



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Ing. CARLA di LUCA

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRECTOR: DRA. ROSA J. FENOGLIO
CO-DIRECTOR: DRA. PAOLA A. MASSA



DIVISIÓN CATALIZADORES Y SUPERFICIES
INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
+Mar del Plata + marzo de 2015+

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas indispensables que durante los últimos cinco años contribuyeron de una u otra forma en la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar quiero agradecer a mis directoras, Rosita y Pao, por incursionarme en el ámbito de la investigación y darme la oportunidad de empezar a trabajar en ‘el apasionante’ mundo de la catálisis, pero sobre todo por creer en mí, incluso en mi capacidad insoportable de usar todo el tiempo posible y entregar siempre a fecha límite. Muchas gracias por su ayuda y aportes en la parte experimental de este trabajo, y en las correcciones de escritura. Por el compañerismo, la amistad, los chistes y la comprensión. A Rosita por todas las horas divertidas en la oficina y por dejarme pasarme a ‘su mitad’ de escritorio. A Pao por la paciencia infinita, el soporte permanente y por todas las ideas que ‘nos hicieron ilusión’.

A todos los integrantes de la División Catalizadores y Superficies. A Patricia por su gran conocimiento en el tema y sus sugerencias importantísimas sobre el informe de pretesis. A Ale, Carmiña, Edgardo, Mica y Patsy por su compañerismo y la buena onda de SIEMPRE. A Luli por ser mi gran amiga, por avanzar juntas durante los últimos diez años y disfrutar de los pequeños placeres de la vida. A Naty por convertirse en una gran amiga, por ayudarme en todo y por los tres meses geniales que compartimos juntas en Tarragona. A Fernando por su ayuda indispensable en la realización de gran parte de los ensayos y las mediciones que se incluyen en esta tesis. A los genios del vidrio, Héctor por hacer posible casi cualquier cosa con una efectividad inigualable (y los chistes infaltables) y a Pablo también claro. Y al invitado de Catálisis, Durru, por prestarme equipos y la buena onda ante todo.

A Paco por invitarme a su grupo y darme la posibilidad de trabajar y aprender en CATHETER. A Anton, por dedicarme parte de su tiempo, por las charlas interesantes y por sobre todo ‘dejar volar la imaginación’. A sus becarios, Oscar y Vero, por facilitarme todos sus recursos y

orientarme en lo que me hiciera falta en el laboratorio. A todos los CATHETER: Dana, Luis, Pallavi, Shailesh, Ana, Abel, Bárbara, Biniam, por todos los buenos momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio. A Chime por enseñarme a usar todos los equipos con paciencia y dedicación. A Susana, por ser una gran persona, ocuparse de todo y hacer que no falte nada en el laboratorio. A Sandra por encargarse de todas las gestiones necesarias.

A mis amigos de España que hicieron que sienta Tarragona como una segunda casa. A mi gran amigo David, con el que supimos groovear. A Sergio y Diego por los momentos argentinos, también a Xavi por sumarse a esos momentos. A Rubén por los momentos catalanes.

A mis compañeros de trabajo en la Planta Piloto: Clau, Quito, Anto, Gunther y Fabri; por las largas y divertidas jornadas de trabajo y por bancar mi ausencia durante mi estancia en España.

Al resto de los miembros de la comisión de seguimiento de tesis, Alejandra y Celso, por las lecturas de los informes de pretesis y las sugerencias realizadas.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Gustavo Marchetti por la colaboración en las determinaciones de espectros Mössbauer.

A todos los técnicos externos, gracias a los que pudieron realizarse gran parte de las caracterizaciones incluidas en este trabajo. A los técnicos de INTEMA, por constituir un gran respaldo para todos nosotros, en especial a Mariela, Eliseo y Martín Lere por las mediciones de DRX y análisis térmico. A María Julia por su gran entusiasmo en los análisis de microscopía. Al personal del Servei de Recursos Científics i Tècnics por su labor impecable y eficiente.

Al equipo de docentes de primer nivel que dictaron la 5^a Escuela de Síntesis de Materiales, por transferirme el *know-how* de los procesos ‘Sol-Hell’.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica y a la Universidad Nacional de Mar del Plata por el financiamiento de este trabajo de investigación. A CONICET por el otorgamiento de la beca doctoral y al Programa BEC.AR por la financiación de la estancia en Tarragona.

I wish to thank Dr. Hans-Jörg Wölk (SASOL, Germany), who has donated us a lot of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thanks to his kindness I could perform many of the studies included in this thesis.

Por último y muy importante a mi familia y amigos. A mamá, papá y Joaco por todo el amor, apoyarme siempre en todo y por hacer cosas increíbles por mí. A mis grandes amigos por el aguante. A Ro, Angie, Joaco y Maili por esos fines de semana que fueron a tomar mate conmigo al laboratorio en el peor plan del mundo o cenar una pizza y quedarse conmigo hasta las 00:00! A papá por llevarme a todos lados y ocuparse con dedicación a mis asuntos. Una mención especial va para mamucha, por el arte de tapa, a Angie y Joaco por los retoques de 'diseño'. Y a Nacho y Luli, por regalarme su tiempo en los detalles de último momento.

A todos ustedes **MUCHAS GRACIAS!**

ÍNDICE

| | |
|--------------------------------|-------------|
| AGRADECIMIENTOS..... | i |
| LISTADO DE FIGURAS..... | xi |
| LISTADO DE TABLAS..... | xix |
| RESUMEN..... | xxii |
| SUMMARY..... | xxv |

CAPÍTULO 1. ESTADO DE CONOCIMIENTO.....1

| | |
|---|----|
| 1.1 Tratamientos de efluentes líquidos..... | 3 |
| 1.1.1 Métodos convencionales | 4 |
| 1.1.2 Métodos avanzados | 5 |
| 1.2 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)..... | 7 |
| 1.2.1 Proceso Fenton clásico..... | 9 |
| 1.2.2 Proceso tipo-Fenton Heterogéneo..... | 13 |
| 1.3 Empleo de catalizadores sólidos en el proceso tipo-Fenton Heterogéneo..... | 17 |
| 1.3.1 Procesos de desactivación catalítica..... | 18 |
| 1.4 Fenol como molécula orgánica modelo..... | 22 |
| 1.4.1 Mecanismo de oxidación de fenol..... | 23 |
| 1.5 Alúmina como soporte catalítico..... | 27 |
| 1.5.1 Propiedades estructurales y superficiales..... | 28 |
| 1.5.2 Catalizadores tipo-Fenton heterogéneo soportados sobre alúmina..... | 29 |
| 1.6 Reactores continuos aplicados en la oxidación tipo-Fenton heterogénea..... | 32 |
| 1.7 Reactores de membrana catalítica (RMC)..... | 35 |
| 1.7.1 Reactores de membrana catalítica aplicados al tratamiento de efluentes..... | 39 |
| 1.8 Metodologías de preparación de catalizadores heterogéneos..... | 40 |
| 1.8.1 Incorporación de especies activas durante la síntesis del soporte..... | 41 |
| 1.8.1.1 Procesos sol-gel..... | 42 |

CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO.....46

| | |
|---|----|
| 2.1 Hipótesis..... | 48 |
| 2.2 Objetivos generales..... | 50 |
| 2.2.1 Objetivos específicos..... | 50 |
| 2.3 Originalidad y alcance del trabajo..... | 53 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES..... | 56 |
| 3.1 Materiales..... | 58 |
| 3.2 Preparación de sistemas catalíticos heterogéneos..... | 59 |
| 3.2.1 Preparación de catalizadores heterogéneos en base Fe soportados sobre alúminas comerciales por impregnación a humedad incipiente..... | 59 |
| 3.2.1.1 Impregnación en etapas sucesivas..... | 60 |
| 3.2.1.2 Tratamiento superficial por lavado con ácidos orgánicos..... | 61 |
| 3.2.1.3 Tratamiento de reducción en corriente de H ₂ | 62 |
| 3.2.2 Preparación de catalizadores heterogéneos a partir de metodologías no-convencionales..... | 62 |
| 3.2.2.1 Síntesis de γ -Al ₂ O ₃ a partir de la ruta de precipitación-digestión..... | 62 |
| 3.2.2.2 Metodología de síntesis sol-gel..... | 63 |
| 3.2.2.2.1 Síntesis de γ -Al ₂ O ₃ por el método del citrato..... | 63 |
| 3.2.2.2.2 Síntesis de catalizadores de Fe(III)-Al ₂ O ₃ a partir del método de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente (AIES)..... | 64 |
| 3.2.2.2.3 Pelletización de catalizadores de Fe(III)-Al ₂ O ₃ | 66 |
| 3.2.3 Preparación de membranas catalíticas en base Fe | 66 |
| 3.2.3.1 Fibras huecas cerámicas..... | 66 |
| 3.2.3.2 Impregnación húmeda a partir de fibras comerciales de alúmina..... | 67 |
| 3.2.3.3 Desarrollo de metodologías no-convencionales para la incorporación de la fase activa..... | 68 |
| 3.2.3.3.1 Preparación de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ a partir del método de microemulsión e incorporación sobre la membrana..... | 69 |
| 3.2.3.3.2 Precipitación de complejos de Fe sobre la cara externa de la membrana..... | 71 |
| 3.2.4 Nomenclatura de catalizadores..... | 72 |
| 3.3 Caracterización de catalizadores..... | 73 |
| 3.3.1 Fisorción de N ₂ | 73 |
| 3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)..... | 74 |
| 3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDAX)..... | 74 |
| 3.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)..... | 75 |
| 3.3.5 Análisis térmico (ATG-ATD)..... | 75 |
| 3.3.6 Reducción a Temperatura Programada (RTP)..... | 76 |
| 3.3.7 Desorción a Temperatura Programada de NH ₃ (DTP-NH ₃)..... | 76 |
| 3.3.8 Absorción Atómica (AA)..... | 77 |
| 3.3.9 Espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP)..... | 77 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.3.10 | Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 77 |
| 3.3.11 | Espectroscopía Raman..... | 78 |
| 3.3.12 | Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)..... | 78 |
| 3.3.13 | Espectroscopía Mössbauer..... | 78 |
| 3.4 | Oxidación tipo-Fenton de soluciones acuosas de fenol..... | 79 |
| 3.4.1 | Ensayos en un reactor discontinuo agitado..... | 79 |
| 3.4.2 | Ensayos en un reactor continuo de lecho fijo con flujo ascendente..... | 80 |
| 3.4.2.1 | Determinación del tiempo de residencia..... | 82 |
| 3.4.3 | Ensayos en un reactor de membrana catalítica (RMC)..... | 85 |
| 3.4.3.1 | Configuración experimental de RMCs para operación en semicontinuo | 85 |
| 3.4.4 | Caracterización de las muestras de reacción..... | 86 |
| 3.4.4.1 | Determinación de la concentración de fenol por un método fotométrico estándar..... | 86 |
| 3.4.4.2 | Determinación de la concentración de H ₂ O ₂ por iodometría..... | 87 |
| 3.4.4.3 | Determinación de la concentración de Carbono Orgánico Total (COT)..... | 88 |
| 3.4.4.4 | Identificación y cuantificación de fenol y compuestos intermediarios por HPLC..... | 88 |
| 3.4.4.5 | Determinación de la cantidad de hierro lixiviado..... | 89 |
| 3.4.5 | Análisis de resultados de reacción..... | 90 |

CAPÍTULO 4. OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DISCONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe₂O₃ SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES.....91

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1 | Características de los catalizadores de Fe ₂ O ₃ soportados sobre alúmina comercial ALFA-AESAR..... | 93 |
| 4.1.1 | Características superficiales y contenido de Fe..... | 93 |
| 4.1.2 | Difracción de Rayos X (DRX)..... | 96 |
| 4.1.3 | Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)..... | 99 |
| 4.1.4 | Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDAX)..... | 100 |
| 4.1.5 | Reducción a Temperatura Programada (RTP)..... | 103 |
| 4.1.6 | Espectroscopía Raman..... | 104 |
| 4.1.7 | Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)..... | 105 |
| 4.2 | Ensayos de peroxidación catalítica de soluciones acuosas de fenol..... | 108 |
| 4.2.1 | Ensayos preliminares..... | 108 |
| 4.2.1.1 | Efecto del precursor de Fe(III)..... | 108 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 4.2.1.2 | Efecto del tamaño de partícula | 110 |
| 4.2.1.3 | Ensayos blanco | 111 |
| 4.2.1.3.1 | Descomposición de H ₂ O ₂ | 112 |
| 4.2.2 | Efecto de la temperatura de reacción | 113 |
| 4.2.3 | Efecto de la concentración inicial de fenol | 115 |
| 4.2.4 | Efecto de la concentración y dispersión de especies de Fe | 117 |
| 4.2.5 | Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ | 119 |
| 4.2.5.1 | Dosificación secuencial de H ₂ O ₂ | 120 |
| 4.2.6 | Procesos de lixiviación, contribución homogénea y mejoras en la estabilidad catalítica | 121 |
| 4.2.7 | Estudios de CWHPO de fenol con catalizadores calcinados a 900 °C | 126 |
| 4.2.7.1 | Efecto del contenido total de Fe | 126 |
| 4.2.7.2 | Efecto de la concentración de catalizador y/o soporte en el sistema | 128 |
| 4.2.7.3 | Estabilidad catalítica y contribución homogénea | 131 |
| 4.2.7.4 | Efecto del soporte en presencia de Fe(II) homogéneo | 133 |
| 4.2.7.5 | Efecto combinado de utilizar elevada carga total de Fe: aumento del contenido de Fe y de la concentración de catalizador | 137 |
| 4.2.7.5.1 | Peroxidación catalítica de soluciones menos concentradas de fenol | 139 |
| 4.2.8 | Estabilidad mecánica del soporte | 141 |
| 4.3 | Conclusiones Parciales | 141 |

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DE LECHO FIJO CONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES EN BASE Fe SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES.....146

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.1 | Preparación de las muestras | 148 |
| 5.1.1 | Efecto de etapas adicionales de tratamiento: lavado con ácidos orgánicos y reducción en corriente de H ₂ | 148 |
| 5.2 | Ensayos preliminares de reacción | 150 |
| 5.2.1 | Descomposición de H ₂ O ₂ en un reactor discontinuo | 150 |
| 5.2.2 | Ensayos de peroxidación catalítica de soluciones acuosas de fenol en un reactor discontinuo | 152 |
| 5.2.2.1 | Efecto del tratamiento por lavado con ácidos orgánicos | 154 |
| 5.2.2.2 | Efecto del ajuste del pH inicial | 157 |
| 5.3 | Características de los catalizadores de Fe ₂ O ₃ soportados sobre esferas comerciales de alúmina SASOL | 159 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 5.3.1 | Características superficiales y contenido de Fe..... | 159 |
| 5.3.2 | Difracción de Rayos X (DRX)..... | 162 |
| 5.3.3 | Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)..... | 164 |
| 5.3.4 | Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDAX)..... | 164 |
| 5.3.5 | Reducción a Temperatura Programada (RTP)..... | 166 |
| 5.3.6 | Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)..... | 167 |
| 5.3.7 | Espectroscopía Mössbauer..... | 169 |
| 5.4 | Ensayos de peroxidación catalítica de soluciones acuosas de fenol en modo continuo. | 172 |
| 5.4.1 | Ajuste de las condiciones primarias de reacción..... | 172 |
| 5.4.2 | Efecto del tratamiento ácido sobre la performance catalítica..... | 173 |
| 5.4.3 | Efecto del tratamiento de reducción en corriente de H ₂ | 177 |
| 5.4.4 | Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno..... | 177 |
| 5.4.5 | Evaluación de la contribución homogénea..... | 178 |
| 5.4.6 | Procesos de desactivación catalítica..... | 181 |
| 5.4.7 | Vida útil del catalizador 4Fe900..... | 183 |
| 5.4.8 | Efecto de la carga de catalizador..... | 185 |
| 5.4.9 | Efecto de la incorporación de una corriente de recicló..... | 187 |
| 5.4.9.1 | Acumulación de una fracción refractaria de COT..... | 189 |
| 5.4.10 | Efecto de la concentración inicial de fenol..... | 191 |
| 5.4.10.1 | Influencia de la carga de catalizador..... | 194 |
| 5.4.10.2 | Influencia del caudal de alimentación..... | 195 |
| 5.5 | Conclusiones parciales..... | 196 |

CAPÍTULO 6. MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: A) Desarrollo de catalizadores Fe(III)–Alúmina a partir de metodologías de síntesis alternativas.....202

| | | |
|---------|--|-----|
| 6.1 | Selección de la ruta de síntesis..... | 204 |
| 6.1.1 | Método de precipitación-digestión..... | 204 |
| 6.1.2 | Método sol-gel citrato..... | 206 |
| 6.1.3 | Método sol-gel por autoensamblaje inducido por evaporación del solvente (AIES)..... | 207 |
| 6.1.3.1 | Ajuste de los parámetros de síntesis..... | 207 |
| 6.2 | Características de las alúminas y los catalizadores Fe(III)-Al ₂ O ₃ sintetizados en el laboratorio por el método sol-gel..... | 209 |
| 6.2.1 | Fisisorción de N ₂ | 210 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.2.2 | Análisis térmico (ATG-ATD) | 213 |
| 6.2.3 | Difracción de Rayos X (DRX) | 214 |
| 6.2.4 | Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) | 217 |
| 6.2.5 | Espectroscopía Raman | 219 |
| 6.2.6 | Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) | 220 |
| 6.2.7 | Espectroscopía Mössbauer | 221 |
| 6.3 | Estudios preliminares de peroxidación de soluciones acuosas de fenol en un reactor discontinuo | 222 |
| 6.3.1 | Identificación de intermediarios de reacción mediante HPLC | 227 |
| 6.4 | Conclusiones parciales | 228 |

CAPÍTULO 7. MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: B) Desarrollo de membranas catalíticas en base Fe a partir metodologías originales.....231

| | | |
|-------|---|-----|
| 7.1 | Metodología de incorporación de Fe(III) | 233 |
| 7.2 | Características de las membranas catalíticas en base Fe | 234 |
| 7.2.1 | Difracción de Rayos X (μ -DRX) | 234 |
| 7.2.2 | Microscopía Electrónica de Barrido en condiciones ambientales (MEBA-EDAX) | 236 |
| 7.2.3 | Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) | 239 |
| 7.2.4 | Desorción a Temperatura Programada de NH ₃ (DTP- NH ₃) | 241 |
| 7.3 | Estudios preliminares de peroxidación de fenol bajo operación en semicontinuo | 242 |
| 7.3.1 | Puesta a punto del reactor | 242 |
| 7.3.2 | CWHPO de soluciones acuosas de fenol | 243 |
| 7.4 | Conclusiones parciales | 246 |

CONCLUSIONES FINALES.....250

TRABAJO FUTURO.....257

NOMENCLATURA.....260

REFERENCIAS.....262

PUBLICACIONES.....279

LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. ESTADO DE CONOCIMIENTO

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. N° Publicaciones vs. año de publicación (en el período 1997-2015) encontradas a través de ScienceDirect para la búsqueda general de <i>water treatment</i> | 3 |
| Figura 1.2. Clasificación de los contaminantes y sus métodos de tratamiento. Tomada de http://www.estrucplan.com.ar/Efluliq.htm | 4 |
| Figura 1.3. Mapa tecnológico de la aplicabilidad de diferentes técnicas de tratamiento de aguas. [Centi y Perathoner, 2005]. | 6 |
| Figura 1.4. N° Publicaciones vs. año de publicación (en el período 1996-2015) en la revista Applied Catalysis B: Environmental bajo la búsqueda general: <i>water treatment (WT)</i> , <i>advanced oxidation processes</i> y <i>WT + s</i> | 8 |
| Figura 1.5. Interacciones entre Fe^{2+} y H_2O_2 . Tomado de Magario y col. 2012. | 11 |
| Figura 1.6. Esquema general de reacción propuesto para la CWHPO de compuestos fenólicos utilizando un catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$: (a) reacciones sobre la superficie del catalizador; (b) reacciones en el seno de la fase líquida y (c) reacciones paralelas en ausencia de oxidante. Tomado de Melero y col. 2007. | 17 |
| Figura 1.7. Mecanismos de desactivación en catalizadores heterogéneos. Tomado de Moulijn y col. 2008. | 19 |
| Figura 1.8. Mecanismo de disolución de hierro y contribución homogénea para un catalizador Fe-Si en presencia de fenol y H_2O_2 . Tomado de Huang y Huang 2008. | 20 |
| Figura 1.9. Molécula de fenol. | 22 |
| Figura 1.10. Mecanismo propuesto para la oxidación Fenton homogénea (Fe^{2+}) de fenol en medio acuoso. Tomado de Zazo y col. 2005. | 24 |
| Figura 1.11. Esquema simplificado de la oxidación de fenol. Tomado de Liotta y col. 2009. | 25 |
| Figura 1.12. Esquema de reacción propuesto por Mijangos y col. 2006 para explicar los cambios de color durante la oxidación de fenol. | 25 |
| Figura 1.13. Intermediarios ácidos de carácter fuertemente complejante para el Fe. Adaptado de Magario y col. 2012. | 27 |
| Figura 1.14. Celda experimental tipo espinela cúbica para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ determinada experimentalmente. Tomada de Trueba y Trasatti 2005. | 29 |
| Figura 1.15. Principales funciones de un reactor de membrana: (a) Extractor; (b) Distribuidor y (c) Contactor. Tomado de Julbe y col. 2001. | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 1.16. Reactor de membrana cerámica tipo fibra hueca. Tomado de [Gallucci y Basile, 2011]. | 38 |
| Figura 1.17. Representación esquemática de una membrana modificada: (A) depósito tipo monocapa o multicapa;(B) nanopartículas entre los poros; (C) film delgado sobre la superficie de la membrana bloqueando los poros y (D) taponamiento de poros en cierta región cercana a la superficie. Tomado de Burggraaf, 1996..... | 39 |
| Figura 1.18. Comparación entre el contacto reactivo/catalizador en un: (a) reactor clásico y (b) reactor de membrana catalítica tipo contactor. Adaptado de Julbe y col. 2001. | 39 |
| Figura 1.19. Proceso sol-gel..... | 43 |

CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Principales ejes de trabajo..... | 52 |
|--|----|

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Esquema de síntesis de Fe(III)-Al ₂ O ₃ a partir del método de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente..... | 65 |
| Figura 3.2. Cilindros extrudados con el catalizador FC700-87 preparado por el método sol-gel a partir de isopropóxido de aluminio, cloruro férrico, P123, secado a 40 °C y calcinado a 700 °C. | 66 |
| Figura 3.3. Membrana de fibra hueca cerámica con tamaño de poro nominal de 20 nm..... | 67 |
| Figura 3.4. Aspecto visual de las membranas impregnadas con cloruro férrico..... | 68 |
| Figura 3.5. Síntesis de NPs de hematita a partir del método de microemulsión..... | 70 |
| Figura 3.6. Incorporación de Fe a partir del filtrado inverso de la microemulsión de NPs de hematita..... | 70 |
| Figura 3.7. Aspecto visual para las diferentes metodologías de incorporación de Fe: (a) precipitación de azul de Prusia sobre la cara externa de la membrana y (b) Filtrado reverso de una microemulsión de NPs de hematita..... | 72 |
| Figura 3.8. Configuración experimental para los ensayos de CWHPO en un reactor discontinuo..... | 80 |
| Figura 3.9. Configuración experimental para los ensayos de CWHPO en un reactor continuo de lecho fijo..... | 82 |
| Figura 3.10. Configuración experimental del reactor de membrana catalítica bajo operación en semicontinuo..... | 86 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.11. Adaptación de las fibras huecas para ser acopladas al sistema de tuberías. | 86 |
| Figura 3.12. Técnicas analíticas estándar: (a) Determinación de fenol por un método colorimétrico estándar y (b) determinación de peróxido de hidrógeno por titulación iodométrica | 88 |

CAPÍTULO 4. OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DISCONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe₂O₃ SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

| | |
|---|-----|
| Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción (a) y distribución de tamaño de poros (b) para el soporte de alúmina fresco, alúmina calcinada a 900°C y el catalizador 2FeAl900..... | 95 |
| Figura 4.2. Resultados de DRX para 0,5FeAl400, 4FeAl400, 4FeAl900, 7FeAl400 y los patrones frescos de γ -Al ₂ O ₃ ALFA AESAR y α -Fe ₂ O ₃ | 97 |
| Figura 4.3. DRX para el catalizador 2FeAl calcinado a diferentes temperaturas y una mezcla mecánica Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (2%P/P Fe, ox. 900 °C), se incluyen también los patrones de γ -Al ₂ O ₃ y α -Fe ₂ O ₃ | 98 |
| Figura 4.4. Imágenes de MET para (a) Al ₂ O ₃ -900 y (b) 2FeAl900. | 100 |
| Figura 4.5. MEB-EDAX para los diferentes catalizadores: (a) 0,5FeAl900 y 4FeAl900 (2000x); (b) 2FeAl400 y 2FeAl900 (1000x) y (c) 7FeAl400 (2000x), donde z1 y z2 se refieren a diferentes regiones del pellet..... | 101 |
| Figura 4.6. MEB-EDAX y mapeo superficial de Fe para diferentes catalizadores..... | 103 |
| Figura 4.7. Resultados de RTP para el catalizador 2FeAl400 y el patrón de hematita. | 104 |
| Figura 4.8. Resultados de Espectroscopía Raman para diferentes catalizadores Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 105 |
| Figura 4.9. Espectros de XPS del orbital Fe2p para diferentes catalizadores Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 107 |
| Figura 4.10. Conversión de Fenol, H ₂ O ₂ y COT para los catalizadores 2FeAl900 y 0,5FeAl900 a 70 °C. Los símbolos rellenos se corresponden con el material impregnado a partir de citrato Fe(III), y los vacíos a nitrato Fe(III) ([Fenol] = 0,048 mol/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2, [Fe] _T ≈ 36 mg/L)..... | 110 |
| Figura 4.11. Conversión de H ₂ O ₂ en ausencia de fenol a diferentes temperaturas (60 – 90°C) utilizando el catalizador 2FeAl400 ([Cat] = 0,9 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,802 M y [Fe] _T ≈ 20 mg/L) .. | 113 |
| Figura 4.12. Conversión de fenol, COT y H ₂ O ₂ en función del tiempo de reacción, para el catalizador 2FeAl400 a diferentes temperaturas de reacción (T = 60 – 90 °C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = 0,9 g/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 16,8)..... | 116 |
| Figura 4.13. Efecto de la concentración y dispersión de Fe para las series i, ii y iii: (a) Conversión H ₂ O ₂ vs. [Fe], (b) Conversión COT vs. [Fe], (c) Eficiencia en el uso de H ₂ O ₂ vs [Fe] y (d) Conversión H ₂ O ₂ , COT y η vs. [Cat] para la serie iii. | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.14. Efecto de la concentración inicial de oxidante (2FeAl400, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = 1,8 g/L, T = 70 °C)..... | 120 |
| Figura 4.15. Conversión de fenol, COT y H ₂ O ₂ en función del tiempo de reacción para catalizadores 2FeAl400, 2FeAl900, 2FeAl900-Ext y Fe(II) + γ-Al ₂ O ₃ (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = [γ-Al ₂ O ₃] = 0,9 g/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 16,8)..... | 124 |
| Figura 4.16. Evolución de color en un ensayo típico de CWHPO de fenol (5 g/L) con el catalizador 2FeAl900 (T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = 1,8 g/L, ([H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2). | 126 |
| Figura 4.17. Conversión de fenol, COT y H ₂ O ₂ en función del tiempo de reacción para catalizadores con diferentes contenidos de Fe (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = 1,8 g/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2). | 128 |
| Figura 4.18. Conversión de fenol, COT y H ₂ O ₂ en función del tiempo de reacción para catalizadores con diferentes contenidos de Fe (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Fe] _T ≈ 36 mg/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2). | 131 |
| Figura 4.19. Conversiones de fenol, COT y H ₂ O ₂ en función del tiempo de reacción, utilizando Fe en fase homogénea y diferentes cargas de γ-Al ₂ O ₃ (T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Fe] _T ≈ 36 mg/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2)..... | 134 |
| Figura 4.20. Conversiones de COT en función del tiempo de reacción para diferentes sistemas homo-heterogéneos en base Fe: 0,5FeAl900, Fe(II) homogéneo, Fe(II) + γ-Al ₂ O ₃ ALFAAESAR, Fe(II) + γ-Al ₂ O ₃ SASOL, Fe(II) + α-Al ₂ O ₃ , Fe(II) + cordierita y Fe(II) + SiO ₂ (T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Fe] _T ≈ 36 mg/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2)..... | 136 |
| Figura 4.21. Conversiones de COT, concentración de H ₂ O ₂ y evolución de pH en función del tiempo de reacción, empleando los catalizadores 0,5FeAl900 y 4FeAl900 (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = 7,2 g/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2)..... | 138 |
| Figura 4.22. CWHPO de fenol con el catalizador 4FeAl900 (T = 70°C, [Cat] = 0,9 g/L, [Fenol] ₀ = 0,005 M, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 14)..... | 140 |

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DE LECHO FIJO CONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES EN BASE Fe SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

| | |
|--|-----|
| Figura 5.1. Comparación de catalizadores en base Fe impregnados a partir de citrato y nitrato férrico: a) imagen de los pellets esféricos, b) perfil FeK EDAX a lo largo del corte transversal del pellet y c) contenido Fe (%P/P) determinado a partir de EDAX para diferentes regiones del pellet (zona interna: 1 centro, 2 intermedio, 3 cercano a la superficie; zona externa: 4 casquete esférico). La nomenclatura 1s, significa una etapa de impregnación y 2s, dos etapas consecutivas de impregnación..... | 149 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Figura 5.2. Conversión de H ₂ O ₂ en ausencia de fenol a diferentes temperaturas (40 – 70°C) utilizando el catalizador 4Fe900 ([Cat] = 9,1 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,672 mol/L y [Fe] _T ≈ 380 mg/L). | 151 |
| Figura 5.3. Resultados de CWHPO usando el catalizador 4Fe900 para la reacción llevada a cabo a 50 °C: (a) Perfiles de conversión de fenol, COT, H ₂ O ₂ y evolución del pH; (b) Espectro UV-Visible ([Fenol] ₀ = 5 g/L; [Cat] = 9,1 g/L; [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 14). | 154 |
| Figura 5.4. Sobrenadante final de reacción para los estudios de CWHPO efectuados con 9,1 g/L de 4Fe900ac: (a) T = 50 °C, [Fenol] ₀ = 5 g/L; (b) T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 5 g/L y (c) T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 1 g/L. | 156 |
| Figura 5.5. Isotermas de adsorción-desorción (a) y distribución de tamaño de poros (b) para el soporte de alúmina fresco, alúmina calcinada a 900°C y los catalizadores 4Fe400, 4Fe900 (2s), 4Fe900 (1s), 4Fe900ac y 4Fe900ox. | 161 |
| Figura 5.6. Difractogramas de los catalizadores en base Fe calcinados a 400, 900 y 1400 °C. Con fines comparativos se incluyen los difractogramas de la alúmina comercial SASOL (Nomenclatura: α corresponde a α-Al ₂ O ₃ ; θ/δ corresponde a θ-Al ₂ O ₃ ó δ-Al ₂ O ₃ respectivamente; γ corresponde a γ-Al ₂ O ₃). | 163 |
| Figura 5.7. Patrones de DRX para alfa alúmina y el catalizador calcinado a 1400 °C (4Fe1400), con fines comparativos también se incluye el patrón de hematita. | 163 |
| Figura 5.8. Imagen de MET para el catalizador 4Fe900ac. | 164 |
| Figura 5.9. MEB-EDAX para los catalizadores (a) 4Fe900, (b) 4Fe900ac y (c) 4Fe900ox (2000x). | 165 |
| Figura 5.10. Termogramas de RTP para los catalizadores 4Fe900, 4Fe900ac y 4Fe900ox (Condiciones experimentales: gas portador 5% H ₂ – 95% Ar, Q = 15 mL/min, Rampa = 7 °C/min, masa = 100 mg). | 166 |
| Figura 5.11. Resultados de XPS para el catalizador 4Fe900ac, deconvolución del pico Fe2p. | 167 |
| Figura 5.12. Resultados de Mössbauer para los catalizadores (a) 4Fe900ac y (b) 4Fe900ac-R a temperatura ambiente. Se muestran los espectros para las muestras frescas y usadas. | 171 |
| Figura 5.13. Ensayos extendidos de CWHPO de fenol: Efecto del tratamiento ácido. Conversiones de fenol, COT, H ₂ O ₂ y evolución del pH (T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 5 g/L, W _{cat} = 20 g, Q = 5,4 mL/min, θ = 4 min, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 10,5). | 174 |
| Figura 5.14. Aspecto visual del lecho catalítico: (a) período de inducción; (b) transición y (c) fase de reacción. | 175 |
| Figura 5.15. Conversión de COT, eficiencia η y % de Fe lixiviado para los diferentes catalizadores ensayados: 4Fe400, 4Fe900, 4Fe900ac, 4Fe900ox and 4Fe900ac-R (T = 70 °C, [Fenol] ₀ = 5 g/L, W _{cat} = 20 g, Q = 5,4 mL/min, θ = 4 min, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 10,5 ó *11,2). Las conversiones de COT y las eficiencia de H ₂ O ₂ se calculan sobre un promedio de las primeras 6 h de reacción luego del periodo de inducción. | 177 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.16. Aspecto visual del catalizador 4Fe900ac fresco y usado en la oxidación de 5 g/L de fenol..... | 182 |
| Figura 5.17. Espectro IR para el catalizador 4Fe900: (a) muestra usada, (b) muestra usada y recalcinada a 500 °C y (c) catalizador fresco. | 183 |
| Figura 5.18. Vida útil del catalizador 4Fe900 ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 10,5$). Los porcentajes reportados se calculan sobre un promedio de las primeras 6 h de reacción luego del periodo de inducción..... | 185 |
| Figura 5.19. Efecto de la carga de catalizador (W_{cat}) con 4Fe900ac-R ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las primeras 4 h posteriores al periodo de inducción..... | 187 |
| Figura 5.20. Efecto de la incorporación de una corriente de reciclo R con 4Fe900ac-R ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las primeras 4 h posteriores al periodo de inducción. | 188 |
| Figura 5.21. Ensayo de CWHPO de fenol con reciclo total $R = 1$ ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$). | 189 |
| Figura 5.22. Conversión de COT para la CWHPO de ácidos orgánicos en un reactor discontinuo con el catalizador 4Fe900ac ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{COT}]_0 = 1,5\text{ g/L}$, $[\text{Cat}] = 9,1\text{ g/L}$, dosificación H_2O_2 estequiométrica). | 190 |
| Figura 5.23. Ensayo de CWHPO para diferentes concentraciones de fenol con el catalizador 4Fe900ac. Conversiones de fenol, COT, H_2O_2 y evolución del pH ($T = 70\text{ °C}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, con $r = [\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}]$). | 192 |
| Figura 5.24. Aspecto visual del catalizador 4Fe900ac fresco y usado en la oxidación de 1 g/L de fenol..... | 192 |
| Figura 5.25. Concentración de Fe lixiviado vs tiempo (4Fe900ac, $[\text{Fenol}]_0 = 1\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$). | 193 |
| Figura 5.26. Influencia de la carga de catalizador (W_{cat}) con 4Fe900ac ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 1\text{ g/L}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las 6 h posteriores al periodo de inducción..... | 195 |
| Figura 5.27. Influencia del tiempo de residencia ($\theta = 4\text{ min}$) con 4Fe900ac ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 1\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las 6 h posteriores al periodo de inducción..... | 196 |

CAPÍTULO 6. MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: A) Desarrollo de catalizadores Fe(III)–Alúmina a partir de metodologías de síntesis alternativas

| | |
|--|-----|
| Figura 6.1. Imágenes de microscopía electrónica de alúmina calcinada a 900 °C, sintetizada por el método de precipitación-digestión: (a) Imagen MEB (2000x) y (b) MET (80000x). | 205 |
| Figura 6.2. Imágenes de microscopía electrónica de alúmina calcinada a 900 °C, sintetizada por el método del citrato: (a) Imagen MEB (500x) y (b) MET (50000x) ¹ | 207 |
| Figura 6.3. Aspecto visual de los soles homogéneos obtenidos a partir de IPA, P123, nitrato férrico, HNO ₃ y etanol. Los soles transparentes corresponden al blanco de Al ₂ O ₃ y los anaranjados contienen Fe. | 209 |
| Figura 6.4. Isotermas de adsorción-desorción para muestras de alúmina y catalizadores Fe-alúmina secadas durante 48 horas a 60 °C. | 212 |
| Figura 6.5. Isotermas de adsorción-desorción para muestras de alúmina y catalizadores Fe-alúmina secadas durante 72 horas a 40 °C. | 213 |
| Figura 6.6. Resultados ATG (a) y ATD (b) para los geles AN40-73, FN40-74, AC40-75, FC40-76. | 214 |
| Figura 6.7. Resultados de DRX para diferentes catalizadores preparados por el método sol-gel. Con fines comparativos se incluyen los patrones de γ -Al ₂ O ₃ y α -Fe ₂ O ₃ | 215 |
| Figura 6.8. Imágenes de MET para los catalizadores preparados a partir de IPA, P123, nitrato férrico, secados a 60 °C y calcinados a 400 °C. | 217 |
| Figura 6.9. Imágenes de MET para los catalizadores preparados a partir de IPA, P123, nitrato y cloruro férrico, secados a 40 °C y calcinados a diferentes temperaturas. | 218 |
| Figura 6.10. Resultados de Espectroscopía Raman para los catalizadores FN40060-60 y FN90060-60. Con fines comparativos se incluyen los patrones de hematita y hercinita. | 219 |
| Figura 6.11. Resultados de XPS para el catalizador FN40040-70, deconvolución del pico Fe2p. | 220 |
| Figura 6.12. Resultados de Mössbauer para el catalizados FN40040-70 a temperatura ambiente. | 221 |
| Figura 6.13. CWHPO de fenol en un reactor discontinuo utilizando diferentes preparaciones de catalizadores a partir de isopropóxido de aluminio y P123 (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 1 g/L, [Fe] ≈ 50 mg/L, empleando una relación [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 14 al inicio del ensayo). | 226 |

CAPÍTULO 7. MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: B) Desarrollo de membranas catalíticas en base Fe a partir metodologías originales

| | |
|---|-----|
| Figura 7.1. Resultados de μ -DRX para la membrana calcinada a 900 °C. | 235 |
| Figura 7.2. Resultados de μ -DRX para la membrana con incorporación de Fe a partir de una microemulsión de <i>nanorods</i> de hematita (RMC3). | 235 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.3. Resultados de μ -DRX para la membrana con incorporación de Fe por precipitación de AP (RMC4). | 236 |
| Figura 7.4. Imágenes MEBA para diferentes regiones de la membrana CEPARATION™ ($\Phi = 20$ nm) calcinada a 900 °C..... | 237 |
| Figura 7.5. Imágenes MEBA para diferentes regiones de la membrana impregnada con cloruro férrico y calcinada a 900 °C (RMC1)..... | 237 |
| Figura 7.6. Perfil MEBA-EDAX para diferentes posiciones a lo largo de la sección transversal de la membrana impregnada con cloruro férrico y calcinada a 900 °C (RMC1). | 237 |
| Figura 7.7. Imágenes MEBA para diferentes regiones de la membrana impregnada con nitrato de cobre y calcinada a 900 °C. | 238 |
| Figura 7.8. Perfil MEBA-EDAX para diferentes posiciones a lo largo de la sección transversal de la membrana impregnada con nitrato de Cu y calcinada a 900 °C. | 238 |
| Figura 7.9. Resultados MEBA-EDAX para diferentes regiones de la membrana preparada por precipitación de AP sobre la superficie externa y calcinada a 900 °C (RMC4). | 239 |
| Figura 7.10. Resultados MEBA-EDAX para diferentes regiones de la membrana preparada por filtración reversa de una microemulsión de <i>nanorods</i> de hematita sobre la superficie externa y calcinada a 900 °C (RMC3)..... | 239 |
| Figura 7.11. Imágenes de MET para la microemulsión de NR de hematita..... | 240 |
| Figura 7.12. Perfil de DTP-NH ₃ para el catalizador 4Fe900ac y la membrana RMC1. | 241 |
| Figura 7.13. Aspecto visual del sobrenadante de reacción luego de 4 horas de reacción con RMC1..... | 245 |

LISTADO DE TABLAS

CAPÍTULO 1. ESTADO DE CONOCIMIENTO

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1. Clasificación de Procesos de Oxidación Avanzadas..... | 7 |
| Tabla 1.2. Mecanismos de reacción propuestos para la oxidación de compuestos orgánicos sobre la superficie de óxidos de hierro a través de reacciones tipo-Fenton..... | 15 |
| Tabla 1.3. CWHPO de contaminantes orgánicos utilizando catalizadores heterogéneos de Fe-Al bajo condiciones moderadas de operación (con fines comparativos también se incluyen resultados para sistemas de Cu-Al y Fe-Si)..... | 31 |
| Tabla 1.4. Resumen de estudios de CWHPO bajo operación en continuo utilizando catalizadores de Fe..... | 34 |

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1. Sustancias químicas utilizadas en la preparación de los diversos sistemas catalíticos..... | 58 |
| Tabla 3.2. Sustancias químicas utilizadas para la reacción de peroxidación en medio acuoso... 59 | |
| Tabla 3.3. Sustancias químicas utilizadas para las determinaciones analíticas de las muestras obtenidas. | 59 |
| Tabla 3.4. Resumen de nomenclatura de diferentes muestras de catalizadores. | 72 |
| Tabla 3.5. Propiedades del líquido y el gas empleadas en la determinación del tiempo de residencia..... | 84 |
| Tabla 3.6. Determinaciones del tiempo de residencia..... | 84 |

CAPÍTULO 4. OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DISCONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe₂O₃ SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.1. Características superficiales y contenido de Fe..... | 94 |
| Tabla 4.2. Contenido de Fe determinados por EDAX | 102 |
| Tabla 4.3. Resultados de XPS para diferentes catalizadores Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 108 |
| Tabla 4.4. Resumen de experimentos blanco a 70 °C. | 111 |
| Tabla 4.5. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden ([Cat] = 0,9 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,802 M). | 113 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4.6. Resultados de reacción para diferentes concentraciones iniciales de fenol (0,5 – 5 g/L) luego de 240 min de operación con el catalizador 2FeAl400 (T = 70°C, [Cat] = 0,9 g/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 16,8). | 115 |
| Tabla 4.7. Resultados de reacción para diferentes cargas de catalizador y contenido total de Fe luego de 240 min de operación (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 16,8). | 117 |
| Tabla 4.8. Resultados de reacción luego de 240 min de operación utilizando diferente carga inicial de Fe (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Cat] = 1,8 g/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2). | 128 |
| Tabla 4.9. Resultados de reacción luego de 240 min de operación utilizando diferentes concentraciones de catalizador (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Fe] _T ≈ 36 mg/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2). | 130 |
| Tabla 4.10. Resultados de reacción luego de 240 min de operación utilizando diferentes concentraciones de γ-Al ₂ O ₃ (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 0,048 M, [Fe] _T ≈ 36 mg/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 11,2). | 135 |
| Tabla 4.11. Comparación de resultados con los reportados en la literatura para la misma concentración inicial de fenol. | 141 |

CAPÍTULO 5. OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DE LECHO FIJO CONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES EN BASE Fe SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

| | |
|---|-----|
| Tabla 5.1. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para la descomposición de H ₂ O ₂ con el material 4Fe900 a diferentes temperaturas ([Cat] = 9,1 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,672 mol/L). | 152 |
| Tabla 5.2. Resultados de CWHPO de soluciones concentradas de fenol: Efecto del tratamiento ácido ([Cat] = 9,1 g/L; [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 14). | 155 |
| Tabla 5.3. Características superficiales y contenido de Fe de sistemas Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (SASOL) con tratamientos ácidos. | 160 |
| Tabla 5.4. Resultados de XPS para diferentes catalizadores Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 168 |
| Tabla 5.5. Resultados de Mössbauer para los catalizadores 4Fe900, 4Fe900ox y 4Fe900ac fresco y usado. | 170 |
| Tabla 5.6. Resultados de Mössbauer para el catalizador 4Fe900ac-R fresco y usado. | 171 |
| Tabla 5.7. Resumen de experimentos para evaluar la contribución homogénea. | 180 |

CAPÍTULO 6. MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: A) Desarrollo de catalizadores Fe(III)–Alúmina a partir de metodologías de síntesis alternativas

| | |
|--|-----|
| Tabla 6.1. Mediciones de área superficial para las alúminas sintetizadas por el método deprecipitación-digestión y calcinadas a 550 °C..... | 206 |
| Tabla 6.2. Mediciones de área superficial para las alúminas sintetizadas por el método del citrato..... | 206 |
| Tabla 6.3. Determinación de áreas superficiales para los catalizadores preparados por la vía sol-gel a partir de diferentes parámetros de síntesis..... | 211 |
| Tabla 6.4. Resultados de Mössbauer para el catalizador preparado por la vía sol-gel FN40040-70..... | 221 |
| Tabla 6.5. Concentraciones de catalizador en polvo empleadas en los ensayos de CWHPO de fenol para conservar una concentración constante de Fe de ~ 50 mg/L..... | 223 |
| Tabla 6.6. Resultados de reacción luego de 360 min de operación utilizando diferentes preparaciones de catalizadores a partir de IPA y P123 (T = 70°C, [Fenol] ₀ = 1 g/L, [Fe] ≈ 50 mg/L, [H ₂ O ₂]:[Fenol] = 14)..... | 223 |

RESUMEN

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) constituyen una alternativa promisorio para el tratamiento efectivo de efluentes líquidos. Estas tecnologías se basan en la generación de especies fuertemente oxidantes, como es el radical hidroxilo $\bullet\text{HO}$, permitiendo la mineralización de contaminantes orgánicos en dióxido de carbono y agua, o al menos su oxidación parcial en compuestos menos tóxicos, bajo condiciones moderadas de presión y temperatura. El presente trabajo se propone contribuir al desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos, aplicados a la oxidación de soluciones concentradas de fenol en medio acuoso, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante (CWHPO). La elevada concentración inicial de fenol (0,5 – 5 g/L) impone un medio de reacción fuertemente agresivo, que permite ensayar el material en condiciones de operación extremas. De este modo, la preparación de catalizadores sólidos se enfocó hacia el desarrollo de materiales activos y estables en las condiciones de operación seleccionadas (presión atmosférica, temperaturas inferiores a 90°C y elevada carga de contaminante orgánico), y de bajo costo, para que su implementación tecnológica en una planta de tratamiento de aguas resulte factible desde el punto de vista económico.

A lo largo del trabajo se desarrollaron diferentes materiales en base Fe soportado/incluido en alúmina. Si bien el hierro es un elemento abundante y la alúmina un soporte catalítico extensamente empleado en diferentes reacciones de interés tecnológico, se debe destacar que el estudio de CWHPO de fenoles mediante sistemas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido escasamente reportado en la literatura. En consecuencia, resulta de gran interés extender el conocimiento acerca del comportamiento de tales sistemas.

En este contexto, se prepararon diferentes catalizadores de óxido férrico soportado sobre alúminas comerciales mesoporosas, empleando técnicas convencionales de impregnación húmeda. Según las diferentes preparaciones, se evaluó el efecto de diversos tratamientos simples sobre las propiedades finales del catalizador: impregnación secuencial, tratamiento térmico a temperatura elevada y tratamientos superficiales (lavados con ácidos orgánicos y

reducción en corriente de H_2). Asimismo, se estudió la variante novedosa de incorporar las especies activas durante la síntesis del soporte a partir de un proceso sol-gel. El desafío consistió en desarrollar fuertes interacciones metal-soporte que permitan mejorar la estabilidad del hierro frente a procesos de solubilización en el medio ácido en que transcurre la reacción y que, al mismo tiempo, las especies activas de Fe se encuentren superficialmente disponibles para mineralizar de forma efectiva al contaminante orgánico.

Las muestras de catalizadores frescos y luego de ser usados en reacción se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas: Absorción Atómica (AA), Microscopía Electrónica (MET y MEB-EDAX), Fisisorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico (ATG-ATD), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman, Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), Espectroscopía Mössbauer y Reducción a Temperatura Programada (RTP), entre otras.

En una primera instancia, se evaluó el comportamiento de estos materiales en la oxidación tipo-Fenton heterogénea de soluciones acuosas de fenol en un reactor discontinuo agitado. Se abarcó un amplio rango de condiciones de operación de modo de optimizar la eficiencia global del proceso de oxidación en términos de mayor mineralización, eficacia en el consumo de agente oxidante y estabilidad catalítica. Se analizó el efecto de la temperatura de reacción, concentración de catalizador, concentración de H_2O_2 , concentración de fenol, dispersión de la fase activa y naturaleza del soporte, entre otros parámetros relevantes. En una segunda etapa, empleando las condiciones de operación y los catalizadores que presentaron el mejor desempeño en los ensayos discontinuos, se realizaron experimentos en modo continuo en un reactor de lecho fijo con flujo ascendente. Se analizó el efecto de diferentes variables sobre la performance del reactor continuo: concentración inicial de fenol, carga de catalizador, tiempo de residencia e incorporación de una corriente de recicló. Asimismo, se evaluó la vida útil del catalizador en ciclos de reutilización consecutivos y los procesos de desactivación catalítica asociados (lixiviación y ensuciamiento por formación de depósitos carbonosos).

Por último, se estudió la implementación de reactores de membrana catalítica bajo la configuración tipo contactor-distribuidor. Las membranas consisten en fibras huecas comerciales de corindón sobre las que se depositó la fase activa a partir de diferentes metodologías: impregnación húmeda e incorporación selectiva de las especies activas sobre la cara externa de la membrana mediante la precipitación de complejos de Fe y filtración reversa de una microemulsión de *nanorods* de hematita. La labor realizada incluyó la puesta a punto del reactor en configuración semicontinua (suministrando el agente oxidante de manera gradual desde el interior de la membrana, para ponerlo en contacto con la solución de fenol sobre la cara externa del reactor) y la realización de ensayos exploratorios para evaluar la factibilidad de la aplicación de este tipo de sistemas en procesos de CWHPO.

SUMMARY

Advanced Oxidation Processes (AOPs) are a promising alternative for the effective treatment of wastewater. These technologies are based on the generation of strongly oxidizing species such as hydroxyl radical $\bullet\text{HO}$, capable of the mineralization of organic contaminants into carbon dioxide and water or, at least, less toxic compounds, at moderate pressure and temperature conditions. This work aims to contribute to the development of heterogeneous catalytic systems based on Fe, applied to the abatement of concentrated phenol solutions using hydrogen peroxide as oxidizing agent by means of Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation (CWHPO). The high initial concentration of phenol (0.5 to 5 g/L) imposes a highly aggressive reaction medium, which allows testing the material in extreme operating conditions. Thus, the preparation of solid catalysts focused on the development of active and stable materials under selected operating conditions (atmospheric pressure, temperatures below 90 °C and high organic pollutant load) that also proved themselves inexpensive, resulting in an economically feasible technological implementation for wastewater treatment plants.

Throughout the work, different catalysts based on Fe supported/included in alumina were developed; although iron is an abundant element in nature and alumina is a catalytic support widely used in different reactions of technological interest, it should be noted that only few works dealt with the CWHPO of phenol by using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ systems and, consequently, it is of great interest to extend the knowledge about the behavior of such systems. In this context, various iron oxide catalysts supported on mesoporous commercial alumina using conventional wet impregnation techniques were prepared. According to the different preparations, the effect of various simple treatments on the final properties of the catalyst was evaluated: sequential impregnation, high temperature heat treatment and surface treatment (acid wash with organic acids and reduction treatment under H_2 flow). Also, the novel variant of incorporating the active species during the synthesis of the support from a sol-gel process was considered. The challenge was to develop strong metal-support interactions that could improve iron stability

against lixiviation processes under the acidic reaction media and, at the same time, to maintain the active species available at the catalyst surface for the effective mineralization of the organic pollutant.

Samples of fresh and used catalysts were characterized by different analytical techniques: Atomic Absorption (AA), electron microscopy (TEM and SEM-EDAX), N₂ Physisorption, X-Ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA-DTA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Mössbauer Spectroscopy and Temperature-programmed Reduction (TPR), among others.

At first, the behavior of these materials was tested in the heterogeneous Fenton-type oxidation of phenol in a discontinuous stirred-tank reactor. A wide range of operating conditions was covered in order to optimize the overall efficiency of the oxidation process in terms of improved mineralization, efficiency in the consumption of the oxidizing agent and catalyst stability. The effect of reaction temperature, catalyst concentration, H₂O₂ concentration, phenol concentration, active phase dispersion and nature of the support was analyzed among other relevant parameters. In a second stage, by using both the operating conditions and the catalysts that showed the best performance in discontinuous reaction tests, continuous experiments were carried out using an up-flow fixed bed reactor. The influence of different variables on the performance of the continuous reactor was analyzed: initial phenol concentration, catalyst load, residence time and addition of a recycle stream. Also, the lifetime of the catalyst reused in successive cycles and the associated catalyst deactivation processes (Fe leaching and fouling by carbon deposits) were evaluated.

Finally, the feasibility of a catalytic membrane reactor (used as a distributor-contactor) applied to CWHPO of phenol was explored. The membrane consists of corundum commercial hollow fiber. The active phase was incorporated by means of different preparation methodologies: wet impregnation and selective deposition of active components on the outer face of the fibers (precipitation of Fe complexes and reverse filtration of a hematite nanorods microemulsion. A

semicontinuous reactor configuration was assayed, wherein the hydrogen peroxide is gradually supplied from the inside of the membrane and contacted with the phenol solution on the outer face.

Capítulo 1.

ESTADO DE CONOCIMIENTO

CAPÍTULO 1

ESTADO DE CONOCIMIENTO

1.1 Tratamiento de efluentes líquidos

El agua y el tratamiento de aguas se han vuelto un centro de atención social, tecnológico, económico y político. La sobreexplotación de los recursos hídricos ha ocasionado un incremento continuo en los niveles de contaminación de la biósfera. En pos de detener la degradación de la hidrósfera, las legislaciones vigentes han establecido límites de concentración cada vez más estrictos para compuestos tóxicos presentes en la descarga de efluentes industriales. Como consecuencia, existe una creciente presión social hacia el uso sostenible del agua, sumado a un interés renovado por el mejoramiento de las tecnologías de tratamiento existentes. Durante la última década, el interés científico en el desarrollo de tecnologías limpias y eficientes aplicadas al tratamiento de aguas residuales ha crecido enormemente; como un indicativo la Figura 1.1 muestra el número creciente de publicaciones científicas referidas al tópico de tratamiento de aguas.

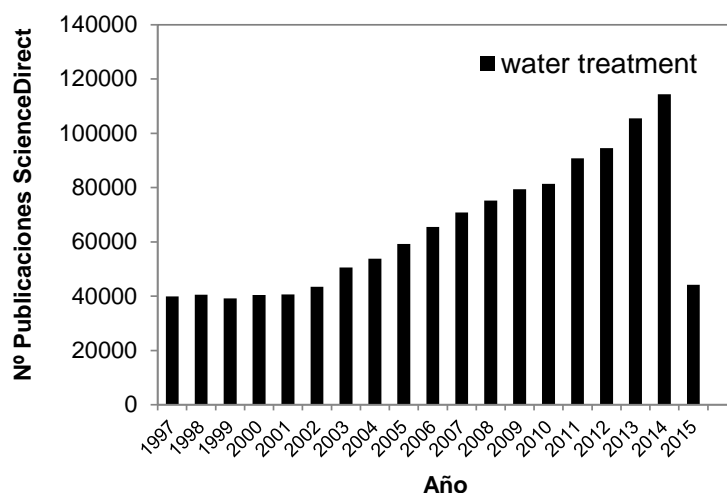


Figura 1.1. Número de publicaciones vs. año de publicación (en el período 1997-2015) encontradas a través de ScienceDirect para la búsqueda general de *water treatment*.

El tratamiento de efluentes líquidos involucra al conjunto de los procesos destinados a alterar las propiedades o la composición física, química o biológica de los efluentes, de manera que se transformen en vertidos inocuos más seguros para su transporte, capaces de recuperación y almacenaje y/o más reducidos en volumen.

El tratamiento de las aguas residuales puede llevarse a cabo por distintas técnicas; la selección de la metodología de tratamiento dependerá de las características específicas del agua residual, de su concentración y del caudal a procesar (Figura 1.2) [Liotta y col. 2009].

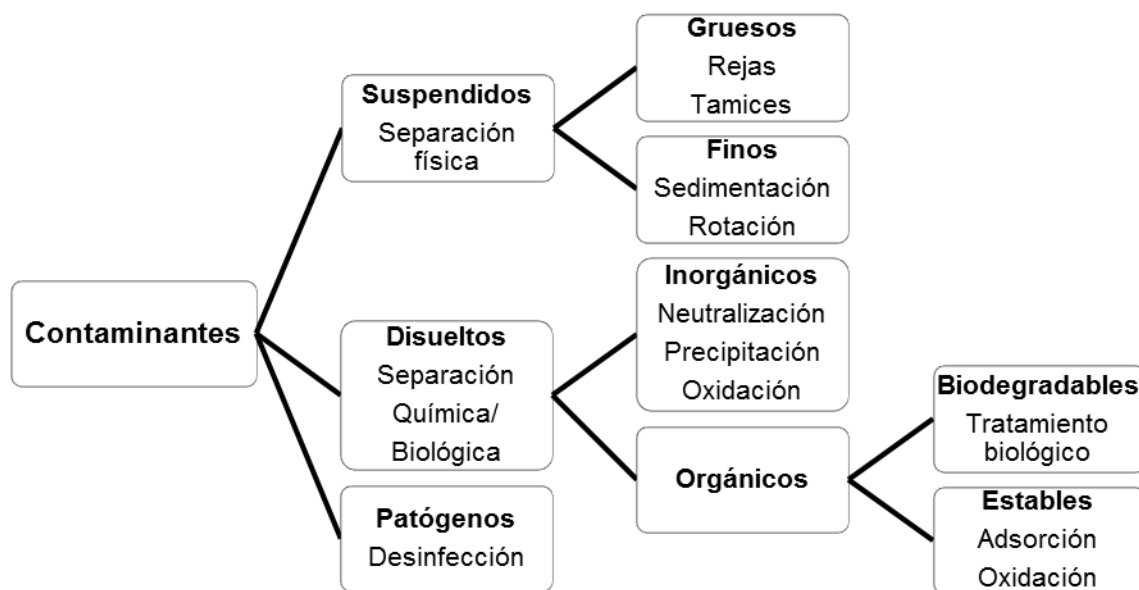


Figura 1.2. Clasificación de los contaminantes y sus métodos de tratamiento. Tomada de <http://www.estrucplan.com.ar/Efluliq.htm>

1.1.1 Métodos convencionales

Entre los tratamientos convencionales aplicados en la potabilización de aguas se pueden mencionar las siguientes operaciones y procesos: Coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección.

El tratamiento convencional de efluentes previo a la descarga a un cuerpo receptor o al sistema de alcantarillado es aquel que está conformado por tratamiento primario y secundario, incluyendo desinfección.

Tratamiento primario: contempla el uso de operaciones físicas tales como: Desarenado, mezclado, floculación, flotación, sedimentación, filtración y el desbaste (principalmente rejas, mallas, o cribas) para la eliminación de sólidos sedimentables y flotantes presentes en el agua residual.

Tratamiento secundario: contempla el empleo de procesos biológicos y químicos para remoción principalmente de compuestos orgánicos biodegradables y sólidos suspendidos. El tratamiento secundario generalmente está precedido por procesos de depuración unitarios de tratamiento primario [Res. 389/1998 MOSP-AGOSBA; Ramal, 1996].

1.1.2 Métodos avanzados

Los vertidos de diferentes industrias (química, petroquímica, farmacéutica, papel, textil, entre otras) pueden contener compuestos orgánicos tóxicos y potencialmente peligrosos, tales como los fenoles, fenoles sustituidos, derivados aromáticos clorados, azo-compuestos, etc. Asimismo, los niveles de remoción de contaminantes presentes en aguas residuales a partir de tecnologías de tratamiento convencionales muchas veces no son suficientes, especialmente cuando los efluentes a tratar contienen cantidades significativas (Demanda Química de Oxígeno DQO > 10 g/L) de químicos difícilmente biodegradables (por su elevada estabilidad química) o compuestos con efectos fitotóxicos sobre los microorganismos responsables de la degradación biológica. Típicamente los procesos biológicos son tecnologías lentas que resultan adecuadas para la degradación de aguas residuales con una DQO \approx 50 mg/L. En el otro extremo, los procesos de incineración son efectivos en el procesamiento de bajos caudales de efluente altamente concentrado (DQO > 100 g/L); sin embargo, esta tecnología resulta costosa desde el punto de vista energético. En los procesos de oxidación, la materia orgánica se mineraliza (en dióxido de carbono y agua) a partir de aire, oxígeno u otro oxidante, con o sin catalizador. La oxidación húmeda (Wet Air Oxidation, WAO) y la oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) utilizan aire u oxígeno como oxidantes, permitiendo la remoción de contaminantes orgánicos demasiado diluidos para ser incinerados y demasiado concentrados

para ser degradados a partir de un tratamiento biológico. Sin embargo, la implementación de estas tecnologías requiere del empleo de elevadas condiciones de presión y temperaturas (20–200 bar, 200–320 °C), lo que incrementa el costo del tratamiento. Como una alternativa atractiva, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) permiten la operación en condiciones moderadas, al emplear diferentes agentes oxidantes para promover la generación de radicales •HO y mineralizar las moléculas orgánicas [Guo y col. 2003; Inchaurredo, 2012]. De este modo se ha postulado que la integración entre procesos de oxidación química y biológica permitiría el diseño de procesos más efectivos y económicos [Andreozzi y col. 1999; Perathoner y col. 2005; Mantzavinos y col. 2004; Liotta y col. 2009].

La Figura 1.3 muestra la ventana de aplicabilidad de las diferentes tecnologías de tratamiento de acuerdo a la concentración de carbono orgánico (COT) y al caudal de efluente a procesar.

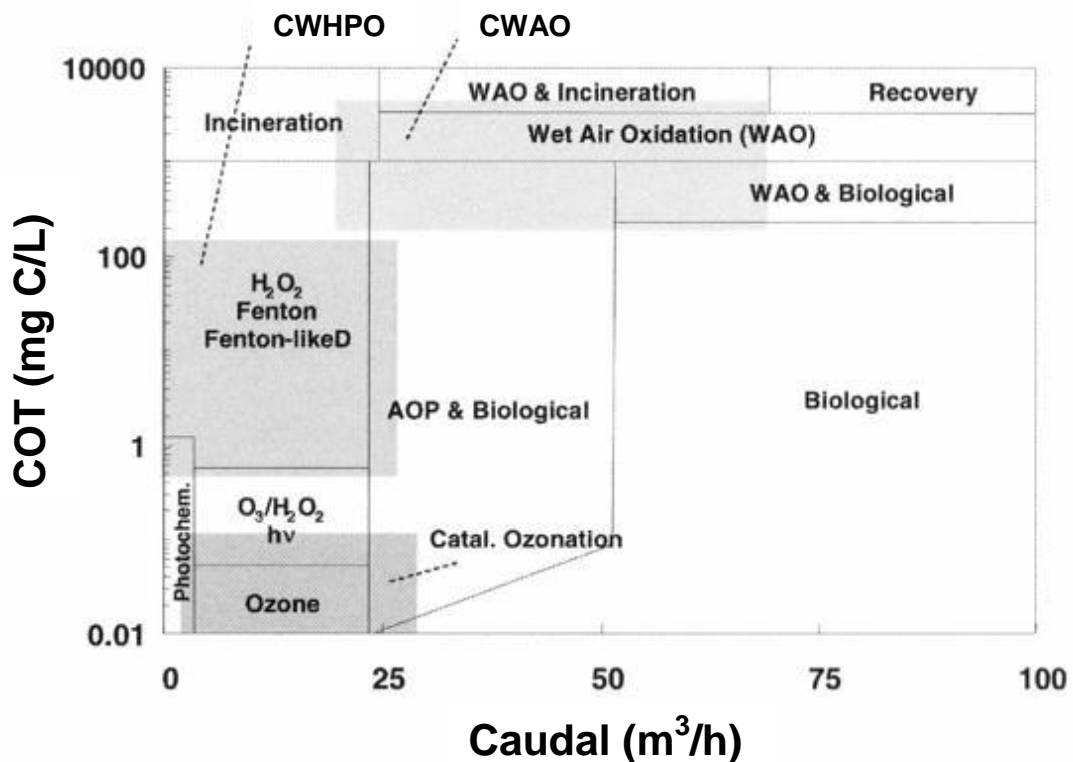


Figura 1.3. Mapa tecnológico de la aplicabilidad de diferentes técnicas de tratamiento de aguas. [Centi y Perathoner, 2005].

1.2 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) proveen una opción atractiva y económica para el tratamiento de aguas residuales con carga contaminante orgánica. Estos procesos se basan en la generación *in situ* de radicales hidroxilo, aprovechando su elevado potencial de oxidación para degradar compuestos tóxicos y refractarios, en condiciones moderadas de presión y temperatura. Los radicales $\bullet\text{HO}$ son especies extremadamente reactivas, que atacan de forma no selectiva a la mayoría de las moléculas orgánicas con constantes de velocidad en el orden de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Estos métodos comprenden varias técnicas de tratamiento que se diferencian entre sí por la forma en la que generan los radicales hidroxilo [Andreozzi y col. 1999], a partir del desarrollo de reacciones químicas, fotoquímicas, sonoquímicas y electroquímicas [Oturán y col. 2014]. Los sistemas pueden agruparse de varias formas; sin embargo, la clasificación más extendida distingue entre procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Clasificación de Procesos de Oxidación Avanzada. Tomado de Muñoz, 2012.

| FOTOQUÍMICOS | NO FOTOQUÍMICOS |
|--|---|
| Fotólisis con radiación UV (UV) | Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) |
| Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) | Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) |
| Ozono y radiación ultravioleta (O_3/UV) | Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{catalizador}$) |
| Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) | Procesos Fenton y relacionados ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalizador sólido}$) |
| Foto-Fenton y relacionados ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o $\text{catalizador}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) | Oxidación electroquímica/electrocatalítica Electro-Fenton |
| Fotocatálisis heterogénea (catalizador/ O_2/UV) | Tratamientos con ultrasonidos (O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$) Sono-Fenton ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$) |

Se debe notar que los POAs utilizan reactivos costosos, como el peróxido de hidrógeno u ozono; su utilización debe limitarse al tratamiento de efluentes en los que otras tecnologías de menor costo, tales como los tratamientos biológicos, no sean aplicables. En general, el objetivo de la implementación de POAs no es la mineralización completa del contaminante orgánico (lo que conllevaría un elevado costo de tratamiento), sino la transformación de los contaminantes en compuestos biodegradables que no causen inhibición de biomasa en los

tratamientos biológicos convencionales. Por tanto se propone la implementación de estos procesos como una etapa de tratamiento acoplada, por ejemplo, a un tratamiento biológico convencional [Andreozzi y col. 1999; Mantzavinis y col. 2004].

Como una muestra del creciente interés científico en torno a estas temáticas, la Figura 1.4 muestra el número de publicaciones vs. año de publicación para la búsqueda: tratamiento de aguas, Procesos de Oxidación Avanzada y tratamiento de aguas en presencia de un catalizador sólido en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*. En particular, en el año 2004 el número de publicaciones acerca de POAs representó un 17% sobre el total de los artículos publicados en esa revista; este porcentaje fue incrementándose en los últimos diez años, representando un 20% en 2009 y un 28% en 2014.

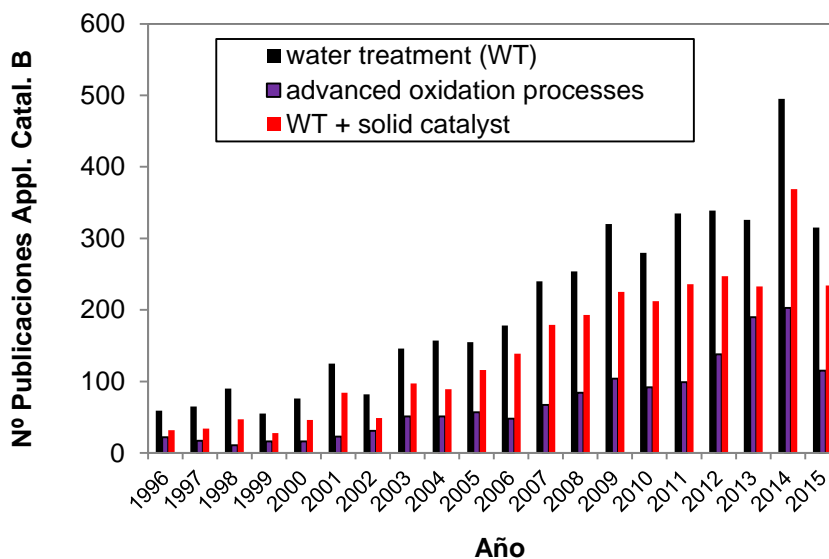


Figura 1.4. Número de publicaciones vs. año de publicación (en el período 1996-2015) en la revista *Applied Catalysis B: Environmental* bajo la búsqueda general: *water treatment (WT)*, *advanced oxidation processes* y *WT + solid catalysts*.

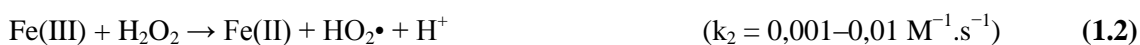
1.2.1 Proceso Fenton clásico

Dentro de los POAs, la oxidación Fenton constituye uno de los métodos más económicos y efectivos aplicados a la remoción de contaminantes orgánicos bajo condiciones ambientales. Este proceso fue descrito por primera vez por Fenton en 1894, quien observó que las sales ferrosas en presencia de peróxido de hidrógeno catalizaban la oxidación de ácido tartárico [Fenton, 1894]. Sin embargo, su utilización como un proceso de oxidación aplicado a la remoción de moléculas orgánicas tóxicas no fue empleado hasta finales de 1960 [Neyens y Baeyens, 2003]. La utilización del reactivo Fenton consiste en la adición de sales de Fe^{2+} en medio ácido ($\text{pH} \leq 3$) para activar la descomposición catalítica del H_2O_2 en radicales $\bullet\text{HO}$, a partir de la reacción de iniciación (1.1) [Neyens y Baeyens, 2003]:



La generación de radicales a partir del mecanismo Fenton en medio acuoso (en ausencia de luz y ligandos complejantes) es un proceso complejo en el que tienen lugar múltiples reacciones, dentro de las más significativas [Pera-Titus y col. 2004; Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello y col. 2006]:

Iniciación:



Propagación:



Terminación:





A pH ácido la reacción es autocatalítica; las especies de Fe entran en un ciclo redox a partir del intercambio de electrones con el oxidante, donde las especies férricas permiten la regeneración de las especies ferrosas a partir de las reacciones 1.2 y 1.6. La reacción entre el peróxido de hidrógeno y los iones férricos se refiere a la reacción tipo-Fenton (reacción 1.2) y típicamente constituye una etapa más lenta, como puede observarse de los valores de constantes cinéticas [Walling y Goosen, 1973]. Por otro lado se debe notar que si el reactor opera con exceso de oxidante, el mismo puede actuar como *scavenger* de los radicales hidroxilos mediante la reacción 1.3. El mismo efecto parasitario puede ser ocasionado por un exceso de Fe(II) a partir de la reacción 1.5, por la presencia del radical perhidroxilo (reacción 1.8) o la recombinación de radicales $\bullet\text{HO}$ en H_2O_2 [Brillas y col. 2009]. Asimismo, la presencia de halógenos, fosfatos y sulfatos puede afectar negativamente el avance del proceso de oxidación [Pignatello y col. 2006].

La oxidación de especies ferrosas por la presencia de oxígeno disuelto se vuelve despreciable a valores de pH en los que las especies Fe(III) son solubles ($\text{pH} < 4$); sin embargo, a mayores valores de pH la concentración de $\text{O}_2\bullet^-$ a partir de la reacción 1.9 puede volverse importante [Pignatello y col. 2006].



Además, se deben tener en cuenta las interacciones de las moléculas orgánicas con los radicales formados y con las especies de Fe [Kang y col. 2002]. En presencia de materia orgánica, los $\bullet\text{HO}$ permiten la formación de otras especies radicalarias con los centros de carbono, al actuar de manera no selectiva sobre las moléculas orgánicas: i) abstracción de un protón desde enlaces C-H u O-H, formando radicales $\text{R}\bullet$; ii) adición electrofílica a un enlace C=C o iii) transferencia electrofílica al anillo aromático [Pignatello y col. 2006; Neyens y Baeyens, 2003]. Asimismo, se sabe que las especies de hierro pueden reaccionar directamente con compuestos del tipo dihidroxibencenos (hidroquinonas) originados a partir de la hidroxilación del anillo bencénico;

estos compuestos actúan como portadores de electrones acelerando la reducción de las especies férricas [Chen y Pignatello, 1997; Pignatello y col. 2006]. La Figura 1.5 ilustra el rol de las quinonas en la regeneración de las especies ferrosas.

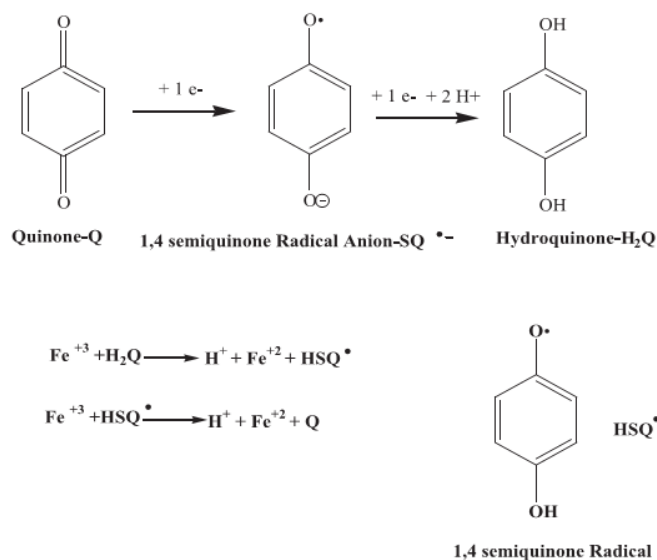


Figura 1.5. Interacciones entre especies tipo quinonas y Fe(III). Tomado de Magario y col. 2012.

Debido a la especiación de Fe(III), la oxidación de moléculas orgánicas vía mecanismo Fenton típicamente permite obtener resultados óptimos ajustando el valor de pH \approx 2,8 [Garrido-Ramírez y col. 2010]. Además, se deben balancear adecuadamente el resto de los parámetros operativos (concentración de Fe(II), concentración de H₂O₂ y temperatura) para minimizar la incidencia de los procesos de *scavenging* según fue comentado. Se debe tener en cuenta que si bien una elevada temperatura de operación favorece la cinética del proceso, al mismo tiempo disminuye la eficiencia al favorecer la descomposición térmica del oxidante en oxígeno y agua [Jones y col. 1999]. La combinación de todos estos parámetros, junto con la naturaleza y concentración del contaminante orgánico, configura una red compleja de interacciones entre especies, que repercute directamente sobre la eficiencia del proceso y grado de mineralización [Yoon y col. 2001; Brillas y col. 2009].

Los procesos basados en la química Fenton encuentran su principal aplicación en la remediación de contaminantes orgánicos presentes en suelos y aguas [Navalon y col. 2010]. Estos procesos resultan una tecnología de tratamiento atractiva debido a que: i) se utilizan reactivos económicos e inocuos: el hierro es un elemento abundante en la naturaleza y el peróxido de hidrógeno es un reactivo fácil de manejar, que no genera productos tóxicos; ii) estos sistemas presentan elevada eficiencia en la mineralización de moléculas orgánicas, convirtiéndolas en CO₂ y agua, mejorando la biodegradabilidad del agua residual; iii) los radicales •HO pueden ser generados en condiciones ambientales de presión y temperatura, lo que evita el requerimiento de una instalación costosa y disminuye el costo energético; iv) puede ser fácilmente integrado a una planta de tratamiento de aguas [Mantzavinos y col. 2004]; v) permite reducir el tiempo de procesamiento dada a la elevada reactividad del radical •HO [Bokare y col. 2014; Pera-Titus y col. 2004; Brillas y col. 2009]. Debido a sus numerosas ventajas ha sido aplicado con éxito en el tratamiento una amplia variedad de residuos industriales conteniendo diferentes compuestos orgánicos, como fenoles, formaldehído, pesticidas, aditivos de plásticos, entre otros [Pera-Titus y col. 2004].

Sin embargo, la implementación de estos sistemas conlleva algunas desventajas importantes, asociadas al mecanismo propio de la catálisis homogénea: i) elevado consumo de H₂O₂, lo que incrementa el costo del proceso [Munter y col. 2006]; ii) rango limitado de pH en torno a 3; iii) elevado consumo de reactivos para acidificar el efluente previo a su tratamiento y/o neutralizarlo previo a su disposición final; iv) elevada acumulación de lodos, que deben ser removidos previo a la descarga del efluente; v) dificultad en la recuperación o eliminación del Fe¹ y vi) complejación de los iones con los productos intermediarios de reacción, tales como ácido oxálico, disminuyendo la velocidad de reacción y la eficiencia en el consumo de H₂O₂ [Centi y col. 2005; Brillas y col. 2009].

¹ Las directivas de la Unión Europea establecen el límite de concentración de Fe presente en aguas residuales directamente vertidas al medioambiente en 2 mg/L [Hartmann y col. 2010]. Límite similar al que establece la Autoridad del Agua de la provincia de Buenos Aires, Argentina (Resolución 336/2003).

Con la finalidad de superar estas limitaciones, la comunidad científica ha avanzado en el desarrollo de los sistemas tipo-Fenton heterogéneo que se basan en la heterogeneización de los cationes de transición (Fe, Cu, etc.) sobre diferentes sólidos porosos. Estos sistemas permiten combinar la eficiencia del mecanismo Fenton homogéneo con las ventajas de utilizar un catalizador heterogéneo. Los catalizadores sólidos permiten la generación de radicales $\bullet\text{HO}$ bajo condiciones no controladas de pH, previenen la formación de barro Fenton y pueden ser fácilmente separados del efluente final posibilitando la reutilización del catalizador, evitando la pérdida de hierro y disminuyendo la contaminación secundaria [Garrido-Ramírez y col. 2010; Navalón y col. 2010; Centi y col. 2005; Magario y col. 2012].

Además de hierro, se ha demostrado que otros metales de transición tales como cobre, rutenio, cerio, manganeso y cobalto resultan activos para promover la generación de radicales hidroxilos a partir de H_2O_2 vía mecanismo Fenton. Sin embargo, en términos económicos y medioambientales, resulta favorable la utilización de sales de hierro [Garrido-Ramírez 2010; Duarte y col. 2009].

1.2.2 Proceso tipo-Fenton Heterogéneo

Los catalizadores aplicados en procesos Fenton heterogéneo se basan en la inmovilización de diferentes metales de transición (principalmente hierro como Fe(III), pero no exclusivamente) sobre diferentes matrices porosas tales como: alúmina [Al-Hayék y col. 1985 y 1990; Bautista y col. 2011; Muñoz y col. 2013], sílica [Cuzzola y col. 2002; Crowther y col. 2003; Calleja y col. 2005; Melero y col. 2007], óxido de cerio [Massa y col. 2011], arcillas pilareadas [Barrault y col. 2000; Guélou y col. 2001; Tatibouët y col. 2005; Carriazo y col. 2005; Caudo y col. 2007; Galeano y col. 2012; Catrinescu y col. 2012; Zhou y col. 2014], tamices moleculares mesoporosos [Parvulescu y Su, 2001; Hu y col. 2001], zeolitas [Fajerweg y col. 1996; Ovejero y col. 2001; Calleja y col. 2005; Kusnetzova y col. 2004; Centi y col. 2000], resinas de intercambio iónico [Cheng y col. 2004; Liou y col. 2005], óxido de niobio [Oliveira et al., 2007]

y carbón activado [Zazo y col. 2006; Dantas y col. 2006; Zazo y col. 2012; Rey y col. 2009; Duarte y col. 2009].

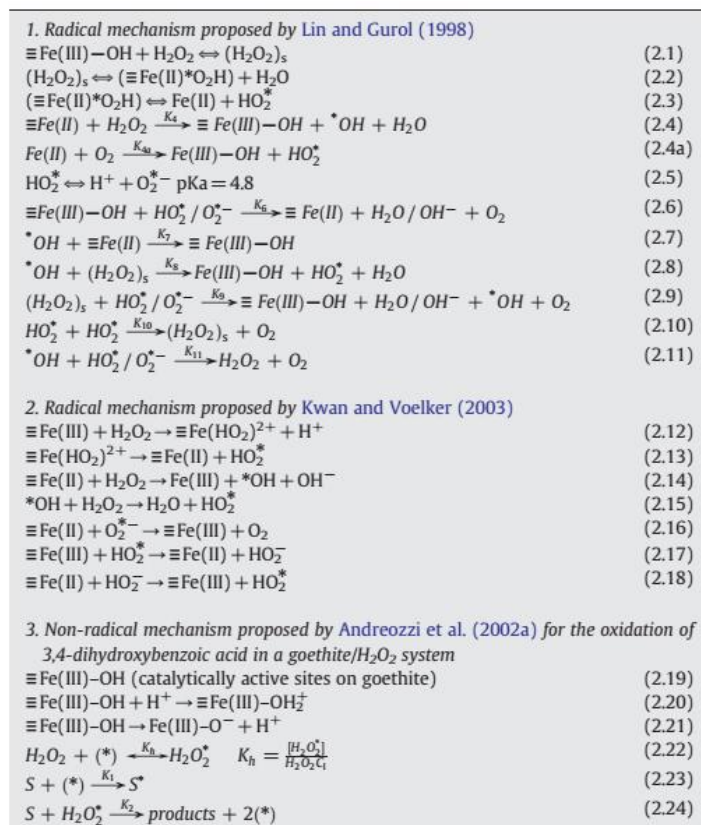
La adsorción de los reactivos sobre el sólido y las diferentes propiedades del Fe anclado en la matriz sólida (con respecto a la reacción llevada a cabo en fase homogénea) sugeriría que las conclusiones válidas para sistemas Fenton homogéneo pueden no ser aplicables a las reacciones tipo-Fenton heterogéneo [Perathoner y col. 2005].

Los principales aspectos mecanísticos implicados en estos sistemas son la coordinación y el estado de oxidación de las especies de Fe. En relación a los estados de oxidación, las especies superficiales de Fe participan en procesos similares a los desarrollados en el proceso Fenton clásico descrito previamente (apartado 1.2.1). Las mayores diferencias son: i) la coordinación de Fe y el tipo de ligando; ii) el entorno químico de la superficie del material en relación a la solución acuosa; iii) la interacción del sustrato orgánico con la superficie a través de la adsorción sobre los sitios activos de Fe y iv) el valor de energía de activación implicado en la trayectoria de oxidación vía mecanismo heterogéneo. Por lo tanto la distribución, coordinación y acidez de las diferentes especies superficiales son factores críticos para la comprensión de la reactividad de las reacciones en sistemas Fenton heterogéneos [Magario y col. 2012].

Recientemente se han reportado revisiones bibliográficas en las que se resumen los diferentes mecanismos de reacción propuestos para sistemas Fenton heterogéneo y tipo-Fenton [Navalon y col. 2010; Garrido-Ramírez y col. 2010; Zelmanov y col. 2008]. Estas revisiones incluyen los mecanismos radicalarios propuestos por Lin y Gurol, 1998 y Kwan y Voelker, 2003 y el mecanismo no-radicalario propuesto por Andreozzi y col. 2002. La Tabla 1.2 compila las principales reacciones propuestas en tales mecanismos. En líneas generales, el punto principal de la discusión es si el radical $\bullet\text{HO}$ se encuentra disponible para difundir en forma libre o si se encuentra coordinado a la superficie del Fe [Magario y col. 2012]. Algunos autores han relacionado la presencia de un periodo de inducción en la reacción de oxidación, necesario para la activación de la superficie de los catalizadores en base Fe(III) [Timofeeva y col. 2005; Zhou y col. 2014]; considerando el mecanismo propuesto por Kwan y col., esta fase de inducción

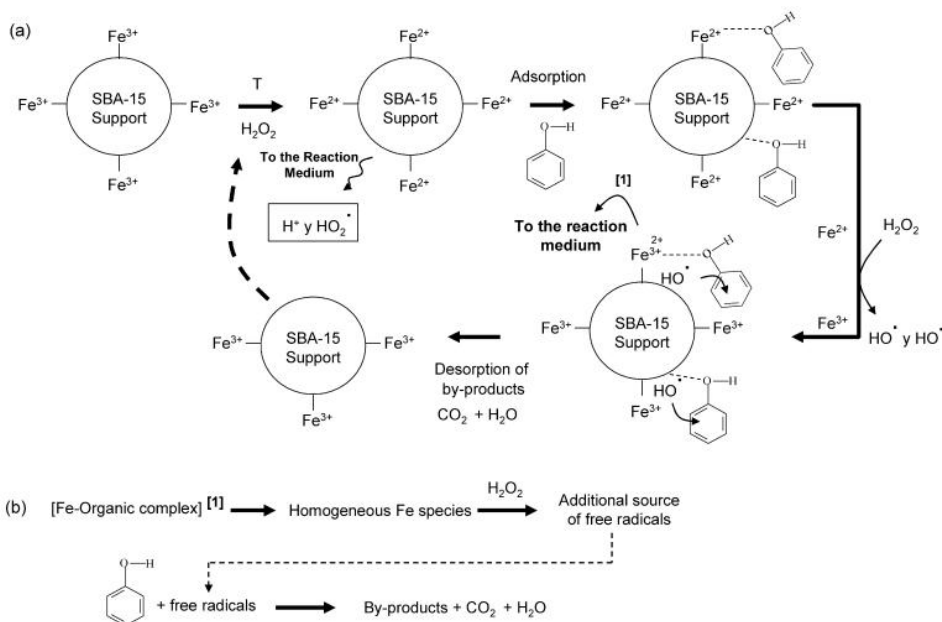
estaría relacionada con la formación del complejo Fe(III)-peróxido, que constituiría la etapa limitante del mecanismo de reacción para iniciar el ciclo redox entre las especies de Fe soportadas [Kwan y col. 2003].

Tabla 1.2. Mecanismos de reacción propuestos para la oxidación de compuestos orgánicos sobre la superficie de óxidos de hierro a través de reacciones tipo-Fenton. Tomado de Garrido-Ramírez y col. 2010.



Melero y col. han propuesto un esquema simplificado para la oxidación tipo-Fenton heterogénea de una solución acuosa de fenol, utilizando un catalizador Fe₂O₃/SBA-15. El esquema propuesto tiene en cuenta el desarrollo de varios procesos en paralelo (Figura 1.6). En una primera etapa, tiene lugar la reducción-oxidación entre las especies de hierro Fe(III)/Fe(II) en presencia de H₂O₂, promoviendo la generación de radicales •HO y HO₂• (Figura 1.6-a). En paralelo, ocurre la adsorción de fenol sobre la superficie del catalizador, probablemente sobre la vecindad de los sitios activos de Fe, aunque no se descarta la adsorción sobre otro tipo de sitios. Los radicales hidroxilos generados a partir de la descomposición de peróxido de hidrógeno pueden oxidar los

compuestos orgánicos adsorbidos sobre el catalizador sólido y/o a los compuestos orgánicos solubles presentes en los alrededores de la superficie del catalizador, o incluso en el seno de la fase líquida. El grado de mineralización y la composición química de intermediarios provenientes de la oxidación parcial de fenol dependería de las condiciones de reacción. Por último, los intermediarios oxigenados son desorbidos en la solución acuosa. El medio de reacción tendría una influencia crítica sobre la solubilización de las especies metálicas, debido a la formación de complejos organometálicos con las especies de Fe soportadas; esto favorecería la extracción de los centros activos de Fe cuando los intermediarios de reacción son desorbidos. En este sentido, el propio mecanismo sería responsable de la disolución parcial de Fe, que asimismo puede actuar como fuente de iones de hierro en fase homogénea y mejorar la performance global de la oxidación catalítica (Figura 1.6-b). Además, no se descarta el desarrollo de reacciones de reducción-oxidación entre las especies de Fe inmovilizadas, incluso en ausencia de H_2O_2 (Figura 1.6-c) [Melero y col. 2007].



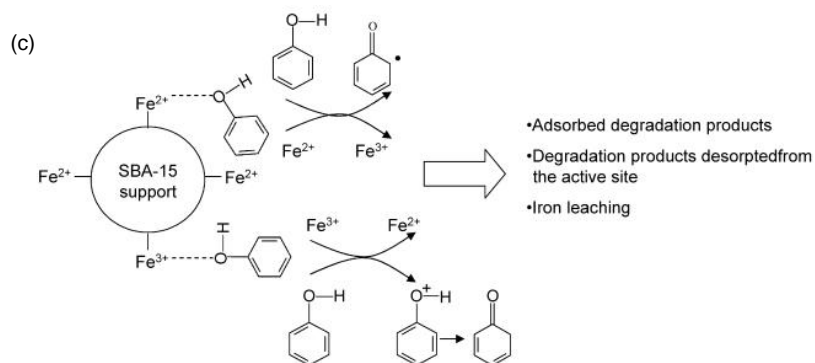


Figura 1.6. Esquema general de reacción propuesto para la CWHPO de compuestos fenólicos utilizando un catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$: (a) reacciones sobre la superficie del catalizador; (b) reacciones en el seno de la fase líquida y (c) reacciones paralelas en ausencia de oxidante. Tomado de Melero y col. 2007.

1.3 Empleo de catalizadores sólidos en el proceso tipo-Fenton Heterogéneo

Dentro de los sistemas tipo-Fenton heterogéneo, la Oxidación Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (CWHPO: Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation) constituye una alternativa atractiva para la remediación de aguas residuales con carga contaminante orgánica. Esta tecnología de oxidación avanzada aprovecha las propiedades redox de los cationes de transición para activar la descomposición de peróxido de hidrógeno y generar radicales $\cdot\text{HO}$ en condiciones moderadas de presión y temperatura (presión atmosférica, temperaturas por debajo de los $100\text{ }^\circ\text{C}$), permitiendo la operación en un amplio rango de pH.

Distintos autores han reportado que la presencia de un catalizador sólido puede mejorar la velocidad de degradación debido al desarrollo de mecanismos basados en la reactividad de los compuestos orgánicos adsorbidos y las especies oxigenadas activas provenientes de la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre la superficie del material [Perathoner 2005]. La quimisorción de la molécula orgánica sobre la superficie del material conduce a una elevada concentración de especies orgánicas sobre los sitios catalíticamente activos. Este fenómeno incrementa la probabilidad de que las especies radicalarias de corto tiempo de vida sean empleadas en la oxidación de los compuestos orgánicos minimizando los procesos de *scavenging* previamente mencionados [Caudo y col. 2006].

Asimismo, la inmovilización de las especies metálicas permite proteger los sitios activos frente a procesos de complejación y desactivación. La distribución de la fase activa sobre un soporte

de elevada área superficial, permite conseguir altos niveles de dispersión a través del sistema de poros, obteniendo una alta superficie activa por unidad de masa de catalizador, previniendo el sinterizado del metal y mejorando la estabilidad térmica y química del material. Un elevado nivel de dispersión permite facilitar los procesos de reducción-oxidación sobre las especies activas [Carriazo y col. 2005], al exhibir un mayor número de centros activos. Timofeeva y col. han reportado que la acidez superficial total es un parámetro importante en la implementación de los sistemas tipo-Fenton heterogéneo; la asociación de átomos de Fe (formación de *clusters*) disminuye la acidez superficial, reduciendo los niveles de actividad catalítica alcanzados [Timofeeva y col. 2005]. En relación con esto, varios autores han reportado que la naturaleza y el entorno químico de las especies de hierro soportadas tendrían una relación directa con los niveles de actividad y estabilidad alcanzados [Barrault y col. 2000; Guélou y col. 2003; Tatibouët y col. 2005; Calleja y col. 2005]. Como es de esperar, las propiedades y naturaleza de las especies de hierro inmovilizadas dependerán fuertemente de las características de la matriz de soporte (propiedades intrínsecas del soporte y nivel de interacciones metal-soporte) y de la metodología y condiciones empleadas durante la etapa de preparación del catalizador sólido.

Para su implementación a nivel industrial, los catalizadores sólidos deben proveer elevados y prolongados niveles de actividad catalítica; además deben ofrecer buenas características de estabilidad (física, química y mecánica) en las condiciones de operación del tratamiento. Sin embargo, la utilización de los sistemas tipo-Fenton heterogéneo ha sido cuestionada debido al desarrollo de procesos de desactivación catalítica. Una de las principales desventajas de la aplicación de catalizadores sólidos en la oxidación en fase líquida es la lixiviación de especies metálicas en el medio ácido en el que transcurre la reacción, generando contaminación adicional en el efluente a tratar.

1.3.1 Procesos de desactivación catalítica

La desactivación de los catalizadores heterogéneos se refiere a la pérdida de actividad y/o selectividad a lo largo del tiempo de uso del material. Los procesos de desactivación ocurren en

forma simultánea con la reacción principal y pueden deberse a causas de naturaleza química, mecánica y/o térmica. Una distinción importante entre los procesos de desactivación consiste en determinar si son reversibles o irreversibles en las condiciones de reacción.

En forma general, estos procesos pueden clasificarse como envenenamiento, formación de depósitos, degradación térmica (sinterizado o evaporación), daño mecánico y corrosión/lixiviado ocasionada por el medio de reacción [Bartholomew, 2001; Moulijn y col. 2008]. La Figura 1.7 esquematiza tales mecanismos de desactivación.

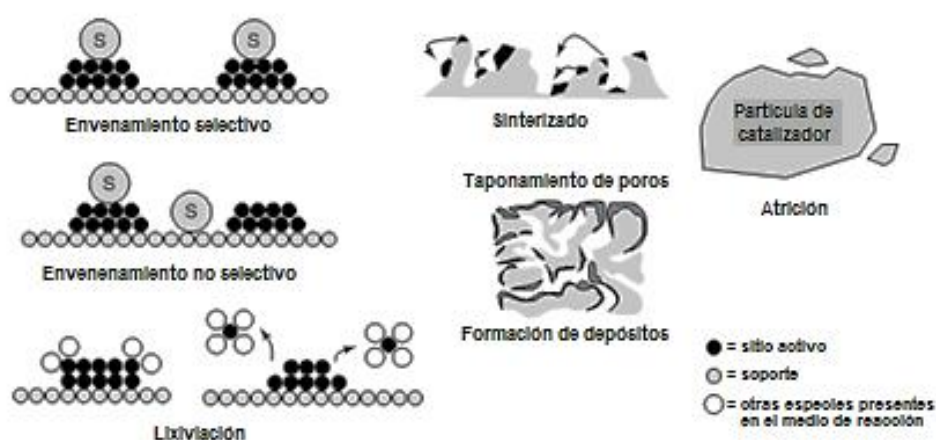


Figura 1.7. Mecanismos de desactivación en catalizadores heterogéneos. Adaptado de Moulijn y col. 2008.

La utilización de catalizadores sólidos aplicados a la oxidación tipo-Fenton heterogénea podría estar asociada a diferentes mecanismos de desactivación. Entre ellos pueden mencionarse: i) lixiviado de las especies activas, ii) ensuciamiento de la superficie del material por formación de depósitos carbonosos y iii) envenenamiento por adsorción de intermediarios orgánicos.

La lixiviación de las especies activas estaría asociada al pH del medio de reacción y/o a la acumulación de ácidos carboxílicos de naturaleza quelante. Diversos autores han atribuido que la cantidad de especies de hierro lixivadas se debería principalmente a la acumulación de ácido oxálico en el sobrenadante de reacción por la formación de complejos tipo oxalatos-Fe [Perathoner y col. 2005; Huang y Huang, 2008; Rey y col. 2009; Bautista y col. 2011]. Melero y col. han estudiado la influencia del pH sobre la estabilidad de las especies soportadas; los

autores concluyeron que la solubilización de hierro se debería principalmente a la reactividad del fenol y sus intermediarios con la superficie del material, más que a la fuerte acidez del medio [Melero y col. 2007]. La cantidad de ácido oxálico acumulada en el medio de reacción depende fuertemente de las condiciones de operación y de las características del catalizador sólido [Perathoner y col. 2005].

De este modo, la presencia de ácidos carboxílicos afecta los niveles de mineralización al actuar como *scavenger* de las especies de Fe (reacción 1.10), impidiendo la regeneración de especies ferrosas [Kang y col. 2002; Calleja y col. 2005]. Los mecanismos de disolución de óxidos de hierro en presencia de ácidos orgánicos han sido bien documentados por diferentes autores [Sulzberger y col. 1995; Panias y col. 1996; Duckworth y col. 2001; Lee y col. 2007; Salmimies y col. 2012]. A causa de los fenómenos de desactivación por lixiviación, resulta importante evaluar el efecto de la contribución homogénea sobre los niveles de actividad; este aporte puede ser considerable o no, dependiendo de los niveles de Fe lixiviado y de la reactividad de las especies solubilizadas. La Figura 1.8 muestra el mecanismo de disolución y aporte homogéneo propuesto por Huang y Huang, 2008.

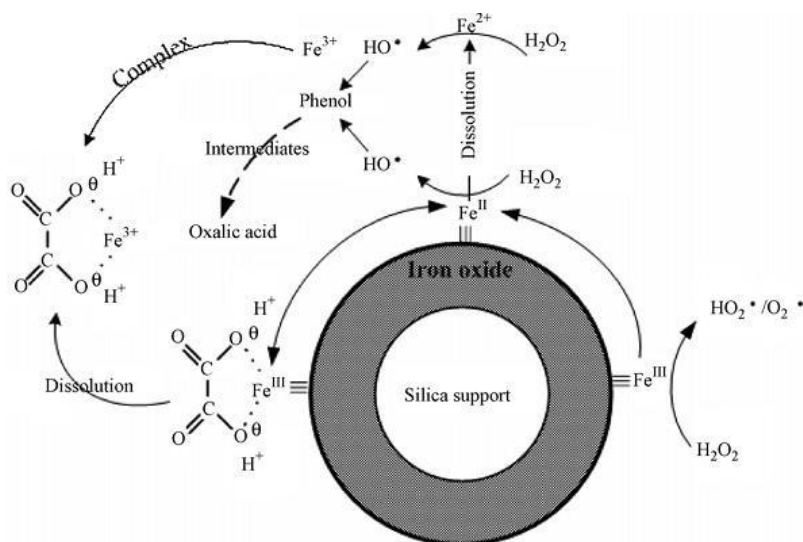


Figura 1.8. Mecanismo de disolución de hierro y contribución homogénea para un catalizador Fe-Si en presencia de fenol y H₂O₂. Tomado de Huang y Huang 2008.

Por otro lado, Zazo y col. han detectado la formación de depósitos carbonosos (presumiblemente de naturaleza polimérica) sobre la superficie de catalizadores Fe-AC. Como consecuencia, se observaron modificaciones severas sobre las características superficiales de los materiales. Los autores registraron la oxidación de los depósitos al incrementar la temperatura del reactor [Zazo y col. 2006]. Fajerweg y col. han reportado una disminución en los niveles de actividad de sistemas catalíticos Fe-ZSM-5 usados para la oxidación de 7 g/L de fenol. La desactivación estaría asociada al envenenamiento de sitios activos por la acumulación de compuestos orgánicos formados durante la reacción. Luego de un tratamiento de calcinación a 450 °C, los materiales recuperaron los niveles de actividad [Fajerweg y col. 1996]. Cabe destacar, que este mecanismo de desactivación ha sido más frecuentemente reportado en procesos de oxidación húmeda con aire (CWAO: Catalytic Wet Air Oxidation) [Levec y col. 1995; Larachi y col. 1998; Delgado y col. 2006; Nousir y col. 2008; Hamoudi y col. 1998].

Otro mecanismo de desactivación, aunque escasamente reportado, estaría constituido por la fuerte adsorción de reactivos y productos de reacción (en particular, ácidos). Por un lado, estas especies podrían bloquear la reactividad superficial por ensuciamiento y por otro lado, podrían alterar las características superficiales, afectando su interacción con las moléculas orgánicas y/o modificando la velocidad de adsorción/desorción de aniones y radicales. Además, la quimisorción de aniones/cationes podría afectar la carga superficial del material, modificando la velocidad de difusión de especies aniónicas y radicalarias [Perathoner y col. 2005].

Por último, Martínez y col. han reportado que la desactivación de un catalizador de Fe₂O₃/SBA-15 podía ser atribuida a alteraciones potenciales de la naturaleza y el entorno químico de las entidades de hematita cristalina soportada, convertidas en otras estructuras de Fe(III) menos activas hacia la mineralización de compuestos fenólicos [Martínez y col. 2007].

1.4 Fenol como molécula orgánica modelo

El fenol es un alcohol monohidroxílico derivado del benceno (Figura 1.9). La remoción de compuestos fenólicos constituye un área de investigación de intensa actividad debido a la elevada frecuencia con que estos compuestos se encuentran presentes en aguas residuales industriales. Los estudios de remediación típicamente emplean fenol como molécula orgánica modelo debido a su elevada toxicidad y carácter refractario (pobre biodegradabilidad) frente a la remoción mediante tecnologías convencionales.

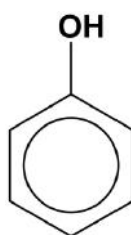


Figura 1.9. Molécula de fenol.

El fenol y los compuestos fenólicos son ampliamente utilizados en la fabricación de antioxidantes, biocidas, desinfectantes, pesticidas, resinas poliméricas, pigmentos, papel, productos farmacéuticos, entre otros materiales sintéticos. Los fenoles se encuentran frecuentemente en los efluentes de industrias petroquímicas (2,8 – 1220 mg/L), procesamiento de carbón (9 – 6800 mg/L), operaciones de coquización (28 – 3900 mg/L), farmacéuticas, fabricación de pinturas, papeleras (0,1 – 1600 mg/L), entre otras industrias químicas [Busca y col. 2008; Brillas y col. 2009].

Debido a su elevada toxicidad, la normativa ambiental vigente es estricta en relación a la concentración de fenol permisible en cuerpos de agua. En general, el límite de concentración de fenol presente en efluentes líquidos industriales tratados es de 0,1 a 1 mg/L (Nanoti y col., 1997), mientras que para aguas de consumo se admiten concentraciones inferiores a 0,01 mg/L (Massa, 2005). En nuestro país, las normas sobre el vertido de efluentes fijan el límite para el control de carga en una concentración de 0,5 mg/L (Res. 389/1998 MOSP-AGOSBA).

1.4.1 Mecanismo de oxidación de fenol

En presencia de H₂O₂ y un catalizador, el fenol se mineraliza en forma completa según:



Si bien la CWHPO es una tecnología que permite obtener conversiones completas de fenol y elevados niveles de mineralización, la conversión de carbono orgánico total (COT) difícilmente alcanza el 100%. El balance de masas se completa considerando los intermediarios de reacción generados en el curso de la oxidación. En las Figuras 1.10-1.12 se presentan algunos de los mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la oxidación de fenol. En forma general, en una primera etapa del proceso de oxidación, el fenol se degrada formando otros compuestos aromáticos no biodegradables, que pueden ser incluso más tóxicos que el fenol. La hidroxilación del anillo bencénico da lugar a la formación de dihidroxibencenos (catecol, hidroquinona y resorcinol), o-benzoquinona y p-benzoquinona (formas oxidadas del catecol y la hidroquinona, respectivamente). Las benzoquinonas proveen una coloración marrón a la mezcla de reacción, mientras que el resto de los compuestos no posee coloración. También puede haber formación de productos de condensación y/o de complejos del ion hierro con el anillo bencénico. La oxidación de quinonas o productos de condensación da lugar a la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta (principalmente ácido fórmico, acético, oxálico y maleico) responsables del descenso del valor de pH del medio de reacción. Particularmente, los ácidos acético y oxálico son especies reconocidas por su carácter refractario frente a los procesos de oxidación avanzada. Sin embargo, a través de ensayos de toxicidad se ha determinado que estos ácidos no generan inhibición de biomasa y pueden ser degradados mediante un proceso biológico. Algunos autores han propuesto la utilización de la CWHPO como una metodología de preacondicionamiento capaz de reducir los niveles de toxicidad hasta un nivel donde sea factible la aplicación de un tratamiento biológico convencional [Santos y col. 2002; Zazo y col. 2005; Mijangos y col. 2006].

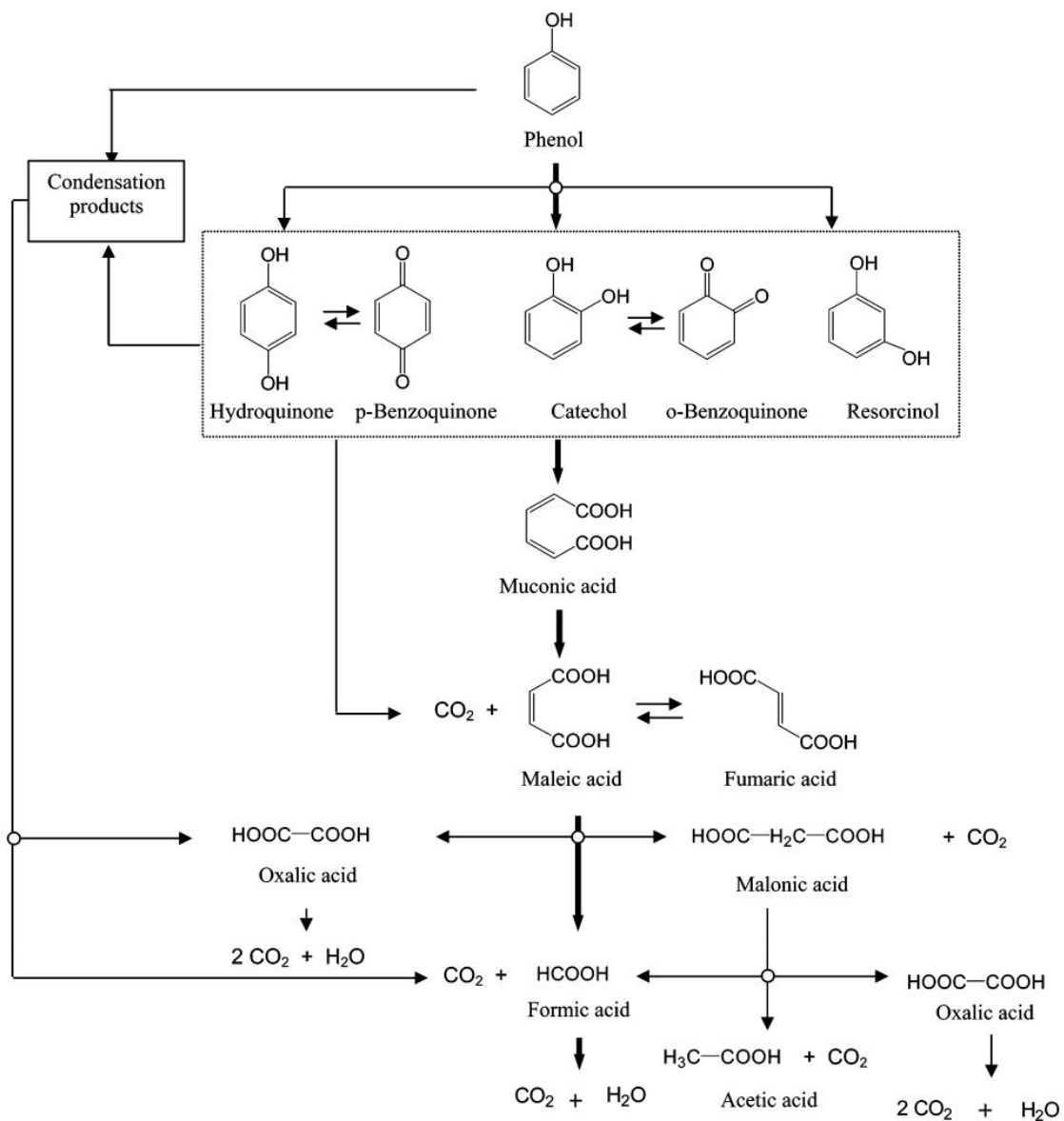


Figura 1.10. Mecanismo propuesto para la oxidación Fenton homogénea (Fe^{2+}) de fenol en medio acuoso. Tomado de Zazo y col. 2005.

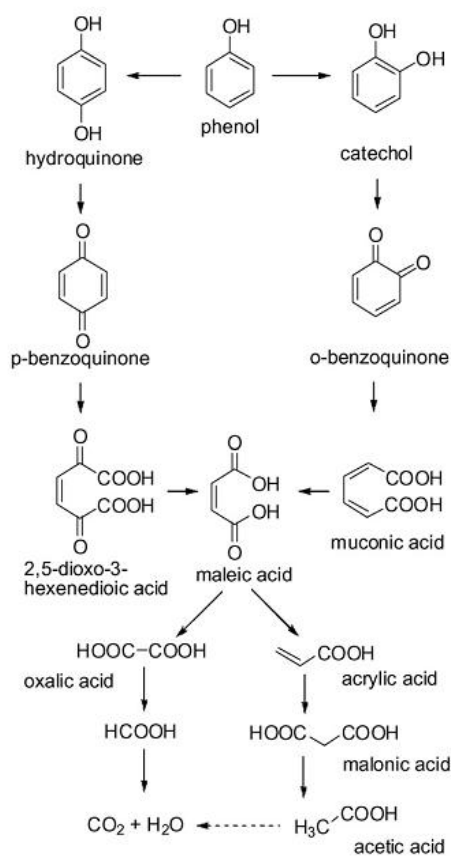


Figura 1.11. Esquema simplificado de la oxidación de fenol. Tomado de Liotta y col. 2009.

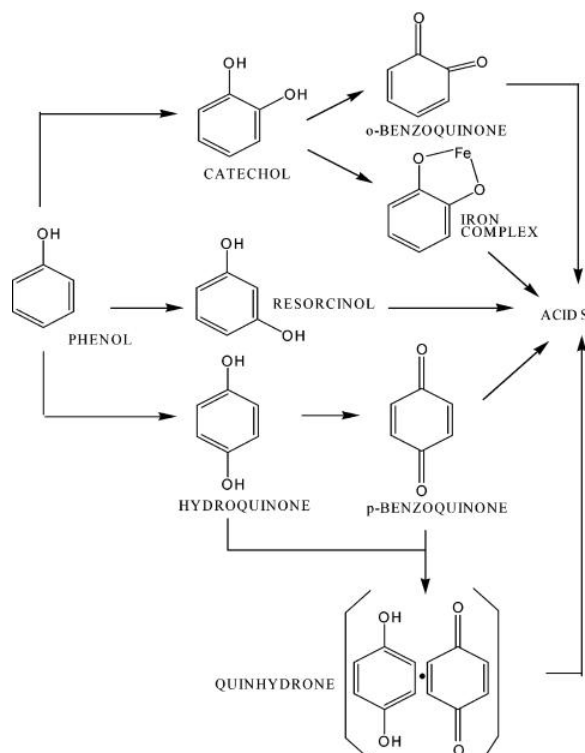


Figura 1.12. Esquema de reacción propuesto por Mijangos y col. 2006 para explicar los cambios de color durante la oxidación de fenol.

El mecanismo de oxidación presentado por Mijangos y col. (Figura 1.12) propone que durante las primeras etapas del proceso de oxidación se generan intermediarios altamente coloreados tales como p-benzoquinona (amarillo) y o-benzoquinona (rojo). El color de las benzoquinonas proviene de su estructura quinoidal, debido a la presencia de grupos cromóforos sustituidos en el anillo bencénico. Así, las benzoquinonas alcanzan un máximo y luego desaparecen lentamente debido a su elevada estabilidad. Sin embargo, el nivel de coloración generado por las benzoquinonas resulta inferior al desarrollado en el curso de la reacción de CWHPO, lo que sugeriría una contribución de otro tipo de intermediario o el desarrollo de interacciones entre las especies reactivas. Aparentemente la combinación de benzoquinonas con la hidroquinona generaría un color amarronado similar al desarrollado en el medio de reacción, revelando la presencia de un complejo de carga ampliamente reportado en la literatura, la quinhidrona. Adicionalmente, las especies férricas podrían ligarse a intermediarios orgánicos a través de los grupos OH sustituidos en el anillo de benceno generando complejos metálicos coloreados [Mijangos y col. 2006].

La presencia de una fracción residual de carbono orgánico presente en el sobrenadante de reacción ha sido explicada en términos de acumulación de ácidos carboxílicos, de carácter fuertemente quelante y refractario frente al proceso de CWHPO. En particular, la acumulación de ácidos orgánicos tales como el ácido oxálico, favorece fuertemente la formación de complejos de Fe(III). A medida que la degradación avanza, la acumulación de ácidos orgánicos de naturaleza complejante y baja reactividad con el \bullet HO (oxálico, maleico, acético y fórmico) se incrementa (Figura 1.13) [Magario y col. 2012].

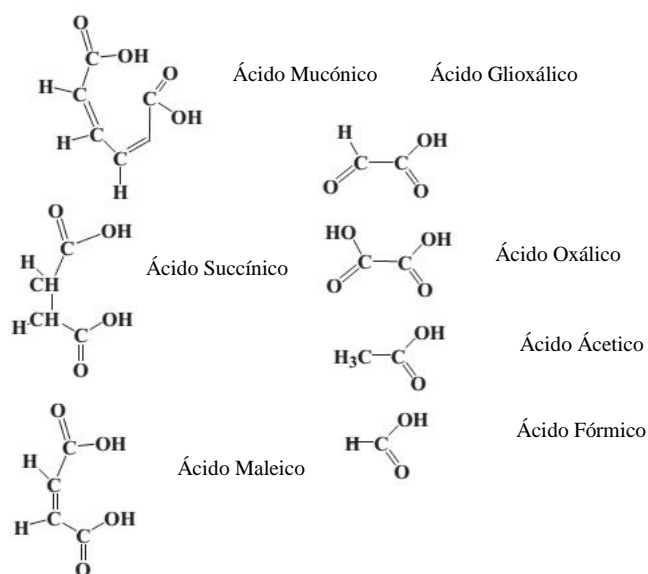


Figura 1.13. Intermediarios ácidos de carácter fuertemente complejante para el Fe. Adaptado de Magario y col. 2012.

1.5 Alúmina como soporte catalítico

La alúmina es un adsorbente típico y uno de los soportes catalíticos más ampliamente utilizados debido a sus buenas propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y a su costo relativamente bajo. Se trata de un material anfótero, con una distribución de tamaños de poros fácilmente modificable y que presenta distintas estructuras cristalinas (α , γ , θ , etc.). El área superficial específica varía entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (α -alúmina) y $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (γ -alúmina convencional) y el volumen de poros entre $0,1$ y $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ [Bautista, 2008].

Las alúminas de transición (p.e. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) son materiales que pueden actuar como catalizadores o co-catalizadores debido a una combinación favorable de características texturales y superficiales (área superficial, tamaño de poro y distribución de tamaño de poros), propiedades ácido-base y el grado de hidratación o hidroxilación de la superficie [Zhang y col. 2002; Trueba y col. 2005].

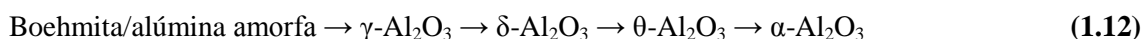
La extensión de estas características es fuertemente dependiente del método de preparación y de las condiciones de pretratamiento utilizadas [Pinnavaia y col. 2005]. Durante la etapa de preparación de catalizadores, el fenómeno de adsorción toma un rol significativo cuando los precursores metálicos son incorporados vía impregnación. Luego de la etapa de impregnación, se ha reportado que la alúmina juega un papel esencial en la formación de sitios activos.

Además, este soporte es capaz de adsorber a los reactivos en el curso de la reacción, lo que podría resultar beneficioso en términos de actividad y selectividad [Miyazaki y col. 2011].

Las alúminas mesoporosas se caracterizan por una estrecha distribución de tamaño de poro en el rango de 3 – 7 nm y una elevada área superficial que provee alta densidad de sitios activos. Además de la presencia de sitios ácidos, estos materiales presentan elevada densidad de sitios básicos que contribuyen a promover fuertes interacciones entre los óxidos metálicos y el soporte de alúmina, mejorando de este modo la performance catalítica [Huang y col. 2013].

1.5.1 Propiedades estructurales y superficiales

Las principales características de la microestructura de la gamma-alúmina se obtienen a partir de la calcinación de hidróxidos y oxihidróxidos de Al, dando lugar a la siguiente secuencia de transición de fases:



Se ha reportado que la fase γ se forma a temperaturas entre 350 y 1000 °C, y es estable hasta 1200 °C. La estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es típicamente considerada como una espinela defectuosa cuya celda unidad se ilustra en la Figura 1.14. La naturaleza defectuosa deriva de la presencia de cationes trivalentes en la estructura tipo espinela, en lugar de los átomos de Mg en la estructura original, MgAl_2O_4 . La red de los aniones oxígeno se caracteriza por una estructura cúbica centrada en las caras, con los átomos de Al ocupando parcialmente los sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos, dejando vacancias catiónicas. Mientras que la estructura de iones óxido se encuentra bien definida, los iones Al presentan cierto grado de desorden [Trueba y col. 2005; Busca y col. 2014].

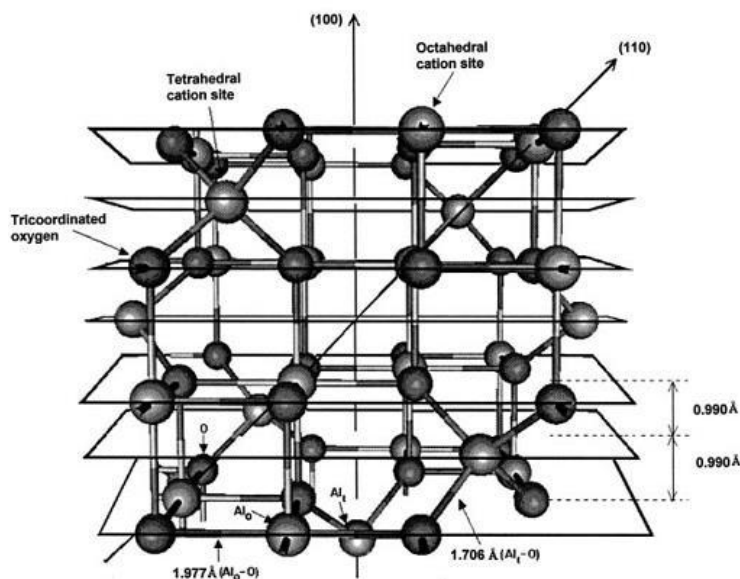


Figura 1.14. Celda experimental tipo espinela cúbica para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ determinada experimentalmente. Tomada de Trueba y Trasatti 2005.

La remoción de grupos OH durante el tratamiento térmico a elevada temperatura crea una superficie coordinativamente insaturada de cationes de Al en los sitios octaédricos y tetraédricos. Los cationes metálicos insaturados junto con los aniones óxido sobre la superficie de la gamma-alúmina pueden actuar como ácidos y bases de Lewis, respectivamente [Trueba y col. 2005]. Las propiedades peculiares de las alúminas se deben al carácter iónico del enlace Al-O y al elevado carácter polarizante del catión Al^{3+} . De este modo, los sitios verdaderamente particulares de las alúminas se deben probablemente a pares anión-catión de elevada actividad y que pueden trabajar en forma sinérgica. Las principales diferencias en términos de actividad catalítica entre diferentes alúminas de transición estarían principalmente asociadas con el área superficial y la morfología de la estructura [Busca y col. 2014].

1.5.2 Catalizadores tipo-Fenton heterogéneo soportados sobre alúmina

La Tabla 1.3 resume todas las contribuciones reportadas en la literatura acerca de la oxidación catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno aplicada a la remoción de diferentes contaminantes orgánicos que utilizan catalizadores sólidos en base Fe-Al. Con fines

comparativos, también se incluyen resultados para un catalizador de Fe soportado en sílica y un catalizador de Cu soportado en γ -alúmina.

Al-Hayék y Doré fueron los primeros en reportar el estudio de catalizadores Fe/ γ -alúmina aplicados a la oxidación de fenol en presencia de H_2O_2 bajo condiciones suaves de operación (presión atmosférica y 20 °C); los autores estudiaron la influencia del método de preparación sobre la actividad y la naturaleza de las especies soportadas, el efecto de la aplicación de diferentes tratamientos térmicos y la influencia de compuestos tipo polihidroxibencenos al inicio de la reacción [Al-Hayék y Doré, 1985 y 1990]. La Tabla 1.3 resume las condiciones de operación y algunos de los resultados presentados en tales contribuciones.

De toda la información compilada, se debe destacar la variedad de parámetros operativos empleados, así también como las diferencias en las metodologías y condiciones de preparación empleadas. En cuanto a los niveles de especies activas lixiviadas, se evidencia que, en general, la degradación de mayor concentración de contaminante fenólico favorece la solubilización de las especies soportadas.

Tabla 1.3. CWHPO de contaminantes orgánicos utilizando catalizadores heterogéneos de Fe-Al bajo condiciones moderadas de operación (con fines comparativos también se incluyen resultados para sistemas de Cu-Al y Fe-Si).

| Catalizador | Método de preparación | Contaminante (C) | Resultados | Lixiviado | Condiciones operativas (*) | Ref. |
|---|---|--|---|--------------------------|--|------------------------------|
| 7,7 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | Impregnación nitrato Fe(III) en γ -Al ₂ O ₃ (Rhône Poulanc, 145-205 m ² /g) ox. 450 °C | Fenol [COT] ₀ = 72 mg/L | X _{COT} = 50% X _C = 100% X _{H₂O₂} = 47% | 8% (6,5 mg/L) | T = RT, P atm [Cat] = 1 g/L R = 1,07 t _{reacción} = 120 min pH sin controlar | Al-Hayék y col. 1985 |
| 2 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | Precipitación nitrato Fe(III) en α -Al ₂ O ₃ (3 m ² /g) ox. 500 °C | Fenol [COT] ₀ = 720 mg/L | X _{COT} = 26% X _C = 100% X _{H₂O₂} = 100% | 21% (21 mg/L) | T = 90 °C, P atm [Cat] = 5 g/L R = 0,71 t _{reacción} = 180 min pH sin controlar | Pestunova y col. 2003 |
| 4 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | Fe/ γ -Al ₂ O ₃ comercial (IC-12-74) | Fenol [COT] ₀ = 720 mg/L | X _{COT} = 56% X _C = 98% X _{H₂O₂} = 100% | 5% (10 mg/L) | T = 90 °C, P atm [Cat] = 5 g/L R = 0,71 t _{reacción} = 180 min pH sin controlar | Pestunova y col. 2003 |
| 2 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ pellet (2-3mm) | Impregnación nitrato Fe(III) en γ -Al ₂ O ₃ (201 m ² /g) ox. 350 °C | Acid Orange 52 [COT] ₀ = 260 mg/L | X _{COT} = 75% 81% decoloración X _{H₂O₂} = 47% | despreciable (0,04 mg/L) | T = RT, P atm [Cat] = 30 g/L [H ₂ O ₂] ₀ = 9,7 mM t _{reacción} = 180 min pH sin controlar | Liu y col. 2007 |
| 3,9 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | Impregnación nitrato Fe(III) en γ -Al ₂ O ₃ (Merck, 142 m ² /g) ox. 300 °C | Fenol [COT] ₀ = 76,6 mg/L | X _{COT} = 78% X _C = 100% X _{H₂O₂} = 81% | ~ 2% (0,9 mg/L) | T = 50 °C, P atm [Cat] = 1,25 g/L R = 1 t _{reacción} = 480 min pH ₀ = 3 | Bautista y col. 2011 |
| | | Fenol [COT] ₀ = 1150 mg/L | X _{COT} = 45% X _C = 99% X _{H₂O₂} = 54% | 15% (7,4 mg/L) | | |
| 3,8 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | Impregnación nitrato Fe(III) en γ -Al ₂ O ₃ (Merck, 141 m ² /g) ox. 300 °C red. 350 °C | 4-Clorofenol [COT] ₀ = 56 mg/L | X _{COT} ≈ 75% X _C = 100% X _{H₂O₂} = 80% | 6% (2,3 mg/L) | T = 50 °C, P atm [Cat] = 1 g/L R = 1 t _{reacción} = 240 min pH ₀ = 3 | Muñoz y col. 2013 |
| 0,4 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ pellet (2,5 mm) | Adsorción de NPs azul de Prusia en γ -Al ₂ O ₃ (SASOL, 224 m ² /g) no calcinado | Orange G [COT] ₀ = 38 mg/L | X _{COT} = 60% 100% decoloración X _{H₂O₂} = 100% | 3% (0,7 mg/L) | T = 70 °C, P atm [Cat] = 6,5 g/L R = 1 t _{reacción} = 300 min pH ₀ = 3 | Doumic y col. 2014 |
| 5 % P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | Impregnación citrato (Fe(III),NH ₄) en Al ₂ O ₃ mesoporosa ox. 450 °C | Fenol [COT] ₀ = 36 mg/L | X _{COT} = 67% X _C = 100% X _{H₂O₂} = no reporta | 1% (0,43 mg/L) | T = RT, P atm [Cat] = 1 g/L R = 1,14 t _{reacción} = 240 min pH ₀ = 3,7 | Gabelica y col. 2009 |
| Al-Fe Arcilla pilareada (3 % P/P Fe) polvo | Pilareado de una bentonita comercial con especies Al-Fe ox. 500 °C | Fenol [COT] ₀ = 36 mg/L | X _{COT} = 65% X _C = 100% X _{H₂O₂} = no reporta | despreciable (0,2 mg/L) | T = RT, P atm [Cat] = 5 g/L R = 1,14 t _{reacción} = 240 min pH ₀ = 3,7 | Tatibouët y col. 2005 |
| 16 % P/P Fe/SBA-15 polvo | Co-condensación de cloruro Fe(III) y TEOS (470 m ² /g) ox. 550 °C | Fenol [COT] ₀ = 766 mg/L | X _{COT} = 75% X _C = 100% X _{H₂O₂} = no reporta | 6% (~5 mg/L) | T = 100 °C, 0,7 MPa [Cat] = 0,6 g/L R = 0,75 t _{reacción} = 90 min pH sin controlar | Melero y col. 2007 |
| 30 % P/P Cu/Al ₂ O ₃ pellet (3 mm) | Método de sales fundidas con nitrato Cu(II) y γ -Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar, 214 m ² /g) ox. 400 °C | Fenol [COT] ₀ = 766 mg/L | X _{COT} = 50% X _C = 100% X _{H₂O₂} = 71% | 1,9% (60mg/L) | T = 50 °C, P atm [Cat] = 10,35 g/L R = 1,3 t _{reacción} = 180 min pH sin controlar | Inchaurrondo y col. 2012 (b) |

* La dosis de oxidante se reporta como: $R = \frac{r_{\text{usado}}}{r_{\text{estequiométrica}}}$, donde $r = [\text{mol H}_2\text{O}_2]/[\text{mol C}]$. Dónde, R=1 representa

dosificación estequiométrica de H₂O₂.

1.6 Reactores continuos aplicados en la oxidación tipo-Fenton heterogénea

Aunque la utilización de sistemas Fenton y tipo-Fenton heterogéneo se encuentra bien documentada en la literatura, la mayoría de los estudios han sido realizados en reactores cerrados o *batch*. La utilización de reactores *batch* representa una desventaja desde el punto de vista de la aplicación industrial, debido a la operación discontinua de tales configuraciones [Queirós y col. 2015] y la capacidad limitada de procesamiento. Hasta el momento, sólo unos pocos trabajos abarcan el estudio de la degradación de contaminantes orgánicos mediante la implementación de un sistema de tratamiento continuo. La utilización de catalizadores sólidos en sistemas discontinuos ha mostrado una buena perspectiva para su aplicación en procesos continuos [Tatibouët y col. 2005; Perathoner y col. 2005]; sin embargo, se requieren grandes esfuerzos ingenieriles en el modelado y el diseño óptimo de los reactores. Por un lado, se debe notar que la oxidación catalítica puede progresar según diferentes mecanismos de acuerdo al tipo de configuración de reactor empleada [Stüber y col. 2001]; de este modo, varios efectos tales como fenómenos de transferencia (masa y calor) y la relación líquido-sólido pueden afectar la macrocinética del sistema o incluso modificar el mecanismo de reacción [Bergault y col. 1997]. Por otro lado, la implementación de sistemas continuos ha sido cuestionada por el ensuciamiento de la superficie de los catalizadores debido a la composición compleja del efluente a tratar. A partir de esto, surge la necesidad de ampliar el conocimiento en torno a los procesos de desactivación que afectan la vida útil de los catalizadores [Martínez y col. 2007].

La Tabla 1.4 resume las principales contribuciones de estudios que utilizan catalizadores en base Fe aplicados en el tratamiento continuo de efluentes con carga contaminante orgánica. La primera aproximación al tratamiento continuo de efluentes fenólicos fue realizada por Al-Hayék y sus colaboradores en 1985. Los autores reportaron la utilización de un lecho fijo con flujo ascendente en la oxidación de soluciones diluidas de catecol, obteniendo niveles estables de conversión del orgánico, de peróxido de hidrógeno y concentración de hierro en el efluente luego de 50 horas de operación. Sin embargo, los autores no informaron conversiones de COT ni aportaron detalles operativos del reactor [Al-Hayék y col. 1985].

Entre los trabajos publicados recientemente en la literatura, se pueden mencionar tres grupos de investigación abocados al estudio de la peroxidación catalítica de efluentes con carga contaminante orgánica, mediante la implementación de un tratamiento continuo. El grupo de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid ha sido el primero en reportar la performance de un reactor de lecho fijo con flujo ascendente aplicado a la degradación de fenol en medio acuoso utilizando un catalizador de hierro incluido en sílica mesoporosa. Los autores han documentado la influencia de varios parámetros relevantes de operación, tales como: caudal de alimentación, tamaño de partícula, volumen de lecho catalítico, concentración de peróxido de hidrógeno; asimismo han evaluado la vida útil del catalizador al realizar ensayos extendidos de operación y han estudiado la influencia del método de preparación de catalizadores al inmovilizar especies de Fe sobre diferentes soportes de sílica. Por último avanzaron sobre los estudios de degradación de un efluente real proveniente de la industria farmacéutica [Martínez y col. 2007; Melero y col. 2009; Botas y col. 2010].

El grupo de investigación de la Sección Departamental de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid también ha realizado contribuciones al tratamiento continuo de efluentes fenólicos utilizando un reactor tipo tanque agitado continuo. A través de diferentes trabajos los autores han estudiado la estabilidad del Fe soportado (en alúmina y en carbón activado) a partir de experimentos de operación prolongada utilizando condiciones fijas de operación y bajas concentraciones iniciales de carbono orgánico [Bautista y col. 2011; Zazo y col. 2012; Muñoz y col. 2013].

El equipo de investigadores del ‘Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia’ del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Porto ha aportado al estudio de remediación de efluentes textiles bajo tratamiento continuo. Estos investigadores han estudiado la degradación de colorantes modelo y un efluente real proveniente de la industria textil a partir de la utilización de un reactor de lecho fijo con flujo ascendente y un tanque agitado continuo utilizando catalizadores de Fe soportado en carbón activado y ZSM-5. A partir de sus contribuciones han documentado el efecto de las principales variables de

operación tales como temperatura del reactor, pH, concentración de H₂O₂ y carga de catalizador [Mesquita y col. 2012; Duarte y col. 2013; Queirós y col. 2015].

Tabla 1.4. Resumen de estudios de CWHPO bajo operación en continuo utilizando catalizadores de Fe.

| Catalizador | Contaminante | Reactor | Condiciones† | Resultados* | Referencia |
|--|---|-----------------|---|--|---|
| 7,7 %P/P Fe/Al ₂ O ₃ ox. 450 °C polvo | Catecol COT ₀ = 36 mg/L | UFBR | T = RT Q = 1,3 mL/min W _{cat} = 0,5 g R = 0,86 | COT <i>no reportado</i> Fe _{lix} ~ < 1% | Al-Hayék y col. 1985 |
| Fe/GAC Fe de impurezas del GAC pellet (0,5-1 mm) | 4-Clorofenol COT ₀ = 560 mg/L | FBR | T = RT Q = 0,06 mL/min W _{cat} = 2 g R = 1,54 | X _{COT} = 17% <i>Luego saturación</i> Fe _{lix} <i>no calculado</i> | Lucking y col. 1998 |
| 14 %P/P Fe/SBA-15 ox. 650 °C pellet (1,6-2 mm) | Fenol COT ₀ = 766 mg/L | UFBR | T = 80 °C Q = 1 mL/min W _{cat} = 2,9 g R = 1 | X _{COT} = 66% Fe _{lix} = 1,7% | Martínez y col. 2007 Botas y col. 2010 |
| 14 %P/P Fe/SBA-15 ox. 550 °C pellet (1-1,6 mm) | <i>Efluente farmacéutico</i> COT ₀ = 860 mg/L | UFBR | T = 80 °C Q = 0,5 mL/min W _{cat} = 2,9 g R = 2 | X _{COT} = 60% Fe _{lix} <i>despreciable</i> | Melero y col. 2009 |
| 4 %P/P Fe/Al ₂ O ₃ ox. 300 °C polvo | Fenol COT ₀ = 77 mg/L | CSTR | T = 50 °C Q = 5 mL/min W _{cat} = 1,25 g R = 1 | X _{COT} = 50% Fe _{lix} = 5% | Bautista y col. 2010 |
| 1 %P/P Fe/AC ox. 800 °C polvo | Fenol COT ₀ = 77 mg/L | CSTR | T = 50 °C Q = 5 mL/min W _{cat} = 5 g R = 1 | X _{COT} = 25% <i>Luego saturación</i> Fe _{lix} < 5% | Zazo y col. 2012 |
| 7 %P/P Fe/AC ox. 400 °C pellet (1,4-1,7 mm) | Chicago Sky Blue COT ₀ = 5 mg/L | UFBR | T = 50 °C Q = 2,5 mL/min W _{cat} = 10,25 g R = 2 | X _{COT} = 47% <i>Luego saturación</i> Fe _{lix} ~ 0,3 mg/L | Mesquita y col. 2012 |
| 7 %P/P Fe/AC ox. 300 °C pellet (0,8-1,6 mm) | <i>Efluente textil</i> COT ₀ = 175 mg/L | UFBR | T = 50 °C Q = 2 mL/min W _{cat} = 6,6 g r _{usado} = 5,8 | X _{COT} = 74% <i>Luego saturación</i> Fe _{lix} = 0,36% | Duarte y col. 2013 |
| 4 %P/P Fe/Al ₂ O ₃ ox. 300 °C/red. 350°C polvo | 2,4,6-Triclorofenol COT ₀ = 69 mg/L | CSTR | T = 50 °C Q = 2 mL/min W _{cat} = 0,5 g R = 1 | X _{COT} ~ 23% Fe _{lix} ~ 5% | Muñoz y col. 2013 |
| 6 %P/P Fe/ZSM-5 FE-SH-27 pellet (0,6-0,8 mm) | Orange II COT ₀ = 19 mg/L | CSTR canasta | T = 70 °C Q = 10 mL/min W _{cat} = 2 g R = 1,4 | X _{COT} ~ 36% Fe _{lix} <i>despreciable</i> | Queirós y col. 2015 |

* Los valores que se reportan fueron seleccionados considerando los mejores resultados de reacción presentados en los trabajos.

† La dosis de oxidante se reporta como: $R = \frac{r_{usado}}{r_{teórico}}$, donde $r = \frac{[mg\ H_2O_2]}{[mg\ COT_0]}$. Por ejemplo, R = 1 representa

dosificación estequiométrica.

A partir de la compilación de estas contribuciones se evidencia que el tratamiento bajo operación en continuo es un tema actual y representa una temática parcialmente documentada sobre la que es necesario extender el conocimiento. La utilización de sistemas continuos aplicados en la CWHPO de contaminantes orgánicos puede presentar ciertas peculiaridades de acuerdo a la configuración de los reactores, obteniéndose performances catalíticas fuertemente dependientes de los parámetros operativos y de la naturaleza y concentración del contaminante orgánico. Debido a las diferencias en las variables de operación utilizadas en los diferentes trabajos, no pueden establecerse tendencias de comportamiento definidas acerca de la conveniencia de usar una configuración de reactor de lecho fijo o un reactor tipo tanque agitado.

En líneas generales podrían anticiparse mejoras al utilizar una temperatura de reactor por encima de 50 °C, al incrementar el tiempo de residencia y el contenido de Fe dentro del reactor.

1.7 Reactores de membrana catalítica (RMC)

Los reactores de membrana catalítica son actualmente un foco de interés a nivel mundial, especialmente en términos de intensificación de procesos. Los módulos de RMC permiten la reducción del volumen de reactor al combinar dos funciones diferentes dentro de la misma unidad (la separación de especies y la reacción química), permitiendo mejorar la selectividad y/o el rendimiento de los sistemas de reacción [Sánchez- Marcano y Tsotsis, 2002].

Dentro del grupo de las membranas inorgánicas, las membranas cerámicas proveen características interesantes para ser empleadas como sustrato de las especies catalíticamente activas, debido a sus propiedades favorables en términos de estabilidad (térmica, química y mecánica). Las membranas cerámicas típicamente se componen de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 o de una combinación de estos óxidos. Asimismo, pueden ser clasificadas de acuerdo al tamaño de poro nominal de filtración, como: macroporosas ($\Phi > 50 \text{ nm}$), mesoporosas ($2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$) y microporosas ($\Phi < 2 \text{ nm}$) [Gallucci y Basile, 2011].

Los reactores de membrana pueden adoptar diferentes tipos de configuraciones experimentales que se resumen a continuación. La Figura 1.15 muestra en forma esquemática las diferentes funciones en la aplicación práctica de tales configuraciones:

Extractor: Esta configuración permite la remoción selectiva de uno o más productos, incrementando el rendimiento de los sistemas de reacción al desplazar el equilibrio.

Distribuidor: La membrana permite dosificar los reactivos en forma controlada y entregarlos directamente sobre la zona de reacción, mejorando la selectividad de los sistemas y disminuyendo la incidencia de reacciones secundarias.

Contactor: Permiten facilitar el contacto íntimo entre los reactivos. Esta configuración puede actuar como contactor interfacial, al suministrar los reactivos en forma separada a cada lado de la membrana, poniéndose en contacto sobre la zona de reacción. Otro tipo de configuración consiste en suministrar la mezcla de reactivos de un lado de la membrana, forzar el flujo de los mismos a través de la membrana (zona de reacción) y coleccionar los productos permeados. Los contactores constituyen una configuración de especial interés para la aplicación de RMC, donde la membrana contiene a las especies catalíticamente activas [Julbe y col. 2001].

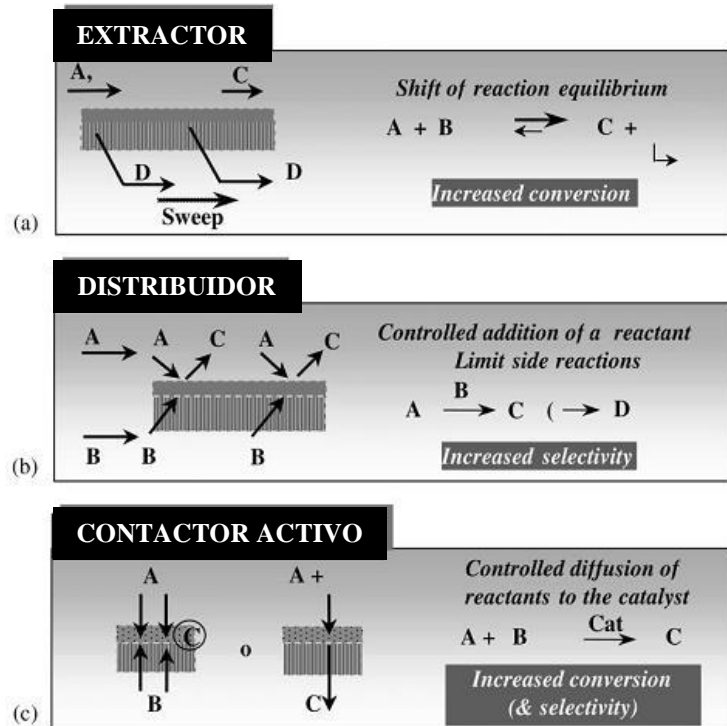


Figura 1.15. Principales funciones de un reactor de membrana: (a) Extractor; (b) Distribuidor y (c) Contactor. Adaptado de Julbe y col. 2001.

Un esquema de reactor de membrana interesante es el reactor de membrana de fibra hueca (Figura 1.16), que permite alcanzar mayores relaciones área de membrana/volumen de reactor que otras configuraciones de reactores; el área disponible de la membrana es un parámetro importante de todos estos sistemas, sobre todo cuando se utilizan bajos flujos de permeado [Gallucci y Basile, 2011].



Figura 1.16. Reactor de membrana cerámica tipo fibra hueca. Tomado de [Gallucci y Basile, 2011].

Las membranas pueden poseer actividad intrínseca (zeolitas o membranas metálicas) o constituir un sustrato inerte sobre el que es factible incorporar las especies activas a partir de métodos de impregnación o intercambio iónico [Sánchez-Marcano y Tsotsis, 2002]. La incorporación de especies puede ocasionar cambios en la microestructura de la membrana (Figura 1.17); esta estrategia constituye una herramienta útil para los reactores de membrana catalítica [Burggraaf, 1996]. En los reactores clásicos la conversión se encuentra frecuentemente limitada por la difusión de reactivos a través de los poros de catalizador o a través de los pellets de catalizador. La Figura 1.18 provee una ilustración del tipo de contacto entre los reactivos y el catalizador desarrollado en un reactor clásico y en un reactor de membrana catalítica. En este sentido las membranas catalíticas ofrecen una estructura abierta que combinada con la presión transmembrana provee el fácil acceso de los reactivos hacia los centros activos [Julbe y col. 2001].

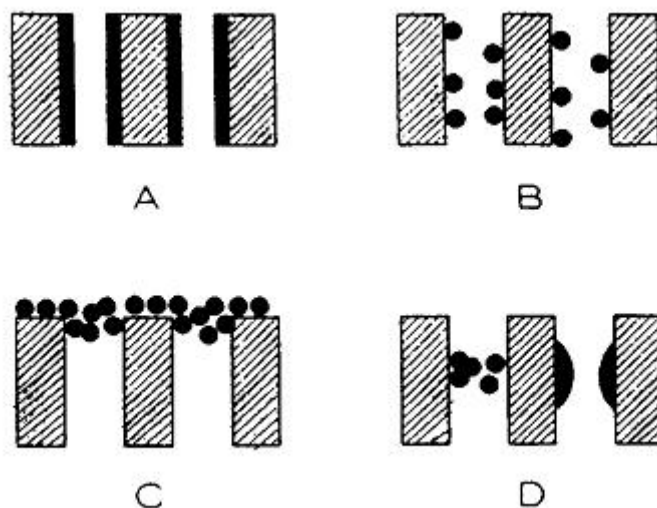


Figura 1.17. Representación esquemática de una membrana modificada: (A) depósito tipo monocapa o multicapa; (B) nanopartículas entre los poros; (C) film delgado sobre la superficie de la membrana bloqueando los poros y (D) taponamiento de poros en cierta región cercana a la superficie. Tomado de Burggraaf, 1996.

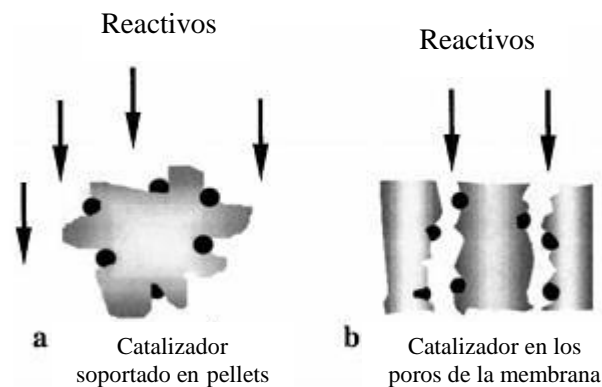


Figura 1.18. Comparación entre el contacto reactivo/catalizador en un: (a) reactor clásico y (b) reactor de membrana catalítica tipo contactor. Adaptado de Julbe y col. 2001.

1.7.1 Reactores de membrana catalítica aplicados al tratamiento de efluentes

Los reactores de membrana catalítica constituyen una alternativa atractiva para incrementar la eficiencia del proceso de CWHPO. Los RMC poseen algunas ventajas en relación a la aplicación de catalizadores heterogéneos, ya que permiten trabajar dentro de un amplio rango de condiciones de temperatura y presión, son resistentes a medios fuertemente ácidos y permiten

distribuir el agente oxidante de manera eficiente y uniforme sobre los sitios catalíticamente activos [Osegueda, 2013].

Osegueda y col. han estudiado la remoción de soluciones diluidas de fenol ($COT_0 = 76$ mg/L) a partir de un reactor de membrana catalítica bifuncional, con generación *in situ* de H_2O_2 (a partir de H_2 y aire) acoplado a la oxidación Fenton y tipo-Fenton heterogénea. Los autores estudiaron sistemas en base Pd-Fe soportado sobre fibras huecas de corindón. En una primera etapa, obtuvieron buenas performances catalíticas para la generación *in situ* del oxidante acoplada a la oxidación homogénea de fenol en presencia de Fe(II) [Osegueda y col. 2012]. En una segunda etapa, desarrollaron diferentes metodologías para reducir la concentración de Pd incorporada a las fibras huecas; además, encontraron que la implementación de sistemas trifásicos Pd-Fe-Ce permitía la mineralización casi completa de fenol a partir de un mecanismo heterogéneo [Osegueda y col. 2015].

Hasta el momento no se han reportado estudios de CWHPO de contaminantes orgánicos que evalúen la implementación de un RMC bajo un esquema experimental líquido-líquido semicontinuo, en el que el agente oxidante es dosificado en forma gradual a través de toda la superficie de la membrana y entregado directamente sobre los centros activos (donde se pone en contacto con la solución fenólica a tratar). De este modo, el RMC sirve de contactor-distribuidor entre las soluciones reactivas. Bajo esta configuración se podrían prevenir reacciones de *scavenging* entre el sustrato orgánico y el exceso de peróxido de hidrógeno (configuración de reactor clásico), incrementando la selectividad en el uso de H_2O_2 y en consecuencia, la eficiencia de su consumo.

1.8 Metodologías de preparación de catalizadores heterogéneos

La preparación de catalizadores soportados con buenas propiedades fisicoquímicas, que se adapten a los requerimientos para su aplicación práctica, siempre ha constituido un fuerte desafío. El material debe proveer una fase activa bien dispersa, una composición adecuada,

buena estabilidad de las especies soportadas; por su parte, la matriz de soporte debe proporcionar características ácido-base, texturales y térmicas, que promuevan las propiedades requeridas en el material catalítico: elevada actividad, selectividad, estabilidad (química, térmica y mecánica) y rápida transferencia de masa y calor [Heinrichs y col. 2007].

Las principales rutas de preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos son: impregnación (húmeda o a humedad incipiente), coprecipitación, método sol-gel, combustión, sales fundidas, entre otros [Ono y Hattori, 2011]. Seguido a la incorporación de los precursores activos, se realizan etapas subsecuentes de lavado y secado, y por último la transformación irreversible del catalizador (activación del material), que generalmente implica alguna clase de tratamiento térmico. Las propiedades finales de las especies activas soportadas dependen fuertemente de la selección de cada una de estas etapas, y son función de la naturaleza y de la intensidad de las interacciones metal-soporte desarrolladas [Trueba y col. 2005].

1.8.1 Incorporación de especies activas durante la síntesis del soporte

Una variante novedosa consiste en incorporar las especies activas durante la síntesis de la matriz de soporte. Diferentes trabajos reportados en la literatura estudiaron la incorporación directa de hierro durante la síntesis por co-condensación de sílica mesoestructurada SBA-15 [Melero y col. 2007; Xiang y col. 2009; Gabelica y col. 2009]. Estos materiales fueron ensayados en la CWHPO de fenol, logrando mejorar la estabilidad catalítica frente a los catalizadores preparados por el método de impregnación. Sin embargo, algunos autores han corroborado que los catalizadores que emplean Al_2O_3 como soporte catalítico, permiten obtener mejores niveles de actividad para la oxidación de fenol en relación a los soportados sobre sílica [Gabelica y col. 2009; Charmot, 2006].

Con el fin de incrementar el grado de interacción superficial metal-soporte y como estrategia para mejorar la estabilidad de catalizadores sólidos aplicados a la remediación de aguas, los

procesos sol-gel podrían constituir una ruta de síntesis sencilla e interesante al permitir el contacto íntimo de precursores moleculares en condiciones suaves de síntesis.

1.8.1.1 Procesos sol-gel

Los procesos sol-gel se inscriben dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Los procedimientos sol-gel permiten obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, derivatizados, etc., con aplicaciones en sensores, membranas, catalizadores, entre otras.

Estos procesos se basan en la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis y condensación entre los precursores metálicos moleculares. Los precursores moleculares más comúnmente empleados en la preparación de las dispersiones coloidales (soles) son: sales inorgánicas (nitratos y cloruros, por ejemplo) y compuestos metal orgánicos, especialmente alcóxidos tales como isopropóxido, sec-butóxido y etóxido. Los solventes usados son agua (además de ser reactivo) y alcoholes, entre otros. Los alcóxidos son los precursores más versátiles para la síntesis sol-gel debido a su elevada reactividad con componentes nucleofílicos como el agua. En la reacción de hidrólisis con el agua, los grupos OH se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente, a los ligandos alcoxilo (OR) según:



La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, de acuerdo con:



o



La etapa de gelificación se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada, extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal. La matriz del gel es el resultado de la asociación de las partículas primarias presentes en el sol a través de las reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción tipo Van der Waals y dipolo-dipolo. Esta etapa requiere concentraciones relativamente altas de partículas coloidales en el sol, con el fin de incrementar apreciablemente la densidad de las interacciones descritas; este proceso se caracteriza por un cambio marcado en la viscosidad de la solución de partida. La concentración del sol puede lograrse mediante la evaporación parcial del solvente.

La transición de la estructura del gel hacia una fase sólida porosa requiere la remoción del solvente embebido en la matriz (o red). Los geles secados por evaporación son denominados xerogeles [Brinker y col. 1990; Jolivet y col. 1994; Galindo, 1999].

La Figura 1.19 provee un esquema simplificado del método sol-gel.

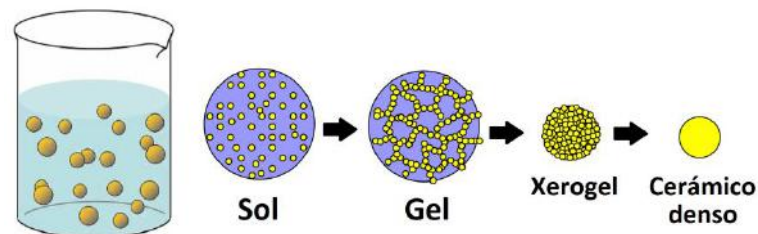


Figura 1.19. Proceso sol-gel.

Los procesos sol-gel poseen ventajas decisivas frente a otras metodologías para la síntesis de materiales, ya que son de implementación sencilla y permiten obtener materiales de elevada pureza, controlar la composición, la estructura y la homogeneidad a nivel molecular. Constituyen rutas de síntesis de materiales reproducibles y controlables, que permiten la producción de nanopartículas en el rango de 2 – 5 nm. Además, poseen una versatilidad única debido al gran número de parámetros ajustables: naturaleza y concentración de precursores,

cantidad de agua, temperatura, tipo de solvente, naturaleza de catalizadores, condiciones de curado y secado [Brinker, 1990; Galindo, 1999].

La síntesis de alúminas mesoporosas organizadas ha abierto un área de investigación muy interesante para la aplicación de estos materiales como catalizadores o soportes catalíticos, ya que permite el control del tamaño de poro y la formación de diferentes tipos de sitios activos sobre la superficie del material. Las principales ventajas de las alúminas mesoporosas organizadas son: i) mayor área superficial que las alúminas convencionales (en función de la ruta de síntesis); ii) control del tamaño de poro y iii) ajuste de las propiedades superficiales [Márquez-Alvarez y col. 2008].

Desde la primera síntesis exitosa de sílicas con mesoestructuras organizadas periódicamente (M41S y SBA-15), se han realizado muchos esfuerzos por obtener mesoestructuras organizadas para otras familias de compuestos [Niesz y col. 2005]. Sin embargo, se debe notar que el progreso en el desarrollo de alúminas mesoestructuradas (AM) ha sido limitado, principalmente debido a la dificultad de controlar la velocidad de los procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de aluminio, mucho más rápidos que para los precursores de Si [Cai y col. 2011]. Típicamente, el desarrollo de materiales con mesoporosidad ordenada se lleva a cabo a partir de procesos sol-gel en presencia de surfactantes o agentes directores de la estructura o utilizando el método de *nanocasting* con sílica o carbono como '*hard templates*' [Yuan y col. 2008]. Una metodología interesante para la preparación de AMs es el autoensamblaje inducido por evaporación del solvente (AIES); este método sol-gel permite la formación de la mesofase al evaporar el solvente de manera controlada [Cai y col. 2011]. Dentro de los diferentes surfactantes empleados, la utilización de copolímeros en bloque del tipo óxido de polietileno (EO) - óxido de polipropileno (PO) - óxido de polietileno (EO) [(EO)_x(PO)_y(EO)_x] como '*soft templates*' ha resultado atractiva debido a que se trata de surfactantes económicos, comercialmente disponibles, biodegradables y permiten el desarrollo de materiales con poros relativamente grandes y uniformes [Morris y col. 2008].

El primero en reportar la obtención de alúminas mesoporosas ordenadas a partir de una metodología sol-gel fue Niesz y col. en 2005, al ajustar de forma estricta las condiciones experimentales para controlar la hidrólisis y condensación de los precursores [Niesz y col. 2005]. Yuan y col. reportó la síntesis de alúminas mesoporosas ordenadas a partir de un proceso adaptado sobre el procedimiento experimental de Niesz, desarrollando una metodología más simple (sin la necesidad de controlar estrictamente la cantidad de agua y la humedad), reproducible y eficiente para la obtención de alúminas con elevada acidez superficial [Yuan y col. 2008]. Morris y col. fueron los primeros en reportar la incorporación de una segunda especie metálica (Ni) durante la síntesis de alúmina mesoporosa mediante AIES, obteniendo óxidos metálicos incluidos en alúmina a partir de la síntesis en un recipiente; asimismo extendieron el procedimiento para la incorporación de otros óxidos tales como MgO, CaO, TiO₂ y Cr₂O₃ [Morris y col. 2008]. Recientemente, Cai y col. generalizaron la aplicación de este método al utilizar diferentes precursores de aluminio en presencia de un copolímero en bloque (Pluronic P123) como ‘*soft template*’ para el desarrollo de óxidos mixtos de Ni, Mg, Fe, Cr, Cu, Ce, La, Y, Ca, y Sn soportados en AM [Cai y col. 2011].

En función de estos antecedentes, la síntesis en un recipiente de sistemas de óxidos metálicos-AM resulta prometedora para la producción de mesoestructuras de elevada calidad, que exhiban fuertes interacciones metal-soporte y retengan una distribución homogénea de sitios activos [Cai y col. 2011]; propiedades que resultarían beneficiosas para su aplicación en la CWHPO de compuestos fenólicos.

Capítulo 2.

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

CAPÍTULO 2

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

2.1 Hipótesis

Durante los últimos años, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) en presencia de catalizadores heterogéneos han mostrado buenas perspectivas para su implementación tecnológica en la remediación de efluentes con carga contaminante orgánica. Sin embargo, hasta el momento, la aplicación de estos sistemas se encuentra seriamente restringida por la limitada estabilidad química de las especies más activas y económicas. En general, los catalizadores sólidos se basan en la heterogeneización de iones metálicos (Fe, en su mayoría) sobre diferentes soportes porosos. Dentro de esta variedad, los sistemas Fe/alúmina constituyen materiales atractivos para su implementación como catalizadores tipo-Fenton heterogéneos: el hierro es un elemento abundante y de bajo costo, y la alúmina es un material ampliamente utilizado como adsorbente y soporte catalítico, debido a sus propiedades favorables para albergar a las especies activas. Su principal desventaja radica en la tendencia a la solubilización de las fases catalíticas, bajo las condiciones en que transcurren los procesos de oxidación. De allí que para avanzar en la aplicación de estas tecnologías resulte necesario enfocarse en el desarrollo de materiales catalíticos más estables. Las mejoras en la estabilidad impactan en forma directa en la eficacia del proceso, por cuanto permiten mantener niveles altos de actividad con el uso prolongado y, a su vez, evitan fuentes secundarias de contaminación por disolución de las especies metálicas en el sistema de reacción.

La hipótesis central de este trabajo plantea que la aplicación de sistemas Fe/alúmina mejorados (o no convencionales) permitirá aumentar la eficacia de los POAs para el tratamiento de contaminantes orgánicos del agua.

Para abordar el problema en cuestión, se propone mejorar la estabilidad de las especies activas a partir de la aplicación de ciertas estrategias durante la etapa de preparación de los materiales: i) el tratamiento térmico a elevada temperatura, que permitiría el desarrollo de fuertes interacciones Fe-Al al promover la difusión del hierro en la matriz de alúmina; ii) el tratamiento superficial por lavado con ácidos orgánicos (de la misma naturaleza que los acumulados en la matriz de reacción), que permitiría anticipar los procesos de lixiviación al remover/redispersar las especies más lábiles de Fe y iii) la incorporación de la fase activa durante la síntesis de la alúmina, como una forma directa de incluir el hierro en la red del soporte debido al contacto íntimo de los precursores moleculares.

Sin embargo, este abordaje requiere también del avance en los estudios de reacción a escala laboratorio, desde una primera instancia en la que se utilizan reactores discontinuos hacia una instancia posterior en la que se aplican sistemas continuos de tratamiento. A la fecha, sólo unos pocos trabajos abarcan la implementación de sistemas continuos, por lo que se deben realizar importantes esfuerzos ingenieriles para la puesta a punto de ese tipo de configuraciones experimentales. Su aplicación, especialmente en reactores de lecho fijo con flujo ascendente, presenta una serie de ventajas importantes: se amplifica la proporción sólido/líquido, se obtiene un buen mojado del catalizador y se incrementa el volumen de efluente procesado.

Otro aspecto novedoso y promisorio para aportar las mejoras buscadas, consiste en el desarrollo de un reactor de membrana catalítica a base de sistemas Fe/alúmina. En esta configuración, la superficie de la membrana sirve de sustrato para la incorporación de las especies activas, al mismo tiempo que permite distribuir y contactar las soluciones reactivas. Esto permitiría minimizar el desarrollo de reacciones secundarias, mejorando potencialmente la resistencia del material frente a la desactivación y la eficiencia en el uso del agente oxidante.

2.2 Objetivos generales

El objetivo general de este trabajo consiste en aportar soluciones eficientes, de implementación sencilla y de bajo costo para contribuir al desarrollo de tecnologías limpias aplicadas a la remediación de aguas residuales con elevada carga contaminante orgánica. Con este fin se propone estudiar el desarrollo de materiales catalíticos aplicados a la degradación de un contaminante orgánico modelo mediante la implementación de un Proceso de Oxidación Avanzada; específicamente a través de la oxidación catalítica de soluciones concentradas de fenol en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante y un catalizador sólido en base Fe-alúmina (reacción tipo-Fenton heterogéneo). Mediante la aplicación de diferentes condiciones de preparación de los materiales, se busca optimizar las características superficiales/estructurales de los catalizadores e incidir en forma directa sobre el desempeño catalítico en términos de actividad y estabilidad.

2.2.1 Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar materiales que resulten catalíticamente activos, estables y de bajo costo para la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso, utilizando fenol como contaminante modelo:
 - Desarrollar catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por metodologías convencionales, como es el método de impregnación a humedad incipiente (IHI) de diferentes precursores de hierro sobre soportes comerciales.
 - Desarrollar catalizadores de Fe(III)- Al_2O_3 por inclusión directa de la fase activa durante la síntesis del soporte.
 - Desarrollar membranas catalíticas, adaptando la técnica de impregnación húmeda (IH) de la fase activa para fibras huecas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudiar la aplicación de diferentes metodologías de preparación no-convencionales para la

incorporación de las especies activas sobre la superficie externa de la membrana de corindón.

- Estudiar la reacción de oxidación catalítica de fenol, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y en presencia de un catalizador sólido, en reactores tipo *batch* y reactores continuos.
 - Optimizar las principales variables de operación. Mejorar las propiedades del material desde el punto de vista de la estabilidad catalítica de las especies activas. Evaluar la incidencia de los procesos de desactivación de los materiales.
 - Optimizar la operación de los reactores.
- Estudiar la factibilidad de aplicación de un reactor de membrana catalítica en la remoción de fenol en medio acuoso, a partir de la incorporación de especies activas en fibras comerciales nanoestructuradas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
 - Poner a punto la configuración experimental de reactor semicontinuo. Ensayar la reacción de oxidación de fenol en presencia de peróxido de hidrógeno utilizando la superficie de la membrana como catalizador sólido.

El Figura 2.1 esquematiza los principales ejes de trabajo desarrollados:

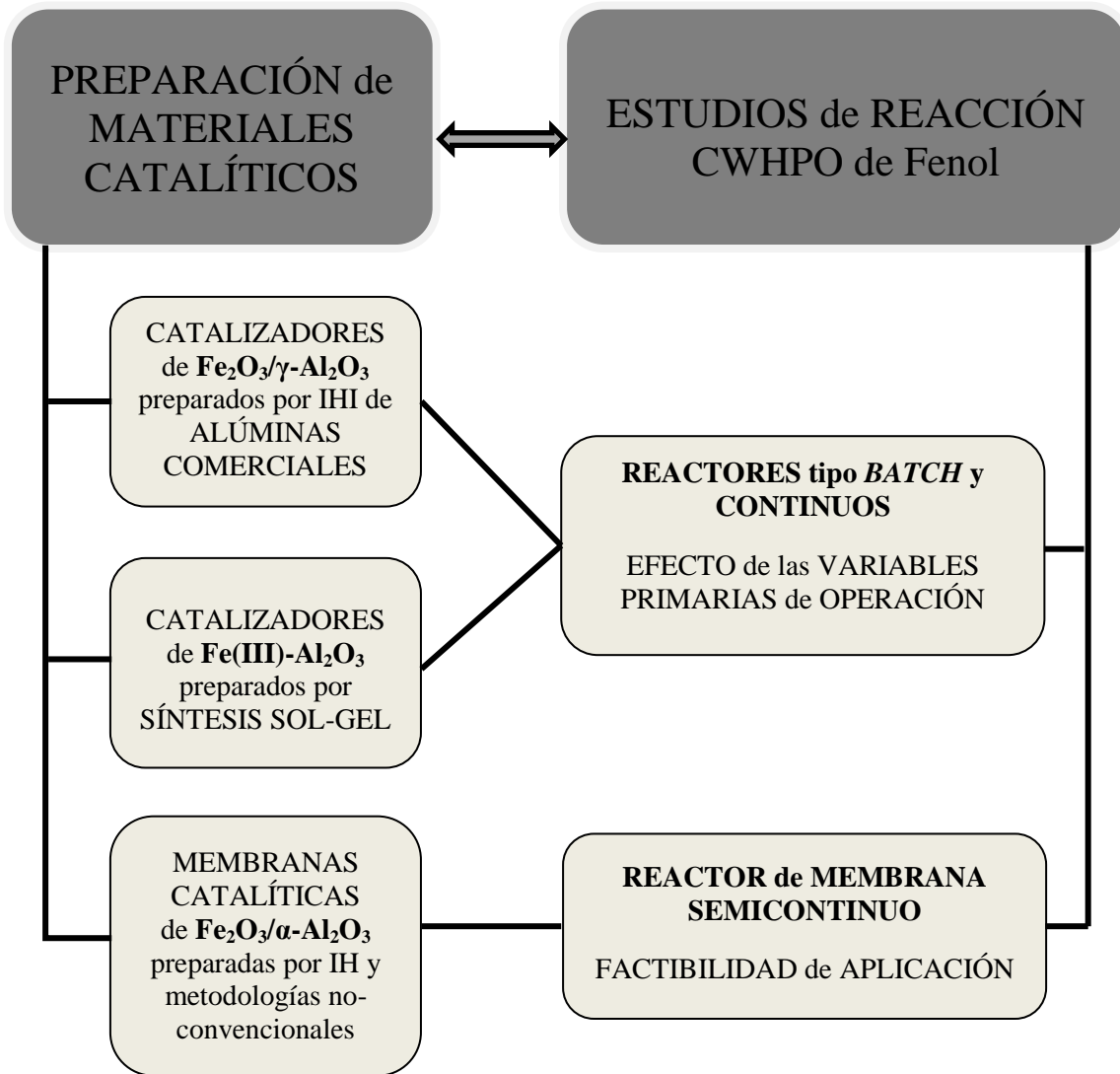


Figura 2.1. Principales ejes de trabajo.

2.3 Originalidad y alcance del trabajo

- *Preparación de materiales catalíticos*

Con el objetivo de mejorar las características y las propiedades de los materiales, se abordan diferentes estrategias:

- Si bien la alúmina es uno de los materiales más utilizados para soportar catalizadores heterogéneos, hasta el momento sólo unos pocos trabajos exploran las ventajas de la utilización de catalizadores en base Fe-Alúmina aplicados a la peroxidación de soluciones acuosas de fenol [Al-Hayék y col. 1985; Pestunova y col. 2003; Bautista y col. 2011].
- Otro aspecto novedoso, es la aplicación de diferentes tratamientos durante la etapa de preparación de las muestras: i) tratamiento térmico a elevada temperatura para aumentar las interacciones Fe-soporte y prevenir el traspaso de las especies activas al medio de reacción; ii) pretratamiento por lavado con ácidos orgánicos para remover/redispersar las especies de hierro débilmente adheridas a la red del soporte y iii) tratamiento de reducción en corriente de H_2 para promover la disponibilidad superficial del par Fe(II)/Fe(III) e incrementar la descomposición de H_2O_2 en radicales $\bullet HO$. En todos los casos se trata de etapas de tratamiento de implementación sencilla, que tienen el potencial de valorizar sensiblemente los materiales, incluso aquellos de origen convencional.
- Varios trabajos reportados en la literatura, han desarrollado con éxito catalizadores heterogéneos basados en Fe incluido en la matriz de sílica mesoporosa [Melero y col. 2007; Valange y col. 2009; Crowther y col. 2003]. Sin embargo, las reacciones de hidrólisis y condensación durante la síntesis sol-gel de alúmina empleando un alcóxido como precursor de Al, constituyen etapas más rápidas y difíciles de controlar que para las de la familia de silicatos [Brinker y col. 1990]. Por lo tanto, resulta novedosa la alternativa de incorporar el hierro durante la síntesis sol-gel de alúmina con la finalidad

de mejorar la estabilidad catalítica, al aumentar las interacciones superficiales del Fe-Al.

- Los reactores de membrana catalítica constituyen una configuración de reactores estructurados en auge [Dittmeyer y Caro, 2008], ya que proveen características únicas a la hora de mejorar la selectividad y el rendimiento de diferentes sistemas de reacción, y posibilitan nuevas formas para la distribución, dosificación y contacto entre especies reactivas [Seidel-Morgenstern, 2010]. Por lo tanto resulta especialmente útil el desarrollo de nuevas metodologías para la incorporación de especies activas sobre fibras huecas de corindón.
- *Estudios de reacción de CWHPO de fenol*
 - Este trabajo propone estudiar la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno de soluciones concentradas de fenol (0,5 – 5 g/L). De acuerdo a las concentraciones de contaminantes orgánicos frecuentemente encontradas en efluentes industriales, estas concentraciones se ubican en un límite superior con respecto a la carga inicial de carbono orgánico [Busca y col. 2008]. Los ensayos de reacción con alta concentración de fenol imponen severas condiciones de operación para el catalizador sólido; la acumulación de intermediarios ácidos se vuelve importante y la reacción transcurre en un medio de marcada acidez ($\text{pH} = 1 - 3$). De esta forma es posible estudiar la resistencia de las especies de hierro a solubilizarse en el medio de reacción y trabajar sobre el mejoramiento de las propiedades de los materiales.
 - La mayoría de los trabajos científicos publicados en la literatura investiga la degradación de contaminantes orgánicos en reactores tipo tanque agitado discontinuo. Si bien los ensayos en reactores tipo *batch* no resultan novedosos, constituyen una etapa necesaria para evaluar en forma preliminar las propiedades catalíticas de los nuevos materiales desarrollados. En la actualidad solo un número acotado de trabajos abordan

el estudio de CWHPO bajo operación en modo continuo [Martínez y col. 2007]. Resulta necesario profundizar los estudios experimentales a escala laboratorio en reactores continuos para generar el conocimiento en torno al funcionamiento del reactor, ajuste de los parámetros operativos, procesos de desactivación catalítica, susceptibilidad al envenenamiento, optimización del diseño de reactores, modelado, etc. Los ensayos de reacción se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo con flujo ascendente, utilizando un volumen de lecho catalítico mayor al empleado en otros trabajos [Martínez y col. 2007; Mesquita y col. 2012], con una concentración de carbono orgánico bastante superior y un caudal de alimentación también mayor, lo que posibilita el procesamiento de un mayor volumen de efluente. Estos parámetros generan una fuerte exotermia al inicio del proceso de oxidación, que no ha sido previamente reportada por otros autores. Asimismo la elevada carga de carbono orgánico inicial favorece la formación de depósitos poliméricos sobre la superficie del catalizador, promoviendo una fuerte incidencia de los procesos de desactivación a medida que avanza el tiempo de operación.

- Hasta el momento no se han reportado estudios que abarquen la utilización de Reactores de Membrana Catalítica (RMC) en el tratamiento directo de contaminantes orgánicos, utilizando una configuración bifásica. La utilización de estos sistemas se encuentra más extendida en el estudio de sistemas trifásicos, por ejemplo en la oxidación catalítica con aire (CWAO). Resulta novedoso investigar la variante de aplicar RMC en sistemas bifásicos aplicados al tratamiento de aguas residuales, empleando una configuración semicontinua tipo *contactor-distribuidor*: el agente oxidante se dosifica en forma continua y gradual desde el interior de la membrana y se pone en contacto con el fenol sobre la cara externa.

Capítulo 3.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1 Materiales

Las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 muestran el listado de reactivos químicos empleados en los diferentes trabajos experimentales que se reportan en los Capítulos 4-7:

Tabla 3.1. Sustancias químicas utilizadas en la preparación de los diversos sistemas catalíticos.

| Compuesto | Marca |
|--|---------------------------------|
| Citrato férrico $C_6H_5FeO_7$ | Sigma Aldrich, gr. T |
| tri- <i>sec</i> -butóxido de aluminio $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$ | Sigma Aldrich, 97% |
| Isopropóxido de aluminio $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ | Sigma Aldrich, $\geq 98\%$ |
| Bentonita de sodio | MINARCO |
| Etanol absoluto C_2H_5OH | Merck, p.a. |
| Butanol C_4H_9OH | Sigma Aldrich, 99,8% (HPLC) |
| n-octano C_8H_{18} | Sigma Aldrich, $\geq 99\%$ (GC) |
| Ácido nítrico HNO_3 | Merck, 70 % |
| Ácido clorhídrico HCl | Merck, 37% |
| Hidróxido de sodio $NaOH$ | Cicarelli, p.a. |
| Carboximetilcelulosa sódica | - |
| Bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB ($C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ | Sigma Aldrich, $\geq 96\%$ |
| Ferricianuro de potasio $K_3[Fe(CN)_6]$ | Sigma Aldrich, $\geq 99\%$ |
| Pluronic P123 y F127 | Sigma Aldrich |
| gamma alúmina $\gamma-Al_2O_3$ (esferas, 2,5 mm, 208 m^2/g) | SASOL |
| gamma alúmina $\gamma-Al_2O_3$ (cilindros, 1/8", 244 m^2/g) | ALFA AESAR |
| Peróxido de hidrógeno H_2O_2 | Sigma Aldrich, 35% |
| Ácido acético $C_2H_4O_2$ | Raudo, p.a. |
| alfa alúmina $\alpha-Al_2O_3$ (fibras comerciales) | CEPARATION, Hyflux |
| Ácido oxálico $H_2C_2O_4$ | Anedra |
| Nitrato de cobre (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | Sigma Aldrich, 99% |
| Cloruro ferroso tetrahidrato $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ | Sigma Aldrich, $\geq 99\%$ |
| Cloruro férrico hexahidrato $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | Sigma Aldrich, 97% |
| Nitrato férrico nonahidrato $FeNO_3 \cdot 9H_2O$ | AppliChem, p.a. |
| Nitrato de aluminio nonahidrato $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Mallinckrodt, p.a. |
| Tritón X-100 $C_{12}H_{26}O(OCH_2CH_2)_{10}$ | Biopack, puro |

Tabla 3.2. Sustancias químicas utilizadas para la reacción de peroxidación en medio acuoso.

| Compuesto | Marca |
|---|-----------------|
| Cloruro férrico hexahidrato $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Biopack |
| Cordierita $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ | Corning |
| Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | Cicarelli, 95% |
| Peróxido de hidrógeno H_2O_2 | Cicarelli, 30% |
| Sílica SiO_2 | Grace G59 |
| Sulfato ferroso heptahidrato $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Cicarelli, p.a. |

Tabla 3.3. Sustancias químicas utilizadas para las determinaciones analíticas de las muestras obtenidas.

| Compuesto | Marca |
|--|------------------------|
| 4-aminoantipirina $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ | Sigma Aldrich, gr. R |
| Ácido acético | Aldrich, 99% |
| Ácido acrílico | Aldrich, 99% |
| Ácido c,c-mucónico | Aldrich, 99% |
| Ácido fórmico | Aldrich, 99% |
| Ácido fumárico | Fluka, 99% |
| Ácido glioxálico | Aldrich, 99% |
| Ácido hidrobenzoico | Aldrich, 99% |
| Ácido maleico | Fluka, > 99% |
| Ácido malónico | Fluka, 99% |
| Ácido oxálico | Aldrich, 99% |
| Ácido salicílico | Aldrich, 99% |
| Ácido succínico | Fluka, 99% |
| Ácido sulfúrico H_2SO_4 | Merck, 95-97 % |
| Ácido t,t-mucónico | Aldrich, 99% |
| Bromuro de potasio KBr | grado FTIR |
| Catecol | Aldrich, > 99% |
| Ferricianuro de potasio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Cicarelli, p.a. |
| Fosfato ácido de potasio K_2HPO_4 | Cicarelli, p.a. |
| Fosfato de potasio monobásico KH_2PO_4 | Cicarelli, p.a. |
| Hidroquinona | Acros, 99% |
| Hidróxido de amonio NH_4OH | Anedra, 28% |
| Ioduro de potasio KI | Cicarelli, p.a. |
| Molibdato de amonio tetrahidrato $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Merck, p.a. |
| p-benzoquinona | Acros, 99,5% |
| Resorcinol | Aldrich, 99% |
| Solución de tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Cicarelli, 0,1 N y 1 N |

3.2 Preparación de sistemas catalíticos heterogéneos

3.2.1 Preparación de catalizadores heterogéneos en base Fe soportados sobre alúminas comerciales por impregnación a humedad incipiente

La impregnación a humedad incipiente (IHI) es una técnica clásica para preparar catalizadores con fase activa altamente dispersa sobre el soporte. El método consiste en poner en contacto una

masa conocida de soporte seco con un volumen de solución equivalente al volumen total de poros del soporte. La solución, que contiene disuelta la/s especie/s a impregnar, se distribuye en el interior de los poros del soporte por capilaridad [Mul y Moulijn, 2005].

Se prepararon catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación a humedad incipiente de una sal precursora de hierro (nitrato férrico o citrato férrico) sobre diferentes soportes comerciales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets:

- Pellets cilíndricos de 1/8"; molidos y tamizados hasta un diámetro equivalente $Deq = 1 - 1,2$ mm; área superficial de $244 \text{ m}^2/\text{g}$, provistos por ALFA-AESAR, Estados Unidos.
- Pellets esféricos de diámetro $Dp = 2,5$ mm, área superficial de $208 \text{ m}^2/\text{g}$, provistas por SASOL, Alemania.

La concentración de la solución de la sal precursora se ajustó de modo de obtener una carga final de Fe según el porcentaje deseado de fase activa, obteniendo contenidos nominales de: 0,5; 1; 2; 4; 7 % P/P de Fe. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 12 horas y a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas en estufa (atmósfera de aire). Posteriormente fueron calcinadas a diferentes temperaturas ($400, 900, 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 4 horas ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) en una mufla bajo atmósfera estática de aire; las muestras calcinadas a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ fueron tratadas en un horno eléctrico (Carbolite RHF1600) y montadas sobre portamuestras de cuarzo. Estos catalizadores fueron impregnados sobre alúmina ALFA AESAR y se designaron: $x\text{FeAITc}$, donde 'x' hace referencia al contenido nominal de Fe y 'Tc' a la temperatura de calcinación empleada. La Tabla 3.4 muestra un resumen de la nomenclatura empleada.

3.2.1.1 Impregnación en etapas sucesivas

Con la finalidad de mejorar la dispersión de las especies activas en los catalizadores preparados a partir de esferas comerciales SASOL (carga nominal de 4% P/P de Fe), se estudió el efecto de incorporar la carga total de Fe en dos etapas sucesivas de impregnación, adicionando la mitad de la carga final de Fe en cada etapa. Luego de cada impregnación las muestras fueron secadas 12

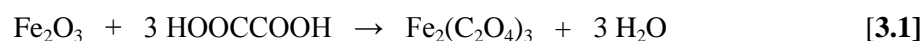
horas a temperatura ambiente y un día a 150 °C. Las muestras secas fueron calcinadas a diferentes temperaturas (400, 900 °C) durante 4 horas en una mufla, bajo atmósfera estática de aire. En forma general las muestras fueron designadas como **4FeT_c**, donde 'T_c' se refiere a la temperatura de calcinación empleada. La Tabla 3.4 muestra un resumen de la nomenclatura empleada, así también como de las designaciones de acuerdo a los tratamientos superficiales aplicados.

3.2.1.2 Tratamiento superficial por lavado con ácidos orgánicos

Adicionalmente, los catalizadores impregnados en dos etapas sucesivas a partir de una solución precursora de citrato férrico, y calcinados a 900 °C, fueron tratados por inmersión en una solución de ácido oxálico o de ácido acético. Estos ácidos carboxílicos fueron seleccionados por ser reconocidos productos intermediarios de la oxidación incompleta de fenol y principales responsables de la solubilización de las especies activas en el medio de reacción [Zazo y col. 2006; Bautista y col. 2011]. La disolución de óxidos de hierro en soluciones de ácidos carboxílicos ha sido bien documentada por otros autores (apartado 1.3.1, Capítulo 1); la naturaleza quelante de estos ácidos orgánicos contribuye al proceso de solubilización de Fe(III). En particular el ácido oxálico, favorece ampliamente la lixiviación de especies de Fe a través de la formación de complejos superficiales con los centros metálicos [Panias y col. 1996]. De este modo, el tratamiento ácido se implementó como etapa de pre-acondicionamiento para anticipar los procesos de lixiviación de hierro, exponiendo al catalizador a un medio ácido de características similares al desarrollado en el curso del proceso de oxidación de fenol. Mediante esta estrategia se pretendió mejorar la estabilidad catalítica (retención de la fase activa durante la reacción), al remover/redispersar las especies de Fe más débilmente ancladas al soporte.

Los catalizadores fueron inmersos en una solución ácida 1 mol/L durante 24 horas, bajo agitación suave. La relación molar [ácido]:[Fe] se ajustó representando una cantidad supra-estequiométrica para la formación del correspondiente oxalato de Fe(III) y acetato de Fe(III), según las Ecuaciones 3.1 y 3.2. Por otra parte se debe notar que la proporción de ácido utilizada

es superior a la concentración que podría acumularse en el medio de reacción durante un ensayo típico empleando 5 g/L de fenol, si se considerara que la totalidad del carbono orgánico remanente estuviera constituido por ácido oxálico o por ácido acético. Luego del tratamiento ácido las muestras fueron extensivamente lavadas con agua destilada, secadas a 150 °C y recalcinadas a 900 °C por 2 horas. Los catalizadores se denominaron 4Fe900ox y 4Fe900ac, para el tratamiento con ácido oxálico y ácido acético respectivamente.



3.2.1.3 Tratamiento de reducción en corriente de H₂

El catalizador 4Fe900ac fue sometido a un tratamiento de reducción para obtener una distribución superficial de especies Fe(II)/Fe(III), siguiendo el procedimiento experimental reportado por Muñoz y col. 2013. De acuerdo al mecanismo de oxidación Fenton propuesto por diversos autores [Chen y Pignatello, 1998], la disponibilidad de especies ferrosas permitiría acelerar el inicio del proceso de oxidación de acuerdo a la Reacción 1.1.

El tratamiento de reducción se llevó a cabo en corriente de H₂ durante 2 horas a 350°C, esta muestra se denominó 4Fe900ac-R.

3.2.2 Preparación de catalizadores heterogéneos a partir de metodologías no convencionales

3.2.2.1 Síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la ruta de precipitación-digestión

En una primera etapa, se sintetizó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de los protocolos experimentales reportados por Potdar y col. 2007 y Parida y col. 2009. Se utilizaron nitrato de aluminio, como fuente de Al y bicarbonato de amonio como agente precipitante. Se preparó una solución de nitrato de aluminio a partir de 12,5 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 300 mL de agua bidestilada. Análogamente se

preparó una solución de precipitante disolviendo 4,82 g de NH_4HCO_3 en 300 mL de agua bidestilada. Estas soluciones se agregaron gota a gota desde buretas separadas a un recipiente de 2 L de capacidad, conteniendo 200 mL de agua bidestilada. Durante toda la preparación la temperatura del recipiente se mantuvo en 70 °C, bajo agitación constante (500 rpm). Estas condiciones experimentales permiten que los cationes de Al precipiten en la forma de hidróxidos. Durante el experimento de precipitación-digestión se ajustó el pH en el rango de 7,5 – 8,5 a partir de HNO_3 y/o NaOH . El precipitado se digirió a 70 °C durante 3 horas. Posteriormente, se filtró y redispersó en 1 L de agua bidestilada caliente, se volvió a filtrar y se lavó con etanol y acetona para eliminar la contaminación con cationes Na^+ . Las muestras se secaron un día a temperatura ambiente y se calcinaron en una mufla a 550 °C durante 5 horas utilizando una rampa suave de calentamiento (5 °C/min). Alternativamente y en forma análoga se estudió el efecto de utilizar bicarbonato de sodio como agente precipitante (5,12 g de NaHCO_3 en 300 mL de agua). Las muestras fueron denominadas según se detalla en la Tabla 3.4.

3.2.2.2 Metodología de síntesis sol-gel

3.2.2.2.1 Síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método del citrato

Se sintetizó Al_2O_3 a partir del procedimiento experimental reportado por Li y col. 2006. Se utilizaron nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como materiales de partida. Se preparó una solución precursora por disolución del nitrato de aluminio (0,5 mol/L) y ácido cítrico en agua bidestilada. Se ajustó la relación molar de ácido cítrico a nitrato de aluminio en $\text{C/N} = 1$. Manteniendo la solución a una temperatura de 60 °C, se agitó vigorosamente (1200 rpm) hasta alcanzar la formación de un sol amarillento. Luego, el recipiente de reacción se calentó rápidamente a 80 °C hasta registrar un cambio en la viscosidad y la formación de un gel transparente. El gel obtenido fue calcinado a 200 °C durante 2 horas, obteniendo un precursor polimérico de citrato. Este precursor se molió y calcinó a temperaturas

superiores (600 °C y 900 °C) en un horno tipo mufla durante 2 horas. Las muestras fueron designadas según se detalla en la Tabla 3.4.

3.2.2.2.2 Síntesis de catalizadores de Fe(III)-Al₂O₃ a partir del método de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente (AIES)

Se sintetizaron catalizadores de Fe(III)-Al₂O₃ a partir de adaptaciones sobre los procedimientos experimentales reportados por Niesz y col. 2005 y Morris y col. 2008. Se emplearon diferentes precursores metálicos: tri-sec butóxido de aluminio Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃ e isopropóxido de aluminio (Al[OCH(CH₃)₂]₃), como fuentes de Al y nitrato férrico Fe(NO₃)₃·9H₂O y cloruro férrico FeCl₃·6H₂O, como precursores de la fase activa. En todos los casos se empleó etanol como solvente. Se utilizaron ácido nítrico HNO₃ (70% P/P) ó ácido clorhídrico HCl (37% P/P), como catalizadores ácidos de acuerdo a la naturaleza de la sal precursora de Fe. Se emplearon diferentes surfactantes no-iónicos S: Tritón X-100, Pluronic F127 y Pluronic P123, como agentes directores de la estructura. La preparación se llevó a cabo en un único recipiente, en condiciones ambientales (Figura 3.1).

Se prepararon blancos de alúmina realizando un ajuste estricto de las relaciones molares de [Al⁺³]:[S]:[EtOH]:[H⁺] en la solución final. Se estudió la incorporación directa de Fe ajustando la relación molar de [Fe⁺³]:[Al⁺³] en 0,064. La cantidad total de especies metálicas presentes en el sistema se mantuvo constante e igual a 20 mmol (en relación al blanco de alúmina). Se ajustó el radio de hidrólisis $h = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{Al}^{+3}]$ en el rango de 3,75 – 12. En la mayoría de las preparaciones, la hidrólisis de los precursores fue promovida únicamente por el aporte de agua proveniente de los catalizadores ácidos y del agua de hidratación de las sales precursoras de hierro. La proporción de catalizador ácido se fijó en [H⁺]:[Al⁺³] = 2,5 para HNO₃ y [H⁺]:[Al⁺³] = 1,1 para HCl, de modo de establecer un valor constante de radio de hidrólisis ($h = 3,75$) para los blancos de alúmina; se debe notar que el h de los catalizadores Fe-Al₂O₃ se encuentra afectado además por el aporte del agua de hidratación de la sal precursora de Fe. La relación entre el

surfactante no-iónico con el precursor de Al se mantuvo en $[S]:[Al^{+3}] = 0,017$ y con el solvente $[EtOH]:[Al^{+3}] = 34,4$.

En una etapa inicial se disolvieron en forma separada el surfactante y la sal precursora de Fe (SN A) en 20 mL de etanol y por otro lado, el alcóxido de aluminio en presencia del catalizador ácido (SN B) en 10 mL de etanol, el proceso de disolución se llevó a cabo durante 4 horas bajo agitación vigorosa (1200 rpm) a temperatura ambiente. La solución final (SN A + SN B) se agitó vigorosamente (1200 rpm) durante 5 h (durante el traspaso de la SN B al recipiente de A, se emplearon 10 mL adicionales de etanol para conservar la masa del alcóxido), posteriormente se evaporó el solvente a diferentes temperaturas: durante 72 horas a 40 °C ó durante 48 horas a 60 °C. Los xerogeles obtenidos se calcinaron en una mufla a 400 °C durante 4 h, utilizando una rampa suave de calentamiento de 1 °C/min, en atmósfera de aire estático. Los tratamientos térmicos a temperaturas más elevadas (700 y 900 °C) se realizaron durante 2 h empleando una rampa de 5 °C/min.

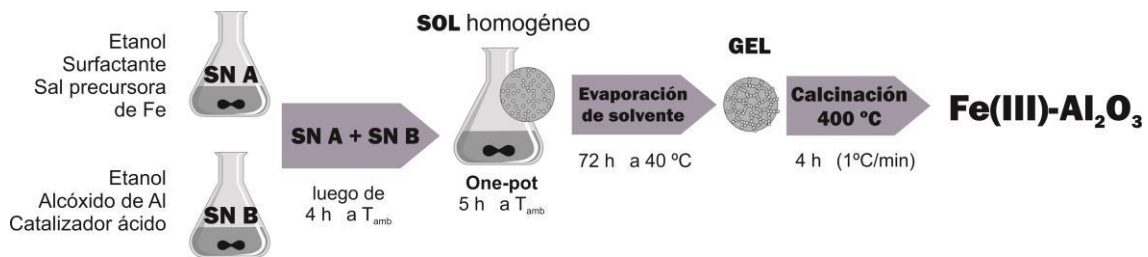


Figura 3.1. Esquema de síntesis de Fe(III)-Al₂O₃ a partir del método de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente.

Las muestras sintetizadas a partir de isopropóxido de aluminio y Pluronic P123 fueron designadas como: **YXTcTs-N°**, la Tabla 3.4 (*) muestra un ejemplo de la nomenclatura empleada. Dónde:

Y: A o F, para el blanco de alúmina (A) y el catalizador con Fe (F);

X: N o C, en referencia a la naturaleza del contraión, nitrato férrico y HNO₃ (N) y cloruro férrico y HCl (C);

Tc: temperatura de calcinación (400, 700, 900 °C);

Ts: temperatura de secado (48 horas a 60 °C o 72 horas a 40 °C);

Nº: número de preparación.

3.2.2.2.3 Pelletización de catalizadores de Fe(III)-Al₂O₃

Se prepararon extrudados de Fe(III)-Al₂O₃ mezclando el catalizador en polvo (FC70040-87) con bentonita de sodio (MINARCO, Argentina) en una proporción 75:25% en peso, se adicionó carboximetilcelulosa sódica (10% en peso sobre la mezcla catalizador-arcilla) como agente ligante del proceso de extrusión según una adaptación sobre la metodología propuesta por Martínez y col. 2007. A la mezcla anterior se le agregó agua bidestilada y luego se friccionó en un mortero de ágata hasta la formación de una pasta homogénea. La pasta sólida fue extruida a través de una boquilla de jeringa (DI = 2 mm). Para remover el agua en forma gradual, los extrudados fueron secados 24 horas a temperatura ambiente y 12 horas a 110 °C. Las muestras secas fueron molidas y posteriormente calcinadas a 650 °C (2 h, 1 °C/min), para remover restos de residuos orgánicos y mejorar la resistencia mecánica (Figura 3.2).

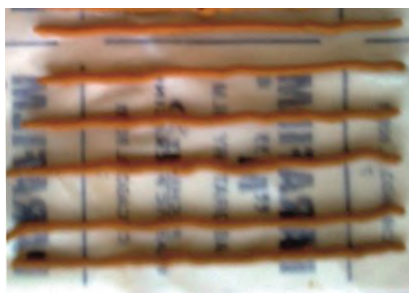


Figura 3.2. Cilindros extrudados con el catalizador FC700-87 preparado por el método sol-gel a partir de isopropóxido de aluminio, cloruro férrico, P123, secado a 40 °C y calcinado a 700 °C.

3.2.3 Preparación de membranas catalíticas en base Fe

3.2.3.1 Fibras huecas cerámicas

Los reactores de membrana catalítica fueron preparados a partir de fibras huecas comerciales de α -Al₂O₃ provistas por CEPARATIONTM. Las fibras comerciales proveen una elevada resistencia

térmica y pueden ser operadas hasta 1000 °C, además cuentan con una excepcional resistencia química frente a la exposición a diferentes sustancias en un amplio rango de pH (1 – 14). Cada fibra hueca tiene una longitud de 30 cm, con un diámetro externo de 3 mm y un diámetro interno de 2 mm (Figura 3.3). Las fibras huecas comerciales son provistas con diferentes tamaños nominales de poro de filtración (4, 20, 100, 200, 500, 800 y 1400 nm) [Osegueda, 2013]. No obstante para los estudios de reacción bajo operación en proceso semicontinuo fue factible ajustar el caudal de permeado de oxidante utilizando las fibras con poro de filtración de 20 nm.



Figura 3.3. Membrana de fibra hueca cerámica con tamaño de poro nominal de 20 nm.

3.2.3.2 Impregnación húmeda a partir de fibras comerciales de alúmina

Las especies activas de Fe se depositaron en la membrana mediante la técnica de impregnación húmeda a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o alternativamente, a partir de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La membrana fue sumergida en un recipiente conteniendo la solución de la sal precursora, cuya concentración se ajustó en relación a la capacidad de la membrana para retener cierta cantidad de agua. El permeado de la solución precursora fue forzado a través de toda la superficie de la membrana, succionando el líquido desde el extremo superior a través de una pipeta Pasteur. El secado de las fibras impregnadas fue realizado en varias etapas para promover la distribución homogénea de los precursores sobre toda la superficie de la membrana: en primer lugar, el exceso de líquido fue removido por secado al vacío durante 15 minutos a temperatura ambiente; luego, las fibras fueron secadas 12 horas a temperatura ambiente y un día a 110 °C (atmósfera

estática de aire). Por último, fueron calcinadas a 900°C en un horno tipo mufla durante 4 horas (10 °C/min, atmósfera estática de aire). La Figura 3.4 muestra el aspecto visual de las membranas preparadas por impregnación húmeda a partir de cloruro férrico. El contenido final de Fe₂O₃ se determinó por diferencia en peso entre la membrana fresca y la muestra calcinada.

Siguiendo la misma metodología y con fines comparativos, se realizó una preparación preliminar de una fibra hueca impregnada a partir de nitrato de cobre (II).



Figura 3.4. Aspecto visual de las membranas impregnadas con cloruro férrico.

3.2.3.3 Desarrollo de metodologías no-convencionales para la incorporación de la fase activa

Durante la etapa de preparación de las membranas catalíticas, se implementaron diferentes metodologías para la incorporación de Fe con el objetivo de depositar las especies activas sobre la cara externa de las fibras comerciales. De acuerdo a la configuración del reactor de membrana tipo contactor-distribuidor, el establecimiento de la superficie activa sobre la capa externa de la membrana permitiría evitar la formación de burbujas por descomposición del oxidante sobre la cara interna y en consecuencia, mejorar la eficiencia en el consumo del H₂O₂ suministrado. Asimismo, permitiría que los radicales •HO sean generados en el mismo lugar donde se ponen en contacto con el fenol.

3.2.3.3.1 Preparación de nanopartículas de Fe_2O_3 a partir del método de microemulsión e incorporación sobre la membrana

Se sintetizaron nanopartículas (NPs) de hematita adaptando los protocolos experimentales reportados por Chin y col. 2007 y Han y col. 2011. Se utilizó el sistema: CTAB, butanol, n-octano, cloruro férrico, NaOH, agua ultra pura (Milli-Q water, Millipore) como: surfactante (S), co-surfactante (C), fase oleosa (O), precursor de Fe (Fe), agente precipitante (Pr) y fase acuosa (W), respectivamente. Se prepararon dos microemulsiones ajustando las relaciones molares de [S]:[C]:[O] en 1:3,9:9. A la primera microemulsión (M1) se le agregó una solución 0,4 M de cloruro férrico, manteniendo la proporción de fase acuosa en [W]:[S] = 10,9; asimismo se adicionó cloruro ferroso para catalizar la formación de precipitados en la forma de hematita [Han y col. 2011] empleando una proporción de [Fe(II)]:[Fe(III)] = 0,08. La segunda microemulsión (M2), consistió en el agregado de una solución 0,25M de NaOH, manteniendo la misma proporción de fase acuosa. Cada solución se agitó por separado hasta obtener microemulsiones transparentes, luego se agregó gota a gota M2 a la solución de M1, bajo agitación continua, utilizando una relación volumétrica 1:1. Después del mezclado, la solución final se tornó rojiza-amarronada, indicando la formación del precipitado. Por último, la microemulsión (M) fue calentada hasta 105 °C y mantenida a reflujo durante 24 horas (Figura 3.5).

La microemulsión conteniendo las NPs de hematita fue incorporada a la membrana (de 7,5 cm de longitud) por filtración inversa, forzando el flujo de M hacia el interior de la membrana a través de una conexión al vacío (Figura 3.6). Este procedimiento se mantuvo hasta detectar flujo prácticamente nulo en el recipiente colector. A lo largo del proceso de filtrado, el volumen de M se completó con etanol para conservar el nivel de líquido de modo de cubrir toda la superficie de la membrana (D). Finalmente para balancear el contenido de Fe depositado sobre la membrana, se separaron muestras de la solución precursora M, la solución diluida en etanol D y el permeado P y se realizaron determinaciones de Fe por ICP.

Las membranas fueron secadas siguiendo la metodología indicada en el apartado 3.2.3.2 y posteriormente calcinadas a 900 °C, durante 4 horas en mufla bajo atmósfera estática de aire. La Figura 3.7-b muestra el aspecto visual de las membranas preparadas según esta metodología.



Figura 3.5. Síntesis de NPs de hematita a partir del método de microemulsión.

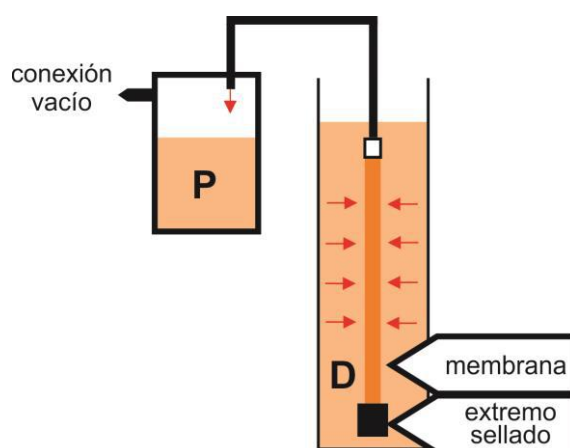


Figura 3.6. Incorporación de Fe a partir del filtrado inverso de la microemulsión de NPs de hematita.

3.2.3.3.2 Precipitación de complejos de Fe sobre la cara externa de la membrana

Otra de las metodologías adoptadas, consistió en la precipitación de complejos de Fe sobre la cara externa de la membrana, en este caso azul de Prusia (AP) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Para esto se adaptó el procedimiento experimental reportado por Doumic y col. 2013. La membrana fue colocada en posición vertical (7,5 cm de longitud; $m_{\text{membrana}} \approx 1,1$ g) y adaptada al mismo sistema de conexiones que el empleado en un experimento de reacción semicontinuo (según se detalla en el apartado 3.4.3.1). Para la precipitación del complejo de Fe, la fibra comercial fue puesta en contacto durante 10 min con una solución de cloruro férrico 0,1 M y ferricianuro de potasio 0,1 M, utilizando H_2O_2 (0,1 M) como agente reductor. Para lograr una distribución homogénea del precipitado sobre la superficie de la membrana, el peróxido de hidrógeno fue permeado gradualmente desde la cara interna de las fibras huecas, manteniendo un caudal de permeado de 2 mL/h. Se debe notar, que para evitar la formación de precipitados de azul de Prusia en el interior de la membrana, los poros de las fibras fueron previamente llenados con solución de peróxido de hidrógeno en un reservorio secundario. Dos de los parámetros más relevantes para conseguir una buena adherencia del complejo de Fe y una distribución homogénea del precipitado sobre la cara exterior de la membrana son el caudal de reductor y el tiempo de contacto; estos dos parámetros se deben balancear adecuadamente, ya que mayores caudales y mayores tiempos de contacto ocasionan la precipitación masiva del complejo de Fe, que no consigue adherirse sobre la superficie de la membrana luego de la etapa de secado. A la inversa, para bajos caudales y cortos tiempos de contacto el precipitado no alcanza a depositarse sobre el exterior de las fibras comerciales.

Posteriormente, las membranas fueron secadas y calcinadas según fue detallado previamente (apartado 3.2.3.2). La Figura 3.7-a muestra el aspecto visual de las membranas preparadas según esta metodología.

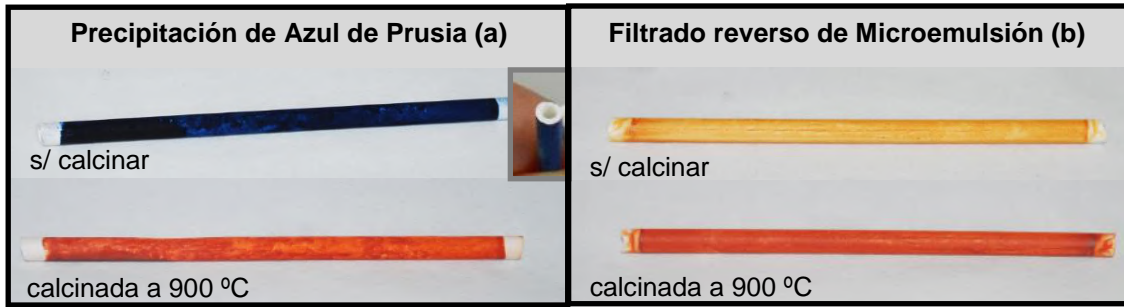


Figura 3.7. Aspecto visual para las diferentes metodologías de incorporación de Fe: (a) precipitación de azul de Prusia sobre la cara externa de la membrana y (b) Filtrado reverse de una microemulsión de NPs de hematita.

3.2.4 Nomenclatura de catalizadores

La Tabla 3.4 resume la nomenclatura de los catalizadores utilizados de acuerdo a las diferentes metodologías de preparación, también se incluye el número de capítulo que contiene los resultados experimentales utilizando tales muestras.

Tabla 3.4. Resumen de nomenclatura de diferentes muestras de catalizadores.

| Catalizador | Contenido Fe (%P/P) | Soporte/ Precursor | Tc (°C) | Otro tratamiento | Capítulo | |
|-------------|----------------------|--|---|---|----------|---|
| 0,5FeAl400 | 0,53 | γ -Al ₂ O ₃ ALFA AESAR Citrato férrico <i>IHI en 1 etapa</i> | 400 | - | 4 | |
| 0,5FeAl900 | | | 900 | - | | |
| 0,5FeAl900R | | | | Reducción en corriente de H ₂ | | |
| 1FeAl400 | 1,1 | | 400 | - | | |
| 1FeAl900 | 2,1 | | 900 | - | | |
| 2FeAl400 | | | 400 | - | | |
| 2FeAl900 | | | 900 | - | | |
| 4FeAl400 | | | 400 | - | | |
| 4FeAl900 | | | 900 | - | | |
| 7FeAl400 | 6,9 | | 400 | - | | |
| 4Fe400 | 4,2 | γ -Al ₂ O ₃ SASOL Citrato férrico <i>IHI en 2 etapas</i> | 400 | - | 5 | |
| 4Fe900 | | | 900 | - | | |
| 4Fe900ac | Lavado ácido acético | | | | | |
| 4Fe900ox | Lavado ácido oxálico | | | | | |
| 4Fe900ac-R | 3,8 | | | Lavado ácido acético + Reducción en corriente de H ₂ | | |
| | | | | - | | |
| 4Fe900 (1s) | 4,1 | | γ -Al ₂ O ₃ SASOL Citrato férrico <i>IHI en 1 etapa</i> | 900 | | - |

| | | | | | |
|---|------|---|-----|---|---|
| 4Fe900N (1s) | 3,5 | γ -Al ₂ O ₃ SASOL Nitrato férrico <i>IHI en 1 etapa</i> | | - | |
| Al ₂ O ₃ -P-NH ₄ | - | γ -Al ₂ O ₃ Precipitación- digestión con NH ₄ HCO ₃ | 550 | - | 6 |
| Al ₂ O ₃ -P-Na | - | γ -Al ₂ O ₃ Precipitación- digestión con NaHCO ₃ | 550 | - | |
| Al ₂ O ₃ -C-600 | - | γ -Al ₂ O ₃ | 600 | - | |
| Al ₂ O ₃ -C-900 | - | Método del citrato | 900 | - | |
| FN40040-84 (*) | 3,7 | Fe(III)-Al ₂ O ₃ Nitrato férrico + HNO ₃ Método sol-gel Secado a 40 °C Síntesis N° 84 | 400 | - | |
| RMC1 | 2,3 | Fe ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ Impregnación Cloruro férrico | 900 | - | 7 |
| RMC2 | 1 | Fe ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ Impregnación Nitrato férrico | | | |
| RMC3 | 0,3 | Fe ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ Microemulsión NPs | | | |
| RMC4 | 0,05 | Fe ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ Precipitación AP | | | |

3.3 Caracterización de catalizadores

3.3.1 Fisisorción de N₂

Parte de las mediciones de área superficial (método BET) se realizaron utilizando un analizador de área superficial FlowSorb II 2300 Micromeritics (Laboratorio de preparación, caracterización y ensayo de catalizadores, INTEMA). Las mediciones se obtuvieron a partir de isothermas de adsorción de un punto, utilizando N₂ a -196 °C como adsorbato.

Las determinaciones de distribución de tamaño y volumen de poros se determinaron mediante isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C utilizando un analizador superficial Micromeritics Gemini V (INTEQUI, San Luis). Se utilizó alrededor de 100-200 mg de muestra de catalizador, previamente desgasadas a 120°C durante 12 horas, bajo atmósfera de alto vacío. Los resultados fueron procesados utilizando un software de Micromeritics Corporation. Alternativamente se determinaron isothermas de adsorción y desorción de N₂ utilizando un

analizador superficial Quadrasorb SI (Grupo de Catálisis Heterogénea, Universitat Rovira i Virgili), bajo las mismas condiciones antes descritas.

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores fueron comprobadas mediante un difractómetro de Rayos X PANalytical X'Pert Pro (Laboratorio de Procesamiento y Caracterización de Materiales Cerámicos, INTEMA), utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,54056 Å) y monocromador de grafito a 40 kV y 40 mA. La velocidad de barrido aplicada fue de 0,02 %seg (en 2θ), con un tamaño de paso de 0,02 ° y un tiempo de 1 seg por paso. Las mediciones se realizaron en el rango $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, y se compararon con archivos JCPDS para identificar y confirmar la naturaleza de las fases cristalinas presentes.

Alternativamente se realizaron mediciones de DRX y μ -DRX sobre las fibras comerciales empleadas como reactores de membrana utilizando un equipo Bruker-AXS D8-Discover equipado con geometría de haz paralelo (Göbel mirror), goniómetro θ - θ vertical, etapa XYZ y un sistema de difracción de área general (Servei de Recursos Científics i Tècnics, Universitat Rovira i Virgili). El área bajo análisis se seleccionó con un sistema de video-láser. Además, el sistema cuenta con un colimador de Rayos X que permite analizar áreas de 500 μm . El difractómetro fue operado a 40 kV y 40 mA para generar radiación $\text{CuK}\alpha$. El detector GADDS fue un HI-STAR colocado a 15 cm de la muestra. Se colectó un patrón de DRX 2D cubriendo el rango $2\theta = 22,5 - 57,5^\circ$. La exposición fue de 300 seg por paso y fue integrada para generar el difractograma convencional 2θ vs. Intensidad.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDAX)

La morfología superficial de las muestras fue examinada mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6460LV (Laboratorio de Microscopía, UNMdP). La composición y el contenido semicuantitativo de Fe presente en las muestras de catalizadores fue analizado con la técnica de Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDAX).

El sistema usado fue un EDAX Genesis XM4 - Sys 60, equipado con analizador multicanal EDAX modelo EDAM IV, detector de zafiro Si(Li) y ventana de Be súper ultra delgada, y software EDAX Genesis versión 5.11. Todas las muestras fueron previamente metalizadas con Au o Au-Pd mediante una metalizadora Denton Vacuum Desk II. Las magnificaciones de trabajo aplicadas fueron desde 50x hasta 30000x.

Alternativamente se realizaron mediciones de MEBA-EDAX en condiciones ambientales utilizando un equipo ESEM FEI Quanta 600 (Servei de Recursos Científics i Tècnics, Universitat Rovira i Virgili). Debido a las características del equipo empleado no fue necesario metalizar las muestras.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microestructura de las muestras de Al_2O_3 , y $\text{Fe(III)-Al}_2\text{O}_3$ preparadas según se describió en el apartado 3.2.2 se determinó por microscopía electrónica de transmisión utilizando un equipo TEM JEOL 100 CX II (Servicio de Microscopía Electrónica, CCT-CONICET Bahía Blanca) en el modo de campo claro. Se utilizó una magnificación de hasta 450000X. Para la preparación de muestras se utilizó el método de molienda y suspensión; la muestra en polvo fue suspendida en una solución de etanol y luego depositada sobre una grilla de Cu con film soporte de formvar.

Los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación a humedad incipiente y las nanopartículas de Fe_2O_3 sintetizadas por el método de microemulsión descrito en el apartado 3.2.3.3.1 fueron analizadas utilizando un equipo TEM JEOL modelo 1011 (Servei de Recursos Científics i Tècnics, Universitat Rovira i Virgili).

3.3.5 Análisis térmico (ATG-ATD)

El análisis termogravimétrico (ATG) se llevó a cabo en un equipo de Shimadzu TGA-50, con analizador térmico TA-50 WSI y el análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo de Shimadzu DTA-50 (Laboratorio de Procesamiento y Caracterización de Materiales Cerámicos,

INTEMA). Las mediciones de ATG se utilizaron para determinar el porcentaje en peso de depósitos carbonosos sobre las muestras de catalizadores usados y para determinar la temperatura de remoción de residuos orgánicos en los xerogeles sin calcinar. Los análisis de ATD permitieron confirmar las temperaturas de descomposición de grupos característicos y transiciones de fase. Se midieron muestras de aproximadamente 14 mg, se empleó un flujo constante de aire de 20 mL/min. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C. En los casos en que fue necesario, se realizó una meseta térmica a 150 °C durante 30 min, para asegurar la remoción total de agua.

3.3.6 Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Estas mediciones se llevaron a cabo en un equipo de TPR Fison Gtmd150 (Grupo de Catálisis Heterogénea, Universitat Rovira i Virgili) utilizando un flujo de 15 mL/min de una mezcla de 5% H₂/Ar y una masa de catalizador de 100 mg. La temperatura se incrementó con una rampa lineal de 7 °C/min, y el consumo de H₂ se evaluó mediante un detector de conductividad térmica.

3.3.7 Desorción a Temperatura Programada de NH₃ (DTP-NH₃)

La acidez total de los catalizadores fue determinada DTP-NH₃ en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 equipado con un detector de TCD (Grupo de Catálisis Heterogénea, Universitat Rovira i Virgili) siguiendo la metodología de análisis reportada por Cai y col. 2011. Cada muestra (0,1 g) fue cargada en un reactor de cuarzo y soportada sobre lana de cuarzo, pretratada en corriente de He (utilizando un flujo de 20 ml/min y una rampa de 20 °C/min) a 500 °C durante 60 minutos y luego enfriada hasta 120 °C y expuesta a una corriente de NH₃ (9,8% NH₃ en He, 50 ml/min) a 180 °C durante 1,2 horas. La desorción de amoníaco se midió por calentamiento de la muestra desde 180 °C hasta 500 °C a una velocidad 10 °C/min en corriente de He. La cantidad total de sitios ácidos fue calculada utilizando pulsos de una cantidad conocida de NH₃.

3.3.8 Absorción Atómica (AA)

El contenido de hierro presente en las muestras de catalizadores frescos se midió por extracción ácida (HNO_3 , 70 %P/P) sobre las muestras sólidas. La concentración de hierro lixiviado se determinó directamente sobre el sobrenadante de reacción. El contenido de hierro de las soluciones y patrones preparados se midió mediante el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 3110) disponible en las instalaciones de los laboratorios de Obras Sanitarias, Mar del Plata.

3.3.9 Espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

El contenido en hierro presente en los sobrenadantes de reacción se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo, con detector de masas (ICP-MS) disponible en las instalaciones del Servei de Recursos Científics i Tècnics, Universitat Rovira i Virgili usando un instrumento ICP-OES Spectro Arcos.

3.3.10 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó la técnica de FTIR para verificar la naturaleza de los depósitos carbonosos constituidos por intermediarios de reacción acumulados sobre las muestras de catalizadores usados. Asimismo se utilizó esta técnica para determinar la presencia de diferentes grupos sobre las muestras precursoras de alúminas y catalizadores Fe(III)- Al_2O_3 . Las mediciones se realizaron utilizando un espectrómetro FTIR Nicolet 6700, que cuenta con un accesorio de reflectancia total interna atenuada (ATR) (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA). Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente realizando 64 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} y colectados preferentemente en el modo de transmisión y algunos en el modo de atenuación. La preparación de las muestras se realizó por el método de la pastilla de KBr, utilizando una prensa de tornillo uniaxial.

3.3.11 Espectroscopía Raman

La superficie de los catalizadores fue analizada mediante espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Renishaw modelo inVia Reflex equipado con un dispositivo de carga acoplada de 1040 x 256 pixels conectado a un microscopio Leica (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA). Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando un láser de Ar ($\lambda = 514$ nm, 50 mW) como fuente de excitación.

3.3.12 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Se realizaron estudios de XPS para confirmar la naturaleza de las especies de hierro presentes sobre la superficie de las muestras de catalizadores frescos y usados (INCAPE, Santa Fe). Se utilizó un equipo Multitécnica SPECS equipado con una fuente convencional de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico Phoibos 150 en el modo de transmisión de analizador fijo (FAT). Los espectros fueron colectados con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 100 W. La presión aplicada durante la medición fue menor a 2.10^{-8} mbar.

Previo a las lecturas, las muestras fueron molidas en mortero de ágata, prensadas en pastillas y sometidas a una deshidratación en vacío a 200 °C durante 15 min, posteriormente evacuadas hasta una presión adecuada para realizar las mediciones.

Los resultados fueron procesados mediante el programa CasaXPS. El espectro fue analizado asumiendo una distribución 30% gaussiana – 70% lorentziana, realizando una sustracción de background tipo Shirley. Todos los valores de energía de enlace (E_b) fueron corregidos con la señal de carbono de contaminación (C1S) a un valor de referencia de 285 eV.

3.3.13 Espectroscopía Mössbauer

Los estudios de espectroscopía Mössbauer permitieron confirmar los estados de oxidación y el entorno químico de las especies de Fe presentes en los catalizadores. Estos estudios se realizaron en colaboración con el Dr. S.G. Marchetti (CINDECA-UNLP). Los espectros se

registraron empleando un espectrómetro convencional con aceleración constante equipado con una fuente de ^{57}Co difundido en una matriz de Rh. En primera instancia se realizaron medidas a temperatura ambiente (298 K). A la fecha se encuentran pendientes las mediciones a baja temperatura, las cuales permitirían confirmar certeramente la naturaleza de las especies de Fe, presentes en los catalizadores analizados. La acumulación de los espectros se realizó en un analizador multicanal. El perfil de los picos de absorción se ajustó mediante una función lorentziana. Los resultados obtenidos se analizaron mediante el programa de cálculo comercial Recoil™.

3.4 Oxidación tipo-Fenton de soluciones acuosas de fenol

3.4.1 Ensayos en un reactor discontinuo agitado

Se estudió la performance de los catalizadores en la oxidación tipo Fenton heterogénea de soluciones de fenol en un reactor de laboratorio operado de manera discontinua. El reactor *batch* consiste en un erlenmeyer de vidrio Pirex de 250 mL de capacidad, que consta de dos salidas laterales: una destinada a la toma de muestra y medición de pH y la segunda, a una termocupla para control de temperatura. El reactor se encuentra acoplado a una placa calefactora (StableTemp®, Cole-Parmer) con control de temperatura, bajo agitación continua (1200 rpm). Se utilizó un refrigerante para evitar la pérdida volumen de reacción por formación de vapores. Los ensayos se realizaron en el rango de temperatura de 50 – 90 °C y a presión atmosférica. El medio de reacción consistió en una solución acuosa de fenol de 0,5 – 5 g/L. Se utilizó un volumen de solución de 110 o 210 mL, dependiendo del experimento. El ensayo de reacción se inició mediante el agregado de un volumen definido de H_2O_2 ($t = 0$). Se tomaron muestras a intervalos definidos de tiempo, para realizar un seguimiento de los parámetros de reacción. Para garantizar la representatividad de los ensayos en discontinuo, cada experimento de reacción fue repetida al menos por duplicado. La Figura 3.8 se muestra la configuración experimental empleada.

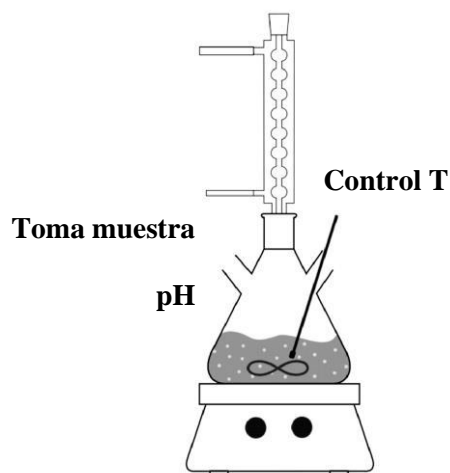


Figura 3.8. Configuración experimental para los ensayos de CWHPO en un reactor discontinuo.

3.4.2 Ensayos en un reactor continuo de lecho fijo con flujo ascendente

Para la reacción de CWHPO llevada a cabo en modo continuo se utilizó un lecho relleno con flujo ascendente utilizando una configuración experimental similar a la reportada por Mesquita y col. 2013 (Figura 3.9). Esta disposición basada en lechos rellenos inundados permitió asegurar el mojado total de las pastillas de catalizador (verificado a través de un test de mojado con azul de metileno) y la eliminación de burbujas por la parte superior del lecho.

El reactor tubular consiste en una columna de vidrio encamisada de 21 cm de longitud y 2,3 cm de diámetro interno, con un difusor ubicado en la parte inferior de la columna para mejorar la distribución de la corriente de alimentación. Las esferas de catalizador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SASOL) se empacaron entre dos lechos de esferas inertes de vidrio, del mismo tamaño que el catalizador, con el fin de mejorar la distribución de la solución alimentada al reactor y mantener el comportamiento fluidodinámico. Las soluciones reactivas se alimentaron desde la parte inferior del reactor a través de bombas peristálticas. La temperatura dentro del reactor se mantuvo constante mediante la recirculación ascendente de agua caliente a través de la camisa de la columna; esta temperatura se midió a través de una termocupla ubicada en el seno del lecho relleno. Se debe notar que en todos los ensayos con 5 g/L de fenol, el comienzo de la reacción

fue acompañado por una exotermia de alrededor de 10 °C; esta variación de temperatura fue controlada ajustando la temperatura del agua de calentamiento.

Los ensayos de CWHPO se realizaron a una temperatura de $50 - 70 \pm 2$ °C y a presión atmosférica. Se utilizó un caudal de solución de fenol de 2,7 – 5,4 mL/min y una carga de catalizador entre 6,7 – 20 g (altura = 3,5 – 11 cm). Se estudió la degradación de soluciones concentradas de fenol de 1 y 5 g/L. En todos los casos se ajustó el caudal de H₂O₂ según los requerimientos de cada sistema catalítico, utilizando una relación molar en el rango de $R = [H_2O_2]:[Fenol] = 10,5 - 14$ (siendo $R = 14$ la relación estequiométrica para la mineralización completa de fenol de acuerdo con la reacción 1.11). El criterio para el ajuste de R fue maximizar la eficiencia en el consumo de agente oxidante suministrado.

El fenol y el agente oxidante se almacenaron en recipientes separados y fueron precalentados dentro de un baño termostático. Ambas corrientes se pusieron en contacto en una conexión tipo-Y e ingresaron al reactor como una mezcla que se homogeneizó a través del difusor y en el prelecho inerte. El recipiente contenedor de H₂O₂ fue valorado periódicamente para descartar una disminución en la concentración de oxidante por descomposición térmica y asegurar una concentración inicial constante. En los ensayos con recirculación se alimentó una solución fenol-H₂O₂ contenida en un único reservorio; asimismo se realizó un ensayo blanco en las mismas condiciones que la reacción para descartar la descomposición de oxidante. En estos experimentos, se ajustó la relación molar $[H_2O_2]:[Fenol] = 11,2$. El reservorio de alimentación se mantuvo a temperatura dentro de un baño termostático con agitación constante.

Para confirmar la representatividad de los experimentos realizados, se realizó por duplicado un ensayo típico con el catalizador 4Fe900, obteniendo un coeficiente de variación $C_v < 4\%$ en las concentraciones medidas de fenol, COT y H₂O₂, considerando muestras análogas.

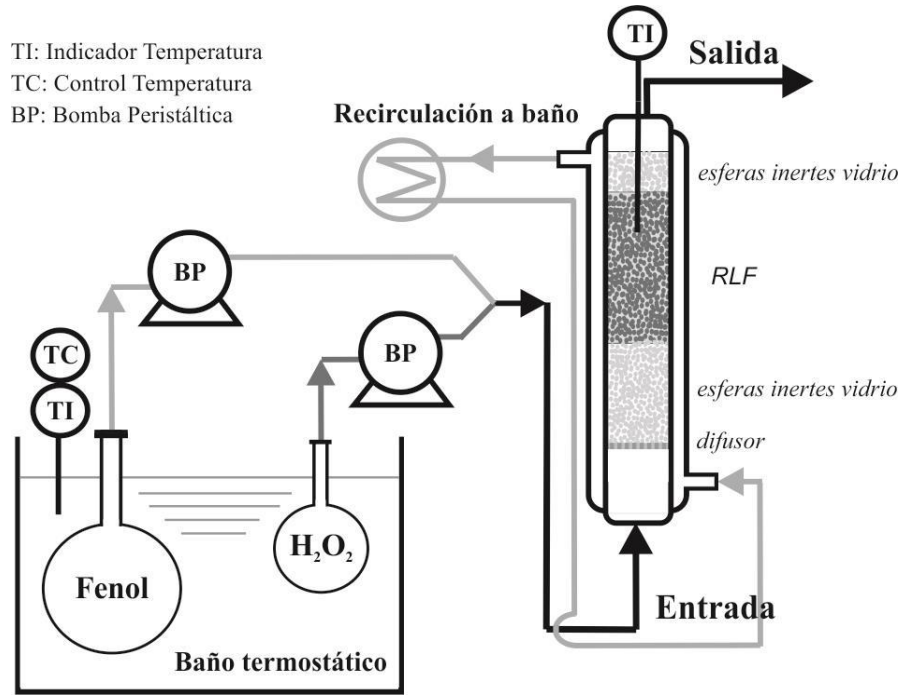


Figura 3.9. Configuración experimental para los ensayos de CWHPO en un reactor continuo de lecho fijo.

3.4.2.1 Determinación del tiempo de residencia

El tiempo de residencia θ en el lecho relleno se calculó siguiendo la metodología reportada por Martínez y col. 2007 (Ecuación 3.3):

$$t_R = \frac{V_L}{Q_L} = \frac{\varepsilon_L \cdot V_b}{Q_L} \quad [3.3]$$

Donde la relación entre el volumen de la fase líquida (V_L) y el volumen del lecho catalítico (V_b) se denomina *holdup* del líquido o fracción volumétrica de líquido (ε_L), que asimismo se calcula a partir de dos características del lecho, la porosidad (ε) y la saturación externa del líquido (β_L) según la Ecuación 3.4:

$$\varepsilon_L = \varepsilon \cdot \beta_L \quad [3.4]$$

El volumen de lecho se calcula como la suma del volumen hueco y el volumen de partículas, considerando el volumen de poros determinado por Fisisorción de N₂ para el catalizador 4Fe900

($V_p = 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$). La porosidad para lechos de esferas empacadas al azar se asumió en $\varepsilon = 0,4$ [Dullien, 1992]. Por su parte, la β_L se determinó utilizando el simulador tipo hoja de Excel para lechos inundados desarrollado por Larachi y col. 2001 (disponible en: Larachi and Grandjean, <http://www.gch.ulaval.ca/flarachi>). Esta metodología considera las propiedades físicas de los fluidos, las condiciones de operación y las propiedades geométricas del relleno y la columna [Bensetiti y col. 1997]. No obstante se debe considerar que este simulador fue desarrollado para la estimación de parámetros en reactores trifásicos donde la velocidad del gas alimentado se encuentra bien definida. En el proceso de CWHPO, la formación de gas dentro del lecho catalítico proviene de la mineralización de fenol en CO_2 y de la descomposición de H_2O_2 en reacciones secundarias; sin embargo este último aporte podría despreciarse al operar el reactor con elevados niveles de eficiencia en el consumo de oxidante (η). Una primera estimación para la velocidad de gas dentro de la columna, podría hacerse considerando la máxima generación de dióxido de carbono dentro del reactor, por ejemplo: 70% de conversión de COT sobre una solución de 5 g/L de fenol, donde el COT degradado representa alrededor de 2700 mg/L de C. Si se mantiene ese nivel de conversión durante 14 horas, se procesarían 4,5 L de efluente, al utilizar un caudal de fase líquida de 5,4 mL/min. A partir de esto es factible deducir la generación de 1 mol de CO_2 y asumiendo comportamiento ideal a 70 °C, se puede estimar un volumen de gas de 28 L, de donde si se considera el tiempo del ensayo se deduce un caudal promediado de gas de 33 mL/min (se debe notar que este valor se encuentra sobredimensionado, ya que la mineralización de fenol es un proceso gradual a lo largo de la longitud del lecho catalítico). Teniendo en cuenta estas consideraciones fue factible estimar una velocidad superficial de gas y simular el cálculo de *holdup* del líquido. A partir de estos parámetros se obtuvo un valor de saturación del líquido $\beta_L = 1$, de donde el *holdup* del líquido ε_L puede ser considerado igual a la porosidad ε . Asimismo vale destacar que esta consideración sigue siendo válida para velocidades de gas hasta dos órdenes de magnitud superior a la estimada, a partir de lo cual puede considerarse razonable despreciar la influencia de la fase gaseosa sobre el valor de tiempo de residencia estimado.

La Tabla 3.5 muestra las propiedades empleadas y la Tabla 3.6 presenta los parámetros utilizados en las determinaciones de los tiempos de residencia para los ensayos de CWHPO bajo operación en continuo mostrados en el Capítulo 5.

Tabla 3.5. Propiedades del líquido y el gas empleadas en la determinación del tiempo de residencia.

| | |
|---|-----------------------|
| <i>Propiedades del líquido</i> | |
| densidad (Kg/m ³) | 978 |
| viscosidad (Kg/m.s) | 4,04.10 ⁻⁴ |
| tensión superficial (m/s) | 6,44.10 ⁻² |
| <i>Propiedades del gas</i> | |
| densidad (Kg/m ³) | 1,55 |
| viscosidad (Kg/m.s) | 1,71.10 ⁻⁵ |
| <i>Propiedades del lecho y las partículas</i> | |
| diámetro partícula (m) | 2,5.10 ⁻³ |
| esfericidad | 1 |
| porosidad ϵ | 0,4 |
| diámetro columna (m) | 2,3.10 ⁻² |

Tabla 3.6. Determinaciones del tiempo de residencia.

| Parámetros operativos | | θ (min) | Parámetros operativos | | θ (min) |
|----------------------------------|-----------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------|----------------|
| Masa catalizador (g) | 20 | 4 | Masa catalizador (g) | 13,3 | 2,6 |
| Caudal vol. (mL/min) | 5,4 | | Caudal vol. (m ³ /s) | 5,4 | |
| A lecho (cm ²) | 1,96 | | A lecho (cm ²) | 1,96 | |
| Volumen lecho (cm ³) | 53,7 | | Volumen lecho (cm ³) | 34,4 | |
| v sup L (m/s) | 4,59.10 ⁻⁴ | | v sup L (m/s) | 4,59.10 ⁻⁴ | |
| v sup G (m/s) | 2,84.10 ⁻³ | | v sup G (m/s) | 2,84.10 ⁻³ | |
| β_L | 1 | | β_L | 1 | |
| ϵ_L | 0,4 | ϵ_L | 0,4 | | |
| Masa catalizador (g) | 6,7 | 1,3 | Masa catalizador (g) | 20 | 8 |
| Caudal vol. (m ³ /s) | 5,4 | | Caudal vol. (m ³ /s) | 2,7 | |
| A lecho (cm ²) | 1,96 | | A lecho (cm ²) | 1,96 | |
| Volumen lecho (cm ³) | 17,2 | | Volumen lecho (cm ³) | 53,7 | |
| v sup L (m/s) | 4,59.10 ⁻⁴ | | v sup L (m/s) | 2,30.10 ⁻⁴ | |
| v sup G (m/s) | 2,84.10 ⁻³ | | v sup G (m/s) | 2,84.10 ⁻³ | |
| β_L | 1 | | β_L | 1 | |
| ϵ_L | 0,4 | ϵ_L | 0,4 | | |

Por último, si bien la retención de burbujas en el lecho catalítico es baja, se debe tener en cuenta que la presencia de burbujas ocluidas podría ocasionar cierta disminución en el valor de tiempo de residencia determinado.

3.4.3 Ensayos en un reactor de membrana catalítica (RMC)

3.4.3.1 Configuración experimental de RMCs para operación en semicontinuo

La Figura 3.10 muestra el esquema experimental de reactor de membrana catalítica adoptado para operación en semicontinuo. En esta configuración el agente oxidante se puso en contacto con el fenol sobre la cara externa de la membrana y se dosificó en forma continua y gradual desde la cara interior. La membrana catalítica se adaptó a un sistema de cañerías (Figura 3.11) en un arreglo tipo vasos comunicantes entre el reservorio que contiene el oxidante y el de la solución de fenol; asimismo la membrana contenida en el recipiente de solución fenólica se mantuvo en posición vertical y siempre a la misma altura. Esta configuración permitió mantener el balance de presiones de tal forma de utilizar toda la superficie de la membrana como dosificador de H_2O_2 , manteniendo constante el caudal de permeado. Asimismo el peróxido de hidrógeno fue impulsado a través de una bomba peristáltica forzando la recirculación de una fracción de la corriente alimentada hacia el reservorio de partida, de este modo se favoreció la eliminación de burbujas acumuladas en la zona interior de la membrana.

Los estudios de CWHPO se realizaron a 70 °C y a presión atmosférica. Se utilizó una membrana catalítica de 7,5 cm de longitud. Se ajustó el pH inicial de la solución fenólica ($pH_0 = 3$) con el objetivo de minimizar la incidencia del tiempo de inducción y evitar la acumulación innecesaria de oxidante. El caudal de H_2O_2 se fijó de forma tal de mantener un permeado equivalente a la proporción estequiométrica de oxidante de acuerdo a la concentración y al volumen de fenol a tratar (100 mL de una solución 5 g/L de fenol), considerando un tiempo de ensayo de 4 horas; así se mantuvo un caudal de permeado $Q \approx 2$ mL/h (para un tamaño de poro de filtración nominal de 20 nm). Para lograr esto se mantuvo constante la diferencia de altura entre los reservorios ($\Delta h = 8$ cm) y el nivel de H_2O_2 en el tanque de suministro. Se estableció el inicio del ensayo de reacción mediante el contacto de la membrana con la solución de contaminante ($t=0$). Se debe notar que previo al comienzo del ensayo, las tuberías y los poros de la membrana fueron llenados con solución de H_2O_2 en un reservorio secundario. Se tomaron muestras a intervalos definidos de tiempo, para realizar un seguimiento de los parámetros de reacción.

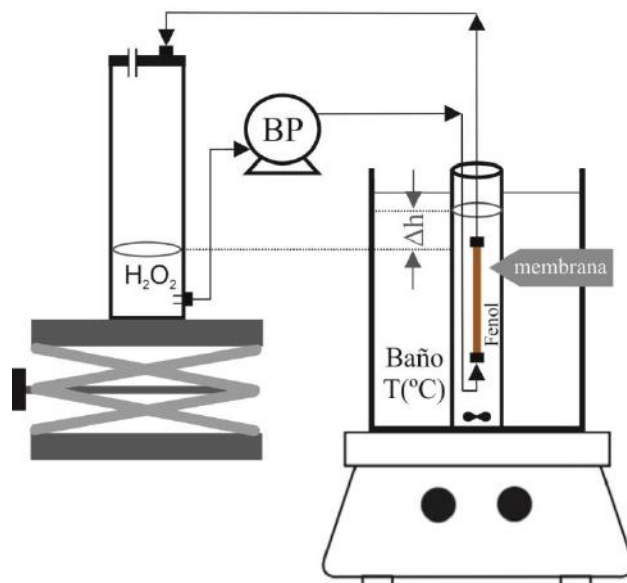


Figura 3.10. Configuración experimental del reactor de membrana catalítica bajo operación en semicontinuo.



Figura 3.11. Adaptación de las fibras huecas para ser acopladas al sistema de tuberías.

3.4.4 Caracterización de las muestras de reacción

Se extrajeron muestras líquidas regularmente a diferentes intervalos de tiempo y se analizaron para determinar la concentración de fenol, peróxido de hidrógeno, Carbono Orgánico Total (COT), pH, espectro UV-Vis, intermediarios y Fe lixiviado a partir de las siguientes metodologías.

3.4.4.1 Determinación de la concentración de fenol por un método fotométrico estándar

La concentración de fenol remanente presente en las muestras de reacción se determinó mediante un método fotométrico directo [Clesceri y col. 1998]. Este método se basa en la

formación de un complejo coloreado con 4-aminoantipirina en presencia de ferricianuro de potasio, bajo condiciones de pH controlado. Se realizaron mediciones de absorbancia a 508 nm para cuantificar el contenido de fenoles totales empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. La Figura 3.12-a muestra la ausencia de interferencias de color por parte de las muestras de reacción; debido a la elevada concentración inicial de fenol, fue necesario aplicar un factor de dilución importante sobre las muestras originales para llevar a cabo la determinación fotométrica.

Asimismo se realizó un seguimiento del espectro de absorción UV-Vis en el rango de 600 – 200 nm para monitorear la evolución del pico característico de fenol (271 nm) y la evolución de intermediarios coloreados con absorción en la región del espectro visible.

3.4.4.2 Determinación de la concentración de H₂O₂ por iodometría

La concentración de peróxido de hidrógeno presente en el medio de reacción se monitoreó por un método de titulación iodométrica [Clesceri y col. 1998].

La iodometría es un método volumétrico indirecto en donde se añade un exceso de iones ioduro a una solución ácida de H₂O₂, en presencia de iones molibdato como catalizador; el peróxido de hidrógeno oxida los iones ioduro a una cantidad estequiométrica equivalente de I₂, por su parte el iodo liberado es valorado con una solución normalizada de tiosulfato de sodio. El punto final de la titulación se valora a partir de un indicador de almidón.

La Figura 3.12-b muestra la ausencia de interferencias de color durante la determinación iodométrica de H₂O₂.

a) Determinación colorimétrica de fenol



b) Determinación iodométrica de H₂O₂

| Muestra coloreada (S) | Solución inicial S + KI (10%) + H ⁺ | Antes de agregar indicador de almidón | + indicador de almidón | Punto final |
|-----------------------|--|---------------------------------------|------------------------|-------------|
| | | | | |

Figura 3.12. Técnicas analíticas estándar: (a) Determinación de fenol por un método colorimétrico estándar y (b) determinación de peróxido de hidrógeno por titulación iodométrica.

3.4.4.3 Determinación de la concentración de Carbono Orgánico Total (COT)

La concentración de COT se determinó con un equipo Total Organic Carbon Analyzer Shimadzu TOC-VCPN. La concentración medida es el resultado del promedio de al menos dos mediciones.

3.4.4.4 Identificación y cuantificación de fenol y compuestos intermediarios por HPLC

Durante los ensayos en colaboración con el grupo de Catálisis Heterogénea de la Universitat Rovira i Virgili se monitoreó la degradación de fenol por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) utilizando un cromatógrafo modelo Shimadzu LC-20AB. Para separar, identificar y cuantificar algunos de los productos obtenidos durante los ensayos de degradación de fenol se utilizó una columna Omnisphere C-18 (CP27819, Varian). Se utilizó como fase

móvil una mezcla acetonitrilo - agua Milli Q (40-60% V/V), el agua ultra pura fue previamente filtrada y acidificada hasta pH = 3 – 4 (ácido acético). Se empleó una velocidad de flujo de 1 mL/min y un volumen de inyección de 20µL. La detección se llevó a cabo por absorbancia UV con un detector de arreglo de diodos (Shimadzu SPD-M10Avp) a una longitud de onda de 275 nm. Se prepararon curvas de calibración a partir de patrones de concentración conocida de fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol, p-benzoquinona.

Complementariamente, y para ensayos seleccionados se identificaron y cuantificaron parcialmente intermediarios de reacción mediante la utilización de un HPLC Agilent Technologies-1100, equipado con una columna de fase reversa C18 (Agilent Technologies, Hypersil ODS). La fase móvil se compuso de una mezcla metanol-agua Milli-Q, ajustando el pH del agua en 1,41 (H₂SO₄). Se empleó un gradiente de concentración de 0/100 V/V a 40/60 V/V. La velocidad de flujo se incrementó de 0,6 a 1 mL/min. Se utilizó un volumen de inyección de 20µL. La detección se llevó a cabo por absorbancia UV con un detector de arreglo de diodos, a una longitud de onda de 254 nm ó 210 nm, dependiendo del compuesto a identificar. Se realizaron curvas de calibración con patrones de los siguientes compuestos: hidroquinona, catecol, resorcinol, p-benzoquinona, ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido glioxálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido acrílico, ácido salicílico, ácido hidrobenczoico, ácido c,c-mucónico y ácido t,t-mucónico.

3.4.4.5 Determinación de la cantidad de hierro lixiviado

El porcentaje de Fe lixiviado se determinó por una técnica de colorimetría estándar basada en la complejación de hierro con *o*-fenantrolina, para ello se utilizó un kit de test colorimétrico FerroVer® Iron reagent, HACH realizando las mediciones de absorbancia en un espectrofotómetro HACH. Cada medición de concentración de Fe se realizó sobre al menos dos muestras diferentes de catalizador sólido y a su vez, por duplicado sobre cada muestra extraída. Se debe tener en cuenta que por esta metodología no fue factible determinar el Fe solubilizado a partir del sobrenadante de reacción para los ensayos con una carga inicial de fenol de 5 g/L,

debido a la fuerte acumulación de intermediarios coloreados que interfieren en la determinación colorimétrica. Para los ensayos con una concentración inicial de fenol de 0,5 – 1 g/L y elevados niveles de conversión de COT fue factible determinar la concentración del Fe directamente sobre las muestras incoloras del sobrenadante de reacción.

Alternativamente se determinaron contenidos de Fe por Absorción Atómica e ICP.

3.4.5 Análisis de resultados de reacción

A partir de las determinaciones de concentración de fenol, COT y H₂O₂ fue posible evaluar las conversiones obtenidas a diferentes tiempos de ensayo, tal como se define en la Ecuación 3.5:

$$X(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad [3.5]$$

Donde C₀ se refiere a la concentración inicial del fenol, COT ó peróxido de hidrógeno y C a su concentración remanente en el medio de reacción a un tiempo determinado.

La eficiencia porcentual de consumo de agente oxidante (η) se definió según la Ecuación 3.6:

$$\eta_{H_2O_2}(\%) = \frac{\frac{g\ TOC_{convertido}}{g\ H_2O_2_{convertido}}}{\frac{g\ TOC_{inicial}}{g\ H_2O_2_{inicial}}} \cdot \frac{100}{r} \quad [3.6]$$

Donde ‘r’ representa la relación entre la dosificación de H₂O₂ utilizada respecto de la proporción molar estequiométrica para mineralización completa de fenol (Reacción 1.11),

siendo $r = \frac{R_{usado}}{R_{teo}}$, con $R_{teo} = 14$. Por tanto, $r = 1$ representa dosificación estequiométrica de H₂O₂.

Capítulo 4.

OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR

DISCONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe_2O_3

SOPORTADOS SOBRE ALUMINAS COMERCIALES

CAPÍTULO 4

OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR

DISCONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe_2O_3

SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

4.1 Características de los catalizadores de Fe_2O_3 soportados sobre alúmina comercial ALFA-AESAR

Los sistemas catalíticos bajo estudio fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas analíticas: Fisisorción de N_2 , Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS), Reducción a Temperatura Programada (RTP), Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y Absorción Atómica (AA). Se determinaron las características fisicoquímicas de muestras de catalizadores frescos y luego de ser utilizados en reacción.

4.1.1 Características superficiales y contenido de Fe

La Tabla 4.1 muestra los contenidos de Fe de los catalizadores frescos y las áreas superficiales del soporte y las diferentes muestras de catalizadores. De los valores de áreas reportados se puede observar que tanto el proceso de impregnación como el tratamiento térmico indujeron una reducción en el área superficial de los materiales bajo estudio. En forma general para los catalizadores estudiados, el bajo contenido de hierro produjo que las áreas superficiales no se vieran afectadas según las diferentes cargas de fase activa, lo cual sugeriría un fuerte nivel de dispersión de las especies de Fe sobre el soporte de alúmina. Según el tratamiento térmico a diferentes temperaturas, el soporte fresco percibió una pequeña disminución de área superficial, desde $244 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $231 \text{ m}^2/\text{g}$ (del orden del 5%).

Las muestras de catalizadores calcinados a 400 °C presentaron áreas superficiales similares a las del soporte calcinado a la misma temperatura, con valores de alrededor de 225 m²/g. A diferencia de los catalizadores con bajo contenido de Fe, el catalizador 7FeAl400 registró una disminución de área del 14%; esta reducción posiblemente se corresponda con un bloqueo parcial de los poros del soporte debido a la formación de agregados oxídicos [Parida y col. 2009], afectando directamente los niveles de dispersión de las especies activas de Fe. Para los catalizadores calcinados a alta temperatura, la disminución de área superficial resultó más notable debido a procesos de sinterizado superficial [Miki y col. 2011], con valores de área del orden de 180 m²/g; es decir, una disminución de alrededor del 20% con respecto al soporte calcinado a la misma temperatura y a las muestras calcinadas a 400 °C.

Tabla 4.1. Características superficiales y contenido de Fe.

| Muestra | T_{calc} (°C) | Contenido Fe (%) | A_{BET} (m²/g) |
|---------------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ fresca | - | - | 244 |
| Al ₂ O ₃ -400 | 400 | - | 240 |
| Al ₂ O ₃ -900 | 900 | - | 231 |
| 0,5FeAl400 | 400 | 0,53 | 228 |
| 0,5FeAl900 | 900 | | 188 |
| 1FeAl400 | 400 | 1,1 | 225 |
| 1FeAl900 | 900 | | 186 |
| 2FeAl400 | 400 | 2,1 | 225 |
| 2FeAl900 | 900 | | 181 |
| 4FeAl400 | 400 | 4,1 | 224 |
| 4FeAl900 | 900 | | 177 |
| 7FeAl400 | 400 | 6,9 | 193 |

Asimismo, se determinaron las características superficiales (área superficial, distribución de tamaño de poros y volumen de poro) para el soporte fresco y el catalizador 2FeAl900. La Figura 4.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de

poros. De los resultados obtenidos se observó que todas las isothermas resultaron en curvas tipo IV según la clasificación de IUPAC, con una etapa de condensación distintiva, característica de los materiales mesoporosos [Sing y col. 1985]. Los lazos de histéresis representan una combinación entre isothermas H3 y H4, indicando que los materiales constan de una geometría de poro en forma de hendidura o de cavidades constituidas por el apilamiento de partículas en forma de placas [Huang y col. 2013].

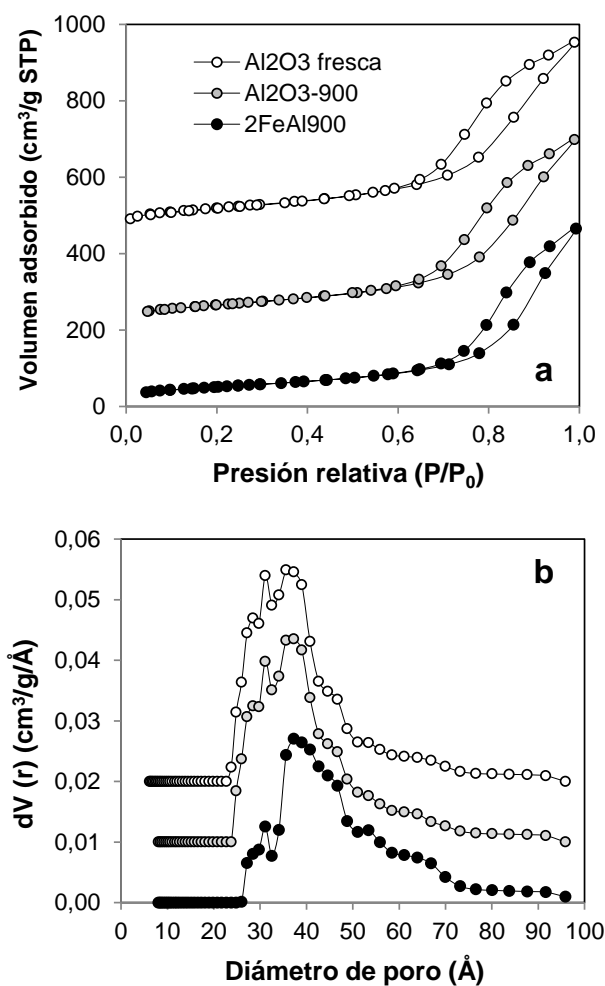


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción (a) y distribución de tamaño de poros (b) para el soporte de alúmina fresco, alúmina calcinada a 900°C y el catalizador 2FeAl900.

Todas las muestras analizadas presentaron curvas de distribución de tamaño de poros bastante estrechas en torno a un diámetro de ~ 36 Å (evaluado en el máximo de la curva de distribución). La etapa de calcinación no alteró las características superficiales del soporte de alúmina, como

se desprende de las pequeñas disminuciones en el área superficial y en el volumen de poros desde $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta $0,685 \text{ cm}^3/\text{g}$. En concordancia con la disminución de área registrada para los catalizadores calcinados a 900°C , la incorporación de Fe produjo una ligera disminución del volumen de poro hasta $0,622 \text{ cm}^3/\text{g}$ debido al probable bloqueo parcial de los poros del soporte [Parida y col. 2009].

En resumen, de acuerdo a la distribución de tamaño de poros y el volumen de poros para el catalizador 2FeAl900, puede observarse que la impregnación con Fe no afectó las características superficiales del soporte; éstas permanecieron similares a las del soporte fresco, confirmando altos niveles de dispersión de la fase activa sobre el soporte mesoporoso.

4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores fueron estudiadas por DRX. Para todos los materiales, los difractogramas exhibieron picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-050-0741). Asimismo no se detectó la presencia de fases de óxidos de hierro, tampoco de óxidos mixtos (Figuras 4.2 y 4.3), con excepción del material con mayor contenido de hierro (7FeAl400) donde se evidenciaron picos incipientes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 01-071-5088, los más representativos situados en $2\theta = 33,15^\circ$ y $35,63^\circ$). Estas observaciones concuerdan con las condiciones seleccionadas para la preparación de los catalizadores: tanto el proceso de impregnación como el bajo contenido de fase activa ayudaron a promover buenos niveles de dispersión de las especies de Fe sobre la superficie del soporte. Estos niveles fueron conservados inclusive luego de la etapa de calcinación a 900°C sin detectarse la formación de agregados oxídicos que alcancen a segregarse como fases cristalinas discernibles en el material *bulk*. Shaheen y col. han reportado que para materiales de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a temperaturas inferiores a 1000°C , la matriz de alúmina permite incrementar el nivel de dispersión de los componentes activos impidiendo el crecimiento de grano cristalino. A partir de

1000 °C, la presencia de Fe permite acelerar la formación de α - Al_2O_3 (transformación que típicamente ocurre a 1300 °C) [Shaheen y col. 2002].

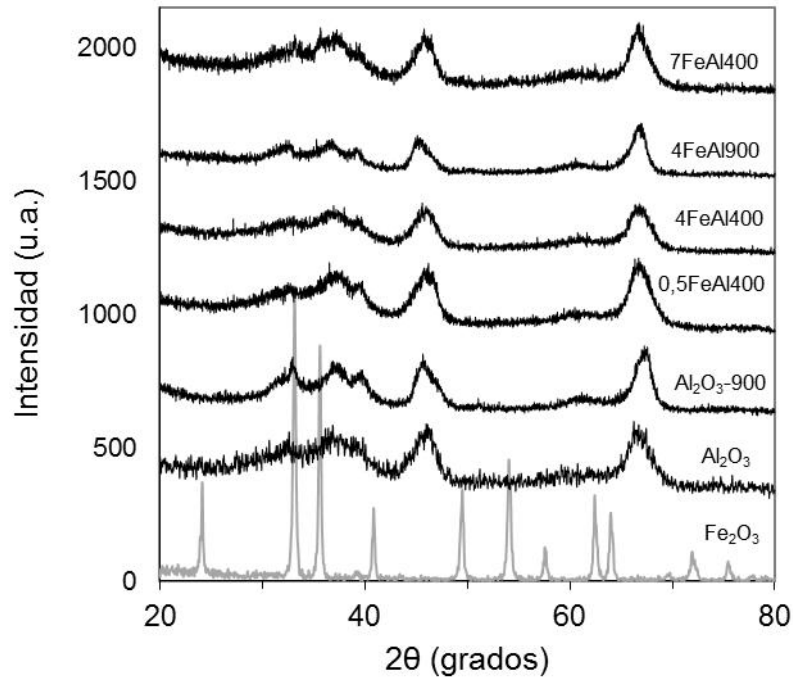


Figura 4.2. Resultados de DRX para 0,5FeAl400, 4FeAl400, 4FeAl900, 7FeAl400 y los patrones frescos de γ - Al_2O_3 ALFA AESAR y α - Fe_2O_3 .

Como se reportó para sistemas análogos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de impregnación-calcinación, estos materiales presentan un umbral de capacidad de dispersión tipo monocapa de 0,052 g $\text{Fe}_2\text{O}_3/100 \text{ m}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ó 7,8 %P/P de Fe). Para contenidos de Fe inferiores a este valor, el óxido se dispersa espontáneamente sobre la superficie específica del soporte formando una monocapa o sub-monocapa obteniendo difractogramas sin evidencia de fases cristalinas de óxidos de hierro. Cuando la carga de Fe supera esta capacidad crítica, además de la dispersión tipo monocapa se evidencia la presencia de picos cristalinos de hematita [Xie y col. 1992; Wu y col 2010]. Según Xie y col. este límite resulta inferior a la capacidad teórica estimada a partir de radios iónicos efectivos, asumiendo la formación de una monocapa densamente empacada de aniones O^{2-} sobre sobre la superficie del soporte, con el Fe^{+3} ubicado

en los intersticios formados por los aniones O^{2-} provenientes de Fe_2O_3 y la alúmina. Esto indicaría que la matriz de $\gamma-Al_2O_3$ presenta sitios superficiales heterogéneos y que factiblemente la combinación con especies de Fe se ve favorecida, desde un punto de vista energético y geométrico, únicamente sobre una fracción de esos sitios superficiales [Xie y col. 1992]. Para los catalizadores bajo estudio y de acuerdo al contenido de Fe en el catalizador 7FeAl400 (0,041 g $Fe_2O_3/100\text{ m}^2\ \gamma-Al_2O_3$), la capacidad de dispersión resultó ligeramente inferior a la reportada en bibliografía; posiblemente esto se deba a que el procedimiento de impregnación sobre pellets, llevado a cabo en una sola etapa, promovió la formación de agregados oxídicos (en algunas zonas del material) para contenidos superiores a 4,1% P/P de Fe. Sin embargo, con excepción del catalizador 7FeAl400, todos los materiales presentaron elevados niveles de dispersión de especies activas sobre la superficie del soporte.

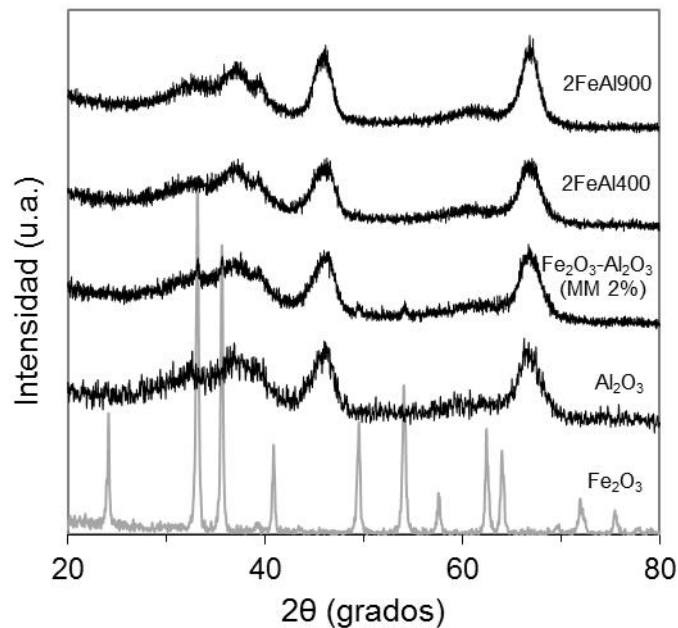


Figura 4.3. DRX para el catalizador 2FeAl calcinado a diferentes temperaturas y una mezcla mecánica $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (2%P/P Fe, ox. 900 °C), se incluyen también los patrones de $\gamma-Al_2O_3$ y $\alpha-Fe_2O_3$.

Para corroborar la buena dispersión de las especies de Fe se determinó el difractograma de una mezcla mecánica de $\alpha-Fe_2O_3$ en $\gamma-Al_2O_3$ (2% P/P de Fe) calcinada a 900°C (Figura 4.3). La presencia de picos característicos de hematita en la mezcla mecánica demuestra que el proceso

de impregnación propicia altos niveles de dispersión sobre el soporte. Desde el punto de vista catalítico, un elevado grado de dispersión de Fe permitiría mejorar el desempeño de sistemas tipo-Fenton promoviendo la descomposición de H_2O_2 y en consecuencia la velocidad de generación de radicales hidroxilo, debido a una mayor disponibilidad superficial de sitios activos [Ramírez y col. 2007; Oliveira y col. 2007].

En cuanto a los materiales tratados a 900 °C, como se mencionó previamente no se detectó la formación de óxidos mixtos ni la inducción de una transición de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ para el soporte de alúmina. Si bien la formación de óxidos mixtos de Al-Fe, del tipo espinela o perovskita, se vio termodinámicamente impedida en las condiciones de preparación de las muestras [Muan y col. 1956; Nagai y col. 2005], no se descarta la aparición de interacciones sólido-sólido debido a la difusión de cationes trivalentes en el interior del soporte o a través de defectos superficiales (p.e. vacancias catiónicas y/o aniónicas). En función del tamaño y la carga del catión Fe^{+3} , podría suponerse cierto grado de sustitución isomórfica de Fe en los sitios octaédricos de Al [Bergaya y col. 1993]; dadas las condiciones de preparación del material, este proceso podría verse favorecido por el contacto cercano de los precursores durante la etapa de impregnación y el posterior tratamiento térmico a elevada temperatura, al menos en un nivel interfacial.

4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 4.4 muestra la microestructura del soporte calcinado a 900 °C y el catalizador 2FeAl900. En concordancia con las características superficiales descritas en el apartado 4.1.1, la microestructura de los materiales reveló una morfología compacta y desordenada de partículas en forma de placas. El apilamiento de estas placas da lugar a la formación de una estructura tridimensional generando poros tipo hendidura. Si bien a primera vista pareciera tratarse de una red de partículas aciculares, de aproximadamente 5 nm de espesor y 50 nm de largo, en realidad se trataría de agregados de placas perpendiculares al haz de electrones. Huang y col. reportaron una morfología similar para sistemas de γ -alúminas mesoporosas [Huang y col.

2013]. Este tipo de morfología permitió el desarrollo de un volumen de poros de $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, ligeramente superior al comúnmente encontrado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencionales, típicamente por debajo de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ [Zhang y col. 2002].

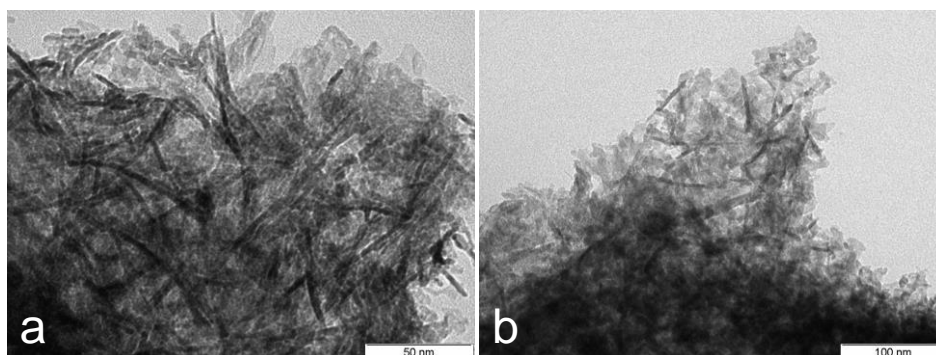


Figura 4.4. Imágenes de MET para (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-900}$ y (b) 2FeAl900 .

4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDAX)

Las características texturales fueron determinadas por MEB-EDAX. La Figura 4.5 muestra imágenes de MEB para diferentes series de catalizadores. De la primera serie, indicada como A, se observa que al aumentar la carga de Fe se incrementa perceptiblemente la rugosidad superficial del material. Además, pudo observarse que el tratamiento térmico a 900°C indujo procesos de sinterizado superficial del soporte (serie B), evidenciado por la presencia de partículas de mayor tamaño; esta observación concuerda con la disminución de área superficial específica registrada para las muestras calcinadas a 900°C . La serie C muestra diferentes regiones para el catalizador con mayor contenido de hierro (7FeAl400); estas imágenes revelaron diferencias morfológicas según la zona del material bajo análisis. Mientras en la primera imagen el material mantuvo una topografía superficial similar a los materiales presentados en las series A y B, en la segunda es posible distinguir la acumulación de aglomerados superficiales que podrían representar agregados oxidicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tal como se evidenció en los difractogramas de Rayos X.

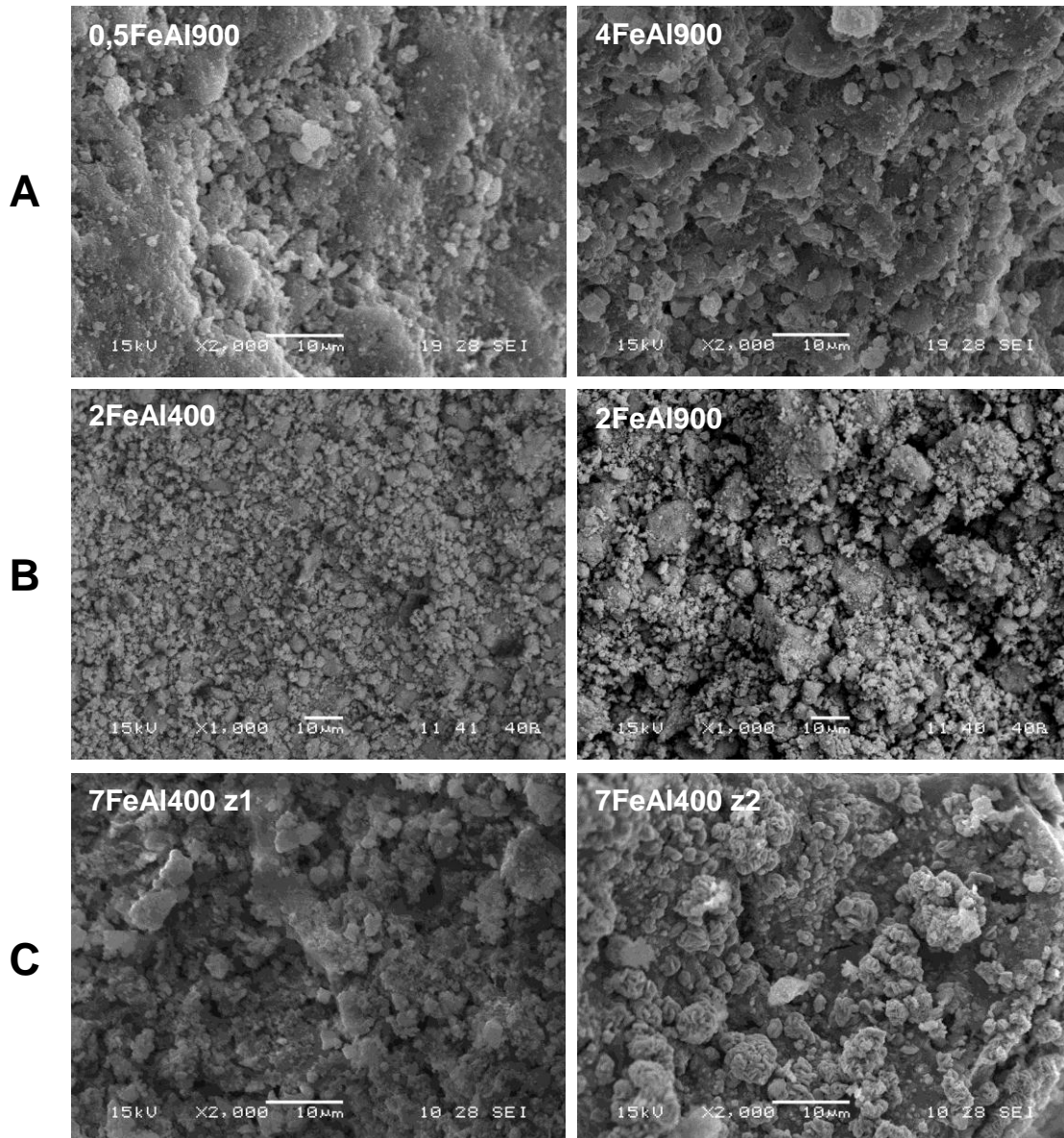


Figura 4.5. MEB-EDAX para los diferentes catalizadores: (a) 0,5FeAl900 y 4FeAl900 (2000x); (b) 2FeAl400 y 2FeAl900 (1000x) y (c) 7FeAl400 (2000x), donde z1 y z2 se refieren a diferentes regiones del pellet.

El mapeo superficial de todos los materiales mostró que el Fe se encuentra bien disperso y distribuido en forma uniforme sobre la superficie del soporte (Figura 4.6), en concordancia con los resultados de DRX. La Tabla 4.2 muestra los resultados del análisis EDAX, a partir del promedio de mediciones en diferentes regiones de los materiales. De los valores que se listan, se observa que el contenido de hierro determinado en forma semicuantitativa se corresponde proporcionalmente con los contenidos totales mostrados en la Tabla 4.1. No obstante, de los resultados para el catalizador 2FeAl900 se desprende que el tratamiento térmico favoreció la

difusión de especies de Fe homogeneizando su contenido a lo largo del pellet y obteniéndose un contenido superficial de hierro similar al del material *bulk*. Asimismo, el análisis en diferentes regiones del catalizador 7FeAl400 confirmó que las morfologías mostradas en la Figura 4.5 se corresponden con agregados superficiales de hematita que no alcanzaron a dispersarse sobre las pastillas de catalizador; debido a la elevada concentración de Fe en la solución precursora de impregnación, las especies activas se distribuyeron heterogéneamente a través de la superficie del pellet. Por último, los análisis de EDAX revelaron que algunos de los catalizadores contenían impurezas de Si, Cl y Na a nivel de trazas. Dado que estos componentes no se detectaron en todas las muestras analizadas, podría descartarse su procedencia desde los precursores empleados en la preparación de los materiales y provenir de contaminación generada durante la etapa de preparación de muestra en el laboratorio de microscopía.

Tabla 4.2. Contenido de Fe determinados por EDAX

| Muestra | %P/P Fe | $r_{Fe/Al}$[*] |
|--------------------------|----------------|---|
| 0,5FeAl900 | 0,93 | 0,03 |
| 1FeAl400 | 1,63 | 0,03 |
| 2FeAl400 | 2,66 | 0,08 |
| 2FeAl900 | 2,07 | 0,06 |
| 4FeAl400 | 4,89 | 0,12 |
| 7FeAl400 z1 [†] | 10,99 | 0,32 |
| 7FeAl400 z2 [†] | 46,47 | 4,99 |

^{*} $r_{Fe/Al}$ se define como la relación entre contenidos máxicos de Fe/Al determinados por análisis EDAX.

[†] z1 y z2 indican diferentes regiones de la muestra según la Figura 4.5-C.

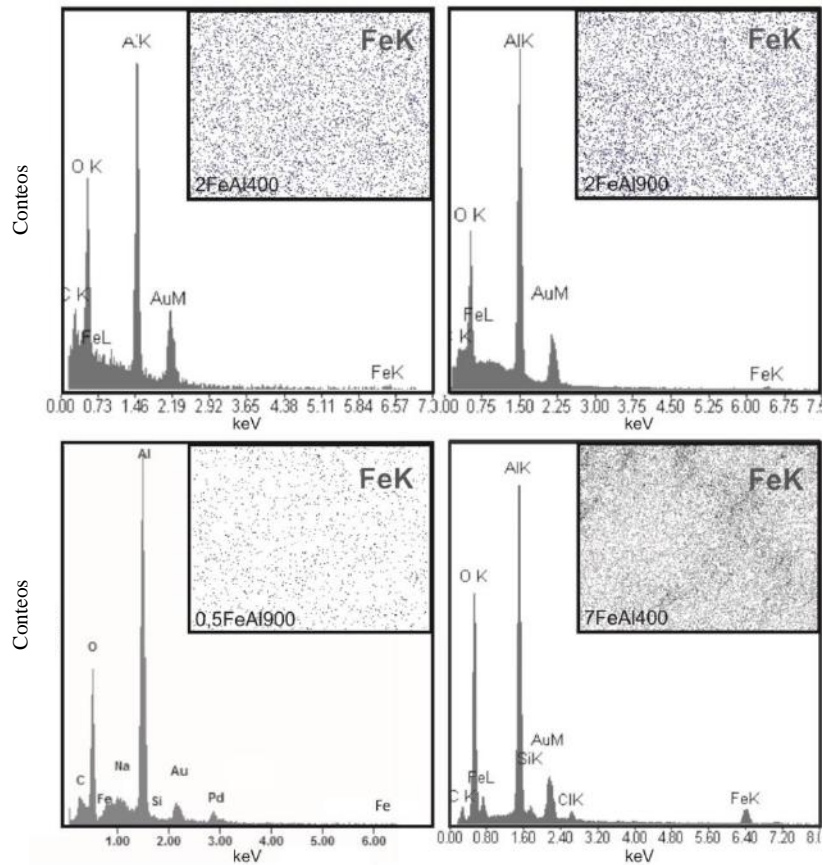
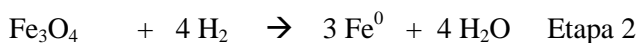


Figura 4.6. MEB-EDAX y mapeo superficial de Fe para diferentes catalizadores.

4.1.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Los resultados de RTP para el patrón de óxido férrico y para el catalizador 2FeAl400 se muestran en la Figura 4.7. Para el patrón de Fe_2O_3 pueden observarse dos picos de consumo de hidrógeno a 390°C y 560°C. De acuerdo a la literatura [Tiernan y col. 2001; Pérez-Alonso y col. 2006], por debajo de los 600°C, la reducción del Fe_2O_3 a Fe^0 se llevaría a cabo en dos etapas; donde la fase magnetita (Fe_3O_4) actuaría como intermediaria en el proceso de reducción:



Para el catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observó un único pico de consumo de hidrógeno alrededor de los 560°C; por su extensión, no se descarta que contenga componentes solapadas. Algunos

autores sugirieron que en los sistemas de Fe_2O_3 soportado sobre alúmina la reducción ocurriría también en dos etapas de temperaturas de reducción similares a las anteriores, pero cuyo producto final sería la fase FeO ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$). Las fuertes interacciones entre el Fe_2O_3 y el soporte serían las responsables del corrimiento de la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 a mayores temperaturas y de la estabilización de esta especie de Fe(II) , suprimiendo la transformación $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ [Wan y col. 2007; Zhang y col. 2010]. No obstante se debe destacar que a pesar de haber realizado repetidos ensayos de RTP en diferentes condiciones experimentales (i.e. masa de catalizador y caudal de mezcla reductora H_2/Ar , velocidad de calentamiento), debido al bajo contenido de Fe y al elevado nivel de dispersión, la técnica no permitió resolver adecuadamente las características de termorreducción del óxido soportado; por lo que no fue factible realizar determinaciones de consumos de H_2 y en consecuencia, confirmar la naturaleza de las especies soportadas.

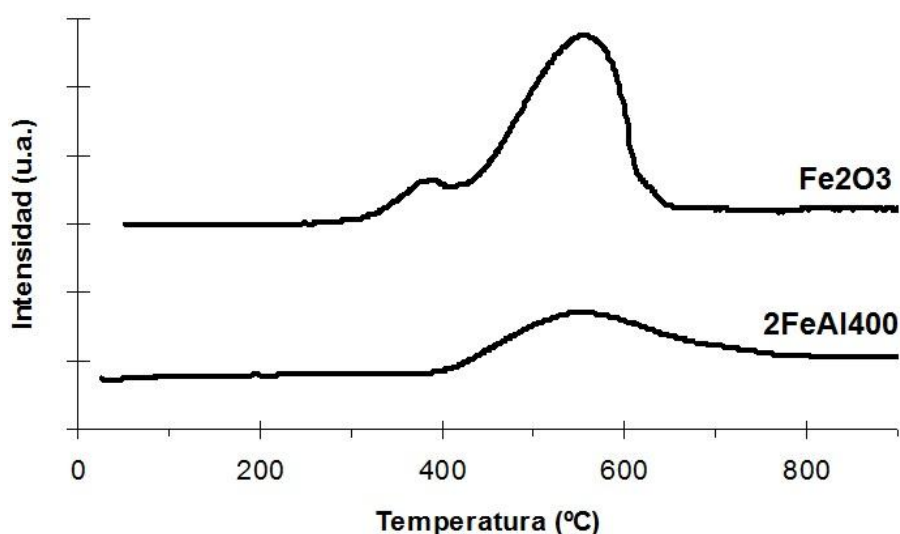


Figura 4.7. Resultados de RTP para el catalizador 2FeAl400 y el patrón de hematita.

4.1.6 Espectroscopía Raman

La presencia de Fe en fase hematita sobre la superficie del catalizador fue confirmada por Espectroscopía Raman acoplada a un microscopio confocal. La Figura 4.8 muestra los espectros

Raman obtenidos; con fines comparativos se incluyó un patrón de hematita (tomado de la base de datos de espectros Raman, disponible en: <http://rruff.info/hematite/>). Se identificaron las líneas espectrales características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en las posiciones 226 (A1g), 235, 292 (Eg), 410 (Eg), 490 (A1g), 608 (Eg) y 649 [Legodi y col. 2007; Bersani y col. 1999]. El pico amplio registrado a 1320 cm^{-1} se encontraría asociado a procesos de dispersión de segundo orden [McCarty, 1988].

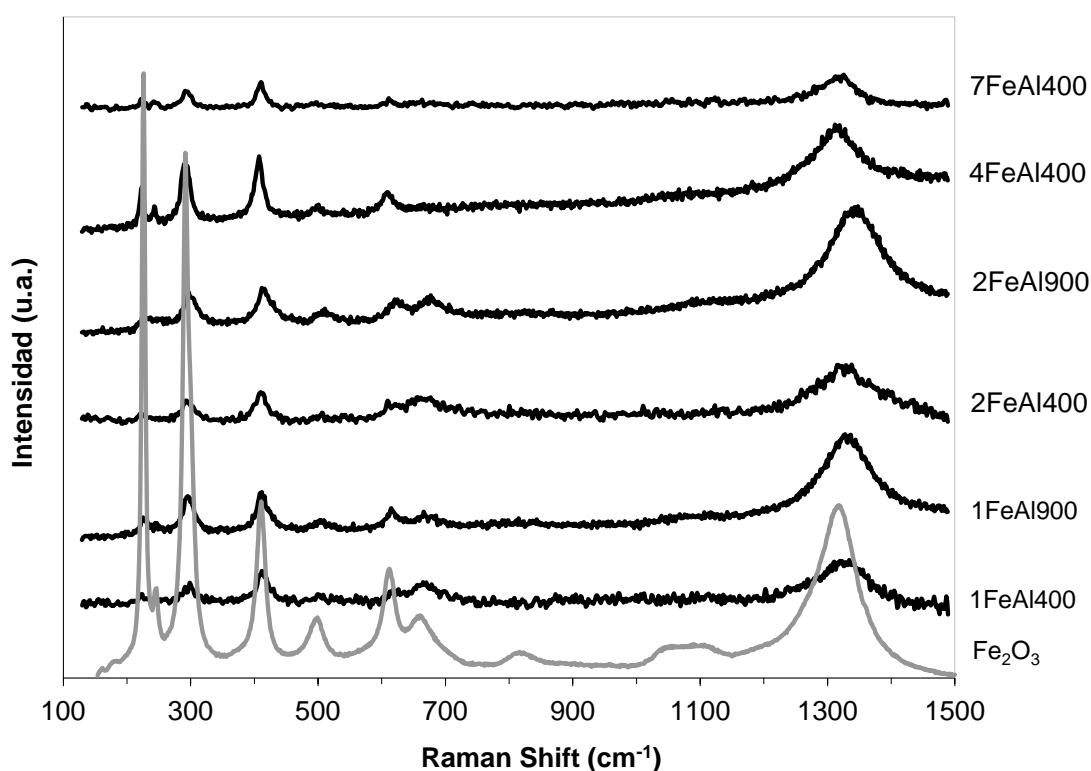


Figura 4.8. Resultados de Espectroscopía Raman para diferentes catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.1.7 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores analizados. Para todos los materiales en estado fresco se obtuvieron energías de enlace (Eb) para la banda característica del orbital Fe 2p_{3/2} en el rango de 710,1 – 711,2 eV (evaluadas en el máximo del pico) y su doblete separado por ~ 13,6 eV (Figura 4.9); al igual que por Raman estos parámetros permitirían confirmar la presencia de hematita sobre la superficie del catalizador [Naumkin y

col., disponible en <http://srdata.nist.gov/xps>]. Para los materiales calcinados a alta temperatura se registró un corrimiento en la energía de enlace hacia valores más elevados ($E_b \geq 711$ eV), que sugeriría fuertes interacciones de la fase activa con la matriz del soporte; los catalizadores calcinados a 900 °C contendrían átomos de Fe fuertemente anclados a la red de alúmina, emitiendo fotoelectrones con menor energía cinética y en consecuencia mayor energía de enlace. Para corroborar esta tendencia se analizó una muestra de catalizador extraído con ácido nítrico (designado como 2FeAl900-ext). Luego del procedimiento de ataque ácido sólo fue posible remover un 1,2% del contenido inicial de Fe; es decir, casi la mitad de las especies de Fe soportadas permanecieron retenidas en el soporte. El elevado valor de energía de enlace registrado para esta muestra, $E_b = 711,8$ eV, confirmaría la presencia de Fe fuertemente estabilizado sobre el soporte debido al desarrollo de intensas interacciones Fe-Al [Balu y col. 2010]. En este sentido y como se comentó anteriormente (apartado 4.1.2), no debería descartarse la difusión de cationes trivalentes hacia zonas internas de la red cristalina de alúmina. Para soportar esta idea, se calcularon las relaciones entre Fe superficial (XPS) y Fe total, designada como ' r '. En todos los casos, esta relación resultó por debajo de la unidad (Tabla 4.3) evidenciando que no todo el Fe incorporado inicialmente se encuentra disponible a nivel superficial.

Asimismo, para sistemas bien dispersos, la cantidad de átomos de Fe vecinos resulta inferior y en consecuencia el número de fotoelectrones emitidos también es inferior, ocasionando un corrimiento en los valores de energía de enlace hacia valores mayores [Konia y col. 2001].

Por último, se analizó una muestra de catalizador utilizado en un ensayo de CWHPO (designado como 2FeAl400-u). El bajo valor de energía de enlace registrado, $E_b \sim 709$ eV, podría indicar la presencia de especies ferrosas sobre la superficie del catalizador, provenientes de la conversión entre estados de oxidación Fe(II)/Fe(III) propia del mecanismo Fenton. Además, el valor inferior de r en relación al catalizador fresco 2FeAl400, sugeriría que durante el proceso de oxidación de fenol se solubilizarían preferentemente las especies superficiales de Fe más débilmente adheridas al soporte.

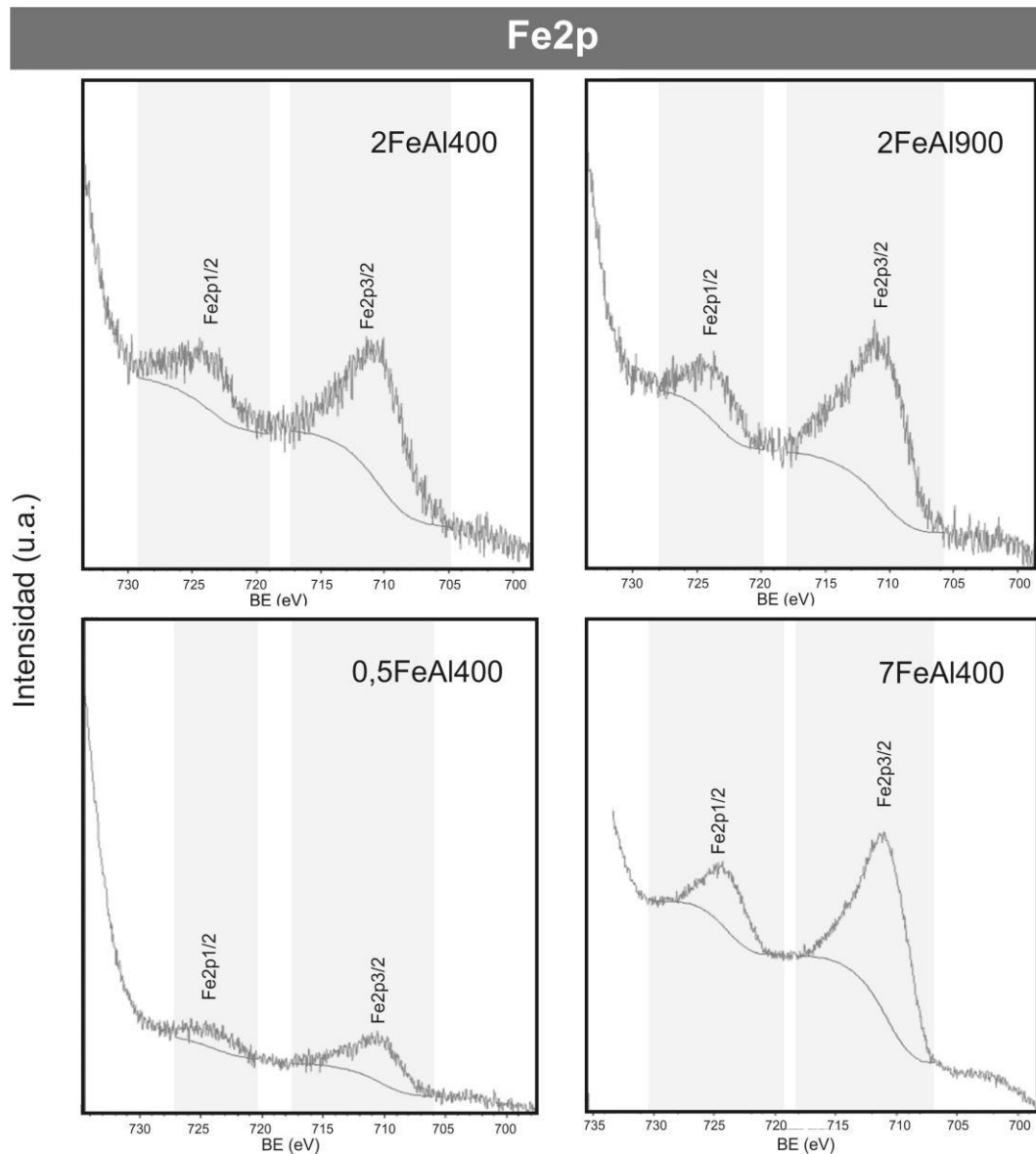


Figura 4.9. Espectros de XPS del orbital Fe2p para diferentes catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

No obstante se deben considerar ciertas anomalías registradas en los valores de Eb presentados en la Tabla 4.3, como por ejemplo el bajo valor de energía registrado para la muestra 2FeAl400 y la baja relación r obtenida para el catalizador con mayor contenido de hierro 7FeAl400, mientras que las caracterizaciones antes presentadas para esta misma muestra revelaron agregados superficiales de hematita. Estas discrepancias podrían estar vinculadas a diferentes factores: i) el análisis se efectúa por única vez sobre una superficie acotada de material; ii) las muestras analizadas poseen cierto grado de heterogeneidad, que podría conducir a resultados no representativos del material *bulk*.

Tabla 4.3. Resultados de XPS para diferentes catalizadores Fe₂O₃/Al₂O₃.

| Muestra | E _b Fe2p3/2 (eV) | r |
|--------------------------------|-----------------------------|------|
| 0,5FeAl400 | 710,5 | 0,93 |
| 0,5FeAl900 | 711,1 | 0,76 |
| 2FeAl400 | 710,1 | 0,81 |
| 2FeAl400-u [†] | 709,1 | 0,75 |
| 2FeAl900 | 711,2 | 0,84 |
| 2FeAl900-ext ^{††} | 711,8 | 0,57 |
| 7FeAl400 | 711,0 | 0,66 |
| Referencias* | | |
| Fe ₂ O ₃ | 710,6 | |
| FeO | 709,4 | |
| Fe | 706,7 | |

[†] catalizador usado en reacción

^{††} catalizador extraído con HNO₃

* Energías estándar disponibles en <http://www.lasurface.com/>

4.2 Ensayos de peroxidación catalítica de soluciones acuosas de fenol

Se realizaron ensayos de peroxidación catalítica de soluciones concentradas de fenol (0,5 – 5 g/L) en un reactor discontinuo con agitación constante. Se abarcó un amplio rango de condiciones de operación con el objetivo de caracterizar la performance del sistema catalítico, en términos de actividad, estabilidad y eficiencia en el consumo de H₂O₂.

4.2.1 Ensayos preliminares

4.2.1.1 Efecto del precursor de Fe(III)

Se realizaron estudios preliminares sobre la preparación de catalizadores en base Fe a partir de diferentes sales precursoras de la fase activa: citrato férrico y nitrato férrico. Los catalizadores preparados a partir de la impregnación de nitrato férrico sobre alúmina ALFA AESAR mostraron niveles de conversión inferiores comparados con los obtenidos sobre los materiales impregnados a partir de citrato (Figura 4.10); esta tendencia se vio aún más favorecida al

incrementar la dispersión de Fe en el sistema de reacción (i.e. al utilizar mayor concentración del catalizador impregnado con menor contenido de Fe, manteniendo constante el contenido total de Fe en el sistema). Posiblemente este comportamiento se encuentre directamente relacionado con la dispersión de Fe sobre el soporte, dando lugar a una mayor disponibilidad superficial de centros activos en el catalizador impregnado a partir de citrato.

Típicamente, las preparaciones de catalizadores heterogéneos tipo-Fenton en base Fe emplean nitrato férrico como precursor de las especies catalíticamente activas [Bautista y col. 2011; Muñoz y col. 2013]. Bautista y col. reportaron la preparación de materiales $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnados a partir de nitrato de Fe(III) y calcinados a 350°C ; para bajos contenidos de hierro (3,9% P/P Fe) los autores observaron por DRX la presencia de agregados de hematita. Por otra parte, varios autores han reportado la formación de agregados oxídicos, y en consecuencia niveles pobres de dispersión, para materiales impregnados a partir de nitrato férrico (la misma tendencia fue observada para precursores tipo sulfato y cloruro); mientras que la utilización de precursores de naturaleza quelante, del tipo citrato de hierro, permitió obtener distribuciones homogéneas de nanopartículas de Fe soportadas, promoviendo elevados niveles de dispersión sin mostrar líneas de difracción características de óxidos de Fe por DRX [Torres Galvis y col. 2012; van Dillen y col. 2003]. Este comportamiento estaría relacionado con un aumento de la viscosidad de la solución precursora durante la etapa de secado, el grado de interacción de la solución de impregnación con la superficie del soporte y la tendencia del precursor a cristalizar dentro de la solución al aumentar su concentración durante la evaporación de agua [Sietsma y col. 2008]. El cambio de viscosidad de las soluciones precursoras de naturaleza quelante sería la clave para prevenir la redistribución de especies metálicas durante el secado y promover distribuciones homogéneas y elevados niveles de dispersión de las especies metálicas soportadas, en contraste con las soluciones precursoras de nitrato de Fe(III) [Terörde, 1996].

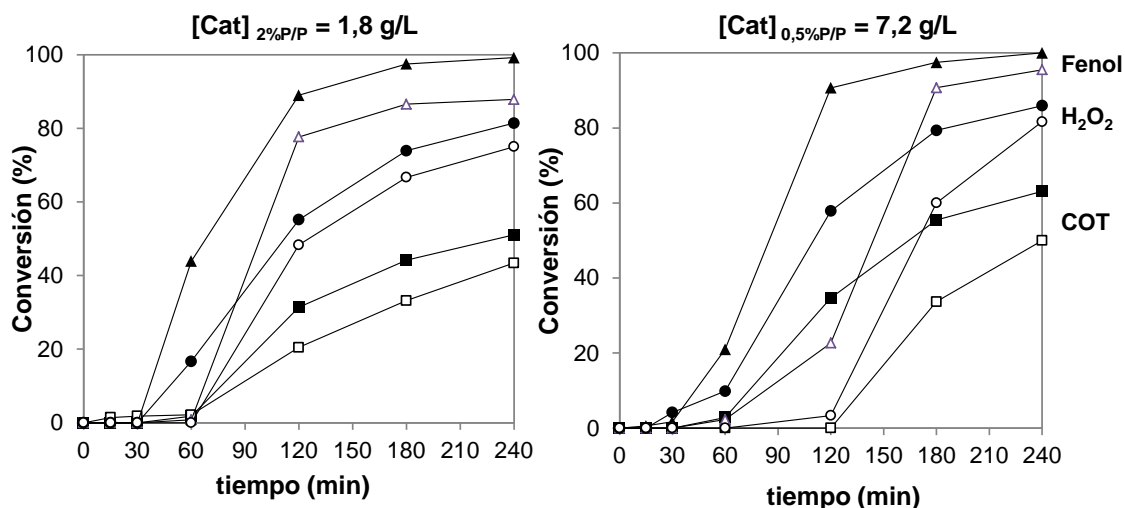


Figura 4.10. Conversión de Fenol, H_2O_2 y COT para los catalizadores 2FeAl900 y 0,5FeAl900 a 70 °C. Los símbolos rellenos se corresponden con el material impregnado a partir de citrato Fe(III), y los vacíos a nitrato Fe(III) ($[Fenol]_0 = 0,048$ mol/L, $[H_2O_2]:[Fenol] = 11,2$, $[Fe]_T \approx 36$ mg/L).

En términos de actividad catalítica, elevados niveles de dispersión de Fe permiten mejorar el desempeño de sistemas tipo-Fenton al favorecer la descomposición de H_2O_2 y en consecuencia, promover la generación de radicales $\bullet HO$ debido a una mayor disponibilidad superficial de centros activos [Ramirez y col. 2007; Oliveira y col. 2007]. A partir de estos resultados preliminares de CWHPO de fenol, los ensayos subsiguientes de reacción se realizaron con materiales impregnados a partir de soluciones de citrato férrico como sal precursora de la fase activa.

4.2.1.2 Efecto del tamaño de partícula

Para evaluar la importancia de la resistencia al transporte interno de materia, se realizaron experimentos en condiciones operativas idénticas, con muestras de catalizador pelletizado y en polvo (0,9 g/L del catalizador 2FeAl400). Los resultados obtenidos no mostraron diferencias significativas en los niveles de conversión alcanzados, registrando sólo una mejora del 5% en la conversión final de COT para el catalizador en polvo. Si bien gran parte de las publicaciones que abarcan el estudio de CWHPO de contaminantes orgánicos emplean catalizadores en forma de polvo, se debe notar que desde el punto de vista tecnológico resulta favorable la utilización

de catalizadores pelletizados, facilitando así la etapa de separación del sólido de la fase fluida y evitando la incorporación de etapas adicionales de filtración.

4.2.1.3 Ensayos blanco

Inicialmente se realizaron diferentes experimentos blanco para analizar la extensión de los procesos no catalíticos (descomposición térmica y adsorción) sobre la remoción y mineralización de fenol y la descomposición de agente oxidante; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4. En ausencia de catalizador, la reducción de fenol, COT y H_2O_2 resultaron despreciables a 70 °C (inferiores al 2%). En ausencia de agente oxidante los niveles de adsorción de fenol sobre las muestras sólidas (soporte y catalizador) permanecieron inferiores al 2% en conversión de COT, con una leve diferencia en la conversión de fenol debido a procesos de descomposición térmica; estos valores resultan comparables a los reportados por otros autores [Inchaurredo y col. 2012-b; Melero y col. 2007] y por lo tanto pueden considerarse marginales. En presencia de alúmina, las conversiones de contaminante y oxidante también resultaron despreciables y se debieron principalmente a adsorción sobre el soporte.

Tabla 4.4. Resumen de experimentos blanco a 70 °C.

| Muestra | Concentraciones iniciales | | | | Conversiones (%) | | |
|------------|---------------------------|-----------------------|--------------|----------------------|------------------|----------|-----|
| | [Fenol] mol/L | [H_2O_2] mol/L | [Cat] g/L | [Al_2O_3] g/L | Fenol | H_2O_2 | COT |
| s/sólido | 0,048 | 0,802 | - | - | <2 | <2 | <2 |
| Al_2O_3 | - | 0,802 | - | 0,9 | - | <2 | - |
| Al_2O_3 | 0,048 | 0,802 | - | 0,9 | <2 | 3 | <2 |
| Al_2O_3 | 0,048 | - | - | 0,9 | <2 | - | <2 |
| Al_2O_3 | 0,048 | 0,802 | - | 3,6 | 4 | <2 | <2 |
| 0,5FeAl900 | 0,048 | - | 3,6 | - | 8 | - | <2 |
| 2FeAl400 | 0,048 | - | 0,9 | - | <2 | - | <2 |
| 2FeAl900 | 0,048 | - | 0,9 | - | 10 | - | <2 |
| 4FeAl400 | 0,048 | - | 0,9 | - | 10 | - | <2 |
| 4FeAl900 | 0,048 | - | 0,9 | - | 3 | - | <2 |

4.2.1.3.1 Descomposición de H₂O₂

Además se realizaron ensayos en ausencia de fenol para evaluar la capacidad de los materiales hacia la descomposición de peróxido de hidrógeno. En todos los casos la descomposición de oxidante tuvo lugar desde el comienzo de los experimentos, sin registrar la presencia de fase de inducción y pudo ser ajustada a un modelo de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de H₂O₂ (Tabla 4.5). Estos experimentos revelaron una elevada capacidad de los materiales para activar la descomposición de peróxido de hidrógeno en ausencia del contaminante modelo, lo cual podría considerarse un buen indicio para la generación de radicales •HO [Kitajima y col. 1978, Lin y Gurol, 1998]. Como era de esperarse, al aumentar el contenido de Fe se incrementó la velocidad de descomposición de oxidante, obteniéndose valores crecientes de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden debido a la mayor concentración de sitios activos de Fe sobre la superficie del catalizador. De modo inverso, al aumentar la temperatura de calcinación disminuyó la actividad en la descomposición de H₂O₂, posiblemente debido a una menor disponibilidad superficial de centros activos. Asimismo, se llevaron a cabo experimentos sin fenol a diferentes temperaturas (60 – 90 °C) utilizando 0,9 g/L del catalizador 2FeAl400 (Figura 4.11), observando una descomposición de oxidante más rápida a mayores temperaturas. La energía de activación aparente para la descomposición de H₂O₂ resultó de 39,5 kJ/mol ($R^2 = 0,922$) según un ajuste tipo Arrhenius, en correspondencia con otros valores reportados previamente en la literatura [Lin y col. 1998; Inchaurredo y col. 2012-b; Garrido-Ramírez y col. 2010].

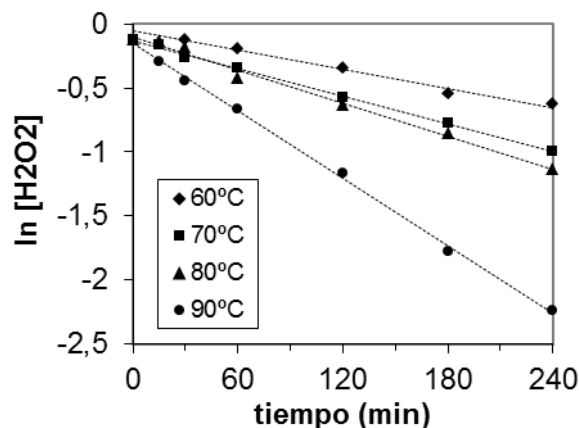


Figura 4.11. Conversión de H_2O_2 en ausencia de fenol a diferentes temperaturas (60 – 90°C) utilizando el catalizador 2FeAl400 ($[Cat] = 0,9 \text{ g/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,802 \text{ M}$ y $[Fe]_T \approx 20 \text{ mg/L}$).

Tabla 4.5. Constantes cinéticas de pseudo-primero orden ($[Cat] = 0,9 \text{ g/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,802 \text{ M}$).

| Muestra | T (°C) | $X_{H_2O_2}$ (%) | k (min^{-1}) | R^2 |
|------------|--------|------------------|-------------------------|-------|
| 0,5FeAl400 | 70 | 25 | 0,0012 | 0,955 |
| 1FeAl400 | 70 | 40 | 0,0022 | 0,991 |
| 1FeAl900 | 70 | 21 | 0,0009 | 0,972 |
| 2FeAl400 | 60 | 39 | 0,0025 | 0,987 |
| 2FeAl400 | 70 | 58 | 0,0036 | 0,998 |
| 2FeAl900 | 70 | 37 | 0,0019 | 0,979 |
| 2FeAl400 | 80 | 63 | 0,0043 | 0,990 |
| 2FeAl400 | 90 | 88 | 0,0088 | 0,999 |
| 4FeAl400 | 70 | 60 | 0,0038 | 0,995 |
| 7FeAl400 | 70 | 64 | 0,0043 | 0,999 |

4.2.2 Efecto de la temperatura de reacción

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción, en el rango de 60 – 90 °C, sobre la performance catalítica de los materiales. La Figura 4.12 muestra los resultados obtenidos (conversión de fenol, consumo de H_2O_2 y reducción de COT vs tiempo de reacción). En todos los casos se registró un periodo de inducción al inicio del ensayo, que se vio disminuido al aumentar la temperatura de operación; esto indicaría un mecanismo de reacción por radicales libres. Ha sido ampliamente aceptado que para iniciar el proceso de oxidación y promover las

etapas sucesivas de propagación es necesaria una concentración crítica de radicales. Estas observaciones han sido también reportadas por otros autores utilizando sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Bautista y col. 2011; Al-Hayék y col. 1990; Pestunova y col. 2003]. Asimismo, han propuesto que es necesaria una pequeña cantidad de Fe en solución para promover el comienzo del proceso de oxidación. El Fe disuelto permitiría iniciar la descomposición de H_2O_2 en radicales $\bullet\text{HO}$, facilitando la hidroxilación de fenol como un paso inicial del proceso de oxidación que da lugar a la formación de dihidroxibencenos (hidroquinona y catecol). Por otra parte, Chen y Pignatello han asociado la presencia de este periodo de inducción a la relación molar entre especies Fe(II)/Fe(III). Los autores observaron menores tiempos de inducción en presencia de mayores concentraciones de especies ferrosas. Se sabe que la formación de radicales a partir de la reducción de Fe(III) con H_2O_2 es un proceso lento y representa una etapa limitante del mecanismo de oxidación. Además, propusieron que la formación de intermediarios de reacción tipo quinonas permite mejorar la producción de especies Fe(II), al actuar como portadores de electrones, acelerando la reducción de las especies férricas; de esta forma, se promueve el avance de la oxidación a partir de la formación de radicales $\bullet\text{HO}$ vía el mecanismo Fenton clásico (Reacción 1.1) [Chen y Pignatello, 1998].

Ambas hipótesis fueron preliminarmente confirmadas a través de experimentos complementarios. Se realizaron ensayos agregando una pequeña cantidad de Fe(II) en presencia de 0,9 g/L del catalizador 2FeAl400 (1 mg/L de Fe, a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), registrando una disminución importante del tiempo de inducción.

Como se muestra en la Figura 4.12, al aumentar la temperatura de reacción, se incrementa la velocidad y la extensión del proceso de oxidación, al mismo tiempo que se reduce el periodo de inducción. A temperaturas más altas, se acelera la descomposición de oxidante sobre los sitios activos de Fe. Sin embargo, cuando se compara la relación entre la conversión de COT y la conversión de H_2O_2 , los mejores resultados se obtienen a 80 °C ($\eta = 77\%$). Mientras que a 90 °C, la eficiencia en el consumo de H_2O_2 disminuye debido a procesos de descomposición térmica incluyendo la formación de O_2 ($\eta = 70\%$); una temperatura de 60°C resulta baja para activar la descomposición de peróxido de hidrógeno ($\eta = 60\%$), tal como se observó en los

ensayos blanco en ausencia de fenol. Para todos los ensayos subsecuentes, se ajustó la temperatura de reacción en 70 °C ($\eta = 70\%$), lo que permite obtener un buen balance entre la performance catalítica y la eficiencia en el consumo de agente oxidante suministrado. En principio, una forma relativamente simple de mejorar la performance catalítica sería incrementar la temperatura del reactor [Zazo y col. 2011]. Sin embargo, se debe notar que desde el punto de vista del costo del proceso siempre es deseable ajustar la temperatura de reacción a valores lo más moderados posible, equilibrando las condiciones operativas con la capacidad catalítica del sistema bajo estudio.

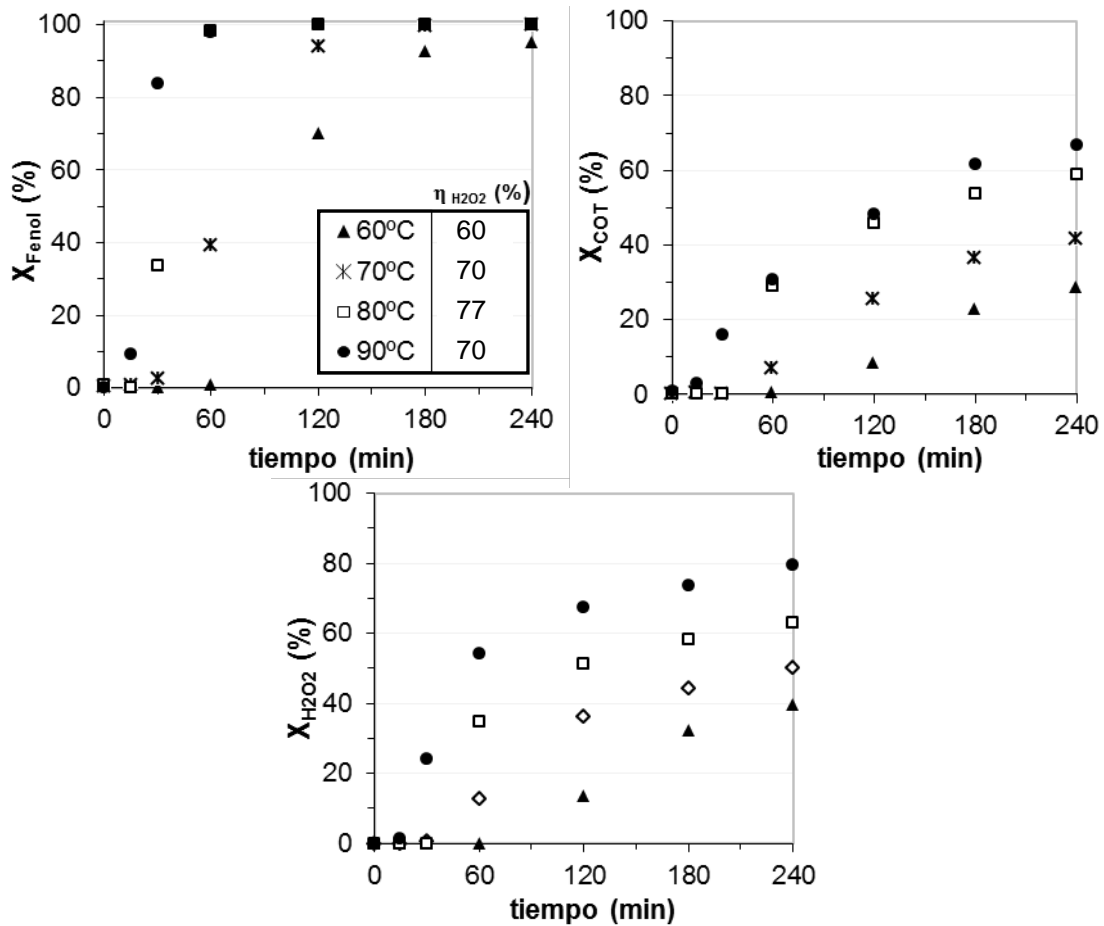


Figura 4.12. Conversión de fenol, COT y H_2O_2 en función del tiempo de reacción, para el catalizador 2FeAl400 a diferentes temperaturas de reacción ($T = 60 - 90$ °C, $[\text{Fenol}]_0 = 0,048$ M, $[\text{Cat}] = 0,9$ g/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 16,8$).

4.2.3 Efecto de la concentración inicial de fenol

La Tabla 4.6 resume los resultados de reacción a tiempo final (240 min) utilizando diferentes concentraciones iniciales de fenol (0,5 – 5 g/L), con 0,9 g/L del catalizador 2FeAl400. Si bien en todos los casos la conversión de fenol fue completa, la velocidad de mineralización (reflejada en los perfiles de conversión de COT) disminuyó sustancialmente al aumentar el contenido inicial de carga orgánica. Al mismo tiempo, la descomposición de oxidante fue inhibida por la presencia de mayores concentraciones del compuesto orgánico. Oliveira y col. reportaron que esta inhibición por la presencia del contaminante, involucraría procesos competitivos entre el sustrato orgánico y la superficie activa del catalizador: las moléculas de fenol serían absorbidas sobre la superficie de los sitios activos y/o podrían reaccionar con especies radicalarias intermedias formadas durante la descomposición del H₂O₂ [Oliveira y col. 2007].

Tabla 4.6. Resultados de reacción para diferentes concentraciones iniciales de fenol (0,5 – 5 g/L) luego de 240 min de operación con el catalizador 2FeAl400 (T = 70°C, [Cat] = 0,9 g/L, [H₂O₂]:[Fenol] = 16,8).

| [Fenol] (g/L) | X _{Fenol} (%) | X _{H2O2} (%) | X _{COT} (%) |
|------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,5 | 100 | 79 | 71 |
| 1 | 100 | 60 | 60 |
| 2,5 | 100 | 58 | 48 |
| 5 | 100 | 50 | 42 |

Si bien varios trabajos reportados en la literatura abarcan la degradación de soluciones fenólicas de baja concentración ([COT]₀ = 76,6 mg/L), los sistemas tipo-Fenton son más efectivos en la remoción de cargas orgánicas medias y altas (típicamente mayores que 0,5 g/L) [Centi y col. 2000]. A partir de los resultados obtenidos, se fijó una elevada concentración inicial de carbono (3,5 g/L) para testear los materiales bajo condiciones de operación más agresivas y desfavorables (debido a la fuerte acumulación de intermediarios ácidos) y de este modo trabajar sobre el mejoramiento de sus propiedades catalíticas. Además, esta concentración representa un límite superior dentro de los

contenidos comúnmente empleados en efluentes fenólicos industriales [Busca y col. 2010].

4.2.4 Efecto de la concentración y dispersión de especies de Fe

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos para diferentes series de ensayos: i) concentración constante de catalizador (0,9 g/L) con diferente contenido total de Fe (0,53 – 6,9%P/P Fe); ii) diferentes concentraciones del catalizador 2FeAl400 (0,9 – 3,6 g/L) y iii) contenido total constante de Fe en el medio de reacción, al variar en simultáneo la carga de catalizador y su contenido de fase activa ($[Fe]_T \sim 80$ mg/L).

Tabla 4.7. Resultados de reacción para diferentes cargas de catalizador y contenido total de Fe luego de 240 min de operación ($T = 70^\circ\text{C}$, $[Fenol]_0 = 0,048$ M, $[H_2O_2]:[Fenol] = 16,8$).

| Muestra | [Cat] (g/L) | [Fe] _T (mg/L) | X _{Fenol} (%) | X _{H2O2} (%) | X _{COT} (%) | η _{H2O2} (%) |
|------------|----------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0,5FeAl400 | 0,9 | 4,8 | 95 | 34 | 31 | 75 |
| | 14,5 | 77 | 100 | 89 | 73 | 69 |
| 1FeAl400 | 0,9 | 10 | 100 | 40 | 36 | 74 |
| | 7,2 | 80 | 100 | 93 | 78 | 70 |
| 2FeAl400 | 0,9 | 19 | 100 | 50 | 42 | 70 |
| | 1,8 | 38 | 100 | 60 | 52 | 72 |
| | 3,6 | 76 | 100 | 83 | 72 | 73 |
| 4FeAl400 | 0,9 | 37 | 100 | 56 | 49 | 72 |
| | 1,8 | 75 | 100 | 67 | 64 | 79 |
| 7FeAl400 | 0,9 | 63 | 100 | 63 | 51 | 68 |

Como era de esperarse, se observó que una mayor carga final de Fe en el sistema permite incrementar significativamente las conversiones de fenol, COT y H₂O₂ debido a una mayor disponibilidad de sitios para la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales (Figura 4.13). Al mismo tiempo, la mayor concentración de centros activos permitió disminuir el tiempo de inducción al inicio del experimento, obteniendo mayores niveles de conversión a tiempos menores de reacción (serie i y ii). Sin embargo, la mejora en el desempeño catalítico resultó más

marcada al distribuir la misma cantidad de Fe sobre mayor concentración de soporte (serie iii, Figura 4.13-d), aumentando la dispersión de especies activas y la disponibilidad de centros activos en la superficie. Se alcanzaron valores máximos para la descomposición de oxidante y mineralización de COT, del 93% y 78% respectivamente, con 7,2 g/L del catalizador 1FeAl400. Se debe notar que una mayor carga del catalizador 0,5FeAl400 no permitió mejorar la performance catalítica, posiblemente debido a que la concentración de material resultó excesiva y el nivel de agitación deficiente.

Al analizar la eficiencia en el uso de H_2O_2 no se observó una tendencia definida. Sin embargo en todos los casos se obtuvieron elevados valores de η ($> 65\%$).

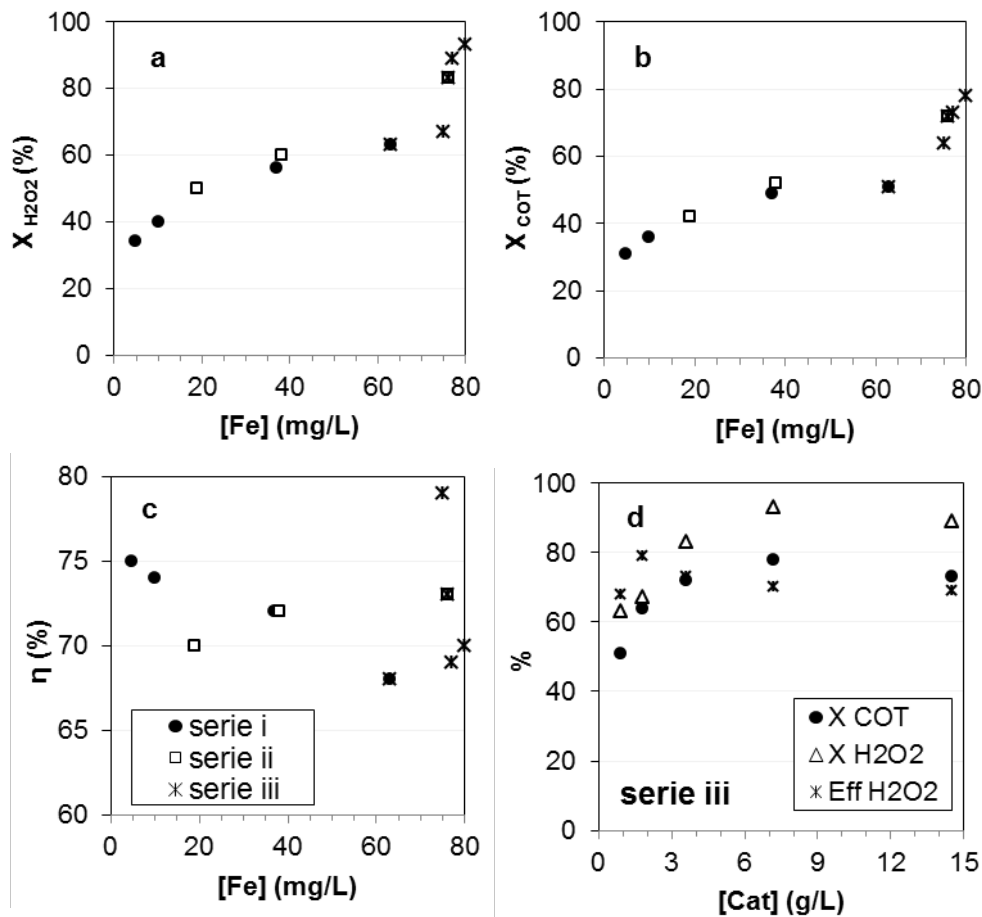


Figura 4.13. Efecto de la concentración y dispersión de Fe para las series i, ii y iii: (a) Conversión H_2O_2 vs. [Fe], (b) Conversión COT vs. [Fe], (c) Eficiencia en el uso de H_2O_2 vs [Fe] y (d) Conversión H_2O_2 , COT y η vs. [Cat] para la serie iii. Se reportan valores finales luego de 240 min de operación.

Por otra parte, la peor performance se obtuvo con el catalizador 7FeAl400, al registrar una capacidad inferior para descomponer peróxido de hidrógeno y mineralizar fenol, junto con una menor eficiencia η . Este comportamiento posiblemente se encuentre relacionado con niveles pobres de dispersión de Fe debido a la presencia de agregados oxídicos, tal como se observó en los resultados de caracterización, acompañado a su vez de bajos niveles estabilidad de las especies activas. Por este motivo se descartó la utilización de este material en las sucesivas pruebas de CWHPO.

A partir de estos resultados se corroboró preliminarmente que la utilización de una elevada carga total de Fe, combinada con buenos niveles de dispersión de especies activas, permite incrementar el grado de mineralización de fenol; no obstante, se deben ajustar los parámetros de reacción de modo de optimizar el consumo de H_2O_2 y minimizar la presencia de procesos de *scavenging*.

4.2.5 Efecto de la concentración de H_2O_2

En todos los ensayos de CWHPO con soluciones concentradas de fenol (5 g/L), los materiales ensayados alcanzaron un consumo gradual e incompleto de peróxido de hidrógeno. Un factor determinante en la economía de los procesos de oxidación Fenton y tipo-Fenton es el rendimiento en el consumo de H_2O_2 ; en este sentido se debe tener en cuenta que la presencia de catalizadores sólidos puede promover también la descomposición de oxidante hacia especies inactivas, tales como H_2O y O_2 . Para optimizar el consumo de reactivo, la dosis de oxidante debe ser debidamente ajustada, ya que el excedente de peróxido de hidrógeno residual no puede ser recuperado y debe ser eliminado previo a la descarga final del efluente con el fin de controlar los niveles de ecotoxicidad. Por tal motivo se decidió investigar el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 , adicionando el oxidante en una única dosis al inicio del ensayo.

La Figura 4.14 muestra los resultados obtenidos para dosificaciones de peróxido de hidrógeno sub y supra-estequiométricas (la relación molar estequiométrica para mineralización completa de fenol es $[H_2O_2]:[Fenol] = 14$). Estos resultados muestran que para concentraciones sub-

estequiométricas de oxidante (en el rango de $R = 9,1 - 12,8$), se obtienen mayores conversiones de COT ($\sim 60\%$) y se maximiza el rendimiento η hasta valores en torno al 90% ; el exceso de oxidante tiene un efecto negativo sobre la performance del proceso de oxidación, especialmente en términos de mineralización y eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno. Cuando la cantidad de oxidante remanente es muy elevada se podrían favorecer reacciones secundarias con los radicales $\bullet\text{HO}$ y las moléculas de H_2O_2 podrían actuar como *scavengers*, interfiriendo con el avance del proceso de oxidación. Además, a medida que disminuye la carga orgánica del medio por avance de la reacción, se favorece en mayor medida la contribución de reacciones parásitas entre el exceso de H_2O_2 y los radicales hidroxilos. Por otro lado, cuando la concentración de H_2O_2 es muy baja, el consumo completo del oxidante detiene prematuramente el avance de la oxidación y se alcanzan niveles inferiores de mineralización y de η .

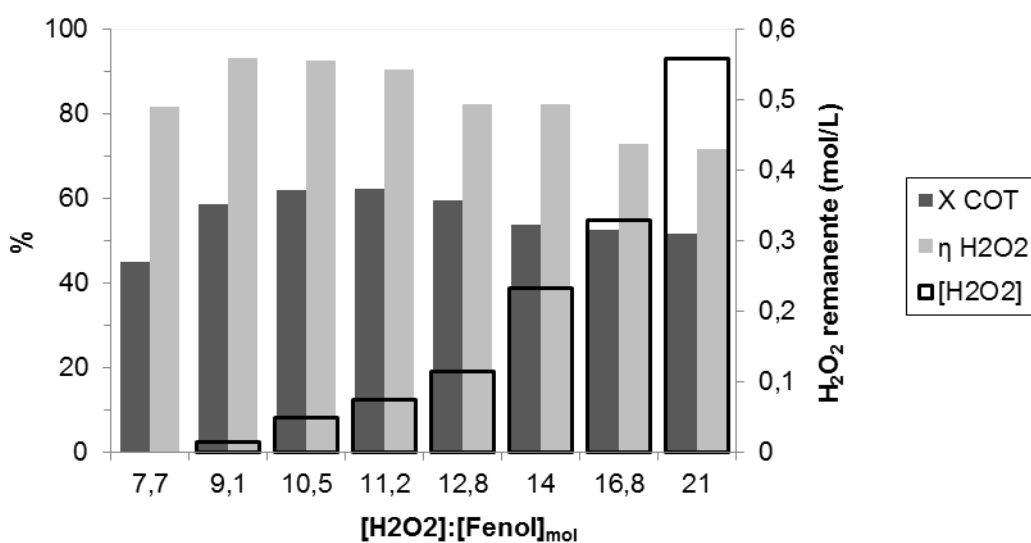


Figura 4.14. Efecto de la concentración inicial de oxidante (2FeAl400 , $[\text{Fenol}]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{Cat}] = 1,8 \text{ g/L}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.2.5.1 Dosificación secuencial de H_2O_2

Se realizaron estudios preliminares ensayando una dosificación secuencial de H_2O_2 (en presencia de $1,8 \text{ g/L}$ del catalizador 2FeAl400 a 70°C), con agregados de dos y hasta cuatro dosis de oxidante distribuidas simétricamente en el tiempo del ensayo. La cantidad total de H_2O_2

que se adicionó corresponde a 1,2 veces la proporción estequiométrica. Esta estrategia permitió una mejora limitada de la performance catalítica de sólo 4% en conversión de COT, con respecto al agregado de H_2O_2 en una única dosis al inicio del ensayo.

Se debe destacar que la eficiencia en el uso de H_2O_2 depende fuertemente de la naturaleza del material catalítico y de las condiciones de operación; en particular, de la capacidad del sistema para activar la descomposición de H_2O_2 y de la modalidad de agregado de oxidante, ya que se pueden favorecer procesos competitivos entre la recombinación de radicales $\bullet HO$ y el ataque de las moléculas orgánicas [Perathoner y Centi, 2005]. Si bien el número de condiciones de operación exploradas fue limitado, la estrategia de dosificación secuencial no parece ventajosa en la implementación de estos sistemas en base Fe(III) con inducción inicial para la producción de radicales. Sin embargo, podría resultar favorable en sistemas con mayor tasa de degradación de agente oxidante, tales como catalizadores en base Cu o Fe(II) [Inchaurredo y col. 2012-a; Martins y col. 2010], o también en estudios que empleen materiales con elevada disponibilidad superficial de centros activos (i.e. alto contenido de fase activa y elevada relación entre masa de catalizador y volumen de reacción) donde se alcance alto grado de descomposición de H_2O_2 y generación de radicales. Otro aspecto importante es la obtención de niveles de mineralización incompletos, donde el COT residual se corresponde con la acumulación de intermediarios de naturaleza refractaria frente al proceso de oxidación. En este sentido, la dosificación sub-estequiométrica de H_2O_2 podría representar una ventaja en términos de consumo eficiente del reactivo.

De acuerdo a estos resultados se descartó la implementación de la estrategia de dosificación secuencial y se ajustó la concentración inicial de H_2O_2 de modo de maximizar la eficiencia de su consumo y disminuir la contribución de reacciones secundarias, agregando el oxidante en una única dosis al comienzo de los experimentos de oxidación.

4.2.6 Procesos de lixiviación, contribución homogénea y mejoras en la estabilidad catalítica

Otro aspecto crucial para la implementación de catalizadores heterogéneos en la oxidación tipo-Fenton es la estabilidad de las especies soportadas. En los ensayos de CWHPO utilizando elevadas concentraciones iniciales de fenol se produce una fuerte acumulación de intermediarios ácidos, que promueve la solubilización de las especies activas de Fe. La reactividad del fenol y sus intermediarios con la superficie del catalizador juega un rol predominante en la lixiviación de las especies soportadas, incluso mayor que la acidez característica de la solución [Melero y col. 2007]; en particular, la presencia de altas concentraciones de ácido oxálico, como producto intermedio de la oxidación incompleta de fenol, favorece fuertemente la solubilización de Fe en el medio de reacción [Bautista y col. 2011].

Se determinó la concentración de hierro lixiviado para el catalizador 2FeAl400 por AA a partir del sobrenadante de reacción de un ensayo típico (0,9 g/L; 70 °C; $[H_2O_2]:[Fenol] = 16,8$). Durante los primeros 30 min del ensayo no se detectó la presencia de Fe en solución. Luego del periodo de inducción, la concentración de Fe se incrementó progresivamente, y se registraron niveles de lixiviado del 10, 40 y 60% con respecto al contenido inicial de Fe, luego de 60, 120 y 240 minutos de reacción, respectivamente (equivalente a concentraciones $[Fe]_{lix} = 2, 7$ y 11 mg/L). La evolución de la concentración de Fe con el tiempo de reacción puede ser directamente asociada con la acumulación de intermediarios ácidos, evidenciada por un marcado descenso del pH del medio de reacción. Luego de 30 minutos de operación, la disminución de pH se volvió más pronunciada, alcanzando valores de 2,8 (180 min) y de 3,0 a tiempo final de reacción (240 min). La degradación de soluciones concentradas de fenol, impone un medio de reacción agresivo que afecta severamente la estabilidad de las especies soportadas en el catalizador 2FeAl400.

Como estrategia para mejorar la estabilidad catalítica se estudió el efecto de una temperatura de calcinación más elevada, la Figura 4.15 muestra los resultados obtenidos. Como puede verse, los materiales calcinados a 900 °C registran niveles de conversión inferiores en relación con las

muestras tratadas a 400 °C; en concordancia con los resultados de caracterización presentados esto puede deberse a una menor disponibilidad superficial de sitios activos debido a procesos de sinterizado superficial durante el tratamiento térmico a elevada temperatura. Si bien el catalizador calcinado a 900 °C muestra perfiles de conversión demorados, luego de 240 min de reacción los porcentajes finales de mineralización resultaron similares: 42% para 2FeAl400 y 36% para 2FeAl900. La diferencia más significativa se obtuvo en la estabilidad catalítica, para el catalizador 2FeAl900 el lixiviado final de Fe resultó del 7% (1 mg/L de Fe en el medio de reacción). Análogamente, no se registró hierro solubilizado durante la primera hora de reacción (periodo de inducción) y la disolución de especies metálicas fue progresiva durante el tiempo del ensayo. De esta manera mediante una modificación en el tratamiento térmico, fue factible reducir notablemente los niveles de Fe en solución, sin comprometer significativamente los niveles de actividad catalítica. Las mejoras en la estabilidad explicarían el hecho de que para los ensayos con el catalizador calcinado a 900 °C se obtenga un periodo de inducción mayor. Esto puede deberse a una mayor capacidad de los materiales para retener el Fe soportado, que podría justificarse a través de un incremento en el nivel de interacciones Fe-soporte, mejorando el anclaje de las especies activas sobre la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dado que no es posible despreciar los procesos de lixiviación, se realizaron ensayos de CWHPO con Fe(II) en solución, con la finalidad de analizar la contribución de las especies activas en fase homogénea. Para ello se realizaron experimentos homo-heterogéneos utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fuente de especies ferrosas, en presencia de soporte de alúmina (0,9 g/L). Los estudios de reacción se llevaron a cabo utilizando tres concentraciones diferentes de Fe en solución: 18, 11, and 1 mg/L; que corresponden al 100% del Fe contenido en los catalizadores y a las cantidades de Fe lixiviado con los catalizadores 2FeAl400 y 2FeAl900, respectivamente. Estos resultados se incluyen en la Figura 4.15. Como puede observarse, los perfiles de conversión para el ensayo homo-heterogéneo fueron diferentes a los de los ensayos heterogéneos. De acuerdo con la dinámica de generación de radicales hidroxilo, la velocidad de mineralización resultó mucho más alta con 18 y 11mg/L de Fe(II) a tiempos cortos de reacción,

alcanzando valores de conversión casi finales durante la primera hora de reacción y una reducción final de COT del orden del 40%. Debido a los elevados niveles de lixiviación obtenidos con el catalizador 2FeAl400, la contribución homogénea resultó significativa para este catalizador; mientras que para 2FeAl900, prevaleció la contribución heterogénea. Se debe notar que en ausencia de alúmina, los ensayos homogéneos permitieron alcanzar niveles de mineralización aproximadamente un 10% inferiores (no se muestran los resultados), lo que sugeriría preliminarmente la participación del soporte en la performance global del proceso de oxidación de fenol.

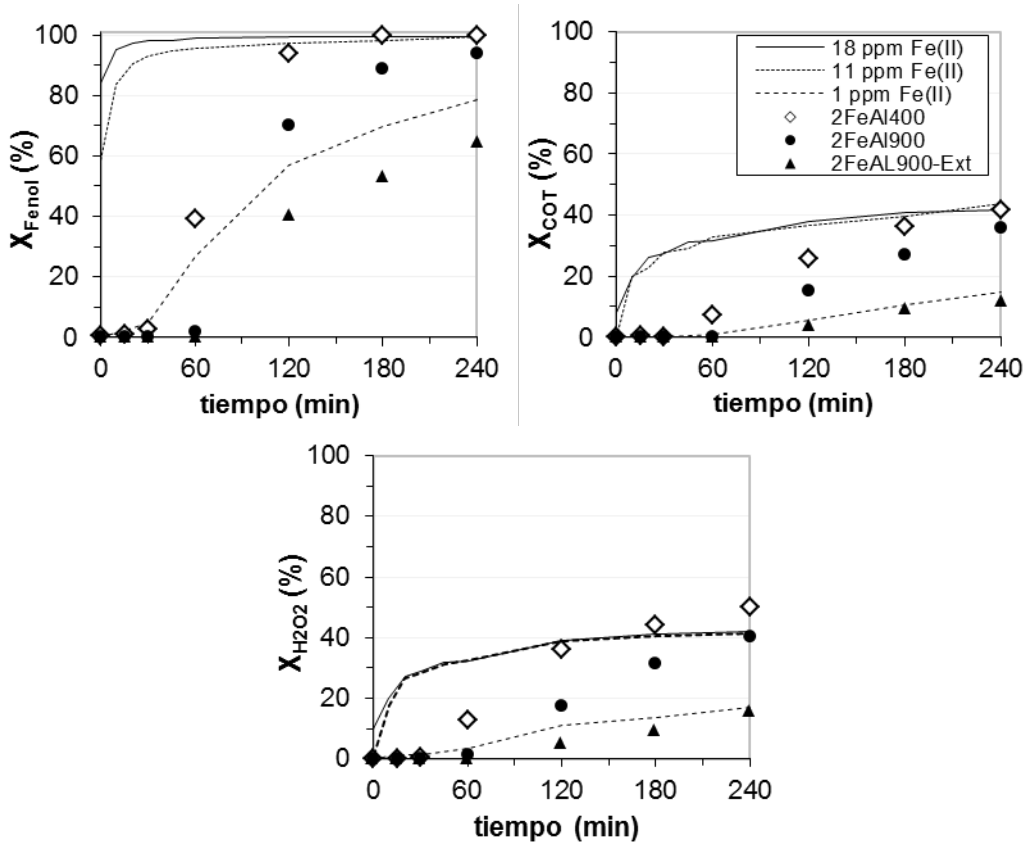


Figura 4.15. Conversión de fenol, COT y H₂O₂ en función del tiempo de reacción para catalizadores 2FeAl400, 2FeAl900, 2FeAl900-Ext y Fe(II) + γ -Al₂O₃ (T = 70°C, [Fenol]₀ = 0,048 M, [Cat] = [γ -Al₂O₃] = 0,9 g/L, [H₂O₂]:[Fenol] = 16,8).

Por otra parte, como se comentó en el apartado 3.4.4.5 del Capítulo 3, los niveles de Fe lixiviado fueron estimados sobre la comparación de las muestras sólidas de catalizadores frescos y usados, previo a un protocolo de extracción ácida con HNO₃. Se debe notar que para los

catalizadores calcinados a 900 °C no fue factible extraer la totalidad del contenido de Fe, determinando así un porcentaje de Fe no extraíble que se correspondería con las especies de Fe más fuertemente adheridas al soporte y que podrían estar incluidas en la red de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A partir de este hecho experimental, se realizó un experimento adicional para testear la actividad catalítica de estas especies de Fe (la muestra 2FeAl900-Ext retiene aproximadamente un 0,9% P/P Fe no extraíble); obteniéndose una conversión de COT inferior al 20% (Figura 4.15).

Dado que los niveles de mineralización no resultan suficientemente satisfactorios, se realizaron ensayos adicionales con el catalizador 2FeAl900, utilizando una concentración subestequiométrica de H_2O_2 ($T = 70\text{ °C}$, $[\text{Cat}] = 0,9\text{ g/L}$, $([\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}]) = 11,2$). Luego de 4 h de reacción se obtuvo una mejora limitada en el nivel de mineralización, alcanzando una reducción de COT del 39%. Con la misma proporción de agente oxidante, al aumentar la temperatura de reacción hasta 80 °C se promovió una mejora en los niveles de mineralización, obteniendo una conversión final de COT del 51%, mientras que al duplicar la carga de catalizador se obtuvo una conversión de COT del 52%. Para este último ensayo se realizó una determinación cualitativa de la evolución de intermediarios mediante HPLC. Durante la primera hora se registró la presencia de dihidroxibencenos; catecol e hidroquinona y también p-benzoquinona, esta última posible responsable de la coloración del medio de reacción; la aparición de color también podría estar asociada a la presencia de compuestos no identificables tales como productos de condensación o polimerización entre compuestos aromáticos o quinonas, como la quinhidrona y/o complejos metálicos coloreados de iones Fe con el anillo bencénico [Zazo y col. 2005; Mijangos y col. 2006; Kwon y col. 1999]. La formación de compuestos de condensación y/o polimerización podría encontrarse favorecida por la elevada carga inicial de contaminante orgánico, dando lugar a una mayor acumulación de intermediarios aromáticos. Asimismo se registró la presencia de ácidos dicarboxílicos: maleico y fumárico. Luego de 2 horas de reacción la remoción de fenol fue casi completa, y sólo se registró la presencia de catecol y ácido maleico, presentes en bajas concentraciones. A partir de las 3 horas de reacción, no fue factible identificar la naturaleza de los intermediarios presentes en el medio de reacción. A pesar de la vasta cantidad de patrones de calibración utilizados, no pudieron identificarse los compuestos

responsables de la fracción de COT residual presente en el sobrenadante de reacción. Cabe destacar que luego de 3 horas el sobrenadante de reacción se tornó más claro (Figura 4.16), reteniendo un valor de pH fuertemente ácido (~ 2), debido a la presencia de ácidos carboxílicos. No se descarta la presencia de ácido oxálico en el sobrenadante de reacción, si bien no pudo ser identificado, probablemente por el solapamiento de picos cromatográficos en la metodología de análisis adoptada. Cabe destacar que este ácido carboxílico de cadena corta ha sido frecuentemente encontrado en el sobrenadante de reacción debido a su naturaleza refractaria frente al proceso de oxidación [Zazo y col. 2005].



Figura 4.16. Evolución de color en un ensayo típico de CWHPPO de fenol (5 g/L) con el catalizador 2FeAl900 ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 0,048\text{ M}$, $[\text{Cat}] = 1,8\text{ g/L}$, $([\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}]) = 11,2$).

4.2.7 Estudios de CWHPPO de fenol con catalizadores calcinados a 900 °C

A partir de las mejoras obtenidas en términos de estabilidad catalítica utilizando un tratamiento térmico a elevada temperatura, se continuaron los estudios de peroxidación catalítica con los materiales calcinados a 900 °C. Se estudió el efecto del contenido de Fe, la concentración de catalizador y la influencia del soporte de alúmina sobre la performance de los sistemas catalíticos. Por último, se evaluó el desempeño de los catalizadores utilizando una concentración de fenol más diluida (0,5 g/L), típica del rango de aplicación de la tecnología de CWHPPO y que permite la comparación de resultados con otros estudios reportados en la literatura.

4.2.7.1 Efecto del contenido total de Fe

Se estudió el efecto de la carga inicial de Fe, utilizando una concentración constante de catalizador igual a 1,8 g/L, con las muestras designadas: 0,5FeAl900, 1FeAl900, 2FeAl900 y 4FeAl900. La Figura 4.17 muestra los perfiles de conversión de fenol, COT y H₂O₂ obtenidos para esta serie de ensayos. Siguiendo una tendencia análoga a la reportada en el apartado 4.2.4, la presencia de un mayor número de centros activos indujo mayores velocidades de reacción debido a la generación de una mayor cantidad de radicales •HO. Se debe notar que el incremento en la concentración de catalizador (con respecto a los ensayos reportados en las secciones anteriores) permitió compensar la menor actividad catalítica de los materiales tratados a 900 °C, en relación a los resultados obtenidos con los catalizadores calcinados a 400 °C (Tabla 4.7). La Tabla 4.8 resume los resultados de reacción a tiempo final y lista los valores de eficiencia en el consumo de agente oxidante. Al incrementar unas ocho veces la carga inicial de Fe, desde 0,53% P/P a 4,1% P/P, se obtiene una mejora del 20% en la eficiencia η ; el efecto sobre la conversión de COT resulta todavía más sensible al contenido de Fe inicial, alcanzando una mejora del 90%.

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores heterogéneos en base Fe(III) exhiben un marcado periodo de inducción al comienzo de la reacción, que se vio ligeramente disminuido debido para mayores proporciones inicial de Fe. Pestunova y col. ensayaron un catalizador comercial de Fe₂O₃/Al₂O₃ y observaron que luego de su reutilización en ensayos repetidos, la fase de inducción desaparecía debido a la activación del material bajo las condiciones de reacción [Pestunova y col. 2003]. En este sentido, la activación de los catalizadores podría estar asociada a cambios en la relación molar de especies Fe(II)/Fe(III) [Chen y Pignatello, 1998]. Se realizaron ensayos suplementarios utilizando 1,8 g/L del catalizador 0,5FeAl900 aplicando un tratamiento de reducción superficial (indicado como 0,5FeAl900R en la Figura 4.17) según se indicó en el apartado 3.2.1.3. Esta breve investigación permitió evidenciar que la presencia de Fe(II) permite acortar el periodo de inducción, pero no eliminarlo por completo. Estos catalizadores permitieron obtener mayores conversiones de fenol, COT y peróxido de

hidrógeno, alcanzando un nivel final de mineralización del 44%. Sin embargo, tal como fue reportado por Muñoz y col., los materiales exhibieron una resistencia inferior frente al lixiviado de especies activas en el medio ácido en que transcurre la reacción [Muñoz y col. 2013].

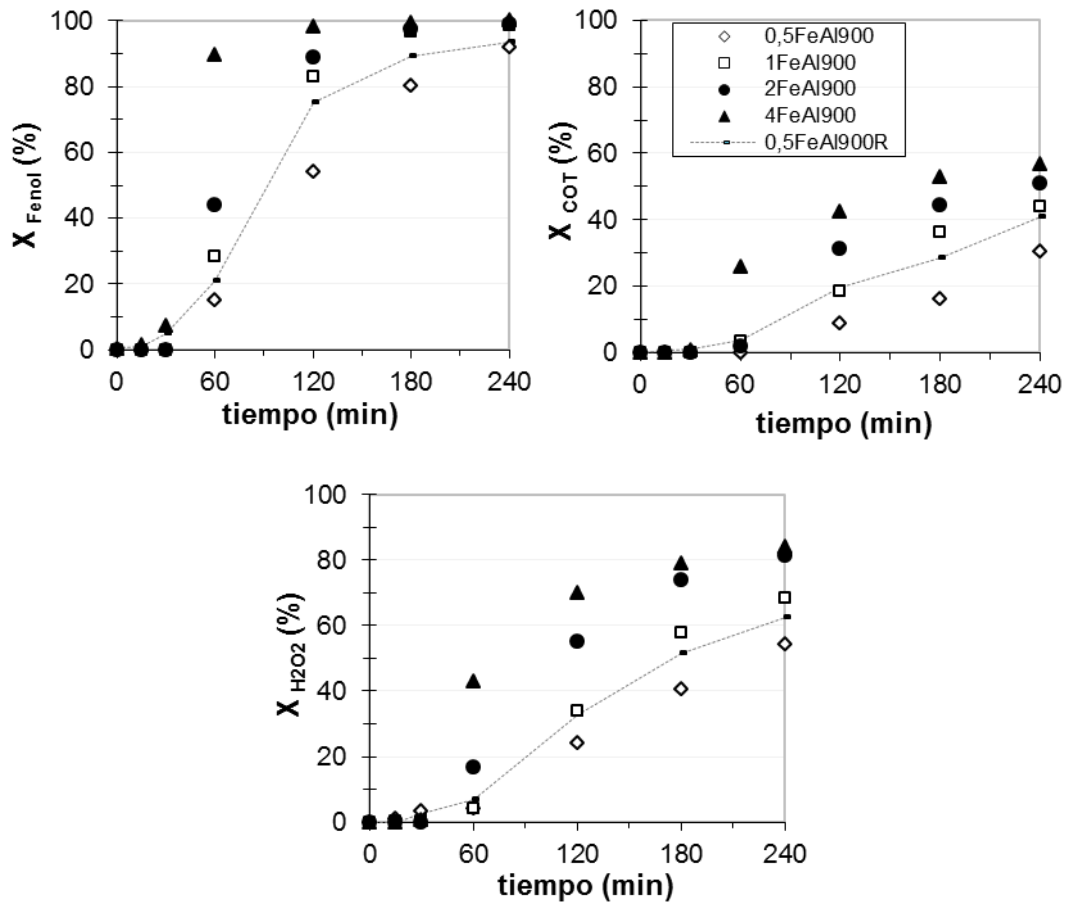


Figura 4.17. Conversión de fenol, COT y H_2O_2 en función del tiempo de reacción para catalizadores con diferentes contenidos de Fe ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{Cat}] = 1,8 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$).

Tabla 4.8. Resultados de reacción luego de 240 min de operación utilizando diferente carga inicial de Fe ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{Cat}] = 1,8 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$).

| Muestra | $[\text{Fe}]_T$ (mg/L) | X_{Fenol} (%) | $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) | X_{COT} (%) | $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) |
|-------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 0,5FeAl900 | 10 | 92 | 54 | 30 | 70 |
| 0,5FeAl900R | 10 | 92 | 63 | 44 | 82 |
| 1FeAl900 | 20 | 99 | 74 | 44 | 74 |
| 2FeAl900 | 38 | 99 | 81 | 49 | 75 |
| 4FeAl900 | 76 | 100 | 84 | 57 | 85 |

4.2.7.2 Efecto de la concentración de catalizador y/o soporte en el sistema

La Figura 4.18 muestra los resultados de reacción utilizando diferentes concentraciones de catalizador (en el rango 0,9 – 7,2 g/L) y una concentración constante de Fe en el sistema ($[Fe]_T \approx 36$ mg/L). En primer lugar, se ensayaron diferentes concentraciones de soporte en ausencia de Fe y se registraron niveles de conversión prácticamente despreciables en todos los casos ($X_{COT} < 2\%$). En presencia de Fe heterogéneo, se observó que mayores concentraciones de soporte permitieron obtener mejores performances en términos de mineralización y eficiencia de consumo de H_2O_2 (Tabla 4.9).

Como se confirmó a partir de los resultados de caracterización de las muestras, todos los catalizadores exhibieron buenos niveles de dispersión de especies activas sobre el soporte de alúmina. Sin embargo, el impacto de usar la misma carga total de Fe dispersada en una mayor proporción de $\gamma-Al_2O_3$ fue significativo. De acuerdo a los perfiles de conversión obtenidos, la dispersión de Fe permitiría mejorar los niveles de mineralización y la eficiencia global del proceso de oxidación. Las mayores diferencias en la descomposición de H_2O_2 y conversiones de COT se registraron luego de 2 horas de reacción, indicando un efecto positivo del grado de dispersión de sitios activos sobre la generación de radicales hidroxilo. Al aumentar la carga de catalizador, tanto la conversión de oxidante como la de COT aumentaron pero no de forma proporcional. La eficiencia de oxidante alcanzó valores cercanos al 92% (utilizando 7,2 g/L del catalizador 0,5FeAl900), obteniendo una pequeña diferencia entre el consumo teórico (estimado a partir de los niveles finales de mineralización alcanzados) y el medido experimentalmente. El elevado valor de η confirmaría que el sistema favorece la descomposición de oxidante hacia radicales $\bullet HO$.

En los procesos de oxidación avanzada, la formación de radicales hidroxilo ocurre vía la reacción de oxidación Fe(II) a Fe(III); con frecuencia se ha reportado que la reconversión de especies férricas en ferrosas constituyen etapas más lentas del mecanismo de oxidación. Sobre esta base, es probable que mayores niveles de dispersión de especies férricas sobre la matriz de

alúmina pudieran promover este ciclo redox a partir de interacciones Fe-Al. Estas interacciones han sido previamente reportadas para diferentes materiales catalíticos aplicados en la oxidación Fenton [Balu y col. 2010; Gabelica y col. 2009]. Específicamente, Gabelica y col. han sugerido que elevadas dispersiones de Fe permiten mejorar las interacciones ácido-base de Lewis con el soporte, mejorando la performance de los catalizadores tipo Fenton [Gabelica y col. 2009]. Según esta lógica, podrían esperarse mayores velocidades de descomposición de H_2O_2 y por lo tanto, mayores concentraciones de radicales $\bullet HO$ desde el comienzo de la reacción. Sin embargo, los resultados de la Figura 4.18 no muestran mejoras en las etapas tempranas de la reacción de CWHPO de fenol al utilizar mayores concentraciones de catalizador. Por consiguiente, más que un efecto directo sobre el ciclo redox, la mayor proporción de catalizador heterogéneo podría inducir mejores interacciones superficiales con los intermediarios de reacción formados en el curso del proceso de oxidación. Algunos de estos productos intermedios podrían participar en la reducción de especies férricas requerida para el avance del mecanismo de oxidación [Zazo y col. 2005; Pontes y col.2010; Chen y Pignatello, 1998]. Un comportamiento similar fue recientemente publicado en un estudio preliminar de degradación de fenol (1 g/L) mediante oxidación húmeda con aire- H_2O_2 (PP-CWAO) en presencia de catalizadores soportados sobre alúmina. Los autores observaron que la adsorción de intermediarios aromáticos sobre la superficie del soporte posibilitó el mejoramiento de los niveles de mineralización alcanzados, en relación a los experimentos llevados a cabo en ausencia de alúmina [García-Figueruelo y col. 2014].

Tabla 4.9. Resultados de reacción luego de 240 min de operación utilizando diferentes concentraciones de catalizador ($T = 70^\circ C$, $[Fenol]_0 = 0,048 M$, $[Fe]_T \approx 36 mg/L$, $[H_2O_2]:[Fenol] = 11,2$).

| Muestra | [Cat] (g/L) | X_{Fenol} (%) | $X_{H_2O_2}$ (%) | X_{COT} (%) | $\eta_{H_2O_2}$ (%) |
|------------|----------------|--------------------|---------------------|------------------|------------------------|
| 0,5FeAl900 | 7,2 | 100 | 86 | 63 | 92 |
| 1FeAl900 | 3,6 | 100 | 81 | 58 | 90 |
| 2FeAl900 | 1,8 | 99 | 80 | 49 | 75 |
| 4FeAl900 | 0,9 | 99 | 70 | 44 | 78 |

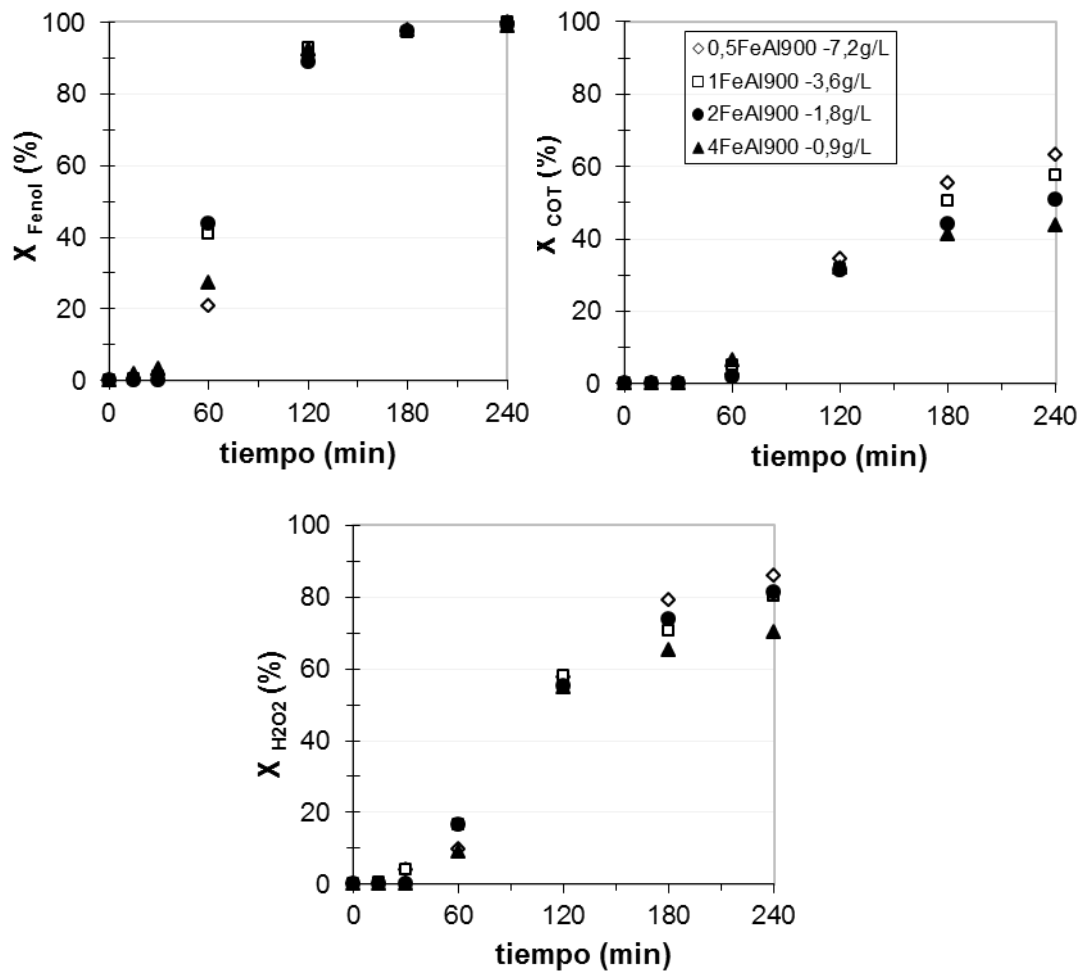


Figura 4.18. Conversión de fenol, COT y H_2O_2 en función del tiempo de reacción para catalizadores con diferentes contenidos de Fe ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{Fe}]_T \approx 36 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$).

4.2.7.3 Estabilidad catalítica y contribución homogénea

Se midió el contenido de Fe presente en las muestras luego de ser usadas en reacción. Independientemente del contenido de Fe presente en el catalizador al inicio de los ensayos, los niveles de Fe lixiviado referidos cercanos al 30% en todos los casos. Para todos los ensayos, nuevamente la alta concentración inicial de fenol generó una acumulación importante de intermediarios (algunos de ellos, ácidos carboxílicos) imponiendo un medio de reacción de características agresivas. De este modo los catalizadores se vieron forzados a trabajar en un medio de pH fuertemente ácido en el rango de 2 – 3 durante gran parte del ensayo de CWHPO, lo que favoreció la solubilización de Fe en el sobrenadante de reacción. Si bien los niveles de Fe

lixiviado no pueden considerarse despreciables, resultan aceptables y se encuentran en el mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura para sistemas similares (Tabla 1.3).

Se debe tener en cuenta que a pesar de las mejoras en términos de estabilidad reportadas en la sección 4.2.6 a partir de la implementación del tratamiento térmico a 900 °C, los mayores niveles de lixiviado reportados en esta sección podrían estar asociados a diferentes causas. Por un lado los mayores niveles de mineralización de fenol obtenidos al ajustar otras variables primarias, que podrían modificar directamente la distribución de intermediarios orgánicos presentes en el medio de reacción y favorecer mayores niveles de disolución de Fe mediante la formación de complejos organometálicos. Por otro lado se debe mencionar que las determinaciones de Fe lixiviado presentaron un grado importante de dispersión (a pesar de las sucesivas repeticiones de tales mediciones) que en parte pudo estar afectada por el pulverizado parcial (a veces total) de los pellets de catalizador por contacto con el agitador.

Dado que los niveles de Fe lixiviado no pueden despreciarse en las condiciones de operación estudiadas, podrían estar contribuyendo a la performance global del proceso de degradación. Para el experimento con 7,2 g/L del catalizador 0,5FeAl900, la cantidad total estimada de iones Fe presentes en el sobrenadante luego de 240 minutos fue de alrededor de 10 mg/L (c.a. 30% del contenido total de Fe). Con el propósito de discriminar el aporte potencial del Fe disuelto sobre la conversión de fenol y COT, se evaluó la actividad catalítica de 10 mg/L de Fe(II) bajo las mismas condiciones operativas que el ensayo heterogéneo; luego de 240 minutos de operación se obtuvo una remoción de fenol y de COT del 96% y 32%, respectivamente. Sin embargo, se debe destacar que este ensayo sobrestima el aporte homogéneo, ya que la disolución de iones Fe es un proceso gradual que depende del tiempo de reacción y de las condiciones operativas [Inchaurredo y col. 2012-b]. Además, este hecho experimental es confirmado por la presencia de un periodo de inducción al comienzo de los ensayos con catalizadores sólidos, indicando que la reacción es iniciada a través de un mecanismo heterogéneo.

Para una mejor interpretación del rol de las especies de Fe disueltas, se evaluó la actividad catalítica del sobrenadante final de reacción proveniente del ensayo con 7,2 g/L del catalizador

0,5FeAl900 adicionando una nueva dosis de oxidante ($COT_0 = 1,2 \text{ g/L}$; $[H_2O_2]_0 = 0,54 \text{ M}$). Luego de 240 minutos de operación, las conversiones de COT y H_2O_2 resultaron tan solo del 3% y 20%, correspondientemente. Este pobre desempeño podría deberse a: i) el Fe disuelto podría estar coordinado con anillos aromáticos o secuestrado por ácidos orgánicos formando complejos de Fe de baja actividad catalítica [Zazo y col. 2005; Mijangos y col. 2006] y/o ii) el sobrenadante de reacción podría estar formado por intermediarios refractarios frente al proceso de oxidación, que no pueden ser mayormente mineralizados.

A partir de estos resultados se puede concluir que la contribución heterogénea prevalece por sobre el aporte homogéneo.

4.2.7.4 Efecto del soporte en presencia de Fe(II) homogéneo

Para un estudio más detallado sobre la influencia de la proporción de soporte en la performance catalítica, se realizaron una serie de ensayos de reacción utilizando hierro en fase homogénea (a partir de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) en presencia de diferentes concentraciones de gamma-alúmina. Los resultados de reacción se muestran en la Figura 4.19. La concentración de Fe disuelto fue equivalente a la utilizada en los ensayos comentados anteriormente en la sección 4.2.7.2 ($[Fe]_T \approx 36 \text{ mg/L}$). En todos los experimentos se registró la ausencia de periodo de inducción debido a la presencia de Fe(II) homogéneo. Los perfiles de conversión de fenol permanecieron invariables independientemente de la proporción de alúmina en el sistema; no obstante, el consumo de H_2O_2 y la reducción de COT se incrementaron notablemente con este parámetro, resultando en mayores niveles de mineralización y eficiencias η (Tabla 4.10).

A partir de estos resultados, se evidenció un efecto sinérgico entre las especies activas de Fe y el soporte de alúmina. Para corroborarlo, se investigó el impacto de utilizar otros materiales típicamente empleados como soportes catalíticos. Se llevaron a cabo reacciones de oxidación en presencia de sílica y cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) utilizando 36 mg/L de Fe(II) homogéneo. Las conversiones de COT para estos ensayos homo-heterogéneos se muestran en la Figura 4.20. A partir de estos resultados, se pudo observar que ninguno de los materiales en base Si permitió

mejorar la performance del proceso de oxidación en relación al ensayo homogéneo en ausencia de soporte sólido. Asimismo, la velocidad de conversión de H_2O_2 y los perfiles de fenol también se mantuvieron sin cambios. Las diferencias en el comportamiento de los distintos materiales podrían estar relacionadas con diferencias en sus características superficiales; la gamma-alúmina es un sólido poroso con una acidez superficial mucho más fuerte que los materiales en base Si-Al y Si-Mg [Maciver y col. 1963; Balu y col. 2010].

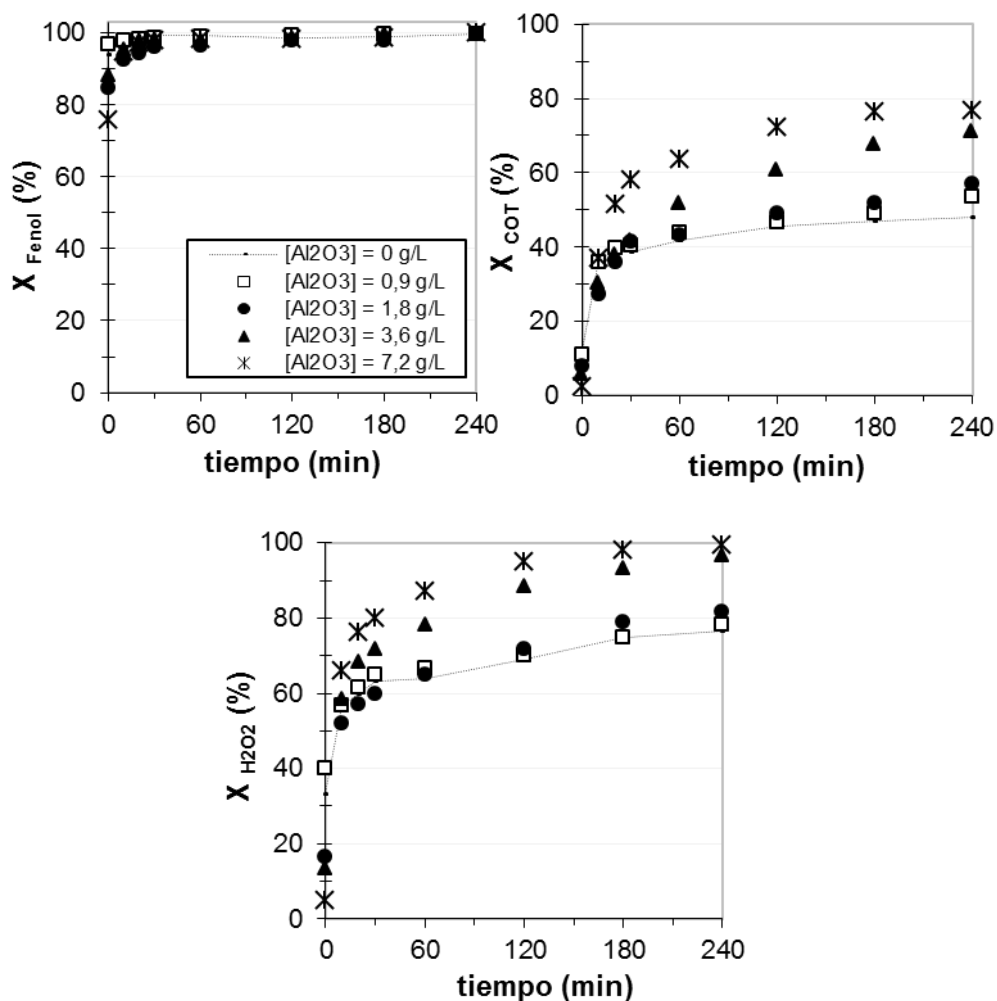


Figura 4.19. Conversiones de fenol, COT y H_2O_2 en función del tiempo de reacción, utilizando Fe en fase homogénea y diferentes cargas de $\gamma-Al_2O_3$ ($T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $[Fenol]_0 = 0,048\text{ M}$, $[Fe]_T \approx 36\text{ mg/L}$, $[H_2O_2]:[Fenol] = 11,2$).

Tabla 4.10. Resultados de reacción luego de 240 min de operación utilizando diferentes concentraciones de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{Fe}]_T \approx 36 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$).

| $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (g/L) | X_{Fenol} (%) | $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) | X_{COT} (%) | $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) |
|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| - | 100 | 77 | 47 | 76 |
| 0,9 | 100 | 78 | 54 | 86 |
| 1,8 | 100 | 82 | 57 | 87 |
| 3,6 | 100 | 97 | 71 | 92 |
| 7,2 | 100 | 99 | 77 | 96 |

Para una mejor elucidación del rol de la alúmina, se realizaron experimentos homogéneos adicionales utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provista por SASOL (cuyas características se detallan en el apartado 5.3.1 del Capítulo 5) y también $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.20). La performance del ensayo empleando gamma-alúmina provista por otra marca alcanzó niveles de mineralización similares a los obtenidos con la alúmina ALFA AESAR, con una conversión final de COT del 73%. La repetibilidad en la tendencia de los perfiles de conversión confirmaría la influencia positiva de las características superficiales de las alúminas mesoporosas y además, elimina la eventualidad de una contribución en actividad debido a la presencia de trazas de impurezas provenientes de las metodologías de preparación de los soportes comerciales. En contraste, al incorporar alfa-alúmina al medio de reacción no se registraron mejoras en el desempeño catalítico y la conversión final de COT fue sólo del 48%. Otra vez, las diferencias en el comportamiento catalítico entre fases γ y α pueden ser directamente relacionadas con diferencias significativas en sus propiedades estructurales y superficiales. Mientras el corindón se caracteriza por una baja área superficial y es ampliamente utilizado por su naturaleza inerte, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se basa en una estructura de espinela defectuosa con vacancias catiónicas, que da lugar al desarrollo de sitios ácidos y/o propiedades ácido-básicas únicas (los sitios ácidos de Lewis se componen de cationes Al^{3+} insaturados, mientras que la basicidad es provista por la presencia de aniones óxido). De esta forma, es muy probable que la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuente con sitios superficiales compuestos por pares anión-catión, que consiguen actuar en forma sinérgica [Busca y col. 2014].

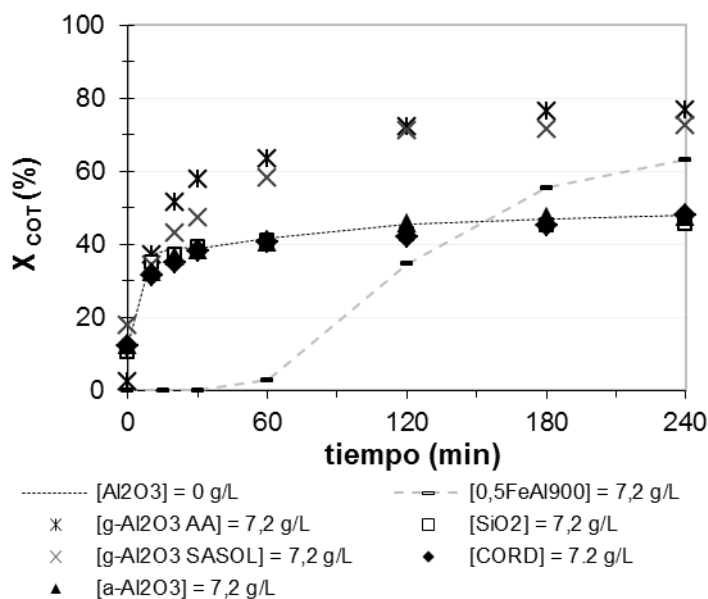


Figura 4.20. Conversiones de COT en función del tiempo de reacción para diferentes sistemas homogéneos en base Fe: 0,5FeAl900, Fe(II) homogéneo, Fe(II) + γ -Al₂O₃ ALFAAESAR, Fe(II) + γ -Al₂O₃ SASOL, Fe(II) + α -Al₂O₃, Fe(II) + cordierita y Fe(II) + SiO₂ (T = 70 °C, [Fenol]₀ = 0,048 M, [Fe]_T ≈ 36 mg/L, [H₂O₂]:[Fenol] = 11,2).

Si bien la variedad de soportes alternativos ensayados fue limitada, estos estudios preliminares permitirían confirmar que la influencia positiva de la presencia de gamma-alúmina sobre el mecanismo Fenton no puede ser generalizada a otros materiales, incluso cuando éstos contienen Al en su estructura (como la alfa-alúmina o la cordierita). El impacto positivo de la presencia de gamma-alúmina podría considerarse en términos de buenas características de adsorción por parte del soporte y de la presencia de interacciones Fe-Al. Como se reportó en el trabajo de Lim y col., podría suponerse que la asociación de hierro con los sitios ácidos de Lewis de la alúmina facilita la reducción de especies férricas al atraer la densidad electrónica de los centros de Fe, desestabilizando así el estado Fe(III) [Lim y col. 2006].

En presencia de altas proporciones de Al₂O₃ pudo observarse que tanto la conversión de COT como el consumo de H₂O₂ se vieron marcadamente incrementados. Mientras que en ausencia de soporte, la reacción homogénea avanza rápidamente a tiempos cortos de reacción y luego de 30 min la descomposición de agente oxidante se ve detenida, y en consecuencia, también se interrumpe el avance de la conversión de COT. A pesar de la formación de intermediarios que

pueden intervenir en el proceso de reconversión de las especies de Fe(II), el consumo de H₂O₂ en la reacción homogénea se vuelve progresivamente más lento, posiblemente debido a la complejación parcial de las especies de Fe disueltas con los intermediarios orgánicos formados [Zazo y col. 2005; Kwon y col. 1999]. De esta manera, la presencia de alúmina podría permitir que los iones Fe adsorbidos se conviertan en especies ferrosas de forma más eficiente, promoviendo la generación de radicales •HO y mejorando la velocidad de avance del proceso de oxidación. Dado que la conversión de oxidante se vio incrementada incluso a tiempos cortos de reacción, se puede inferir que la presencia de Al₂O₃ permite promover una mayor velocidad de formación de radicales desde el comienzo de los ensayos. Probablemente las especies de Fe adsorbidas, presentes en este sistema homo-heterogéneo, resultan más activas y/o menos susceptibles a procesos de complejación con intermediarios orgánicos. Así, para el experimento empleando 7,2 g/L de γ -Al₂O₃, luego de 3 h de reacción se obtuvo prácticamente un consumo total de oxidante y una eficiencia η del 96%.

4.2.7.5 Efecto combinado de utilizar elevada carga total de Fe: aumento del contenido de Fe y de la concentración de catalizador

A continuación se reportan los resultados combinando alto contenido de Fe y alta carga de catalizador (7,2 g/L del catalizador 4FeAl900). Con fines comparativos, la Figura 4.21 también incluye los resultados utilizando 7,2 g/L del catalizador 0,5FeAl900. Como se observa del perfil de concentración de H₂O₂ para el material 4FeAl900, el agente oxidante se consume por completo luego de dos horas de reacción y en consecuencia se detiene la reacción. Para permitir el avance del proceso de oxidación, se adicionó una cantidad extra de H₂O₂ (27 mmol, equivalente a la mitad de la dosis original), alcanzándose niveles finales de mineralización del orden del 80%. El tiempo de inducción se redujo a 30 min y la performance global del proceso de CWHPO se vio notablemente mejorada con el incremento en la carga total de Fe. La eficiencia en el consumo de oxidante se mantuvo cercana al 80%. A partir de estos parámetros se puede inferir una menor acumulación de intermediarios, también confirmada por un ligero

incremento en el pH final del sobrenadante de reacción (Figura 4.21). Como consecuencia de las mejoras en el desempeño catalítico, los niveles de Fe lixiviado se redujeron a un 20%.

Se realizaron experimentos adicionales (no se muestran los resultados) en presencia de mayores concentraciones de H_2O_2 y mayores concentraciones de Fe, pero no fue posible superar el 80% de conversión de COT (al utilizar 5 g/L de carga inicial de fenol). Esto podría indicar que la degradación de fenol avanza hacia la formación de intermediarios ácidos carboxílicos de naturaleza refractaria frente al proceso de oxidación, que representarían alrededor del 20% del contenido inicial de carbono orgánico y no pueden ser mineralizados a CO_2 en las condiciones operativas del proceso de CWHPO bajo estudio. En concordancia con la bibliografía, esta fracción refractaria se debería principalmente a la presencia de ácidos carboxílicos, tales como ácido acético y ácido oxálico [Zazo y col. 2005].

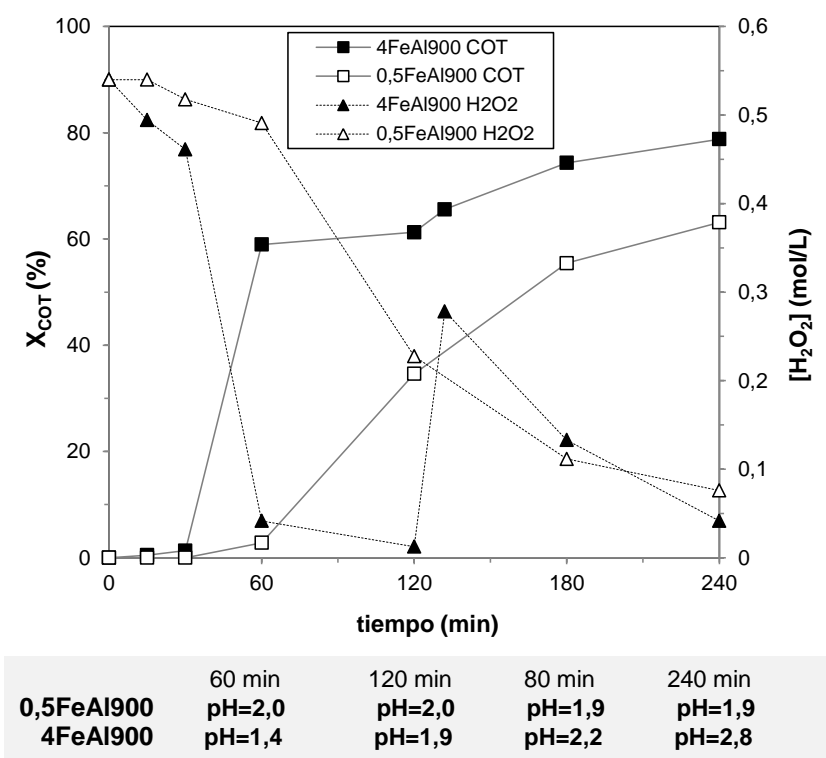


Figura 4.21. Conversiones de COT, concentración de H_2O_2 y evolución de pH en función del tiempo de reacción, empleando los catalizadores 0,5FeAl900 y 4FeAl900 ($T = 70^\circ C$, $[Fenol]_0 = 0,048 M$, $[Cat] = 7,2 g/L$, $[H_2O_2]:[Fenol] = 11,2$).

En esta instancia se debe considerar que el tratamiento de soluciones concentradas de fenol requiere del desarrollo de materiales catalíticos con propiedades optimadas para actuar efectivamente bajo los requerimientos de un medio de reacción de características muy agresivas. Como se mencionó previamente, la elevada carga inicial de fenol fuerza al material a operar en un medio fuertemente ácido (Figura 4.21, evolución de pH), acompañado de una acumulación importante de intermediarios orgánicos. Sin embargo, como es de esperarse, es factible obtener mejores performances catalíticas (en términos de actividad y estabilidad) al utilizar efluentes con menor carga inicial de carbono orgánico.

4.2.7.5.1 Peroxidación catalítica de soluciones menos concentradas de fenol

La Figura 4.22 muestra los resultados obtenidos para la degradación de una solución diluida de fenol (0,5 g/L) con el catalizador 4FeAl900, utilizando una concentración de 0,9 g/L y adicionando proporción estequiométrica de agente oxidante, a 70 °C. De los resultados obtenidos, se observa que el menor contenido de carbono orgánico permitió lograr una mejor performance catalítica, alcanzando: rápida remoción de fenol, una conversión de COT del 75% y un uso eficiente de H₂O₂ ($\eta = 91\%$). Luego de 240 minutos de reacción, el catalizador permaneció activo para la descomposición de H₂O₂, aunque la presencia de intermediarios refractarios no permitió el avance en los niveles de mineralización. Asimismo, el menor contenido de carga orgánica dio lugar a una menor acumulación de intermediarios orgánicos (reflejado en la evolución del color y pH del medio de reacción) y en consecuencia, el sobrenadante de reacción se tornó menos coloreado (Figura 4.22-A), permitiendo la determinación de lixiviado a partir del análisis directo del medio de reacción. La determinación de Fe solubilizado resultó de 6 mg/L, representando el 16% del contenido total de Fe incorporado inicialmente al reactor. Sin embargo, cuando se analizó el contenido de Fe a partir de la muestra sólida de catalizador usado se obtuvo un nivel de lixiviado del 7% (~2,6 mg/L). Esta discrepancia fue previamente reportada por otros autores [Martínez y col. 2007] y podría estar asociada con interferencias de la compleja matriz de reacción en la determinación

colorimétrica de Fe. Por otra parte, la agitación del reactor ocasionó cierto grado de erosión sobre los pellets; esta pérdida de masa de catalizador también podría afectar la determinación de Fe.

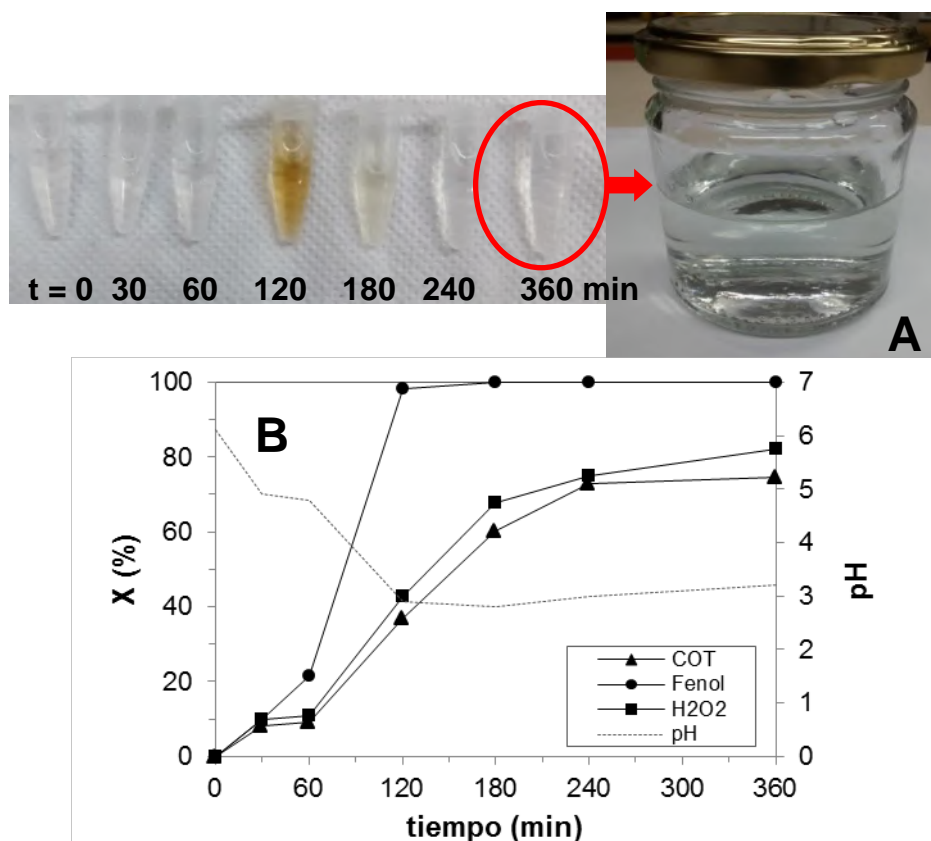


Figura 4.22. CWHPPO de fenol con el catalizador 4FeAl900 ($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cat}] = 0,9 \text{ g/L}$, $[\text{Fenol}]_0 = 0,005 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$).

Con fines comparativos, se contrastan estos resultados (Figura 4.22-B) con los reportados por Bautista y col. para la misma concentración inicial de fenol; a pesar de las diferencias en las condiciones operativas utilizadas, puede observarse claramente que los sistemas Fe-alúmina desarrollados resultan activos y eficientes para la mineralización de soluciones fenólicas concentradas (Tabla 4.11).

Tabla 4.11. Comparación de resultados con los reportados en la literatura para la misma concentración inicial de fenol.

| Catalizador | Contenido orgánico | Resultados | Condiciones de reacción | Ref. |
|--|---|---|---|-------------------------|
| 3,9 %P/P Fe/Al ₂ O ₃ polvo | [Fenol] ₀ = 0,5 g/L [COT] ₀ = 383 mg/L | X _{COT} = 60% X _{Fenol} = 100% X _{H₂O₂} = 68% η = 88% [Fe] _{lix} = 4 mg/L | T = 50 °C, P atm [Cat] = 1,25 g/L R = 1 t _{reacción} = 480 min pH ₀ = 3 | Bautista y col. 2011 |
| 4 %P/P Fe/Al ₂ O ₃ pellet | | X _{COT} = 75% X _{Fenol} = 100% X _{H₂O₂} = 82% η = 91% [Fe] _{lix} = 6 mg/L | T = 70 °C, P atm [Cat] = 0,9 g/L R = 1 t _{reacción} = 360 min pH sin controlar | <i>Este trabajo</i> |

4.2.8 Estabilidad mecánica del soporte

De acuerdo a los resultados promisorios obtenidos en el reactor discontinuo se decidió continuar con los estudios de reacción en un reactor continuo, utilizando catalizadores que provean mayor estabilidad mecánica y además, una morfología y tamaño de pastilla más favorables. Los pellets provenientes del molido y tamizado (Deq = 1 – 1,2 mm) de los cilindros comerciales ALFA-AESAR poseen baja resistencia mecánica y son parcialmente erosionados por contacto con el agitador. Los estudios de CWHPO de fenol se continuaron en un reactor de lecho fijo utilizando pellets esféricos de mayor tamaño (SASOL; Dp = 2,5 mm).

4.3 Conclusiones Parciales

- La preparación de catalizadores en base Fe soportados sobre alúmina mesoporosa a partir del método de impregnación a humedad incipiente de citrato férrico, permitió la obtención de materiales con elevados niveles de dispersión de las especies activas sobre la matriz de Al₂O₃ hasta un contenido de 4,1%P/P de Fe. Una buena dispersión de la fase activa promovería el desarrollo de una elevada concentración superficial de centros activos, lo que permitiría mejorar la capacidad de los materiales para la descomposición de agente oxidante, y en consecuencia incrementar la velocidad de generación de radicales •HO. Asimismo, se previene la formación

de agregados oxídicos de Fe_2O_3 , que dan lugar a niveles inferiores de actividad y estabilidad catalítica.

- La distribución homogénea de especies de Fe permitió el desarrollo de materiales con características texturales y estructurales similares a las del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando en catalizadores de elevada área superficial ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$), con una distribución estrecha de tamaño de poro en el rango de $20 - 70 \text{ \AA}$ y un volumen de poro de $\sim 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, favorecido por el tipo de morfología de partícula.
- El tratamiento de calcinación a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ permitió mantener buenos niveles de dispersión de la fase activa, previniendo la formación de agregados de óxidos de Fe. Además, el tratamiento térmico a elevada temperatura permitiría contribuir al desarrollo de fuertes interacciones Fe-Al, obteniéndose especies de hierro fuertemente ancladas al soporte (que no pueden ser extraídas por ataque ácido), capaces de mejorar la estabilidad catalítica de los materiales.
- Los catalizadores de Fe_2O_3 soportada sobre gamma-alúmina mesoporosa resultaron activos y efectivos en la reacción de CWHPO de soluciones concentradas de fenol ($0,5 - 5 \text{ g/L}$) bajo condiciones moderadas de operación ($60 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica). Mediante el ajuste de ciertos parámetros de operación, los materiales presentaron un buen desempeño catalítico, alcanzando: remoción completa de fenol, altos niveles de mineralización con un máximo de conversión de COT del 80% y elevadas eficiencias en el consumo de peróxido de hidrógeno (entre $70 - 96\%$).
- El incremento en la temperatura de reacción y en la carga total de Fe permitieron mejorar marcadamente los niveles de mineralización de fenol y la velocidad de descomposición de H_2O_2 luego de 240 minutos de reacción.
- Para los catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ el consumo de oxidante resultó gradual e incompleto (al degradar una carga inicial de fenol de 5 g/L). El ajuste de la dosis de oxidante hasta proporciones sub-estequiométricas permitió un incremento en los niveles de

mineralización de fenol obtenidos, y la consecuente mejora en la eficiencia η debido a una menor concentración de H_2O_2 remanente. El exceso de oxidante favorecería el desarrollo de reacciones secundarias con los radicales hidroxilos, interfiriendo con el avance del proceso de oxidación.

- El grado de mineralización de fenol disminuyó notablemente al incrementar la concentración inicial de contaminante; además, la mayor carga de carbono orgánico inhibió la descomposición de oxidante indicando un proceso competitivo entre el sustrato orgánico y la superficie activa del catalizador. Si bien es factible obtener mejores performances catalíticas al degradar soluciones fenólicas diluidas, se continuaron los estudios de CWHPO de 5 g/L de fenol para testear el material bajo condiciones de reacción desfavorables y trabajar así sobre el mejoramiento de las características de los materiales y el ajuste adecuado de los parámetros de operación.

- La alta concentración inicial de fenol (5 g/L) impuso condiciones muy agresivas del medio de reacción debido a la fuerte acumulación de intermediarios ácidos. De este modo, los materiales se vieron forzados a operar en condiciones de pH fuertemente ácido durante buena parte del ensayo de CWHPO, lo que favoreció la solubilización de las especies soportadas y afectó severamente la estabilidad catalítica. Sin embargo, un incremento en la temperatura de calcinación permitió mejorar notablemente la estabilidad de los catalizadores, disminuyendo los niveles de hierro solubilizado en el medio de reacción desde un 60% (para 2FeAl400) hasta un 7 – 30% (para las muestras calcinadas a 900 °C), reteniendo buenos niveles de mineralización a tiempo final de reacción. En este contexto los niveles de lixiviado registrados pueden considerarse aceptables.

- Se obtuvieron elevados niveles de mineralización, especialmente si se considera el alto contenido de carbono orgánico del efluente sintético de partida; sin embargo, la acumulación de intermediarios orgánicos refractarios resulto importante, representando alrededor del 20% de la carga orgánica inicial, dando lugar a niveles de mineralización incompletos.

- Las propiedades superficiales del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promoverían el desarrollo de interacciones Fe-Al, que actuarían sinérgicamente al facilitar el ciclo redox implicado en el propio mecanismo Fenton, favoreciendo el avance del proceso oxidación de moléculas orgánicas.
- Se confirmó el efecto positivo de utilizar altas relaciones molares $[\text{Fe}]/[\text{Fenol}]$ en el rango de 0,003 – 0,13. Asimismo, para una carga constante de Fe, la mayor dispersión de hierro influyó favorablemente sobre la performance del proceso de CWHPO; esto probablemente se encuentre asociado a un efecto sinérgico promovido por las interacciones Fe-Al. En términos generales, estas interacciones pueden proveer ciertas ventajas en la implementación de sistemas Fenton clásico y tipo-Fenton heterogéneo.
- Para experimentos Fenton (utilizando Fe(II) a partir de FeSO_4) se observó que un incremento en la concentración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente en el reactor permitió mejorar notablemente los niveles de mineralización alcanzados (en un 64%) y la eficiencia η (en un 27%). Otros materiales alternativos típicamente empleados como soportes catalíticos (sílica, cordierita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) no permitieron obtener mejoras en relación al ensayo de oxidación homogéneo. En este sentido, las interacciones Fe-Al podrían considerarse como una ventaja en la utilización de materiales en base gamma-alúmina aplicados a reacciones de oxidación, pero también como una potencial estrategia para mejorar el desempeño de procesos Fenton clásico al incorporar alúmina en las configuraciones de los sistemas de reacción.
- Si bien fue factible mejorar la resistencia de los materiales frente a los procesos de lixiviación de Fe; no se pudo impedir el efecto de utilizar una elevada concentración de fenol y la concentración de Fe disuelto presente en el sobrenadante final de reacción resultó considerable. La solubilización de hierro fue promovida por la presencia de intermediarios ácidos, reflejada en un marcado descenso del pH del medio de reacción, registrado durante el avance de la reacción de oxidación. En este sentido, se requieren mayores esfuerzos en el desarrollo de catalizadores que resulten todavía más activos y estables. Se vuelve crucial la obtención de elevados niveles de conversión para mejorar la estabilidad catalítica: si el periodo

de operación a pH ácido puede ser disminuido (mediante la obtención de mayores velocidades de mineralización de fenol) y en simultáneo, puede reducirse la fracción de intermediarios refractarios hasta un mínimo, es factible favorecer la estabilidad de las especies soportadas al disminuir la nocividad del medio de reacción.

Capítulo 5.

**OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR
DE LECHO FIJO CONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES
EN BASE Fe SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES**

CAPÍTULO 5

OXIDACIÓN TIPO-FENTON HETEROGÉNEA EN UN REACTOR DE LECHO FIJO CONTINUO UTILIZANDO CATALIZADORES EN BASE Fe SOPORTADOS SOBRE ALÚMINAS COMERCIALES

5.1 Preparación de las muestras

En función de los resultados obtenidos a partir de las experiencias realizadas a escala *batch* (apartado 4.2, Capítulo 4), se utilizaron las esferas de γ -Al₂O₃ SASOL para preparar catalizadores de Fe₂O₃/Al₂O₃ con una carga final de Fe de 4%P/P a partir de citrato férrico. Para mejorar la dispersión de la fase activa se ajustó la técnica de preparación, implementando una impregnación en dos etapas sucesivas. Los catalizadores se calcinaron a 400 y 900 °C (designados como 4Fe400 y 4Fe900, respectivamente). Asimismo se realizaron diferentes tratamientos superficiales con el objetivo de introducir mejoras en la actividad y estabilidad catalítica. La Figura 5.1 muestra las características macroscópicas de las diferentes muestras preparadas.

5.1.1 Efecto de etapas adicionales de tratamiento: lavado con ácidos orgánicos y reducción en corriente de H₂

Se estudió el efecto de la aplicación de lavados con ácidos orgánicos (esferas SASOL, impregnadas en dos etapas sucesivas, calcinadas a 900°C), por inmersión en ácido acético u oxálico (designadas como 4Fe900ac y 4Fe900ox respectivamente). Estos ácidos fueron seleccionados por ser reconocidos intermediarios de la oxidación incompleta de fenol y además por su carácter refractario frente a procesos de oxidación húmeda [Zazo y col. 2005; Centi y col. 2000; de Leitenburg y col. 1996; Santos y col. 2002; Guo y col. 2003; Shende y col. 1999]; en particular, se ha reportado que la presencia de ácido oxálico en el sobrenadante de reacción

Por otra parte, en función de los buenos resultados reportados por Muñoz y col. se decidió investigar la aplicación de un tratamiento térmico de reducción en corriente de H_2 [Muñoz y col. 2013] sobre las muestras calcinadas a $900^\circ C$ y tratadas con ácido acético (4Fe900ac-R). El objetivo de este tratamiento fue generar disponibilidad superficial del par Fe(II)/Fe(III) y evaluar su efecto sobre la performance catalítica.

A partir de los contenidos de Fe determinados en forma semicuantitativa por EDAX (Figura 5.1), puede observarse que las muestras preparadas a partir de citrato férrico alcanzan buena dispersión de las especies de Fe a lo largo del pellet, obteniendo catalizadores másicos, mientras que la impregnación a partir de nitrato férrico da lugar a una distribución tipo *egg-shell*, en concordancia con las observaciones reportadas por otros autores [Boot y col. 1996]. Las diferencias en la distribución de la fase activa según la naturaleza de la sal precursora de Fe puede justificarse según lo comentado previamente en el Capítulo 4 (apartado 4.2.1.1). Dentro de los catalizadores impregnados a partir de citrato férrico pudo observarse que el tratamiento térmico mejora la distribución de especies activas a través de la pastilla (perfil EDAX). Además, el procedimiento de incorporación de Fe llevado a cabo en dos etapas de impregnación mejora sensiblemente la dispersión de Fe, previniendo la formación de agregados oxídicos en el casquete externo de las esferas, que podrían ser lixiviados más fácilmente durante el curso de los ensayos de CWHPO.

5.2 Ensayos preliminares de reacción

5.2.1 Descomposición de H_2O_2 en un reactor discontinuo

En una etapa inicial y en forma análoga a lo reportado en el capítulo anterior (apartado 4.2.1.3.1) se evaluó la capacidad de los materiales para la descomposición de H_2O_2 (en ausencia de compuesto orgánico) en el rango de temperatura entre $40 - 70^\circ C$, utilizando una carga total de Fe más elevada en relación a la empleada en los experimentos reportados previamente. Los datos experimentales fueron nuevamente contrastados con un modelo cinético en donde la descomposición de peróxido de hidrógeno se ajustó según un pseudo-primer orden con respecto

a la concentración de H_2O_2 (Figura 5.2) [Lin y Gurol, 1998]. Como puede observarse a partir de las constantes cinéticas (Tabla 5.1), debido a la mayor concentración de catalizador ($[\text{Cat}] = 9,1 \text{ g/L}$), y en consecuencia mayor proporción de centros activos para la descomposición de oxidante, las constantes de velocidad resultaron en general superiores en un orden de magnitud a las reportadas en el Capítulo 4 y a las reportadas por Muñoz y col. [Muñoz y col. 2013]. Por otra parte, en presencia de 5 g/L de fenol la velocidad de descomposición de H_2O_2 resultó casi tres veces más lenta en relación al ensayo blanco, debido al desarrollo de procesos competitivos entre el sustrato orgánico y la superficie activa del catalizador ($k_{50^\circ\text{C}} = 0,0039 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,934$).

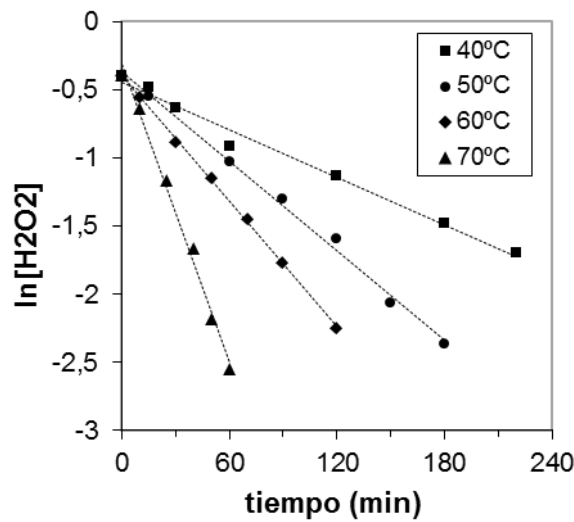


Figura 5.2. Conversión de H_2O_2 en ausencia de fenol a diferentes temperaturas (40 – 70°C) utilizando el catalizador 4Fe900 ($[\text{Cat}] = 9,1 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,672 \text{ mol/L}$ y $[\text{Fe}]_T \approx 380 \text{ mg/L}$).

A partir de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden reportadas en la Tabla 5.1 se determinó la energía de activación aparente según un ajuste tipo Arrhenius, resultando en 52,1 kJ/mol ($R^2 = 0,967$); valor que se compara razonablemente con la literatura [Zhou y col. 2014]. Asimismo, se debe notar que la mayor temperatura de calcinación podría ser la responsable de una energía de activación más elevada que la reportada en el Capítulo 4 para el material 2FeAl400 (apartado 4.2.1.3.1); sin embargo, también se debe tener en cuenta que ambas determinaciones se realizaron en condiciones operativas diferentes (distinto contenido total de Fe en el reactor, diferente concentración inicial de oxidante, entre otras).

Tabla 5.1. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para la descomposición de H_2O_2 con el material 4Fe900 a diferentes temperaturas ($[Cat] = 9,1 \text{ g/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,672 \text{ mol/L}$).

| T (°C) | k (min ⁻¹) | R ² |
|--------|------------------------|----------------|
| 40 | 0,0058 | 0,987 |
| 50 | 0,0109 | 0,995 |
| 60 | 0,0153 | 0,999 |
| 70 | 0,0365 | 0,992 |

5.2.2 Ensayos de peroxidación catalítica de soluciones acuosas de fenol en un reactor discontinuo

Los catalizadores calcinados a 900 °C fueron preliminarmente ensayados en un reactor discontinuo para evaluar su desempeño en la CWHPO de soluciones concentradas de fenol (1 y 5 g/L). La utilización de una carga total de hierro más elevada (mayor concentración de catalizador y mayor contenido de Fe) permitió obtener buenos niveles de mineralización para la reacción llevada a cabo a 50 °C, luego de 6 horas de reacción. Se debe notar que los ensayos *batch* fueron prolongados hasta 6 horas, para alcanzar mayores niveles finales de conversión en los experimentos. La Figura 5.3 muestra la performance catalítica con el catalizador 4Fe900, con el que se obtuvo remoción completa de fenol, un nivel de mineralización cercano al 50% y una descomposición de oxidante del 72%. Para este ensayo el consumo de oxidante fue incompleto, alcanzando un rendimiento de uso del 67%; sin embargo este parámetro es factible de ser optimado al emplear una dosificación sub-estequiométrica de H_2O_2 . En cuanto a la

estabilidad de las especies soportadas, se registró un nivel de Fe lixiviado del 20% luego de 6 horas de reacción. A pesar de la elevada temperatura de calcinación, la solubilización de Fe no pudo evitarse. Aunque la remoción de fenol fue total, su mineralización fue sólo parcial y para completar el balance de masa, se debe considerar la acumulación de intermediarios de reacción. La Figura 5.3-b muestra el espectro UV-Vis a diferentes tiempos de reacción. A tiempo inicial, se registra el pico característico de fenol (271 nm). A medida que avanza el proceso de oxidación, este pico desaparece y se incrementa la absorbancia en la región visible debido a la presencia de intermediarios coloreados (del tipo quinonas) y/o la presencia de complejos de Fe con intermediarios orgánicos [Mijangos y col. 2006; Kwon y col. 1999]. Luego de 6 horas de reacción, la señal de fenol desaparece por completo y el color del medio de reacción se torna más claro. Debido a la elevada carga de fenol inicial, la acumulación de intermediarios ácidos fue significativa produciendo una notable caída en el pH del medio de reacción (el pH permaneció próximo a 2 durante las últimas 3 horas de reacción; evolución del pH en Figura 5.3-a). La presencia de intermediarios ácidos refractarios podría considerarse la principal responsable de los niveles de mineralización incompletos. Asimismo, la fracción residual de COT presente en el sobrenadante de reacción, se encontraría estrechamente relacionada a las condiciones de operación bajo estudio; se obtienen menores niveles de mineralización de fenol de acuerdo a la menor temperatura de reacción. En este contexto, el nivel de lixiviado de hierro podría considerarse aceptable, en concordancia con lo reportado en el apartado 4.2.7.3 del Capítulo 4.

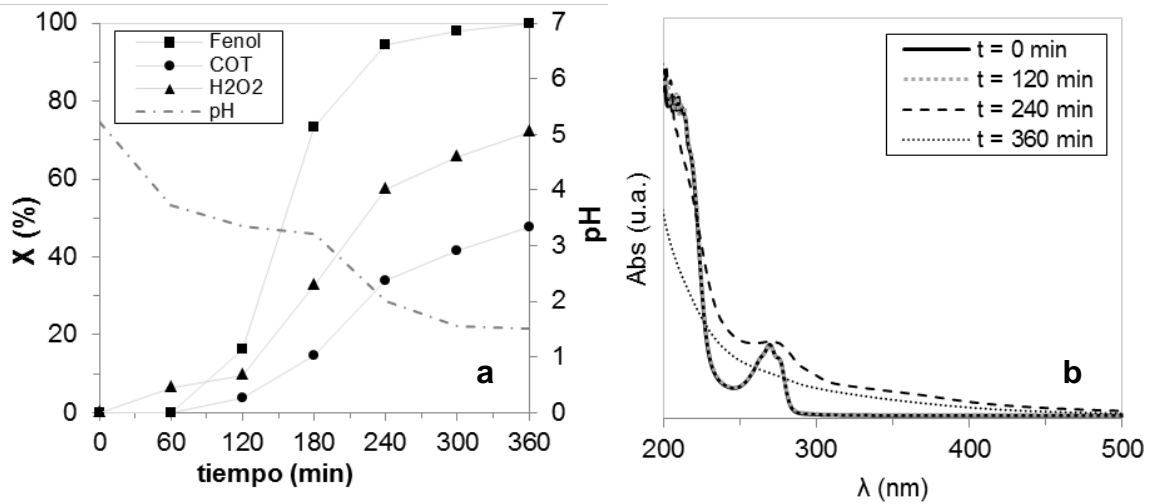


Figura 5.3. Resultados de CWHPPO usando el catalizador 4Fe900 para la reacción llevada a cabo a 50 °C: (a) Perfiles de conversión de fenol, COT, H₂O₂ y evolución del pH; (b) Espectro UV-Visible ([Fenol]₀ = 5 g/L; [Cat] = 9,1 g/L; [H₂O₂]:[Fenol] = 14).

5.2.2.1 Efecto del tratamiento por lavado con ácidos orgánicos

Con la finalidad de incorporar mejoras en la estabilidad catalítica de los materiales, se estudió el efecto de un pretratamiento ácido (aplicado según la metodología reportada en el apartado 3.2.1.2, Capítulo 3). Los resultados de reacción a tiempo final se muestran en la Tabla 5.2. Para las muestras tratadas, se registró una pequeña disminución en los niveles de conversión finales, en relación al catalizador sin tratar 4Fe900. El consumo de H₂O₂ resultó más sensible a la menor cantidad de Fe presente en los catalizadores tratados (estos contenidos son reportados en la sección de caracterización, apartado 5.3.1), mientras que las conversiones de fenol y COT permanecieron prácticamente invariables. Sin embargo se registraron dos mejoras notables: mayor eficiencia de consumo de oxidante y menores niveles de Fe lixiviado. La eficiencia η se vio mejorada al minimizar la descomposición de H₂O₂ en reacciones secundarias, debido posiblemente al menor contenido de Fe lábil presente en los catalizadores tratados, sin comprometer los niveles de reducción de COT alcanzados. Si se consideran las características severas del medio de reacción, los resultados obtenidos en términos de mejoramiento de la estabilidad catalítica resultan muy promisorios: luego del tratamiento por inmersión ácida, los niveles de lixiviación se redujeron hasta en un 70% (para 4Fe9000ac) y los niveles de

solubilización de Fe (del orden de 6-10%) resultaron altamente promisorios, especialmente si se tiene en cuenta la elevada carga inicial de fenol.

Tabla 5.2. Resultados de CWHPO de soluciones concentradas de fenol: Efecto del tratamiento ácido ([Cat] = 9,1 g/L; [H₂O₂]:[Fenol]= 14).

| Muestra | T (°C) | t _{ensayo} (min) | [Fenol] (g/L) | X _{Fenol} (%) | X _{H2O2} (%) | X _{COT} (%) | η _{H2O2} (%) | Fe lix † (%) |
|----------|--------|---------------------------|---------------|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|
| 4Fe900 | 50 | 360 | 5 | 100 | 70 | 47 | 67 | 20% |
| 4Fe900ox | 50 | 360 | 5 | 98 | 63 | 46 | 73 | 11% |
| 4Fe900ac | 50 | 360 | 5 | 100 | 62 | 49 | 79 | 6% |
| 4Fe900ac | 70 | 360 | 5 | 100 | 99 | 86 | 87 | 16% (57 mg/L) |
| 4Fe900ac | 70 | 240 | 1 | 100 | 100 | 90 | 90 | 0,3% (1,1 mg/L) |

† Los valores de Fe lixiviado reportados en % fueron determinados por colorimetría estándar previa extracción ácida sobre las muestras sólidas de catalizadores usados. Los valores reportados en mg/L fueron determinados por mediciones de ICP sobre el sobrenadante de reacción.

Por otra parte se debe considerar que luego de los ensayos de reacción, el contenido final de Fe presente en los catalizadores 4Fe900, 4Fe900ac y 4Fe900ox resultó comparable (~ 3,4% P/P Fe). Esto podría sugerir diferencias en la disponibilidad/labilidad de las especies férricas soportadas en la alúmina. Se podría suponer que una fracción de la fase activa se encuentra más débilmente adherida al soporte, y sería preferencialmente solubilizada al entrar en contacto con los intermediarios orgánicos procedentes de la mineralización parcial de fenol, mientras que otra parte de las especies soportadas estaría fuertemente anclada al soporte a través de interacciones Fe-Al, favorecidas por el tratamiento térmico a elevada temperatura. De este modo el pretratamiento con ácidos carboxílicos permitiría anticipar el fenómeno de disolución de algunas de las especies de Fe más débilmente incorporadas al soporte. Por otra parte, las diferencias en la capacidad hacia la descomposición de H₂O₂, entre el catalizador 4Fe900 y los catalizadores tratados por lavado ácido, podrían considerarse como un indicio de una diferencia en la disponibilidad/naturaleza superficial de los centros catalíticamente activos.

En cuanto a las conversiones de COT para los ensayos llevados a cabo a 50 °C, los niveles de mineralización obtenidos no permitieron la eliminación total de intermediarios tipo quinonas,

evidenciado por la retención de color en el sobrenadante final de reacción (Figura 5.4). Como han indicado otros autores, la coloración del medio sugeriría la presencia de compuestos aromáticos de naturaleza incluso más tóxica y menos biodegradable que el fenol en sí mismo [Mijangos y col. 2006; Santos y col. 2004]; Santos y col. han reportado que es factible reducir la toxicidad del efluente final al alcanzar niveles de mineralización del orden del 80% con respecto al contenido inicial de COT [Santos y col. 2004]. Para promover mayores niveles de mineralización de fenol se deben intensificar las condiciones operativas. Para esto se ensayó la CWHPO de soluciones concentradas de fenol (1 y 5 g/L), a una temperatura de 70 °C con el catalizador 4Fe900ac (Tabla 5.2); se obtuvieron elevados niveles de mineralización y eficiencia en el consumo de oxidante (ambos mayores al 85%) y sobrenadantes finales de reacción incoloros (Figura 5.4).

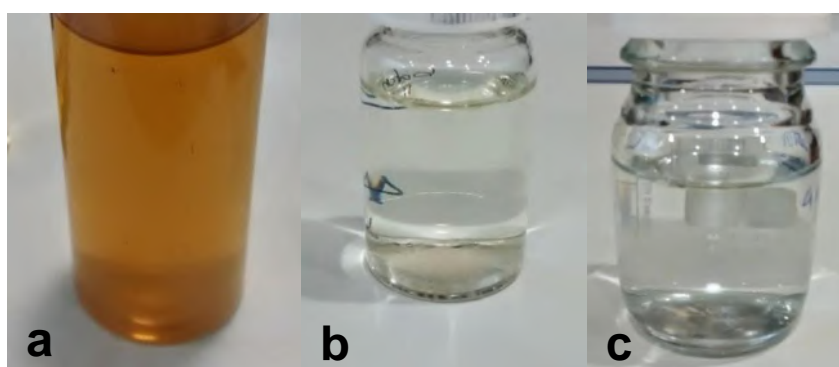


Figura 5.4. Sobrenadante final de reacción para los estudios de CWHPO efectuados con 9,1 g/L de 4Fe900ac: (a) T = 50 °C, [Fenol]₀ = 5 g/L; (b) T = 70 °C, [Fenol]₀ = 5 g/L y (c) T = 70 °C, [Fenol]₀ = 1 g/L.

Para la reacción llevada a cabo a 70 °C utilizando una concentración inicial de fenol de 5 g/L, se registró un periodo de inducción (análogamente a lo reportado en el Capítulo 4). Una vez iniciada la etapa de reacción, el medio se tornó amarronado, acompañado de un marcado descenso del valor del pH (desde 5,6 hasta 2,6); de este modo el material se vio forzado a operar en un medio ácido en el rango de pH de 2 – 3 durante las últimas 4 horas del experimento, pasando por un mínimo de 2,1 luego de dos horas de reacción. A medida que la oxidación avanzó, la mineralización de intermediarios ácidos posibilitó un pequeño incremento del pH del efluente final hasta 2,75. El incremento en la temperatura del reactor permitió obtener elevadas

conversiones de COT a tiempos cortos de reacción: 70% (2 horas), 79% (3 horas) y 82% (4 horas). No obstante, la exposición prolongada al medio fuertemente ácido, por la presencia de intermediarios orgánicos, favoreció la lixiviación de Fe; la cantidad de Fe disuelto en el sobrenadante de reacción alcanzó un valor de 57 mg/L de Fe (c.a. 16%) luego de 6 horas de reacción. Este mismo ensayo fue repetido para una solución menos concentrada de fenol (1 g/L) durante 240 min, obteniendo una performance catalítica altamente satisfactoria en términos de mineralización ($X_{\text{COT}} = 90\%$), eficiencia de H_2O_2 ($\eta = 90\%$) y estabilidad del Fe soportado, con un muy bajo nivel de lixiviado del 0,3%. Para estas últimas experiencias se siguió la evolución de intermediarios por HPLC, pudiéndose identificar únicamente la presencia de catecol y ácido maleico a tiempos cortos de reacción. Sin embargo, de acuerdo a la metodología de análisis adoptada no se descarta la presencia de ácido oxálico, como responsable de la acidez del medio de reacción. Asimismo, se detectaron picos no identificados que podrían corresponderse con productos de condensación [Zazo y col. 2009].

Si bien uno de los aspectos centrales para determinar el grado de desactivación de los catalizadores utilizados es evaluar la resistencia a la lixiviación de las especies activas soportadas, el lixiviado de hierro podría no ser la única contribución a los procesos de desactivación catalítica. A medida que la reacción de CWHPO avanzó, pudo observarse la acumulación de depósitos amarrados sobre la superficie del catalizador. Las muestras usadas de catalizador fueron analizadas por ATG, registrándose una pérdida de peso del orden de 5% en el rango de 150 – 500 °C. Esta temperatura estaría directamente relacionada con la formación de depósitos carbonosos que podrían originar el taponamiento de centros activos sobre la superficie de los materiales, disminuyendo así su capacidad neta para la mineralización de fenol.

5.2.2.2 Efecto del ajuste del pH inicial

Otros estudios de CWHPO de fenol utilizando sistemas Fe-alúmina en reactores *batch*, han propuesto el ajuste del pH inicial hasta un valor de 3 [Bautista y col. 2011; Muñoz y col. 2013],

en concordancia con el pH óptimo establecido por el propio mecanismo Fenton homogéneo [Bokare y col. 2014]. Sin embargo a diferencia del proceso Fenton clásico, la utilización de catalizadores heterogéneos permitiría trabajar en un rango más amplio de pH, sin la necesidad de ajustar el pH inicial o añadir soluciones buffer, evitando la formación de precipitados de hidróxidos de Fe. Desde el punto de vista tecnológico, el ajuste de pH no representa una estrategia económica, por lo que resulta deseable llevar a cabo los estudios de oxidación sin controlar las condiciones de pH del medio, optimando el desempeño catalítico a partir del ajuste del resto de los parámetros de operación.

Se realizó un ensayo de prueba con ajuste del pH inicial hasta un valor de 3 con el catalizador 4Fe900ac ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $[\text{Cat}] = 9,1\text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$). El experimento no registró tiempo de inducción, alcanzando iguales niveles de conversión final y niveles de Fe lixiviado ligeramente superiores en relación a la reacción llevada a cabo sin ajuste de pH. En todos los ensayos realizados sin control de pH se registró un periodo de inducción cuya duración dependió de la naturaleza del catalizador y de la concentración inicial de fenol.

Por otra parte, la utilización de soluciones concentradas de fenol impone una fuerte acumulación de intermediarios ácidos, que una vez iniciado el proceso de oxidación, contribuyen al establecimiento de un medio de reacción cuyo pH se encuentra próximo al valor determinado como óptimo. A partir de estos resultados se decidió continuar los estudios de reacción sin ajuste de pH, dejando que el valor del mismo decaiga naturalmente en relación a la formación de intermediarios ácidos formados en el curso de la reacción de oxidación. De este modo, el pH inicial de los ensayos de oxidación se correspondió con el de la solución fresca de fenol y su valor dependió de la concentración inicial del contaminante orgánico ($\text{pH}_{5\text{g/L fenol}} \sim 5,6$ y $\text{pH}_{1\text{g/L fenol}} \sim 6$).

A partir de los estudios a escala *batch*, se puede concluir que el tratamiento con ácidos acético y oxálico permite introducir mejoras significativas en la estabilidad de las especies soportadas. Asimismo, los catalizadores ensayados exhibieron un gran desempeño catalítico al degradar soluciones concentradas de fenol, especialmente en el rango medio de concentración de carbono

orgánico (i.e. $[COT]_0 = 766 \text{ mg/L}$). Resulta crucial incrementar la velocidad neta del proceso para acelerar la mineralización de contaminante orgánico (rápida conversión de COT y fenol), disminuir la acumulación de intermediarios orgánicos que puedan favorecer la solubilización de Fe y minimizar el tiempo de contacto entre estos productos intermedios y el catalizador heterogéneo. En este sentido, resulta interesante la implementación de un reactor de lecho fijo bajo operación en continuo que permita amplificar la relación sólido/líquido y al mismo tiempo, incrementar el volumen de efluente tratado al ajustar el tiempo de contacto entre ambas fases.

5.3 Características de los catalizadores de Fe_2O_3 soportados sobre esferas comerciales de alúmina SASOL

Los sistemas catalíticos bajo estudio fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: Fisisorción de N_2 , Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS), Reducción a Temperatura Programada (RTP), Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y Espectroscopía Mössbauer. Se determinaron las características de muestras de catalizadores frescos y luego de ser utilizados en reacción.

5.3.1 Características superficiales y contenido de Fe

La Tabla 5.3 muestra los contenidos de Fe de los catalizadores frescos y las características superficiales (área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro) del soporte y las diferentes muestras de catalizadores. En forma general, los materiales preparados a partir de alúmina SASOL exhibieron áreas superficiales ligeramente inferiores a los impregnados sobre alúmina ALFA AESAR, con una distribución de tamaño de poro estrecha en el rango de 30 – 50 Å y un volumen de poro inferior, en el orden de $\sim 0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$, típico de las $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencionales [Zhang y col. 2002]; la Figura 5.5 muestra las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poros. De los valores de área reportados se pudo

observar nuevamente que tanto el proceso de incorporación de Fe, como el tratamiento de calcinación provocaron una reducción en el área superficial de los materiales. Asimismo, estos procesos contribuyeron a una ligera reducción del volumen de poros; mientras que el tratamiento térmico incrementó el diámetro de poro, la impregnación con Fe produjo el efecto opuesto. Para el soporte fresco y calcinado a 900 °C, el área superficial se redujo en aproximadamente un 30%, alterando en simultáneo las características de los poros (menor volumen de poro, pero mayor diámetro promedio evaluado en el máximo de la curva de distribución) debido a procesos de sinterizado superficial. La incorporación de hierro a partir del método de impregnación en una etapa produjo una pequeña disminución en el área de los catalizadores; sin embargo cuando el proceso de impregnación fue llevado a cabo en dos etapas, se retuvo el área superficial del soporte fresco calcinado a la misma temperatura, sugiriendo un buen nivel de dispersión de las especies activas. Por otra parte, la presencia de Fe disminuyó el volumen y el diámetro de poros, posiblemente debido a un bloqueo parcial de los poros del soporte [Parida y col. 2009].

Tabla 5.3. Características superficiales y contenido de Fe de sistemas Fe₂O₃/Al₂O₃ (SASOL) con tratamientos ácidos.

| Muestras | Contenido Fe (%) | A _{BET} (m ² /g) | V _{poro} (cm ³ /g) | D _{poro} (Å) |
|---------------------------------------|------------------|--------------------------------------|--|-----------------------|
| Al ₂ O ₃ fresca | - | 208 | 0,49 | 31 |
| Al ₂ O ₃ -900 | - | 138 | 0,46 | 43 |
| 4Fe400 | 4,2 | 189 | 0,44 | 31 |
| 4Fe900 (2s) | 4,2 | 140 | 0,40 | 37 |
| 4Fe900 (1s) | 4,2 | 125 | 0,38 | 37 |
| 4Fe900ac | 3,8 | 116 | 0,41 | 43 |
| 4Fe900ox | 3,8 | 128 | 0,46 | 43 |

Para los catalizadores tratados con ácidos orgánicos, pudo observarse que el tratamiento ácido removió aproximadamente un 9,5% del contenido inicial de Fe presente en 4Fe900; asimismo estos tratamientos indujeron una ligera disminución en el área superficial, incrementando en

simultáneo el diámetro y volumen de poro. En particular, cuando se analizan las características superficiales del catalizador tratado con ácido oxálico, puede verse que luego del lavado ácido el catalizador 4Fe900ox recupera las características del soporte calcinado a 900 °C. Esto sugeriría que la etapa de lavado ácido permite la remoción de los átomos de hierro que no forman parte de la estructura del sólido y que se encuentran bloqueando parcialmente la porosidad del soporte, por lo que la eliminación de estas especies de Fe es acompañada por un incremento en la porosidad. Los átomos de hierro no eliminados durante la etapa lavado, pueden considerarse mejor anclados en la estructura del catalizador, lo que conduciría a catalizadores en base Fe más estables [Martínez Fierro, 2012], tal como se observó en los estudios preliminares de CWHPO de fenol en un reactor discontinuo (apartado 5.2.2).

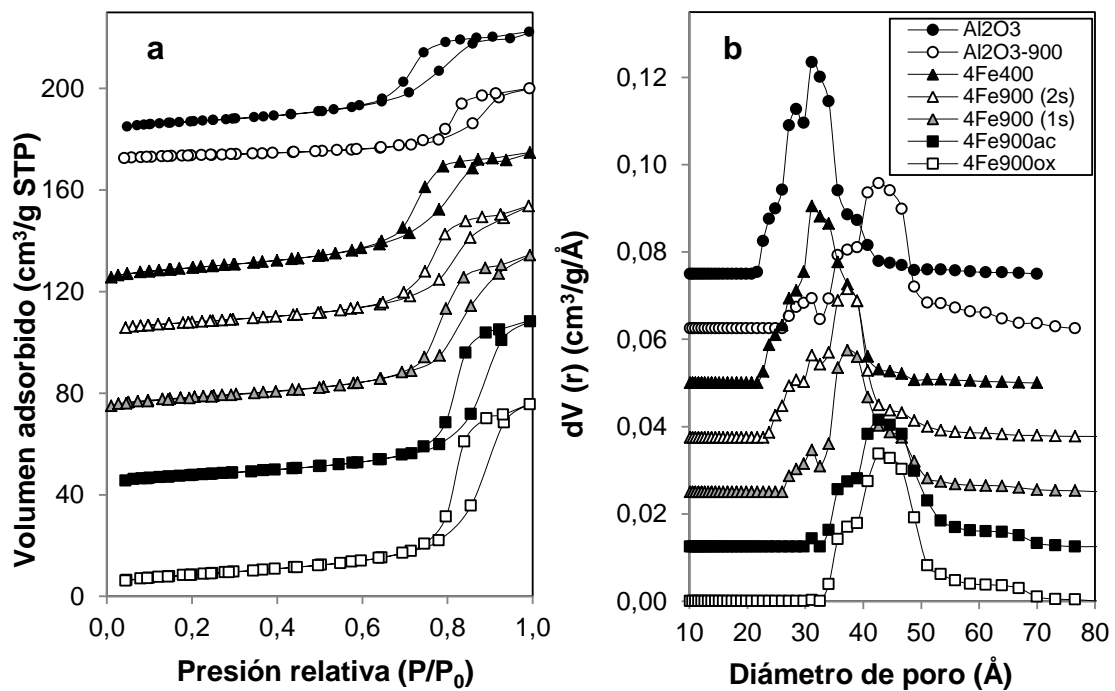


Figura 5.5. Isothermas de adsorción-desorción (a) y distribución de tamaño de poros (b) para el soporte de alúmina fresco, alúmina calcinada a 900°C y los catalizadores 4Fe400, 4Fe900 (2s), 4Fe900 (1s), 4Fe900ac y 4Fe900ox.

En cuanto a la morfología de poros, todas las isothermas que se muestran en la Figura 5.5 resultaron en curvas tipo IV según la clasificación de IUPAC, con una etapa de condensación distintiva, característica de los materiales mesoporosos [Sing y col. 1985]. Asimismo, los lazos

de histéresis representan una combinación entre isoterma H2 y H3, indicando que los materiales constan de una geometría de poro constituida por cavidades que se conectan a través de canales o uniones tipo cuello de botella [Huang y col. 2013] establecidas por el apilamiento estrecho de partículas. Esto daría lugar al desarrollo de un volumen de poros inferior en relación a los catalizadores presentados en el Capítulo 4.

5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas fueron estudiadas por DRX. Para todos los materiales, los difractogramas exhibieron picos característicos correspondientes al soporte de gamma-alúmina. Nuevamente, debido al buen nivel de dispersión de las especies activas y al bajo contenido total de Fe, no se detectó la presencia de fases de óxidos de hierro, tampoco de óxidos mixtos (Figura 5.6). Sin embargo el tratamiento térmico sobre estos materiales indujo la formación de fases de transición de la alúmina, θ y/o δ , manifestada por la aparición de picos característicos en $2\theta = 30,5^\circ$ y $31,9^\circ$ [Busca y col. 2014].

Se determinó también el difractograma de rayos X para el catalizador calcinado a 1400°C (designado como 4Fe1400 en la Figura 5.6). Por medio de este análisis complementario se buscó corroborar los buenos niveles de dispersión de hierro en la muestra e investigar el impacto de un tratamiento térmico más energético para inducir cambios en las fases presentes. Incluso a esta elevada temperatura de calcinación, no se registró la formación de agregados oxídicos de Fe_2O_3 , ni la presencia de fases mixtas, sino únicamente la aparición de picos característicos de corindón. La Figura 5.7 compara los difractogramas del catalizador 4Fe1400 con el de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (con fines comparativos también se incluye el patrón de hematita). A partir de la superposición de difractogramas pudo observarse que los picos del catalizador calcinado a 1400°C se encuentran ligeramente desplazados en referencia a los de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta evidencia experimental estaría relacionada con la distorsión de la matriz de soporte debido a una posible sustitución isomórfica del Fe en los sitios del Al.

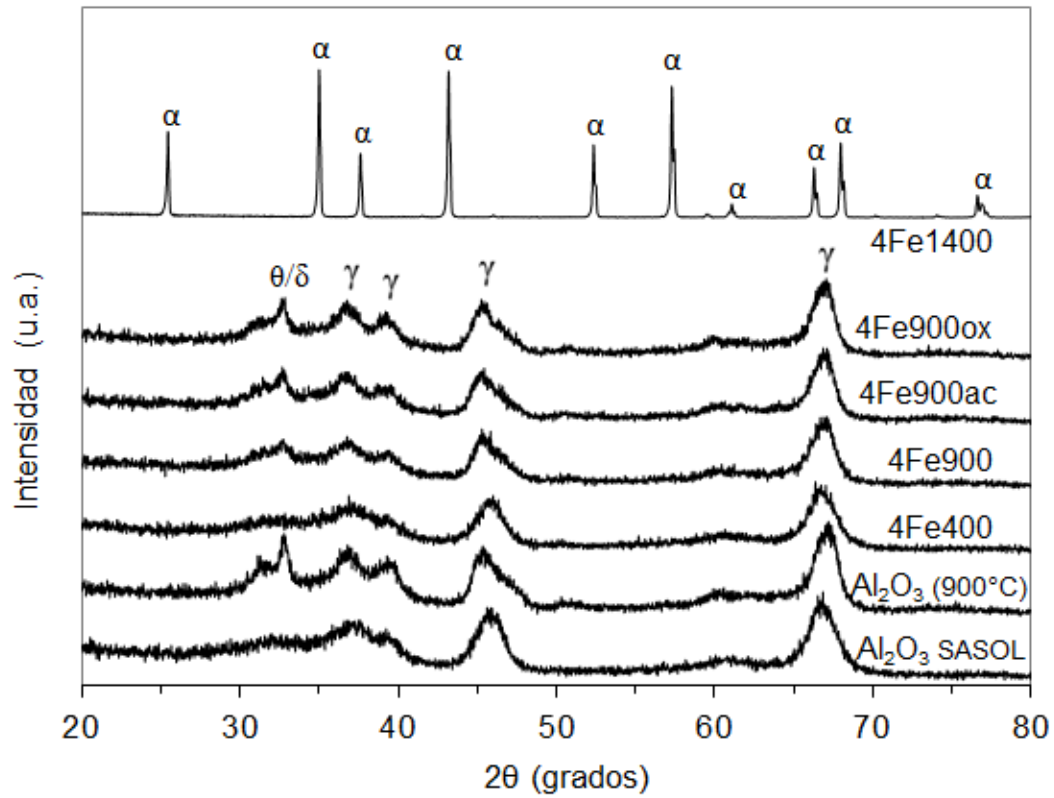


Figura 5.6. Difractogramas de los catalizadores en base Fe calcinados a 400, 900 y 1400 °C. Con fines comparativos se incluyen los difractogramas de la alúmina comercial SASOL (Nomenclatura: α corresponde a α - Al_2O_3 ; θ/δ corresponde a θ - Al_2O_3 ó δ - Al_2O_3 respectivamente; γ corresponde a γ - Al_2O_3).

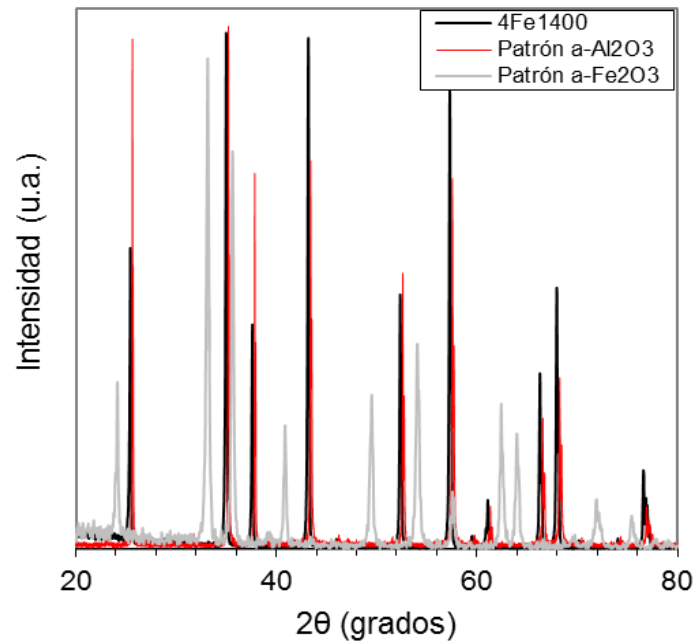


Figura 5.7. Patrones de DRX para alfa alúmina y el catalizador calcinado a 1400 °C (4Fe1400), con fines comparativos también se incluye el patrón de hematita.

5.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 5.8 muestra la microestructura del catalizador 4Fe900ac. Como puede observarse a partir de la imagen de MET, estos catalizadores poseen una morfología de partículas diferente a la reportada en el capítulo anterior (apartado 4.1.3); la forma de las partículas estaría constituida por el agrupamiento compacto y desordenado de partículas cuasi esféricas, característico de los sistemas de óxidos mixtos. El apilamiento de estas partículas pequeñas da lugar a la formación de una estructura tridimensional estrecha, con canales huecos que constituyen la porosidad del material (en concordancia con las características superficiales descritas en el apartado 5.2.1), originando un volumen de poro inferior al reportado en el Capítulo 4.

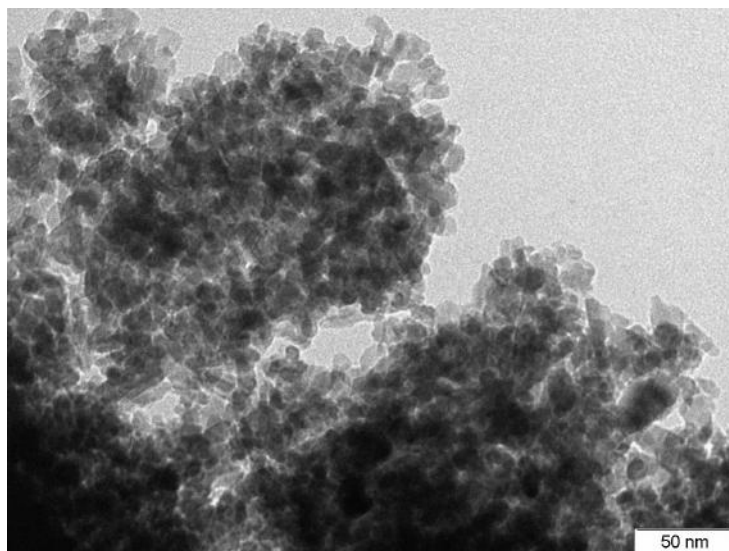


Figura 5.8. Imagen de MET para el catalizador 4Fe900ac.

5.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDAX)

Las imágenes de MEB mostradas en la Figura 5.9 son representativas de la morfología superficial de todos los catalizadores bajo estudio. Tanto el tratamiento térmico a 900 °C, como la incorporación de Fe no introdujeron alteraciones visibles sobre la topografía superficial del soporte de alúmina fresco SASOL; tampoco se observaron cambios debido a la aplicación de tratamientos superficiales, ya sea por lavado ácido o reducción en corriente de H₂. Asimismo, el mapeo superficial confirmó la distribución uniforme de las especies de Fe sobre el soporte, en

concordancia con los resultados de DRX. Para los catalizadores tratados con ácidos orgánicos se determinaron los perfiles EDAX de contenido de Fe a lo largo del pellet (análogamente a lo reportado en la Figura 5.1 para el catalizador 4Fe900 (2s)), obteniendo contenidos máxicos constantes de 3,7% y 3,9% de Fe, para 4Fe900ac y 4Fe900ox correspondientemente. Estos valores semicuantitativos se comparan razonablemente con los contenidos de Fe determinados para el material *bulk* (Tabla 5.3).

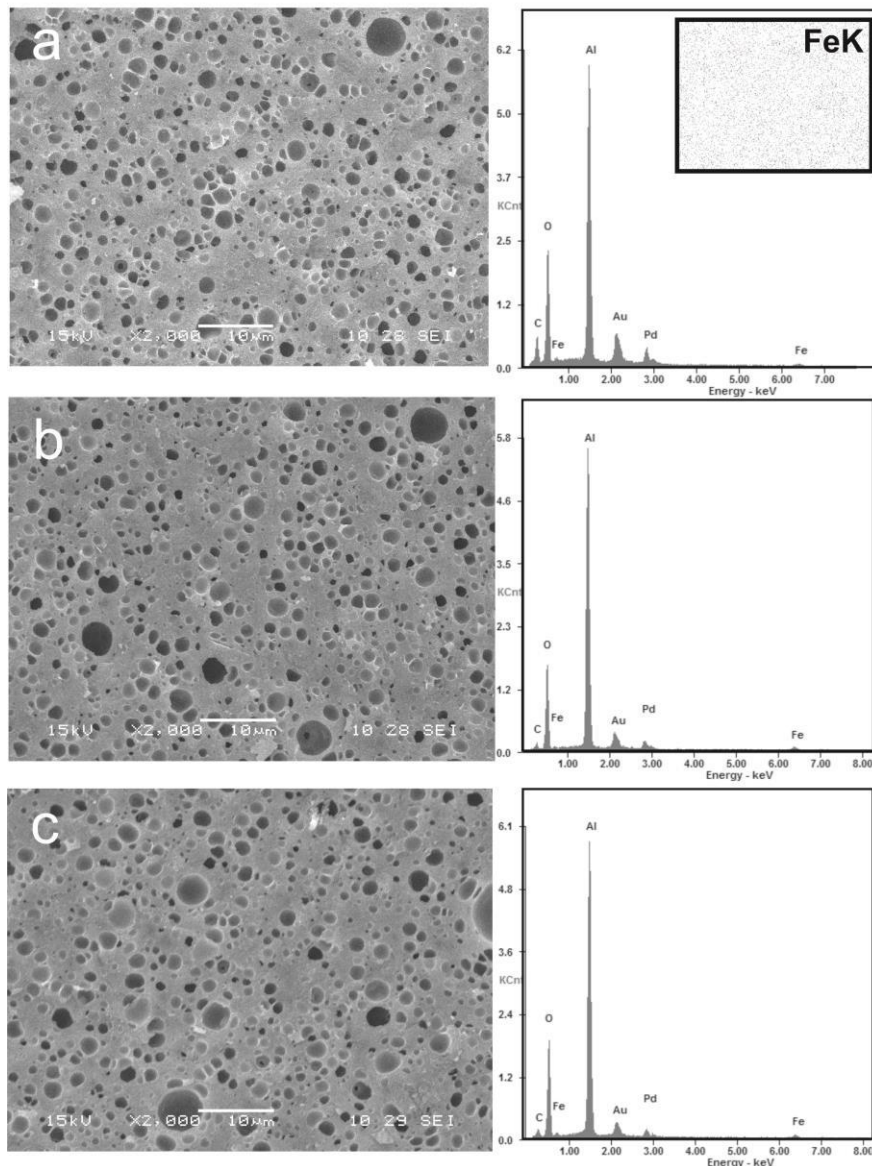


Figura 5.9. MEB-EDAX para los catalizadores (a) 4Fe900, (b) 4Fe900ac y (c) 4Fe900ox (2000x).

5.3.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Los resultados de RTP se muestran en la Figura 5.10. Como ya se mencionó (apartado 4.1.5, Capítulo 4), la reducción de hematita presenta entre dos a tres etapas de reducción, de acuerdo a las transiciones $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. El número de fases y la posición de los picos de reducción depende fuertemente del tamaño de partícula, la cristalinidad, las interacciones con el soporte y las condiciones experimentales de reducción empleadas. En forma general, la mayoría de las veces no es posible evidenciar la presencia de wüstita FeO [Webb, 2003; Jozwiak y col. 2007]. Para catalizadores soportados, podría esperarse que la secuencia de reducción se desplace hacia temperaturas más elevadas debido a la estabilización de especies sobre la matriz de soporte y al desarrollo de interacciones Fe-Al [Wan y col. 2007]. A partir de los termogramas determinados no es factible discernir etapas distintivas de reducción debido al elevado grado de dispersión y bajo contenido total de especies activas presentes en los catalizadores. Sin embargo, la disminución en la intensidad de señal del hombro de baja temperatura ($\sim 370^\circ\text{C}$) podría indicar que los tratamientos con ácidos orgánicos permiten remover las especies de Fe más débilmente adheridas al soporte de alúmina, coincidiendo éstas con la fracción de Fe más fácilmente reducible a baja temperatura. Luego del tratamiento ácido, los materiales retendrían especies de Fe fuertemente incorporadas al soporte. Asimismo, la menor área bajo la curva estaría en concordancia con el menor contenido de Fe presente en los catalizadores tratados.

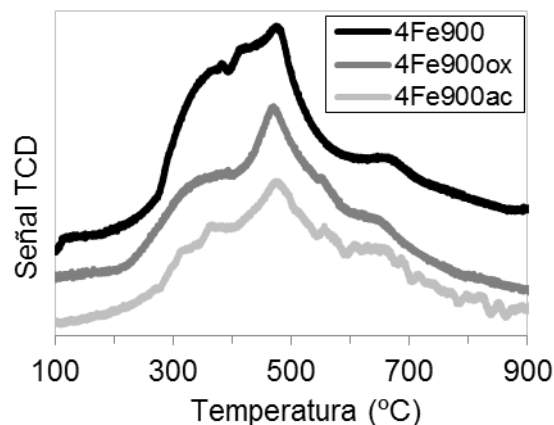


Figura 5.10. Termogramas de RTP para los catalizadores 4Fe900, 4Fe900ac y 4Fe900ox (Condiciones experimentales: gas portador 5% H_2 - 95% Ar, $Q = 15 \text{ mL/min}$, Rampa = 7°C/min , masa = 100 mg).

5.3.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La naturaleza de las especies de Fe fue caracterizada por XPS. La Tabla 5.4 resume los resultados obtenidos para las diferentes muestras analizadas. El espectro del nivel Fe 2p para el catalizador 4Fe900ac se muestra en la Figura 5.11

. De nuevo, el análisis de XPS confirmaría que las principales especies de hierro presentes sobre la superficie del catalizador se corresponderían con hematita o Fe(III), mostrando un pico bien definido para el orbital Fe 2p_{3/2} en torno a 711,4 eV y su doblete separado por 13,6 eV; además, la presencia de un pico satélite ubicado en 719,4 eV sería característico de la presencia de Fe en fase hematita [Yamashita y col. 2008]. Los valores típicos de energía de enlace para α -Fe₂O₃ se encontrarían en el rango 710,1 – 711,2; de este modo valores de Eb superiores a 711 eV volverían a sugerir la presencia de fuertes interacciones entre las especies de Fe y el soporte. Por otra parte, se calculó la relación de Fe superficial (XPS) a Fe total, obteniéndose un valor en torno a $r \approx 0,6$ para todos los catalizadores frescos oxidados; como ya se mencionó (apartado 4.1.7, Capítulo 4), esto sugeriría que no todo el Fe cargado originalmente se encuentra disponible en la superficie del catalizador, probablemente debido a la difusión de especies de Fe dentro de la red del soporte de alúmina.

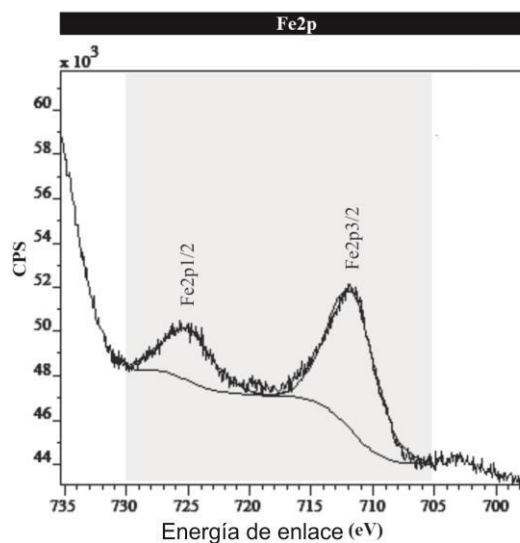


Figura 5.11. Resultados de XPS para el catalizador 4Fe900ac, deconvolución del pico Fe2p.

Tabla 5.4. Resultados de XPS para diferentes catalizadores Fe₂O₃/Al₂O₃.

| Muestra | E _b Fe2p3/2 (eV) | r |
|--------------------------------|-----------------------------|------|
| 4Fe400 | 711,0 | 0,55 |
| 4Fe900 | 711,4 | 0,63 |
| 4Fe900ac | 711,4 | 0,68 |
| 4Fe900ac-u [†] | 711,5 | 0,50 |
| 4Fe900ox | 711,4 | 0,62 |
| 4Fe900ac-R | 711,5 | 0,76 |
| 4Fe900ac-R-u [†] | 711,2 | 0,58 |
| 4Fe1400 | 711,4 | 0,64 |
| Referencias* | | |
| Fe ₂ O ₃ | 710,6 | |
| FeO | 709,4 | |
| Fe | 706,7 | |

[†] Catalizador usado en reacción

* Energías estándar disponibles en <http://www.lasurface.com/>

Para las muestras de catalizador reducido, se debe notar la obtención de valores de E_b anómalos, ya que típicamente la presencia de especies ferrosas o incluso de Fe⁰ ocasionaría una disminución en el valor de energía de enlace [Yamashita y col. 2008]. Además, el incremento de *r* en relación a su par oxidado 4Fe900ac sugeriría una redistribución de las especies de Fe sobre la superficie del catalizador 4Fe900ac-R.

Para las muestras de catalizadores usados en reacción la relación *r* disminuyó aún más debido a la lixiviación de Fe en el medio ácido de reacción, indicando la sustracción de Fe desde la superficie de los catalizadores.

Nuevamente, se debe indicar que las determinaciones de XPS pueden presentar ciertas anomalías. Sumado a las posibles causas ya mencionadas (apartado 4.1.7 del Capítulo 4), se debe agregar que para el catalizador reducido (4Fe900ac-R) el tiempo que transcurre entre el envío de la muestra y la determinación de XPS podría favorecer la re-oxidación de la superficie del material. Estas anomalías podrían haberse manifestado en los resultados obtenidos para el catalizador 4Fe400, que arrojó una baja relación *r* en relación a 4Fe900 y en las determinaciones

de Eb para el catalizador reducido 4Fe900ac-R, cuyo valor de energía de enlace fue similar al obtenido para 4Fe900ac.

5.3.7 Espectroscopía Mössbauer

El estado de oxidación de las especies de Fe se investigó por espectroscopía Mössbauer². Se analizaron muestras de catalizadores frescos y usados. La Tabla 5.5 muestra los parámetros obtenidos para el catalizador calcinado a 900 °C y para el mismo material tratado por lavado ácido con diferentes ácidos carboxílicos. A temperatura ambiente solo se detectó un doblete con parámetros hiperfinos típicos de Fe³⁺ (Figura 5.12-a), donde el espectro para el material 4Fe900ac resulta representativo de los catalizadores 4Fe900 y 4Fe900ox. Este doblete puede ser asignado a iones Fe³⁺ paramagnéticos difundidos en el interior de la Al₂O₃ en diferentes huecos o a partículas superparamagnéticas de α -Fe₂O₃ (partículas muy pequeñas, en general inferiores a los 8 nm). Para discernir entre ambas posibilidades sería necesario realizar la medición de Mössbauer a baja temperatura. Si las especies de Fe se presentaran en la fase α -Fe₂O₃, se anularía la relajación superparamagnética y aparecería un sextuplete (seis picos). En cambio si fuesen iones Fe³⁺ paramagnéticos se seguiría detectando un doblete. Sin embargo, teniendo en cuenta la historia térmica de la muestra (calcinación a 900 °C) sería muy improbable evitar procesos de sinterizado superficial, a partir de lo cual si el hierro se encontrara en la forma de partículas de α -Fe₂O₃, estas partículas estarían magnéticamente bloqueadas y darían un sextuplete aún a 25 °C. Además, la elevada temperatura de tratamiento térmico favorece la difusión de los iones en el interior de las redes de los soportes, siempre que su tamaño y carga lo permita, tal y como sucede en el caso de cationes Fe y Al. En función de estas consideraciones, no se espera un aporte significativo de estos análisis complementarios pendientes.

Luego de ser utilizado en reacción química, el catalizador 4Fe900ac mantuvo los valores de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, parámetros a partir de los que podría

² Las determinaciones de Espectroscopía Mössbauer presentadas en esta sección fueron realizadas en colaboración con el Dr. Sergio Marchetti (CINDECA-CONICET), quien se ha encargado de la interpretación de los resultados preliminares obtenidos.

inferirse que el catalizador usado contiene especies de Fe en el mismo estado de oxidación que el catalizador fresco.

Tabla 5.5. Resultados de Mössbauer para los catalizadores 4Fe900, 4Fe900ox y 4Fe900ac fresco y usado.

| Parámetros | 4Fe900 | 4Fe900ox | 4Fe900ac | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | FRESCA | USADA |
| δ (mm/s) | $0,31 \pm 0,01$ | $0,31 \pm 0,01$ | $0,30 \pm 0,01$ | $0,29 \pm 0,01$ |
| Δ (mm/s) | $1,03 \pm 0,01$ | $1,03 \pm 0,01$ | $1,05 \pm 0,01$ | $0,99 \pm 0,01$ |
| % | 100 | 100 | 100 | 100 |

δ : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α -Fe a 25 °C);

Δ : desdoblamiento cuadrupolar.

También se analizaron las muestras frescas y usadas del catalizador reducido 4Fe900ac-R (Tabla 5.6). Los catalizadores reducidos mostraron dos dobletes (interacciones roja y azul en la Figura 5.12-b). La interacción roja corresponde a iones Fe^{3+} y vale la misma interpretación comentada previamente. El segundo doblete (interacción azul) posee parámetros hiperfinos típicos de iones Fe^{2+} , deducido a partir de su elevado valor de δ . Probablemente, estos iones provengan de la reducción de cationes Fe^{3+} superficiales, difundidos en el interior de la Al_2O_3 . Sin embargo, a diferencia del catalizador 4Fe900ac, la reacción química produjo una pequeña variación: mientras que los parámetros del Fe^{3+} no experimentaron cambios, para los iones Fe^{2+} el corrimiento isomérico mostró una cierta disminución. Esto indicaría cierto grado de oxidación de esta especie, lo cual puede relacionarse directamente con el mecanismo de reacción implicado en la oxidación tipo-Fenton.

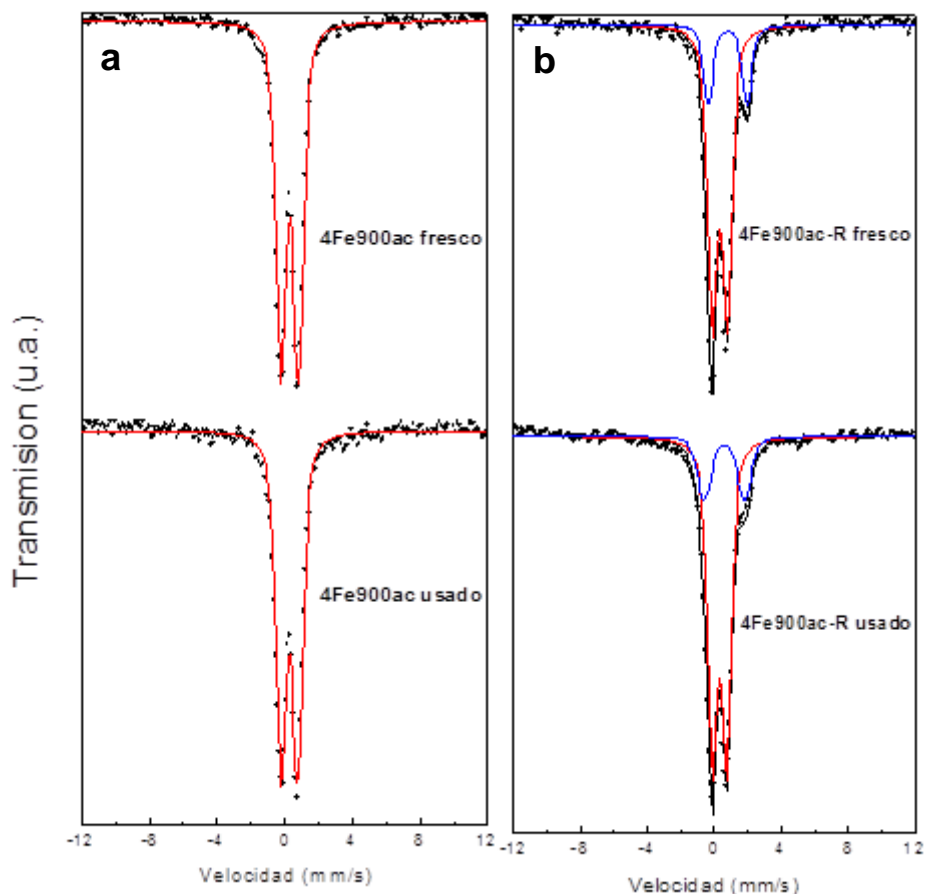


Figura 5.12. Resultados de Mössbauer para los catalizadores (a) 4Fe900ac y (b) 4Fe900ac-R a temperatura ambiente. Se muestran los espectros para las muestras frescas y usadas.

Tabla 5.6. Resultados de Mössbauer para el catalizador 4Fe900ac-R fresco y usado.

| Parámetros | | FRESCA | USADA |
|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| δ (mm/s) | Fe^{3+} | $0,35 \pm 0,01$ | $0,33 \pm 0,01$ |
| Δ (mm/s) | | $0,90 \pm 0,01$ | $0,85 \pm 0,01$ |
| % | | 79 ± 1 | 79 ± 1 |
| δ (mm/s) | Fe^{2+} | $0,82 \pm 0,02$ | $0,62 \pm 0,02$ |
| Δ (mm/s) | | $2,31 \pm 0,05$ | $2,40 \pm 0,04$ |
| % | | 21 ± 1 | 21 ± 1 |

δ : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α -Fe a 25 °C);

Δ : desdoblamiento cuadrupolar.

5.4 Ensayos de peroxidación catalítica de soluciones acuosas de fenol en modo continuo

Se realizaron ensayos de peroxidación catalítica de soluciones concentradas de fenol (1 – 5 g/L) en un reactor de lecho fijo bajo operación en continuo, alimentando las soluciones reactivas en modo ascendente desde la parte inferior del reactor. Esta configuración basada en un lecho fijo inundado asegura el buen mojado del catalizador por parte de la fase líquida y previene la retención de burbujas (aire y CO₂, proveniente de la mineralización del contaminante orgánico), que pueden ser eliminadas por la parte superior [Eigenberger y col., 2012]. Se estudiaron diferentes parámetros del proceso con el objetivo de comprender el funcionamiento del reactor y caracterizar la performance del sistema catalítico, en términos de actividad, estabilidad y eficiencia en el consumo de H₂O₂.

5.4.1 Ajuste de las condiciones primarias de reacción

En una primera instancia se realizó la puesta a punto del reactor y de las condiciones de operación en reacción. Se realizó un ajuste preliminar de las variables primarias: se fijó una temperatura de operación de 70 °C (a temperaturas inferiores no se obtuvieron niveles de mineralización aceptables, X_{COT} < 50%); se ajustaron los caudales de reactivos de modo de obtener un tiempo de residencia comparable al de otros trabajos reportados en la literatura [Martínez y col. 2007; Melero y col. 2009; Botas y col. 2010]; se ajustó la alimentación de oxidante de modo de optimizar la eficiencia de su consumo, en relación a los requerimientos propios de cada sistema en cuestión.

Se realizó un ensayo blanco cargando la columna con pellets de alúmina fresca (m_{Al₂O₃} = 20 g), obteniéndose conversiones despreciables de fenol, COT y H₂O₂.

Además, se debió tener en cuenta el ajuste de la temperatura del reactor al inicio de los ensayos. Como se sabe, la reacción Fenton produce calor; luego del periodo de inducción el comienzo de la reacción se vio acompañado por un incremento en la temperatura del reactor (evaluado en el seno del lecho catalítico). Para evitar el desarrollo de puntos calientes dentro de la columna,

todos los ensayos fueron iniciados a una temperatura inferior, en el rango de 55 – 60 °C (ajustada a partir del agua de calentamiento que circula a través de la camisa del reactor), de modo de evitar que la temperatura dentro del reactor exceda los 70 °C durante el pico de exotermia generado al inicio de la etapa de reacción. Una vez iniciada la reacción, la temperatura del reactor se elevó alrededor de 10 °C; a partir de este momento se mantuvo la temperatura del reactor en 70 °C regulando su valor con el agua de calentamiento.

De acuerdo al decaimiento en los niveles de actividad (conversión de fenol, COT y H₂O₂) debido al desarrollo de procesos de desactivación catalítica, se fijó la duración de los ensayos en el rango de 8 – 14 h.

5.4.2 Efecto del tratamiento ácido sobre la performance catalítica

La Figura 5.13 compara los resultados obtenidos para ensayos extendidos con el catalizador sin tratar (4Fe900) y los catalizadores tratados (4Fe900ac y 4Fe900ox). Para todos los experimentos, la oxidación comenzó luego de un periodo de inducción de dos horas. A este punto, se observó un cambio de color de la solución (de transparente a marrón claro, debido a la formación de especies intermediarias tipo quinonas) acompañado de un incremento en el consumo de agente oxidante (hasta el 100% de su conversión) y de un aumento en la temperatura del reactor. Se debe notar que previo al comienzo de la fase de reacción, se detectó la coloración gradual del lecho catalítico desde las capas superiores hasta las inferiores (Figura 5.14); una vez iniciada la reacción, esta coloración desapareció progresivamente y los niveles de conversión alcanzaron niveles de estado estacionario. A partir de este hecho experimental, se podría hipotetizar que para la configuración de reactor tipo lecho fijo, no es factible activar el inicio de la oxidación mediante la presencia de Fe solubilizado (debido al corto tiempo de contacto entre el efluente y la fase sólida); así, el comienzo de la oxidación requeriría de la acumulación de cierta concentración de intermediarios orgánicos que activen la superficie del material, facilitando la reducción de Fe(III) a Fe(II) y acelerando la producción de radicales •HO [Chen y Pignatello, 1998]. Según esta lógica, tiene sentido que el proceso de activación del

material se inicie en las capas superiores del lecho, donde el tiempo de residencia de la fase líquida es mayor.

Una vez establecida la fase de reacción, los niveles de conversión de H_2O_2 disminuyeron progresivamente en el transcurso de la reacción. Por otra parte, las conversiones de COT y fenol mostraron comportamientos diferentes; éstas permanecieron en valores constantes durante las primeras 7 – 8 horas del ensayo de CWHPO y luego disminuyeron gradualmente, mientras que los valores de pH del medio de reacción permanecieron bajos y bastante uniformes a lo largo de todo el ensayo, debido a la fuerte acumulación de ácidos carboxílicos.

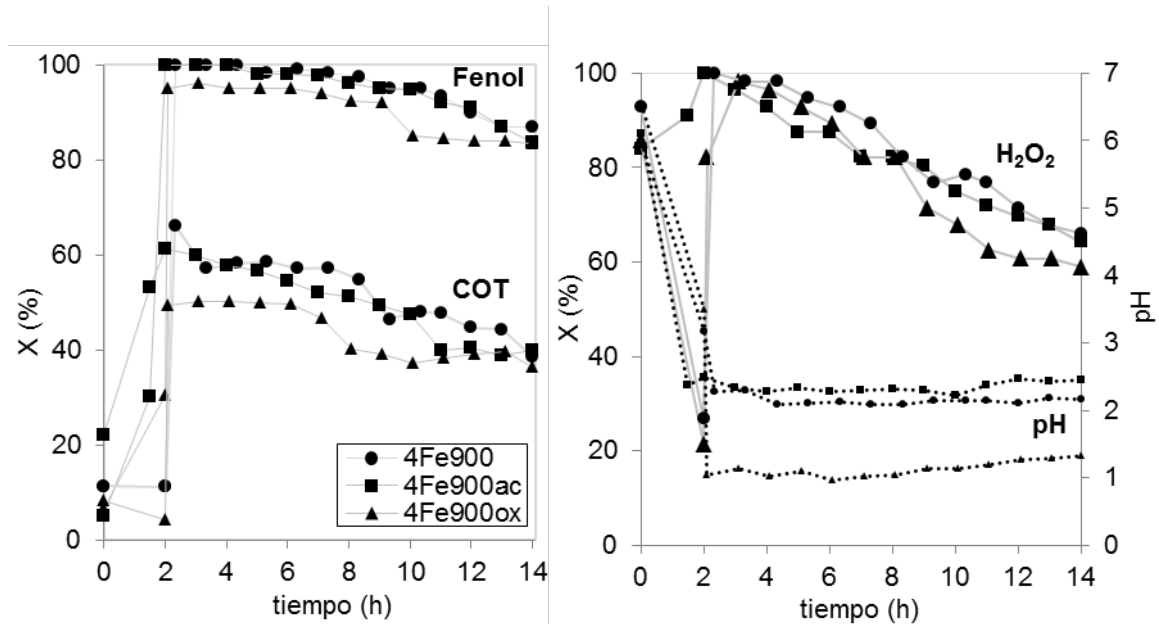


Figura 5.13. Ensayos extendidos de CWHPO de fenol: Efecto del tratamiento ácido. Conversiones de fenol, COT, H_2O_2 y evolución del pH ($T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 10,5$).

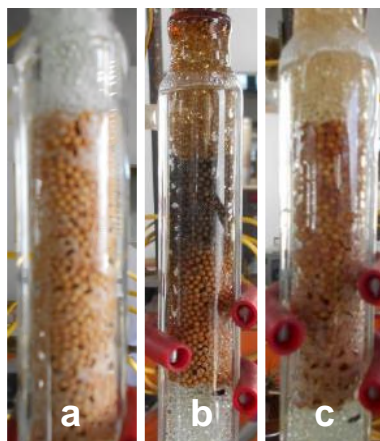


Figura 5.14. Aspecto visual del lecho catalítico: (a) período de inducción; (b) transición y (c) fase de reacción.

Típicamente en los procesos avanzados de oxidación, menores concentraciones de contaminante modelo favorecen niveles de mineralización completos, o al menos muy elevados. En este caso particular, la alta carga inicial de fenol ocasionó una acumulación importante de intermediarios orgánicos, alcanzando como máximo valores de conversión de COT en el orden del 60%, para 4Fe900 y 4Fe900ac. En particular, la presencia de ácidos carboxílicos sería la responsable del descenso del pH del efluente tratado que se colecta a la salida del reactor. Así, la fuerte acidez de la solución promovió la solubilización de especies activas de Fe. A pesar de las condiciones agresivas del medio de reacción ($\text{pH} < 3$), los niveles de lixiviado se vieron marcadamente reducidos para los catalizadores tratados con ácidos orgánicos (Figura 5.15); en un 40% para 4Fe900ac y hasta un 56% para 4Fe900ox, en relación al material sin tratar 4Fe900 (cuyo nivel de Fe lixiviado fue del 25%). Otra vez, los niveles de lixiviado obtenidos pueden considerarse aceptables considerando la elevada concentración inicial de fenol.

Con fines comparativos, la Figura 5.15 también incluye los resultados de reacción para el catalizador calcinado a 400 °C (indicado como 4Fe400). Si bien se podría suponer que la configuración de reactor de lecho fijo permitiría una incidencia inferior de los fenómenos de solubilización de la fase activa en comparación con la utilización de tanques agitados, los experimentos con el catalizador 4Fe400 mostraron elevados niveles de lixiviación, del orden de 62% (valor de Fe lixiviado que resulta comparable al reportado para el catalizador 2FeAl400 en

el apartado 4.2.6, Capítulo 4). Para el sistema 4Fe400, la desactivación del catalizador se debió principalmente a los altos niveles de hierro lixiviado, que comprometieron en forma directa los niveles finales de conversión alcanzados. En este sentido, el tratamiento térmico a 900 °C permitió una mejora significativa en cuanto a la estabilidad de las especies soportadas, reduciendo los niveles de lixiviado en un 60%. Para las muestras tratadas con ácidos orgánicos este efecto fue aún más notorio, reduciendo el nivel de lixiviado hasta en un 80%.

En cuanto al desempeño de los dos catalizadores tratados, las diferencias entre ambos no fueron determinantes, tanto en términos de eficiencia de consumo de oxidante como Fe lixiviado. De los resultados de caracterización, no se desprenden diferencias significativas entre las muestras de catalizadores. Sin embargo, la performance del proceso de CWHPO para el catalizador 4Fe900ox resultó ligeramente inferior (Figura 5.13). La primera meseta en la conversión de COT se estableció en un valor más bajo (de aproximadamente el 50%) y se desactivó más rápidamente, alcanzando un valor final del 40%. Además, el perfil de pH del efluente también presentó valores inferiores, posiblemente vinculados al menor nivel de mineralización y por consiguiente, la mayor acumulación de intermediarios ácidos.

Si bien el contenido inicial de Fe de los catalizadores tratados es el mismo, el grado de interacción de los ácidos orgánicos con el soporte podría no serlo. Considerando las constantes de acidez de ambos, el tratamiento con ácido oxálico ($pK_{a1} = 1,27$; $pK_{a2} = 4,27$) resultaría más fuerte que el correspondiente con ácido acético ($pK_a = 4,76$) y podría no solo remover las especies de Fe, sino también redispersarlas en el soporte. Este proceso de redispersión podría explicar la presencia de especies más estables sobre el soporte de alúmina, pero al mismo tiempo menos activas catalíticamente para la mineralización de fenol.

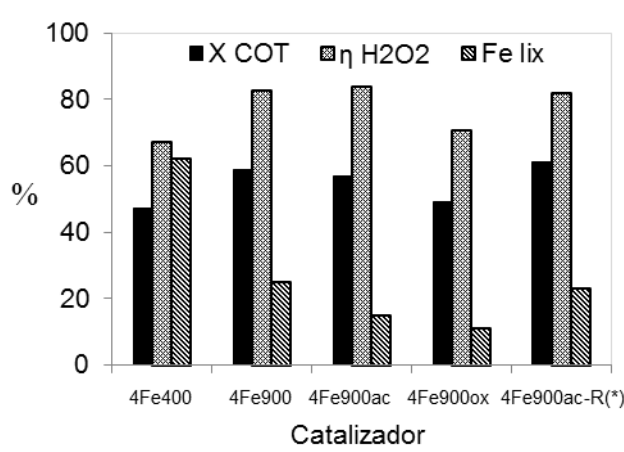


Figura 5.15. Conversión de COT, eficiencia η y % de Fe lixiviado para los diferentes catalizadores ensayados: 4Fe400, 4Fe900, 4Fe900ac, 4Fe900ox and 4Fe900ac-R ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 10,5\text{ ó } *11,2$). Las conversiones de COT y las eficiencia de H_2O_2 se calculan sobre un promedio de las primeras 6 h de reacción luego del periodo de inducción.

5.4.3 Efecto del tratamiento de reducción en corriente de H_2

El comportamiento del catalizador reducido (4Fe900ac-R) fue diferente al del resto de los materiales ensayados. El tiempo de inducción prácticamente desapareció y se obtuvieron conversiones de COT en el rango de 65 – 70% durante la primera hora de reacción. Sin embargo, el decaimiento de los niveles de conversión de COT fue más marcado y luego de 8 horas de operación decayeron a valores en torno al 45%. La estabilidad del catalizador, en términos de resistencia a la solubilización, fue parcialmente afectada por el tratamiento de reducción. Los niveles de lixiviación resultaron superiores a los de los catalizadores tratados con ácidos orgánicos, alcanzando un nivel final de Fe lixiviado del 23% (Figura 5.15). Como fue reportado por Muñoz y col., las especies Fe(II) presentes en el catalizador reducido tendrían mayor facilidad de formar complejos con intermediarios de reacción y/o solubilizarse en el medio de reacción [Muñoz y col. 2013; Sulzberger, 1995].

5.4.4 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

Otro aspecto a ser considerado es la dosis de agente oxidante. Bajo las condiciones experimentales adoptadas, en las que el consumo de oxidante es incompleto (debido a la acumulación de especies refractarias frente al proceso de oxidación), los requerimientos de

H₂O₂ pueden ser inferiores a la dosificación estequiométrica. Como reportaron Gogate y Pandit, se debe tener especial cuidado en la dosificación de agente oxidante, ya que el exceso de H₂O₂: i) incrementa el nivel final de Demanda Química de Oxígeno (DQO) del efluente tratado; ii) resulta tóxico para muchos microorganismos, especialmente cuando la oxidación vía mecanismo Fenton es utilizada como pretratamiento de una oxidación biológica y iii) puede actuar como *scavenger* con los radicales •HO [Gogate y col. 2004]. Entonces, la carga de H₂O₂ debe ser ajustada de tal modo que sea utilizada por completo en el curso de la reacción de oxidación y esta dosificación depende de las características particulares del sistema bajo estudio. Para los sistemas catalíticos en base Fe estudiados en reactores discontinuos, hemos registrado que un exceso en la cantidad de oxidante suministrado repercute negativamente sobre el avance del proceso de oxidación (apartado 4.2.5). En este sentido, se debe llegar a una solución de compromiso con la máxima eficiencia de consumo de H₂O₂ (evitando la dosificación en exceso de oxidante), manteniendo los niveles de mineralización tan altos como sea posible (si la concentración de peróxido de hidrógeno es demasiado baja, el avance del proceso de oxidación se ve detenido). Sobre esta base, se seleccionó una relación sub-estequiométrica de [H₂O₂]/[fenol] igual a 10,5 y de 11,2 para 4Fe900ac-R, ya que este último material descompone más activamente el H₂O₂. Aunque las conversiones de oxidante no fueron completas a lo largo de todo el ensayo, los catalizadores mostraron elevados niveles de eficiencia en el consumo de H₂O₂, superiores al 80% para los catalizadores 4Fe900, 4Fe900ac y 4Fe900ac-R (Figura 5.15).

5.4.5 Evaluación de la contribución homogénea

Debido a que los niveles de lixiviado no pueden considerarse despreciables, las especies de Fe solubilizadas podrían estar contribuyendo al proceso global de degradación. Con la finalidad de evaluar tal contribución, se realizaron una serie de experimentos *batch* llevados a cabo a 70 °C durante 4 horas, utilizando una configuración experimental similar a la reportada para los ensayos discontinuos comentados en el Capítulo 4; la Tabla 5.7 muestra los resultados obtenidos. Se debe notar, que estos experimentos discontinuos no son representativos de los

ensayos continuos, pero sirven para estimar la actividad catalítica de las especies de Fe solubilizadas en el medio de reacción, acumuladas en el efluente colectado a la salida del reactor. Por otra parte, una aproximación de la contribución homogénea bajo operación en continuo sería errónea debido a la imposibilidad de reproducir el tiempo de residencia de los ensayos heterogéneos; debe considerarse que al adicionar Fe homogéneo al balón de alimentación de fenol, la oxidación comenzaría en la conexión tipo-Y donde se unen las corrientes de oxidante y contaminante orgánico.

En primer lugar, se evaluó la actividad catalítica del efluente de salida de un experimento típico utilizando el catalizador 4Fe900, con el que se obtuvo mayor nivel de lixiviación ($COT_0 = 1160$ mg/L; $[H_2O_2]_0 = 0,67$ mol/L, Ensayo N° 1 en la Tabla 5.7). Luego de 4 horas en el reactor *batch*, la conversión de COT resultó de tan sólo el 3%. Este bajo nivel de mineralización podría deberse a: i) el Fe disuelto se encuentra coordinado con anillos bencénicos y/o se encuentra formando complejos con ácidos orgánicos que poseen escasa actividad catalítica [Mijangos y col. 2006; Zazo y col. 2005]; ii) el sobrenadante de reacción se compone de compuestos orgánicos refractarios que no pueden ser mayormente oxidados a partir del Fe lixiviado. Para una mejor elucidación de la actividad de las especies disueltas en el efluente tratado, se llevó a cabo un segundo experimento donde se evaluó la actividad del efluente, pero adicionando fenol fresco y H_2O_2 de modo de ajustar el COT inicial al mismo valor que el utilizado en los ensayos en continuo ($COT_0 = 3830$ mg/L; $[H_2O_2]_0 = 0,67$ mol/L, Ensayo N° 2 en la Tabla 5.7). Durante los primeros 60 min de reacción se registró un periodo de inducción, luego del cual, las conversiones de fenol y COT comenzaron a aumentar, alcanzando valores finales del 78% y 40%, respectivamente. La presencia de tal fase de inducción podría explicar la menor actividad de las especies de Fe presentes en el sobrenadante debido a la formación de complejos organometálicos solubles que condicionan la reactividad del hierro en fase homogénea [Melero y col. 2007; Santos y col. 2005]. Algunos autores han reportado la formación de complejos tipo oxalatos de Fe [Zazo y col. 2006]. La formación de estos complejos podría impedir la reducción de Fe(III) a especies ferrosas y afectar así la generación de radicales hidroxilo y el progreso del proceso de oxidación.

Tabla 5.7. Resumen de experimentos para evaluar la contribución homogénea.

| N° de Ensayo | Contaminante | Catalizador | COT ₀ (mg/L) | t = 60 min | | t = 240 min | |
|--------------|--|--|-------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | | | | X _{COT} (%) | X _{Fenol} (%) | X _{COT} (%) | X _{Fenol} (%) |
| 1 | COT residual (efluente tratado) | Fe lixiviado (efluente tratado) | 1160 | 0 | | 3 | - |
| 2 | COT residual (efluente tratado) + Fenol fresco | Fe lixiviado (efluente tratado) | 3830 | 1 | 2 | 40 | 78 |
| 3 | Fenol | Fe(SO ₄).7H ₂ O (46 mg/L) | 3830 | 42 | 100 | 47 | 100 |
| 4 | Fenol | FeCl ₃ .6H ₂ O (46 mg/L) pH ₀ = 3 | 3830 | 40 | 100 | 48 | 100 |

Además se realizaron ensayos homogéneos Fenton (FeSO₄.7H₂O) y tipo-Fenton (FeCl₃.6H₂O), con ajuste de pH inicial a 3 para evitar la precipitación de Fe). La concentración de Fe empleada se ajustó a la concentración promedio de Fe lixiviado durante el ensayo extendido con el catalizador 4Fe900 (Ensayos N° 3 y 4, Tabla 5.7). Con ambos catalizadores homogéneos, la conversión de fenol fue prácticamente completa luego de los primeros 10 min de reacción, sin registrarse la presencia de periodo de inducción. Las conversiones finales de COT resultaron similares (47 and 48%, respectivamente); sin embargo, la velocidad de mineralización inicial fue más lenta en presencia de especies férricas, en concordancia con Bautista y col. 2014. Se debe notar que estos experimentos sobreestiman la contribución homogénea, dado que la liberación de especies de Fe es un proceso gradual a lo largo del lecho catalítico y el tiempo de contacto entre el efluente y la fase sólida es reducido.

De acuerdo con estos resultados, la presencia de un periodo de inducción al comienzo de los ensayos en continuo indicaría que la reacción es iniciada por un mecanismo heterogéneo. A pesar de los niveles de Fe lixiviado registrados, el Fe disuelto presente en el efluente de salida podría estar formando complejos metálicos con intermediarios refractarios provenientes de la mineralización incompleta de fenol, que poseen una actividad catalítica pobre. De esta manera, la influencia del Fe homogéneo como contribución secundaria a la mineralización de fenol resultaría extremadamente limitada. Además, debido al bajo tiempo de contacto entre el efluente

y la fase sólida dentro del lecho catalítico en los experimentos en continuo, la actividad catalítica global puede atribuirse exclusivamente a fenómenos heterogéneos.

5.4.6 Procesos de desactivación catalítica

Para todos los sistemas catalíticos estudiados, utilizando 5 g/L de concentración inicial de fenol, la performance catalítica se vio afectada con el transcurso del tiempo del ensayo debido a procesos de desactivación catalítica. Los procesos de lixiviación de especies activas de Fe no serían los únicos responsables de la desactivación; a medida que avanzó el proceso de oxidación se observó la formación de depósitos oscuros sobre la superficie de los pellets de catalizador (Figura 5.16). Estos depósitos estarían asociados a la acumulación de intermediarios de reacción, presumiblemente de tipo polimérico, que ensuciarían la superficie del catalizador, obstruyendo los sitios activos y disminuyendo los niveles de conversión alcanzados. Otros autores han reportado la formación de intermediarios sólidos debido a la oxidación incompleta de fenol [Zazo y col. 2012], aunque este mecanismo de desactivación ha sido más comúnmente documentado para estudios de degradación de fenol mediante oxidación húmeda con aire CWAO (apartado 1.4.1, Capítulo 1). Nuevamente, la elevada carga de fenol inicial conduciría a la formación de mayores cantidades de estos depósitos. De este modo, bajo las condiciones de operación estudiadas, la contribución de procesos de desactivación por *fouling* debe ser tenida en consideración.

La naturaleza de los depósitos carbonosos fue analizada por FTIR (Figura 5.17). Se observó que tales depósitos se deberían principalmente a la acumulación de intermediarios tipo quinonas y ácidos carboxílicos sobre la superficie del catalizador. El espectro de FTIR mostró una banda amplia alrededor de 3500 y 1650 cm^{-1} , que puede ser asociada a bandas en los modos de tensión y flexión de moléculas de agua adsorbidas sobre la muestra. Para el catalizador usado (a), el pico a 1670 cm^{-1} podría relacionarse con la vibración de tensión del grupo carbonilo proveniente de intermediarios del tipo quinonas y ácidos carboxílicos. Las bandas alrededor de 1400 cm^{-1} y 1275 cm^{-1} se deberían a la acumulación de ácidos carboxílicos; la primera relacionada a la

combinación de vibraciones de tensión de C–O y deformación del O–H y la segunda a vibraciones de deformación de O–H [Sócrates, 2001]. Como puede observarse en el espectro indicado como (b), luego de la etapa de recalcinación a 500 °C, se eliminan las bandas asociadas con enlaces que contengan carbono.



Figura 5.16. Aspecto visual del catalizador 4Fe900ac fresco y usado en la oxidación de 5 g/L de fenol.

Además, se realizaron estudios de ATG sobre las muestras de catalizadores usados. En todos los casos se registró una pérdida de peso < 5% (en el rango de 150 – 500 °C) que sería compatible con la presencia de depósitos carbonosos poliméricos. Por otra parte, esta cantidad en peso representa aproximadamente un 3% de la cantidad total de carbono orgánico alimentado al reactor a lo largo del tiempo de operación. Por lo tanto, el error al despreciar esta cantidad en la reducción de COT producida por formación de polímeros (y no por mineralización) resultaría mínimo.

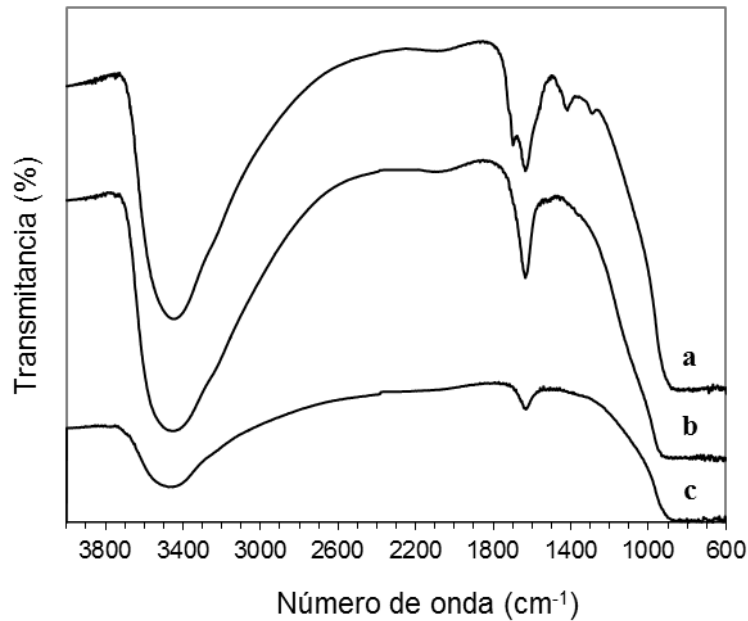


Figura 5.17. Espectro IR para el catalizador 4Fe900: (a) muestra usada, (b) muestra usada y recalcinada a 500 °C y (c) catalizador fresco.

Las muestras de catalizadores usados fueron inspeccionadas por MEB. Las imágenes obtenidas no revelaron diferencias entre los catalizadores usados en relación a la topografía superficial observada para los catalizadores frescos mostrada en la Figura 5.9.

5.4.7 Vida útil del catalizador 4Fe900

Luego del ensayo extendido de 14 horas, se estudió la vida útil del catalizador 4Fe900 en tres ensayos sucesivos de 9 horas cada uno, con etapas de calcinación intermedias a 500 °C para remover los residuos orgánicos depositados sobre la superficie del material. La Figura 5.18 resume los principales resultados de reacción después de cuatro ensayos consecutivos (un total de 41 horas de operación en continuo). Luego del tratamiento de calcinación sobre las muestras de catalizadores usados, se recuperaron los niveles iniciales de mineralización en relación al catalizador 4Fe900 fresco. En cuanto a la estabilidad, a medida que avanzó el tiempo de operación, los niveles de Fe lixiviado fueron disminuyendo en proporción (teniendo en cuenta que cada nuevo ensayo se inició con una carga total de Fe inferior con respecto al ensayo

anterior). El proceso de solubilización pudo ser minimizado, o bien debido a una disminución en la fuerza impulsora por la presencia de menor cantidad de especies metálicas en el catalizador heterogéneo o debido a que el Fe que permaneció soportado (después de los sucesivos ensayos de reacción) se encuentra constituido por especies más estabilizadas sobre la alúmina. Se debe notar que luego del primer ensayo de CWHPO con el catalizador 4Fe900 el nivel de Fe lixiviado (~ 25%) resultó superior a la cantidad de Fe extraída durante los tratamientos con ácidos orgánicos (~ 10%), indicando que la compleja matriz de reacción resulta todavía más agresiva que el pretratamiento de lavado ácido. A partir de este hecho experimental, se podría postular la alternativa sustentable de realizar los lavados ácidos con el propio sobrenadante de CWHPO para promover la remoción de las especies de hierro más lábiles y prevenir su traspaso hacia el efluente fenólico. Por otra parte, luego de 41 h de operación en continuo, el contenido de Fe presente en el catalizador sólido usado (~ 3 %P/P Fe) se aproximaría al contenido de Fe no extraíble por ataque con HNO₃ durante el protocolo de extracción ácida en las determinaciones de Fe sobre muestras sólidas. Esto daría evidencia de la retención de una fracción de especies de Fe fuertemente estabilizada sobre la matriz de soporte y menos susceptibles de ser lixiviadas en el medio de reacción.

Durante los ensayos de ciclo de vida útil del catalizador 4Fe900, la menor carga de Fe presente en el reactor no impactó sensiblemente sobre la conversión máxima de COT alcanzada, que se mantuvo cercana al 55%. Del mismo modo las conversiones de H₂O₂ se vieron sólo ligeramente disminuidas luego de los sucesivos ensayos. La caída en la carga de Fe, desde un 4,2% hasta aproximadamente un 2,8% en peso no impactó críticamente sobre los niveles más altos de mineralización obtenidos ni sobre la eficiencia en el consumo de oxidante. Sin embargo, el decaimiento de los niveles de conversión sí resultó más pronunciado en cada ensayo de reacción, acompañado de periodos de inducción más largos y valores de pH de salida más bajos. El menor contenido de Fe presente en el catalizador podría modificar la distribución de productos intermediarios de reacción (de acuerdo al pH a la salida del reactor y a la mayor coloración del efluente tratado), promoviendo procesos más rápidos de desactivación por mayor acumulación de depósitos sólidos sobre la superficie de los pellets. Por otra parte, la

recuperación de los niveles máximos de conversión de COT a pesar de disponer de menores contenidos totales de Fe en el inicio de cada ensayo, podría ser evidencia de que el reactor opera con una carga excesiva de catalizador. Sin embargo, este presunto exceso de catalizador sólido resultaría beneficioso al proveer una cantidad adicional de centros activos de Fe que permitirían retardar la desactivación del catalizador sólido. A medida que transcurre el tiempo de operación el catalizador se desactiva por lixiviación de Fe y formación de depósitos carbonosos sobre la superficie de los pellets; en este sentido resulta crucial la utilización de un lecho catalítico que disponga de una elevada carga total de Fe para proveer sitios activos extras que sostengan en forma más prolongada los niveles de conversión y de pH obtenidos en el efluente tratado.

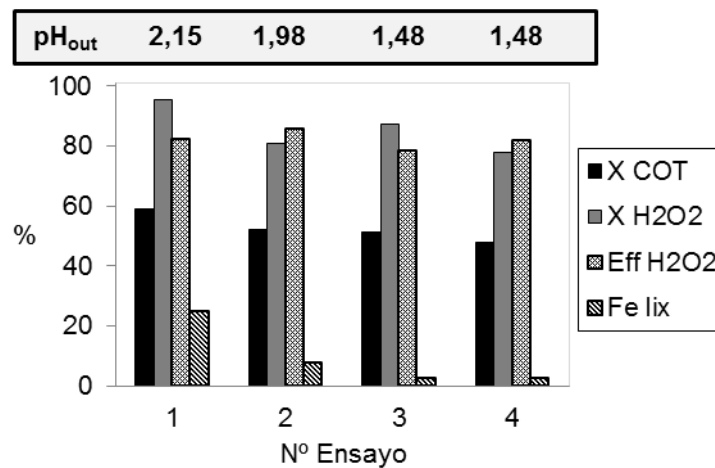


Figura 5.18. Vida útil del catalizador 4Fe900 ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 10,5$). Los porcentajes reportados se calculan sobre un promedio de las primeras 6 h de reacción luego del periodo de inducción.

5.4.8 Efecto de la carga de catalizador

Se estudió a modo preliminar el efecto de utilizar diferente volumen de lecho catalítico, al cargar el reactor con 6,7, 13,3 y 20 g de catalizador, modificando el tiempo de residencia a 1,3, 2,6 y 4 min, respectivamente. Para estos ensayos se utilizó el catalizador 4Fe900ac-R. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.19. Estos experimentos permiten visualizar la evolución de los perfiles de conversión, pH, y lixiviado a lo largo del lecho catalítico. Así, en un primer tramo del reactor ($W_{\text{cat}} = 6,7\text{ g}$) se alcanzó una conversión de fenol del 92%, una

reducción de COT del 44% y un 60% del consumo de H_2O_2 ($\eta = 91,5\%$). En el segundo tramo de reactor ($W_{cat} = 13,3$ g) los niveles de conversión se vieron notablemente incrementados, obteniendo: $X_{Fenol} = 98\%$, $X_{COT} = 59\%$, $X_{H_2O_2} = 78\%$ y $\eta = 94,2\%$. Mientras que para el tercer tramo de reactor ($W_{cat} = 20$ g) se mantuvieron prácticamente los mismos niveles de conversión de fenol y COT, con mayor consumo de oxidante debido a la disponibilidad de mayor número de centros activos, alcanzando: $X_{Fenol} = 100\%$, $X_{COT} = 62\%$, $X_{H_2O_2} = 95\%$ y $\eta = 82\%$. En todos los casos, el pH del efluente final se mantuvo cercano a 2, indicando la presencia de intermediarios ácidos de carácter refractario frente al proceso de oxidación, que representan aproximadamente un 40% de la carga de carbono orgánico inicial, y no pueden ser mayormente mineralizados incluso con un incremento del tiempo de residencia.

Como puede observarse, el último tramo de catalizador provee una carga adicional de centros activos, que repercutiría negativamente sobre los valores de eficiencia de consumo de oxidante debido a la formación de intermediarios refractarios que no pueden ser oxidados en las condiciones de operación bajo estudio. Sin embargo, a medida que avanza el tiempo de ensayo, el lecho catalítico se desactiva progresivamente debido a la formación de depósitos carbonosos; en este sentido, el último tramo de reactor serviría para proveer sitios adicionales y retardar el decaimiento en los niveles de conversión del efluente tratado.

En cuanto a los niveles de Fe lixiviado, la fuerte acumulación de intermediarios ácidos promovió niveles similares de lixiviación en el rango de 20 – 30%. Como ya se mencionó, el catalizador reducido favorece un mayor traspaso de especies de Fe hacia el efluente fenólico; no obstante la tendencia en los niveles de conversión alcanzados sería representativa de todos los sistemas catalíticos en base Fe ensayados, ya que luego de la fase de inducción los niveles de conversión de estado estacionario resultan comparables (Figura 5.15).

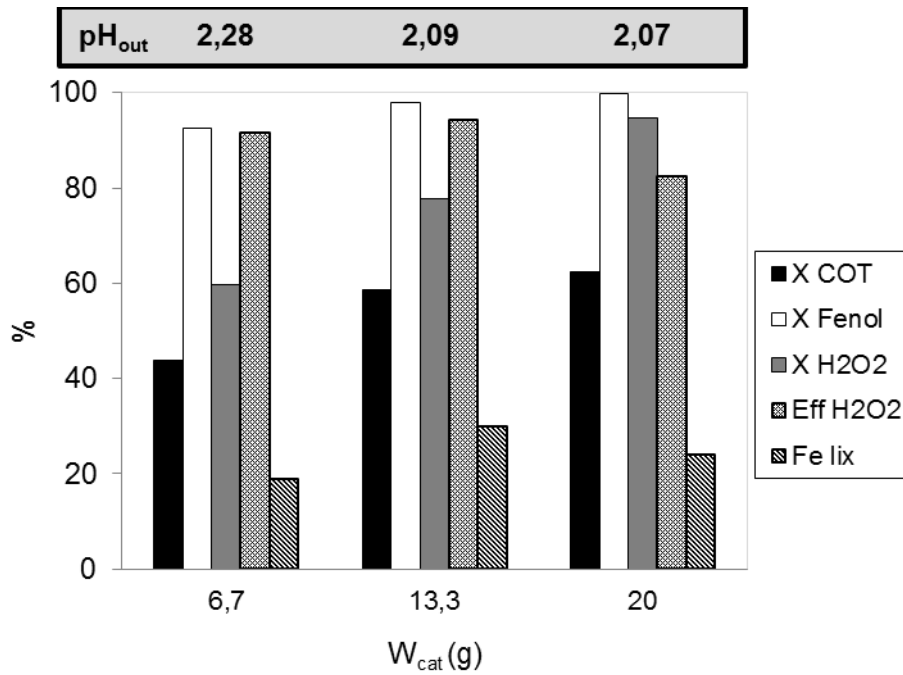


Figura 5.19. Efecto de la carga de catalizador (W_{cat}) con 4Fe900ac-R ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las primeras 4 h posteriores al periodo de inducción.

5.4.9 Efecto de la incorporación de una corriente de reciclo

También se estudió el efecto de incorporar una corriente de reciclo a la salida del reactor utilizando el catalizador 4Fe900ac-R. De este modo una fracción del efluente colectado (R) en la parte superior del reactor se realimentó a la columna junto con la alimentación fresca de fenol y oxidante. Para ello se ajustaron los caudales de modo de mantener un caudal total de fase líquida de 5,4 mL/min, conservando el tiempo de residencia de 4 min. Se debe notar que la proporción de agente oxidante se ajustó en relación a la alimentación de fenol fresco y que el efluente realimentado aporta una cierta concentración de H₂O₂ remanente, debido al nivel de conversión de peróxido de hidrógeno incompleto obtenido a la salida del reactor. La Figura 5.20 muestra los resultados obtenidos.

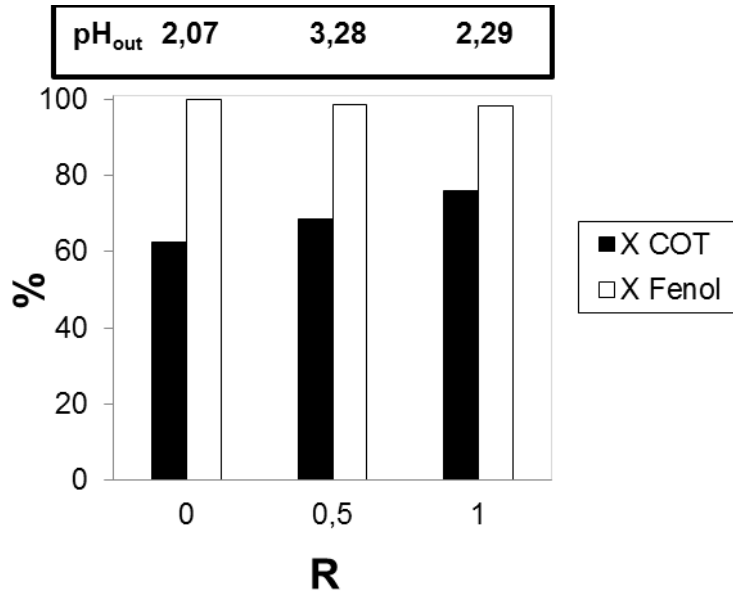


Figura 5.20. Efecto de la incorporación de una corriente de reciclo R con 4Fe900ac-R ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las primeras 4 h posteriores al periodo de inducción.

En todos los casos se registraron conversiones de fenol superiores al 98%. En cuanto al consumo de agente oxidante, para el ensayo sin reciclo y con $R = 0,5$ se detectó un remanente de concentración de H_2O_2 en el efluente de salida de aproximadamente $0,02\text{ mol/L}$ y $0,01\text{ mol/L}$, respectivamente (concentraciones que representan una elevada conversión de oxidante $\sim 95\%$, cuando se referencian al H_2O_2 contenido originalmente en el balón de alimentación); mientras que para el ensayo *batch*, la concentración de oxidante fue incrementándose debido a la acumulación progresiva de H_2O_2 residual proveniente del efluente tratado. Los valores de pH en el efluente tratado no siguieron una tendencia definida; sin embargo las diferencias en sus valores promedio podrían atribuirse a diversas distribuciones de intermediarios en la corriente de salida del reactor.

Como puede observarse, la incorporación de una corriente de reciclo produjo mejoras limitadas sobre los niveles de conversión de COT alcanzados, debido a la realimentación de una fracción de intermediarios refractaria frente al proceso de oxidación (que representaría aproximadamente un 25% del contenido total de carbono orgánico inicial). La Figura 5.21 muestra los perfiles para el ensayo llevado a cabo con recirculación total de la corriente de salida del reactor ($R = 1$,

ensayo *batch*). En el tope del reactor fue posible obtener valores de conversión de COT en el orden del 75%, mientras que en el reservorio de alimentación (volumen de solución efectivamente tratado en el tiempo de duración del ensayo) el valor de COT fue disminuyendo gradualmente hasta alcanzar una conversión del 63% al finalizar el ensayo.

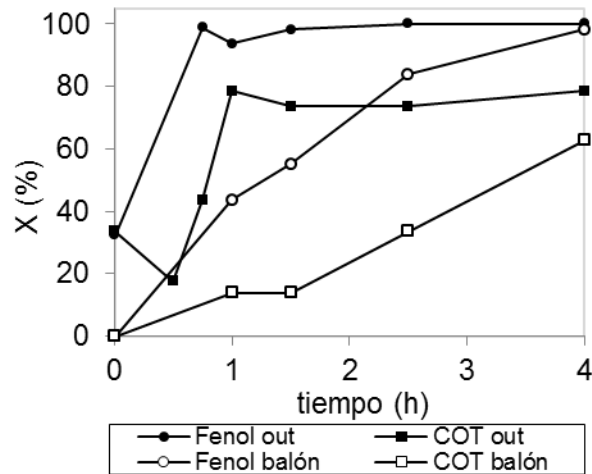


Figura 5.21. Ensayo de CWHPO de fenol con reciclo total $R = 1$ ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 5\text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20\text{ g}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $\theta = 4\text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 11,2$).

5.4.9.1 Acumulación de una fracción refractaria de COT

En todos los casos se registró la presencia de una fracción residual de COT en el efluente tratado, que representa alrededor de un 25 – 40% en relación a la carga total de carbono orgánico inicial que ingresa al lecho catalítico. Esta fracción se correspondería con la acumulación de intermediarios ácidos (de acuerdo al pH del efluente final), de naturaleza refractaria frente al proceso de oxidación en las condiciones de operación bajo estudio. Martínez y col. han estudiado la degradación de 1 g/L de fenol a 80 °C con un catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, utilizando una configuración de reactor análoga; estos autores también registraron la acumulación de especies refractarias (~25% del COT inicial) hacia la mineralización, debido principalmente a la presencia de ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico, acético y oxálico [Martínez y col. 2007]. La Figura 5.22 muestra la conversión de COT para la CWHPO de ácido acético y oxálico, llevada a cabo en un reactor discontinuo con el catalizador 4Fe900ac

a 70 °C. Para estos experimentos se ajustó la carga inicial de COT en 1500 mg/L (representando aproximadamente un 40% del COT inicial para un ensayo con 5 g/L de fenol), suministrando H₂O₂ en proporción estequiométrica (en relación a la reacción de mineralización completa para cada ácido carboxílico). A partir de los niveles de mineralización alcanzados, se evidenció que el ácido oxálico posee un carácter mucho más refractario frente al proceso de oxidación en las condiciones de operación bajo estudio, utilizando catalizadores Fe-alúmina [Pliego y col. 2014]. Al analizar la estabilidad del catalizador, se corroboró lo reportado por otros autores; mientras la oxidación de ácido acético registró valores de Fe lixiviado inferiores al 4%, la reacción de degradación de ácido oxálico registró niveles de lixiviado del orden del 30%, valor que se encuentra en concordancia con los máximos niveles de Fe lixiviado registrados para los catalizadores calcinados a 900 °C. Estos resultados confirmarían las observaciones publicadas por otros autores, indicando que la presencia de ácido oxálico en el medio de reacción sería la principal responsable del traspaso de especies activas a la fase líquida [Bautista y col. 2011; Zazo y col 2006].

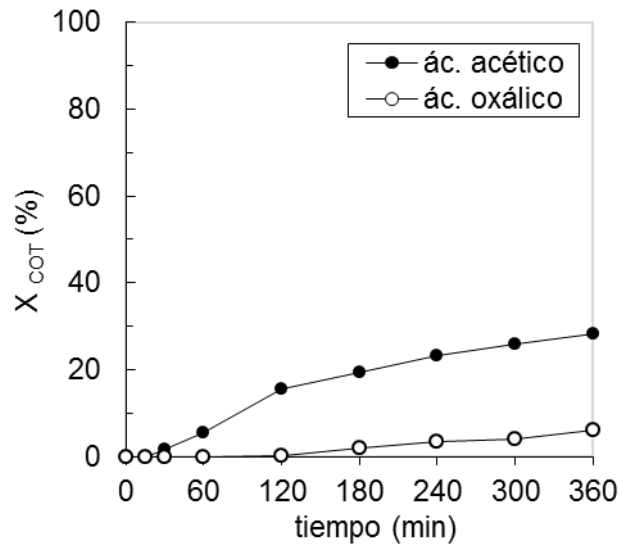


Figura 5.22. Conversión de COT para la CWHPO de ácidos orgánicos en un reactor discontinuo con el catalizador 4Fe900ac (T = 70 °C, [COT]₀ = 1,5 g/L, [Cat] = 9,1 g/L, dosificación H₂O₂ estequiométrica).

5.4.10 Efecto de la concentración inicial de fenol

Como es de esperarse, es posible obtener un mejor rendimiento catalítico al aplicar estos materiales a la remoción de cargas orgánicas menores. La Figura 5.23 muestra los resultados obtenidos para la degradación de una solución de 1 g/L de fenol con el catalizador 4Fe900ac; con fines comparativos también se incluyen los perfiles de conversión para la reacción utilizando 5 g/L de fenol. Como puede observarse, la menor concentración de contaminante orgánico influyó notoriamente sobre la evolución temporal de los perfiles de conversión y de pH, retrasando el alcance de las conversiones de estado estacionario. El incremento en el tiempo de inducción se debería a la menor acumulación de intermediarios orgánicos capaces de acelerar la activación de los materiales. Luego de 4 horas de fase de inducción, la conversión de COT alcanzó un máximo en torno al 85%, y luego de 6 h se estableció en un nivel del 65%. Se debe notar que cuando se utilizó una carga de fenol superior, se registró un decaimiento en los niveles de conversión, debido a la formación visible de depósitos carbonosos sobre la superficie de los pellets (Figura 5.16). Para las muestras de catalizadores utilizados en los ensayos con 1 g/L de fenol, también se registró una pérdida de peso < 5% (en el rango de 150 – 500 °C) por ATG, compatible con la presencia de especies carbonosas en la superficie; no obstante, los niveles de conversión se sostuvieron en el tiempo del ensayo, sin detectarse oscurecimiento de la superficie de los pellets (Figura 5.24), posiblemente debido a una incidencia menor de la formación de depósitos carbonosos. La pérdida de peso registrada por ATG podría corresponderse con la adsorción de ácidos carboxílicos (en correlación con los mayores niveles de COT obtenidos, en relación al ensayo con 5 g/L de fenol), en concordancia con los resultados reportados por Martínez y col. para la degradación de una solución fenólica con la misma concentración inicial de contaminante orgánico [Martínez y col. 2007].

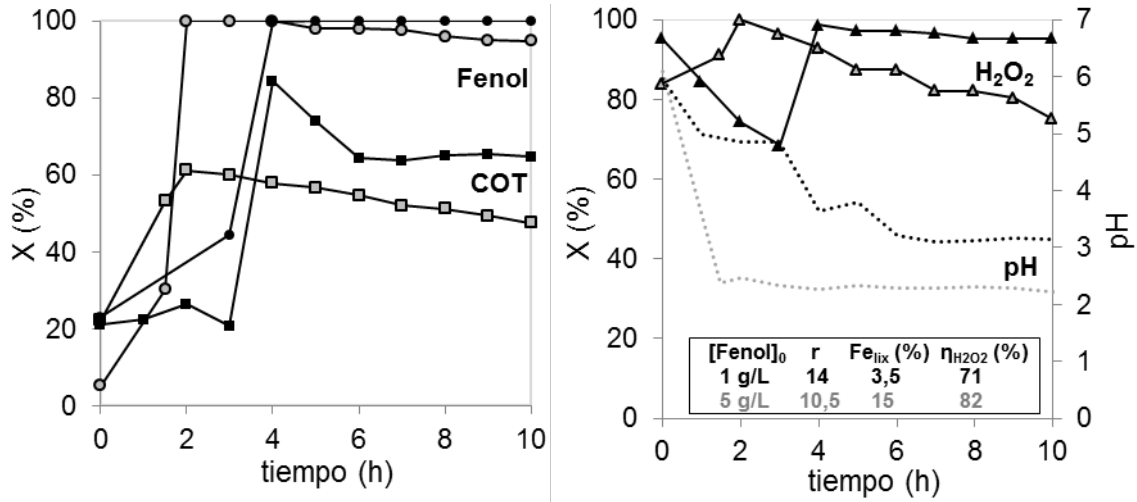


Figura 5.23. Ensayo de CWHPO para diferentes concentraciones de fenol con el catalizador 4Fe900ac. Conversiones de fenol, COT, H₂O₂ y evolución del pH (T = 70 °C, W_{cat} = 20 g, Q = 5,4 mL/min, θ = 4 min, con r = [H₂O₂]:[Fenol]).

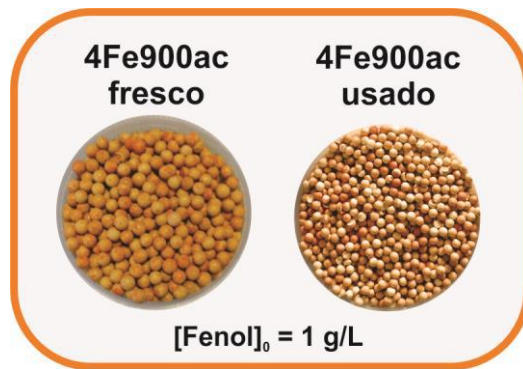


Figura 5.24. Aspecto visual del catalizador 4Fe900ac fresco y usado en la oxidación de 1 g/L de fenol.

En cuanto al uso de oxidante, se registró un consumo casi total del H₂O₂ alimentado en proporción estequiométrica; esto podría deberse a una carga excesiva de catalizador en el reactor, donde el excedente de sitios de Fe favorecería la descomposición casi completa de oxidante, disminuyendo así la eficiencia η. Sin embargo, la diferencia más marcada para los ensayos con 1 g/L de fenol se observó en los niveles de estabilidad catalítica. La menor acumulación de intermediarios ácidos (evidenciada por el perfil de pH) permitió reducir notablemente los niveles de Fe lixiviado, cuyo valor final fue de 3,5% (a partir del cual se pueden estimar un promedio de ~ 8,9 mg/L de Fe presentes en el efluente tratado, luego de 10

horas de tratamiento en continuo), porcentaje que se compara razonablemente con los valores reportados en la literatura [Martínez y col. 2007; Botas y col. 2010].

Asimismo resulta interesante determinar el perfil de concentración de Fe lixiviado (mg/L) a lo largo del ensayo continuo. Como se comentó previamente, la menor concentración de fenol permite obtener un efluente tratado menos coloreado (debido a la menor acumulación de intermediarios orgánicos), en el que es factible realizar determinaciones de Fe solubilizado a partir de mediciones directas sobre las muestras líquidas. La Figura 5.25 muestra el perfil de Fe lixiviado para el ensayo con 1 g/L de fenol. Como puede verse, luego de la fase de inducción el nivel de solubilización de Fe se estableció en torno a las 20 mg/L. A partir de estos resultados es posible balancear aceptablemente los resultados de lixiviado estimados por extracción ácida sobre las muestras sólidas de catalizadores usados, con los obtenidos a partir de mediciones sobre muestras líquidas.

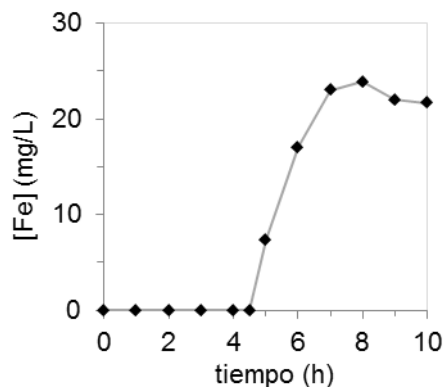


Figura 5.25. Concentración de Fe lixiviado vs tiempo (4Fe900ac, $[\text{Fenol}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $W_{\text{cat}} = 20 \text{ g}$, $Q = 5,4 \text{ mL/min}$, $\theta = 4 \text{ min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$).

Si bien los niveles de Fe lixiviado obtenidos representan un fuerte avance sobre el mejoramiento de la estabilidad catalítica, se deben realizar mayores esfuerzos para mejorar las propiedades del catalizador heterogéneo e intensificar los parámetros operativos para minimizar la concentración de Fe presente en la corriente de salida del reactor hasta valores admisibles.

Por otra parte, el perfil de concentración de Fe mostrado en la Figura 5.25 permitiría corroborar la hipótesis de activación del proceso de oxidación postulada en el apartado 5.4.2; de dónde,

debido a la ausencia de Fe homogéneo durante la fase de inducción, el inicio de la reacción se debería exclusivamente a la adsorción de especies intermediarias sobre la superficie del catalizador.

5.4.10.1 Influencia de la carga de catalizador

Como se comentó previamente, el reactor podría estar operando en exceso de catalizador, por lo que se evaluó la influencia de la carga de catalizador en la CWHPO de 1 g/L de fenol con el sistema 4Fe900ac. La Figura 5.26 muestra los resultados obtenidos utilizando los mismos W_{cat} que los reportados en el apartado 5.4.8. Como puede verse, a partir del primer tramo de reactor ($W_{\text{cat}} = 6,7$ g) se obtuvo prácticamente conversión completa de fenol, alcanzando: $X_{\text{COT}} = 43\%$, $X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 70\%$ y $\eta = 62\%$. En el segundo tramo ($W_{\text{cat}} = 13,3$ g) se registró un incremento sensible en los niveles de remoción de COT y descomposición de H_2O_2 , con conversiones del 66% y 93%, respectivamente, con una $\eta = 71\%$. Mientras que en el tercer tramo de lecho ($W_{\text{cat}} = 20$ g) estos valores se incrementaron sólo de manera limitada, alcanzando: $X_{\text{COT}} = 69\%$ y $X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 97\%$ y manteniendo la eficiencia de consumo de oxidante. Sin embargo al analizar el valor de pH del efluente tratado, se evidenció una disminución en la acidez del efluente final, que podría relacionarse con una modificación en la distribución de intermediarios ácidos presentes en la corriente de salida del reactor. De este modo la elevada carga de catalizador proveería centros activos adicionales para la conversión de intermediarios ácidos, sin acrecentar los niveles de Fe lixiviado, que para todos los ensayos se mantuvieron inferiores al 6% (valor que puede considerarse satisfactorio en términos de estabilidad). Se debe tener en cuenta que el mayor nivel de lixiviado (~5,6%) se obtuvo al utilizar una carga intermedia de catalizador ($W_{\text{cat}} = 13,3$ g), posiblemente esto se encuentre estrechamente vinculado al nivel de mineralización de fenol alcanzado y la interacción de las especies soportadas con ciertos intermediarios orgánicos a través de la formación de complejos. Así al aumentar la carga de catalizador se mantuvo el nivel de conversión de COT, sin acrecentar la concentración total de Fe solubilizado en el efluente tratado.

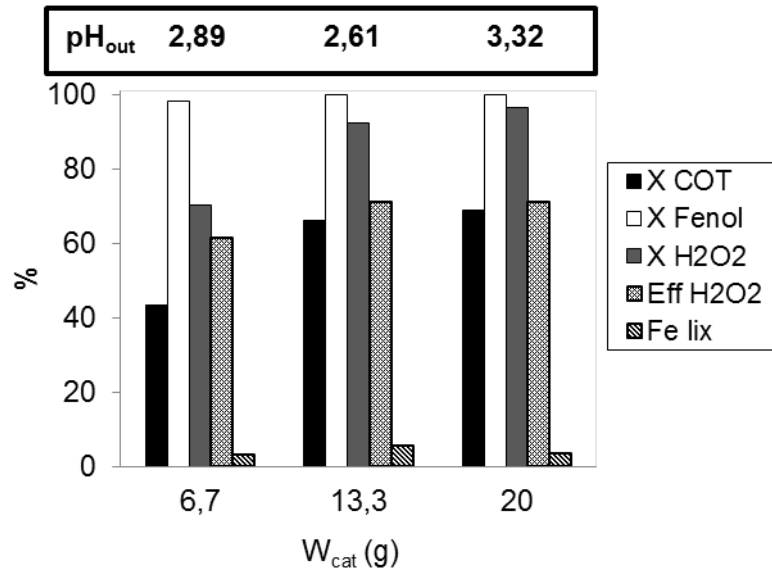


Figura 5.26. Influencia de la carga de catalizador (W_{cat}) con 4Fe900ac ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 1\text{ g/L}$, $Q = 5,4\text{ mL/min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las 6 h posteriores al periodo de inducción.

5.4.10.2 Influencia del caudal de alimentación

Otro parámetro relevante es el tiempo de residencia de la fase líquida en el lecho catalítico. Para evaluar su influencia se ensayó la CWHPO de 1 g/L de fenol utilizando un caudal inferior de fase líquida ($Q = 2,7\text{ mL/min}$) y una carga de 20 g del catalizador 4Fe900ac, duplicando así el tiempo de residencia hasta un valor de $\theta = 8\text{ min}$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.27. Si bien en ambos ensayos se obtuvo remoción completa de fenol, el mayor tiempo de residencia promovió un incremento del 10% en el nivel de mineralización, alcanzando una conversión de COT del 79%. Nuevamente, el mayor tiempo de residencia favoreció la conversión de intermediarios ácidos, elevando el pH del efluente tratado; en consecuencia, la menor acidez de la corriente de salida resultó beneficiosa en términos de estabilidad catalítica, disminuyendo el nivel de Fe lixiviado hasta un 1,9%. A partir de estos resultados se puede establecer una relación directa entre el nivel de mineralización de fenol y la estabilidad de las especies soportadas, resultando crucial la obtención de elevados niveles de conversión de COT para minimizar la acumulación de intermediarios ácidos orgánicos y evitar la solubilización de las especies activas.

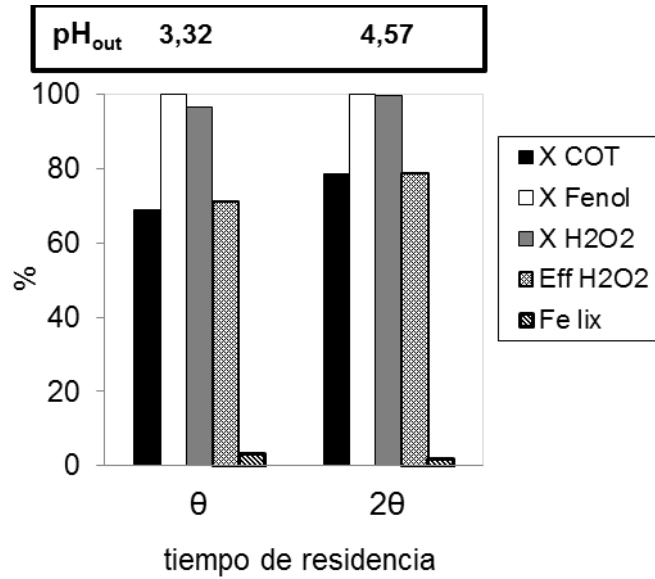


Figura 5.27. Influencia del tiempo de residencia ($\theta = 4$ min) con 4Fe900ac ($T = 70$ °C, $[\text{Fenol}]_0 = 1$ g/L, $W_{\text{cat}} = 20$ g, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$). Las conversiones se promedian sobre los resultados obtenidos durante las 6 h posteriores al periodo de inducción.

5.5 Conclusiones parciales

- En relación a las características mejoradas de los materiales con elevados niveles de dispersión de Fe (Capítulo 4), se implementaron diferentes estrategias sencillas de preparación para una carga nominal de Fe de 4% P/P. Se ajustó la metodología de incorporación de Fe a dos etapas sucesivas de impregnación a humedad incipiente a partir de citrato férrico, obteniendo mejoras macroscópicamente visibles en la distribución de Fe a través de los pellets. Asimismo, el tratamiento térmico favoreció la distribución homogénea del Fe a lo largo de la pastilla de catalizador.
- A partir de las técnicas de caracterización utilizadas se puede concluir que la metodología de preparación adoptada y los tratamientos superficiales aplicados permitieron la obtención de materiales Fe-alúmina con elevados niveles de dispersión de las especies activas sobre la superficie del soporte. Asimismo, los pellets esféricos de gamma alúmina SASOL exhibieron características superficiales y estructurales diferentes a la de los catalizadores reportados en el Capítulo 4, obteniendo un área superficial inferior ~ 130 m²/g, un volumen de

poro también inferior $\sim 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ y con una distribución estrecha de tamaño de poro en el rango de $30 - 50 \text{ \AA}$. Los análisis de microscopía electrónica revelaron diferencias notorias en la microestructura y la topografía superficial de los materiales. Los tratamientos con ácidos orgánicos ayudaron a remover los átomos de Fe no incorporados en la estructura del soporte, reteniendo las especies de Fe fuertemente adheridas a la red de alúmina y en consecuencia, mejorando la estabilidad de los catalizadores en base Fe. El tratamiento de calcinación a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ favorecería la difusión iones Fe en el interior de las red de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, posiblemente dando lugar a una sustitución isomórfica del Fe en los sitios del Al.

- Los catalizadores en base Fe resultaron activos y efectivos para la CWHPO de soluciones concentradas de fenol, llevada a cabo en forma preliminar en un reactor discontinuo a una menor temperatura de operación ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica) que la reportada en el Capítulo 4. Esto fue factible debido al incremento en la carga total de Fe (mayor concentración de catalizador y mayor contenido de Fe) incorporada al reactor discontinuo ($[\text{Fe}]_T = 380 \text{ mg/L}$). Luego de un tratamiento térmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, el nivel de lixiviado de especies activas de Fe resultó del 20%, con niveles de mineralización relativamente altos ($X_{\text{COT}} = 47\%$). Bajo las mismas condiciones operativas, la aplicación de un pretratamiento por inmersión en ácidos orgánicos permitió mantener los niveles de mineralización y mejorar notablemente la estabilidad del catalizador 4Fe900, disminuyendo sensiblemente los niveles de Fe solubilizado: en un 45% para el catalizador 4Fe900ox y un 70% para el catalizador 4Fe900ac.

- Las mejoras en la estabilidad de las especies soportadas presentes en los materiales 4Fe900ac y 4Fe900ox podrían deberse a diferencias en la disponibilidad/labilidad de las especies férricas incorporadas a la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se podría hipotetizar que una fracción de las especies activas se encuentra más débilmente adherida al soporte (especies más fácilmente lixiviadas durante el curso del ensayo de CWHPO); mientras que el tratamiento térmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ favorece que ciertas especies de Fe sean fuertemente incorporadas a la red de alúmina, el pretratamiento con ácidos carboxílicos permitiría anticipar el fenómeno de disolución

preferencial de Fe, al remover los átomos de hierro que no forman parte de la estructura del sólido.

- La fracción residual de COT presente en el efluente tratado, se encontraría estrechamente relacionada a las condiciones operativas bajo estudio. Al incrementar la temperatura de reacción desde 50 °C hasta 70 °C, en el reactor discontinuo, fue posible obtener elevados niveles de mineralización y eficiencia η , por encima del 85%. Para una carga de sustrato orgánico de 1 g/L de fenol se obtuvo un desempeño catalítico altamente satisfactorio: $X_{\text{COT}} = 90\%$, $\eta = 90\%$ y $\text{Fe lix} = 0,3\%$ (1,1 mg/L Fe). De este modo resulta crucial la obtención de elevados niveles de mineralización ($X_{\text{COT}} > 80\%$), para estrechar el traspaso de hierro desde el catalizador sólido a la fase líquida y al mismo tiempo reducir la toxicidad del efluente final.
- Los resultados preliminares a escala *batch* mostraron una buena perspectiva de los materiales para la implementación de una configuración de CWHPO en modo continuo. No obstante, puede esperarse un desempeño catalítico diferente de acuerdo a las peculiaridades del tratamiento continuo en un lecho fijo (fase sólida estática, mayor proporción sólido/líquido, menor tiempo de contacto entre fases, entre otras).
- Se llevó a cabo la CWHPO en un reactor de lecho fijo con flujo ascendente aplicado al tratamiento continuo de soluciones concentradas de fenol (1 – 5 g/L) a 70 °C, utilizando diferentes muestras de catalizadores Fe-alúmina. En todos los casos, se obtuvieron niveles de mineralización en el rango de 40 – 80% y elevados niveles de eficiencia en el uso de H_2O_2 $\eta = 60 - 95 \%$, debido al ajuste adecuado de la concentración de oxidante. Nuevamente, el tratamiento térmico a 900 °C permitió mejorar marcadamente la resistencia de las especies activas a ser solubilizadas en el medio de reacción, disminuyendo el lixiviado de Fe en un 60%. Los pretratamientos con ácidos orgánicos también mejoraron notablemente la estabilidad de los catalizadores, reduciendo el lixiviado en un 56% para el catalizador 4Fe900ox y en un 40% para el catalizador 4Fe900ac, con respecto al material sin tratar 4Fe900. Los catalizadores tratados, 4Fe900ac y 4Fe900ox, permitieron la remoción completa de fenol, alcanzando niveles de

mineralización en el rango de 50 – 60%, eficiencias en el consumo de agente oxidante ~ 70 – 85% y niveles de lixiviado ~ 10 – 15% (para $[\text{Fenol}]_0 = 5 \text{ g/L}$).

- La aplicación de una etapa adicional de reducción (4Fe900ac-R), permitió disminuir el periodo de inducción inicial debido a la presencia de una distribución de especies Fe(II)/Fe(III) en el material catalítico. Sin embargo, una vez iniciado el proceso de oxidación se obtuvieron niveles de conversión análogos a los de la muestra sin tratar y el impacto de los procesos de desactivación fue más rápido: mayor ensuciamiento a tiempos cortos de reacción y mayores niveles de Fe lixiviado.
- La activación de los materiales estaría asociada a la acumulación de intermediarios orgánicos sobre la superficie del catalizador, que permiten acelerar la producción de especies Fe(II), promoviendo el inicio del proceso de oxidación de fenol.
- La elevada carga inicial de fenol provoca una fuerte acumulación de productos parcialmente oxidados que contribuye en los procesos de desactivación catalítica. Por un lado, mediante la lixiviación de especies activas soportadas a través de la formación de complejos con intermediarios orgánicos que favorecen la solubilización de Fe. Por otro, debido a la formación de depósitos carbonosos reversibles sobre la superficie del catalizador, que podrían obstruir la adsorción de reactivos sobre los centros activos de los materiales. En particular, este mecanismo debe ser considerado en los estudios de degradación de soluciones con elevada carga inicial de fenol ($[\text{COT}]_0 > 766 \text{ mg/L}$).
- Los depósitos carbonosos fueron eliminados por medio de una etapa de calcinación a 500 °C y fue posible recuperar los niveles de conversión de fenol, COT y H_2O_2 (catalizador 4Fe900). Sin embargo, la performance catalítica se vio afectada debido a una menor disponibilidad inicial de sitios activos presente en las muestras usadas. La utilización de una carga excesiva de catalizador proveería centros activos adicionales que retardarían el decaimiento en los niveles de conversión en función del tiempo de ensayo. En cuanto a la desactivación por lixiviación de Fe, los niveles de Fe lixiviado obtenidos en el efluente a la salida del reactor pueden considerarse satisfactorios de acuerdo a la elevada carga inicial de

fenol. No obstante, el ajuste de la preparación de catalizadores y de los parámetros operativos permitió minimizar los niveles de solubilización de Fe hasta valores inferiores al 2% (al degradar 1 g/L de fenol).

- La actividad catalítica global dentro del reactor de lecho fijo podría atribuirse a fenómenos heterogéneos.
- A partir de los ensayos de reutilización de catalizador (con el sistema 4Fe900) se podría inferir que los pretratamientos ácidos sólo permiten remover una parte de las especies de Fe débilmente adheridas al soporte de alúmina. Una alternativa interesante sería realizar el pretratamiento ácido directamente con el efluente de salida del reactor; esta estrategia permitiría disminuir el costo de la etapa de preparación y al mismo tiempo reproducir en forma exacta la compleja matriz orgánica desarrollada durante la mineralización incompleta de fenol.
- Otras estrategias sustentables de preparación de catalizadores en base Fe podrían consistir en el aprovechamiento del agua residual proveniente de los lavados con ácidos orgánicos. La solución ácida podría ser reutilizada como solución precursora de Fe, durante el proceso de incorporación de especies activas en la preparación de catalizadores heterogéneos. Del mismo modo, podría resultar viable la utilización del sobrenadante de reacción conteniendo elevados niveles de Fe lixiviado, en este caso los residuos orgánicos provenientes de la matriz de reacción serían eliminados durante la etapa de calcinación de las muestras sólidas.
- La incorporación de una corriente de reciclo no introdujo mejoras significativas debido a la realimentación de una fracción residual de COT compuesta por intermediarios ácidos refractarios que representarían aproximadamente un 25% del COT inicial (cuando se degradan 5 g/L). Para la degradación de ácidos acético y oxálico mediante CWHPO en un reactor discontinuo, pudo observarse que el ácido oxálico posee un carácter mucho más refractario que el ácido acético, contribuyendo fuertemente a la solubilización de especies soportadas.
- El incremento del tiempo de residencia (al aumentar la carga de catalizador y disminuir el caudal de alimentación al reactor) permitió elevar sensiblemente los niveles de mineralización

de fenol alcanzados, promoviendo la conversión de intermediarios ácidos y en consecuencia, favoreciendo la estabilidad del Fe soportado. No obstante se deben realizar estudios adicionales para ajustar el valor de tiempo de residencia dentro del reactor; de modo de balancear adecuadamente los niveles finales de mineralización y lixiviación de Fe. La disminución del valor de θ tanto como sea posible, permitiría aumentar la capacidad de procesamiento de efluente al reducir el tiempo de tratamiento y en consecuencia, el costo del proceso.

Capítulo 6.

MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA:

**A) Desarrollo de catalizadores Fe(III)–Alúmina a partir de
metodologías de síntesis alternativas**

CAPÍTULO 6

MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: A) Desarrollo de catalizadores Fe(III)- Alúmina a partir de metodologías de síntesis alternativas

6.1 Selección de la ruta de síntesis

Se investigaron diferentes procedimientos de síntesis para el desarrollo de catalizadores por inclusión directa de las especies activas durante la síntesis de la matriz de alúmina. A partir de esta estrategia se pretendió generar elevados niveles de dispersión de las especies activas de Fe e introducir mejoras en la estabilidad catalítica, incidiendo en forma directa sobre los niveles de hierro lixiviado. Esta metodología de preparación permitiría favorecer el desarrollo de fuertes interacciones Fe-Al al insertar el hierro dentro de la red del soporte. En una primera instancia se investigó la factibilidad de implementación de varias rutas de síntesis. El desafío consistió en mejorar el anclaje del hierro sobre la matriz de soporte y al mismo tiempo permitir que las especies de hierro se encuentren superficialmente disponibles para mineralizar el contaminante orgánico. A continuación se describen las distintas metodologías aplicadas y los resultados obtenidos.

6.1.1 Método de precipitación-digestión

Se sintetizaron alúminas a partir del método de precipitación-digestión utilizando nitrato de aluminio como precursor de Al y diferentes agentes precipitantes (bicarbonato de amonio y bicarbonato de sodio) según se detalló en el apartado 3.2.2.1 del Capítulo 3. Los materiales sintetizados mediante esta técnica, resultaron de elevada área superficial (Tabla 6.1) y con buenas propiedades texturales observadas por análisis de microscopía electrónica (Figura 6.1). Se obtuvieron alúminas con áreas superficiales en el rango de 100 – 300 m²/g, libres de impurezas provenientes del proceso de precipitación y con una morfología interesante para ser

empleadas como soporte de los catalizadores en base Fe. Por análisis de MET se identificaron partículas aciculares de aproximadamente 5 nm de ancho, cuya aglomeración genera la porosidad del material (Figura 6.1-b).

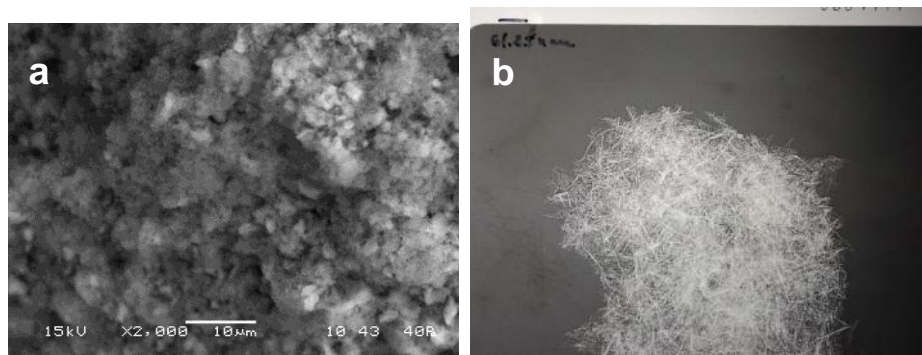


Figura 6.1. Imágenes de microscopía electrónica de alúmina calcinada a 900 °C, sintetizada por el método de precipitación-digestión: (a) Imagen MEB (2000x) y (b) MET (80000x)³.

A partir de los resultados preliminares de caracterización (Método BET, MEB-EDAX, MET, FTIR, DRX, ATG-ATD) fue factible reproducir gamma-alúminas con características semejantes a las reportadas en la literatura [Potdar y col 2007; Parida y col. 2009]. Sin embargo, las propiedades superficiales resultaron irreproducibles a través de sucesivas preparaciones (Tabla 6.1). Esto podría deberse a que el método de precipitación es una metodología muy sensible a la velocidad de dosificación de los reactivos que se añaden gradualmente al recipiente de precipitación. Por esto sería deseable llevar a cabo la síntesis utilizando material automático, que controle perfectamente la dosificación de reactivos, o manteniendo la velocidad de dosificación por medio de bombas peristálticas [Chuah y col. 2000]. Por otra parte, la necesidad de mantener el pH del medio de precipitación en un rango estricto requiere de la presencia permanente de un electrodo para la medición del pH que podría constituir un sitio preferencial para la nucleación heterogénea y afectar el tamaño de partícula.

³ Las Figuras 6.1-b y 6.2-b muestran los negativos de las micrografías de MET tomadas en las clases prácticas del Curso de Microscopía Electrónica de Transmisión 2010 (UAT-CONICET, Bahía Blanca).

Debido a la imposibilidad de replicar estos materiales, se descartó esta metodología de síntesis. El amplio rango de variación de área superficial según las sucesivas preparaciones incidiría directamente sobre el desempeño de los catalizadores en la reacción de CWHPO.

Tabla 6.1. Mediciones de área superficial para las alúminas sintetizadas por el método de precipitación-digestión y calcinadas a 550 °C.

| Muestra | N° Síntesis | A _{BET} (m ² /g) |
|---|-------------|--------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ -P-NH ₄ | 1 | 136 |
| Al ₂ O ₃ -P-NH ₄ | 2 | 279 |
| Al ₂ O ₃ -P-Na | 1 | 182 |
| Al ₂ O ₃ -P-Na | 2 | 200 |
| Al ₂ O ₃ -P-Na | 3 | 318 |

6.1.2 Método sol-gel citrato

Se estudió la factibilidad de sintetizar γ -Al₂O₃ implementando un proceso sol-gel a partir de una solución acuosa de nitrato de aluminio con ácido cítrico según fue detallado en el apartado 3.2.2.2.1 del Capítulo 3. Los materiales preparados a través de esta ruta reprodujeron los resultados de caracterización (DRX, FTIR, ATG-ATD) reportados por Li y col. 2006. No obstante, las muestras de alúmina resultaron de bajas áreas superficiales (Tabla 6.2) y con propiedades texturales/estructurales muy heterogéneas (Figura 6.2). Asimismo el proceso de calcinación no permitió la eliminación completa de residuos de carbono, que quedaron retenidos en la estructura de Al₂O₃, evidenciados por la coloración oscura de las muestras en polvo.

Tabla 6.2. Mediciones de área superficial para las alúminas sintetizadas por el método del citrato.

| Muestra | N° Síntesis | T _{calcinación} (°C) | A _{BET} (m ² /g) |
|---------------------------------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ -C-900 | 1 | 900 | 68 |
| Al ₂ O ₃ -C-900 | 2 | 900 | 46 |
| Al ₂ O ₃ -C-900 | 3 | 900 | 53 |
| Al ₂ O ₃ -C-600 | 4 | 600 | 28 |
| Al ₂ O ₃ -C-600 | 5 | 600 | 58 |
| Al ₂ O ₃ -C-600 | 9 | 600 | 72 |
| Al ₂ O ₃ -C-900 | 9 | 900 | 49 |
| Al ₂ O ₃ -C-600 | 10 | 600 | 9 |

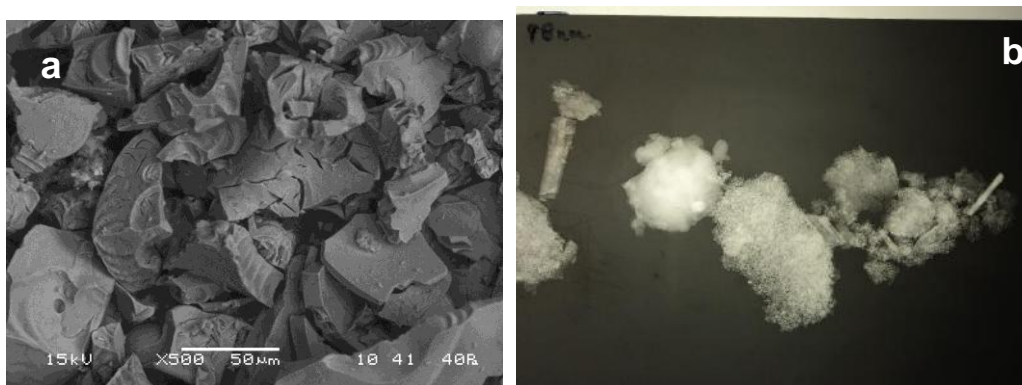


Figura 6.2. Imágenes de microscopía electrónica de alúmina calcinada a 900 °C, sintetizada por el método del citrato: (a) Imagen MEB (500x) y (b) MET (50000x)³.

Dado que estas características no resultan favorables desde el punto de vista catalítico, esta metodología no constituye una buena alternativa para la inclusión de especies activas de Fe. Por estos motivos también se descartó esta ruta de preparación.

6.1.3 Método sol-gel por autoensamblaje inducido por evaporación del solvente (AIES)

Se sintetizaron materiales de Fe(III)-Al₂O₃ por el método sol-gel AIES empleando precursores tipo alcóxidos como fuente de aluminio (tri-sec butóxido de aluminio TBA e isopropóxido de aluminio IPA) y nitrato o cloruro férrico como precursores de Fe, en presencia de un catalizador ácido (ácido nítrico o clorhídrico) y un surfactante no-iónico (Tritón X-100, Pluronic F127 o P123), utilizando etanol como solvente. El procedimiento de síntesis de estos materiales fue detallado en el apartado 3.2.2.2.2 del Capítulo 3.

6.1.3.1 Ajuste de los parámetros de síntesis

En forma preliminar, se sintetizaron materiales Fe-Al₂O₃ variando la naturaleza de los precursores de síntesis, del alcóxido de aluminio (tri-sec butóxido de Al e isopropóxido de Al) y del surfactante no-iónico (Tritón X-100, Pluronic F127 y P123) y el radio de hidrólisis (concentración de agua total empleada para hidrolizar el alcóxido). En líneas generales se puede decir:

- La metodología de síntesis sol-gel permitió homogeneizar las características de los catalizadores al inspeccionar la superficie de los materiales por MEB;
- La ausencia de surfactante condujo a materiales con áreas superficiales inferiores a los 100 m²/g. La utilización de los surfactantes Tritón-X y Pluronic F127 no permitió incrementar el área superficial en relación a las muestras sintetizadas sin surfactante. Se decidió continuar las preparaciones utilizando Pluronic P123 y ajustando las relaciones molares entre precursores de acuerdo al procedimiento experimental reportado por Morris y col. 2008;
- Una de las variables más relevantes en la síntesis sol-gel a partir de precursores tipo alcóxidos es la cantidad de agua presente en el sistema [Soler-Illia y col. 2002]; en particular, los procesos de hidrólisis y condensación para precursores de aluminio, son mucho más rápidos y por lo tanto más difíciles de controlar que los de los de sílica [Yuan y col. 2008; Čejka, 2003; Brinker y col. 1990]. Elevadas concentraciones de H₂O resultan en reacciones rápidas de hidrólisis y condensación de las moléculas de alcóxido de Al, ocasionando la separación de fases polimérica-inorgánica y la precipitación masiva de la fase inorgánica [Niesz y col. 2005]. De este modo, bajas concentraciones de agua en la solución precursora permitirían mejorar el control de la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación durante la síntesis sol-gel. El control de las propiedades del material se vio favorecido cuando la síntesis se realizó en presencia de baja concentración de agua. En consecuencia, se decidió llevar a cabo la síntesis sin el agregado de agua como reactivo, utilizando únicamente el H₂O proveniente del catalizador ácido y del agua de hidratación de la sal precursora de Fe.
- Inicialmente, las síntesis de catalizadores fueron llevadas a cabo utilizando tri-sec butóxido de aluminio. No obstante, este precursor resultó muy difícil de manipular debido a su elevada viscosidad y elevada reactividad (ya que hidroliza con la humedad ambiente); estas características dificultan la pesada exacta del reactivo y no permiten controlar correctamente el grado de hidrólisis del alcóxido. A partir de esto, el alcóxido de Al fue reemplazado por un precursor de fácil manejo, como el isopropóxido de aluminio.

➤ Las síntesis subsiguientes de catalizadores se realizaron empleando isopropóxido de aluminio y Pluronic P123 como agente director de la estructura, adaptando los procedimientos experimentales reportados en la literatura [Niesz y col. 2005; Morris y col. 2008, Yuan y col. 2008]. Se utilizaron dos sales precursoras de Fe, nitrato y cloruro férrico. Se emplearon HNO₃ y HCl como catalizadores ácidos de la síntesis sol-gel, de acuerdo con la naturaleza del contraión proveniente de la sal precursora de Fe. Además, las preparaciones fueron llevadas a cabo sin el agregado de agua adicional, utilizando únicamente el agua proveniente del catalizador ácido y del agua de hidratación de la sal precursora de Fe. Los soles homogéneos (Figura 6.3) fueron secados a dos temperaturas diferentes: 40 °C (72 horas) y 60 °C (48 horas). Los xerogeles obtenidos fueron calcinados a diferentes temperaturas 400, 700 y 900 °C. El apartado 3.2.4 describe la nomenclatura empleada en la denominación de las diferentes muestras de catalizadores.

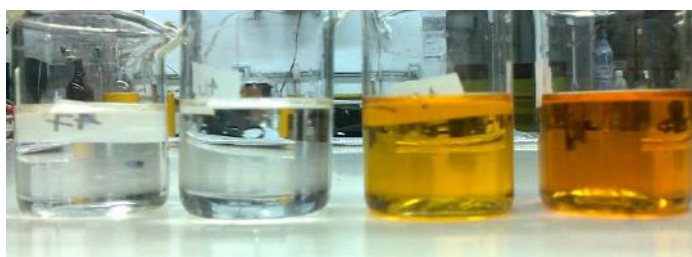


Figura 6.3. Aspecto visual de los soles homogéneos obtenidos a partir de IPA, P123, nitrato férrico, HNO₃ y etanol. Los soles transparentes corresponden al blanco de Al₂O₃ y los anaranjados contienen Fe.

6.2 Características de las alúminas y los catalizadores Fe(III)-Al₂O₃ sintetizados en el laboratorio por el método sol-gel

Los materiales fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: Fisisorción de N₂ (área superficial, método BET y distribución de tamaño de poro), Análisis Térmico (ATG-ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Raman, Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y Espectroscopía

Mössbauer. Debido al gran número de preparaciones sólo fue posible determinar las características de algunas muestras seleccionadas que se presentan a continuación.

6.2.1 Fisisorción de N₂

La Tabla 6.3 muestra un resumen de las áreas superficiales de las alúminas y catalizadores preparados a partir de la metodología sol-gel. Se registraron diferencias significativas en relación a las condiciones de síntesis empleadas en la preparación de las muestras. En forma general, la alúmina sintetizada a partir de HNO₃ y secada a 60 °C (AN40060-54) resultó en un material de elevada área superficial ~ 400 m²/g; el tratamiento de calcinación a 700 °C redujo marcadamente el área de esta muestra hasta ~ 300 m²/g. Asimismo, la incorporación de Fe generó otra disminución en el área de la alúmina hasta valores en torno a ~ 200 m²/g. Las isotermas de adsorción-desorción (Figura 6.4) resultaron en curvas tipo IV, características de los materiales mesoporosos, con lazo de histéresis tipo H1 [Sing y col. 1985; Yuan y col. 2008]. Las muestras de alúmina calcinadas a diferentes temperaturas presentaron un elevado volumen de poro ~ 1,3 cm³/g, mientras que la incorporación de hierro redujo este valor hasta aproximadamente ~ 0,9 cm³/g.

A partir de los resultados reportados, puede observarse que los materiales secados a 60 °C resultan en materiales de elevada área superficial, cuando se comparan con las muestras secadas a 40 °C: AN40060-54 con AN40040-65 y FN40060-58 con FN40040-64. Para todas las muestras sintetizadas en presencia de nitrato y secadas a 40 °C, las condiciones de secado ocasionaron el colapso de la estructura de los materiales (en relación a las muestras secadas a 60 °C), con una disminución significativa en el área superficial en torno a ~ 30 m²/g, corroborado por la baja capacidad de adsorción de N₂ tal como puede observarse en la isoterma correspondiente a la muestra AN40040-89 (Figura 6.5). La velocidad de eliminación de solvente durante la etapa de secado resultaría clave en el desarrollo de la porosidad de los xerogeles bajo las condiciones de síntesis empleadas, incidiendo en forma directa sobre las conexiones entre

partículas presentes en el sol homogéneo, y en consecuencia sobre las características superficiales finales de los materiales.

Tabla 6.3. Determinación de áreas superficiales para los catalizadores preparados por la vía sol-gel a partir de diferentes parámetros de síntesis.

| Muestra | T _{Calcinación} (°C) | T _{Secado} (°C) | Contraíón (X ⁻) | A _{BET} (m ² /g) |
|------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|
| AN40060-54 | 400 | 60 | NO ₃ ⁻ | 407 |
| AN70060-54 | 700 | 60 | NO ₃ ⁻ | 301 |
| FN40060-58 | 400 | 60 | NO ₃ ⁻ | 231 |
| FN90060-58 | 900 | 60 | NO ₃ ⁻ | 192 |
| AN40040-65 | 400 | 40 | NO ₃ ⁻ | 25,0 |
| FN40040-64 | 400 | 40 | NO ₃ ⁻ | 33,3 |
| FN40040-90 | 400 | 40 | NO ₃ ⁻ | 21,3 |
| FN70040-90 | 700 | 40 | NO ₃ ⁻ | 39,5 |
| FN90040-90 | 900 | 40 | NO ₃ ⁻ | 30,6 |
| AC40040-93 | 400 | 40 | Cl ⁻ | 160 |
| AC70040-93 | 700 | 40 | Cl ⁻ | 174 |
| AC90040-93 | 900 | 40 | Cl ⁻ | 129 |
| FC40040-94 | 400 | 40 | Cl ⁻ | 110 |
| FC70040-94 | 700 | 40 | Cl ⁻ | 111 |
| FC90040-94 | 900 | 40 | Cl ⁻ | 109 |

Asimismo, la naturaleza del contraíón presente en el medio de síntesis (X⁻ = NO₃⁻ o Cl⁻) también tendría un efecto notable sobre las características superficiales del material (carga y tamaño de X⁻). En particular para el Fe, la naturaleza del contraíón controla fuertemente los mecanismos de nucleación y crecimiento de oligómeros durante la etapa de hidrólisis de los precursores [Rose y col. 1997]. Las muestras sintetizadas en presencia de cloruro resultaron en materiales de mayor área superficial (110 – 170 m²/g) en relación a los obtenidos a partir de nitrato, secados a la misma temperatura. Para estos materiales las isotermas de adsorción-desorción (Figura 6.5) también resultaron tipo IV, con una forma de lazo de histéresis combinada entre H1 y H3, y un volumen de poro inferior en torno a ~ 0,5 m³/g para los blancos de alúmina y ~ 0,3 m³/g para los catalizadores FC40040-94, FC70040-94 y FC90040-94.

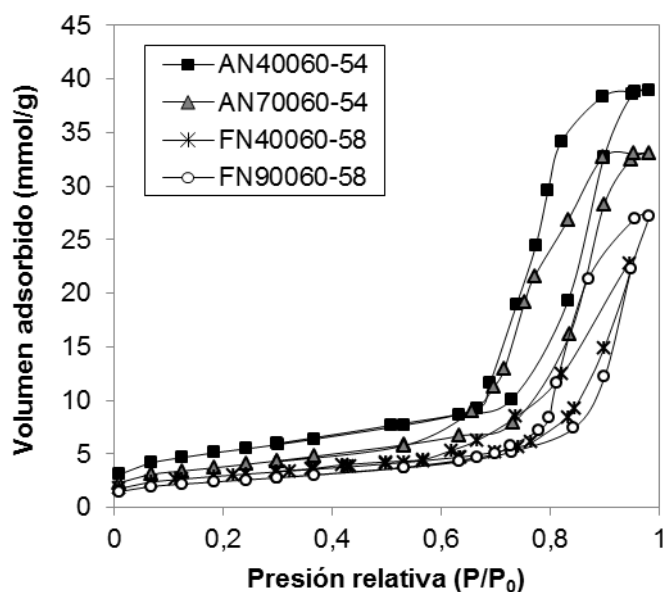


Figura 6.4. Isotermas de adsorción-desorción para muestras de alúmina y catalizadores Fe-alúmina secadas durante 48 horas a 60 °C.

Para todas las muestras, los estudios de Fisorción N₂ confirmaron la ausencia de una distribución de tamaño de poro uniforme, indicando que los materiales no alcanzaron a organizarse bajo las condiciones de síntesis aplicadas. A partir de las determinaciones de las características superficiales, se debe destacar la imposibilidad de reproducir los procedimientos experimentales de síntesis adaptados sobre los trabajos de Niesz y col., Morris y col. y Yuan y col. [Niesz y col. 2005; Morris y col. 2008, Yuan y col. 2008], esto posiblemente se encuentre relacionado con falencias experimentales durante la etapa de secado y/o tratamiento térmico de calcinación.

Acerca de las condiciones de evaporación del solvente, se debe indicar que el equipamiento empleado no permitió mantener un control exacto de la eliminación de etanol llevada a cabo a 60 °C (estas condiciones de secado fueron tomadas del protocolo experimental de Yuan y col. 2008); mientras que para las muestras secadas a 40 °C (condiciones de secado adaptadas de Niesz y col. 2005), fue factible controlar perfectamente la temperatura en una incubadora INGELAB I-290D, con una estabilidad de ± 0,5 °C (en el rango 5 – 50 °C). Otra posible causa podría ser el calentamiento descontrolado del xerogel durante la etapa de calcinación, al no

poder sostener una rampa suave de calentamiento de acuerdo con el mecanismo de control de temperatura de la mufla utilizada.

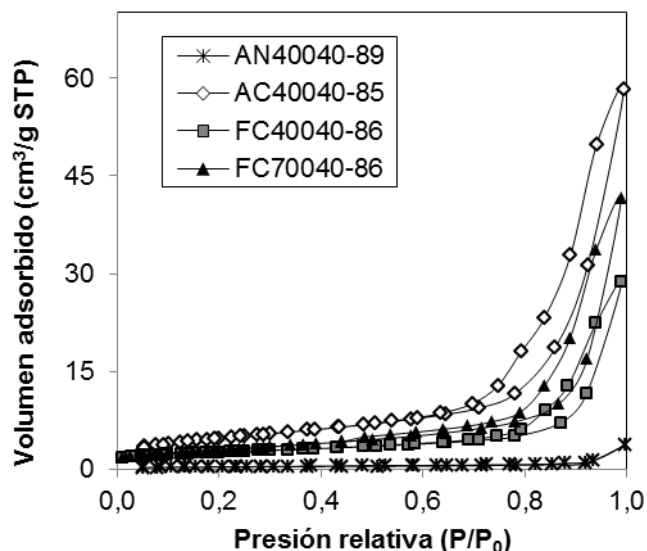


Figura 6.5. Isotermas de adsorción-desorción para muestras de alúmina y catalizadores Fe-alúmina secadas durante 72 horas a 40 °C.

6.2.2 Análisis térmico (ATG-ATD)

La Figura 6.6 muestra los termogramas correspondientes para los xerogeles con y sin hierro (muestras separadas luego de la etapa de secado y antes de ser calcinadas), para preparaciones a partir de IPA, P123 y nitrato y cloruro férrico como precursores de Fe y que fueron secadas durante 72 horas a 40 °C. Los blancos de alúmina se indican como AN40-73 (donde N se refiere a la síntesis catalizada por HNO₃) y AC40-75 (catalizada por HCl) y los geles precursores de los catalizadores en base Fe designados como FN40-74 y FC40-76.

Como puede observarse a partir de los termogramas, la descomposición se llevó a cabo en tres etapas y resultó ligeramente diferente según la naturaleza del contraión presente en el medio etanólico. Para las muestras con nitrato, se registró una disminución total en peso de aproximadamente un 87% y para los geles con cloruro, la descomposición se desplazó hacia mayores temperaturas, alcanzando una remoción final del 81% en peso. En una primera etapa, la pérdida de peso puede atribuirse a la eliminación de moléculas tales como agua/etanol

físicamente adsorbidas en los geles; esta etapa se extendió hasta una temperatura de aproximadamente 140 °C y resultó la etapa más importante para la muestra en presencia de NO_3^- . La segunda etapa representó una pérdida importante en el orden de ~ 35 – 50% en peso; centrada en 228 °C para los geles de nitrato y en 269 °C para los de cloruro. Esta etapa se correspondió con la descomposición completa del surfactante P123 y representó un proceso exotérmico. A partir de 250-280 °C se registró una tercera etapa de eliminación de materia, que representó alrededor de un 10% en peso, relacionada con la dehidroxilación de grupos-OH y la cristalización de alúmina hidratada en alúminas de transición [Cai y col. 2011].

De este modo, el análisis térmico de los geles permitió determinar la temperatura de calcinación de las muestras sintetizadas. Esta temperatura se seleccionó y se fijó en 400 °C, de modo de asegurar la eliminación total de residuos orgánicos provenientes de los precursores de síntesis.

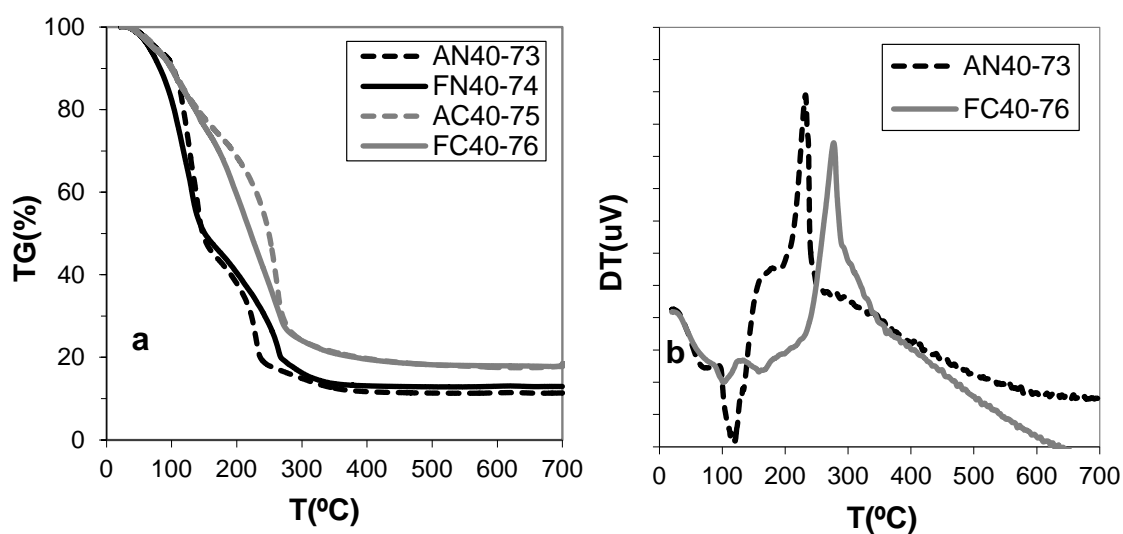


Figura 6.6. Resultados ATG (a) y ATD (b) para los geles AN40-73, FN40-74, AC40-75, FC40-76.

6.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se determinaron los difractogramas de Rayos X para diferentes muestras de alúminas y catalizadores preparados por la vía sol-gel, a partir de isopropóxido de Al, nitrato y cloruro férrico, secados durante 72 h a 40 °C y calcinados a 400, 700 y 900 °C. La Figura 6.7 muestra los resultados obtenidos para las muestras de alúmina AN40040-71, AN90040-74 y AC40040-

93 y los catalizadores FN40040-90 y FC40040-88, calcinados a diferentes temperaturas. Con fines comparativos también se incluye el difractograma del catalizador FN90060-60, preparado a partir de nitrato férrico, secado durante 48 h a 60 °C y calcinado a 900 °C. Para todas las preparaciones, no se detectó la presencia de fases cristalinas en las muestras calcinadas a 400 °C, mientras que para las alúminas y catalizadores calcinados a 700 y 900 °C se evidenciaron picos característicos de γ -Al₂O₃; con excepción del catalizador FN90040-90, para el que se registró la presencia de fases γ y α -Al₂O₃, con los picos correspondientes a la fase α ligeramente desplazados con respecto al patrón de corindón debido a la deformación de la red de alúmina por la inclusión de especies férricas. Análogamente a lo reportado para los materiales preparados por impregnación a humedad incipiente sobre alúminas comerciales (apartado 4.1.2, Capítulo 4 y apartado 5.3.2, Capítulo 5), no se evidenció la presencia de fases de Fe ni de óxidos mixtos, en concordancia con el bajo contenido de Fe y los elevados niveles de dispersión de las especies activas, favorecidos por la propia metodología sol-gel.

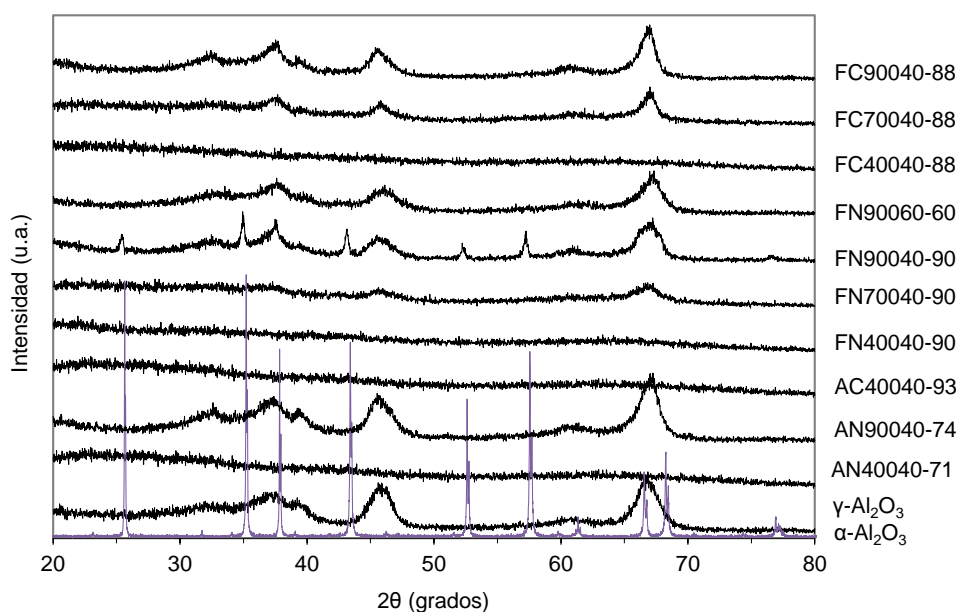


Figura 6.7. Resultados de DRX para diferentes catalizadores preparados por el método sol-gel. Con fines comparativos se incluyen los patrones de γ -Al₂O₃ y α -Fe₂O₃.

A partir de los resultados de DRX podrían esperarse diferencias en la naturaleza cristalina de los agregados de Fe incluidos en Al₂O₃; en función de las condiciones de síntesis empleadas, estas

diferencias afectarían en forma directa los mecanismos de transición de fases de la matriz de alúmina. Para el catalizador FN90040-90 preparado a partir de nitrato férrico se detectó la aparición de la transición $\gamma \rightarrow \alpha$ a 900 °C, en relación al blanco de alúmina AN90040-74, donde solo se registraron picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia de Fe(III) permitiría mejorar la cinética de nucleación de la alúmina favoreciendo el desarrollo de la estructura α ; la segregación de agregados ricos en Fe, incluidos en la matriz γ , permitiría la nucleación de la fase corindón a temperaturas más bajas, donde los agregados de hierro actuarían como semillas de cristalización favoreciendo el crecimiento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Saheen y col. 2002; Polli y col. 1996]. No obstante este comportamiento fue diferente de acuerdo a la naturaleza del precursor de Fe y a la temperatura de secado. El catalizador FC90040-88 preparado a partir de cloruro férrico y calcinado a 900 °C retuvo la estructura γ a pesar de la elevada temperatura de tratamiento térmico. Popovici y col. han reportado la inclusión de Fe en matrices de sílica a partir de diferentes precursores del metal, los autores observaron que la presencia de iones cloruro o nitrato tiene una fuerte influencia sobre el desarrollo de diferentes fases cristalinas de óxidos de Fe [Popovici y col. 2005]. Particularmente la utilización de cloruro férrico (debido al menor volumen iónico de Cl^- en relación a NO_3^-) favorece la coordinación del contraión con los centros metálicos Fe(III) durante los procesos de polimerización de los iones férricos desarrollados en la hidrólisis de la sal precursora, incidiendo directamente sobre la naturaleza de las fases cristalinas de Fe desarrolladas [Flynn, 1984; Brinker, 1990]. Por su parte, el nitrato posee una baja capacidad de complejación [Yuan y col. 2008].

Asimismo, las diferencias en las condiciones de secado también afectarían la naturaleza cristalina de las especies de Fe. Para el catalizador FN90060-60, preparado a partir de nitrato férrico y secado a 60 °C, no se registró la evolución de picos característicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este comportamiento podría estar favorecido por la baja área superficial registrada para los materiales preparados en presencia de nitrato y secados a 40 °C.

Por último, se realizó el análisis de DRX a bajo ángulo de incidencia rasante y no fue posible detectar ningún tipo de ordenamiento cristalino, confirmando la ausencia de una mesoporosidad

uniforme. Estos resultados concuerdan con la distribución de poros no uniforme determinada por Fisisorción de N₂.

6.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 6.8 muestra las imágenes de MET para la alúmina y el catalizador preparados a partir de IPA, nitrato férrico, secados durante 48 horas a 60 °C y calcinados a 400 °C. Este análisis permitió evidenciar la formación de una mesoestructura parcialmente ordenada para la muestra de alúmina AN40060-54, con canales definidos de un tamaño de 2,5 nm. Para la muestra con incorporación directa de Fe, se obtuvo una estructura más abierta y desordenada (FN40060-58).

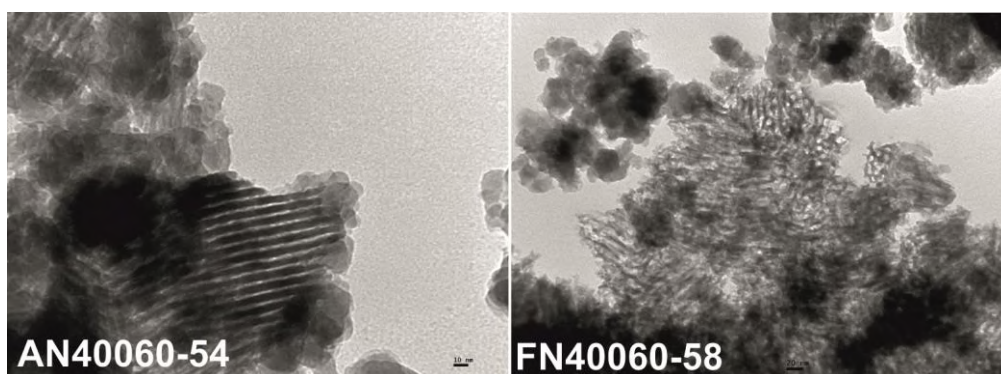


Figura 6.8. Imágenes de MET para los catalizadores preparados a partir de IPA, P123, nitrato férrico, secados a 60 °C y calcinados a 400 °C.

Para las muestras secadas durante 72 horas a 40 °C y calcinadas a diferentes temperaturas, la estructura no llegó a ordenarse en ninguna de las preparaciones (Figura 6.9). De este modo las condiciones de eliminación de solvente estarían influyendo en la organización de la estructura, interviniendo en las reacciones de condensación que tienen lugar durante la formación del gel polimérico. A simple vista parecería que la eliminación lenta de etanol promueve el desarrollo de estructuras desordenadas, mientras que la eliminación más rápida del solvente favorece la organización de la estructura de alúmina utilizando el surfactante P123 como molde de la estructura del material. Otra vez, se debe remarcar la imposibilidad de reproducir los materiales

vía los procedimientos experimentales reportados en la literatura [Niesz y col. 2005; Morris y col. 2008, Yuan y col. 2008], posiblemente debido a falencias en el equipamiento disponible.

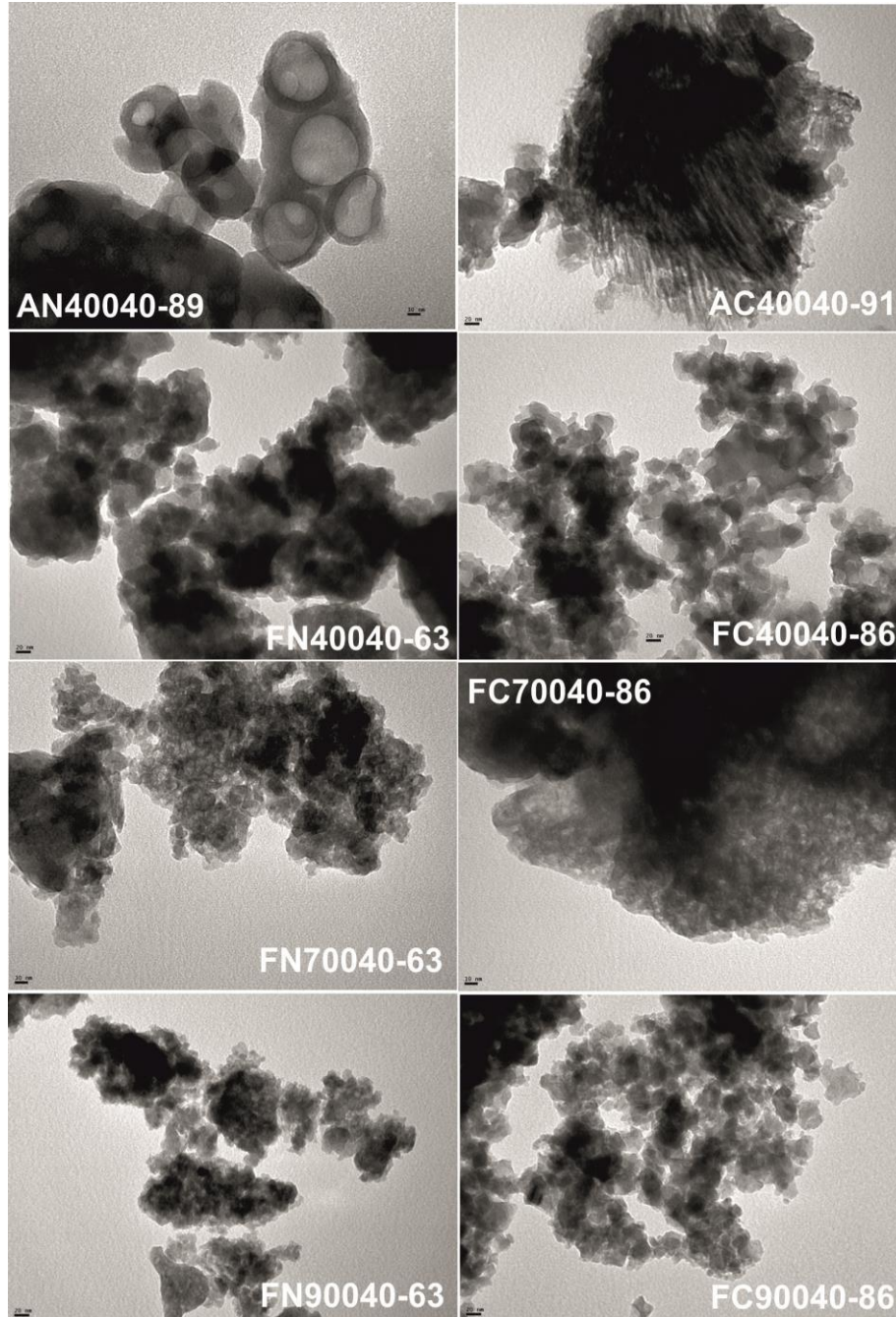


Figura 6.9. Imágenes de MET para los catalizadores preparados a partir de IPA, P123, nitrato y cloruro férrico, secados a 40 °C y calcinados a diferentes temperaturas.

6.2.5 Espectroscopía Raman

Se analizaron los espectros Raman para el catalizador FN40060-60 y FN90060-60, en correspondencia con la síntesis sol-gel llevada a cabo a partir de IPA, P123, nitrato férrico, secados durante 48 horas a 60 °C y calcinados a 400 y 900 °C, respectivamente. La Figura 6.10 muestra los espectros colectados. Los espectros no evidenciaron la presencia de Fe en fase hematita, no obstante se observó la aparición de un pico amplio centrado a 800cm⁻¹ que podría indicar la formación de un aluminato de hierro tipo hercinita (consultado de la base de datos de espectros Raman, disponible en: <http://rruff.info/hercynite/>). Se debe notar que la hercinita es un óxido mixto que pertenece al grupo de las espinelas, conteniendo hierro como Fe(II); si bien es de esperarse que el tratamiento térmico en atmósfera de aire estático favorezca la presencia de especies Fe(III), la matriz de síntesis orgánica de naturaleza reductora podría favorecer la reducción de las especies férricas [del Monte y col. 1997]. No obstante esta caracterización no puede considerarse concluyente y debe tomarse en el contexto del resto de los resultados de caracterización.

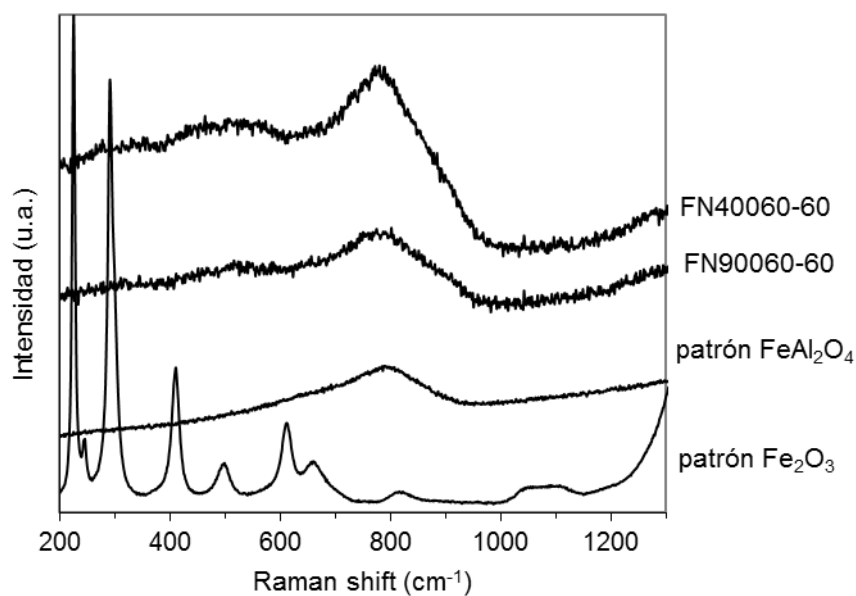


Figura 6.10. Resultados de Espectroscopía Raman para los catalizadores FN40060-60 y FN90060-60. Con fines comparativos se incluyen los patrones de hematita y hercinita.

6.2.6 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La naturaleza de las especies de Fe disponibles en la superficie del catalizador FN40040-70 fue examinada por XPS (Figura 6.11). Se analizó la región espectral del Fe 2p y se observó un pico bien definido de energía de enlace (Eb) situado en 711,4 eV debido a la transición Fe 2p_{3/2}, con una separación del doblete de spin Fe 2p_{1/2} de 13,6 eV. Estos resultados resultan semejantes a los reportados en los capítulos anteriores, incluidos en los apartados 4.1.7 y 5.3.6. Los valores sugerirían nuevamente la presencia de hierro en fase hematita, mientras que el corrimiento de Eb por encima de 711 eV indicaría fuertes interacciones superficiales entre el Fe y el soporte del catalizador; de acuerdo a la metodología de síntesis adoptada estas interacciones se ven fuertemente favorecidas y es muy probable que los catalizadores se encuentren constituidos de especies de Fe(III) incorporadas en la red de alúmina. Asimismo, la relación entre Fe superficial (XPS) y el Fe total presente en el catalizador resultó de 0,6 indicando que alrededor de un 40% del total de Fe incorporado al recipiente de síntesis se encuentra ocluido en la matriz de soporte.

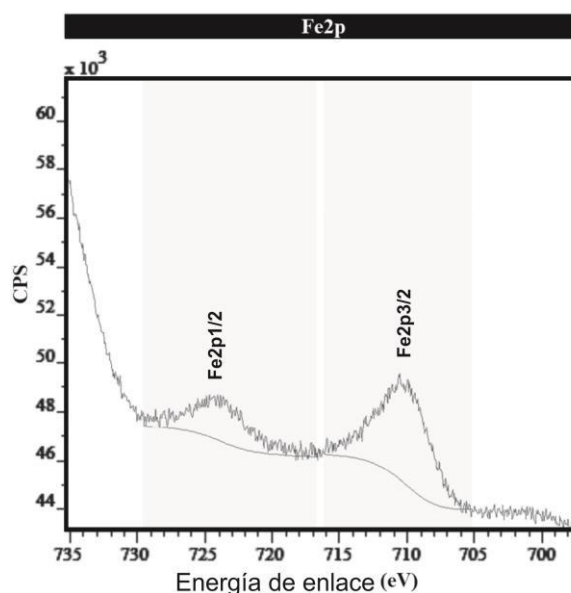


Figura 6.11. Resultados de XPS para el catalizador FN40040-70, deconvolución del pico Fe2p.

6.2.7 Espectroscopía Mössbauer

La muestra FN40040-70 (sintetizada a partir de IPA, nitrato férrico, P123, secada a 40 °C y calcinada a 400 °C) fue analizada por Mössbauer⁴. La Tabla 6.4 muestra los resultados obtenidos y la Figura 6.12 muestra los espectros recogidos.

Tabla 6.4. Resultados de Mössbauer para el catalizador preparado por la vía sol-gel FN40040-70.

| Parámetros | FN40040-70 |
|-----------------|-----------------|
| δ (mm/s) | $0,32 \pm 0,01$ |
| Δ (mm/s) | $1,04 \pm 0,01$ |
| % | 100 |

δ : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α -Fe a 25 °C);
 Δ : desdoblamiento cuadrupolar.

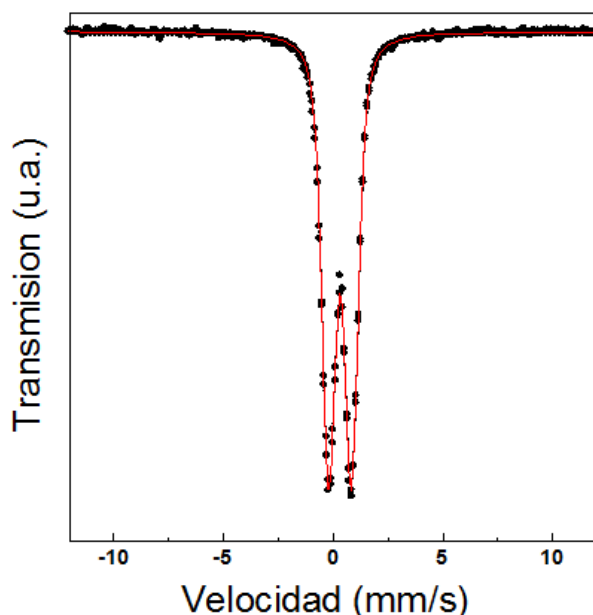


Figura 6.12. Resultados de Mössbauer para el catalizadores FN40040-70 a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente solo se detectó un doblete con parámetros hiperfinos típicos de Fe^{3+} (Figura 6.12) que puede ser asignado a iones Fe^{3+} paramagnéticos difundidos en el interior de la Al_2O_3 en diferentes huecos. Los resultados obtenidos fueron similares a los descritos en el Capítulo 5 (apartado 5.3.7) para los catalizadores calcinados a 900 °C; en este caso la metodología de síntesis adoptada favorecería la inserción de las especies de Fe(III) en la red de

⁴ Las determinaciones de Espectroscopía Mössbauer presentadas en esta sección fueron realizadas en colaboración con el Dr. Sergio Marchetti (CINDECA-CONICET), quien se ha encargado de la interpretación de los resultados preliminares obtenidos.

Al₂O₃ ocupando los huecos de Al. La metodología de preparación de los catalizadores genera un efecto parecido al del tratamiento térmico a 900 °C, pero a más baja temperatura, debido a la mezcla homogénea de precursores a temperatura ambiente, secado y posterior tratamiento de calcinación a 400 °C.

6.3 Estudios preliminares de peroxidación de soluciones acuosas de fenol en un reactor discontinuo

Se evaluó la performance catalítica de distintas preparaciones de catalizadores sintetizados a través de la metodología sol-gel utilizando isopropóxido de aluminio como fuente de Al, nitrato y cloruro férrico como precursores de Fe (catalizado por HNO₃ o HCl, respectivamente) y en presencia de Pluronic P123 como surfactante. Las muestras fueron secadas a dos temperaturas (40 y 60 °C) y calcinadas a diferentes temperaturas (400, 700 y 900 °C). En todos los ensayos se ajustó la concentración de catalizador de modo de mantener un contenido de Fe constante dentro del reactor de aproximadamente 50 mg/L de Fe; la Tabla 6.5 muestra las concentraciones de catalizador en polvo empleadas. Sin embargo, se debe tener presente que a pesar de conservar el mismo contenido total de Fe en las distintas pruebas de reacción, la metodología de síntesis adoptada promueve que no todo el hierro se encuentre disponible en la superficie del catalizador; de dónde la disponibilidad superficial de especies de Fe depende de las características intrínsecas de cada preparación en particular. Por otra parte, se intentó la pelletización de las muestras de catalizadores en polvo a partir de la formación de extrudados según se detalló en el apartado 3.2.2.2.3 del Capítulo 3. Sin embargo, los extrudados obtenidos resultaron en pastillas de muy baja resistencia mecánica, a partir de lo cual se descartó este procedimiento, utilizando directamente las muestras de catalizador en polvo.

Tabla 6.5. Concentraciones de catalizador en polvo empleadas en los ensayos de CWHPO de fenol para conservar una concentración constante de Fe de ~ 50 mg/L.

| Catalizador | Contenido de Fe (%P/P) | [Cat] (g/L) |
|-------------|------------------------|-------------|
| FN40060-60 | 3,2 | 1,6 |
| FN40040-84 | 3,7 | 1,3 |
| FC40040-87 | 5,0 | 1,0 |

La Tabla 6.6 resume los resultados de reacción obtenidos para distintas preparaciones de catalizadores. Para todos los materiales ensayados, los valores finales de conversión y eficiencia η resultaron altamente satisfactorios y en el mismo orden de magnitud, alcanzando: remoción completa de fenol, niveles de mineralización en el orden del 80% y eficiencias de consumo de oxidante mayores a 80% (luego de 6 horas de reacción). No obstante, se verificaron diferencias notorias en la estabilidad de los materiales, registrando niveles de lixiviado en el rango de 4 – 20% (1,9 – 10 mg/L). Las diferencias en la estructura-propiedades de las muestras, según la variación de los parámetros de síntesis, influirían sobre la evolución temporal de los perfiles de conversión y pH (Figura 6.13) para cada catalizador, y en consecuencia impactan sobre la estabilidad catalítica de los materiales. Luego de un período transiente inicial (de diferente duración según la muestra de catalizador y en algunos casos inexistente), el comienzo de la reacción se vio marcado por la aparición de una coloración parda en la solución, seguido de un brusco incremento en los niveles de conversión y un acentuado descenso del pH hasta valores cercanos a 3; con excepción del catalizador FC90040-87 (Figura 6.13-i) que registró un mínimo de pH en torno a 2. Este mayor descenso del valor de pH comprometió directamente la estabilidad de este material, alcanzando el máximo nivel de Fe lixiviado (c.a. 20%).

Tabla 6.6. Resultados de reacción luego de 360 min de operación utilizando diferentes preparaciones de catalizadores a partir de IPA y P123 ($T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $[\text{Fe}] \approx 50 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$).

| Catalizador | T Calcínación (°C) | T Secado (°C) | X Fenol (%) | X H ₂ O ₂ (%) | X CO _T (%) | η H ₂ O ₂ (%) | Fe lix (mg/L) |
|-------------|--------------------|---------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------|--|---------------|
| FN40060-60 | 400 | 60 | 100 | 93 | 78 | 84 | 2,0 (4%) |
| FN40040-84 | 400 | 40 | 100 | 96 | 79 | 82 | 7,3 (15%) |
| FN70060-60 | 700 | 60 | 100 | 97 | 79 | 81 | 2,1 (4%) |
| FN70040-84 | 700 | 40 | 100 | 91 | 78 | 86 | 4,8 (10%) |
| FN90060-59 | 900 | 60 | 100 | 92 | 78 | 85 | 8,0 (16%) |
| FN90040-84 | 900 | 40 | 100 | 94 | 78 | 83 | 6,8 (14%) |
| FC40040-87 | 400 | 40 | 100 | 99 | 82 | 83 | 2,5 (5%) |
| FC70040-87 | 700 | 40 | 100 | 100 | 81 | 81 | 1,9 (4%) |
| FC90040-87 | 900 | 40 | 100 | 86 | 76 | 88 | 10 (20%) |

Las diferencias en el comportamiento de estos catalizadores se encontrarían directamente vinculadas a las diversas características superficiales/estructurales producidas de acuerdo a la metodología de preparación y a los parámetros de síntesis. El proceso sol-gel es una metodología altamente sensible a la naturaleza y concentración de precursores, a las condiciones de secado y al tratamiento térmico, entre otras [Yuan y col. 2008]; de este modo la estructura y las propiedades de las especies de Fe incluidas en la matriz de alúmina también son dependientes de la naturaleza de los aniones presentes en la solución de síntesis (Cl^- o NO_3^-) [Popovici y col. 2005]. En nuestro caso, debido a la variación de más de un parámetro de síntesis, las diferentes tendencias de desempeño catalítico en relación a posibles modificaciones en la estructura-propiedades de las muestras no resultaron bien definidas.

En forma general se observó que el avance gradual de los niveles de mineralización comprometió los niveles de estabilidad de las especies soportadas, posiblemente debido a la acumulación de intermediarios orgánicos que favorecieron mecanismos de complejación de Fe; este comportamiento fue observado para la serie sintetizada a partir de nitrato férrico y secada a 40 °C (Figura 6.13-d, e, f) alcanzando niveles de lixiviado de 5 – 7mg/L; lo que podría relacionarse con una menor disponibilidad superficial de Fe en relación a la baja área superficial de estos materiales. La misma tendencia fue verificada para los materiales calcinados a 900 °C (Figura 6.13-c, f, i), que registraron una elevada concentración de Fe en el sobrenadante de reacción (7 – 10 mg/L); esto podría estar también relacionado con procesos de sinterizado superficial ocasionados por el tratamiento térmico a elevada temperatura, que afectarían la disponibilidad/naturaleza de sitios activos superficiales. Los menores niveles de Fe lixiviado (~ 2 mg/L) se registraron para los materiales que avanzaron rápidamente hacia elevadas conversiones de COT, superiores al 75% (Figura 6.13-b, g y h); con excepción del material FN40060-60, dónde la baja concentración de Fe solubilizado en el sobrenadante de reacción podría estar presumiblemente relacionada con la ausencia de intermediarios orgánicos que favorezcan procesos de complejación con el hierro (ligado al bajo nivel de COT durante la fase de inducción). Luego del tiempo de inducción, los niveles de conversión alcanzaron

rápido un valor por encima del 75% (Figura 6.13-a), beneficiando la retención de las especies incluidas en la matriz de alúmina.

En particular, los materiales preparados a partir de cloruro férrico permitieron obtener elevados niveles de mineralización de fenol durante los primeros 60 minutos de reacción (Figura 6.13-g y h); este comportamiento repercutió sensiblemente sobre los niveles de estabilidad, alcanzando niveles muy satisfactorios de Fe lixiviado, que pueden ser considerados admisibles (c.a. 2 mg/L). Asimismo estos materiales permitirían acortar sensiblemente el tiempo de tratamiento. Luego de 2 horas de operación se registró un nivel de conversión de COT del 78% y una concentración de Fe lixiviado de 1 mg/L. De acuerdo a esto, los materiales sintetizados a partir de cloruro férrico podrían considerarse como los mejores candidatos dentro de la serie de catalizadores presentada. Estos resultados resultan especialmente alentadores cuando se comparan con el trabajo de Bautista y col. (la única publicación que abarca la degradación de una solución 1 g/L de fenol utilizando un catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), donde se reporta una conversión de COT del 48% y un nivel de Fe lixiviado de 5,3 mg/L (c.a. 11%), utilizando 50 mg/L de Fe para la reacción de CWHPO llevada a cabo a 50 °C [Bautista y col. 2011]. No obstante, se debe profundizar sobre la determinación de las propiedades superficiales/estructurales para ampliar el conocimiento sobre la influencia de la naturaleza del precursor en el desarrollo de sitios activos para la descomposición de H_2O_2 en radicales $\bullet\text{HO}$ y la posterior oxidación de moléculas orgánicas. Asimismo se debe evaluar el impacto de la metodología sol-gel sobre el desarrollo de interacciones sinérgicas Fe-Al; a primera vista estos materiales influirían positivamente para alcanzar elevados niveles de mineralización a tiempos cortos de reacción.

Para los catalizadores que alcanzaron consumo completo de H_2O_2 antes de finalizar el tiempo de ensayo (FN40040-84 y FC70040-87), se estudió el efecto de una dosificación adicional de agente oxidante, añadiendo una cantidad equivalente a la mitad de la proporción estequiométrica dosificada originalmente. Como puede observarse de los perfiles de conversión (Figura 6.13-d y h), los catalizadores permanecieron activos para la descomposición de H_2O_2 ;

sin embargo no fue posible incrementar los niveles de mineralización de fenol. Nuevamente, esto sugeriría la acumulación de especies ácidas refractarias frente al proceso de oxidación, que representarían alrededor de un 20% de la carga de carbón orgánico inicial.

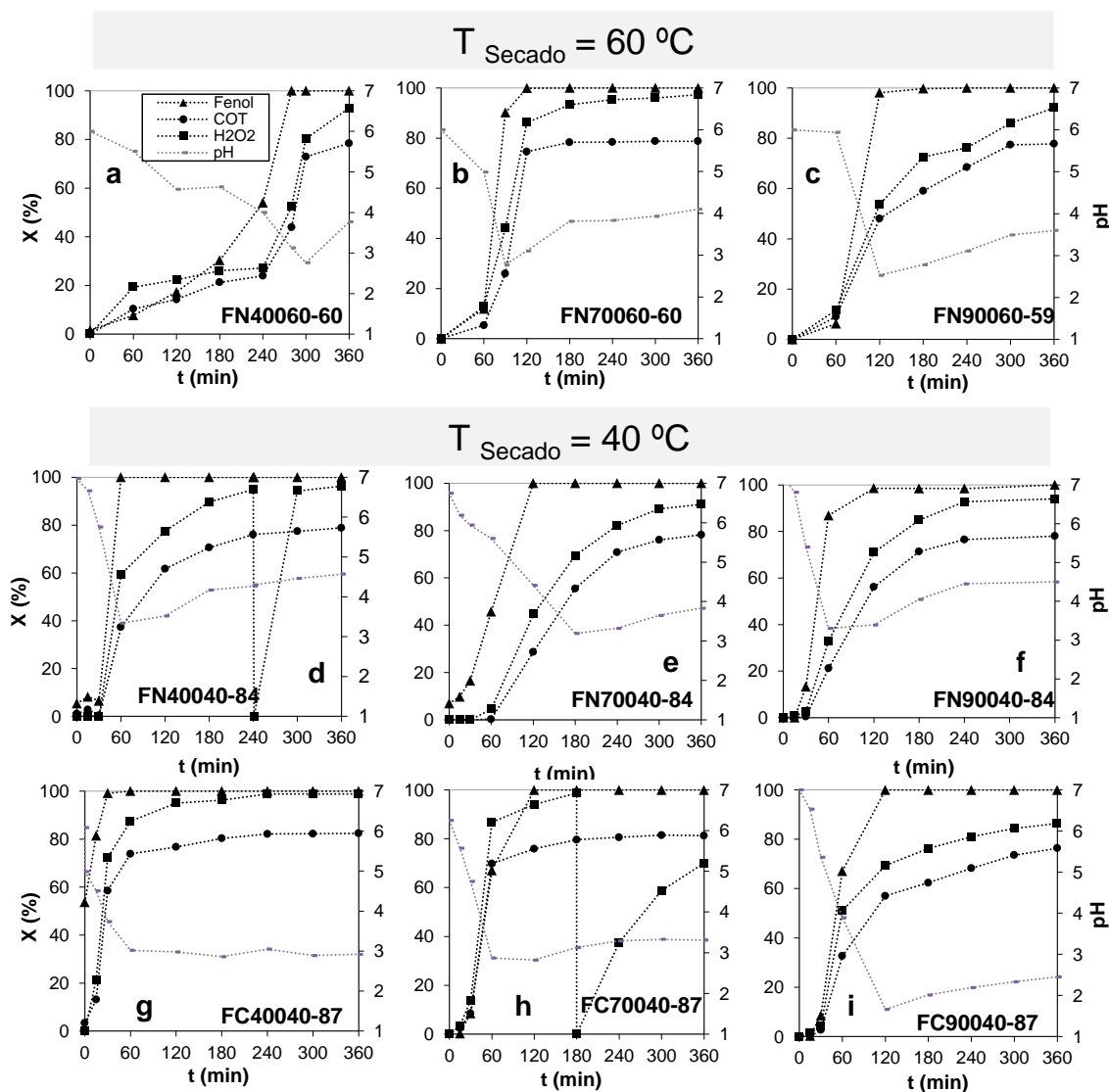


Figura 6.13. CWHPO de fenol en un reactor discontinuo utilizando diferentes preparaciones de catalizadores a partir de isopropóxido de aluminio y P123 ($T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fenol}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $[\text{Fe}] \approx 50 \text{ mg/L}$, empleando una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}] = 14$ al inicio del ensayo).

Por último, se debe destacar que para repeticiones de ensayos de CWHPO de fenol, utilizando diferentes preparaciones del mismo catalizador, se alcanzaron niveles de conversión análogos indicando la buena reproducibilidad de los materiales sintetizados.

6.3.1 Identificación de intermediarios de reacción mediante HPLC

Se analizó la distribución de intermediarios de reacción para algunos de los estudios de CWHPO presentados en el apartado anterior empleando los catalizadores FC70040-94, FC90040-94 Y FN90040-90, secados a 40°C y calcinados a 700 y 900 °C según se indica en la nomenclatura de cada muestra.

Para la reacción llevada a cabo con el catalizador FC70040-94 (muestra análoga al presentado en la Figura 6.13-h, indicado como FC700-87) el proceso de mineralización de fenol ocurrió prácticamente durante los primeros 60 minutos de reacción, en los que pudo identificarse la aparición y evolución de catecol, hidroquinona y ácido maleico, a partir de los primeros 5 minutos de reacción. A los 20 minutos, solo se detectó la presencia de ácido maleico y a partir de los 30 minutos de operación no fue factible identificar otros compuestos intermediarios. Análogamente a lo comentado en los capítulos anteriores (secciones 4.2.6 y 5.2.2.1, de los Capítulo 4 y 5 respectivamente), se registró una importante fracción de COT que no pudo ser identificada a través del método de análisis utilizado, y que podría corresponderse con productos de condensación o ácido oxálico.

Para el catalizador FC90040-94 la evolución en la conversión de COT fue más gradual y fue factible identificar mayor número de compuestos intermediarios; no obstante a partir de los 40 minutos de operación la fracción identificable sólo representó un 40% del carbono orgánico presente en las muestras analizadas. Así, durante los primeros 30 minutos sólo se registró la presencia de fenol en concordancia con la fase de inducción mostrada en el perfil Figura 6.13-i, utilizando una preparación similar de ese catalizador (FC90040-87). En concordancia con el incremento de la conversión de COT ($X_{\text{COT}} = 20\%$) y la aparición de color en el medio de reacción, a los 40 minutos se registró la aparición de hidroquinona, catecol, ácido maleico y ácido fumárico. A partir de los 60 minutos, estas concentraciones se redujeron y se registró una importante acumulación de ácido fórmico, cuya concentración disminuyó ligeramente hacia el final del experimento. Luego de 5 horas de operación sólo se registró la presencia de ácido fórmico en el sobrenadante de reacción. No obstante, en función de la metodología de análisis

no debería descartarse la presencia de otros productos tales como ácido oxálico. Por último, la evolución de intermediarios se mantuvo prácticamente invariable para el catalizador FN90040-90, pudiéndose identificar la presencia de las mismas especies intermedias.

6.4 Conclusiones parciales

- Se debe destacar la complejidad de reproducir las metodologías de síntesis reportadas en la literatura. Las alúminas obtenidas a partir de los métodos de precipitación-digestión y sol-gel citrato resultaron en rutas de síntesis irreproducibles, dando lugar a la obtención de materiales con características heterogéneas y que por lo tanto, no pueden considerarse adecuados para la preparación de catalizadores sólidos. No obstante, la velocidad controlada en la dosificación de reactivos en el método de precipitación-digestión podría conducir a materiales con una morfología interesante para el desarrollo de catalizadores heterogéneos.
- Los materiales con incorporación directa de hierro durante la síntesis sol-gel de alúmina mostraron buenas características estructurales para ser empleados como catalizadores en reacciones de oxidación en medio acuoso. Las alúminas y catalizadores preparados a partir de isopropóxido de aluminio y P123 resultaron en elevada área superficial (110 – 400 m²/g). Sin embargo, en ninguna de las preparaciones la estructura alcanzó a organizarse en torno a las moléculas del copolímero en bloque P123. La naturaleza del contraión y la temperatura de eliminación del solvente influirían notablemente sobre el desarrollo de características superficiales y estructurales particulares: la rápida eliminación de etanol (secado durante 48 horas a 60 °C) favorecería la organización de la estructura en torno al molde de surfactante; la presencia de aniones cloruro favorecería la coordinación del contraión con los centros metálicos Fe(III) durante la hidrólisis de la sal precursora, incidiendo sobre la naturaleza de las especies de Fe incluidas en la red del soporte.
- Se debe recalcar la elevada sensibilidad del método sol-gel frente a la variación de los parámetros de síntesis. La formación de una mesoestructura bien definida depende críticamente de las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa), que permiten controlar dos

procesos competitivos: la evaporación del solvente y la polimerización de la fase inorgánica [Soler Illia y col. 2002]. En este punto se deben considerar dos falencias experimentales en relación al equipamiento empleado. Por un lado, la imposibilidad de mantener un control exacto de la temperatura para la etapa de secado llevada a cabo durante 48 horas a 60 °C, mientras que para las muestras secadas durante 72 horas a 40 °C, fue factible controlar perfectamente la temperatura de eliminación del solvente en una incubadora INGELAB I-290D con una estabilidad de $\pm 0,5$ °C (en el rango 5 – 50 °C). Otra posible causa podría ser el calentamiento descontrolado del xerogel durante la etapa de calcinación, al no poder sostener una rampa suave de calentamiento de acuerdo con el mecanismo de control de temperatura de la mufla utilizada, la remoción brusca de restos de precursores y en especial del surfactante podría ocasionar el colapso de la estructura.

- La metodología sol-gel promovería en forma directa el desarrollo de fuertes interacciones Fe-Al y las especies de Fe se encontrarían incorporadas a la red del soporte de alúmina ocupando los huecos de Al. En este sentido, la metodología de preparación propiciaría un efecto parecido al obtenido para los catalizadores preparados por impregnación de un precursor de Fe sobre alúminas comerciales y calcinados a 900 °C (Capítulos 4 y 5).
- Los materiales preparados por la vía sol-gel resultaron activos y efectivos en estudios preliminares de CWHPO de soluciones concentradas de fenol (1 g/L) en un reactor discontinuo. El resultado más notable fue la obtención de elevados niveles de mineralización a tiempos cortos de reacción y el mejoramiento sobre la estabilidad de las especies soportadas con los catalizadores: FN70060, FC40040 y FC70040, para los que se obtuvo: $X_{\text{COT}} > 75\%$, $\eta \sim 80\%$ y niveles de hierro lixiviado ~ 2 mg/L.
- Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a partir de cloruro férrico resultan especialmente prometedores. El material FC70040 permitió obtener elevados niveles de conversión de COT $> 80\%$ luego de dos horas de reacción, influyendo directamente sobre los niveles de hierro lixiviado (1 mg/L de Fe). No obstante se deben profundizar los estudios de caracterización para establecer las propiedades superficiales/estructurales de estos materiales y determinar la influencia de la naturaleza del precursor en el desarrollo de los centros activos de

Fe. Asimismo se debe evaluar el impacto de la metodología sol-gel sobre el desarrollo de interacciones sinérgicas Fe-Al que favorezcan la oxidación de moléculas orgánicas vía mecanismo Fenton.

- Para evaluar la factibilidad de la implementación de los materiales Fe(III)-Al₂O₃ como catalizadores sólidos en la degradación de contaminantes orgánicos, se deben realizar estudios complementarios de reacción para contrastar el desempeño catalítico de estos materiales con el obtenido a partir de catalizadores preparados por vías convencionales (i.e. impregnación de precursores de Fe sobre soportes comerciales) y balancear la efectividad catalítica frente al costo de preparación de los catalizadores.

Capítulo 7.

**MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES
APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA:**

**B) Desarrollo de membranas catalíticas en base Fe a partir
metodologías originales**

CAPÍTULO 7

MATERIALES CATALÍTICOS NO CONVENCIONALES APLICADOS A LA OXIDACIÓN TIPO FENTON HETEROGÉNEA: B) Desarrollo de membranas catalíticas en base Fe a partir metodologías originales

7.1 Metodología de incorporación de Fe(III)

Se desarrollaron diferentes metodologías para la incorporación de hierro sobre la membrana de α -Al₂O₃ según lo detallado en la sección 3.2.3 del Capítulo 3. La incorporación de fase activa mediante impregnación húmeda permitió depositar las especies activas de Fe a través de la membrana. De acuerdo al tipo de configuración experimental adoptada (contactor-distribuidor), el contaminante y el fenol se ponen en contacto sobre la cara externa de la membrana. En consecuencia, la metodología de impregnación húmeda contribuye a la descomposición parásita de H₂O₂ en el interior de la fibra hueca, debido al contacto directo del oxidante con la fase activa en ausencia de sustrato orgánico. Esto repercute en forma negativa sobre la eficiencia en el consumo de agente oxidante, ocasionando gradientes de presión a lo largo y a través de la membrana y dando lugar a variaciones en el flujo de peróxido de hidrógeno permeado. En este sentido, resulta deseable depositar las especies activas de Fe sobre la cara externa de membrana. Con este objetivo se implementaron y desarrollaron nuevas metodologías de preparación de membranas catalíticas según se indicó en la sección 3.2.3.3 del Capítulo 3. Estas metodologías consistieron por un lado en la precipitación de un complejo de Fe (azul de Prusia) sobre la cara externa de la membrana; para esto se dosificó el agente reductor desde el interior de la membrana, ajustando cuidadosamente el caudal de permeado y el tiempo de contacto, entre la membrana y la solución de especies precursoras de Fe (apartado 3.2.3.3.2). Por otro lado, se depositó una microemulsión de *nanorods* de hematita a partir de la filtración reversa de una solución etanólica conteniendo las partículas de Fe (apartado 3.2.3.3.1).

7.2 Características de las membranas catalíticas en base Fe

7.2.1 Difracción de Rayos X (μ -DRX)

Las fases cristalinas presentes en las diferentes preparaciones de membranas catalíticas fueron estudiadas por μ -DRX. El equipo de DRX utilizado cuenta con un accesorio que permite analizar diferentes zonas puntuales sobre las muestras sólidas de membrana. Para la membrana sin Fe y calcinada a 900 °C, únicamente se detectaron picos característicos de α -Al₂O₃ (JCPDS 00-046-1212); la Figura 7.1 muestra el difractograma correspondiente y la zona puntual analizada. Asimismo para el material preparado a partir de la impregnación húmeda de cloruro férrico (RMC1) no se detectó la presencia de fases de óxidos de hierro, tampoco de óxidos mixtos, únicamente se registraron picos característicos de corindón. Algo similar se observó para la membrana preparada a partir de la microemulsión de *nanorods* de Fe (RMC3), la Figura 7.2 muestra los tres difractogramas colectados en diferentes zonas puntuales de la membrana (la imagen insertada indica uno de los puntos analizados). Para la membrana preparada por precipitación del complejo azul de Prusia sobre la cara externa (RMC4) se detectó la presencia de corindón y un pico incipiente de hematita (JCPDS 01-071-5088), sugiriendo la acumulación de agregados oxídicos sobre el exterior de la fibra hueca; esta composición se mantuvo para el análisis realizado en diferentes regiones de la cara externa de la membrana (difractogramas rojo, negro y azul en la Figura 7.3, la imagen insertada indica uno de los puntos analizados). Además, la presencia de hematita en el RMC4 podría sugerir que la metodología de preparación no favorece la interacción de las especies de Fe con la superficie de la fibra de α -Al₂O₃, o que a pesar del bajo contenido de Fe depositado, las partículas precipitadas son lo suficientemente grandes y constituyen especies discernibles por μ -DRX. Por otro lado la incorporación de mayores contenidos de Fe a partir de otros métodos (impregnación húmeda o incorporación de *nanorods* sintetizados por microemulsión) favorecería una mayor dispersión de la fase activa en la estructura del corindón, posiblemente vinculado con el menor tamaño de las partículas depositadas.

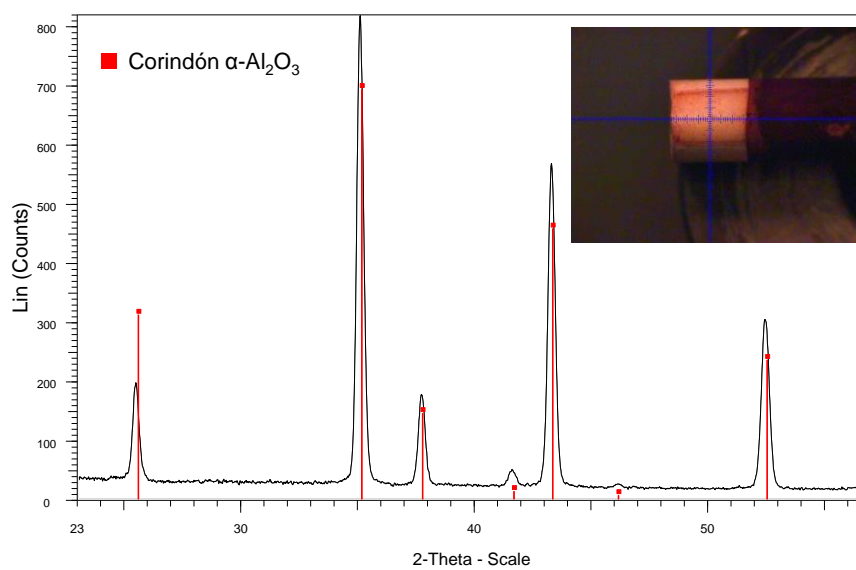


Figura 7.1. Resultados de μ -DRX para la membrana calcinada a 900 °C.

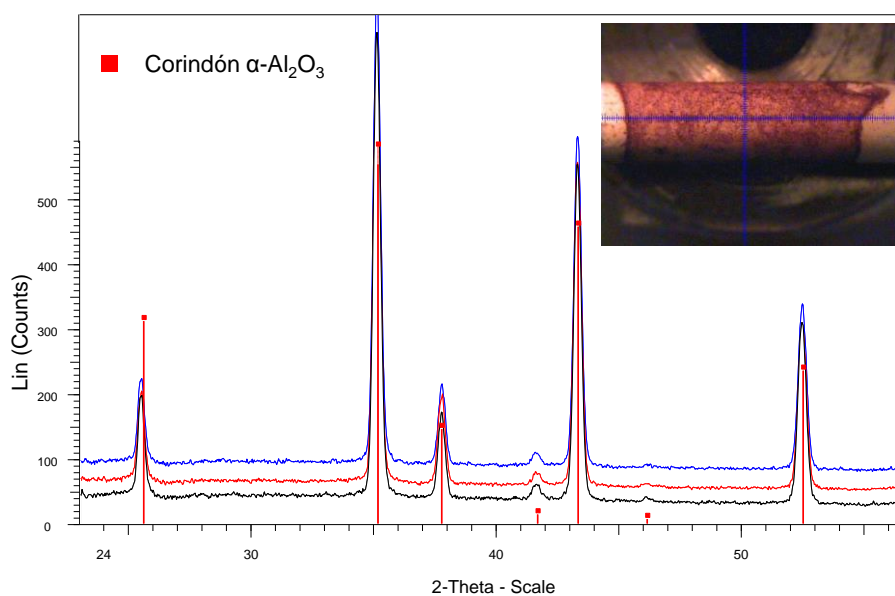


Figura 7.2. Resultados de μ -DRX para la membrana con incorporación de Fe a partir de una microemulsión de *nanorods* de hematita (RMC3).

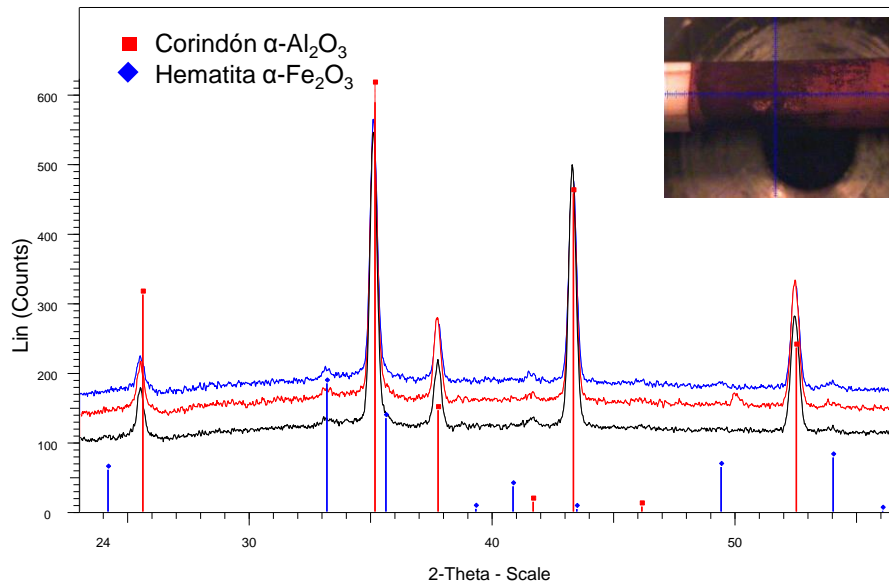


Figura 7.3. Resultados de μ -DRX para la membrana con incorporación de Fe por precipitación de AP (RMC4).

7.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido en condiciones ambientales (MEBA-EDAX)

Las características texturales de las membranas según las diferentes preparaciones fueron determinadas por MEBA-EDAX. La Figura 7.4 muestra diferentes imágenes de MEBA para la superficie exterior (1), un corte transversal (2) y la superficie interior (3) de la fibra comercial de $\alpha-Al_2O_3$ con tamaño nominal de poro de filtración de 20 nm (Φ), calcinada a 900 °C. Como puede verse, las distintas regiones analizadas presentan una topografía superficial diferente, que podría tener una influencia sobre la incorporación de los precursores de especies activas. El corte transversal de la membrana mostró una estructura simétrica tipo esponja; la rugosidad de la superficie externa y a través del espesor de la membrana podría ser una característica favorable para la distribución e incorporación de la fase activa.

La Figura 7.5 muestra las imágenes de MEBA para la membrana impregnada con Fe (RMC1), de dónde se observa claramente la formación de agregados oxídicos en la zona exterior (1) y en menor medida sobre la cara interior (3) de la membrana; el espesor de la membrana retuvo las características de la membrana de corindón fresca. Como puede verse, la incorporación de Fe se distribuyó de manera no uniforme sobre la fibra hueca, incorporándose preferentemente sobre la

cara externa e interna de la membrana (Figura 7.6). La distribución heterogénea de las especies de Fe podría verse beneficiada por la calcinación a elevada temperatura, la etapa de secado al vacío y/o la naturaleza compacta del corindón (baja área superficial).

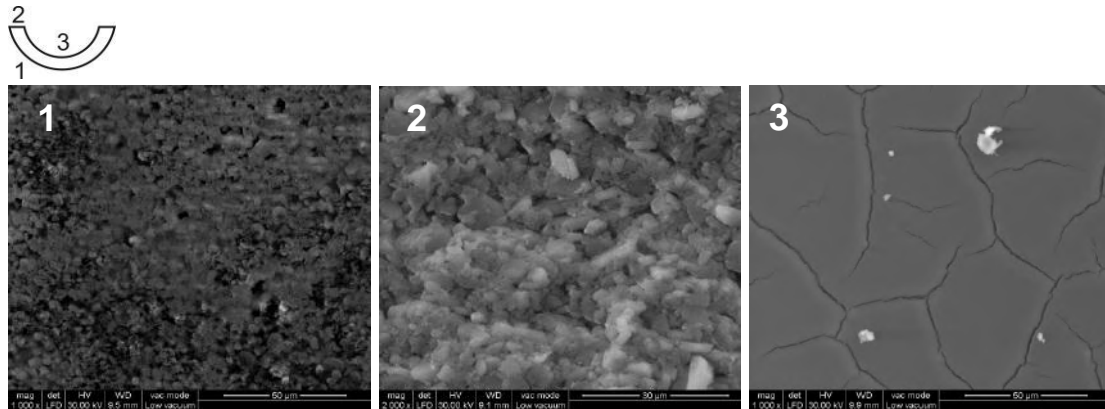


Figura 7.4. Imágenes MEBA para diferentes regiones de la membrana CEPARATION™ ($\Phi = 20$ nm) calcinada a 900 °C.

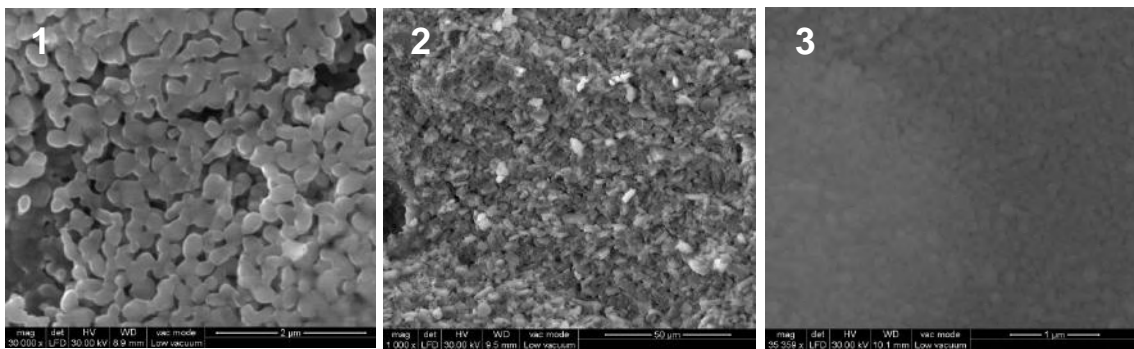


Figura 7.5. Imágenes MEBA para diferentes regiones de la membrana impregnada con cloruro férrico y calcinada a 900 °C (RMC1).

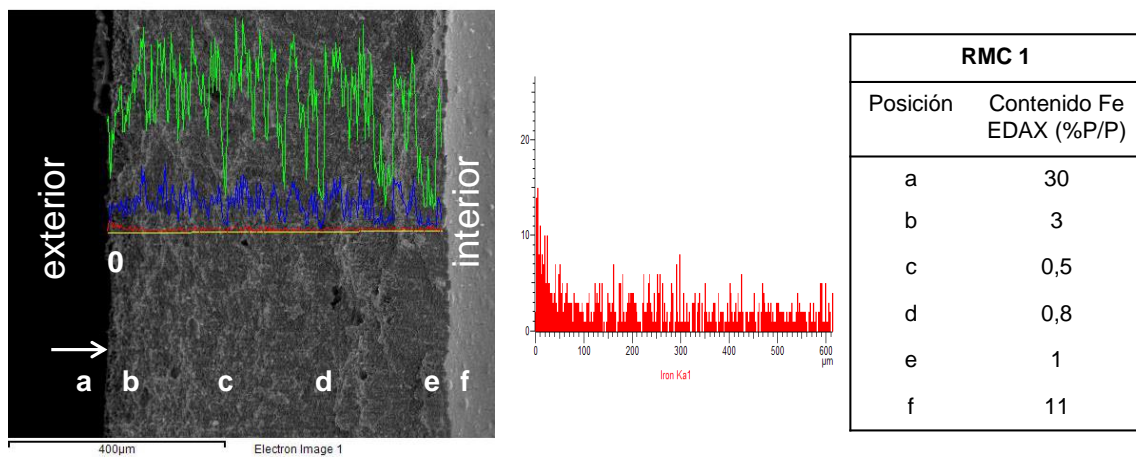


Figura 7.6. Perfil MEBA-EDAX para diferentes posiciones a lo largo de la sección transversal de la membrana impregnada con cloruro férrico y calcinada a 900 °C (RMC1).

La impregnación húmeda con cobre también favoreció una distribución no uniforme de las especies activas, evidenciada por la acumulación de agregados oxídicos sobre la cara interna (3) de la membrana (Figura 7.7). Para esta preparación, el Cu se depositó preferencialmente sobre la cara interna de la membrana (Figura 7.8); desde el punto de vista catalítico, esta condición resulta desfavorable si se tiene en cuenta la configuración experimental de reactor de membrana adoptada. La presencia de Cu en la cara interna de la fibra hueca contribuye a la descomposición vigorosa del oxidante alimentado, que no llega a contactarse con la solución fenólica sobre la superficie externa, reduciendo la eficiencia de su consumo.

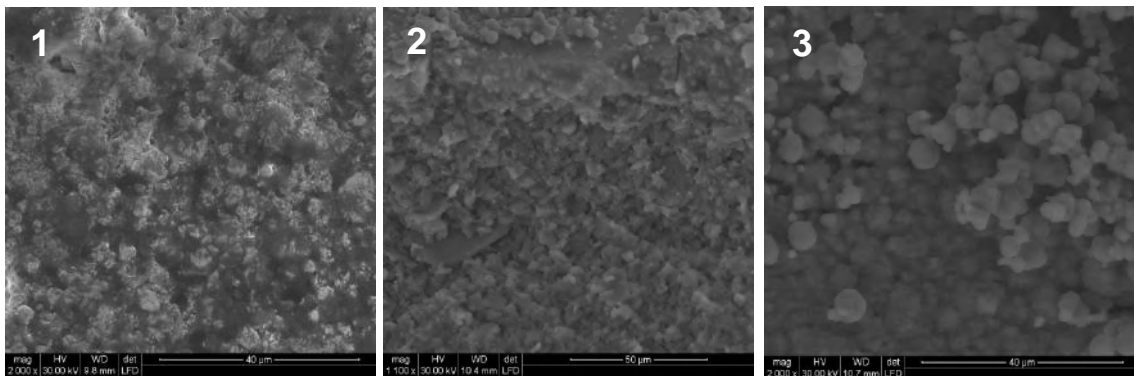


Figura 7.7. Imágenes MEBA para diferentes regiones de la membrana impregnada con nitrato de cobre y calcinada a 900 °C.

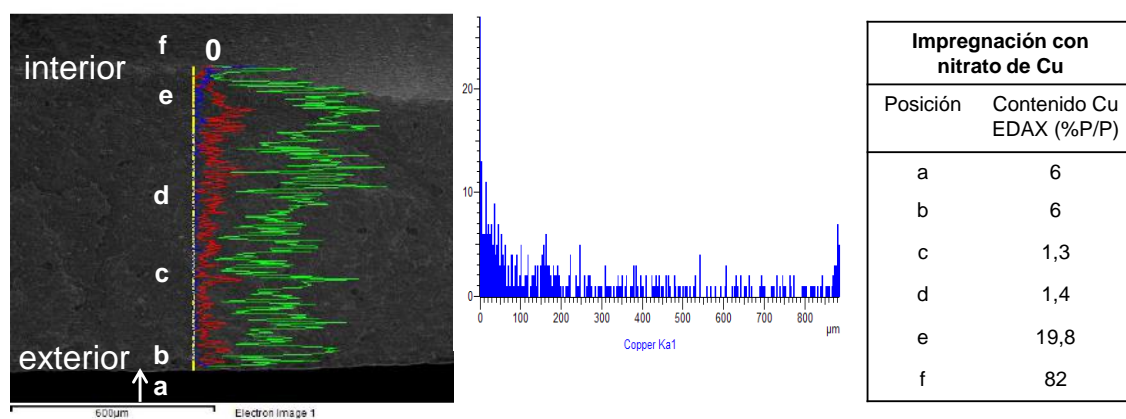


Figura 7.8. Perfil MEBA-EDAX para diferentes posiciones a lo largo de la sección transversal de la membrana impregnada con nitrato de Cu y calcinada a 900 °C.

Por último, se analizaron las características superficiales de las membranas preparadas por incorporación de Fe a través de la precipitación de azul de Prusia (Figura 7.9) y por filtración reversa de una microemulsión de *nanorods* de hematita (Figura 7.10). El análisis MEBA-EDAX permitió corroborar que las metodologías desarrolladas dieron lugar a la incorporación preferencial de las especies de Fe sobre la cara externa (1) de las fibras huecas.

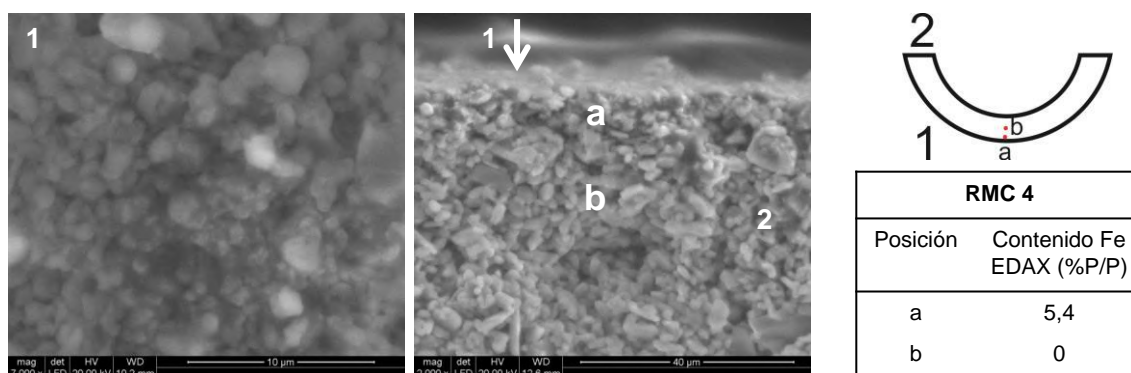


Figura 7.9. Resultados MEBA-EDAX para diferentes regiones de la membrana preparada por precipitación de AP sobre la superficie externa y calcinada a 900 °C (RMC4).

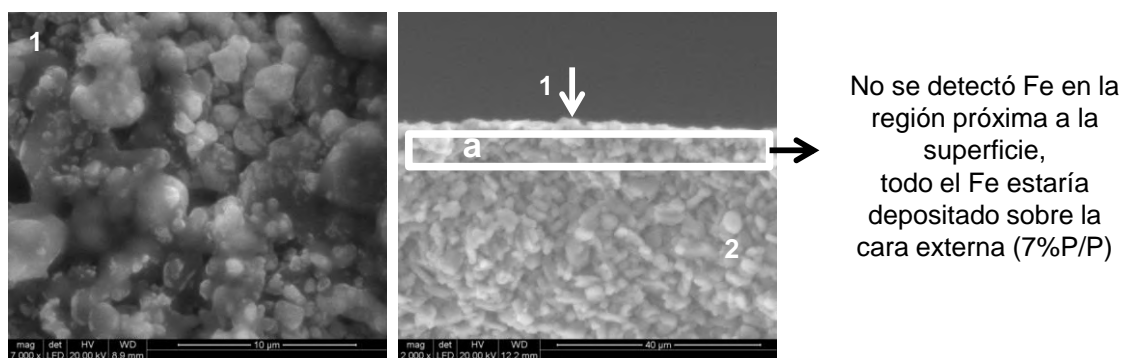


Figura 7.10. Resultados MEBA-EDAX para diferentes regiones de la membrana preparada por filtración reversa de una microemulsión de *nanorods* de hematita sobre la superficie externa y calcinada a 900 °C (RMC3).

7.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las nanopartículas de hematita sintetizadas por el método de microemulsión fueron analizadas por MET, la Figura 7.11 muestra los resultados obtenidos. Para esta metodología se debe

destacar que el ajuste de los parámetros de síntesis a partir de adaptaciones sobre los procedimientos experimentales reportados por otros autores [Chin y col. 2007; Han y col. 2011] dio lugar a una morfología y a un tamaño de partícula diferente a la reportada en tales trabajos. Como puede observarse se obtuvieron partículas monodispersas, con forma de *nanorods* de aproximadamente 4 nm de ancho y 11 nm de largo, en contraposición a las partículas esféricas de al menos 30 nm reportadas por Han y col. La diferencia en el tipo de morfología de partícula podría estar relacionada con la pureza y naturaleza del surfactante utilizado en la síntesis. Smith y col. reportaron que la presencia de impurezas en diferentes partidas de CTAB (de acuerdo a la marca del surfactante y el grado de pureza), afectaba notablemente la morfología de nanopartículas de Au [Smith y col. 2008]. Chin y col. reportaron la utilización de un CTAB con 99% de pureza, mientras que esta síntesis de microemulsión fue realizada utilizando un bromuro de hexadeciltrimetilamonio marca Sigma Aldrich, con un grado de pureza $\geq 96\%$.

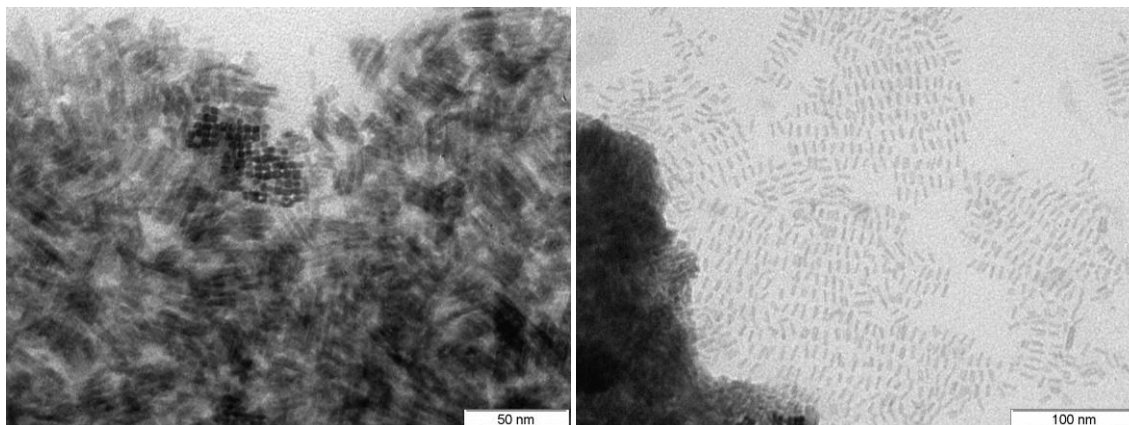


Figura 7.11. Imágenes de MET para la microemulsión de NR de hematita.

Para corroborar que las partículas observadas por MET se debieron efectivamente a la presencia de *nanorods* de Fe y no a interferencias de la matriz orgánica, se analizó una microemulsión blanco (en ausencia de especies de Fe) dónde no se evidenció la presencia de partículas con tal morfología; de esto podría confirmarse que los *nanorods* se corresponden efectivamente con las partículas de Fe precipitadas dentro de las microemulsiones. No obstante para corroborar

certeramente la naturaleza de los *nanorods* de Fe se deben realizar estudios de caracterización adicionales.

7.2.4 Desorción a Temperatura Programada de NH₃ (DTP- NH₃)

Se analizó la acidez superficial del catalizador en base Fe soportado sobre γ -Al₂O₃ (4Fe900ac) y de la membrana de α -Al₂O₃ impregnada con cloruro férrico (RMC1) a través de DTP de NH₃ (Figura 7.12) siguiendo la metodología experimental reportada por Cai y col. [Cai y col. 2011]. En concordancia con lo reportado por estos autores, los perfiles de desorción obtenidos mostraron dos picos distintivos de desorción en torno a 230 °C y 480 °C. El primer pico se atribuye a especies de amoníaco débilmente adsorbidas, mientras que el segundo es asignado a especies fuertemente adsorbidas. La cantidad total desorbida de NH₃ fue de aproximadamente 83 μ mol/g. El mismo análisis llevado a cabo sobre la muestra de la membrana impregnada con cloruro férrico (RMC1) no registró el desarrollo de ningún pico de desorción de amoníaco, de acuerdo con la naturaleza inerte de la α -Al₂O₃ [Busca y col. 2014].

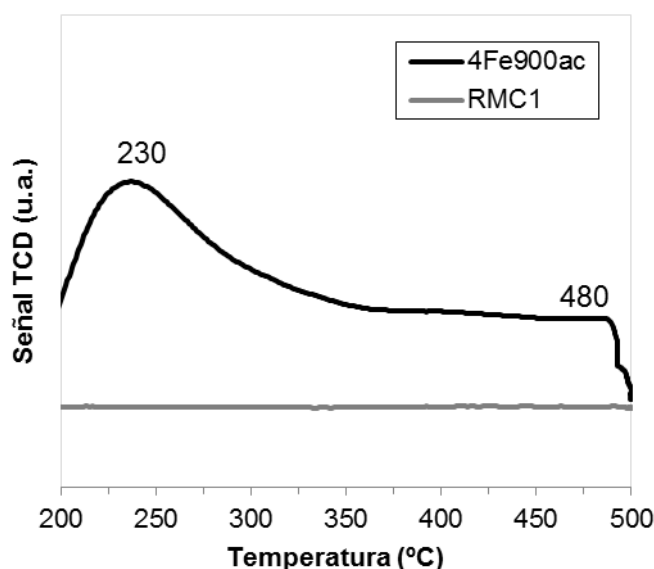


Figura 7.12. Perfil de DTP-NH₃ para el catalizador 4Fe900ac y la membrana RMC1.

7.3 Estudios preliminares de peroxidación de fenol bajo operación en semicontinuo

Varios autores han utilizado una configuración semi-*batch* para la CWHPO de diferentes compuestos fenólicos, adicionando el agente oxidante en forma continua a partir de una bomba peristáltica [Zazo y col. 2009; Gabelica y col. 2009; Caudo y col. 2007; Tatibouët y col. 2005]. Zazo y col. encontraron que la dosificación continua de peróxido de hidrógeno permite mejorar la performance de la oxidación Fenton con respecto a la operación *batch* pura; el oxidante es utilizado de manera más eficiente por la menor incidencia de las reacciones parásitas entre Fe⁺², H₂O₂ y •HO, obteniéndose mayores niveles de mineralización de fenol y menor formación de productos de condensación. Caudo y col. también han atribuido una mejora en la selectividad en el uso de H₂O₂ al implementar un esquema de reacción semicontinuo. Sin embargo, se debe destacar que esta estrategia de dosificación resulta particularmente útil en sistemas con elevada capacidad hacia la descomposición de peróxido de hidrógeno y en consecuencia, elevada velocidad de generación de radicales •HO [Inchaurrondo y col. 2012-a]. Como se demostró en el Capítulo 4, los catalizadores heterogéneos en base Fe(III) consumen el agente oxidante en forma gradual e incompleta (sección 4.2.5). A partir de esto, se proponen dos formas de evitar la acumulación de H₂O₂ en el medio de reacción y promover la rápida descomposición de oxidante en la superficie de la membrana: i) utilizar un tratamiento de reducción superficial con H₂; ii) realizar un ajuste del pH inicial para minimizar la incidencia de la fase de inducción.

7.3.1 Puesta a punto del reactor

En primer lugar, se adoptó una configuración experimental de reactor de membrana en la cual se colocó una válvula (V) luego de la salida de la membrana. Bajo este esquema se impidió el retorno de oxidante al reservorio de alimentación y se forzó el flujo de H₂O₂ hacia la solución fenólica al imponer una restricción a la salida de la membrana. La presencia de V permitió la purga de las burbujas de gas acumuladas en el interior de la membrana. No obstante este sistema presentó dos fallas operativas: i) la necesidad de purgar las burbujas en la línea no permitió controlar la cantidad exacta de oxidante dosificado; ii) la obstrucción superior de la línea no

favoreció el uso de la totalidad de la membrana; al utilizar bajos caudales de permeado, de acuerdo con la dosificación estequiométrica de H₂O₂, el oxidante fue preferencialmente permeado a través de la parte inferior de la membrana, desaprovechando un fragmento de la longitud de la fibra.

Para resolver estos inconvenientes se removió V, de modo tal de recircular una fracción del H₂O₂ alimentado al reservorio de suministro e impedir la acumulación de burbujas en el interior de la membrana. A este punto se debe tener en cuenta que el caudal de permeado (P) depende fuertemente de la naturaleza de la sustancia a permear, de la temperatura, de la presión transmembrana y del tamaño nominal de poro de filtración de la fibra comercial. Por lo tanto para ajustar adecuadamente el valor de P se debe considerar la influencia de todos estos factores. Para favorecer la utilización de la totalidad de la membrana y mantener una presión transmembrana constante, se adoptó un sistema tipo vasos comunicantes manteniendo una diferencia de nivel constante entre la altura del líquido en el reservorio de alimentación de oxidante y el nivel de la solución fenólica según se indicó en el apartado 3.4.3.1 del Capítulo 3. Esta configuración permitió mantener el balance de presiones y aprovechar toda la superficie de la membrana como dosificador de H₂O₂, estableciendo un caudal de permeado constante. Esto último pudo ser verificado de forma indirecta durante el proceso de preparación de reactores de membrana catalítica (RMCs) por precipitación del complejo de azul de Prusia, mediante el cual se obtuvo una distribución uniforme de Fe a lo largo de toda la longitud de la membrana (Figura 3.7-a, Capítulo 3).

7.3.2 CWHPO de soluciones acuosas de fenol

En una primera etapa se ajustó el caudal de permeado de agente oxidante (P). De acuerdo a la configuración experimental adoptada, el caudal P se fijó de modo de suministrar gradualmente el H₂O₂ en proporción estequiométrica con una solución de 5 g/L de fenol, durante las 4 horas de duración del experimento. Dado que la incorporación de fase activa a partir de diferentes metodologías puede tener un efecto sobre el tamaño de poro, fue necesario ajustar el permeado

para cada preparación por separado. Asimismo, la reactividad de cada RMC hacia la descomposición de H₂O₂ fue diferente (en función de la presencia o no de Fe en el interior la membrana), influyendo también sobre el valor de P.

Las distintas preparaciones de RMCs fueron ensayadas en la CWHPO de fenol a 70 °C. Todos los ensayos de prueba fueron realizados con ajuste inicial de pH (pH₀ = 3), para suprimir la incidencia del período de inducción y evitar así la acumulación de oxidante en la solución fenólica, lo que favorecería un mecanismo heterogéneo análogo al obtenido con un catalizador en forma de pellets en un ensayo *batch* puro.

A pesar de los esfuerzos realizados en el ajuste de los parámetros operativos, ninguna de las pruebas de CWHPO alcanzó resultados satisfactorios en términos de mineralización de fenol y estabilidad de Fe. En el mejor de los casos se obtuvo una conversión de COT del 30% y una remoción de fenol del 98%, con la membrana preparada a partir de la impregnación húmeda de cloruro férrico (RMC1). Para este ensayo se registró la acumulación de peróxido de hidrógeno y de color en el medio de reacción (Figura 7.13); la coloración oscura del medio se retuvo hasta el final del experimento. El análisis de HPLC evidenció una elevada selectividad hacia la formación de dihidroxibencenos, catecol e hidroquinona, que se retuvieron hasta el final del ensayo y resultarían altamente desfavorables en términos de toxicidad [Mijangos y col. 2006; Santos y col. 2004]. Asimismo, el descenso de pH (hasta un valor de 2) y la acumulación de intermediarios orgánicos promovieron la lixiviación de Fe; a partir de determinaciones de ICP se obtuvo una concentración de Fe lixiviado de 7 mg/L en el sobrenadante final de reacción. En cuanto a las otras preparaciones, la membrana impregnada a partir de nitrato férrico (RMC2) permitió una remoción de fenol de tan sólo el 50% y la acumulación de catecol e hidroquinona, sin registrar variaciones en la concentración de COT. Por otra parte, para las preparaciones de membranas a partir de la incorporación de Fe por precipitación de AP o microemulsión de NR de hematita no se registró el avance de la reacción, lo que podría estar relacionado con el bajo contenido total de Fe (Tabla 3.4, Capítulo 3), en comparación con las membranas preparadas por impregnación húmeda.



Figura 7.13. Aspecto visual del sobrenadante de reacción luego de 4 horas de reacción con RMC1.

Entre las posibles causas vinculadas a la ineffectividad de estos sistemas, se podría pensar que la cantidad de Fe incorporada al reactor no es suficiente en relación a la elevada concentración de fenol ($[Fe]/[Fenol] = 0,05$, para RMC1); sin embargo esta concentración se encuentra en el mismo orden de magnitud que la testeada en los ensayos discontinuos presentados en el Capítulo 4, obteniendo performances catalíticas notablemente superiores al utilizar el catalizador 4FeAl900 ($X_{COT} = 80\%$ con $[Fe]/[Fenol] = 0,06$, apartado 4.2.7.5). A partir de esto, se deduce la incapacidad del sistema para favorecer la descomposición de H₂O₂ en radicales vía mecanismo Fenton. Este comportamiento podría estar relacionado con las características inertes de la membrana de corindón (como se observó a partir de los resultados de DTP-NH₃) y con su baja área superficial de $\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ [Osegueda 2013, tesis], la que solo permitiría una exposición limitada de centros activos de Fe. Estas observaciones se encuentran en concordancia con las performances catalíticas reportadas por Pestunova y col., quienes estudiaron la CWHPO de 1 g/L de fenol utilizando catalizadores de Fe soportados sobre γ y α -Al₂O₃ para la reacción llevada a cabo a 90 °C; los autores obtuvieron una pobre mineralización de fenol ($X_{COT} = 26\%$) para el catalizador soportado sobre corindón en relación al catalizador de Fe soportado en γ -Al₂O₃ ($X_{COT} = 56\%$) [Pestunova y col. 2003].

Por otro lado podría pensarse que la utilización de Fe(III) como fase activa resulta inapropiada para la implementación con éxito de este tipo de configuración experimental. La necesidad de la activación de la superficie de la membrana (formación de especies Fe(II) para iniciar la descomposición de H₂O₂ a través del mecanismo Fenton), junto con una capacidad gradual e incompleta hacia la descomposición de oxidante, favorecería la acumulación de oxidante en el medio de reacción promoviendo un mecanismo de reacción heterogénea análogo al observado en un reactor discontinuo cargado inicialmente con catalizador, fenol y H₂O₂. No obstante, el ajuste inicial de pH debería contribuir a minimizar este efecto (apartado 5.2.2.2, Capítulo 5).

Para corroborar esto, se preparó una membrana a partir de la impregnación húmeda con Cu(NO₃)₂·3H₂O; se sabe que los catalizadores en base Cu promueven la mineralización de fenol sin registrar fase de inducción [Inchaurredo y col. 2012-a y b]. No obstante los resultados a partir de esta preparación no permitieron introducir mejoras en el desempeño catalítico, si bien este RMC demostró una elevada capacidad hacia la descomposición de H₂O₂ (evidenciada por la formación de burbujas sobre la superficie de la membrana), luego de la primera hora de reacción se registró una conversión de COT del 20% y una concentración de Cu lixiviado de 32 mg/L determinada por ICP, la cual resulta completamente inadmisibles en términos de toxicidad [Ochoa-Herrera y col. 2011].

7.4 Conclusiones parciales

- El desarrollo de nuevas metodologías de preparación permitió la incorporación de la fase activa sobre la superficie externa de las membranas cerámicas, a partir de la formación de un precipitado de un complejo de Fe (azul de Prusia) y la filtración reversa de una microemulsión de *nanorods* de Fe. Por otro lado, las condiciones de síntesis empleadas en la preparación de nanopartículas de hematita a partir del método de microemulsión dieron lugar a la formación de partículas tipo *nanorods* que podrían encontrar su aplicación potencial en otras áreas de investigación, tales como aplicaciones biomédicas, electrónicas, materiales magnéticos,

pigmentos, catálisis, entre otros [Wu y col. 2006; Han y col. 2011]. No obstante las nanopartículas deben ser sometidas a estudios de caracterización adicionales para determinar efectivamente su naturaleza y propiedades.

- Los resultados de caracterización revelaron que las membranas con incorporación de Fe a partir de impregnación húmeda y filtración de una microemulsión de *nanorods* retuvieron la estructura cristalina de la membrana de corindón, mientras que la formación de un precipitado de un complejo de Fe evidenció la formación de agregados oxídicos de hematita sobre la cara externa de la fibra hueca. Para las membranas preparadas por impregnación húmeda, las características superficiales y estructurales de las membranas cerámicas, así también como las condiciones de preparación, favorecerían la incorporación preferencial de las especies activas sobre la superficie externa e interna de las fibras.
- A partir de diferentes modificaciones en la configuración de reactor adoptada fue factible conseguir un permeado uniforme del agente oxidante, favorecer la eliminación de burbujas de gas acumuladas en el interior de la fibra hueca y utilizar toda la superficie de la membrana como distribuidor de H₂O₂. No obstante se debe destacar la complejidad de ajustar el caudal de permeado de oxidante debido a la elevada sensibilidad del sistema frente a varios factores cruciales tales como temperatura del medio, tamaño nominal de poro de filtración, naturaleza de la sustancia a permear y gradiente de presión a través de la membrana.
- Los reactores de membrana catalítica constituyen una configuración experimental alternativa y novedosa, sin embargo, los resultados preliminares de la CWHPO de fenol confirmaron que estos sistemas no resultarían efectivos en la remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso. Esto podría estar vinculado a la naturaleza inerte y compacta de la membrana de α -Al₂O₃ (ausencia de sitios ácidos y baja área superficial), reconfirmando el efecto positivo de dispersar las especies de Fe sobre un soporte de γ -Al₂O₃ mesoporosa (Capítulo 4, 5 y 6) de elevada área superficial, que permite la exposición de una mayor concentración de centros activos; ésta resultaría una característica indispensable para promover la descomposición de H₂O₂ en radicales vía mecanismo Fenton. A partir de esto se evidencia que los RMC proveen un

contacto deficiente entre la solución fenólica y el oxidante permeado en forma gradual, de dónde se puede concluir que los RMC actuarían como un buen dosificador de H₂O₂, pero como un mal contactor entre las soluciones reactivas.

- En función de los resultados obtenidos por otros autores, la incorporación de un sistema bimetalico Fe-Ce podría ser una alternativa viable para promover mayores niveles de mineralización del compuesto orgánico [Liu y col 2006; Osegueda y col. 2015].
- Dado que la estructura y las propiedades características de la α -Al₂O₃ no favorecen el contacto adecuado entre las especies reactivas, una alternativa interesante sería intentar la incorporación de un recubrimiento de γ -Al₂O₃, donde la capa de gamma-alúmina sirva de sustrato para soportar a las especies catalíticamente activas, permitiendo de este modo la exposición de una mayor concentración de centros activos y mejorando la capacidad de adsorción de reactivos sobre la superficie de la membrana. Una metodología conveniente para lograr tal recubrimiento podría ser a partir de la técnica de *dip-coating* [Yoshino y col. 2005; Burggraaf, 1996].
- Las estrategias implementadas en el desarrollo de nuevas metodologías de preparación de membranas catalíticas y la configuración de reactor semicontinuo podrían ser aprovechadas en la implementación de otro tipo de sistemas en la que resulte indispensable minimizar el contenido de fase activa (para disminuir el costo de preparación), como por ejemplo la incorporación de metales preciosos sobre la superficie de las fibras huecas. Este tipo de configuración podría encontrar aplicación en la hidroxilación de fenoles sustituidos a partir de catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas de Au, con aplicación en la industria farmacéutica [Cheneviere y col. 2010]. Otra aplicación posible podría ser la generación *in situ* de peróxido de hidrógeno en reactores de membrana en base Pd [Osegueda y col. 2015].

CONCLUSIONES FINALES

- Las estrategias de preparación implementadas (impregnación con citrato férrico, impregnación secuencial y tratamiento térmico a elevada temperatura) contribuyeron a prevenir la formación de agregados oxídicos de hematita, favoreciendo en forma simultánea un elevado grado de dispersión de las especies soportadas y un mayor nivel de estabilidad catalítica. Los resultados de caracterización de estos materiales revelaron diferencias en las características intrínsecas de los diferentes soportes comerciales de γ -alúmina. Luego del proceso de incorporación de hierro por el método de impregnación a humedad incipiente los materiales retuvieron las características superficiales y estructurales del soporte, confirmando la distribución homogénea de las especies activas de Fe. Los catalizadores mostraron áreas superficiales en el rango 130 – 220 m²/g, con una distribución estrecha de tamaño de poro ($D_{\text{poro}} \leq 7$ nm) y un volumen de poro en el orden de 0,4 – 0,6 cm³/g.
- Los materiales preparados por el método de impregnación a humedad incipiente a partir de citrato férrico permitieron la obtención de elevados niveles de dispersión de las especies de Fe sobre los soportes de alúminas comerciales mesoporosas. La mayor dispersión de las especies soportadas tendría un efecto positivo sobre el desempeño de estos sistemas al exhibir mayor concentración superficial de centros activos, lo que mejoraría la reactividad hacia la descomposición de H₂O₂, incrementando consecuentemente la generación de radicales •HO. Asimismo, la mayor proporción de sitios activos mejoró el desempeño de los materiales, al proveer mayor superficie activa disponible para interactuar con los compuestos intermediarios, que contribuyen en la regeneración de especies ferrosas (etapa limitante del mecanismo tipo-Fenton heterogéneo).

- La impregnación de alúminas comerciales a partir de nitrato férrico no permitió la distribución uniforme de hierro a través de los pellets. Este comportamiento estaría relacionado con las características de las soluciones precursoras de Fe durante la etapa de secado. Se debe destacar que la mayoría de las preparaciones de catalizadores sólidos tipo-Fenton presentadas en la literatura emplea nitrato férrico como sal precursora de la solución de impregnación; la utilización de precursores de naturaleza quelante, tipo citrato férrico, favorecería la obtención de materiales más dispersos y por lo tanto más eficientes en la oxidación tipo-Fenton.
- El tratamiento de calcinación a 900 °C permitió mantener buenos niveles de dispersión de la fase activa y contribuyó en el desarrollo de fuertes interacciones Fe-Al, obteniendo especies de hierro difundidas en la red de la alúmina, que se mostraron más resistentes frente a la solubilización en el medio agresivo de reacción.
- Los tratamientos con ácidos orgánicos ayudaron a remover una fracción de los átomos de hierro no incorporados en la estructura del soporte. Las especies de Fe retenidas se encontrarían fuertemente adheridas a la red de alúmina y en consecuencia, permitieron disminuir los niveles de Fe lixiviado. Sin embargo, se debe notar que estos lavados ácidos permitieron remover sólo una parte de las especies de Fe con tendencia a ser solubilizadas en el medio de reacción y no reprodujeron exactamente la complejidad de la matriz orgánica desarrollada en el efluente durante la oxidación de soluciones concentradas de fenol.
- La aplicación de una etapa adicional de reducción en corriente de H₂, permitió disminuir el período de inducción inicial en la reacción de oxidación de fenol debido a la disponibilidad de especies ferrosas que aceleraron la formación de radicales a partir de la Reacción 1.1. Sin embargo, una vez iniciado el proceso de oxidación se obtuvieron niveles de conversión similares a los alcanzados con los catalizadores de Fe(III). Además, estos sistemas resultaron más proclives a los procesos de desactivación catalítica: se obtuvieron mayores niveles de lixiviado y mayor acumulación de depósitos carbonosos sobre la superficie del material.

- Se desarrollaron metodologías de síntesis de materiales Fe-Al a partir de la adaptación de procedimientos experimentales de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente reportados en la literatura. Bajo condiciones de síntesis ajustadas se obtuvieron materiales con características interesantes para ser empleados como catalizadores tipo-Fenton ($A_{\text{BET}} \sim 110 - 400 \text{ m}^2/\text{g}$). Para estos sistemas, la naturaleza del contraión (cloruro o nitrato), la temperatura de eliminación del solvente y la temperatura de calcinación influyeron marcadamente sobre el desempeño catalítico de los materiales. La metodología sol-gel permitió el desarrollo de fuertes interacciones Fe-Al generando un efecto parecido al obtenido para los catalizadores impregnados sobre alúminas comerciales y calcinados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, a través de las diferentes preparaciones no se consiguió el ordenamiento de la estructura; el factor clave de la síntesis de materiales mesoestructurados a partir de esta ruta de síntesis estaría en el control de la velocidad de eliminación del solvente, que permitiría controlar las complejas reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido de Al, influyendo sobre las conexiones de partículas presentes en el sol precursor.

- Se desarrollaron metodologías novedosas para la incorporación de la fase activa sobre membranas comerciales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: precipitación de un complejo de Fe y filtración de una microemulsión de *nanorods* de Fe. Estas estrategias permitieron el agregado de hierro sobre la superficie externa del reactor de membrana. Las membranas preparadas a partir de impregnación húmeda y filtración de la microemulsión de *nanorods* retuvieron la estructura cristalina de la membrana de corindón, confirmando una buena dispersión de las especies soportadas; mientras que la membrana preparada a partir del método de precipitación demostró la formación de agregados oxídicos de Fe sobre la superficie exterior de la fibra hueca. Por su parte, las membranas preparadas por impregnación de Fe (y también Cu) favorecieron la incorporación preferencial de la fase activa sobre la superficie externa e interna de las fibras huecas.

- Las metodologías de preparación de los materiales Fe/ γ -Al₂O₃ y las propiedades intrínsecas de la gamma-alúmina promoverían el desarrollo de interacciones Fe-Al, que actuarían sinérgicamente sobre el mecanismo cíclico implicado en el mecanismo Fenton.
- Los catalizadores de Fe-alúmina preparados por impregnación a humedad incipiente sobre alúminas pelletizadas y por síntesis sol-gel de óxidos mixtos de Fe-Al resultaron activos y efectivos en la reacción de CWHPO de soluciones concentradas de fenol (0,5 – 5 g/L) en condiciones moderadas de operación. Bajo condiciones de reacción ajustadas estos materiales permitieron obtener performances catalíticas prometedoras desde el punto de vista de la implementación al tratamiento de aguas residuales con carga contaminante orgánica. A continuación se resumen los mejores resultados obtenidos en un reactor discontinuo:

| Muestra | T (°C) | t ensayo (min) | [Fe]/[Fenol] _{mol} | [Fenol] (g/L) | X _{COT} (%) | η H ₂ O ₂ (%) | Fe lix |
|------------|--------|----------------|-----------------------------|---------------|----------------------|--|--------------------|
| 4FeAl900 | 70 | 360 | 0,13 | 0,5 | 75 | 91 | 7% (~2,6 mg/L) |
| 4Fe900ac | 70 | 240 | 0,58 | 1 | 90 | 90 | 0,3% (1,1 mg/L) |
| FC70040-87 | 70 | 360 | 0,09 | 1 | 81 | 81 | 4% (1,9 mg/L) |

- Estos materiales presentaron un consumo de oxidante gradual e incompleto, al degradar una carga inicial de fenol de 5 g/L (Capítulo 4 y 5). El ajuste sub-estequiométrico en el suministro de peróxido de hidrógeno permitió un aumento en los niveles de mineralización de fenol, posiblemente debido a una menor incidencia de reacciones secundarias entre la concentración remanente de H₂O₂ y los radicales hidroxilos, incrementándose en simultáneo la eficiencia en el consumo de agente oxidante. Por otra parte, para todos los sistemas se obtuvieron niveles incompletos de mineralización de fenol debido a la acumulación de especies refractarias frente al proceso de CWHPO en las condiciones bajo estudio; en este sentido resulta positivo ajustar la dosis de oxidante para evitar su acumulación innecesaria en el efluente tratado.

- La alta concentración inicial de fenol (5 g/L) impuso condiciones muy agresivas del medio de reacción debido a la fuerte acumulación de intermediarios ácidos, lo que favoreció la solubilización de las especies soportadas comprometiendo la estabilidad catalítica. Sin embargo, se debe destacar que para cargas medias de concentración inicial de fenol (0,5 – 1 g/L) las estrategias de preparación de materiales catalíticos permitieron alcanzar niveles de Fe lixiviado dentro de los límites admisibles (i.e. $[\text{Fe}] \leq 2 \text{ mg/L}$) lo que puede considerarse como un gran avance en referencia a otros trabajos reportados en la literatura para la misma carga inicial de fenol (Tabla 1.3).

- Para los estudios de reacción llevados a cabo en un reactor discontinuo:
 - Se confirmó el efecto positivo de utilizar altas relaciones molares $[\text{Fe}]/[\text{Fenol}]$ en el rango de 0,003 – 0,13 (Capítulo 4) y 0,12 – 0,58 (Capítulo 5) y 0,09 (Capítulo 6).
 - Una mayor dispersión de hierro en gamma-alúmina influyó favorablemente sobre el desempeño catalítico de los materiales; esto estaría posiblemente asociado a un efecto sinérgico promovido por el desarrollo de interacciones entre las especies Fe con los sitios ácidos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas interacciones pueden considerarse como una ventaja operativa en la implementación de sistemas Fenton clásico y tipo-Fenton heterogéneo. Posiblemente la acidez superficial sea la responsable de las mejoras obtenidas en términos de desempeño catalítico.
 - Resulta crucial la obtención de elevados niveles de mineralización ($X_{\text{COT}} > 80\%$), para estrechar el traspaso de hierro desde el catalizador sólido a la fase líquida y al mismo tiempo reducir la toxicidad del efluente final. Además de las estrategias de preparación implementadas para mejorar la estabilidad catalítica, resulta indispensable el ajuste adecuado de los parámetros operativos para la obtención de elevados niveles de conversión: si se obtienen mayores velocidades de conversión y se reduce la fracción acumulada de intermediarios ácidos refractarios (de naturaleza quelante), es factible

favorecer la estabilidad de las especies heterogéneas al disminuir los procesos de solubilización y complejación de especies activas.

- Para la CWHPO de fenol llevada a cabo en un reactor de lecho fijo continuo:
 - Se obtuvieron niveles de mineralización en el rango de 40 – 80% y elevados niveles de eficiencia en el uso de H_2O_2 ($\eta = 60 - 95 \%$).
 - Además de la desactivación por lixiviación de especies activas (favorecida por la elevada concentración inicial de fenol), se detectó la formación de depósitos carbonosos reversibles sobre la superficie del catalizador que contribuirían en el decaimiento de los niveles de conversión de estado estacionario a medida que avanza el tiempo de operación.
 - El ajuste de la preparación de catalizadores y de los parámetros operativos permitió minimizar los niveles de solubilización de Fe hasta valores inferiores al 2% (al degradar 1 g/L de fenol).
 - El incremento del tiempo de residencia permitió elevar los niveles de mineralización de fenol, promoviendo la conversión de intermediarios ácidos y disminuyendo los niveles de hierro lixiviado.

- El resultado más destacable para los materiales preparados por la vía sol-gel fue la obtención de elevados niveles de mineralización a tiempos cortos de reacción y la obtención de buenos niveles de estabilidad catalítica. El desempeño de estos materiales estaría fuertemente asociado a la metodología de preparación. Sin embargo, se deben profundizar los estudios de caracterización para determinar mejor las propiedades estructurales y superficiales de estos materiales. Asimismo, resultaría interesante replicar la síntesis utilizando una temperatura controlada de eliminación de solvente a 60 °C; si se obtuvieran materiales con estructura organizada, sería factible evaluar la influencia del ordenamiento de la estructura del material sobre la performance catalítica.

- Para los reactores de membrana catalítica fue factible implementar una configuración experimental semicontinua. Sin embargo, a partir de resultados preliminares de reacción, estos sistemas no resultaron efectivos en la remoción de fenol. Este comportamiento podría estar vinculado a la naturaleza inerte y compacta de la membrana de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las estrategias implementadas en el desarrollo de los reactores membranas catalíticas y la configuración de reactor semicontinuo podrían ser aprovechadas en la implementación de otro tipo de sistemas de reacción.

TRABAJO FUTURO

De la labor realizada se desprenden diferentes propuestas de investigación que podrían completar, ampliar o profundizar los conocimientos adquiridos. Algunas de las principales líneas que surgen como desafíos para posibles trabajos futuros son:

- Implementación de procedimientos sencillos y económicos para valorizar sistemas catalíticos de origen convencional. Estudio de metodologías que combinen distintas etapas durante el proceso de preparación (impregnación secuencial, lavado con ácidos, calcinación a alta temperatura, secuencias de oxidación/reducción, entre otras) para desarrollar: i) sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bien dispersos (similares a los que se estudiaron en el Capítulo 5 o sistemas análogos mejorados) aplicables al tratamiento de otros contaminantes orgánicos, efluentes sintéticos más complejos y/o efluentes reales (p.e., efluentes de industria papelera); ii) sistemas bimodales, en los que una segunda fase activa (especies de Cu o Ce) contribuya a mejorar la performance de CWHPO (por ejemplo, por la disminución de los tiempos de inducción observados en el proceso).
- Desarrollo de materiales catalíticos con matriz de alúmina, por rutas sol-gel optimadas: i) ajuste de variables de preparación para obtener sistemas $\text{Fe(III)-Al}_2\text{O}_3$ con estructura mesoporosa ordenada, ensayo en CWHPO y comparación con la performance de sistemas mesoporosos sin ordenamiento; ii) desarrollo de una metodología para pelletizar los catalizadores que permita obtener pastillas con buena resistencia mecánica, para ensayos de CWHPO en reactores discontinuos y continuos (y su comparación con la performance de catalizadores convencionales).
- Desarrollo de membranas catalíticas con matriz de alúmina. Estudio de la factibilidad de incorporar un recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre las fibras cerámicas de corindón, que sirva de sustrato para las especies catalíticamente activas (Fe, Cu). Además de su aplicación en reacciones de peroxidación, las membranas desarrolladas y, en especial las nuevas metodologías que se investigaron (Capítulo 7), podrían aplicarse a otros tipos de sistemas de

reacción (p.e., reactores de membrana catalítica en los que se minimiza el contenido de fase activa para reducir los costos de preparación del material).

Asimismo, en función de las interacciones que se registraron entre las especies de Fe(II) homogéneo y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, puede proponerse el estudio de la incorporación de este material poroso (sin impregnar fase activa) en la configuración de sistemas Fenton clásicos, como una alternativa capaz de mejorar el proceso de tratamiento.

Otro punto interesante se relaciona con la escala de los experimentos. Al momento los ensayos se realizaron a escala de laboratorio. Las futuras líneas de trabajo deberían considerar el avance (con los materiales optimados) hacia una escala piloto.

Por último, cabe también mencionar la posibilidad de aplicar los sistemas catalíticos desarrollados (o sus versiones adaptadas/optimadas) en otros procesos de oxidación avanzada, utilizando incluso técnicas híbridas (por ejemplo: O_3 /catalizador; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /catalizador; UV/ H_2O_2 /catalizador; etc.). La combinación de estos métodos puede inducir efectos sinérgicos capaces de mejorar notoriamente los resultados obtenidos por las mismas técnicas de tratamiento, aplicadas en forma aislada.

NOMENCLATURA

AIES: Autoensamblaje inducido por evaporación del solvente

AM: alúmina mesoporosa

AP: azul de Prusia

BP: bomba peristáltica

C: co-surfactante

COT: Carbono Orgánico Total

CSTR: *Continuous Stirred Tank Reactor*

CWAO: *Catalytic Wet Air Oxidation*

CWHPO: *Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation*

D: microemulsión diluida en etanol

Deq: diámetro equivalente

D_i: diámetro interno

D_p: diámetro de partícula

E_b: energía de enlace

M: Microemulsión

M1: Microemulsión 1

M2: Microemulsión 2

NPs: nanopartículas

NR: *nanorods*

O: fase oleosa

P: permeado

POAs: Procesos de Oxidación Avanzada

Pr: agente precipitante

Q: caudal

$R = [\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fenol}]_{\text{mol}}$

RLF: reactor lecho fijo

RMC: reactor membrana catalítica

RT: *room temperature*

S: surfactante

Tc: temperatura de calcinación

Ts: temperatura de secado

UFBR: Up-flow Fixed Bed Reactor

V: válvula

Vb: volumen lecho catalítico

V_L: volumen fase líquida

Vp: volumen de poro

W: agua

WAO: *Wet Air Oxidation*

W_{cat}: carga de catalizador

ε_L: holdup fase líquida

θ: tiempo de residencia

REFERENCIAS

- Al-Hayék N., Eymery J. & Doré M. CATALYTIC OXIDATION OF PHENOLS WITH HYDROGEN PEROXIDE. *Water Res.* **19**, 657–666 (1985).
- Al-Hayék N. & Doré M. Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina supported iron. *Water Res.* **24**, 973–982 (1990).
- Andreozzi R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.* **53**, 51–59 (1999).
- Andreozzi R., D'Apuzzo A. & Marotta R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Res.* **36**, 4691–4698 (2002).
- Balu M., Pineda A., Yoshida K., Campelo J.M., Pratibha L.G., Luque R. & Romero A. Fe/Al synergy in Fe₂O₃ nanoparticles supported on porous aluminosilicate materials: excellent activities in oxidation reactions. *Chem. Commun.* **46**, 7825–7827 (2010).
- Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N. & Gangas N.H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B: Environ.* **27**, 225–230 (2000).
- Bartholomew C. Mechanism of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.* **212**, 17–60 (2001).
- Bautista P., Casas J.A., Zazo J.A., Rodriguez J.J. & Mohedano A.F. Comparison of Fenton and Fenton-like oxidation for the treatment of cosmetic wastewater. *Water Sci. Technol.* **70**, 472 (2014).
- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A. & Rodriguez J.J. Highly stable Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 497–504 (2011).
- Bautista P., Tesis Doctoral: Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema Fe/ γ -Al₂O₃/H₂O₂, Facultad de Ciencias, Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- Beltrán F.J., Rivas F.J. & Montero-De-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res.* **39**, 3553–3564 (2005).
- Bensetiti Z., Larachi F., Grandjean B.P.A. & Wild G. Liquid saturation in cocurrent upflow fixed-bed reactors: a state-of-the-art correlation. *Chem. Eng. Sci.* **52**, 4239–4247 (1997).

- Bergault I., Rajashekhar M.V., Chaudhari R.V., Schweich D. & Delmas H. Modeling and comparison of acetophenone hydrogenation in trickle-bed and slurry airlift reactors. *Chem. Eng. Sci.* **52**, 4033–4043 (1997).
- Bergaya F., Hausson N., Barrault J. & Gataineau L. PILLARING OF SYNTHETIC HECTORITE BY MIXED [Al_{13-x}Fe_x] PILLARS. *Clay Minerals.* **28**, 109-122 (1993).
- Bokare A.D. & Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **275**, 121–135 (2014).
- Boot L., van Dillen A.J., Geus J.W. & van Buren F.R. Iron-Based Dehydrogenation Catalysts Supported on Zirconia. *J. Catal.* **163**, 186–194 (1996).
- Botas J.A., Melero J.A., Martínez F. & Pariente M.I. Assessment of Fe₂O₃/SiO₂ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor. *Catal. Today.* **149**, 334–340 (2010).
- Brillas E., Sirés I. & Oturan M.A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **109**, 6570–6631 (2009).
- Brinker C.J. *SOL-GEL SCIENCE*. ACADEMIC PRESS, INC. (1990).
- Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catal. Today* **226**, 2–13 (2014).
- Busca G., Berardinelli, S., Resini, C. & Arrighi, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* **160**, 265–288 (2008).
- Burggraaf A.J. Important characteristics of inorganic membranes en Burggraaf A.J. 'Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology', Elsevier (1996).
- Bye G.C. & Simpkin G.T. Influence of Cr and Fe on Formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 368-371 (1974).
- Cai W., Yu J., Anand C., Vinu A. & Jaroniec M. Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties. *Chem. Mater.* **23**, 1147–1157 (2011).
- Calleja G., Melero J.A., Martínez F. & Molina R. Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol. *Water Res.* **39**, 1741–1750 (2005).

- Catrinescu C., Arsene D., Apopei P. & Teodosiu C. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Appl. Clay Sci.* **58**, 96–101 (2012).
- Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Miehé-Brendlé & Le Dred R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res.* **37**, 1154–1160 (2003).
- Carriazo J.G., Guelou E., Barrault J. & Tatibouët J.M. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.* **22**, 303–308 (2003).
- Carriazo J.G., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Molina R. & Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Res.* **39**, 3891–3899 (2005).
- Caudo S., Centi G., Genovese C. & Perathoner S. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Appl. Catal. B Environ.* **70**, 437–446 (2007).
- Caudo S., Centi G., Genovese C. & Perathoner S. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H₂O₂. *Top. Catal.* **40**, 207–219 (2006).
- Čejka J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **254**, 327–338 (2003).
- Centi G., Perathoner S., Torre T. & Verduna M.G. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today.* **55**, 61–69 (2000).
- Centi G. y Perathoner S. Use of Solid Catalysts in Promoting Water Treatment and Remediation Technologies. Spivey J.J. en *Catalysis Vol. 18*, RSC (2005).
- Charmot A., Tesis Doctoral: Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique, Ecole Supérieure d'ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 2006.
- Chen R. & Pignatello J.J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2399–2406 (1997).
- Cheneviere Y., Caps V. & Tuel A. Gold-catalyzed oxidation of substituted phenols by hydrogen peroxide. *Appl. Catal. A Gen.* **387**, 129–134 (2010).

- Cheng M., Ma W., Li J., Huang Y. & Zhao J. Visible-Light-Assisted Degradation of Dye Pollutants over Fe(III)-Loaded Resin in the Presence of H₂O₂ at Neutral pH Values. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1569–1575 (2004).
- Chin A.B. & Yaacob I.I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. *J. Mater. Process. Technol.* **191**, 235–237 (2007).
- Chuah G.K., Jaenicke S. & Xu T.H. The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina. *Microporous Mesoporous Mater.* **37**, 345–353 (2000).
- Clesceri L.S., Greenberg A.E. & Eaton A.D. (Eds), Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed, Washington, DC: American Public Health Association (1998).
- Crowther N. & Larachi F. Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **46**, 293–305 (2003).
- Cuzzola A., Bernini M. & Salvadori P.A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Appl. Catal. B Environ.* **36**, 231–237 (2002).
- Dantas T.L.P., Mendonça V.P., José H.J., Rodrigues, A.E. & Moreira R.F.P.M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chem. Eng. J.* **118**, 77–82 (2006).
- de Leitenburg C., Goi D., Primavera A., Trovarelli A. & Dolcetti G. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by doped ceria. *Appl. Catal. B Environ.* **11**, L29–L35 (1996).
- del Monte F., Morales M.P., Levy D., Fernandez A., Ocaña M., Roig A., Molins E., O'Grady K. & Serna C.J. Formation of γ -Fe₂O₃ Isolated Nanoparticles in a Silica Matrix. *Langmuir.* **13**, 3627–3634 (1997).
- Delgado J.J., Pérez-Omil J.A., Rodríguez-Izquierdo J.M. & Cauqui M.A. The role of the carbonaceous deposits in the Catalytic Wet Oxidation (CWO) of phenol. *Catal. Commun.* **7**, 639–643 (2006).
- Dittmeyer R. y Caro J. Catalytic Membrane Reactors en Ertl, G. *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS* (Second , Completely Revised and Enlarged Edition Vol. 1), John Wiley & sons (2008).
- Doumic L., Salierno G., Cassanello M., Haure P. & Ayude M. Efficient removal of Orange G using Prussian Blue nanoparticles supported over alumina. *Catal. Today* **240**, 67–72 (2014).

- Doumic L.I., Salierno G., Cassanello M.C., Haure P.M. & Ayude M.A. Prussian Blue onto Activated Carbon as a Catalyst for Heterogeneous Fenton-Like Processes. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **4**, 295–300 (2013).
- Duarte F., Maldonado-Hódar F.J., Pérez-Cadenas A.F. & Madeira L.M. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Appl. Catal. B Environ.* **85**, 139–147 (2009).
- Duarte F., Morais V., Maldonado-Hódar F.J. & Madeira L.M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chem. Eng. J.* **232**, 34–41 (2013).
- Duckworth O.W. & Martin S.T. Surface complexation and dissolution of hematite by C1-C6 dicarboxylic acids at pH = 5.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **65**, 4289–4301 (2001).
- Dullien F.A.L. Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure (2ª Edición) ACADEMIC PRESS INC (1992).
- Eigenberger G. & Ruppel W. Catalytic Fixed-Bed Reactors. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2012). doi:10.1002/14356007.b04_199.pub2
- Fajerweg K. & Debellefontaine H. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: A promising catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **10**, L229–L235 (1996).
- Fenton B.H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of Iron. *Journal of Chemistry Society.* **65**, (1894) 899-910.
- Fixman E.M., Abello M.C., Gorrioz O.F., Arrúa L.A. Preparation of Cu/SiO₂ catalysts with and without tartaric acid as template via a sol–gel process. Characterization and evaluation in the methanol partial oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **319**, 111–118 (2007).
- Flynn C. Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts. *Chem. Rev.* **84**, 31–41 (1984)
- García-Figueruelo S., Muñoz M., de Pedro Z.M., Quintanilla A., Casas J.A., Rodríguez J.J., en: Esplugas S. (Ed.), Chemical Engineering for Sustainable Development, Proc. 13MCC, Barcelona, Spain, SEQUI, Barcelona, 2014, p. 228.
- Gabelica Z., Charmot A, Vataj R., Soulimane R., Barrault J. & Valange S. Thermal degradation of iron chelate complexes adsorbed on mesoporous silica and alumina. *J. Therm. Anal. Calorim.* **95**, 445–454 (2009).

- Galeano L.A., Bravo P.F., Luna C.D., Vicente M.Á. & Gil A. Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. *Appl. Catal. B Environ.* **111-112**, 527–535 (2012).
- Galindo H., Tesis de Maestría: Estudio de los Procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Bogotá, 1999.
- Galucci F., Basile A. & Faisal Ibney H. Introduction – A Review of Membrane Reactors. Basile A. 'Membranes for membrane reactors', John Wiley & sons (2011).
- Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G. & Mora M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Appl. Clay Sci.* **47**, 182–192 (2010).
- Gogate P.R. & Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **8**, 501–551 (2004).
- Guélou E., Barrault J., Fournier J. & Tatibouët J.M. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B Environ.* **44**, 1–8 (2003).
- Guo J. & Al-Dahhan M. Catalytic Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over Pillared Clay Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 2450–2460 (2003).
- Hamoudi S., Larachi F. & Sayari A. Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: Degradation profile and catalyst behavior. *J. Catal.* **177**, 247–258 (1998).
- Han L.H., Liu H. & Wei Y. In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method. *Powder Technol.* **207**, 42–46 (2011).
- Hartmann M., Kullmann S. & Keller H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *J. Mater. Chem.* **20**, 9002–9017 (2010).
- Heinrichs B., Lambert S., Job N. & Pirard J.P. Sol-Gel Synthesis of Supported Metals. Regalbuto, J. *CATALYST PREPARATION Science and Engineering*. CRC Press Taylor & Francis Group (2007).
- Hu X., Lam F., Cheung L.M., Chan K.F., Zhao X.S. & Lu G. Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catal Today.* **68**, 129–133 (2001).

- Huang B., Bartholomew C.H., Smith S.J. & Woodfield B.F. Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures. *Microporous Mesoporous Mater.* **165**, 70–78 (2013).
- Huang C.P. & Huang Y.H. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides. *Appl. Catal. A Gen.* **346**, 140–148 (2008).
- Inchaurren N. (2012): a) Inchaurren N., Cechini J., Font J. & Haure P. Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **111-112**, 641–648 (2012); b) Inchaurren N. S., Massa P., Fenoglio R., Font J. & Haure P. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. *Chem. Eng. J.* **198-199**, 426–434 (2012).
- Inchaurren N., Tesis Doctoral: Catalizadores compuestos para la oxidación de contaminantes modelo, fenol y orange II, con peróxido de hidrógeno, Grado Académico de “Doctor en Ciencia de Materiales”, Div. Catalizadores y Superficies, INTEMA, UNMDP, 2012.
- Jolivet J.P., Henry M. & Livage J. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. John Wiley and sons (1994).
- Jones W.C. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. (1999).
- Jozwiak W. K., Kaczmarek E., Maniecki T. P., Ignaczak W. & Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl. Catal. A Gen.* **326**, 17–27 (2007).
- Julbe A., Farrusseng D. & Guizard C. Porous ceramic membranes for catalytic and reactors - overview and new ideas. *J. Memb. Sci.* **181**, 3–20 (2001).
- Kang N., Lee D.S. & Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere* **47**, 915–924 (2002).
- Kitajima N., Fukuzumi S. & Ono Y. Formation of Superoxide Ion during the Decomposition of Hydrogen Peroxide on Supported Metal Oxides. *J Phys. Chem.* **82**, 1505–1509 (1978).
- Kónya Z., Kiss J., Oszkó A., Siska A. & Kiricsi I. XPS characterisation of catalysts during production of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 155–158 (2001).

- Kuznetsova E.V., Savinov E.N., Vostrikova L.A. & Parmon V.N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Appl. Catal. B Environ.* **51**, 165–170 (2004).
- Kwan W. & Voelker B.M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environ. Sci. Technol.* **37**,1150-1158 (2003).
- Kwon B.G., Lee D.S., Kang N. & Yoon, J. Characteristics of *P*-Chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Water Res.* **33**, 2110–2118 (1999).
- Lee S.O., Tran T., Jung B.H., Kim S.J. & Kim M.J. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. *Hydrometallurgy.* **87**, 91–99 (2007).
- Levec J. Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. *Catal. Today.* **24**, 51–58 (1995).
- Li J., Pan Y., Xiang C., Ge Q. & Guo J. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol–gel process. *Ceramics International.* **32**, 587–591 (2006).
- Lim H., Lee J., Jin S., Kim J. Yoon J. & Hyeon T. Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica *Chem. Comm.* **4**, 463–465 (2006).
- Lin S.S. & Gurol M.D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environ. Sci. Technol.* **32**,1417-1423 (1998).
- Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G. & Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazard. Mater.* **162**, 588–606 (2009).
- Liou R., Chen S., Hung M., Hsu C. & Lai J. Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere.* **59**, 117–125 (2005).
- Liu Y. & Sun D. Effect of CeO₂ doping on catalytic activity of Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes. *J. Hazard. Mater.* **143**, 448–454 (2007).
- Lucking F., Köser H., Jank M. & Ritter A. IRON POWDER, GRAPHITE AND ACTIVATED CARBON AS CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF 4-CHLOROPHENOL WITH HYDROGEN PEROXIDE IN AQUEOUS SOLUTION. *Water Res.* **32**, 2607–2614 (1998).

- Maciver D.S., Tobin H.H. & Barth R.T. Catalytic Aluminas I. Surface Chemistry of Eta and Gamma Alumina. *J. Catal.* **2**, 485-497 (1963).
- Magario I., Einschlag F.S.G., Rueda E.H., Zygadlo J. & Ferreira M.L. Chemical Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **352**, 1–20 (2012).
- Mantzavinos D. & Psillakis E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 431–454 (2004).
- Martínez F., Melero J.A., Botas, J.A. & Pariente M.I. Treatment of Phenolic Effluents by Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 Extruded Catalyst in a Fixed-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 4396–4405 (2007).
- Martins R.C., Rossi A.F. & Quinta-Ferreira R.M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *J. Hazard. Mater.* **180**, 716–721 (2010).
- Márquez-Alvarez C., Zilkova N., Pérez-Pariente J. & Cejka J. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized Mesoporous Aluminas. *Catalysis Reviews.* **50**, 222–286 (2008).
- Massa P., Ivorra F., Haure P. & Fenoglio R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems. *J. Hazard. Mater.* **190**, 1068–1073 (2011).
- Massa P., Tesis Doctoral: Alternativas para la degradación de contaminantes fenólicos en medio acuoso, Grado Académico de “Doctor en Ciencia de Materiales”, Div. Catalizadores y Superficies, INTEMA, UNMdP, 2005.
- Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R. & Pariente M.I. Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **131**, 245–256 (2007).
- Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R. & Pariente M.I. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.* **43**, 4010–4018 (2009).
- Mesquita I., Matos L.C., Duarte F., Maldonado-Hódar F.J., Mendes A. & Madeira L.M. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **237-238**, 30–37 (2012).
- Mijangos F., Varona F. & Vilota N. Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5538–5543 (2006).

- Miyazaki A. & Balint I. Purification of Waste Water Using Alumina as Catalysts Support and as an Adsorbent, en: García Einschlag F.S. (Ed.), Waste Water-Treatment and Reutilization, InTech, Rijeka (Croacia), 277–298 (2011).
- Morris S.M., Fulvio P.F. & Jaroniec M. Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15210–15216 (2008).
- Moulijn J.A., van Diepen A.E. & Kapteijn F. Loss Activity en Ertl, G. *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS* (2ª Ed., Completely Revised and Enlarged Edition Vol. 1), John Wiley & sons (2008).
- Muan A. & Gee C.L. Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide- Al_2O_3 in Air and at 1 Atm. O_2 Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 207–214 (1956).
- Mul G. & Moulijn J.A. PREPARATION OF SUPPORTED METALCATALYSTS, en Anderson J. 'Supported Metals in Catalysis', Londres: Imperial College Pres (2005).
- Munter R., Trapido, M., Veressinina, Y. & Goi, A. Cost Effectiveness of Ozonation and AOPs for Aromatic Compound Removal from Water : A Preliminary Study. *Ozone: Science and Engineering.* **28**, 287–293 (2006).
- Muñoz M., de Pedro Z.M., Menendez N., Casas J.A. & Rodriguez J. J. A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. *Appl. Catal. B Environ.* **136-137**, 218–224 (2013).
- Muñoz, M., Tesis Doctoral: DESARROLLO Y COMBINACIÓN DE PROCESOS CATALÍTICOS DE OXIDACIÓN E HIDRODECLORACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CLOROFENOLES, Facultad de Ciencias, Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- Nagai T., Hamane D., Devi P.S., Miyajima N. & Yagi T. A New Polymorph of FeAlO_3 at High Pressure. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 18226–18229 (2005).
- Nanoti A., Ganguly S.K., Goswami A.N & Rawat B.S. Removal of Phenols from Wastewater Using Liquid Membranes in a Microporous Hollow-Fiber-Membrane Extractor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**,4369-4373 (1997).
- Navalon S., Alvaro M. & García H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catal. B, Environ.* **99**, 1–26 (2010).
- Neyens E. & Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard. Mater.* **98**, 33–50 (2003).

- Niesz K., Yang P. & Somorjai G.A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chem. Comm.* 1986–1987 (2005).
- Nousir S., Keav S., Barbier J.J., Bensitel M., Brahmi R. & Duprez D. Deactivation phenomena during catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol over platinum catalysts supported on ceria and ceria–zirconia mixed oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* **84**, 723–731 (2008).
- Ochoa-Herrera V., León G., Banihani Q., Field J.A. & Sierra-Alvarez R. Toxicity of copper (II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. *Sci. Total Environ.* **412-413**, 380–385 (2011).
- Oliveira L.C.A. & Gonc M. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Appl. Catal. A: Gen.* **316**, 117–124 (2007).
- Ono Y. & Hattori H. Preparation and Catalytic Properties of Solid Base Catalysts en 'Solid Base Catalysis'. Tokio: Springer (2011).
- Osegueda O., Dafinov A., Llorca J., Medina F. & Sueiras J. Heterogeneous catalytic oxidation of phenol by in situ generated hydrogen peroxide applying novel catalytic membrane reactors. *Chem. Eng. J.* **262**, 344–355 (2015).
- Osegueda O., Dafinov A., Llorca J., Medina F. & Suerias J. In situ generation of hydrogen peroxide in catalytic membrane reactors. *Catal. Today.* **193**, 128–136 (2012).
- Osegueda O., Tesis Doctoral: DEVELOPMENT OF A NOVEL CATALYTIC MEMBRANE REACTOR: APPLICATION IN WASTEWATER TREATMENT, Departamento de Ingeniería Química, Universitat Rovira i Virgili, 2013.
- Oturan M. & Aaron J.J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* **44**, 2577-2641 (2014).
- Ovejero G., Sotelo J.L., Martínez F. & Melero J.A. Wet Peroxide Oxidation of Phenolic Solutions over Different Iron-Containing Zeolitic Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 3921–3928 (2001).
- Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I. & Kontopoulos A. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. *Hydrometallurgy.* **42**, 257–265 (1996).
- Parida K.M. & Pradhan A.C. Fe/meso-Al₂O₃: An Efficient Photo-Fenton Catalyst for the Adsorptive Degradation of Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 8310–8318 (2010).

- Parida K.M., Pradhan A.C., Das J. & Sahu N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*. **113**, 244–248 (2009).
- Parvulescu V. & Su B. Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons. *Catal. Today*. **69**, 315–322 (2001).
- Perathoner S. & Centi G. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Topics in Catalysis*. **33**, 207–224 (2005).
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J. & Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review. *Appl. Catal. B Environ.* **47**, 219–256 (2004).
- Pérez-Alonso F.J., Melián-Cabrera I., Granados M.L., Kapteijn F. & Fierro J.L.G. Synergy of $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides for N_2O decomposition. *J. Catal.* **239**, 340–346 (2006).
- Pestunova O.P., Ogorodnikova O.L. & Parmon V.N. Studies on the Phenol Wet Peroxide Oxidation in the Presence of Solid Catalysts. *Chemistry for Sustainable Development*. **3**, 227–232 (2003).
- Pignatello J.J., Oliveros E. & MacKay A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **36**, 1–84 (2006).
- Pinnavaia T.J., Zhang Z. & Hicks R.W. An overview of mesostructured forms of alumina with crystalline framework walls. Jaroniec M. & Sayari A. (eds.) en *Studies in Surface Science and Catalysis* 156, Elsevier (2005).
- Pliego G., Zazo J.A., Casas J.A. & Rodríguez J.J. Fate of iron oxalates in aqueous solution : The role of temperature, iron species and dissolved oxygen. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 2236–2241 (2014).
- Polli A.D, Lange F.F & Levi C.G. Crystallization behavior and microstructure evolution of $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ synthesized from liquid precursors. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1745-1755 (1996).
- Pontes R.F.F., Moraes J.E.F., Machulek A. & Pinto J.M.A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *J. Hazard. Mater.* **176**, 402–413 (2010).
- Popovici M., Savii C., Enache C., Niziiansky D., Subrt I. & Vecemikova E. SOL-GEL DERIVED IRON OXIDE-SILICA NANOCOMPOSITES, STARTING FROM IRON CHLORIDE AND IRON NITRATE. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. **7**, 2753–2762 (2005).

- Potdar H.S., Jun K.W., Bae J. W., Kim S. & Lee Y. Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route. *Appl. Catal. A: Gen.* **321**, 109–116 (2007).
- Queirós S., Morais V., Rodrigues C.S.D., Maldonado-Hódar F.J. & Madeira L.M. Heterogeneous Fenton's Oxidation using Fe/ZSM-5 as Catalyst in a Continuous Stirred Tank Reactor. *Sep. Purif. Technol.* (2015). **141**, 235–245 (2015).
- Ramalho R.S. Tratamiento de Aguas Residuales (2ª Ed.). Ed. Reverté (1996).
- Ramirez J.H., Maldonado-Hódar F.J., Pérez-Cadenas A.F., Moreno-Castilla C., Costa C.A., Madeira L.M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **75**, 312–323 (2007).
- Rey A., Faraldos M., Casas J.A., Zazo J.A. & Bahamonde A. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Appl. Catal. B: Environ.* **86**, 69–77 (2009).
- Rose J., Manceau A., Masion A. & Bottero J.Y. Structure and Mechanisms of Formation of FeOOH(NO₃) Oligomers in the Early Stages of Hydrolysis. *Langmuir*. **13**, 3240–3246 (1997).
- Salmimies R., Mannila M., Kallas J. & Häkkinen A. Acidic dissolution of hematite: Kinetic and thermodynamic investigations with oxalic acid. *Int. J. Miner. Process.* **110-111**, 121–125 (2012).
- Sanchez-Marcano J.G. & Tsotsis T.T. Catalytic membranes and membrane reactors. John Wiley & sons (2002).
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Ruiz G. & Garcia-Ochoa F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Appl. Catal. B: Environ.* **61**, 323–333 (2005).
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodríguez S. & Garcia-Ochoa F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Appl. Catal. B: Environ.* **39**, 97–113 (2002).
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Garcia-Ochoa F., Casas J.A. & Rodríguez J.J. Evolution of Toxicity upon Wet Catalytic Oxidation of Phenol. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 133–138 (2004).
- Seidel-Morgenstern A. Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield. John Wiley & sons (2010).
- Shaheen W.M. & Hong K.S. Thermal characterization and physicochemical properties of Fe₂O₃-Mn₂O₃/Al₂O₃ system. *Termochimica acta.* **381**, 153–164 (2002).

- Shende, R.V. & Levec J. Wet Oxidation Kinetics of Refractory Low Molecular Mass Carboxylic Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3830–3837 (1999).
- Sietsma J.R.A., Meeldijk J.D., Versluijs-Helder M., Broersma A., van Dillen A.J., de Jongh P.E. & de Jong K.P. Ordered Mesoporous Silica to Study the Preparation of Ni/SiO₂ ex Nitrate Catalysts: Impregnation, Drying, and Thermal Treatments. *Chem. Matter.* **20**, 2921–2931 (2008).
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. & Siemieniewska T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
- Smith D.K. & Korgel B.A. The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods. *Langmuir.* **24**, 644–649 (2008).
- Sócrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts (3^a Ed.) John Wiley & sons (2004).
- Soler-illia G., Sánchez C., Lebeau B. & Patarin J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
- Stüber F., Polaert, I., Delmas, H., Font, J., Fortuny A. & Fabregat A. Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 743–751 (2001).
- Sulzberger B. & Laubscher H. Reactivity of various types of iron (III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Marine Chemistry.* **50**, 103–115 (1995).
- Tatibouët J.M., Guélou E., Fournier J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. *Topics in Catalysis.* **33**, 225–232 (2005).
- Terörde R. J.A.M., Tesis Doctoral. Utrecht University, The Netherlands, 1996.
- Tiernan M.J., Barnes P.A. & Parkes G.M.B. Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 220–228 (2001).
- Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.T., Badmaeva S.V, Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N. & Kulikova A.V. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Appl. Catal. B: Environ.* **59**, 243–248 (2005).

- Torres Galvis H.M., Bitter J.H., Khare C.B., Ruitenbeek M., Dulugan A.I. & Jong K.P. Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins. *Science* **335**, 835–838 (2012).
- Trueba M. & Trasatti S.P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3393–3403 (2005).
- Valange S., Palacio R., Charmot A., Barrault J., Louati A. & Gabelica Z. Nanoparticles of Fe_2O_3 inserted in SBA-15 silica at micropore mouth level: An experimental evidence of the confinement effect. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **305**, 24–33 (2009).
- van Dillen A.J., Terörde R.J.A.M., Lensveld D.J., Geus J.W. & de Jong K.P. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. *J. Catal.* **216**, 257–264 (2003).
- Walling C. & Goosen A. Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. Effect of Organic Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **591**, 2987–2991 (1973).
- Wan H., Wu B.S., Zhang C.H., Xiang H.W., Li Y.W., Xu B.F. & Yi F. Study on Fe– Al_2O_3 interaction over precipitated iron catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Comm.* **8**, 1538–1545 (2007).
- Webb P.A. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. *Microrimetrics. MIC Technical Publications* (2003).
- Wu C., Yin P., Zhu X., Ouyang C. & Xie Y. Synthesis of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 17806–17812 (2006).
- Wu Y., Gao F., Liu B., Dai Y., Zhu H., Zhou B., Hu Y., Dong L. & Hu Z. Influence of ferric oxide modification on the properties of copper oxide supported on γ -alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **343**, 522–528 (2010).
- Xiang L., Roger S., Zhang H., Tatibouët J.M., Barrault J. & Valange S. Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes. *J. Hazard. Mater.* **172**, 1175–1184 (2009).
- Xie Y., Xu X., Zhao B. & Tang Y. Studies on the dispersion states of Fe_2O_3 on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by means of Mössbauer spectroscopy and XRD. *Catal. Lett.* **13**, 239–245 (1992).
- Yamashita T. & Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2441–2449 (2008).

- Yoon J., Lee Y. & Kim, S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Science and Technology*. **44**, 15–22 (1999).
- Yoshino Y., Suzuki T., Nair B.N., Taguchi H. & Itoh N. Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature. *J. Memb. Sci.* **267**, 8–17 (2005).
- Yuan Q., Yin A.X., Luo C, Sun L.D., Zhang Y.W., Duan W.T, Liu H.C. & Yan C.H. Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3465–3472 (2008).
- Zazo J.A., Bedia J., Fierro C.M., Pliego G., Casas J.A. & Rodríguez J.J. Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors. *Catal. Today*. **187**, 115–121 (2012).
- Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Gilarranz M.A. & Rodríguez J.J. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9295–9302 (2005).
- Zazo J.A., Casas J.A. & Mohedano A.F. & Rodríguez J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal B: Environ.* **65**, 261–268 (2006).
- Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F. & Rodriguez J.J. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Res.* **43**, 4063–4069 (2009).
- Zazo J.A., Pliego G., Blasco S., Casas J.A. & Rodriguez J.J. Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 866–870 (2011).
- Zelmanov G. & Semiat R. Iron (III) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Res.* **42**, 492–498 (2008).
- Zhang X., Li Z., Guo Q., Zheng H. & Xie K. Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over catalyst Fe₂O₃/Al₂O₃ in slurry reactor. *Fuel Process. Technol.* **91**, 379–382 (2010).
- Zhang Z., Hicks R.W., Pauly T.R. & Pinnavaia T.J. Mesostructured Forms of γ -Al₂O₃. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3–4 (2002).
- Zhao B., Shi B., Zhang X., Cao X. & Zhang Y. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of H-acid in aqueous solution with TiO₂-CeO₂ and Fe/TiO₂-CeO₂ catalysts. *Desalination*. **268**, 55–59 (2011).

- Zhou S., Zhang C., Hu X., Wang Y., Xu R., Xia C., Zhang H. & Song Z. Applied Clay Science Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu- and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism. *Appl. Clay Sci.* **95**, 275–283 (2014).

PUBLICACIONES

Publicaciones Científicas en Revistas Internacionales con Referato:

- “Iron-Alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions”. **C. di Luca**, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268, p. 280–289.
- “Improved Fe₂O₃/Al₂O₃ as Heterogeneous Fenton Catalysts for the Oxidation of Phenol Solutions in a Continuous Reactor”. **C. di Luca**, P. Massa, R. Fenoglio, F. Medina Cabello. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89 (8), p. 1121–1128. Special Issue of 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes.
- “Improved Fe₂O₃/Al₂O₃ systems for the oxidation of a model organic pollutant using H₂O₂ as oxidant”. **C. di Luca**, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, F. Medina Cabello. *Current Catalysis*, 2014, 3 (2), p. 161–165. Special Issue de las II Jornadas de Ciencias Aplicadas “Jorge J. Ronco”, en conmemoración de los 40 años del CINDECA.
- “Alumina supported Fenton-like systems for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions”. **C. di Luca**, F. Ivorra, P. Massa and R. Fenoglio. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (26), p. 8979–8984.

Comunicaciones Científicas en Jornadas, Simposios y Congresos Nacionales con Referato:

- “Mejoras en la estabilidad de sistemas Fe₂O₃/Al₂O₃ aplicados para la reacción de CWPO de fenol”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, F. Medina. XVIII Congreso Argentino de Catálisis (XVIII CAC), San Luis, Argentina, 2013. Oral presentado.
- "Estudio de sistemas catalíticos basados en Fe-Al₂O₃ aplicados al tratamiento de efluentes orgánicos". C. di Luca. II Jornadas de Ciencias Aplicadas “Jorge J. Ronco”, La Plata, Argentina, 2013. Póster presentado.
- “Síntesis Sol-Gel de sistemas Fe-Al₂O₃ aplicados a la peroxidación de efluentes fenólicos”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. XXIX Congreso Argentino de Química (XXIX CAQ), Mar del Plata, Argentina, 2012. Póster presentado.

- “Estudio de Sistemas Catalíticos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para el Tratamiento de Aguas Residuales”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. I Congreso Argentino de Ingeniería (CADI), Mar del Plata, Argentina, 2012. Oral presentado.
- “Estudio de la oxidación de fenol en medio acuoso en presencia de H_2O_2 utilizando nanocatalizadores de CuO/CeO_2 ”. C. di Luca, P. Massa, F. Ivorra, y R. Fenoglio. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ 2010), Mar del Plata, Argentina, 2010. Póster presentado.
- “Sistemas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la oxidación acuosa de fenol con peróxido de hidrógeno”. C. di Luca, P. Massa, F. Ivorra, y R. Fenoglio. VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ 2010), Mar del Plata, Argentina, 2010. Oral presentado.

Comunicaciones Científicas en Jornadas, Simposios y Congresos Internacionales con

Referato:

- “NOVEL $\text{Fe(III)-Al}_2\text{O}_3$ NANOCOMPOSITE AS FENTON-LIKE CATALYST FOR THE CWHPO OF PHENOLIC WASTEWATERS”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (13MCCE), Barcelona, España, 2014. Póster presentado.
- “Efficient heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenolic effluents in a continuous fixed bed reactor”. C. di Luca, N. Inchaurredo, P. Massa, R. Fenoglio. 21st International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2014), Praga, República Checa, 2014. Póster presentado.
- “Improved $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as Heterogeneous Fenton Catalysts for the Oxidation of Phenol Solutions in a Continuous Reactor”. L. Doumic, C. di Luca, P. Massa, F. Ivorra, R. Fenoglio. 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Almería, España, 2013. Póster presentado.
- “Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ systems: Improvement of stability”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, F. Medina. XIth European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI), Lyon, Francia, 2013. Póster presentado.
- “Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol: Study of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ systems”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. 7th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC), Lyon, Francia, 2012. Póster presentado.

- “Oxidación avanzada de fenol con peróxido de hidrógeno sobre sistemas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis (XXIII CICAT), Santa Fé, Argentina, 2012. Póster presentado.
- “Estudio de las variables de reacción para la peroxidación de efluentes fenólicos en medio acuoso”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. Congreso Argentina y Ambiente: I Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental (AA2012), Mar del Plata, Argentina, 2012. Póster presentado.
- “Procesos de oxidación avanzada para la degradación de soluciones acuosas de fenol”. C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP), Mendoza, Argentina, 2012.
- “ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ systems for phenol catalytic wet peroxidation”. C. di Luca, P. Massa, F. Ivorra, P. Haure y R. Fenoglio. VI Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), Río de Janeiro, Brasil, 2011. Póster presentado.
- “Oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno sobre catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”. P. Massa, C. di Luca, F. Ivorra, R. Fenoglio. XVII Congreso Argentino de Catálisis (XVII CAC) y VI Congreso de Catálisis del Mercosur (VI Mercocat), Salta, Argentina, 2011. Póster presentado.
- “Sistemas Fenton Heterogéneo para la Degradación Catalítica de Fenol con H_2O_2 ”. P. Massa, F. Ivorra, C. di Luca, R. Fenoglio. V Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida (CIACVI 2010). Catamarca, Argentina, 2010.