

**Tesista:** Carla Di Luca  
Ingeniera química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Desarrollo de catalizadores en base Fe para su aplicación en la oxidación de compuestos orgánicos en presencia de peróxido de hidrógeno”

**Director de tesis:** Dra. Rosa Fenoglio

**Co-director:** Dra. Paola Massa

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 30 de marzo de 2015

### **Jurados:**

Dr. Adrián Bonivardi (INTEC - Santa Fé)

Dra. Miriam Cassanello (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA)

Dra. María Alejandra Fanovich (Facultad de Ingeniería, UNMDP)

### **Resumen**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) constituyen una alternativa promisoriosa 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<sub>2</sub>). 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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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 reciclaje. 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 •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  $\text{H}_2$  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),  $\text{N}_2$  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,  $\text{H}_2\text{O}_2$  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.