la reacción de CWPO de soluciones concentradas de fenol (5000ppm) en un reactor tipo batch durante 4h, a presión atmosférica y a 70°C, con una concentración de H_2O_2 estequiométrica (considerando mineralización completa del fenol) y una concentración de catalizador en polvo de 0.9g/L. Se realizaron determinaciones de concentración de fenol, concentración de H_2O_2 y Carbono Orgánico Total (COT) en función del tiempo de reacción. En la *Figura 1B* se muestran los resultados de reacción obtenidos.

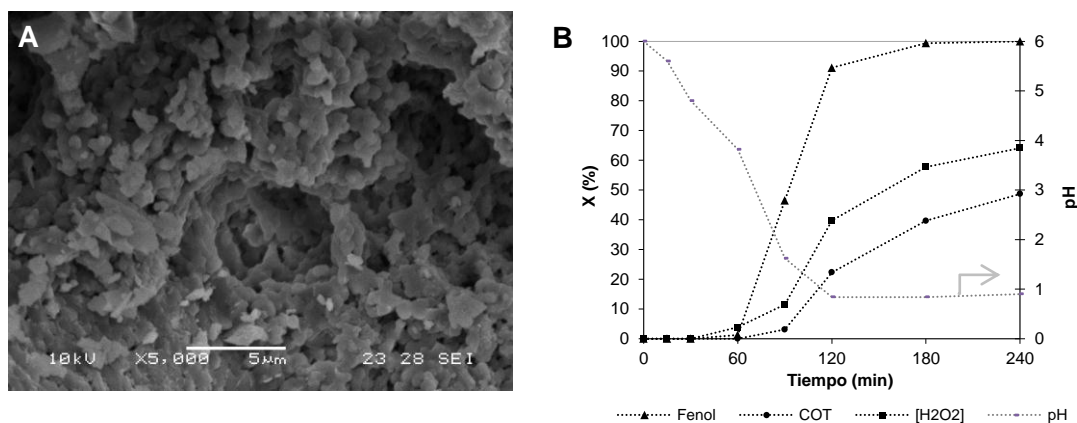


Figura 1.- Catalizadores de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$: A) Micrografía SEM (X5000); B) Resultados CWPO Fenol.

De los resultados de reacción se observa que el fenol se degrada por completo luego de 3h, el oxidante se consume en forma parcial y se obtiene un buen nivel final de mineralización, reflejado en el valor de COT obtenido. El material preparado por la vía Sol-Gel presenta un marcado tiempo de inducción, esto indicaría la ausencia de especies de hierro en solución durante la primera hora de reacción y como consecuencia la ausencia de radicales OH^* capaces de iniciar el proceso de oxidación³. Se realizaron determinaciones preliminares del contenido de Fe a partir del sobrenadante de reacción, se obtuvieron bajos niveles de lixiviación.

CONCLUSIONES

Los materiales con incorporación directa de hierro durante la síntesis Sol-Gel de alúmina mostraron buenas propiedades estructurales y texturales para ser empleados como catalizadores. En estudios preliminares de la CWPO de fenol se obtuvieron resultados muy promisorios en términos de actividad y estabilidad. Se deben realizar estudios adicionales de caracterización y oxidación catalítica para optimizar las propiedades finales de los catalizadores.

REFERENCIAS

1. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrihi L.; *J.Hazard.Mater.*, 160(2008)265.
2. Botas J.A., Melero J.A., Martínez F., Pariente M. I.; *Catal.Today*, 149(2010)334.
3. di Luca C., Ivorra F., Massa P., Fenoglio R.; *Ind.&Eng.Chem.Res.*, (2012). DOI: 10.1021/ie300416n.
4. Yuan Q., Yin A.X., Luo C., Sun L.D., Zhang Y.W., Duan W.T., Liu H.C., Yan C.H.; *J.Am.Chem.Soc.* 130(2008)3466.