



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Degradación de fenol en agua empleando ferritas de Co

Agú, Ulises Ariel¹; Marchetti, Sergio Gustavo²; Casuscelli, Sandra Graciela¹; Crivello, Mónica Elsie^{1*}

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-UTN-CONICET) Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina (5016), Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas (CINDECA-UNLP-CONICET) Calle 47 N° 257 La Plata, Argentina. mcrivello@frc.utn.edu.ar.

Palabras Claves: Degradación de Fenol, Proceso Foto Fenton heterogéneo, Ferritas de cobalto,

Resumen

En este trabajo, se prepararon ferritas de cobalto obtenidas por calcinación en aire a 550 ° C de materiales precursores sintetizados por coprecipitación a pH controlado y utilizando una relación molar $M^{2+}:Fe^{3+}=3:1$, donde M^{2+} representa Mg^{2+} o Co^{2+} . Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Potencial Zeta y Espectroscopia de rayos X (XPS). Los resultados obtenidos mostraron que la presencia de la especie Co^{2+} favorece la formación de radicales a partir del H_2O_2 y la degradación de fenol (ϕol) en medio acuoso. El material con mayor carga de Co mostró el mejor comportamiento catalítico para la degradación del Fenol. Una reducción del Carbono Orgánico Total del 95% fue posible luego de 180 min. de reacción, bajo las siguientes condiciones de operativas: pH controlado de 6, una relación molar $H_2O_2 / \phi ol$ de 105 y 1 g/L de catalizador bajo proceso foto Fenton, sin lixiviado de Fe. Un mecanismo de reacción fue propuesto en términos de la formación de radicales OH^* originados por la presencia de las especies Co^{2+} y Fe^{3+} en la fase $CoFe_2O_4$.

Abstract

In this work, cobalt ferrites obtained by calcination in air at 550 °C of precursor materials synthesized by co-precipitation at controlled pH and using a molar ratio $M^{2+}:Fe^{3+}=3:1$, where M^{2+} represents Mg^{2+} or Co^{2+} , were prepared. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, Zeta Potential and X-ray Photoelectron Spectroscopy.

The obtained results showed that the presence of the Co^{2+} species favored the formation of radicals from H_2O_2 and degradation of phenol (ϕol) in aqueous medium. The material with higher Co load showed the best catalytic performance for the degradation of Phenol. A reduction of total organic carbon of 95% was possible after 180 min reaction, under the following operating conditions: controlled pH of 6, a molar ratio $H_2O_2 / \phi ol$ of 105 and 1 g / L of catalyst under photo Fenton process without leaching of Fe. A mechanism of reaction was proposed in terms of the formation of OH^* radicals originated by the presence of the Co^{2+} and Fe^{3+} species in the $CoFe_2O_4$ phase.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

El fenol se ha convertido en uno de los principales contaminantes presente en desechos industriales debido a su utilización como precursor para la obtención diversos compuestos químicos como: herbicidas, pesticidas, colorantes, etc. [1].

Para degradar contaminantes en solución acuosa, se dispone de los denominados procesos de oxidación avanzada (AOPs) [2]. Éstos se basan en la formación de especies químicas altamente reactivas, capaces de degradar las moléculas más resistentes en compuestos eco-compatibles. Los procesos más eficiente, son aquellos que producen radicales libres hidróxido $\bullet\text{OH}$, los cuales tienen un elevado poder oxidante. Dentro de los reactivos más utilizados como oxidantes se encuentran: ozono, peróxido de hidrógeno, oxígeno, aire, o la combinación de los mismos, pudiéndose además combinar con energía UV. Uno de los AOPs más utilizados para el tratamiento de efluentes, es el proceso Fenton, el cual emplea sales de Fe (II) y H_2O_2 en fase homogénea. La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos puede ser incrementada por irradiación de los reactivos Fenton/tipo Fenton (con sales metálicas distintas a las del hierro) con energía UV, procesos denominados foto-Fenton. La luz UV no solo conduce a la formación de radicales hidroxilos adicionales, sino que también permite regenerar el catalizador. Los mayores inconvenientes que presenta la aplicación de éstas y otras tecnologías basadas en el uso de sales metálicas en solución, son: el bajo pH de trabajo requerido, y la generación de grandes cantidades de lodos de hidróxidos metálicos. La catálisis heterogénea, permite mejorar la eficiencia de los procesos de oxidación homogéneos facilitando la recuperación del catalizador para su posterior reutilización [3]. Dentro de los materiales viables para ser utilizados como catalizadores y/o fotocatalizadores heterogéneos, se encuentran los óxidos mixtos provenientes de Hidróxidos de Doble Capa (HDC) que al ser calcinados por encima de 450°C se destruye la estructura de capas, obteniéndose los respectivos óxidos mixtos o espinelas de los cationes utilizados. En este sentido, en los últimos años, diferentes óxidos mixtos de hierro, espinelas modificadas de hierro, o simplemente ferritas modificadas del tipo MFe_2O_4 (donde M representa el catión +2, mientras que el Fe se encuentra como catión +3) han sido empleados como catalizadores o foto-catalizadores en la reacción de degradación de soluciones orgánicas acuosas [4, 5]. Las ferritas modificadas con metales de transición +2, tales como el Co^{2+} logran disponer con facilidad dichos metales en sitios tetraédricos y en sitios octaédricos, en las denominadas espinelas normales y espinelas inversas, respectivamente. Gruttadauria y Xu establecieron que óxidos mixtos puedan ser utilizados en reacciones de degradación de compuestos fenólicos por catálisis heterogénea con H_2O_2 [6,7].

En este trabajo se presenta la degradación de ϕol con H_2O_2 mediante proceso Fenton y Foto-Fenton empleando ferritas modificadas a partir de la calcinación en aire de HDC de Co^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} .

Experimental

Síntesis y Caracterización de los materiales

Se emplearon precursores tipo hidróxidos dobles laminares obtenidos por coprecipitación, con una relación teórica de cationes $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 3, siendo los metales divalente Co^{2+} y Mg^{2+} . Se sintetizaron materiales con un porcentaje molar de Co^{2+} del: 0%, 5% y 10%. La coprecipitación se llevó a cabo de acuerdo a Crivello y otros [8], empleando como fuentes catiónicas $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El gel obtenido se dejó envejecer a temperatura ambiente, para luego ser calcinado en atmósfera de aire a 550°C durante 10 h y así lograr los óxidos mixtos denominados como XCM donde X representa el porcentaje molar teórico de Co^{2+} empleado. Luego los materiales fueron caracterizados por: i) Difracción de rayos-X (DRX) en un difractor comercial Philips PW3830 de radiación $\text{CuK}\alpha$ empleando la base de datos PCPDFWIN-98 para asignar los picos. (ii) Espectroscopía

Mössbauer en geometría de transmisión con un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales, utilizando una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh de 50 mCi nominales. Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente, (iii) Potencial Zeta (PZ) en un equipo Brekman Coulter, Deslsa TM Nano. (iii) Espectroscopía de rayos X (XPS) en un Espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 con radiación monocromático Mg K α con detector multi canales.

Reacción de degradación del Fenol

Las reacciones se llevaron a cabo a 25°C en un reactor tubular de 500 mL con recirculación, equipado con una lámpara germicida monocromática a 254 nm, para el proceso foto Fenton. Se empleó una solución fenólica acuosa de 20 ppm (C_i), antes de iniciar la reacción esta solución se agitó con 0,5 g de catalizador (1 g/L) al resguardo de la luz hasta alcanzar el equilibrio de adsorción, manteniendo el pH en 10, 6 o 3 mediante la adición de HCl 1,0M. Luego del período de adsorción se toma una muestra inicial (C_0) y se adiciona H_2O_2 para alcanzar la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2:\phi\text{ol}$ necesaria, momento en el que se expone la suspensión a la radiación si se emplea el proceso foto Fenton. Para seguir el avance de la degradación se tomaron muestras que fueron analizadas previa filtración del catalizador. La concentración de ϕol fue determinada por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) en un equipo Jasco UV-975/PU-980 empleando una columna Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 de 4,6x250mm y detector UV-vis (254nm). La concentración de H_2O_2 se siguió por iodometría y colorimetría empleando un espectrofotómetro Jasco modelo UV-vis 7800, previo acondicionamiento de la muestra. El carbono orgánico total (COT) se midió empleando un equipo Shimadzu TOC modelo 5050-serie A. La reducción del COT fue calculado mediante la ecuación: $[(\text{COT}_0 - \text{COT}) \times 100] / \text{COT}_0$, donde COT_0 y COT son la concentración de carbono orgánico total inicial y a un tiempo de reacción determinado respectivamente. Por otra parte, para corroborar la heterogeneidad de la reacción se determinó el contenido de Fe en el medio de reacción mediante colorimetría empleando fenantrolina.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales sintetizados

En los patrones de DRX de los precursores (no mostrados) se observaron los planos de difracción 003, 006, 009 característicos de la estructura de los HDC. En el caso de los materiales calcinados (no mostrados) se observó que las difracciones a bajos valores de 2θ desaparecen, lo que indica la ruptura de la estructura de capas, se identificó la fase espinela modificada MFe_2O_4 , conjuntamente con MgO en estructura periclase. No se evidenció la formación de óxidos aislados de cobalto, ni de hierro.

Por espectrofotometría Mössbauer se estudiaron las especies de Fe. La muestra 0CM (Fig. 1), mostró seis grandes picos con un fondo curvado. Además, el espectro de este material fue ajustado con tres sextupletes: dos de ellos completamente bloqueados (interacciones celestes) y el otro relajado (rojo). Los sextupletes magnéticamente bloqueados tienen parámetros hiperfinos asignables a iones (Fe^{3+}) ubicados en sitios tetraédricos (Td) y octaédricos (Oh) en espinela de MgFe_2O_4 . Los campos magnéticos hiperfinos disminuyeron ligeramente en comparación con los valores del “bulk” No se detectó la presencia de un sextuplete con parámetros hiperfinos típicos de

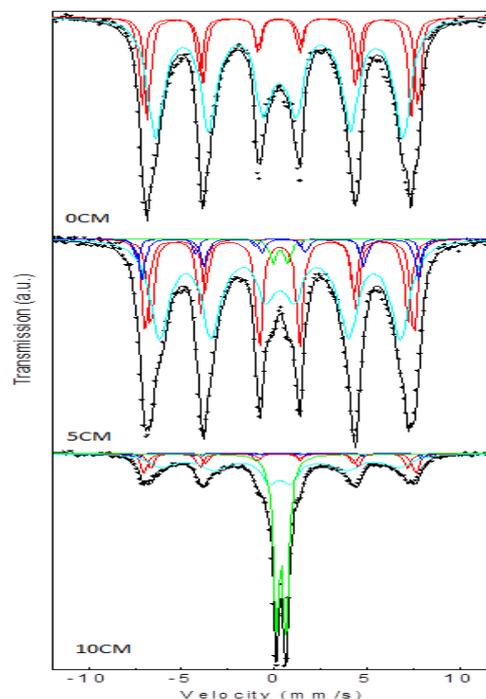


Figura 1: Espectros de Mössbauer

α -Fe₂O₃. Además, la presencia de esta especie como fase segregada puede ser descartada, tal como se concluyó por DRX. Es por ello que la relajación del sextuplete fue asignada a espinela MgFe₂O₄ con diferente magnetización debido a una gran distribución de tamaños de cristales. Teniendo en cuenta que los iones Mg²⁺ son diamagnéticos, el acoplamiento magnético en MgFe₂O₄ solo se producirá entre los iones Fe³⁺.

El espectro Mössbauer de 5CM, mostró la presencia de seis picos anchos, dos pequeños picos centrales y el fondo curvado. Para un ajuste correcto se emplearon seis interacciones, los dos sextupletes con campos magnéticos hiperfinos más altos (azul) pueden asignarse a CoFe₂O₄ siguiendo lo descrito por Ferreira y col. [9]. Por otro lado, el espectro de 10CM, muestra solo cuatro picos anchos con baja intensidad y un doblete central, mostrando un cambio significativo en el valor del cuadrupolo, por lo que el doblete se podría asignar a CoFe₂O₄ superparamagnético.

Tabla 1: Composición superficial y consumo de H₂O₂

| Muestra | % Co | % Mg | % Fe | % O | xH ₂ O ₂ |
|---------|------|------|------|------|--------------------------------|
| 0CM | 0 | 23,1 | 7,0 | 69,9 | 0,0 |
| 5CM | 3,8 | 26,2 | 8,7 | 61,3 | 59,2 |
| 10CM | 6,3 | 26,1 | 11,5 | 56,1 | 100,0 |

Por otra parte, la composición molar superficial de los materiales se determinó por XPS, Tabla 1, donde se observa que al incrementar el contenido de Co se incrementa el contenido de Fe superficial, reduciéndose el oxígeno. Esto estaría indicando un aumento de la fase ferrita en

la superficie, ya que el Fe no se observó formando otras especies.

Evaluación catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de activación del H₂O₂ empleando una solución 0,56M de H₂O₂ y 1,0 g/L de catalizador. En la tabla 1, se observa que el consumo del oxidante a 180 min. de reacción, se incrementa con el contenido de Co. Dado que el Co fue identificado como Co²⁺ en la fase CoFe₂O₄, es posible proponerlo como iniciador del consumo de H₂O₂ a partir de la siguiente secuencia de reacciones:

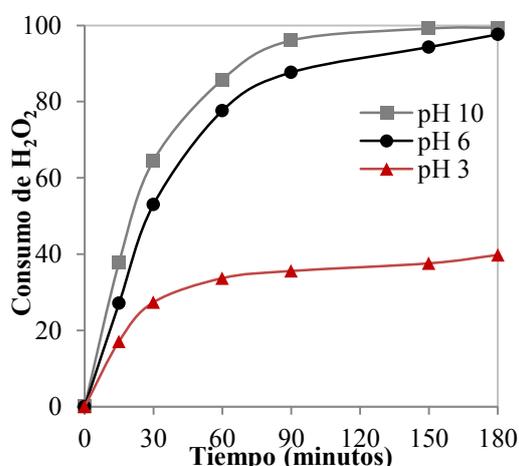
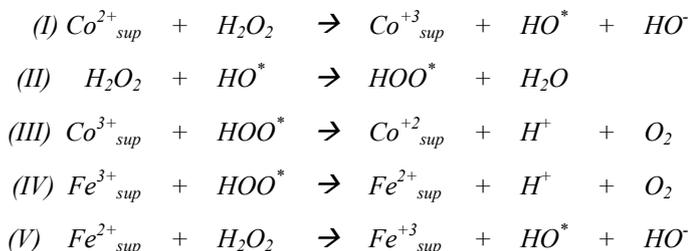


Figura 2: Consumo de H₂O₂ a diferentes pH sobre 10CM.

Así, la reacción (I) produce Co³⁺ y un radical OH*, la regeneración de la especie Co²⁺ se daría en (III) a partir del radical OOH* generado en (II). De la misma manera este radical puede reducir el Fe³⁺ a Fe²⁺ (IV), luego Fe²⁺ puede generar OH* (V). Similares mecanismos han sido reportados para catalizadores sólidos de Fe y Co [10, 11].

Para continuar el estudio se seleccionó el material 10CM, por presentar la mayor activación del H₂O₂, analizando el efecto del pH del medio sobre el consumo de H₂O₂. Así, se realizaron experiencias a pH controlado en 6 y 3 mediante el agregado de HCl 1,0M y a pH libre de 10. Este último valor de pH 10, se origina debido a la adsorción de protones del H₂O sobre el MgO, generándose así iones OH⁻ en la solución acuosa. Como se observa en la Figura 2, a medida que decrece el pH, el consumo de peróxido disminuye

debido que bajo estas condiciones el H_2O_2 es más estable.

A continuación se estudió la adsorción del ϕol sobre 10CM partiendo de una concentración inicial de fenol ($C_{\phi ol i}$) de 20ppm a pH controlado en 3, 6 y libre (10), Figura 3. En la gráfica se puede apreciar que con la disminución del pH aumenta la capacidad de adsorción del material alcanzando un valor de 24% a pH 3, 16% a pH 6 y 2% a pH 10, luego de 90min de contacto. Estos resultados pueden explicarse considerando el Potencial de carga cero (PCZ) de 6,40 medido para 10CM, el cual se obtuvo graficando el Potencial Zeta en función del pH del medio, Figura 4.

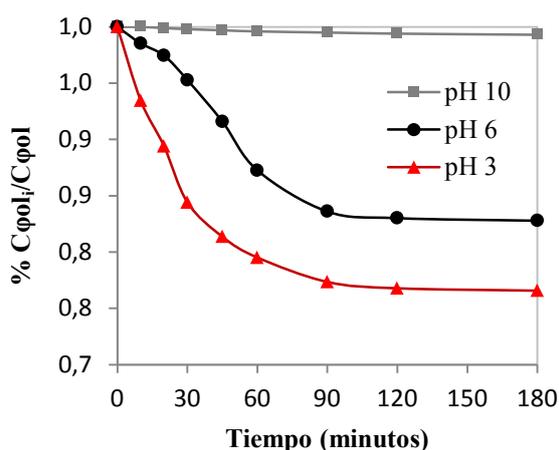


Figura 3: Equilibrio de adsorción de fenol a diferentes pH sobre 10CM.

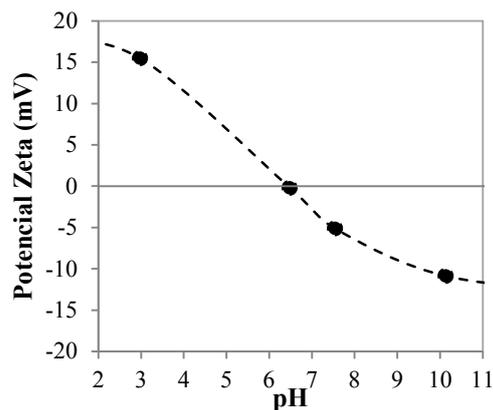
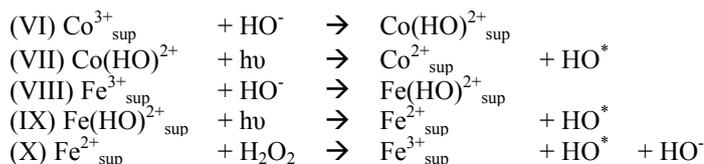


Figura 4: Potencial Zeta de 10CM vs pH

Así a pH menores que PCZ es posible desarrollar una carga positiva sobre el material que posibilita la adsorción del ϕol , concluyendo que previo a la degradación es necesario controlar el pH del medio en valores inferiores a 6,4 y alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. A continuación se realizaron una serie de experiencias blanco a pH 6 y 3 por 180 min de reacción: a) $\phi ol + H_2O_2$, b) $H_2O_2 + h\nu$, c) $\phi ol + h\nu$, d) $\phi ol + H_2O_2 + h\nu$ y e) $\phi ol + 10CM + h\nu$. Los resultados obtenidos indican que no se observó reacción bajo las condiciones (a), mientras que en las otras condiciones si bien se observó desaparición de los reactivos por efecto de la radiación, no se detectó reducción de COT excepto en la situación (e) en que alcanzó un valor de solo 3% a pH6.

A continuación se realizó la reacción Fenton ($\phi ol + H_2O_2 + 10CM$) a pH 3 y 6, Figura 5, donde se observa que a pH 3 se logró una mayor desaparición de ϕol con una baja reducción del COT (5%) probablemente debido a la baja velocidad de regeneración de las especies activas. Al realizar la reacción en presencia de radiación, Proceso Foto Fenton Figura 6, se logra una desaparición total de ϕol y una reducción del COT de 63% a pH 6. Los menores valores de mineralización obtenidos a pH 3 puede deberse a la formación de especies difíciles de degradar como ácido maleico, oxálico, acético etc. los cuales tienen una alta estabilidad química [12].

El aumento de la mineralización obtenida en el Proceso foto Fenton respecto al sistema Fenton puede ser explicado teniendo en cuenta que la radiación permitiría regenerar las especies Co^{2+} y Fe^{3+} y producir OH^* acelerando el proceso de degradación de acuerdo a las reacciones (VI a X).



Por otra parte fue posible optimizar la reducción de COT a 95% en 180 min empleando una relación molar $H_2O_2/\phi ol$ de 105, 1 g/L de 10CM y pH 6.

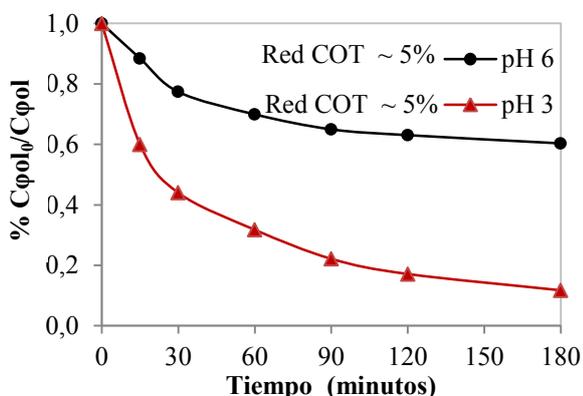


Figura 5: Desaparición de Fenol bajo proceso Fenton empleando 1 g/L de 10CM y 0.56M H₂O₂
H₂O₂/φol =2565

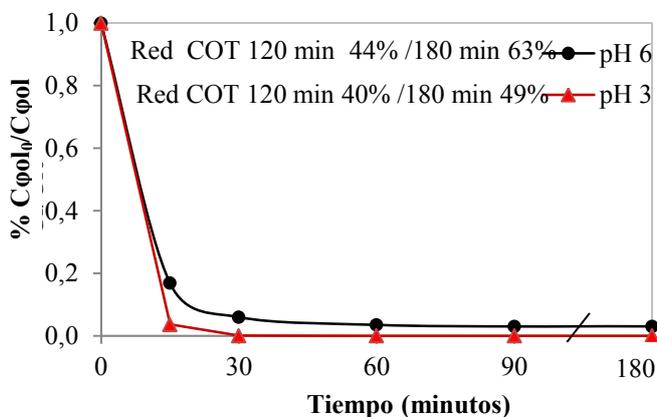


Figura 6: Reducción de fenol a pH 3 y 6 bajo proceso Foto Fenton empleando 1 g/L de 10CM y 0.56M de H₂O₂,
H₂O₂/φol =2565

Finalmente en todas las experiencias realizadas bajo el proceso Foto Fenton se analizó el lixiviado de Fe al medio de reacción, encontrando en todos los casos valores inferiores al 0,1 mg/L, corroborando que la reacción tuvo lugar en fase heterogénea.

Conclusiones

El catalizador 10CM preparado a partir de HDC mostró actividad catalítica para la degradación de fenol bajo condición Fenton heterogeneo, sin embargo los niveles de mineralización fueron bajos cercanos al 5%. Para el proceso foto Fenton se logró alcanzar un porcentaje de mineralización del 95%, empleando un pH controlado de 6, una relación molar H₂O₂/φol de 105, 1 g/L de 10CM y 180 min. de irradiación sin lixiviado de Fe. Los resultados obtenidos fueron correlacionados con la presencia de Co²⁺ y Fe³⁺ en la fase CoFe₂O₄ dispersa en una matriz de MgO.

Referencias

- [1] B. Iurascu, I.Siminiceanu, D. Vione, M.A. Gil, Water Res. 43 (2009) 1313-1322.
- [2] C. L. Hsueh, Y.H. Huang, C.Y. Chen. J. Hazard. Mater. B 129 (2006) 228-233.
- [3] J. Herney-Ramírez, M. Vicente, L. Madeira. App. Catal. B. 98 (2010) 10-26.
- [4] T. Nguyen, N. Phan, M. Do, K. Ngo. J. Hazard. Mater. 185 (2011) 653-661.
- [5] K. Rusevova, R. Köferstein, M. Rosell, H. Richnow, F. Kopinke, Anett Georgi. Chem. Eng. J. 239 (2014) 322-331
- [6] M. Gruttadauria, L. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, P. Lo Meo, C. Aprile, R. Noto. Appl.Catal. B: Environ. 75 (2007) 281-289.
- [7] A. Xu, M. Yang, R. Qiao, H. Du, C. Sun J. Hazard. Mater 147 (2007) 449-456.
- [8] U. Agú, M. Oliva, S. Marchetti, A. Heredia, S. Casuscelli, M. Crivello. J.Magn. Magn. Mater 369 (2014) 249-259
- [9] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonca, M.R. Nunes, F.M. Costa, Solid State Sci. 5 (2003) 383-392.
- [10] E. Ramírez, B. Theng, M. Mora. Ramírez App. Clay Sc 47 (2010) 182-192.
- [11] R Costa, M. Lelis, L. Oliveira, J.Fabris, J. Ardissond, R. Rios, C. Silva, R. Lago. Jour. Haz. Mat. B129 (2006) 171-178.
- [12] L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrino, V. Librando. Jour. Haz. Mat. 162 (2009) 588-606.