

## Oxidación Húmeda de Fenoles con Catalizadores Fe-CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/Paligorsquita y Fe/ Paligorsquita

Santiago A. F. Junior\*, João F. de Sousa, Monhad Benachour y L. O. A. Rojas  
Universidad Federal de Río Grande del Norte, Programa de Posgrado en Ingeniería Química,  
Avenida Salgado Filho 3.000, Lagoa Nova - 59078-970 - Natal - RN - Brasil  
(e-mail: [aristides@eq.ufrn.br](mailto:aristides@eq.ufrn.br))

\* Autor a quien dirigir la correspondencia

*Recibido May. 04, 2010; Aceptado Jul. 07, 2010; Versión Final recibida Dic. 16, 2010*

---

### Resumen

Se ha evaluado el funcionamiento de catalizadores Fe-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/Paligorsquita y Fe/Paligorsquita en la degradación oxidativa húmeda del fenol en un reactor de mezcla. Los experimentos se ejecutaron a: temperatura de 130° C, presión de 20.4 atm., concentración másica del catalizador de 5 g/L y concentración inicial del fenol de 0,5 g/L. Los parámetros evaluados fueron: contenido de hierro impregnado (0, 3; 7 y 10%, m/m) y el pH inicial del medio reactivo (3.1; 6.8 y 8.7). Las curvas de degradación del fenol indican que el catalizador Fe<sup>+2</sup>/Paligorsquita tiene un papel preponderante en la conversión de carbono orgánico total comparado con los demás catalizadores. Se encontró también que la disminución de la alcalinidad del medio reactivo favorece la conversión de fenol y que el soporte paligorsquita parece ser más resistente a la acción de los compuestos ácidos formados durante la reacción.

*Palabras clave: fenol, catalizadores de hierro, paligorsquita, caracterización, oxidación húmeda*

## Wet Oxidation of Phenols using Fe-CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/Paligorskite and Fe/ Palygorskite Catalysts

### Abstract

The performance of Fe-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ Palygorskite and Fe/ Palygorskite catalysts during the wet oxidative degradation of phenol in a stirred reactor has been evaluated. The experiments were run at 130°C, 20.4 atm., and with an initial phenol and catalyst mass concentration of 0.5 g/L and 5 g/L, respectively. The influence of iron loaded on the support (0, 3; 7 and 10%, m/m) and the initial pH of the reactant medium (3.1; 6.8; 8.7) were studied. The phenol degradation curves showed that the Fe<sup>+2</sup>/Palygorskite catalyst had the best performance toward the organic carbon conversion compared to the other catalysts. It was also found that by lowering the alkalinity of the reacting media favoured the phenol conversion and that the Palygorskite support showed higher resistance to the actions of the acids formed during the reaction.

*Keywords: phenol, iron catalysts, palygorskite, characterization, wet oxidation*

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, diversas investigaciones desarrolladas en el área ambiental dan atención especial a la remoción de compuestos orgánicos tóxicos presentes en los efluentes líquidos domésticos e industriales. Hay compuestos orgánicos que son blanco de estudios en razón de las crecientes exigencias por parte de la opinión pública mundial y de las legislaciones ambientales de los países, cada vez más rigurosas, con respecto a la calidad de los recursos hídricos. La elevada toxicidad y olor desagradable hacen con que estos compuestos sean considerados como de alto riesgo para la salud del hombre y preservación del ecosistema (Santiago et al., 2006).

Se están desarrollando varias técnicas para el tratamiento de efluentes líquidos con el objetivo de la degradación completa de compuestos orgánicos. El tratamiento biológico se destaca por su aplicación en la mayoría de los casos, pero sin embargo, para residuos concentrados, se vuelve inadecuado. Adicionalmente, los efluentes líquidos pueden contener componentes no biodegradables o tóxicos para los microorganismos debido a la naturaleza de sus contaminantes o su presencia en altas concentraciones, por encima de 500 mg/L (Benali y Guy, 2007).

Una alternativa al tratamiento biológico es la incineración, mas su uso se encuentra limitado cuando la demanda química de oxígeno es muy alto, por debajo 200 g/L, debido a la cantidad de energía requerida. Recientemente se está investigando en procesos de tratamiento que incluyen el uso de ozono, radiación UV y procesos de oxidación avanzada. Sin embargo hay aspectos económicos que limitan su aplicación para el tratamiento de micro - contaminantes refractarios.

Un proceso alternativo es oxidación húmeda catalítica que es típicamente aplicable para tratamiento de efluentes acuosos los cuales son muy diluidos para ser incinerados, y muy concentrados para ser aplicado un tratamiento biológico.

La oxidación húmeda catalítica es un proceso de tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en forma disuelta o en suspensión en el efluente líquido. La oxidación ocurre en la fase líquida a altas temperaturas (127-300°C) y presiones (5 -20 atm) con uso de oxígeno puro o aire (Kolaczowski et al., 1997).

Para este trabajo de investigación se eligió el fenol como compuesto orgánico modelo para el estudio de la oxidación húmeda catalítica.

Los catalizadores utilizados en los procesos de oxidación húmeda presentan una pérdida de actividad en el decurso de la deposición de compuestos poliméricos en la superficie de los puntos activos teniendo que desarrollar nuevos catalizadores así como otros elementos que puedan actuar conjuntamente como promotores y minimicen el proceso de desactivación (Masende et al., 2003). El uso de soportes catalizadores proporciona grandes áreas superficiales con poca cantidad de material activo y es económicamente viable teniendo en vista el coste de los metales (plata, oro, níquel, rodio, platino, paladio, etc.) utilizados en las reacciones industriales.

La paligorsquita es una arcilla - mineral que forma parte de un grupo que presenta textura fibrosa. La misma presenta micro canales en su estructura en cadenas y diferentes tipos de molécula del agua (Murray, 2000). En el catálogo industrial, se cita como uso eficaz de la paligorsquita como soporte para catalizadores (Engenlhard, 1977).

Las arcillas, en particular la paligorsquita, se consideran buenos soportes por tener iones fácilmente cambiables, elevada área superficial y buena capacidad adsortiva, y además, la estructura cristalina peculiar de las arcillas - minerales genera capacidad de cambio reversible para cationes orgánicos, cationes inorgánicos y organo-metálicos. El cambio por cationes específicos genera puntos activos, favoreciendo su uso para un gran número de reacciones químicas (Ruiz, 2000).

El presente trabajo de investigación incluye dentro de sus objetivos la síntesis y la caracterización de los catalizadores Fe/MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/Paligorsquita y Fe/Paligorsquita y la evaluación de esos materiales en la degradación oxidativa húmeda del fenol en un reactor de mezcla. Se han evaluado los efectos de la naturaleza del soporte, la concentración de hierro impregnado y el pH inicial del medio reactivo sobre la conversión del carbono orgánico total.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Materiales*

La paligorsquita usada en este estudio es originaria del estado del Piauí, costa nordeste de Brasil. En el presente trabajo, para el empleo de este material como soporte catalítico, la misma fue sometida las modificaciones conforme metodología indicada.

Los precursores KOH, MnNO<sub>3</sub> y CeNO<sub>3</sub> se utilizaron para sintetizar el catalizador K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, conforme la metodología empleada en investigación anterior (Santiago et al., 2006), caracterizando así el catalizador C2. Ese último posteriormente impregnado en la paligorsquita, obteniendo el catalizador K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/Paligorsquita, llamado catalizador C3.

### *Acidificación y la activación de la paligorsquita*

El material de partida fue el arcilla mineral paligorsquita del lo cual se colocaron cerca de 100 g un reactor de mezcla con reflujo del agua la temperatura de 80°C. Se añadieron 34,7 ml de HCl 6N a la suspensión arcilla-agua y esta mezcla se completó con agua desionizada hasta obtener una concentración de 15% (m/m) de sólidos.

El tiempo de acidificación fue de 5 horas a una velocidad de agitación de 1800 rpm. Tras ese tiempo, se realizó una colada, lavando la torta con agua desionizada (T= 70° C) con la finalidad de retirar todo el cloruro (Cl<sup>-</sup>) presente en el sólido. Se realizaron lavados hasta que el test de AgNO<sub>3</sub> en el sobrenadante no detectase la presencia de iones cloruros. Tras esto el material fue secado al baño maría a temperatura de 70° C y, posteriormente, homogeneizado, triturado y cernida en mallas de 80-100 mesh, de acuerdo al procedimiento utilizado por Ruiz (2000).

### *Síntesis del catalizador Fe/MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> (catalizador C1)*

La síntesis del catalizador (C1) se realiza de acuerdo al procedimiento siguiente:

- Solubilización de nitrato de manganeso y nitrato de cerio en razón másica (1:1) en agua destilada, seguido de agitación durante 30 minutos bajo calentamiento a 60° C;
- Adición de 75 ml de una solución de nitrato de hierro (1M) y mantener por 30 minutos a 70° C, seguido de la adición de ácido cítrico en polvo. En este momento se eleva la temperatura a 85° C y mantenemos en esta temperatura por un periodo de 2 horas;
- Secado en horno a 100° C durante 4 horas;
- Calcinación a 100° C (rampa de 5° C/min) durante 60 min, siguiendo un calentamiento a 300° C] (rampa de 10° C/min) durante 120 min y por último, enfriado a 25° C (rampa de 10° C/min) durante 60 min.

### *Impregnado de Hierro en la paligorsquita (catalizador C4)*

Para promover el impregnado de hierro en la paligorsquita se verificaron las siguientes etapas:

- Pesaje 83,7 g de paligorsquita en un vaso de precipitados y mezcla con una solución de 135,5g de FeCl<sub>3</sub> en 0,5 L del agua, hasta la formación de una mezcla homogénea;

- Calentamiento de la solución a 60°C bajo agitación durante un periodo de 13 horas;
- Lavado del precipitado con agua destilada seguida de colado para la eliminación de trazas de iones cloruros presentes en la solución. El agua de lavado se comprobó con una solución de AgNO<sub>3</sub>, evidenciando la ausencia/presencia de cloruros en la muestra;
- Secado del precipitado a 300° C durante 4 horas;
- Calcinación y activación del polvo obtenido en presencia de flujo de aire en caudal de 5mL/min en las siguientes condiciones operativas: Temperatura de entre 500° y 700° C (rampa de 5° C/min) durante 3,5 horas.

#### *Impregnación del K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> en la paligorsquita (catalizador C3)*

Para promover la impregnación del K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> en la paligorsquita se realizaron los pasos siguientes:

- Pesaje de 15 g de K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> añadiéndolo a una solución de 0,1 L de alcohol etílico con 45 g de paligorsquita;
- Molienda de la suspensión por un periodo de 1 hora;
- Secado del precipitado a 300° C durante 4 horas;
- Calcinación y activación bajo flujo de aire de 5ml/min a 400° C durante 4 horas.

#### *Caracterización de los catalizadores*

Los catalizadores sintetizados fueron sometidos a los siguientes análisis: Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEV) y Fluorescencia de Rayos-X (FRX) y medida del área específica superficial (método de BET).

#### *Tests catalíticos*

El equipo utilizado en la realización de los ensayos experimentales (Figura 1) se compone de un autoclave construido en acero inoxidable, volumen de 500 ml y sistema de control de temperatura, presión, velocidad de agitación y toma de la fase líquida. La reacción se procesa en sistema cerrado para las fases líquida (300 ml de solución de fenol) y sólida (partículas catalíticas) y semi-abierto para la fase gaseosa. La alimentación del gas (oxígeno de alta pureza) se realiza continuamente mediante un cilindro a medida que el oxígeno es consumido por la reacción de modo que la presión total en el sistema de 20,4 atm, se mantenga constante durante la reacción. La velocidad de agitación de la fase líquida se fijó a 900 rpm (valor que permite minimizar la resistencia a la difusión externa [8] en la película de líquido), (Larachi et al., 1998). En el sistema de recogida de la fase líquida, la extremidad del tubo insertado en medio reactivo dispone de un filtro poroso para impedir el pasaje del catalizador.

En el momento en el que la presión total del sistema y la temperatura de la reacción alcanzan el valor deseado, (considerado como tiempo cero de la reacción), se inicia el procedimiento de toma de muestras (dos tomas de 5 ml, con la primera de ellas descartada) en intervalos de tiempo consecutivos para su análisis. Este último consiste en la cuantificación de la concentración de carbono orgánico total presente en medio reactivo mediante el uso de un analizador modelo Shimadzu 5050. Sólo para identificar la presencia de intermediarios durante la reacción las muestras también fueron analizadas por cromatografía líquida (HPLC).

Al final de la reacción, se desconecta el sistema de calentamiento y de agitación del reactor, se cierra la válvula de alimentación de la fase gaseosa y enfriamos rápidamente el reactor mediante serpentina interna hasta alcanzar la temperatura ambiente (30°C).

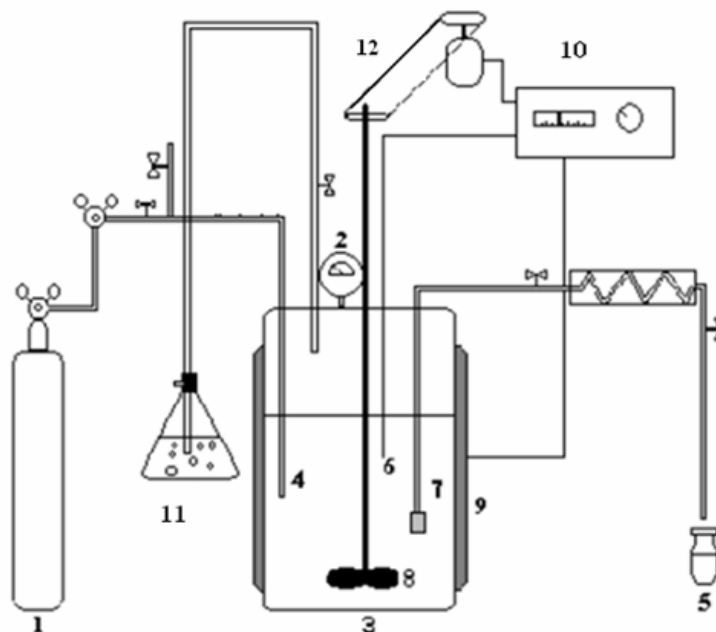


Fig.1: Esquema del dispositivo experimental. 1) Cilindro de oxígeno, 2) Manómetro, 3) Reactor de mezcla, 4) Distribuidor de oxígeno, 5) Recipiente para toma de muestras, 6) termopar, 7) Colector de muestra líquida, 8) Agitador mecánico, 9) camisa calentadora, 10) Pipeta de presión, 11) Control de temperatura, 12) Recipiente receptor del gas de purga, 13) Sistema de agitación.

### Evaluación catalítica

El estudio desarrollado en este trabajo fue realizado basado en condiciones óptimas de temperatura, presión, concentración de fenol, concentración másica de catalizador y velocidad de agitación, previamente identificadas por Araújo (2003), indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de operación.

Temperatura (°C)	130
Presión (atm)	20,4
Velocidad de agitación (rpm)	900
Concentración de fenol (g/L)	0,50
Concentración másica de catalizador (g/L)	5,0

En el presente trabajo se evaluó la conversión de fenol utilizando el Fe-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, Hierro soportados en la paligorsquita y el K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/paligorsquita. Los resultados experimentales obtenidos en las condiciones operativas estudiadas se grafican en forma de curvas representando la conversión de Carbono Orgánico Total (TOC) en función del tiempo de reacción.

La conversión del TOC ( $X_{\text{TOC}}$ ) se calculó de acuerdo a la Ecuación 1:

Siendo:

(TOC)<sub>0</sub>: TOC en el momento t=0 (inicio de la reacción);

(TOC)<sub>t</sub>: TOC en el instante de tiempo t.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los catalizadores

#### Análisis de BET

Los resultados referentes a los análisis por el método de BET de los catalizadores sintetizados se presentan en la Tabla 2. Analizando los datos referentes a los catalizadores C2 y C3, se observa un aumento significativo en el área de superficie del catalizador con el uso de la paligorsquita acidificada como soporte. Esto confirma lo observado por Ruiz (2000), y muestra que las arcillas son buenos soportes por poseer iones fácilmente cambiables, proporcionar un aumento elevado del área superficial y buena capacidad de adsorción.

Asimismo, el análisis de los catalizadores C4 – C7 pone en evidencia que el aumento de concentración de hierro tiende a reducir el área superficial de Fe/ paligorsquita. Una posible explicación, de acuerdo con Tajamui et al. (2001), es que la impregnación con exceso de metal conduce a la cobertura de las puntos activos del catalizador, reduciendo así su área específica de contacto.

Tabla 2: Análisis BET de los catalizadores C1 hasta C7.

Catalizador	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	% Másica de hierro	% Másica de K
Fe/MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> (C1)	73,58	5	-
K-MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> (C2)	80,52	-	1
K-MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /Paligorsquita (C3)	135,24	-	1
Fe/Paligorsquita (C4)	176,54	3	-
Fe/Paligorsquita (C5)	159,23	5	-
Fe/Paligorsquita (C6)	145,76	7	-
Fe/Paligorsquita (C7)	110,23	10	-

#### Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de Rayos-X de la paligorsquita activada, paligorsquita acidificada con 5% de hierro y K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> soportado en la paligorsquita se muestran en las Figuras 2 a 4, en las cuales se observan claramente los picos característicos de la moscovita y la presencia de algunas impurezas como el cuarzo. Analizando el difractograma de la paligorsquita activada (Figura 2), se evidencia la presencia de picos de moscovita y ausencia de picos de paligorsquita, pudiendo haber ocurrido una modificación de la paligorsquita en moscovita en el proceso de activación. Se identificaron también otros picos en la muestra, como por ejemplo caolinita y cuarzo.

En el caso de la muestra del catalizador hierro soportado en paligorsquita (Figura 3), se observan pocos cambios significativos, mostrando que la introducción de hierro cambia muy poco la geometría del material con la aparición de hematita que tiene (Fe<sup>+3</sup>), y en algunos puntos, un aumento en los picos de moscovita. Sin embargo, en el catalizador (K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>) soportado en paligorsquita (Figura 4), se observa cambios significativos en la cristalinidad visto el difractograma presentado en la Figura 3. Se observa también en la Figura 4, cuando comparamos las Figuras 2 y 3, una reducción en la cantidad de picos relativos a la caolinita y moscovita.

Para todas las muestras se mantiene la cristalinidad de la paligorsquita, lo que nos muestra que el tratamiento ácido fue adecuado quedando el material con sus propiedades de soporte y sin afectar drásticamente su estructura.

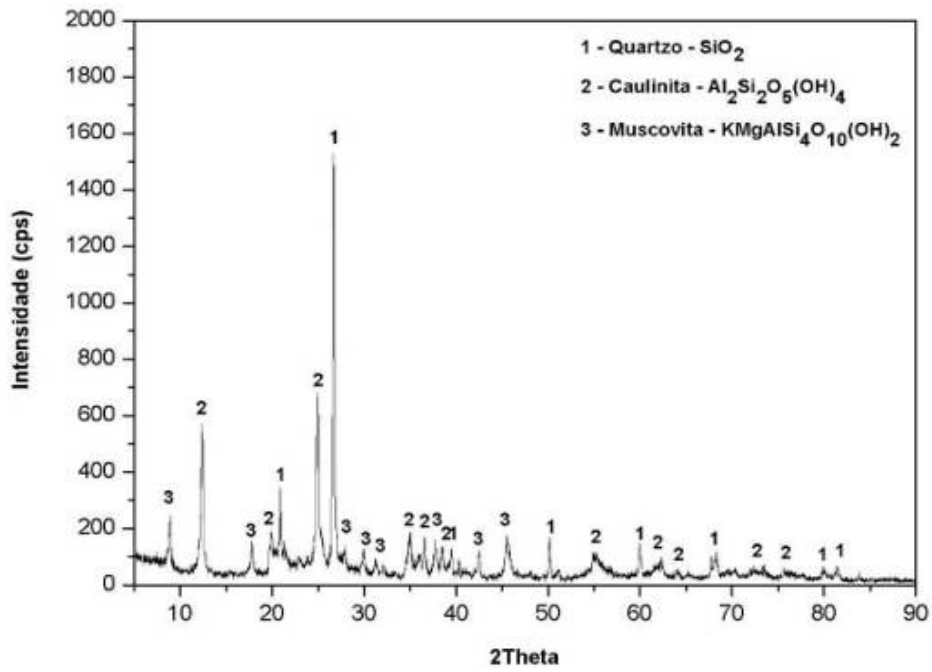


Fig. 2: Difractograma de la paligorsquita activada.

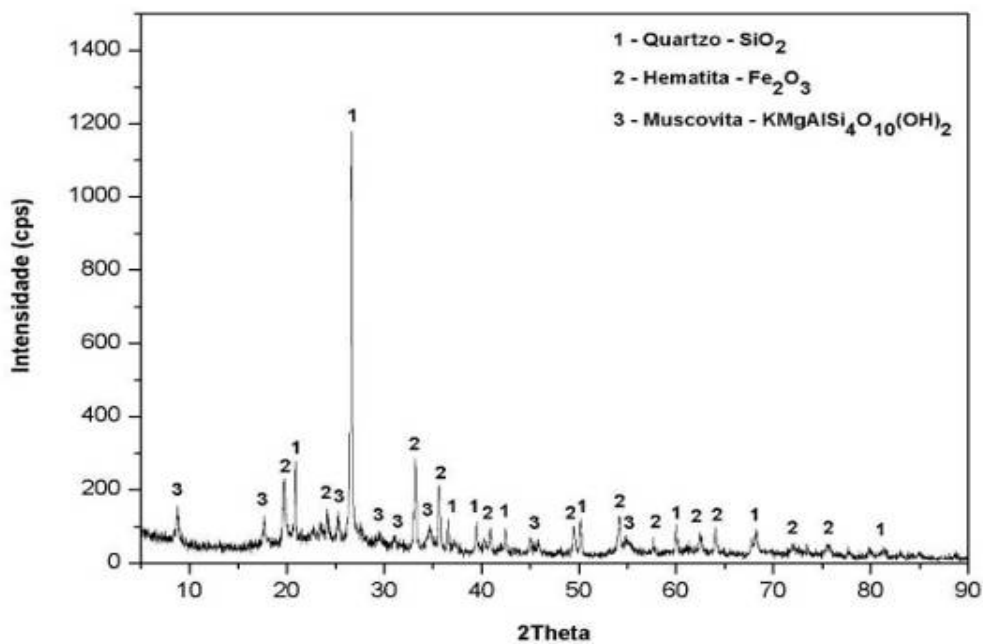


Fig. 3: Difractograma de la paligorsquita acidificada con 5% de hierro (C5).

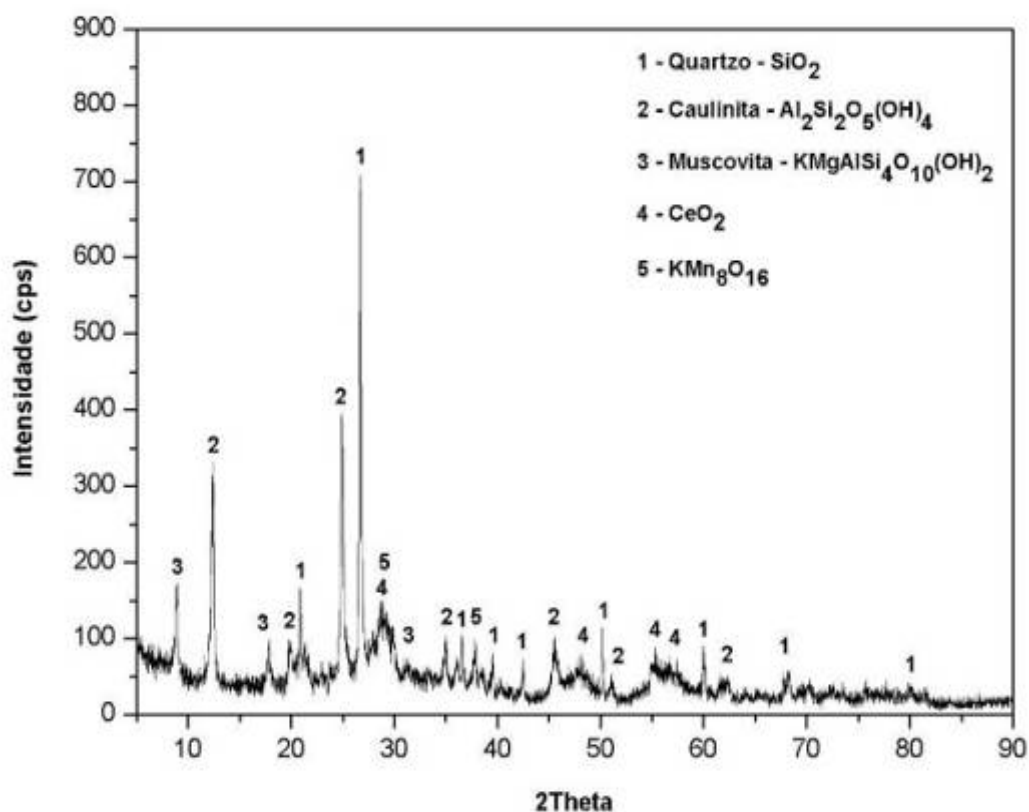


Fig. 4: Difractograma del catalizador (K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>) soportado en paligorsquita (C3)

#### Microscopio Electrónico de Barrido – MEV

La figura 5 muestra las micrografías electrónicas de barrido del catalizador C1 obtenido mediante impregnado de Hierro en el óxido de manganeso y Cerio. Se observa que la forma de este se da a través de granos sobre la superficie del catalizador, no habiendo una buena dispersión en el material, pudiendo perjudicar la interacción entre las fases y probablemente una reducción en el rendimiento del catalizador.

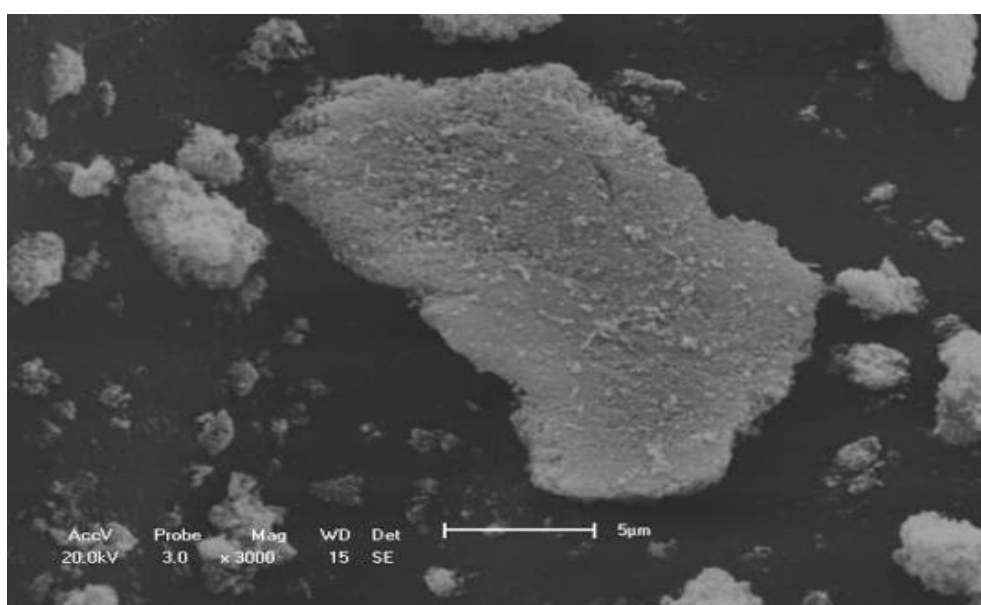


Fig. 5: Micrografía electrónica de barrido del catalizador C1, con ampliación de 3000x



Analizando las micrográficas de la Figura 6, estas tienden a mostrar que el catalizador C3 puede presentar un rendimiento mejor cuando lo comparamos al C1, ya que posee estructuras fibrosas y canales abiertos en su estructura cristalina, proporcionando una buena dispersión del material, en particular en la superficie del soporte.

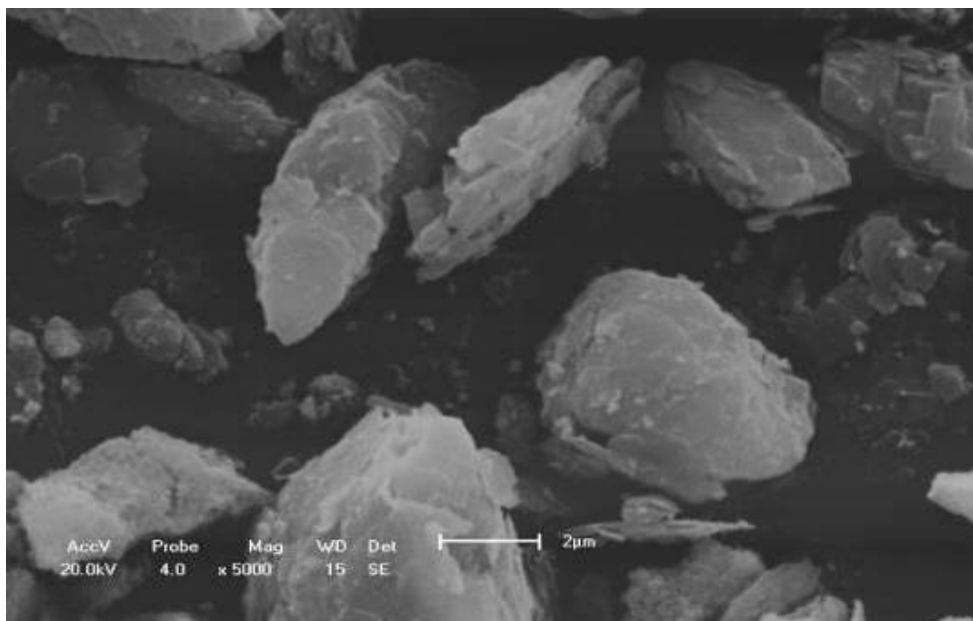


Fig. 6: Micrografía electrónica de barrido del catalizador C3, con ampliación de 5000x

Para el catalizador C4 (Fe soportado en paligorsquita), se observa en las micrográficas de la Figura 7 una buena dispersión en el soporte, presentando un mejor rendimiento al compararlo con los catalizadores C1 y C3. Esto se debe al hecho que el Fe<sup>+3</sup>, así como las características del soporte tales como: capacidad de cambio iónica, elevada área superficial, estructuras fibrosas y buena capacidad de adsorción, auxilian en la producción de radicales activos favoreciendo la formación de radicales fenox, por la fractura del hidrógeno del grupo hidroxilo del fenol. Esto hace que la tasa de formación de OH<sup>-</sup> sea mayor que la tasa de oxidación del fenol en el reactor.

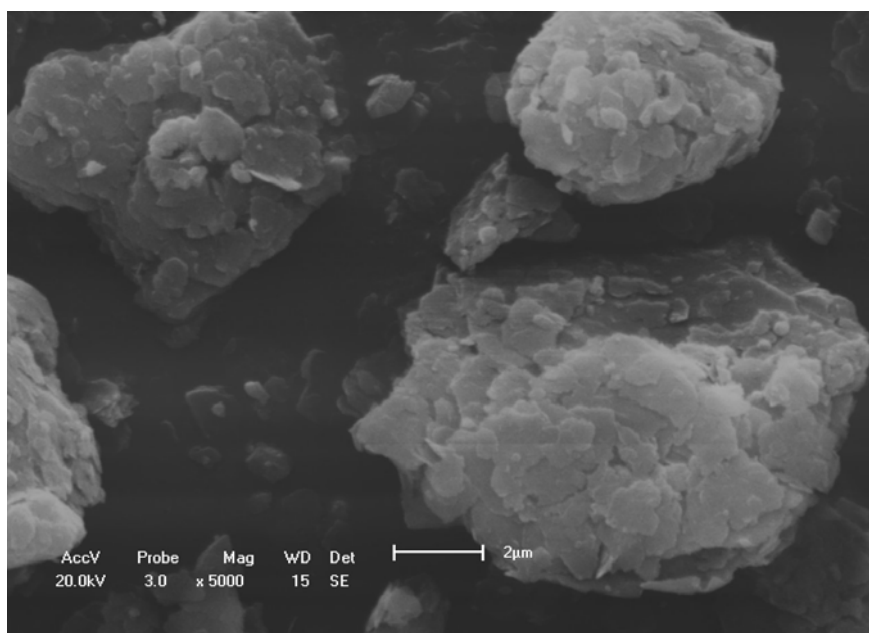


Fig. 7: Micrografía electrónica de barrido del catalizador C5, con ampliación de 5000x

*Fluorescencia de Rayos - X – FRX*

La tabla 3 muestra las modificaciones tras el proceso de introducción de los catalizadores en su soporte (paligorsquita activada), en el cual el catalizador Fe/Paligosquita posee una cantidad de hierro cuatro veces mayor en comparación al catalizador K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/Paligosquita, promoviendo, consecuentemente, una interacción mayor con el soporte en la producción de radicales activos.

Tabla 3: Composición química de la paligorsquita activada y de los catalizadores C2, C3 y C5.

Componentes	Catalisadores			
	K-MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	Palig. Ativada	Fe/Paligosquita	K-MnO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> /Paligosquita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	30,97	30,35	27,99
CeO <sub>2</sub>	43,31	-	-	6,56
CaO	-	0,11	0,18	0,16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,08	0,07	-
CuO	-	0,03	0,04	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,16	12,66	3,86
K <sub>2</sub> O	0,54	5,62	5,29	4,66
MnO	55,76	0,05	0,06	9,80
MgO	-	0,46	0,59	0,53
MoO <sub>3</sub>	-	0,04	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	0,39	-	-
NiO	-	0,02	0,02	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,16	0,16	0,17
Rb <sub>2</sub> O	-	0,03	-	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,39	56,20	48,98	45,19
SO <sub>3</sub>	-	0,09	0,11	0,06
SrO	-	0,04	0,05	0,04
TiO <sub>2</sub>	-	1,28	1,28	0,89
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,20	0,08	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,02	0,02	-
ZrO <sub>2</sub>	-	0,04	0,03	0,03
ZnO	-	0,02	0,02	0,02

**TESTS CATALÍTICOS – REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL FENOL***Influencia de la naturaleza del catalizador*

Se realizaron experimentos con el objetivo de comparar las curvas de conversión del Carbono Orgánico en la oxidación húmeda, empleando los catalizadores (C1, C3 y C5) con y sin presencia de paligosquita como soporte. Las curvas de degradación del sustrato en función del tiempo se visualizan en la Figura 8.

En condiciones operativas idénticas, el catalizador, hierro soportado en paligosquita (C4 – C7), fue lo que demostró mayor eficiencia, permitiendo convertir prácticamente todos los constituyentes carbónicos en 80 minutos de reacción. Se observa además, que la velocidad de degradación del fenol es significativa para ese catalizador en los 7 primeros minutos de reacción. Los ácidos formados en la reacción parecen no inhibir la actividad del catalizador.

Aunque el potasio esté presente en el catalizador (C3), se evidencia la importancia del uso de la paligosquita como soporte catalítico en la reacción de degradación del fenol. Santiago (2004) mostró que el catalizador K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> presenta mayor actividad catalítica que el catalizador MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>. La conversión máxima (80 %) alcanzada por este catalizador se dio con un tiempo de reacción de 82 minutos. Tras este tiempo, la conversión permanece constante, como si el

progreso de la reacción estuviese inhibido debido probablemente a la presencia de intermediarios ácidos indeseables formados a lo largo del proceso.

### DEGRADAÇÃO DO FENOL

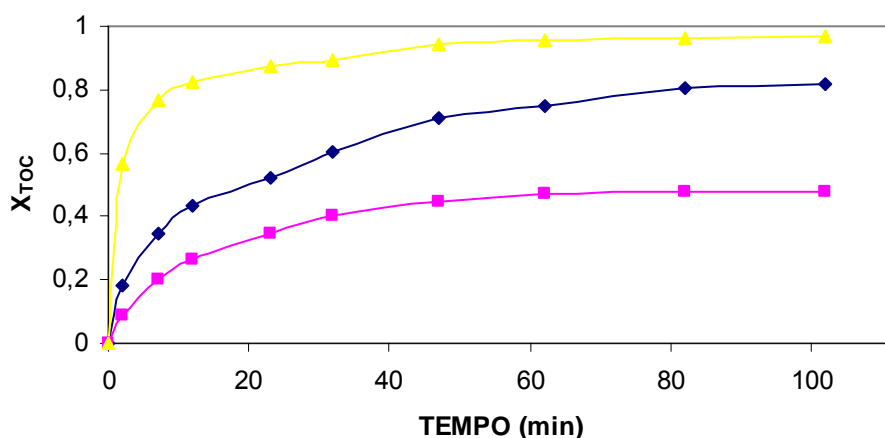


Fig. 8: Conversión de Carbono Orgánico Total versus tiempo de reacción T=130° C; P=20,4 atm; C<sub>Cat</sub>= 5,0 g/L; C<sub>fenol</sub> =0,5g/L; pH = 3,1. (▲) C5 (◆)C3 y (■)C1

Según Ruiz (2000), la estructura cristalina de la paligorsquita genera la capacidad de cambio reversible para cationes orgánicos, generando centros activos, volviendo los eficientes catalizadores una vez que el tratamiento ácido previo al cual es sometido deja el material apto a recibir la fase activa (metal) sin afectar drásticamente la estructura del mismo.

La función principal de hierro es interactuar con el soporte, directamente o indirectamente, produciendo radicales activos en una primera etapa de la reacción. Así, la tasa de descomposición del fenol será la etapa limitativa de la reacción. Por lo tanto, como consecuencia, se tiene un aumento en la descomposición y mineralización del fenol, conforme observación hecha por (Reymay et al. (2005) y Luna (2000)).

Este hecho evidencia un mejor rendimiento del catalizador C5, por el hecho de que el metal está soportado en arcilla, si lo comparamos con la C1. Este comportamiento está de acuerdo con el mecanismo resumido en la Ecuación 2, que muestra el papel importante del Fe<sup>+2</sup> en la formación del radical (OH<sup>•</sup>), conduciendo la reacción de mineralización de la molécula del fenol (Safarzadeh-Amiri et al. (1996); Pintar y Levec (1992) y Quintanilla et al. (2006)).



Siendo S la superficie del catalizador y R-OH la molécula orgánica (fenol).

Para el catalizador C3, el Potasio tiene la naturaleza de ser electropositivo, capturando el oxígeno del medio reactivo formando K<sub>2</sub>O el cual se transforma subsecuente en peróxido O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, generando un ambiente rico en electrones, propicio para la activación del oxígeno, y contribuyendo a la producción de más peróxido en el catalizador. Este mecanismo favorece un mejor rendimiento en la reacción de oxidación, haciendo que, en un tiempo muy corto, haya menos formación de depósitos carbónicos y menor formación de ácidos intermediarios que dopen rápidamente la superficie del catalizador.

Puesto que el catalizador C5 presentó mejores resultados de conversión que los demás catalizadores, se utilizó este en los ensayos experimentales subsecuentes.

*Influencia del contenido de hierro en la paligorsquita*

Se realizaron experimentos con el fin de analizar el efecto de la cantidad de hierro impregnado en el catalizador Fe/paligorsquita en la oxidación húmeda del fenol. La influencia del porcentual del metal impregnado se verificó efectuando la reacción con los siguientes contenidos de hierro: 3%, 7% y 10% y paligorsquita activada (catalizador sin el hierro). Se mantuvieron constantes las siguientes condiciones experimentales: temperatura de 130° C, presión de 20,4 atm, concentración del fenol de 0,5 g/L, concentración del catalizador de 3,0 g/L y pH del 3,5. Las curvas de conversión del TOC del sustrato en función del tiempo se ven en la Figura 9.

El catalizador con contenido de hierro 3% fue el que demostró una mayor eficiencia, alcanzando el 94 % de conversión de Carbono Orgánico Total en 60 minutos de reacción. Otro hecho considerado es la tasa inicial de reacción para los catalizadores con el porcentual de hierro de (7 y 10)% y sin hierro, prácticamente iguales en los 15 minutos de reacción. A la vista de los resultados presentados, se puede evidenciar que a medida que la cantidad de hierro impregnado aumenta se promueve una disminución en la velocidad de degradación del fenol y una pérdida gradual de la actividad del catalizador. Este comportamiento fue observado también por Tajamui et al (2001). Observa-se

El catalizador sin Hierro muestra cierta actividad catalítica debido a las características de paligorsquita acidificado. La química física de paligorsquita son muy estudiado debido a su adsorción y propiedades catalíticas. Estas propiedades son debido a su superficie externa que podrá ser modificado por ácido tratamientos aumentar la actividad catalítica de paligorsquita (Melo, 2002);

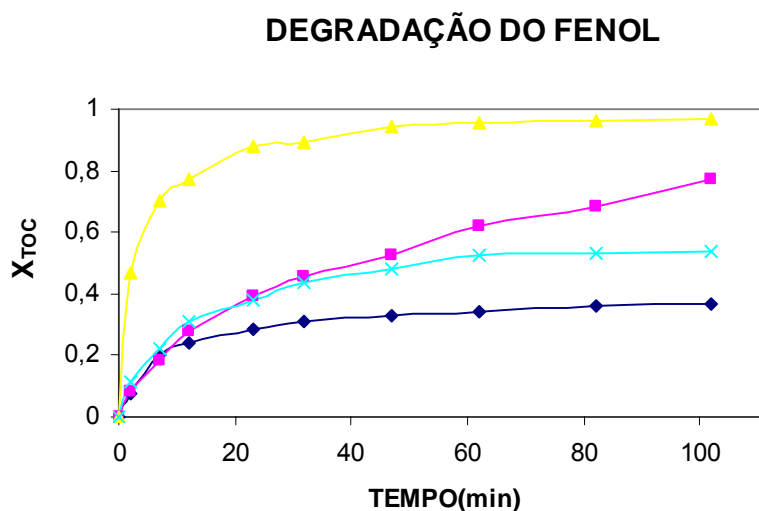


Fig. 9: Efecto del contenido de hierro en la conversión de Carbono Orgánico Total.  $T=130^{\circ}\text{C}$ ;  $P=20,4\text{ atm}$ ;  $C_{\text{Cat}}= 5,0\text{ g/L}$ ;  $C_{\text{fenol}}=0,5\text{g/L}$ ;  $\text{pH} = 3,1$ . (▲)3%, (■)7%, (×)10%, y (◆)paligorsquita activada (Fe=0%).

Según Ruiz (2000), el exceso de metal bloquea los poros, disminuyendo el área específica y el número de puntos activos, teniendo como consecuencia una reducción en el rendimiento del catalizador.

La Figura 10 muestra el análisis cromatográfico de la variación en la concentración de fenol y el tiempo de reacción con el catalizador 3% Fe/paligorsquita. En el momento inicial de que la temperatura del reactor alcanza el valor deseado (40 min) hay una conversión de fenol del 28% alcanzando el 40% a finales de 103 minutos de reacción.

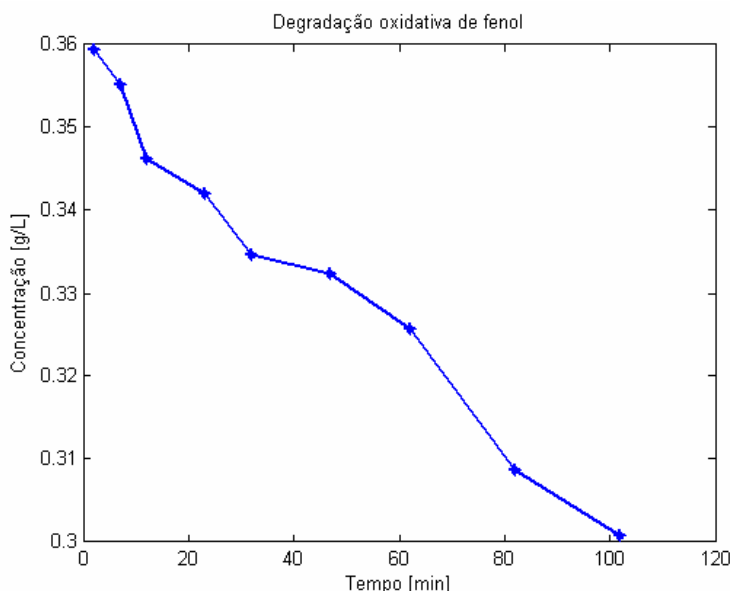


Fig. 10: Degradação Oxidativa do Fenol. T=130° C; P=20,4 atm; C<sub>Cat</sub>= 5,0 g/L; C<sub>fenol</sub>=0,5g/L; pH = 3,1. 3%,Fe/paligorsquita

#### Intermediarios en la reacción de la degradación catalítica de fenol

El análisis por cromatografía líquida de las muestras para diferentes tipos de catalizadores muestran algunos intermedios identificados (aunque no cuantificado) durante la reacción. Ácidos Oxálico y cítrico se forman durante la reacción por todos los catalizadores usados. El catalizador de 3% Fe/paligorskita no produce ácido acético. La ausencia de este ácido puede promover una mayor resistencia del catalizador en relación con los demás. Esto puede justificar La naturaleza agresiva deste ácido en los catalizadores. Por lo tanto, esto debería ser mejor evaluador en los studios de tratamiento catalítico de ácido acético.

Tabla 4. Intermedios de la oxidación de fenol para los diferentes catalizadores

Intermedio	Fe/MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> (C1)	K-MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> (C2)	K-MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /Palig. (C3)	3%Fe/Paligorskita (C4)
Hidroquinona	Id.	Id.	Id.	Id.
p-benzoquinona	Id.	Id.	Id.	Id.
Catecol	Id.	Id.	Id.	N.Id.
Ácido oxálico	Id.	Id.	Id.	Id.
Ácido cítrico	Id.	Id.	Id.	Id.
Ácido fórmico	N.Id.	N.Id.	N.Id.	N.Id.
Ácido acético	Id.	Id.	N.Id.	N.Id.
Ácido succínico	Id.	Id.	Id.	N.Id.
Ácido máleico	Id.	N.Id.	N.Id.	N.Id.
Id. intermedio identificado N.Id: intermedio no identificado				

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la evaluación del rendimiento de los catalizadores Fe-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/Paligorskita y Fe/Paligorskita sobre la oxidación húmeda del fenol en reactor de mezcla mostraron que la conversión del Carbono Orgánico Total es fuertemente dependiente de la naturaleza del catalizador así como de la cantidad de hierro impregnado. Se evidenció un papel preponderante del metal hierro y de la paligorskita en la conversión máxima del TOC obtenida en comparación a las otras condiciones experimentales. Se alcanzó alrededor del 94 % de Carbono

Orgánico Total (COT) en 80 minutos de reacción.. La conversión fue de 40% en 103 minutos de reacción empleando el catalizador 3%Fe/paligorsquita que requieren evaluar la actividad del catalizador en temperaturas superiores a los 130 °C. Además, el soporte paligorsquita se desveló resistente a la acción de los compuestos ácidos que se forman. Se observa también que el ambiente ácido favorece la formación de radical libre (OH.), con elevación de la conversión de fenol y de la tasa de oxidación de compuestos orgánicos.

## REFERENCIA

Araujo, M.C. *Cinética experimental e resistência difusionais na oxidação úmida de compostos fenólicos utilizando catalisadores metálicos*, MSc Thesis, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química-PPGEQ-NT-UFRN-Natal, Brazil, p. 82f, (2003).

Benali, M., Guy, C. *Thermochemical oxidation of phenolic-laden liquid effluent models*. Journal of Environmental Engineering Science 6: 543-552,(2007).

Engenhard., Engelhard Minerals and Chemicals Corporation, Bolletin Em -10015, (1977).

Kolaczowski, S.T., Beltran, F. J., Mclurgh, D.B., Rivas, F. J. *Wet Air Oxidation of Phenol: Factors that May Influence Global Kinetics*. Process Safety and Environmental Protection 75: 257-265, (1997).

Luna, A.J. *Estudo cinético da oxidação úmida catalítica do fenol em reator a leito de lama*, MSc Thesis, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química-PPGEQ-NT-UFRN-Natal, Brazil, , p. 123f, (2000).

Larachi, F, y otros 4 autores. *Wet Oxidation of Phenolic Solutions over Heterogeneous Catalysts: Degradation Profile and Catalyst Behavior*. Journal of Catalysis, 177, 247-258, (1998).

Masende, Z.P.G, y otros 5 autores. *Platinum catalysed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor: The role of oxygen and phenol loads on reaction pathways*. Catalysis Today. 79 – 80 ,357-370, 2003.

Melo, D.M.A., y otros 5 autores. *Determination of relative acid strength of La/paligorskyte by n-butylamine*. Journal of solid state chemistry 171, 217-220, (2002)

Murray, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview, Appl. Clay Sci, n.17, p. 207-221, (2000).

Pintar, A. y Levec, J. *Catalytic oxidation of organics in aqueous solution*. J. Catal. 135, 345–357, (1992).

Quintanilla, A., y otros 4 autores. *Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 62, 115–120, (2006).

Rey-may, L., Shih-hsiung, C., Mu-ya, H., *Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution*. Chemosphere 59, 117–125, (2005).

Ruiz, J.A.C., *Preparação, Caracterização e Avaliação Catalítica de Lantânio Suportado em Paligorsquita*, MSc Thesis, Dissertação de Mestrado em Química –PPGQ-UFRN-Natal, Brazil, , p. 115f, (2000).

Santiago, A.F.J., y otros 4 autores. *Kinetic and wet oxidation of phenol catalyzed by non-promoted and potassium-promoted manganese/cerium oxide*, J. Hazard. Mater. B138, 325–330, (2006).

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J., Cater, S. *The use of iron in advanced oxidation processes*. J. Adv. Xidation Technol. 1 (1), 18–26, (1996).

Tajammui, S.H., Sayari, A., Larachi, F. *Movel K-Doped Mn-Ce-O Wet Oxidation Catalysts With Enhanced Stability*. Journal of Catalysis 201, 153–157, (2001).