

Aplicación del proceso foto-Fenton heterogéneo a la degradación de herbicidas en fase acuosa con catalizadores nano-estructurados

Tamara Benzaquén^a, Natalia Cuello^a, Orlando Alfano^b y Griselda Eimer^{a,*}.

^a CITEQ (UTN-CONICET) Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina.

^b INTEC (UNL-CONICET) Ruta Nacional N°168, (3000) Santa Fe, Argentina.

*E-mail: geimer@frc.utn.edu.ar (G.A. Eimer)

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con hierro mediante el método de impregnación húmeda con diferentes cargas del metal. Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante DRX, UVvis-RD, ICP y XPS y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción foto-Fenton. Así, estos materiales mesoporosos estructurados modificados con hierro fueron probados con éxito en la reacción de degradación de atrazina en agua con el proceso foto-Fenton heterogéneo, utilizando radiación UV-visible, temperatura ambiente y un pH cercano al neutro. Los resultados obtenidos revelaron que el catalizador Fe/MCM-41(2,5) exhibió una gran actividad. Por lo tanto, el alto rendimiento de este material indica que el proceso foto-Fenton heterogéneo también se puede emplear eficazmente para tratar aguas residuales que contienen atrazina, con las ventajas que esto implica, en contraste con un proceso homogéneo.

Palabras clave: procesos avanzados de oxidación, fotorreactores, materiales mesoporosos, MCM-41, atrazina.

ABSTRACT

In this work, MCM-41 materials have been synthesized and modified with iron by the wet impregnation method with different metal loadings. The different meso-structures obtained were characterized by XDR, UVVIS-RD, ICP and XPS and their behavior as heterogeneous catalysts in the photo-Fenton reaction was studied. Thus, iron-containing mesostructured materials have been successfully tested for the heterogeneous photo-Fenton degradation of atrazine aqueous solutions using UV-visible irradiation at room temperature and close to neutral pH. The results showed that the Fe/MCM-41(2.5) catalyst exhibited the highest activity. Thus, the high performance of this material indicates that the heterogeneous via of photo-Fenton process can also be efficiently employed to treat wastewaters containing atrazine, with the advantages that this implies in contrast to a homogeneous process.

Keywords: advanced oxidation processes, photoreactors, mesoporous materials, MCM-41, atrazine.

1. Introducción

Hoy en día, el uso de agroquímicos es uno de los agentes principales que ha permitido alcanzar los actuales rendimientos de la economía nacional. Debido a esto, su mercado ha crecido rápidamente durante los últimos años y se prevé que siga aumentando durante los próximos años.

Si bien estas sustancias han evolucionado en los últimos años tendiendo a presentar menor riesgo, menor efecto residual y ser biológicamente más selectivas, siguen siendo capaces de producir contaminación en suelos y aguas, generando riesgo para la salud del hombre y del ecosistema.

Los procesos biológicos convencionales son a menudo la alternativa más rentable para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo en ocasiones se deben eliminar contaminantes no biodegradables (compuestos orgánicos biorecalcitrantes) y, por lo tanto, estos procesos por sí solos no resultan de utilidad [1, 2]. En los últimos años, para superar este inconveniente, los Procesos Avanzados de Oxidación (POA), basados en la generación de radicales altamente reactivos capaces de degradar una amplia variedad de compuestos orgánicos, se han convertido en una importante alternativa para la eliminación eficaz de contaminantes orgánicos [4, 5]. En particular, el sistema de oxidación basado en la reacción foto-Fenton, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en presencia de especies de hierro y radiación ultravioleta, se ha utilizado como una poderosa fuente de generación "in situ" de radicales hidróxilos [3].

Este proceso, puede llevarse a cabo en medio homogéneo o heterogéneo. En el proceso foto-Fenton Heterogéneo, se emplea un sólido contenedor/portador del hierro.

La aplicación del proceso foto-Fenton homogéneo al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Sin embargo, se ha informado que éste proceso puede adolecer de algunos inconvenientes tales como: un alto consumo de peróxido de hidrógeno, una alta concentración de hierro en solución remanente en el agua tratada (lo que lleva a la necesidad de un tratamiento adicional para su eliminación) y condiciones de pH ácido (lo que lleva a la necesidad de una neutralización posterior). Estas razones han impulsado el

desarrollo de procesos foto-Fenton heterogéneos basados en sistemas catalíticos con Fe inmovilizado, que pueden proporcionar una fácil separación y recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas, la posibilidad de reutilizar el catalizador posteriormente, además de la posibilidad de trabajar en un rango de pH más amplio.

Por lo tanto, uno de los objetivos en este campo de investigación es preparar materiales estables que consuman bajas cantidades del oxidante y proporcionen un catalizador estable y efectivo para la obtención de altas tasas de degradación.

Muchos catalizadores heterogéneos tipo Fenton o foto-Fenton han sido estudiados para tratar contaminantes orgánicos en medio acuoso [5-8]. Muchas investigaciones revelan que las estructuras mesoporosas son preferibles para la degradación de agroquímicos [9]. En este sentido, los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 [10], han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus propiedades específicas tales como alta área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), gran volumen de poros ($\approx 1.3 \text{ mL/g}$), tamaño de poro uniforme en el rango de 2-10 nm, estabilidad y posibilidad de modificar su superficie con funciones específicas [11]. Tales características los hacen sumamente aptos para su uso en la degradación de contaminantes ya que pueden permitir una buena dispersión de la fase activa así como un fácil acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos en el interior de los poros. Recientemente, Banić y col. [12] reportaron la degradación de un insecticida usando Fe/TiO₂ en un proceso foto-Fenton heterogéneo. Por otro lado, Du y col. [13] degradaron atrazina con Tantalum(oxy)nitrides en un reacción tipo foto-Fenton.

Se sabe que los herbicidas, en su gran mayoría, están formados por moléculas orgánicas muy complejas, que son difícilmente biodegradables debido a su tamaño, a la carencia de sitios reactivos y al grado elevado de toxicidad. Un tratamiento químico de esta naturaleza, por lo tanto, puede originar la ruptura de estos compuestos orgánicos biorecalcitrantes en fragmentos más pequeños, menos tóxicos y más biodegradables, posibilitando así un posterior tratamiento biológico.

En este trabajo se desarrollaron catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 con diferentes dosis de Fe para su aplicación en la degradación de un herbicida modelo (atrazina,

ATZ) en agua mediante el proceso foto-Fenton Heterogéneo.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Se sintetizaron materiales mesoporosos de Si-MCM-41 bajo condiciones de pH básica, utilizando CTA ($C_{19}H_{42}BrN$, Bromuro de hexadeciltrimetil Amonio) como agente director de estructura y TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$, Tetraetóxisilano) como fuente de precursora de silicio. La matriz silícea se modificó mediante con Fe por el método de impregnación húmeda utilizando Nitrato de hierro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) de diferentes concentraciones según la carga deseada del mismo en el sólido final (1, 2.5, 5, 10 y 15 %p/p). Finalmente, el sólido resultante se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 9 h. La nomenclatura que se utilizó para los materiales sintetizados por este método es la siguiente: Fe/MCM-41(x), donde x indica la carga teórica de hierro que se deseada incorporar (%p/p).

2.2. Reactivos

Como contaminante modelo se utilizó al herbicida atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, $C_8H_{14}ClN_5$) en calidad cromatográfica ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) como patrón para calibración, y en su formulación comercial (90%, SYNGENTA) para las corridas. Además se utilizó sulfato férrico ($Fe(SO_4)_3 \cdot 8,87H_2O$) (en el caso de la reacción foto-Fenton Homogénea) y peróxido de hidrógeno (30% p/v, Ciccarelli p.a).

2.3. Fotorreactor

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de la atrazina fue un fotorreactor isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato, rodeado por 4 lámparas tubulares UVvis (Actinic BL 20 W, philips) que actúan como fuente de radiación (Figura 1). Las mismas se encuentran colocadas de manera simétrica alrededor del reactor con emisión en un espectro entre 350 y 400 nm. Por el espacio anular circula una suspensión acuosa de ATZ (30 ppm) que contiene una distribución del material mesoporoso sintetizado. El dispositivo experimental incluye en el fondo del reactor una pieza de vidrio sinterizado la cual permite la introducción de aire, el cual mantiene el

catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta un tubo de vidrio borosilicato colocado en el centro del reactor que permite la circulación de agua de refrigeración (20 °C).

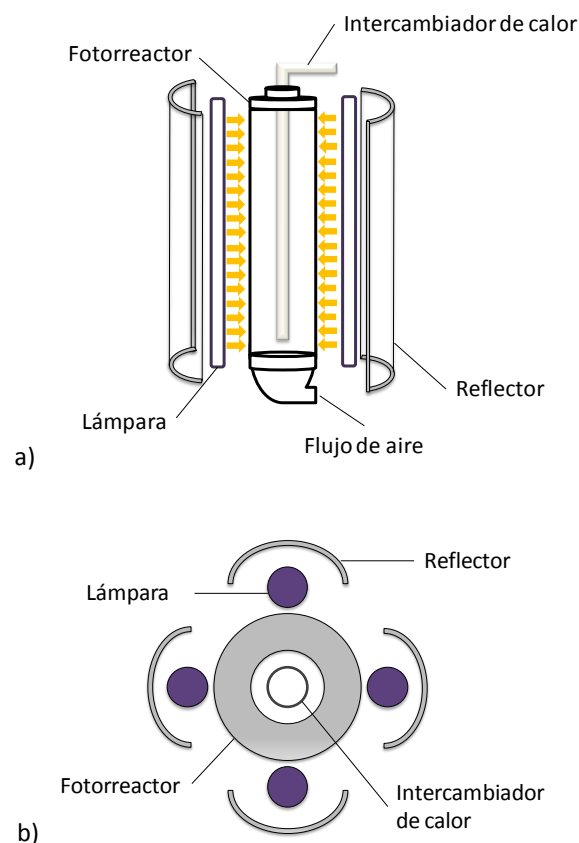


Figura 1. Representación esquemática del fotorreactor a) vista lateral y b) vista superior.

2.4. Técnicas Analíticas

Las muestras de reacción fueron filtradas y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 mL/min) en un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18; fase Metanol/Agua (60:40), detección 221 nm; (ii) H_2O_2 mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm [14]; y (iii) de Fe^{2+} y Fe total, en el caso de la reacción foto-Fenton homogénea, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm [15].

3. Resultados y discusión

3.1. Corridas preliminares

Inicialmente, se realizaron ensayos preliminares para estudiar la influencia de la concentración inicial del catalizador (C_{CAT}^0), de la

concentración inicial de H_2O_2 ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$) y de la cantidad de radiación (Rad) presente en el medio de reacción sobre la actividad catalítica de uno de los materiales sintetizados, Fe/MCM-41(2.5). Estos resultados se muestran en la Figura 2 a, b y c, respectivamente.

Como se puede ver, en la Figura 2 a), a medida que se aumentó la concentración inicial de catalizador (de $0,25$ a 1 g L^{-1}) se ha presentado un aumento en la degradación del contaminante. En tanto, se observó una reducción significativa en este valor cuando la concentración inicial de catalizador fue de $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Esto puede atribuirse a que el aumento en la cantidad de catalizador presente en el medio podría estar opacando el mismo, obstruyendo de esta manera el paso de la radiación y contribuyendo a una considerable pérdida en la actividad.

Un comportamiento similar se muestra en la Figura 2 b), donde a medida que se aumentó la relación molar de concentración inicial de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ATZ}$ de 35 (valor estequiométrico) a 175, se obtuvo un aumento en la degradación del contaminante; mientras se observó una leve reducción en los resultados obtenidos para un valor de $R=350$. Esto se atribuye al conocido comportamiento que presenta el exceso de peróxido, con altas concentraciones de $\cdot\text{OH}$, dando lugar a reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Visto que los $\cdot\text{OH}$ son susceptibles de recombinarse o a reaccionar tanto H_2O_2 o con $\cdot\text{O}_2\text{H}$ consumiéndolos y disminuyendo la probabilidad de oxidación.

Finalmente, la Figura 2 c) evidencia los beneficios ya conocidos del empleo de radiación ultravioleta sobre la eficiencia de la reacción Fenton (Rad=0).

De estos ensayos, se puede concluir que los mejores resultados en degradación de ATZ se obtuvieron para el caso de una dosis inicial de catalizador de 1 g L^{-1} , una concentración inicial de H_2O_2 igual a un valor de R de 175 y cuando la mayor cantidad de radiación se encontraba presente en el medio de reacción. Así, se pudieron determinar las mejores condiciones de degradación del contaminante en estudio y éstas fueron posteriormente utilizadas para evaluar los distintos catalizadores sintetizados.

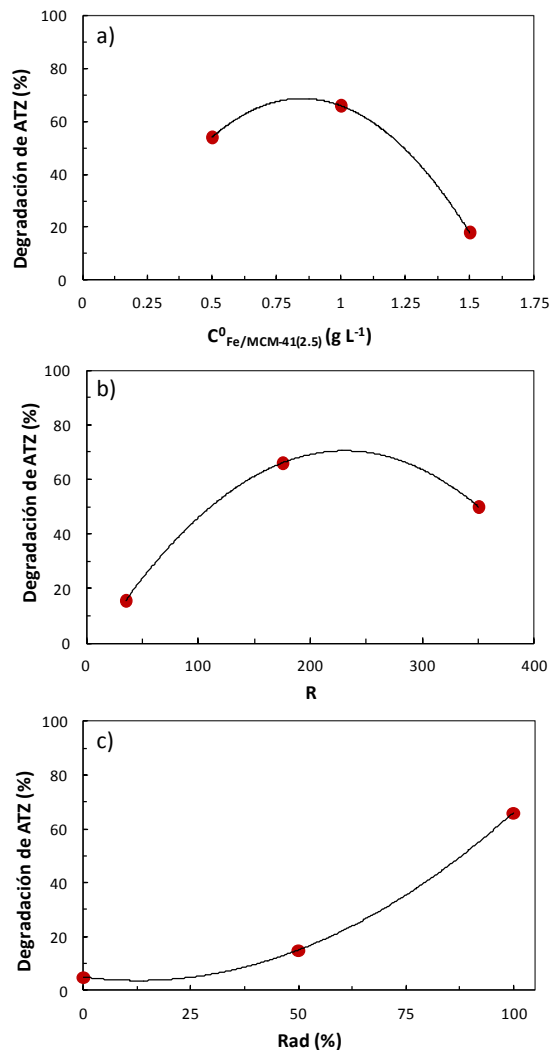


Figura 2. Evolución de la degradación de ATZ después de 240 min, para a) distintas dosis de Fe/MCM-41(2.5), $R=175$ y $\text{Rad}=100\%$. b) Distintos valores de R , $C_{\text{Fe/MCM-41(2.5)}}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{Rad}=100\%$ y c) Distintos niveles de Rad, $C_{\text{Fe/MCM-41(2.5)}}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ y $R = 175$.

Finalmente, en la Figura 3 se muestra la evolución de la concentración relativa de ATZ en función del tiempo para corridas realizadas utilizando tanto hierro en solución (reacción foto-Fenton homogénea, $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25 \text{ ppm}$) como hierro soportado en el material mesoporoso (reacción foto-Fenton heterogénea con Fe/MCM-41(2.5)), para iguales condiciones de operación ($R=175$ y $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ equivalente a $C_{\text{Cat}}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$).

De la comparación del comportamiento de las reacciones de foto-Fenton homogénea y heterogénea, se puede observar que la reacción foto-Fenton homogénea presenta una conversión del herbicida considerablemente mayor a la obtenida en el caso de la reacción heterogénea.

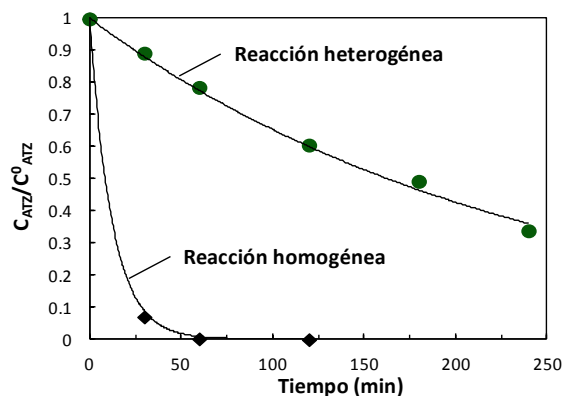


Figura 3 Concentración relativa de ATZ en función del tiempo, para el proceso foto-Fenton homogéneo (◆) y heterogéneo (●). $R=175$, $Rad=100\%$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ (equivalente a $C_{Fe/MCM-41(2.5)}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$)

3.2. Efecto de las diferentes cargas de metal en el catalizador

Posteriormente se investigó la viabilidad de degradación del contaminante, aplicando la reacción foto-Fenton Heterogénea con diferentes cargas de hierro sobre el material, bajo las mejores condiciones de funcionamiento previamente establecidas.

La Figura 4 muestra la evolución de la concentración relativa de ATZ en función del tiempo para cinco cargas diferentes de Fe: 1, 2.5, 5, 10 and 15 %p/p, manteniendo constante C_{CAT}^0 , R and Rad . Como se puede observar en la figura, un incremento de la carga del metal de 1 a 2,5 %p/p produjo un aumento en la actividad del material. Mientras que, las muestras con mayor contenido de hierro (5, 10 y 15 %p/p) presentaron una disminución en la actividad, desfavoreciendo la degradación del contaminante. Probablemente la aparición de nuevas especies de Fe, no activas para la reacción, estarían dando cuenta de los resultados observados.

Además, con el fin de comparar el comportamiento de la concentración de H_2O_2 para los procesos de foto-Fenton homogéneos y heterogéneos, la Figura 5 presenta el consumo de H_2O_2 en función del tiempo para los materiales desarrollados. Como se puede ver, después de 240 min de reacción, el consumo de H_2O_2 con la reacción homogénea fue del 98,4% en comparación con 19,8 % para la reacción heterogénea con Fe/MCM-41(2.5). Cabe señalar que, en todos los casos el consumo de H_2O_2 para de las reacciones foto-Fenton heterogéneas investigadas fue siempre inferior al consumo observado en la reacción homogénea.

Finalmente, en la Figure 6 se comparan los valores obtenidos en la degradación de ATZ y el consumo de H_2O_2 , para las diferentes cargas de

metal investigadas. Los resultados obtenidos pueden ser vistos como una aplicación cuantitativa del Principio de Sabatier [16], que establece que hay un "óptimo" que define el mejor catalizador para una reacción dada, representado en un gráfico tipo volcán. Así, la Figura 6 muestra que el porcentaje de degradación ATZ alcanzó un máximo de 65,3% cuando el contenido de Fe fue de 2.5 %p/p. Esto muestra cómo la actividad de los diferentes catalizadores varía en función de la carga nominal Fe.

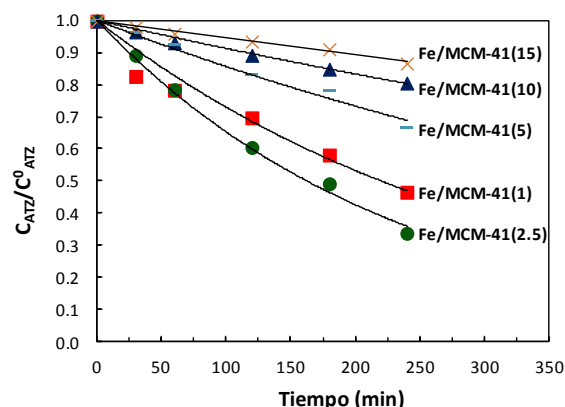


Figura 4. Concentración relativa de ATZ en función del tiempo para las reacciones foto-Fenton heterogéneas, para las mejores condiciones experimentales: $R=175$, $C_{CAT}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ y $Rad=100\%$. Fe/MCM-41(1) (■), Fe/MCM-41(2.5) (●), Fe/MCM-41(5) (-), Fe/MCM-41(10) (▲) y Fe/MCM-41(15) (×).

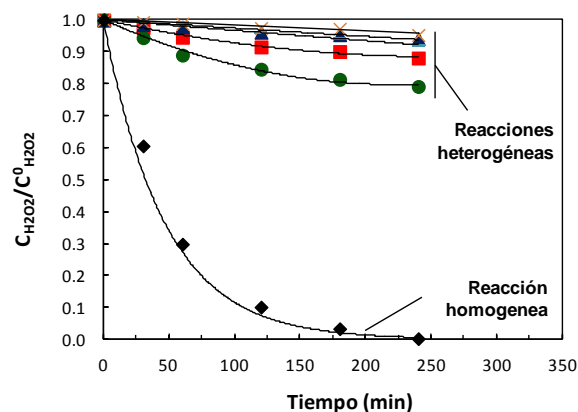


Figura 5. Concentración relativa de H_2O_2 en función del tiempo para los procesos foto-Fenton homogéneo (◆) y heterogéneos: Fe/MCM-41(1) (■), Fe/MCM-41(2.5) (●), Fe/MCM-41(5) (-), Fe/MCM-41(10) (▲) and Fe/MCM-41(15) (×).

Cabe destacar que, si bien el comportamiento obtenido del consumo de H_2O_2 se asimila al comportamiento de la degradación de ATZ, en los catalizadores con mayor dosis de hierro (5, 10 y 15 %p/p) el consumo de peróxido se mantiene considerablemente constante ante una disminución en la degradación

considerablemente mayor del contaminante. Esto permitiría inferir que las muestras con mayor concentración de hierro incorporado presentarían un cambio en las especies de Fe presentes, las cuales podrían a su vez descomponer el H_2O_2 . Así, en estos casos, no se podría asociar directamente este consumo de H_2O_2 a la degradación obtenida del contaminante.

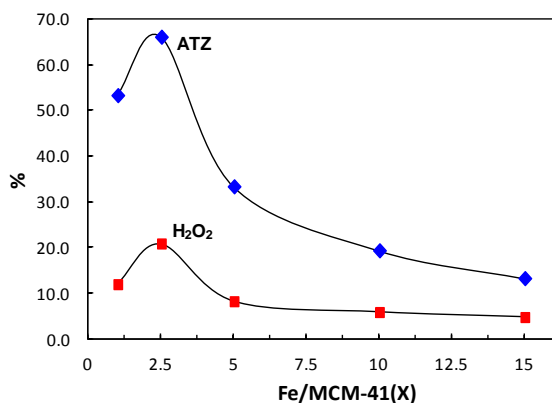


Figura 6. Curvas volvan, degradación de ATZ y consume de H_2O_2 luego de 240 min, para las muestras modificadas con Fe, $C_{\text{cat}}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$. Degradación de ATZ (%) (◆), Consumo de H_2O_2 (%) (■).

3.3. Caracterización de los materiales

Las muestras sólidas sintetizadas fueron caracterizadas estructuralmente de acuerdo a Cuello y colaboradores [17]. Las mismas presentaron patrones de difracción de rayos X, típicos de la estructura mesoporosa MCM-41 [18, 19]. Sin embargo, una leve atenuación de los picos de difracción observada cuando aumenta la dosis de hierro impregnada, puede dar cuenta de alguna deformación estructural que se produce cuando el hierro comienza a formar nanoclusters de óxido o pequeñas nanopartículas, llenando algunos poros o situándose en la superficie externa.

En tanto, todos los sólidos presentaron tamaños medios de poro de alrededor de 3,5 nm, altas áreas y volúmenes de poros típicos de estructuras MCM-41. Sin embargo, una notable reducción en estos parámetros fue observada para las cargas teóricas de hierro de 10 y 15 %p/p, lo cual podría atribuirse al aumento en la cantidad y tamaño de especies de óxido de hierro formadas, las cuales podrían estar obstruyendo algunos mesoporos (Tabla 1).

Los-espectros UV-Vis RD de las muestras con mayor y menor contenido de hierro evaluadas se pueden observar en la Figura 7. Donde los espectros originales se han deconvolucionado en tres bandas

que fueron asignadas a las diferentes especies de hierro. Así, el primer máximo a aproximadamente 254 nm está indicando la presencia de átomos de hierro como cationes de hierro aislados ligados al soporte a través de átomos de O en la superficie [20].

Tabla 1. Propiedades Estructurales y Composición Química de todas las muestras Fe/MCM-41(x) sintetizadas.

| | Area ^a ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | V_{TP} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | Contenido de Fe (wt.%) ^b |
|----------------|--|---|---|
| MCM-41 | 996 | 0.70 | - |
| Fe/MCM-41(1) | 996 | 0.72 | 0.92 |
| Fe/MCM-41(2,5) | 948 | 0.71 | 2.56 |
| Fe/MCM-41(5) | 923 | 0.69 | 4.24 |
| Fe/MCM-41(10) | 801 | 0.59 | 8.33 |
| Fe/MCM-41(15) | 747 | 0.54 | 12.55 |

^a Determinado por BET, ^b Determinado por ICP.

Por su parte, las contribuciones detectadas en longitudes de onda más larga evidencian la presencia de hierro con coordinación octaédrica en posiciones extra red. Así, el segundo máximo a aproximadamente 378 nm se puede atribuir a pequeños nanoclusters de óxido de hierro oligonucleares (FeO)_n [21] y a nanopartículas de óxido de hierro de tamaño extremadamente pequeño, mientras que el tercer máximo, a aproximadamente 545 nm, se puede asignar a nanopartículas de óxido de hierro de mayor tamaño [22]. Como se observa, la evolución de la especiación del hierro depende marcadamente del grado de carga. Así, el hierro puede ser estabilizado como cationes aislados a través de los grupos silanoles en la superficie del soporte hasta un cierto grado de recubrimiento. Luego la estabilización se ve desfavorecida y la oligomerización incipiente de especies de hierro que contienen enlaces Fe-O-Fe es incrementada. Tal proceso de agrupamiento da lugar primeramente a la formación de muy pequeños nanoclusters oligonucleares (FeO)_n, probablemente con baja coordinación de oxígeno, y finalmente, a las nanopartículas de óxido de hierro [23]. Entonces, Como puede observarse en la Figura 7, para ambos porcentajes de carga de metal (1 y 15 %p/p) los nanoclusters oligonucleares (FeO)_n y nanopartículas de óxido de hierro de tamaño muy pequeño se encuentran en mayor proporción. Sin embargo, la presencia de nanopartículas más grandes de óxido de hierro es notablemente incrementada en la muestra con mayor carga.

Tales especies, de acuerdo a los resultados de la actividad catalítica estarían dando cuenta que la mayor cantidad de óxidos presentes en las muestras con mayor contenido de hierro (10 y 15 %p/p), bloquearían las especies aisladas responsables de la actividad del sólido (sitios activos) presentando una disminución en la actividad, lo que desfavorece la degradación del contaminante (Figura 4).

Además, estos resultados de la caracterización estructural y química, nos permiten explicar el comportamiento del peróxido de hidrógeno en las corridas con los catalizadores con mayor dosis de hierro (5, 10 y 15 %p/p) el cual, como se mencionó anteriormente, se mantuvo considerablemente constante ante una disminución en la degradación considerablemente mayor del contaminante (Figura 6). La mayor cantidad de especies de óxidos en superficie presentes en estas muestras, sabe que pueden competir con la reacción de degradación, consumiendo el peróxido de hidrógeno presente en el medio [24]. Por lo que, en estos casos, no se puede asociar directamente el consumo de H₂O₂ percibido a la degradación obtenida del contaminante.

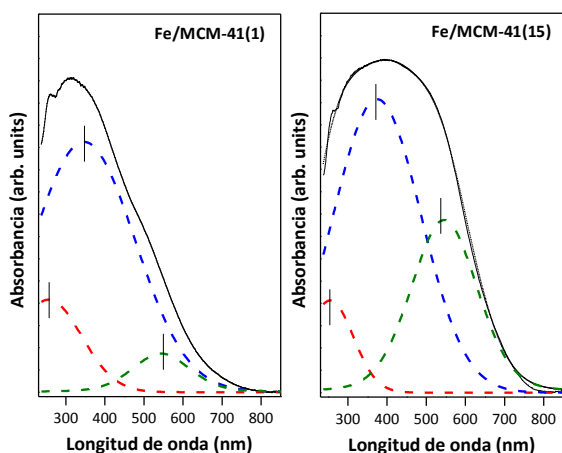


Figura 7. Espectros de UV-Vis RD de las muestras Fe/MCM-41(1) y Fe/MCM-41(15).

4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente nanocompuestos del tipo MCM-41 modificados con hierro mediante el método de impregnación húmeda, el cual aparece como una vía de síntesis efectiva, simple y de bajo costo. Todos los materiales exhibieron superficie específica alta, volumen de poro elevado y buena regularidad estructural, conservando la estructura mesoporosa.

Estos materiales modificados con hierro fueron probados en el proceso foto-Fenton heterogéneo y comparado con el proceso foto-Fenton homogéneo; ambos aplicados a la degradación de soluciones acuosas del herbicida atrazina. A partir de estos resultados se pudo determinar que, si bien la conversión de contaminantes para la reacción de foto-Fenton homogénea fue mayor que el obtenido con el proceso heterogéneo, ambos sistemas de degradación predicen buenas conversiones del contaminante orgánico en agua.

Además se llevó a cabo un estudio de los efectos resultantes de las variables de funcionamiento más significativas (concentración de peróxido de hidrógeno inicial, concentración inicial de catalizador y niveles de radiación) sobre la reacción de degradación de atrazina con el proceso de foto-Fenton heterogéneo. Así, se demostró que la velocidad de oxidación de contaminantes para esta reacción se vio afectada negativamente por el aumento de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($R > 175$) y el aumento en la concentración inicial de catalizador ($C_{CAT}^0 > 1 \text{ g L}^{-1}$). También se encontró que los niveles más altos de radiación UV mejorado significativamente la eficacia del sistema de degradación.

Por otro lado, la evolución en la especiación de hierro, dependiendo de la carga de metal fue investigada. Varias especies metálicas se detectaron y, dependiendo de la dispersión y el tamaño de las diferentes especies de hierro, los nanocompuestos mostraron diferentes comportamientos catalíticos. Se encontró que las nanopartículas de óxido de hierro se incrementaron en cantidad y tamaño cuando la carga Fe aumentó (5, 10 y 15 %p/p) lo que indicaría un posible bloqueo de las especies aisladas Fe³⁺ responsable de la actividad del sólido (sitios activos). Como resultado, se demostró que cuando el contenido de Fe fue de 2,5 %p/p la degradación del contaminantes alcanzó un máximo. Asimismo, es importante señalar que la reacción heterogénea se ha llevado a cabo a pH neutro y con un menor consumo de peróxido de hidrógeno que en el caso de la reacción homogénea.

En consecuencia, el proceso de foto-Fenton heterogéneo presentado en este trabajo usando Fe/MCM-41(2,5), aparece como un pre-tratamiento muy prometedor capaz de mejorar la biodegradabilidad de agua contaminada con productos químicos biorrecalcitrantes, como el herbicida atrazina.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRC), la Universidad Nacional del Litoral (UNL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo financiero.

6. Referencias

1. I Oller, S Malato, JA Sanchez-Peréz, MI Maldonado, R Gassó. *Catal Today*, 2007, 129:69–78.
2. TB Benzaquén, MT Benzzo, MA Isla and OM Alfano (2013) *Water Sci Technol* 67:210–216.
3. JJ Pignatello. *Environ. Sci. Technol*, 1992, 26, 944-951.
4. JJ Pignatello, Oliveros E, MacKay A. *Crit Rev Env Sc and Tech*, 2006, 36:1-84.
5. L Guo, F Chen, X Fan, W Cai, J Zhang. *Appl Catal B Environ*, 2010, 96:162–168
6. S Zhang, X Zhao, H Niu, Y Shi, Y Cai, G Jiang,. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 167, 560-566.
7. A Soon, B Hameed. *Desalination*, 2011, 269:1-16.
8. N Gokulakrishnan, A Pandurangan, P Sinha, Mesoporous *Materials Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 1556–1561.
9. MV Phanikrishna Sharma, V Durga Kumari, M Subrahmanyam (2008). *Chemosphere* 72:644–651.
10. C Kresge, M Leonowicz, W Roth, J Vartuli, J Beck. *Nature* (1992) 359:710-712
11. Beck J, Vartuli J, Roth W, et al. *J Am Chem Soc*, 1992, 114:10834.
12. N Banić, B Abramović, J Krstić, et al. *Catalyst. App Catal B: Env*, 2011, 107:363–371.
13. Y Du, L Zhao, Y Su (2011). *J Hazard Mater* 195:291-7.
14. AO Allen, JA Hochanadel, JA Ghormley, TW Davis. *J Phy Chem*, 1952, 56:575–586.
15. APHA AWWA WEF, 1995, 19h Ed.
16. M Boudart, G Ertl, H Knözinger, J Weitkamp Wiley-VCH Weinheim 1, 1997.
17. NI Cuello, VR Elías, Rodríguez CE Torres, ME Crivello, MI Oliva, GA Eimer. *Micropor Mesopor Mat*, 2015, 203:106–115 .
18. V Elías, M Oliva, S Urreta, et al (2010). *Appl Catal A Gen* 381:92–100.
19. V Elías, E Sabre, E Winkler, et al. A multitechnique investigation. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 163:85-95.
20. A De Stefanis, S Kaciulis, L Pandolfi. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 99:140-148.
21. V Elías, E Sabre, E Winkler, SG Casuscelli, G Eimer. *Appl Catal A*, 2013, 467:363-370.
22. L Chmielarz, P Kustrowski, R Dziembaj, P Cool, E Vansant. *Appl Catal*, 2006, 62:369-380.
23. N Cuello, V Elías, S Urreta, M Oliva, G Eimer, (2013). *Mater. Res. Bull*, 48, 3559-3563.
24. Y Suh, N Kim, W Ahn, H Rhee, *J Mol Catal A: Chem*, 2001, 174 249-254.