

CATALIZADOR SOPORTADO PARA FENTON HETEROGENEO

MERLO, BRAIAN G.; RUSSO, ANALIA V. Y JACOBO, SILVIA E.¹

1: División Química de Materiales Magnéticos de Aplicación a la Ingeniería (DiQuiMMAI)
Facultad de Ingeniería - UBA
INTECIN-CONICET
Av. Paseo Colón 850 - C1063ACV - Buenos Aires - Argentina
E-mail: braiangmerlo@gmail.com

Resumen. *Las técnicas de oxidación avanzada son ampliamente estudiadas para la remediación in-situ de suelos y aguas por el vertido no controlado (o derrames) de residuos industriales y han dado resultados satisfactorios para la degradación de compuestos orgánicos.*

Para aplicaciones específicas, puede implementarse el Proceso Fenton heterogéneo. En este trabajo se propone un catalizador de Fe soportado en una zeolita natural del tipo clinoptilolita. Se estudiaron distintas alternativas de pretratamiento del soporte, llegando a cargar un 50% más de Fe con actividad catalítica.

En estudios anteriores se ensayaron los perfiles cinéticos de este catalizador para la remoción de hidrocarburos.

En este trabajo se presentan resultados estructurales del catalizador preparado previo y después de su actividad cinética, mediante las técnicas de difracción de rayos X, Mössbauer y Reflectancia Difusa, entre otras para interpretar su evolución durante el proceso catalítico. Los resultados indican que el Fe perteneciente a la sub-banda I2 es el responsable de la acción catalítica para realizar el proceso Fenton. El contenido total del hierro luego de atravesar un proceso catalítico se mantiene prácticamente constante, lo cual confirma la estabilidad del Fe incorporado durante el procedimiento seleccionado al preparar el catalizador.

Palabras clave: Catalizador, Remediación, Oxidación Avanzada, Fenton heterogéneo

1. INTRODUCCIÓN

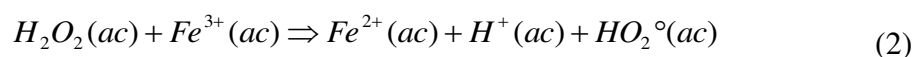
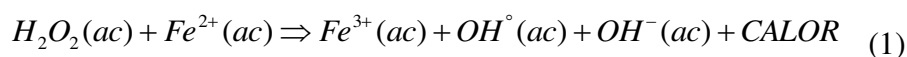
La contaminación de las aguas por hidrocarburos en los sistemas de almacenamiento, en las fuentes de abastecimiento subterráneas y superficiales, así como en otros cuerpos de agua es un hecho que ocurre con relativa frecuencia. Este tipo de contaminación produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores, y su ingestión representa un riesgo para la salud; asimismo, el ecosistema se ve afectado debido al impacto negativo de estos contaminantes sobre sus diferentes componentes. La principal contribución a la contaminación con hidrocarburos es la actividad petrolera.

Con el fin de reducir los riesgos para los receptores humanos y ecológicos, se ha propuesto ampliamente el uso de procesos avanzados de oxidación (PAOs) para tratar dichos tipos de desechos, particularmente cuando se encuentran en concentraciones bajas. Los PAOs son un grupo de procesos que se basan en la generación de radicales altamente reactivos, especialmente radicales hidroxilo (OH^\bullet), que son oxidantes extremadamente activos y no

selectivos, pudiendo oxidar una amplia gama de compuestos que son de otro modo difíciles de degradar [1, 2]. En realidad, el radical hidroxilo es una de las especies químicas más reactivas conocidas, en segundo lugar sólo por el flúor en su reactividad [3].

Los PAOs son técnicas útiles para el tratamiento de compuestos tóxicos o no biodegradables tales como plaguicidas, productos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos en aguas residuales. En estos tipos de procesos, los contaminantes se convierten en compuestos inorgánicos tales como agua, CO₂ y sales, es decir, se someten a mineralización, o se convierten en moléculas de cadena corta funcionalizadas con oxígeno que son más fácilmente biodegradables [4, 5].

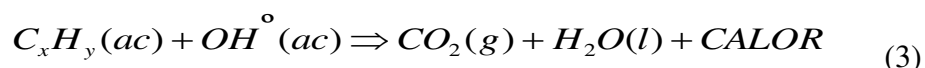
Entre los PAOs basados en peróxido de hidrógeno, el tratamiento con el reactivo de Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂ disuelto) es una forma bien conocida, eficaz y económica de degradar compuestos orgánicos en aguas residuales [6]. Se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo (OH[°]) de la reacción en cadena de ion ferroso (Fe²⁺) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en un medio ácido [7]. La reacción se puede iniciar con la presencia de ion ferroso en medio ácido de acuerdo a la ecuación (1):



La ecuación (2) representa la regeneración del catalizador ion ferroso.

Aunque en ambas ecuaciones (1) y (2) se originan dos radicales (OH[°] y HO₂[°]), respectivamente, el primero es más reactivo. Estos radicales oxidan compuestos orgánicos y en muchos casos producen la oxidación completa a CO₂ y H₂O.

El radical hidroxilo es no selectivo y reacciona de acuerdo con el siguiente mecanismo general:



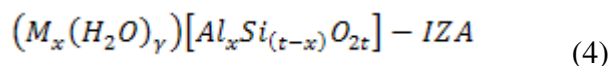
Donde C_xH_y es una molécula genérica de un compuesto orgánico.

Con respecto a la simplicidad de la eliminación y recuperación del catalizador, son más deseables los catalizadores heterogéneos que los homogéneos [8,9], ya que al encontrarse éstos en una fase diferente a la del propio catalizador se pueden separar de los productos con mayor facilidad. Además porque en los catalizadores heterogéneos el número de centros activos que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen del reactor es extremadamente más elevado, por lo que estos procesos suelen proporcionar elevada actividad y selectividades más bajas.

En este trabajo usamos una zeolita natural modificada, ya experimentada en nuestros trabajos anteriores [10,11], como soporte del catalizador.

Las zeolitas son consideradas como un subconjunto de filtros moleculares con estructuras tridimensionales, cuyos marcos (*framework*) los constituyen unidades de AlO_4^{5-} y SiO_4^{4-} unidos tetraédricamente por puentes de átomos de oxígeno. La estructura del marco de la zeolita define los vacíos intracristalinos y los canales ocupados por cationes (para balancear la carga negativa neta que se origina por cada AlO_4 en el marco), las moléculas de agua y otras especies albergadas.

La fórmula que representa a la mayoría de las zeolitas es la siguiente:



Donde las especies invitadas están entre () y los ocupantes del marco entre []. M representa un catión univalente balanceador de cargas, x es el número de átomos de aluminio en el marco en la celda unitaria, y es el número de moléculas de agua adsorbidas, t es el número de átomos tetraédricos en el marco (aluminio más silicio) en la celda unitaria e IZA es el código para el tipo de marco asignado por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de la Zeolita.

Las zeolitas naturales han sido objeto de investigación por muchos investigadores que aprovecharon sus propiedades físicas y químicas y las utilizaron en adsorción de metales pesados, purificación y suavizado del agua, remediación de suelos, etc. Durante estos estudios se investigaron muchas variables experimentales, como la temperatura, la fuerza iónica en solución, la concentración de adsorbatos, el tiempo de contacto y las especies catiónicas/aniónicas presentes.

En trabajos previos, se ha descrito la estructura porosa de esta clinoptilolita natural modificada como catalizador soportado (NZ-A-Fe) [10, 11] donde el comportamiento de este material (NZ-A-Fe) se ha explorado en dos etapas: adsorción y procesos de oxidación.

En este trabajo se presentan resultados estructurales del catalizador mediante las técnicas de difracción de rayos X, Mössbauer y Reflectancia Difusa, entre otras y su evolución durante el proceso catalítico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La zeolita natural en polvo con una partícula media en el intervalo de 0,3-0,5 mm fue suministrada por la DIATEC S.R.L., extraída de La Rioja, Argentina. El sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) marca Cicarelli, el cual se utilizó como precursor de hierro para el intercambio iónico, así como los demás reactivos (borohidruro de sodio y cloruro de amonio) poseen pureza analítica.

2.2 Preparación del catalizador

A continuación se esboza un esquema del procedimiento que se utiliza para la preparación

del catalizador insertando hierro cerovalente en clinoptilolita natural, y para la obtención de los distintos tipos de zeolitas que se analizan en el presente trabajo.

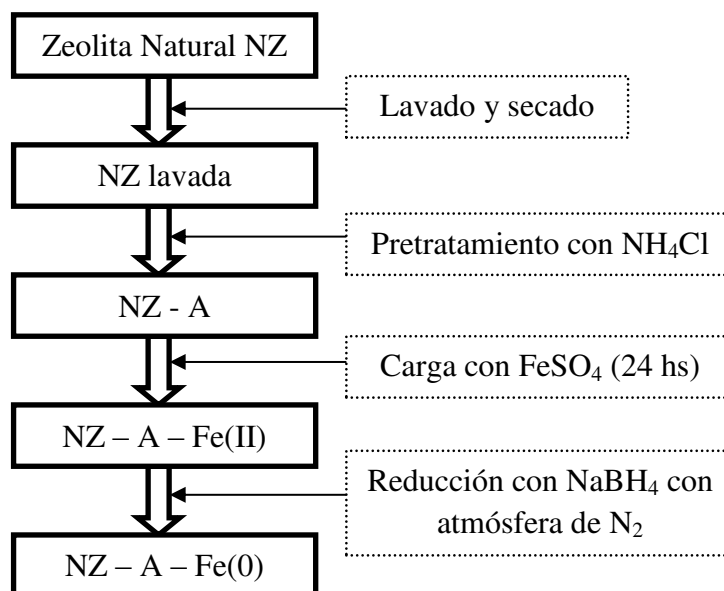


Figura 1. Etapas del proceso de preparación del catalizador

Dado que la clinoptilolita natural comercial (NZ) se presenta en pequeñas “piedras” de aproximadamente 5 mm de diámetro, con tamaño y forma irregulares, es necesario molerla y tamizarla, obteniéndose partículas regulares que presentan una distribución de tamaños entre 0.3 y 0.5 mm. Luego la zeolita seleccionada es lavada con agua destilada a fin de remover impurezas y el polvo adherido. (NZ-929)

El tratamiento con cloruro de amonio se implementa para el reemplazo de iones Na y K por NH_4^+ (NZ-A) y se procede a cargarla con solución acuosa de Fe^{2+} (NZ-A-Fe(II)). Finalmente se realiza la reducción de Fe^{2+} a Fe^0 en la zeolita (NZ-A-Fe(0) \rightarrow NZ- 938 y NZ-939) mediante el empleo de borohidruro de sodio.

2.3 Técnicas de caracterización

Las muestras de zeolitas y catalizador soportado fueron analizadas estructuralmente mediante difracción de Rayos X (DRX) y Reflectancia Difusa UV-Visible; morfológicamente mediante microfotografías de barrido (SEM y Edax), las posiciones del hierro fueron exploradas mediante la técnica Mössbauer a temperatura ambiente y se emplearon técnicas analíticas para la cuantificación de hierro en el catalizador.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 DRX

En la Figura 2 se han representado conjuntamente dos espectros. Estos corresponden a una

muestra de zeolita luego del proceso de carga y reducción (espectro superior: Fe/Clinoptilolita NZ-A-Fe(0)) y una muestra de zeolita sin tratamiento (espectro inferior: Clinoptilolita NZ-929). El análisis de este último, indica que la muestra de zeolita natural está compuesta principalmente -o en su totalidad- por clinoptilolita (Código de referencia: 01-080-0464 [12]). Al comparar los espectros representados en la figura, puede inferirse que bajo la concentración de ion ferroso empleada en el proceso de carga y posterior reducción, y que no se modifica notoriamente la estructura cristalina de la clinoptilolita, ya que no se reconocen cambios considerables en el patrón de difracción

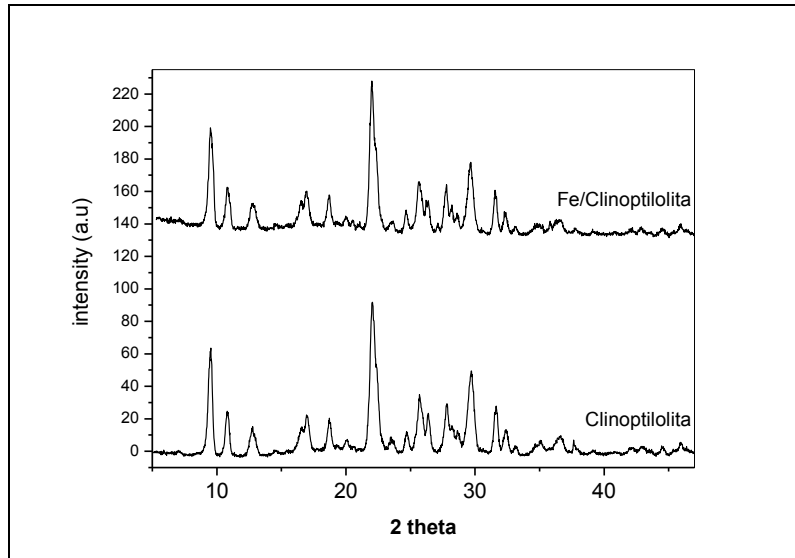


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de la zeolita natural NZ-929 y NZ-A-Fe(0)

3.2 Microfotografías SEM - EDAX

El uso del SEM está orientado a la caracterización morfológica de las muestras. La figura 3 presenta en forma conjunta las microfotografías SEM correspondientes a la muestra de NZ-929 (izquierda) y a la muestra tratada NZ-A-Fe según el proceso de carga y reducción (derecha). En esta última la ampliación es mayor.

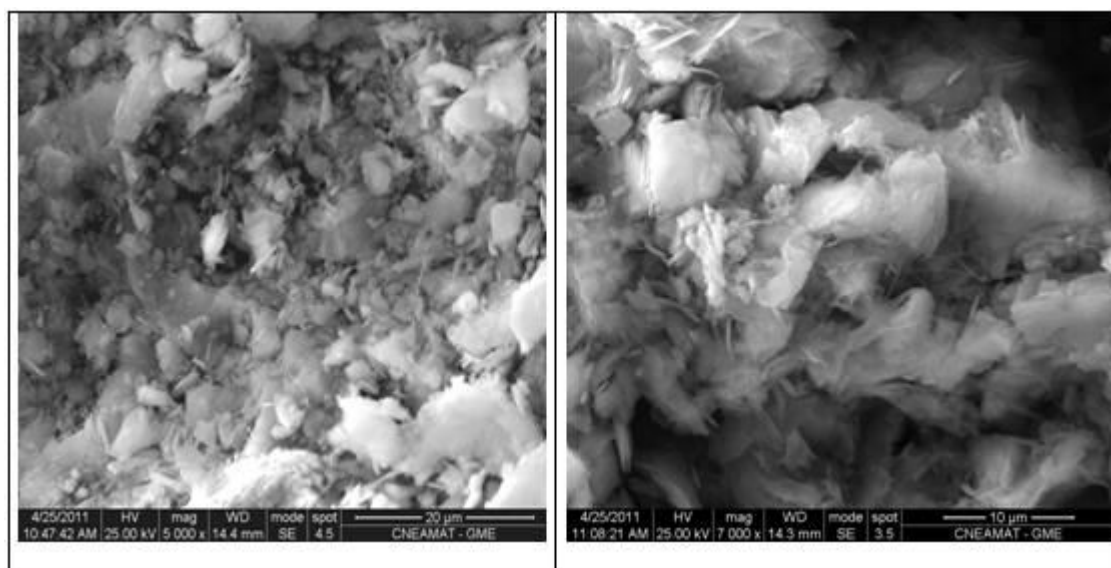


Figura 3. Micrografías SEM de las muestras de clinoptilolita NZ-929 (izquierda) y Fe/c clinoptilolita NZ-A-Fe(0) (derecha).

Ambas muestras presentan la típica estructura estratificada de esta especie de zeolita. Se puede observar que el pretratamiento no modifica la morfología de las muestras

El estudio SEM-EDAX realizado por exploración de diferentes zonas en ambas muestras, indica que la distribución del hierro puede considerarse prácticamente homogénea en cada caso. Las cantidades relativas de Fe (y otros cationes) pueden diferir de la composición determinada analíticamente ya que EDAX es una técnica que depende de la texturización de la muestra y da composiciones aproximadas de los elementos.

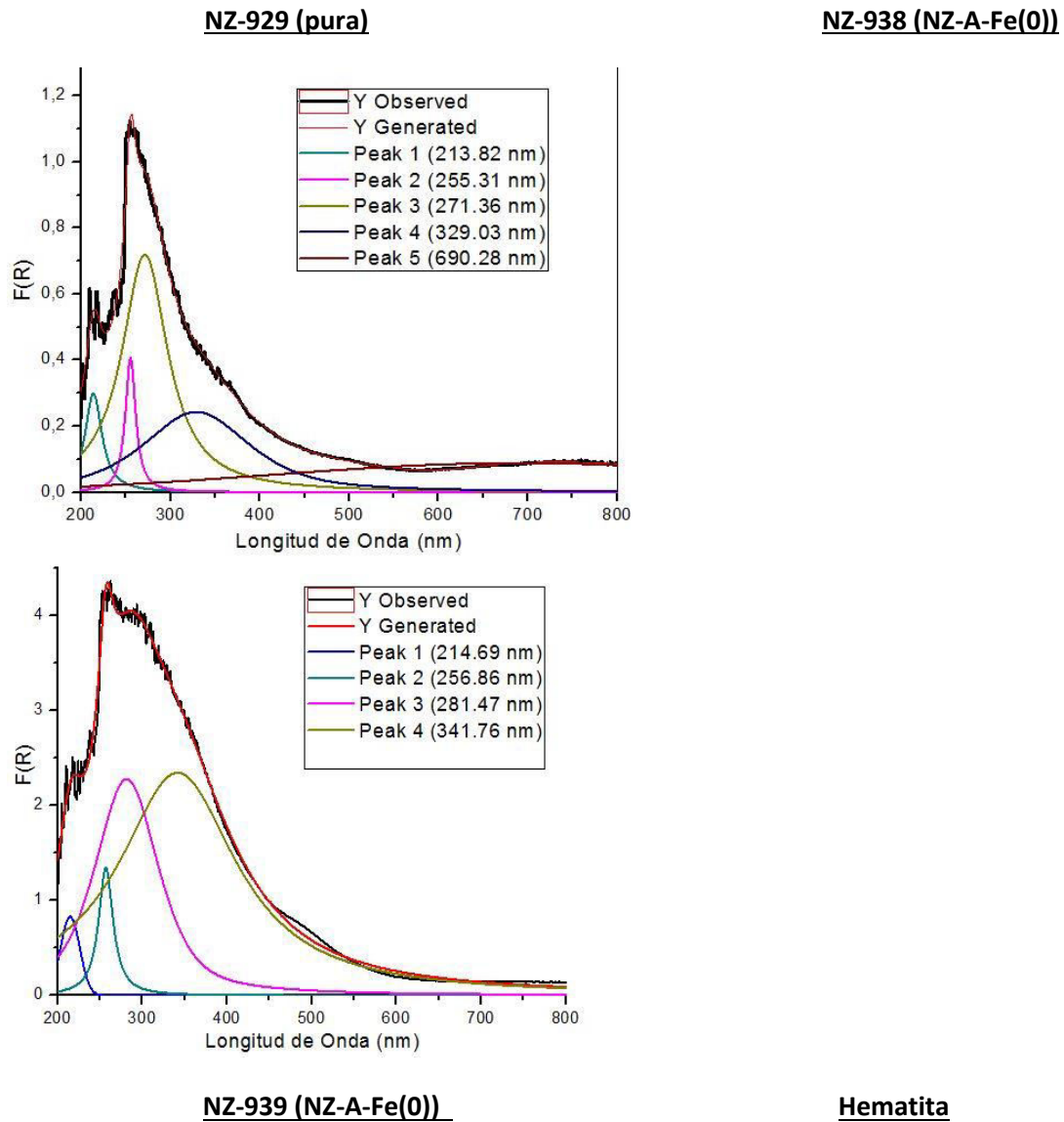
En la tabla 1 se indica la composición química elemental de ambas muestras (% m/m), determinadas por EDAX:

Elemento	Muestra	
	NZ-929	NZ-A-Fe(0)
O	42,37	47,27
Na	3,20	2,80
Mg	1,03	0,71
Al	8,60	7,68
Si	38,33	34,21
S	0,62	1,18
K	1,36	1,10
Ca	2,79	2,91
Fe	0,70	1,50
	100	100

Tabla 1: Resultados de la exploración EDAX para NZ-929 y NZ-A-Fe (0).

3.3 Reflectancia Difusa

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de reflectancia difusa, donde se grafican los espectros UV-VIS/DRS, después de la deconvolución (función de Kubelka-Munk), de la zeolita natural NZ-929, la zeolita reducida sin usar y luego de su uso NZ-938 y NZ-939 respectivamente y la hematita para facilitar el análisis.



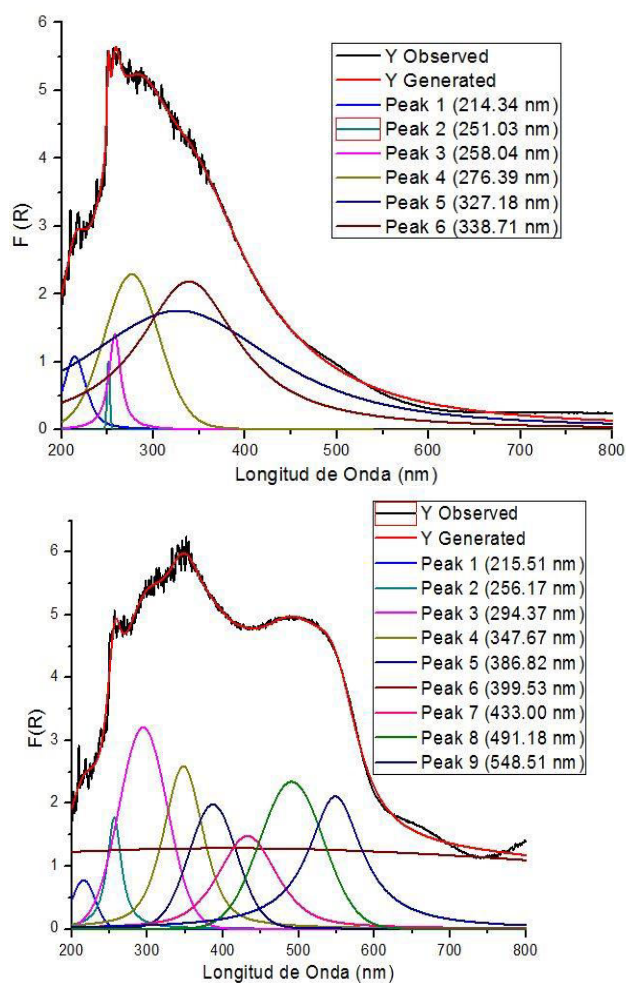


Figura 4. Espectro UV-VIS/DRS luego de la deconvolución mediante función de Kubelka-Munk para las diferentes especies de zeolitas

Esta técnica permite interpretar las diferentes especies que contienen Fe mediante la absorción característica de las mismas a una determinada longitud de onda. Así se asignan tres sub-bandas en diferentes regiones del espectro, cuyas intensidades (I_i) se relacionan con el % de Fe asignado a ese sitio. La distribución corresponde:

- I_1 a $200 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$: es típicamente asignados a especies de Fe aisladas con coordinación tetraédrica o mayores (Fe estructural)
- I_2 a $350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$: se asignan a pequeños grupos oligoméricos de la forma Fe_xO_y
- I_3 a $\lambda > 450 \text{ nm}$: se asocian a grandes agregados de óxidos de Fe.

En la tabla 2 se muestran tabulados los resultados correspondientes a la distribución del hierro en cada sub-banda, denotando como se encuentra estructuralmente el mismo en cada zeolita, y de qué manera se modifica su composición luego de su uso.

Muestra	% m/m Fe*	I ₁ **	% m/m Fe	I ₂ **	% m/m Fe	I ₃ **	% m/m Fe
NZ-929	0,668	81,1	0,542	13,8	0,092	5,1	0,034
NZ-938	1,303	65,5	0,853	34,5	0,450	0,00	0,000
NZ-939	1,153	59,5	0,686	40,5	0,467	0,00	0,000
Hematita	-	30,7	-	31,5	-	37,8	

Tabla 2. Porcentaje de distribución del Fe en cada zeolita

* Cantidad de hierro en % m/m obtenido mediante técnica de titulación.

** Porcentaje del área de la sub-banda

La zeolita natural NZ-929 tiene hierro estructural que no muestra actividad catalítica (explorada anteriormente) con un bajo porcentaje de Fe como oligómeros (13,8 %) y un 5,1% de hierro que estaría como sólidos precipitados externos a la estructura (similar a la Hematita).

Al cargar con Fe(II) a la zeolita y luego reducirlo a Fe(0), NZ-938, este se ubica en el sitio de oligómeros Fe_xO_y fundamentalmente que parecerían ser estructuras lábiles y activas catalíticamente hablando. Durante el proceso catalítico se modifica el porcentaje de los oligómeros donde tiene el lugar el proceso $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ permaneciendo prácticamente constante el Fe estructural.

Se puede concluir que el Fe perteneciente a la sub-banda I₂ es el responsable de la acción catalítica para realizar el proceso Fenton. El contenido total del hierro luego de atravesar un proceso catalítico (comparación de muestras NZ-938 y NZ-939) se mantiene prácticamente constante, lo cual confirma la estabilidad del Fe incorporado durante el procedimiento seleccionado al preparar el catalizador.

3.4 Mössbauer

El espectro de esta muestra NZ-929 está compuesto por dos dobletes de cuadrupolo diferentes. La absorción principal corresponde a Fe³⁺ (A) en un sitio octaédrico de la estructura de la zeolita [13].

El restante 5,5% del hierro se encuentra como Fe²⁺ en coordinación octaédrica en sitios extra estructurales, probablemente como iones solvatados.

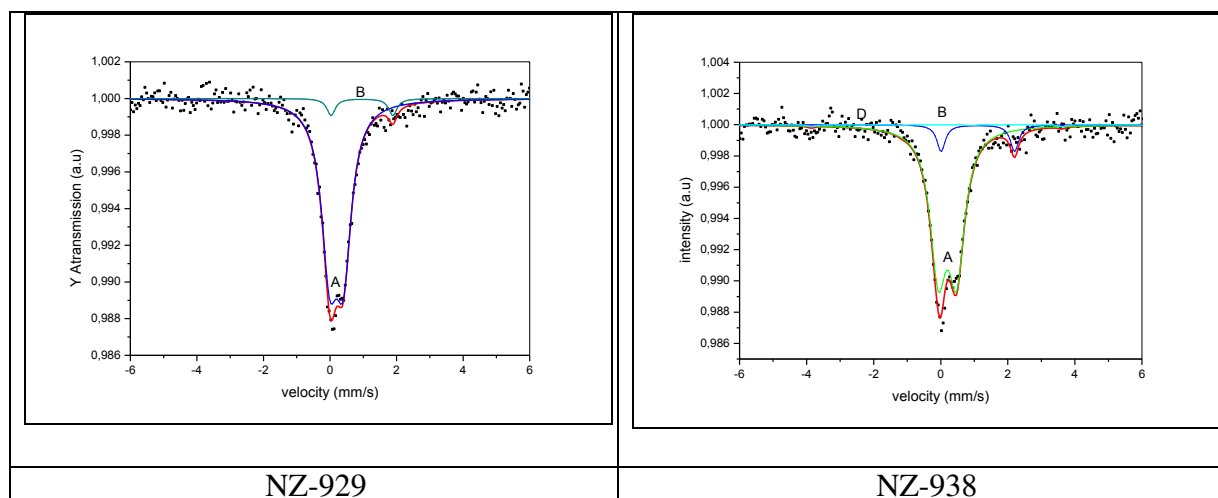


Figura 5. Resultados de técnica de Mössbauer para la zeolita natural NZ-929 y la zeolita NZ-938

En el espectro correspondiente a la muestra con hierro incorporado (NZ-938) se aprecia que, al igual que en el caso anterior, la absorción principal corresponde a Fe^{3+} (A) en un sitio octaédrico de la estructura de la zeolita. Esta muestra, además, presenta dobletes característicos (sitios A y B) con diferente población, como es lo esperado para Fe^{2+} .

Se puede observar un nuevo sexteto, para el cual los parámetros de Mössbauer pueden ser correlacionados con nanopartículas de hierro metálico y/o óxidos magnéticos (como magnetita y maghemita). El color negro, observado experimentalmente, de la muestra NZ-938 luego de la etapa de reducción puede considerarse como una evidencia parcial a favor de esta suposición.

4. CONCLUSIONES

Se ha preparado exitosamente un catalizador con Fe soportado en una zeolita para ser empleado en procesos Fenton heterogéneo.

La caracterización estructural confirma que la incorporación del hierro, mantiene la estabilidad de la estructura de la zeolita. El hierro incorporado se ubica en la misma bajo diferentes estados de oxidación (0-II y III). Sin embargo se aprecia la estabilidad del catalizador ya que mantiene prácticamente su composición luego de haber sido empleado en la catálisis heterogénea. Los resultados de reflectancia difusa permiten concluir que el Fe perteneciente a la sub-banda I_2 es el responsable de la acción catalítica para realizar el proceso Fenton.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires por la financiación del trabajo a través del Proyecto UBACyT (GC20020130100603) 2014-2017, a la Ing. Silvia Maioco y a la Dra. Claudia Vera por la colaboración en la interpretación de resultados

REFERENCIAS

- [1] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J. y Esplugas, S., “Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review,” *Appl. Catal., B* 47, 219. 2003
- [2] Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S. S., Balta, T.H., Ceribasi, I. H., Sanin, F.D, Dilek, B. y Yetis, U., “Use of Fenton Oxidation to Improve the Biodegradability of a Pharmaceutical Wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, B(2), pp. 258-65. 2006.
- [3] Bigda, R. J., “Consider Fenton’s Chemistry for Wastewater Treatment,” *Chem. Eng. Prog.*, 91, pp. 62-66.1995.
- [4] Hartmann, M., Kullmann, S. y Keller, H. “Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials,” *J. Mater. Chem.* 20, pp.9002–9017. 2010
- [5] Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, P., Blanco, J. y Gernjak, W., “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends,” *Cat. Today* 147, pp. 1–59. 2009
- [6] Pignatello, J. J., Oliveros, E. y MacKay, A., “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry,” *Crit. Rev. Environm.Sci. Tech* vol. 36, nº 1, 2006.
- [7] Fenton, H.J.H, *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. Journal. Chemistry. Soc. Vol. 65 pp.899-910. 1894
- [8] Gonzalez-Olmos, R., Martin, M. J., Georgi, A., Kopinke, F. D, Oller, I y Malato, S., “Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH,” *Appl. Catal., B: Environmental* 125, pp. 51-58. 2012
- [9] Gonzalez-Olmos, R., Holzer, F., Kopinke, F. D y Georgi, A., “Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites,” *Appl. Catal. A: General* 398, pp. 44-53. 2011.
- [10] Russo, A.V., Toriggia, L, F. y Jacobo, S, E., “Natural clinoptilolite zeolite loaded with iron for aromatic hydrocarbons removal from aqueous solutions,” *J. Mater.Sci.*; vol. 49(2), pp. 614-620. 2014.
- [11] Russo, A.V., De Angelis, L.E. y Jacobo, S. E., “Adsorption and catalytic oxidation of organic pollutants using fe- zeolite”, *Mater.Res.Bull.* in press 2016.
- [12] Koyama, K., Takeuchi, Y., y Kristallogr, Z., vol 145, pp 216-239; 1977.
- [13] Marco, J. F., Gracia, M., Gancedo, J. R., González-Carreño, T., Arcoya, A. y Seoane, X, L.; On the state of iron in a clinoptilolite; *Hyperfine Interactions*; 1995; Vol.95 No.1 53-70