

Modelo cinético aplicado a Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda de fenol a pH neutro, mediante un catalizador Al/Fe-PILC producido a escala bench.



Gustavo Pinchao^a, Herney Ramirez^a, Luis Alejandro Galeano^b, Rafael Bedoya

^a Grupo de Investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente, Universidad Nacional de Colombia. 11001 Bogotá D.C. Colombia

^b Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, Universidad de Nariño, 52001 Pasto, Colombia.

jhramirez@unal.edu.co



Introducción

La presencia de fenoles y pesticidas clorados en fuentes de aguas superficiales y subterráneas se ha convertido recientemente en una gran preocupación ambiental [1]. La Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) ha demostrado alta eficiencia en la eliminación de contaminantes [2]; sin embargo, su potencial para ser implementada a escala real no se ha desarrollado plenamente, principalmente porque los mejores resultados obtenidos han sido a pHs bajos (3,0 - 5,0), elevadas temperaturas y en régimen batch. Por tanto, el objetivo de este trabajo consistió en estudiar la influencia de las principales condiciones de reacción sobre la cinética de eliminación del carbono orgánico total (COT) de una agua dopada con fenol a condiciones de pH neutro en un reactor slurry, utilizando un catalizador tipo Al/Fe-PILC producido a escala bench (1,2 kg) a partir de precursores en medio concentrado. Se adoptó la metodología desarrollada por Jing *et al.* (2003) [3] para encontrar las constantes del modelo.

Metodología

Condiciones de preparación del catalizador: Relación atómica nominal de Fe: 5,0 %; concentración total de Al + Fe: 5,0 mol/L; relación Al³⁺/Al⁰: 14/86.

Condiciones de reacción: Las variables estudiadas fueron: T (5-40 °C); [Fenol]₀ = 10 - 80 mg de fenol/L; [H₂O₂] = 50 - 150 % estequiométrico; y [Al/Fe-PILC] = 0,02 - 1,00 g/L. Con los datos experimentales se desarrolló un modelo cinético semi-empírico.

Tabla 1. Condiciones empleadas cada corrida experimental

[fenol] ₀ (mmol/L)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)	[Al/Fe-PILC] (g/L)	T (°C)
0,43	2,90	0,50	30
0,43	5,80	0,50	30
0,47	8,70	0,50	30
0,16	1,93	0,50	30
1,06	15,47	0,50	30
0,54	7,74	0,50	30
0,46	5,80	1,00	30
0,46	5,80	0,20	30
0,43	5,80	0,02	30
0,43	5,80	0,50	20
0,43	5,80	0,50	10
0,42	5,80	0,50	5,0
0,42	5,80	0,50	40

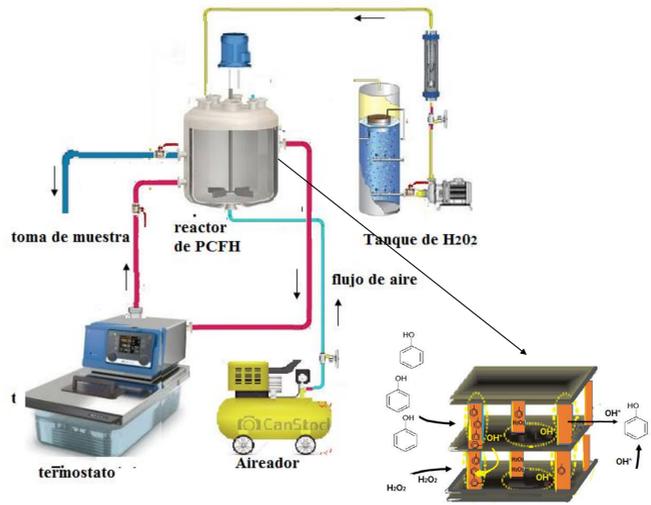


Figure 1. Montaje experimental empleado en los ensayos catalíticos

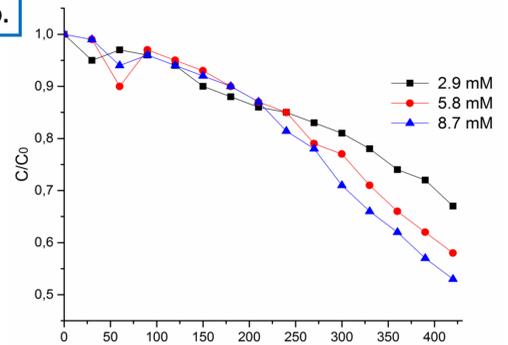


Figure 2. Efecto de la concentración de H₂O₂

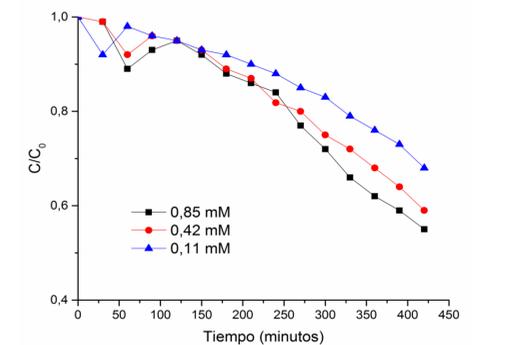


Figure 3. Efecto de la concentración de fenol

Resultados y discusión

Tabla 2. Propiedades texturales y de composición de los materiales.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext} (m ² /g)	S _{pp} (m ² /g)	Al ₂ O ₃ (% w/w)	Fe ₂ O ₃ (% w/w)	Al incorporado (% w/w)	Fe incorporado (% w/w)
C2-R	58	32	26	24,28	15,42
C2-P-B	146	31	115	43,50	14,43	9,19	0,62

Se puede observar que un aumento en la concentración del catalizador y en la temperatura mejoró considerablemente la velocidad de oxidación del fenol. El incremento en la velocidad de eliminación de COT ocurrió porque existe una mayor disponibilidad de sitios activos donde el H₂O₂ interacciona para aumentar la concentración de los OH*. El efecto de la temperatura de reacción está explicada por la ley de Arrhenius, su incremento hace que la constante de la velocidad de eliminación de carbono orgánico total (COT) se incremente.

-El aumento de la concentración de fenol puede incrementar el término de la tasa de adsorción del fenol sobre el catalizador haciendo que los sitios activos disponibles para la reacción con el H₂O₂ disminuyan.

$$TOC_A + H_2O_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$$

$$\frac{dTOC_{AA}}{dt} = -(k_1)[TOC_A][H_2O_2] - \frac{K_1[TOC_A]^2[H_2O_2][Cat]^n}{1 + K_A[TOC_A] + K_{H_2O_2}[H_2O_2]}$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \frac{QC_{H_2O_2,IN}}{V_{Reactor}} - \frac{dTOC_A}{dt}$$

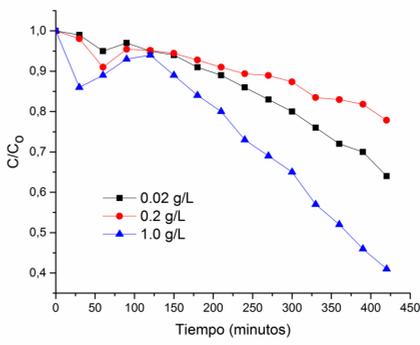


Figure 4. Efecto de la concentración de Al/Fe-PILC

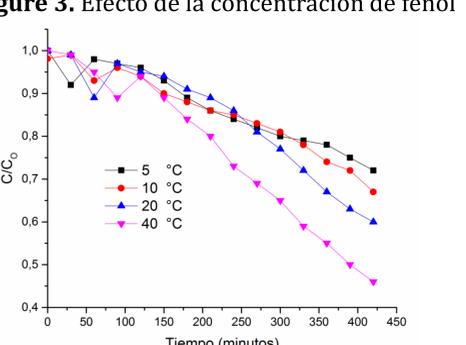


Figure 5. Efecto de la temperatura de reacción

parámetro	Ao	Ea (KJ/mol)
k ₁	249,2	-28,3
K _A	211,3	-5,46
K _{H₂O₂}	0,6	-1,437
K ₁	0,0024	-6,88

Tabla2. Parámetros del modelo cinético

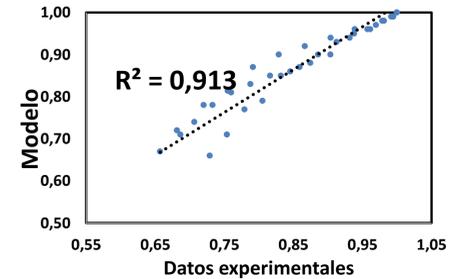


Figure 6. Correlación de los datos experimentales con el modelo cinético

Conclusiones

En el rango estudiado de las variables, la concentración del catalizador y la temperatura afectan directamente la eficiencia de eliminación de carbono orgánico total aportada por el fenol, mientras que la concentración de peróxido de hidrógeno y fenol en menor proporción la velocidad de reacción. El modelo empírico desarrollado en función de la concentración de peróxido de hidrogeno, la cantidad de catalizador y la temperatura de reacción logró describir los datos experimentales con buen ajuste (R²=0.913).

Agradecimientos

Se agradece especialmente soporte financiero del proyecto Agua Potable Nariño - SGR (BPIN 2014000100020). GP agradece la beca de maestría concedida por el Departamento de Nariño.

Referencias

[1] D.D. Dionysiou, P. Khodadoust, M. Kern., M.T. Suidan, I. Baudin. Appl. Catal. B Environ. 24 (2000) 139-155.
 [2] Galeano L., Gil, A., Vcente, M. A., (2010), Appl. Catal. B Environ. 24 (2010) 271-281.
 [3] Jing, G., Muthanna A., Ind. Eng. Chem, 42 (2003), 2450-2460.