

## ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA DRIFTS DE LA ADSORCION-OXIDACION DE FENOL SOBRE CATALIZADORES DE Mn-Ce COPRECIPITADOS.

D'Alessandro Oriana<sup>ab</sup>, Valle Graciela<sup>a</sup>, Thomas Horacio<sup>abc</sup>, Sambeth Jorge<sup>ab\*</sup>

<sup>a</sup>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

<sup>b</sup>Fac. Ciencias Exactas UNLP 47 y 115 (1900) La Plata

<sup>c</sup>Planta Piloto Multipropósito PLAPIMU CICPBA-UNLP 508 y Camino Centenario Gonnet, Argentina

\* FAX: +54 221 5211353 (int 125) email: [sambeth@quimica.unlp.edu.ar](mailto:sambeth@quimica.unlp.edu.ar)

**Resumen**

Una serie de sólidos de Mn-Ce (M, con M=K o Na) de composición 100-0, 50-50 y 0-100 fueron preparados por co-precipitación con Na(OH) e K(OH). Asimismo los precipitados con Na fueron secados e impregnados con una sal de Cu<sup>2+</sup>. Los sólidos se caracterizaron por DRX, Superficie Específica, XPS, FTIR y EDAX. Las muestras fueron testeadas como adsorbentes a temperatura ambiente y catalizadores a 100 °C para la eliminación de fenol en agua. Las especies adsorbidas fueron analizadas por DRIFTS. Los resultados señalan que la adsorción de fenol sobre el Mn-Ce es producida por medio de fisi y quimisorción. El fenol interactúa generando un grupo fenolato. Los resultados, tanto de la adsorción como de la oxidación catalítica, indican que catalizadores Mn-Ce 50-50 precipitados con Na(OH) y sus correspondientes impregnados con Cu son los más activos.

**Palabra claves:** Mn-Ce; Adsorción; Catálisis; Fenol; DRIFTS

**Abstract**

Six solids (Mn-Ce (M) 100-0; 50-50; 0-100 (M= K or Na)) were prepared by co-precipitation. Also three samples were precipitated with Na(OH), were dried and impregnated with a salt of Cu<sup>2+</sup>. The solids were characterized by XRD, specific surface, XPS, FTIR and EDAX. The solid were analyzed as adsorbents at room temperature and catalysts at 100 °C for the removal of phenol in water. The adsorbed species were analyzed by DRIFTS. The results showed that the adsorption of phenol onto Mn-Ce is produced by physisorption and chemisorption. The phenol interaction generates a phenolate group. The results of both the adsorption and catalytic oxidation indicate that Mn-Ce 50-50 precipitates with Na (OH) and their corresponding impregnated with Cu are most active.

**Keywords:** Mn-Ce ; Adsorption; Phenol; Catalysis; DRIFTS .

## ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA DRIFTS DE LA ADSORCION-OXIDACION DE FENOL SOBRE CATALIZADORES DE Mn-Ce COPRECIPITADOS.

D'Alessandro Oriana<sup>ab</sup>, Valle Graciela<sup>a</sup>, Thomas Horacio<sup>abc</sup>, Sambeth Jorge<sup>ab\*</sup><sup>a</sup>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<sup>b</sup>Fac. Ciencias Exactas UNLP 47 y 115 (1900) La Plata<sup>c</sup>Planta Piloto Multipropósito PLAPIMU CICIPBA-UNLP 508 y Camino Centenario Gonnet, Argentina\* FAX: +54 221 5211353 (int 125) email: [sambeth@quimica.unlp.edu.ar](mailto:sambeth@quimica.unlp.edu.ar)

## Resumen

Una serie de sólidos de Mn-Ce (M, con M=K o Na) de composición 100-0, 50-50 y 0-100 fueron preparados por co-precipitación con Na(OH) e K(OH). Asimismo los precipitados con Na fueron secados e impregnados con una sal de Cu<sup>2+</sup>. Los sólidos se caracterizaron por DRX, Superficie Específica, XPS, FTIR y EDAX. Las muestras fueron testeadas como adsorbentes a temperatura ambiente y catalizadores a 100 °C para la eliminación de fenol en agua. Las especies adsorbidas fueron analizadas por DRIFTS. Los resultados señalan que la adsorción de fenol sobre el Mn-Ce es producida por medio de fisi y quimisorción. El fenol interactúa generando un grupo fenolato. Los resultados, tanto de la adsorción como de la oxidación catalítica, indican que catalizadores Mn-Ce 50-50 precipitados con Na(OH) y sus correspondientes impregnados con Cu son los más activos.

**Palabra claves: Mn-Ce; Adsorción; Catálisis; Fenol; DRIFTS****Introducción**

El fenol es un producto químico de origen antropogénico principalmente, dado que en la naturaleza sólo se puede encontrar en la descomposición de restos orgánicos como en resinas o por la combustión de la madera. Las principales fuentes son las refinerías, las petroquímicas, las industrias del carbón, de la pulpa y papel, de tintes y pinturas, de polímeros y médica [1]. Este contaminante posee un olor característico detectado por la mayoría de las personas si está presente en 40 ppb en el aire y una pocas ppm en el agua le confieren gusto a la misma. Su consumo es causante de daño intestinal grave o la muerte dependiendo de la cantidad ingerida [2]. Dado que no puede ser fácilmente degradado en los procesos tradicionales de purificación del agua porque produce clorofenoles, es necesario entonces el uso

de tratamientos de eliminación en los vertederos industriales.

Las tecnologías para disminuir la concentración de fenol en las aguas residuales se pueden clasificar en destructivas o separativas.

Entre las primeras se destacan la oxidación húmeda con aire, la oxidación húmeda catalítica con aire, la oxidación húmeda con agentes químicos, la oxidación electroquímica y la oxidación fotocatalítica entre otras. Existe una amplia variedad de oxidantes químicos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y el reactivo Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que son usados a nivel industrial para la eliminación del fenol. En la oxidación catalítica son utilizados metales nobles (Pt y Pd) soportados sobre cerámicos y algunos óxidos de metales de transición tales como Cu, Mn, V, Mo [3-5].

Las técnicas separativas más importantes son la destilación por arrastre, la extracción con solventes orgánicos, la adsorción y la separación por membranas según lo reportado por G. Busca y

2

col [6]. Entre los adsorbentes el carbón activado que posee una capacidad de adsorción entre 0,09 y 0,5 gfenol/gC y las resinas poliméricas son los más utilizados.

El objetivo de este trabajo es por un lado, analizar la capacidad como adsorbentes y como catalizadores de una serie de sólidos de Mn-Ce obtenidos por co-precipitación alcalina y que sean aptos para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua, utilizándose como molécula test fenol. Por otro lado estudiar los posibles intermediarios de reacción por medio de la técnica DRIFTS con el objetivo de proponer un mecanismo de adsorción-reacción de fenol sobre los sólidos.

## Experimental

Preparación de los catalizadores: Los sólidos fueron preparados por co-precipitación de la mezcla de las soluciones acuosas de las sales metálicas en medio básico según lo descrito por S. Imamura [10]. El medio co-precipitante utilizado fue K(OH) para una de las series e Na(OH) para la otra.

Los sólidos fueron lavados, secados a 100 °C y calcinados a 350 °C en atmósfera de aire.

La nomenclatura que se utilizará será la siguiente: Mn-Ce (M) 0-100, 50-0, 100-0 con M= K o Na indicando el medio de co-precipitación, y representando los números el % de Mn y el % de Ce en cada una de las muestras respectivamente.

Asimismo una serie de los Mn-Ce (Na) luego de secados, fueron impregnados con una sal de Cu<sup>2+</sup> a volumen de poro, secados y calcinados a 350 °C siguiendo la técnica descrita por X. Tang [7].

La nomenclatura utilizada es similar a la anteriormente descrita adicionando el catión impregnado a la derecha: Mn-Ce (Na)Cu 0-100, 50-50, 100-0.

Mediante la técnica de Absorción Atómica se cálculo la concentración en % p/p de Cu realizando la diferencia entre la cantidad inicial de Cu y la remanente, determinándose los siguientes valores 3,87; 3,88; 3,84 para los Mn-Ce (Na) Cu 0-100, 50-50 y 100-0 respectivamente.

**Caracterización:** Los sólidos fueron analizados por DRX, en un equipo Philips PW 1390 con radiación correspondiente a CuK $\alpha$ , por FTIR, en un equipo Bruker Vertex 70. El estudio XPS se realizó en equipo Sistema Multitécnica (SPECS) con una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operando en modo FAT (fixed analyzer transmission). Por medio de Sonda EDAX y por el método de BET en un Sortómetro Micromeritics Accusorb 2100D.

**Test de Adsorción:** La experiencia se realizó durante 24 hs con agitación constante de 27,3 rpm a 25 °C. Los distintos sólidos se pusieron en

contacto con soluciones acuosas de fenol 0,125 g/l, 0,375 g/l, 0,500 g/l y 0,625g/l.

**Tes de Actividad Catalítica:** Las reacciones se realizaron a presión atmosférica, en un reactor de vidrio con agitación constante a 100 °C. En el reactor se colocaron 100 mg de fenol, 100 ml de H<sub>2</sub>O destilada, 200 mg de catalizador, utilizándose como agente oxidante el oxígeno del aire ambiente del laboratorio.

**Análisis de fenol:** Se utilizó la técnica de espectroscopia UV-VIS con un equipo Perkin-Elmer Lambda 35 a una longitud de onda de 270nm correspondiente al segundo máximo del fenol.

**Estudio DRIFTS:** Las muestras, utilizadas en el test de adsorción, fueron secadas a temperatura ambiente y analizadas por espectroscopia DRIFTS en una celda Spectra Tech 0030-103 colocada en el equipo Bruker Vertex 70.

## Resultados y Discusión

Los espectros de DRX muestran la formación de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> para los sólidos Mn-Ce (Na) 100/0 y 50/50 y la presencia de CeO<sub>2</sub> (con estructura tipo fluorita) en los sólidos Mn-Ce (Na) 50/50 y 0/100. En la serie con Cu, la muestra Mn-Ce (Na)Cu 100/0 se detecta la presencia de la espinela de Cu (Cu<sub>1+x</sub> Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>), mientras que las otras no presentan diferencias en los DRX respecto a la serie Mn-Ce (Na). La serie Mn-Ce (K) presentan difractogramas similares a la serie Mn-Ce (Na), aunque se detecta la presencia de la fase criptomelano del tipo OMS-2.

Los espectros FTIR para ambas series de sólidos Mn-Ce (K) y Mn-Ce (Na) 100/0 y 50/50 muestran bandas a 435, 520 y 620 cm<sup>-1</sup> asignadas a las tensiones O-Mn-O y a las tensiones del octaedro MnO<sub>6</sub> de Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> respectivamente. Por otro lado para los sólidos Mn-Ce (M) 0/100 se observa una banda a 830 cm<sup>-1</sup> asignada a O-Ce-O y otra a 1050 cm<sup>-1</sup> asociada a una vibración O-Ce-OH que señala la presencia de Ce 3+.

Las energías de enlace para los sólidos Mn-Ce (K), (Na) y (Na)Cu 100-0 y 50-50 indican la presencia de Mn con estados de oxidación 3+ y 4+, resultados que pueden verse en la Tabla 1.

Nombre Sólido	Estado Oxidación Mn
Mn-Ce(K) 100-0	3,64
Mn-Ce (K)50-50	3,57
Mn-Ce(Na) 100-0	3,69
Mn-Ce (Na) 50-50	3,63
Mn-Ce (Na)Cu 100-0	3,67
Mn-Ce (Na)Cu 50-50	3,86

Tabla 1: Estados de Oxidación promedio del Mn

La media del estado de oxidación es de 3,68. Como se observa el Mn-Ce (Na)Cu 50-50 tiene un valor un 5% superior a la media. El espectro de XPS del Cu2p muestra la presencia de una señal a 931,2 eV asignada a Cu+ y otra a 933,4 eV que es atribuida a Cu2+ en la espinela de CuMn [8]. El análisis cuantitativo arroja una relación Cu+/Cu2+ de 0,39. Esto indicaría de acuerdo con Waskowska y col. [9] la formación de una espinela de composición  $Cu^{2+}_{0,72}Cu^{+}_{0,28}[Mn^{3+}_{1,72}Mn^{4+}_{0,28}]O_4$ , lo que permitiría justificar un estado de oxidación mayor a raíz de la presencia de Mn<sup>4+</sup>.

Respecto del Ce, el espectro de XPS del Ce3d fue analizado siguiendo la técnica desarrollada por Larachi y col. [10], encontrándose diferentes proporciones de Ce 4+ y 3+ como puede verse en la Tabla 2

Nombre Sólido	Ce <sup>4+</sup> / Ce <sup>+3</sup>
Mn-Ce(K) 0-100	0,66
Mn-Ce (K)50-50	0,85
Mn-Ce(Na) 0-100	3,54
Mn-Ce (Na) 50-50	2,03
Mn-Ce (Na)Cu 0-100	3,54
Mn-Ce (Na)Cu 50-50	2,12

**Tabla 2: Relación Ce<sup>4+</sup> / Ce<sup>+3</sup> en los sólidos**

En el caso de los sólidos Mn-Ce (Na) y (Na)Cu se aprecia que la relación es independiente de la impregnación y que la concentración de Ce<sup>3+</sup> disminuye con el incremento de Ce en el sólido. Cuando el sólido es precipitado con K(OH) puede verse que el efecto es el opuesto a la serie con Na. Este fenómeno, de acuerdo a lo señalado por Liu Z. y col [11], podría ser debido al efecto de donación electrónica del K que favorecería la reducción del Ce4+. Del análisis del espectro XPS del O1s se observa que la concentración de oxígenos de red (O<sub>i</sub>) es del 73% y de los oxígenos denominados O<sub>ii</sub> asociados a grupos hidroxilos [10] del 37%, en el caso del Mn-Ce (K) 50-50. Para la muestra Mn-Ce(K) 0-100 la concentración de los oxígenos O<sub>i</sub> fue del 52% y de los O<sub>ii</sub> del 48%. Estos resultados nos permiten corroborar la mayor concentración de Ce3+ en los sólidos donde el agente precipitante fue K(OH).

El análisis de la composición bulk de los Mn-Ce 50-50 por sonda EDAX se observa en la Tabla 3. Mientras que los de Na y Na(Cu) se ubican en el intervalo de la concentración esperada, el de K tiene una concentración de Mn mayor. Este efecto ya ha sido reportado por Delimaris y col. [12] quienes han preparado una serie de sólidos Mn-Ce por el método urea-nitratos y señalan que hay una disminución en la concentración superficial de Mn, con el consiguiente incremento en el bulk, cuando el % de Mn nominal supera el 50%.

Nombre Sólido	Cuantificación EDAX (%)
Mn-Ce (K) 50-50	68,5 (Mn) – 31,5 (Ce)
Mn-Ce(Na) 50-50	47,3 (Mn) - 52,7 (Ce)
Mn-Ce (Na)Cu 50-50	54,1(Mn) - 45,9(Ce)

**Tabla 3: Cuantificación EDAX de los sólidos 50-50**

Los datos de Superficie Especifica de los sólidos se presentan en la tabla 4. Como se aprecia, la misma es independiente del catión precipitante en aquellos donde hay Ce presente 50-50 y 0-100. En las muestras con Mn, las diferencias entre las superficies son atribuidas a las distintas fases que se forman descriptas más arriba.

Nombre Sólido	Sup. Esp. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Mn-Ce (K) 100-0	25,3
Mn-Ce (K) 50-50	87,8
Mn-Ce (K) 0-100	123,0
Mn-Ce (Na) 100-0	21,6
Mn-Ce (Na) 50-50	87,1
Mn-Ce (Na) 0-100	137,0
Mn-Ce (Na)Cu 100-0	29,3
Mn-Ce (Na)Cu 50-50	87,5
Mn-Ce (Na)Cu 0-100	138,0

**Tabla 4: Superficie Especifica de las muestras Mn-Ce**

Los modelos de Langmuir y Freundlich fueron utilizados para el proceso de adsorción. Con el primero de los modelos no hubo un buen ajuste, mientras que las isotermas de los sólidos 100-0 y 50-50, independientemente del catión precipitante, si tuvieron un buen ajuste con el modelo de Freundlich. Con los sólidos Mn-Ce 0-100 no hubo un buen ajuste con ninguno de los dos modelos, probablemente debido a la disolución del Ce.

En la tabla 5 pueden verse los valores de la constante de Freundlich (K<sub>F</sub>) que representa la capacidad de adsorción y del n<sub>F</sub> cuyos valores la intensidad de adsorción o fuerza de adsorción.

Como puede verse tanto la muestra precipitada con Na(OH) como la precipitada con el mismo álcali e impregnada con Cu presentan las máximas capacidades de adsorción.

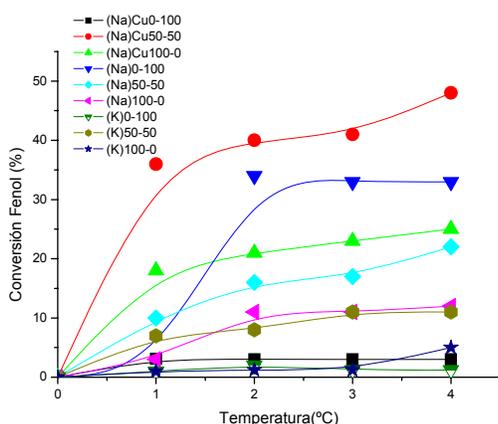
Nombre Sólido	K <sub>F</sub> 10 <sup>3</sup>	n <sub>F</sub>
Mn-Ce(K) 100-0	2,63	1,1
Mn-Ce (K)50-50	24,5	1,9
Mn-Ce(Na) 100-0	1,83	0,77

<b>Mn-Ce (Na) 50-50</b>	49,3	2,5
<b>Mn-Ce (Na)Cu 100-0</b>	3,9	0,77
<b>Mn-Ce (Na)Cu 50-50</b>	63,1	2,3

**Tabla 5: Parámetros del modelo de Freundlich para los sólidos**

En el mismo sentido ocurre con los resultados del cálculo de  $n_F$ , los cuales tienen un valor promedio de 2,4. De acuerdo a la Teoría de la Adsorción, el  $n_F$  relaciona con la energía de interacción adsorbente-adsorbato, y un valor mayor a 2,0 representa un proceso de adsorción favorable [13].

En la figura 1 se observa la actividad catalítica de los sólidos, destacándose que el de mejor performance catalítica es el mismo que es el mejor adsorbente, el Mn-Ce(Na)Cu 50-50. Dado los resultados obtenidos en la adsorción y la actividad catalítica una primera conclusión que podemos arribar es que el K no beneficia a los sólidos con respecto al Na. De acuerdo con diferentes autores [14-16] el K en concentraciones por debajo del 4%p/p afectaría el estado de oxidación del Mn originando la formación de  $Mn^{2+}$  con la consecuente mejora en la actividad catalítica, sin embargo en este trabajo no se detecta la presencia de  $Mn^{2+}$ . De acuerdo a los resultados EDAX la concentración de K es superior, hecho que es corroborado por la presencia del OMS-2 que es una fase estable



**Figura 1: Actividad Catalítica de los sólidos Mn-Ce(Na), Mn-Ce(Na)Cu y Mn-Ce(K)**

La serie Mn-Ce(Na) y Mn-Ce(Na)Cu fue analizadas la concentración peso/peso de C por sonda EDAX, obteniéndose el resultado que pueden verse en la tabla 6. En los sólidos frescos la concentración de C fue entre 0,35 y 0,90 % p/p.

Nombre Sólido	Conc. %p/p de C
<b>Mn-Ce(Na) 0-100</b>	7,5
<b>Mn-Ce (Na)50-50</b>	11,2

<b>Mn-Ce(Na) 100-0</b>	5,2
<b>Mn-Ce (Na)Cu 0-100</b>	6,4
<b>Mn-Ce (Na)Cu 50-50</b>	13,0
<b>Mn-Ce (Na)Cu 100-0</b>	6,7

**Tabla 6: Concentración %p/p de C en cada uno de los sólidos usados**

Nuevamente el Mn-Ce(Na) Cu 50-50 es el que mayor cantidad de C p/p contiene, seguido por el Mn-Ce(Na) 50-50 que es el que sigue en capacidad de adsorción, pero catalíticamente tiene un desempeño mediocre. Una tendencia similar se observa en los sólidos Mn-Ce (Na) y (Na)Cu 100-0 donde la muestra impregnada con Cu tiene una  $K_F$  mayor, una mejor conversión de fenol, aunque en este caso el %p/p de C es similar.

Por otro lado las muestras usadas Mn-Ce(Na), se analizaron por medio de la técnica TGA desde temperatura ambiente hasta los 300°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min en flujo de He. En los blancos de las muestras, es decir los sólidos en agua sin fenol, se detectaron sólo un pico que es atribuido a la desorción de agua fisisorbida entre los 70 y 90 °C. Los resultados de las muestras usadas fueron un primera pérdida de masa en todos los sólidos en un rango de temperatura entre los 50 y 90 °C, la cual se asocia a  $H_2O$  fisisorbida. Por encima de los 100°C de acuerdo existen dos zonas donde hay pérdida de masa. La primera, en el intervalo de temperatura entre los 108 y 119 °C, en orden creciente de temperatura Mn-Ce (Na) 50-50 y 100-0 respectivamente. Este primer intervalo es asignado a fenol fisisorbido de acuerdo a lo señalado por Magne y col. [17]. Una segunda zona se ubica en el intervalo entre los 134 y 140 °C, con el mismo orden ascendente recién mencionado y puede ser atribuido a fenol quimisorbido.

En el estudio por espectroscopia DRIFTS del fenol puro se detectaron las siguientes bandas a 3866, 3700, 3230 y 1372  $cm^{-1}$  (asignadas a vibraciones OH), bandas entre 2000-1600  $cm^{-1}$  (vibración del anillo), 1500  $cm^{-1}$  (vibración C=C), 1473  $cm^{-1}$  (stretching CH-OH), 1237  $cm^{-1}$  (stretching C-O), 1070 y 1024  $cm^{-1}$  (vibración C-H en el plano) y 725  $cm^{-1}$  (benceno monosustituido) [18 - 20]. En los óxidos de MnOx se observaron bandas a fuera de la región de vibración del fenol, y en el caso del  $CeO_2$  existe una banda en la zona de los 1060  $cm^{-1}$ , la cual podría interferir en el espectro del fenol.

Los espectros DRIFTS de las muestras donde fue adsorbido fenol demuestran claramente la presencia del mismo. Por debajo de 1000  $cm^{-1}$  se observa una banda entre los 720 y 740 aproximadamente asignadas a benceno monosustituido [19]. Por encima de los 1000  $cm^{-1}$ , se detecta una banda en la zona de 1240  $cm^{-1}$ , la cual es atribuida a una vibración del C-O fenol y que

se asocia a la de 1330 perteneciente a la vibración OH de fenol [19]. En la zona entre 1400 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  se detectaron: una banda a 1490 debida a la formación de un carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), otra a 1530  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración del anillo y una cercana a los 1635  $\text{cm}^{-1}$  señalada como una vibración  $\text{C}=\text{C}$  del anillo. La presencia de esta última banda, indicaría la formación de un enlace CH de un aromático fuera del plano de acuerdo a lo señalado por Scirka y col. [21].

Es de mencionar la detección de dos pequeñas bandas una en la zona de 1205 a 1230  $\text{cm}^{-1}$  y la otra en la región comprendida entre números de onda de 1060 a 1080  $\text{cm}^{-1}$ . Estas podrían tener dos orígenes, por un lado se puede asignar a catecol tal como lo reportan Araña y col. [22]. Sin embargo también es posible asignarla a la formación de un grupo fenolato originado por la interacción fenol-adsorbente vía la sustracción del  $\text{H}^+$  del grupo OH. Como se mencionó a 1060  $\text{cm}^{-1}$  el  $\text{CeO}_2$  posee una banda característica, pero banda también esta presente en los sólidos sin  $\text{CeO}_2$ , por lo tanto puede ser asignada al menos a una especie fenolato. En los sólidos Mn-Ce(M) 100-0 no se detecta la mencionada banda asignada a la especie fenolato, sin embargo al impregnarse con Cu se ve una banda en la región de los 1080  $\text{cm}^{-1}$ . La formación de esta especie puede explicar porque tienen una mejor actividad y capacidad de adsorción los sólidos Mn-Ce(Na)Cu 100-0 y 50-50 que los correspondientes sin impregnar.

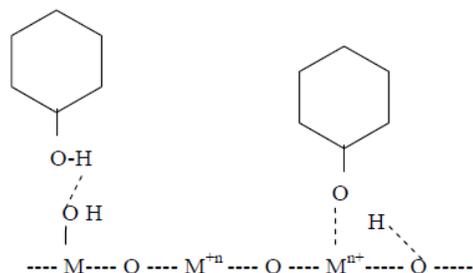
En la medida que aumenta la concentración de Ce en los sólidos se observa en los espectros DRFITS de fenol adsorbido, la aparición de un domo centrado en 2100  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. Bidet y col. asignan esta banda a la transición prohibida  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  del  $\text{Ce}^{3+}$  [23], fenómeno que nos lleva a proponer la formación de una especie fenolato, la cual cede electrones al sólido produciendo una reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .

Esta reducción podría justificar el motivo por el cual no se detectan intermediarios de reacción en solución en el test catalítico los cuales son reportados por diversos autores [19, 24, 25] cuando trabajan con presiones de 0,5 a 5 MPa de  $\text{O}_2$  y temperaturas entre los 120 y 170  $^\circ\text{C}$ . Esta no detección de intermediarios podría ser debida a las condiciones de la reacción sin una atmósfera rica en  $\text{O}_2$ , lo cual no permitiría reoxidar los sitios de  $\text{Ce}^{3+}$  y colaborar con la oxidación del fenolato a partir de la interacción del  $\text{O}_2$  con el catión y la oxidación del grupo orgánico.

Los resultados demuestran que el fenol interacciona con el sólido vía fisorción y quimisorción, esta última con la formación de un fenolato. Dado los resultados obtenidos es claro, lo que ya ha sido propuesto por diferentes autores [24-26] sobre la importancia en estos tipos de sólidos del par REDOX  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  en el proceso de

oxidación. Como puede verse aquellos sólidos con composición 50-50 poseen las menores temperaturas de desorción, la mayor concentración de C, la mejor performance catalítica y la mayor capacidad de adsorción. Asimismo la impregnación con la sal de Cu mejora a estos sólidos desde todo punto de vista. Sin embargo la conversión de fenol a las cuatro horas de reacción en la muestra Mn-Ce(Na) 50-50 es ligeramente inferior a la Mn-Ce(Na)Cu 100-0 como puede verse en la figura 1, creemos que esta fenomenología es debida a que tiene una mayor capacidad de adsorción pero sus sitios activos podrían ser bloqueados por la formación de especies carbonáceas que dan lugar a un %p/p de C muy superior en un caso que en el otro (ver tabla 6).

A partir de esto podemos postular que el fenol se fisorbe por medio del  $\text{H}^+$  del grupo alcohol a una especie OH del sólido. Por otro lado por medio del  $\text{H}^+$  del grupo OH del fenol puede interaccionar con un  $\text{O}^\circ$  de red cercano a un catión formando un OH superficial y el grupo fenóxido o fenolato quedar enlazado a un catión tal como se ve en la siguiente figura 2.



**FIGURA 2: Mecanismo propuesto de fisisorción y quimisorción del fenol sobre los Mn-Ce(M)**

## Conclusiones

Se prepararon una muestras Mn-Ce por coprecipitación alcalina usando como agentes precipitantes  $\text{Na}(\text{OH})$  e  $\text{K}(\text{OH})$ . Una parte de los obtenidos con Na fueron secados e impregnados con una sal de  $\text{Cu}^{2+}$ . Los resultados de la caracterización permiten determinar que los diferentes cationes influyen tanto en la formación de la fase cristalina como en la distribución del Mn en el bulk y en el estado de oxidación del Ce. Los sólidos fueron evaluados en la eliminación en agua de fenol mediante las técnicas de adsorción a temperatura ambiente y oxidación catalítica a 100  $^\circ\text{C}$ . Los resultados muestran que la muestra Mn-Ce (Na)Cu 50-50 es la que posee mejor performance tanto como adsorbente como catalizador. El estudio DRIFTS de las especies adsorbidas permitió determinar que el fenol se fisorbe, vía el H del grupo OH del fenol interaccionando con un hidroxilo

y se quimisorbe por la formación de una especie fenolato.

## Referencias

- [1]. W. Jordan, H. van Barnevel, O. Gerlich, M. Kleine, J. Ulrico "Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry" John Wiley-VCH Verlag 2002.
- [2]. Canadian Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report:Phenol.
- [3]. A. Singh, K. Pant, K.. Nigam *Chem. Eng. Journal* 103 (2004) 51.
- [4]. A. Quintanilla, J. Casas, A. Mohedano, J. Rodríguez *Appl. Catal B: Environmental* 67 (2006) 206.
- [5]. D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. Livingston, I. Metcalfe, *Water Sci. Tech.* 35 (1997) 119.
- [6]. G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi *J. Hazardous Mater.* 160 (2008) 265.
- [7]. X. Tang, J. Chen, Y. Li, Y. Li, Y. Xu, W. Shen *Chem. Eng. Journal* 118 (2006) 119.
- [8]. G. Fortunato, H. Oswald, A. Reller *J. Mater. Chemistry* 11 (2001) 905.
- [9]. A Waskowska, L Gerward, J S. Olsen, S Steenstrup, E Talik *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 2549.
- [10]. F. Larachi, J. Pierre and A. Adnot, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236.
- [11]. Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng *Int. Journal Hydrogen Energy* 33 (2008) 791.
- [12]. D. Delimaris, Th. Ioannides *Appl. Catal. B: Environmental* 84 (2008) 303.
- [13]. R.E. Treybal, "Mass-transfer Operations" 3rd ed., McGraw-Hill, 1981.
- [14]. Q. Tang, T. Liu, Y. Yang *Catal. Commun.* 9 (2008) 2570.
- [15]. Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, J. *Mol. Catal. A* 188 (2002) 189.
- [16]. D. Cheng, Ch. Hou, F.Chen, X. Zhan *React Kinet Catal Lett* 97 (2009) 217.
- [17]. P. Magne, P. Walker *Carbon* 24 (1986) 101.
- [18]. J.Araña, E. Pulido Melián, V. Rodríguez López, A. Peña, J. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña *J. Hazardous Mater.* 146 (2007) 520.
- [19]. S.Kim, S. Ihm *Topics in Catalysis* 33 (2005) 171.
- [20]. M. Bride, K. Kung *Environ. Toxicology Chemistry* 10 (1991) 441.
- [21]. S. Scirka, C Crisafulli, R. Maggiore, S. Mini, S. Galvagno *Applied Surface Science* 93 (1996) 309.
- [22]. J. Araña, E. Tello Rendón, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, O. González Díaz and J. Pérez Peña *Chemosphere* 44, (2001) 1017.
- [23]. C. Binet, A. Badri, J. Lavalley *J. Phys. Chem.* 98, (1994) 6392.
- [24]. J. Levec, A. Pintar *Catal. Today* 24 (1995) 51.
- [25]. S. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Folger, D. Akolekar, S. Grocott, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1221.
- [26]. S. Hamoudi, A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot, F. Larachi *Catal. Today* 62 (2000) 379.

## Agradecimientos

Los autores agradecen ANPCyT (PICT 1134), al CONICET y a la UNLP.

Se agradece a la ANPCyT el financiamiento de la compra del equipo Multitécnica de superficies (PME 8 – 2003).