

AA2017

III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Santa Fe, Argentina. 31 de Julio al 3 de Agosto de 2017

Materiales mesoporosos ordenados de sílice MCM-41 modificados con Ni: adsorbente de H₂ y fotocatalizador para la degradación de herbicida.

P. M. Carraro^{a,b}, T. B. Benzaquen^b, O. M. Alfano^c, M. I. Oliva^a, G. A. Eimer^b.

^a Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG UNC-CONICET), Córdoba, Argentina.

^b Centro de Investigación en Tecnología Química (CITeQ UTN-CONICET), Córdoba, Argentina.
pcarraro@frc.uth.edu.ar

^c Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.

Resumen

Los materiales mesoporosos ordenados han atraído un importante interés en muchas áreas de la ciencia debido a sus características estructurales únicas. Los tamices moleculares de sílice del tipo MCM-41 presentan alta área superficial (>1000 m²/g) con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales cuyos diámetros pueden controlarse entre 2 y 10 nm.

La capacidad de estos materiales mesoporosos para ser utilizados en Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) heterogéneos o para actuar como adsorbentes de gases depende del diámetro de poro del material y de las modificaciones químicas de su superficie.

En el presente trabajo, se prepararon materiales mesoporosos modificados con Ni mediante el método de incorporación directa seguido de tratamiento hidrotérmico (HT), con una relación molar Si/Ni = 20 y 60, y tiempos de síntesis crecientes de 0 a 7 días. Se evaluó la influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, texturales y químicas. Las estructuras obtenidas se caracterizaron mediante diferentes técnicas de caracterización; y se evaluaron en la adsorción de H₂ a 77 K y 10 bar, y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción tipo Foto-Fenton.

Palabras claves: MCM-41, níquel, fotocatalizador, adsorción H₂.

Introducción

La contaminación ambiental es uno de los mayores problemas que enfrenta hoy la civilización humana. Los procesos industriales y actividades agrícolas producen importantes niveles de contaminación en el aire, el agua y el suelo, deteriorando el equilibrio ecológico de los ecosistemas y la salud humana.

Por un lado, la demanda de energía en el mundo se satisface principalmente mediante el uso de los combustibles fósiles, cuya combustión genera gases que se acumulan en la atmósfera, produciendo el calentamiento global de nuestro planeta y modificando los patrones climáticos. Así, el descenso de las reservas de combustibles fósiles y el aumento de la temperatura terrestre requieren de la búsqueda de nuevas fuentes de energía que sean renovables y no contaminantes¹. En este contexto, el hidrógeno es considerado un importante vector energético capaz de sustituir el uso actual de combustibles fósiles, ya que es un combustible totalmente inocuo para el medio ambiente. Sin embargo, el almacenamiento de hidrógeno para su uso en vehículos es la principal barrera para la completa

implementación de la economía del hidrógeno. La Agencia de la Energía de los Estados Unidos (DOE) y otros organismos internacionales han establecido una serie de criterios que tienen que cumplir los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos². Actualmente, existen investigaciones en curso con el fin de desarrollar materiales eficientes para ser empleados como sistemas de almacenamiento de H₂.

Por otro lado, la contaminación del agua por agentes tóxicos (agroquímicos, efluentes industriales, metales pesados, etc.) es otra preocupación importante hoy en día. Entre los diferentes agroquímicos, la atrazina es uno de los herbicidas más utilizados en los cultivos de caña de azúcar, maíz y sorgo³. Debido a su aplicación directa en los cultivos, existe la posibilidad de que la sustancia contamine el suelo y, en consecuencia, las fuentes de agua. Este contaminante, que no es fácilmente biodegradable, presenta una persistencia relativamente alta en los suelos e incluso alcanza las aguas subterráneas⁴. El herbicida atrazina se clasifica como un probable carcinógeno humano por la USEPA. Por lo tanto, debido a su uso generalizado y toxicidad es necesaria la búsqueda de tecnología de remediación. En este sentido, los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se han empleado para aumentar la biodegradabilidad de diversos contaminantes recalcitrantes. Entre ellos, los procesos de Fenton y Foto-Fenton son bien conocidos por su capacidad para degradar una gran variedad de compuestos orgánicos tóxicos disueltos en agua. El proceso Foto-Fenton heterogéneo utilizando catalizadores sólidos, como los materiales mesoporosos, proporciona una fácil separación y recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas y la posibilidad de reutilizarlo.

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 han atraído mucho interés en los últimos años debido a sus propiedades texturales, estructurales y la posibilidad de modificar su superficie. Tales características los hacen sumamente aptos tanto, para su uso en la degradación de contaminantes como también potenciales adsorbentes de H₂.

Materiales y métodos

Los materiales mesoporosos se prepararon por síntesis hidrotérmica utilizando bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB, Merck 99 %) como plantilla, tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98 %) como fuente de silicio, nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) como fuente del metal y una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) para hidrolizar y ajustar el pH, según el procedimiento reportado por Vaschetto y otros⁵. Las muestras fueron nombradas como Ni(x)y, donde “x” es la relación molar Si/Ni e “y” es el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Las propiedades texturales fueron determinadas mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, medidas en un equipo Micromeritics ASAP 2000. La superficie específica aparente (S_{BET}) fue calculada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el rango de presiones relativas entre 0,01 y 0,25. Las distribuciones de tamaños de poro (DTP) fueron determinadas por el método NLDFT (kernel de adsorción para las muestras de sílice). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro Philips PW 3830. Las imágenes de TEM fueron obtenidas utilizando un Microscopio de Transmisión Electrónico modelo JEOL JEM-1200 EX-II. El contenido de Ni en el sólido final fue determinado por Espectroscopia de Emisión Óptica por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora. La capacidad de adsorción de H₂ a 77 K y 10 bar fue medida en un equipo

Micromeritics ASAP 2050. El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de atrazina fue un fotorreactor isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato, rodeado por 4 lámparas tubulares UVvis. Como contaminante modelo se utilizó al herbicida atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) en calidad cromatográfica ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) como patrón para calibración, y en su formulación comercial (90 %, SYNGENTA) para las corridas.

Resultados y discusión

La Figura 1.a y b muestra los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras para ambas relaciones Si/Ni = 20 y 60 en el gel de síntesis y 0 a 7 días de TH. Todos los patrones exhiben un pico principal (100) y tres débiles picos, correspondientes a las reflexiones de los planos (110), (200) y (210), que reflejan una estructura característica tipo MCM-41, altamente ordenada con poros distribuidos en arreglo hexagonal. Sin embargo, se observa una disminución y ensanchamiento del pico principal para las muestras Ni(20) y Ni(60) con 5 y 7 días de TH, lo cual puede ser atribuido a una disminución del ordenamiento estructural. De este modo, la incorporación de níquel en la estructura silícea provocaría una reestructuración y reorganización de la red. Así, el hombro observado a $2\theta = 3^\circ$, también podría estar indicando el comienzo de una transformación de fase⁶. Aunque la mesoestructura se formó antes del TH, el ordenamiento estructural aumentó cuando las muestras fueron tratadas hidrotérmicamente.

Los patrones de DRX a alto ángulo (no mostrados) exhiben pequeños picos ($2\theta = 37, 43$ and 63°) característicos del NiO, cuyas intensidades decrecen o desaparecen con los días de TH, lo cual podría sugerir que tales especies de Ni podrían estar finamente dispersas en el soporte dentro de los canales mesoporosos.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras estudiadas se ilustran en las Figuras 2.a y b, y en la Tabla 1 se muestran los valores de las propiedades texturales calculadas a partir de éstas isothermas. Todas las muestras exhiben isothermas del tipo IV, típicas de estructuras mesoporosas, con gran volumen de poro y superficie específica, además de una distribución de tamaño de poro uniforme. En las isothermas de las muestras Ni(20)7 y Ni(60)7 se observa una importante disminución en la cantidad adsorbida, lo cual está en concordancia con la S_{BET} y presentan una pequeña inflexión, dando cuenta de una amplia distribución de tamaño de poro. Es de destacar que la muestra Ni(60)0 exhibe un pronunciado ciclo de histéresis de tipo H4, con una fuerte disminución de

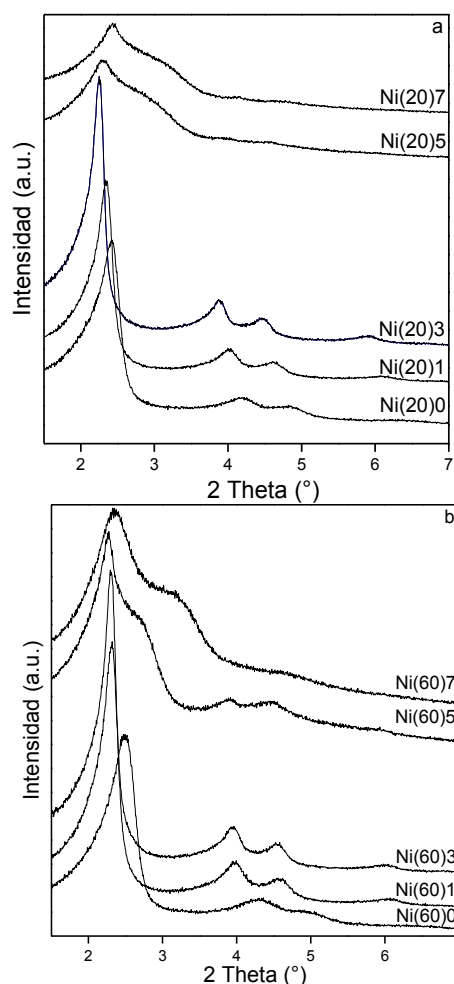


Figura 1. DRX a bajo ángulo de las muestras Si/Ni a) 20 y b) 60.

la rama de desorción a $p/p^0 \approx 0,45-0,5$, que podría relacionarse con la presencia de poros interconectados y a un efecto de percolación, aunque la suave caída en la curva en estos valores de presión relativa, descartan la existencia de poros en forma de tintero (ink-bottle pore). Además, luego de días de TH, la forma del ciclo de histéresis cambia, dando cuenta que el TH permite la formación de poros más uniformes. Por otro lado, las isothermas presentan un comportamiento particular a altas presiones relativas. Se aprecia un salto a p/p^0 mayores a 0,9 lo cual se puede atribuir a defectos en la estructura y/o debido a la condensación capilar en mesoporos secundarios, que suelen ser poros intersticiales. Esta formación de mesoporosidad secundaria podría ser resultado de la incorporación directa del metal en el gel de síntesis y posterior TH¹¹.

Además, para examinar la regularidad estructural de los materiales estudiados se realizaron imágenes de TEM, donde se puede corroborar el ordenamiento típico de materiales MCM-41, exhibiendo canales rectos y paralelos.

En la Figura 3.a y b se muestran los espectros UV-Vis RD de las muestras calcinadas con relación Si/Ni = 20 y 60, y días de TH de 0 a 7 días (línea continua) y sin calcinar para ambas relaciones a 0 y 7 días (línea de puntos). Las muestras sin calcinar presentan una ancha banda de absorción, con un máximo a 260 nm junto con un hombro a 296 nm, y luego una larga cola hacia mayores longitudes de onda. Las muestras calcinadas exhiben una intensa banda entre 250 - 350 nm, con un máximo a 260 nm y otro a 296 nm. Esta

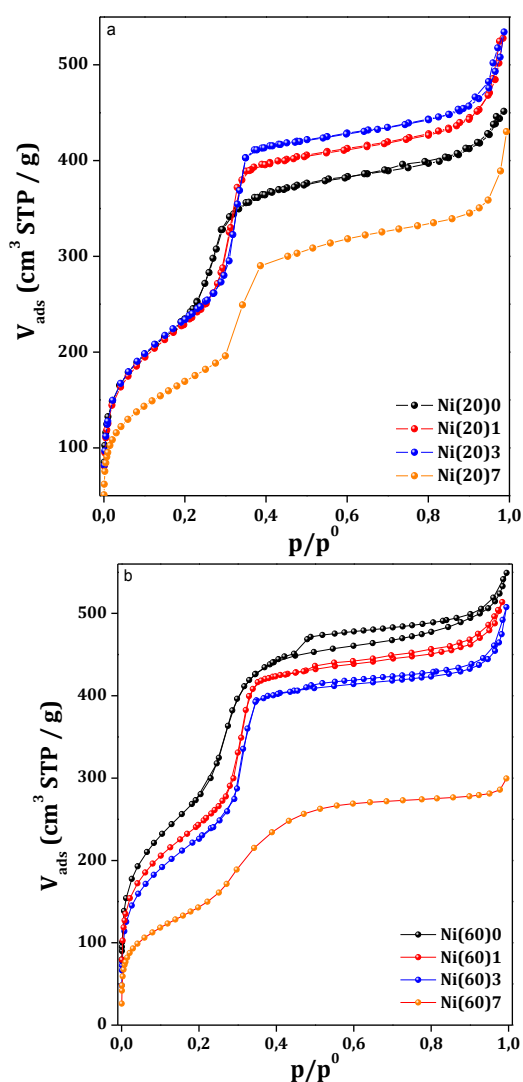


Figura 2. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K

Tabla 2. Propiedades texturales y composición química para la relación Si/Ni = 20 y 60.

Muestra	Si/Ni ^a	S _{BET} (m ² /g) ^b	a ₀ (nm)	Ni (%p/p) ^c	Si/Ni	D _p (nm)	V _{TP} (cm ³ /g)	w _p (nm) ^d	t _w (nm) ^e
Ni(20)0	20	845	4,21	3,4	26,9	3,5	0,70	3,4	0,71
Ni(20)1	20	840	4,35	-	-	3,7	0,82	3,6	0,66
Ni(20)3	20	855	4,52	6,6	13,4	3,8	0,83	3,8	0,72
Ni(20)7	20	608	4,45	3,9	23,4	3,9	0,48	3,2	0,28
Ni(60)0	60	966	4,09	1,6	58,4	3,5	0,81	3,3	0,59
Ni(60)1	60	875	4,40	-	-	3,7	0,80	3,7	0,69
Ni(60)3	60	836	4,44	2,6	38,6	3,8	0,73	2,4	0,64
Ni(60)7	60	518	4,45	1,9	49,0	3,8	0,41	2,2	0,56

^a Relación molar teórica ^b Determinado por BET. ^c Determinado por ICP. ^d Determinado por Ec. 2.4
^e Espesor de pared: $t_w = a_0 - D_p$

zona es asociada generalmente a la transferencia de carga entre $O^{2-}(2p) \rightarrow Ni^{2+}(3d)$ de especies octaédricas Ni^{2+} en NiO. Sin embargo, el primer máximo a 260 nm también podría atribuirse a Ni aislado incorporado en la estructura. Por lo tanto, comparando los espectros de las muestras calcinadas y sin calcinar es posible observar la preponderancia del pico a 260 nm en las muestras sin calcinar y un incremento en el pico a 296 nm para las muestras calcinadas. Este comportamiento está indicando la segregación del Ni desde la estructura mesoporosa y formación de clústers o nanopartículas de óxido durante el proceso de calcinación. Luego se puede observar que sin TH existiría una mayor segregación de clústers de NiO (observándose en una proporción relativa mayor que el Ni aislado). Conforme aumentan los días de tratamiento, el níquel logra anclarse más a la estructura y se produce una menor segregación de los óxidos durante la calcinación. También se observan en las muestras calcinadas dos bandas algo solapadas a 378 y 420 nm, y una zona de absorción en el rango de 700 - 800 nm, que se hace ligeramente menos intensa con los días de TH. Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones Ni^{2+} en entornos octaédricos locales como NiO.

De los materiales estudiados se eligieron aquellos con mejores propiedades estructurales, con el fin de evaluar la capacidad de almacenamiento de H_2 a 77 K de los mismos (Figura 4). La muestra Ni(60)0 presenta la mayor capacidad de adsorción de H_2 , alcanzando un máximo de 1,1 % p/p. Es de destacar que esta muestra presenta la mayor área S_{BET} , parámetro que aparentemente resulta determinante en la adsorción de H_2 a 77 K. Además, por diferentes técnicas de caracterización pudimos confirmar la presencia de especies de níquel altamente dispersas⁷. Estos sitios serían responsables de la mayor adsorción de hidrógeno, junto con el área S_{BET} . Sin embargo, la disminución en la capacidad de almacenamiento de H_2 conforme aumentan los días de TH, para esta muestra, podría estar relacionado con la incorporación de tales sitios de Ni dentro de las paredes de los poros, lo cual disminuiría la accesibilidad de estos sitios frente al hidrógeno.

La Figura 5 muestra la degradación del herbicida atrazina en función del tiempo para las muestras Si/Ni = 20 y 60 con 0 y 3 días de TH, manteniendo constante el resto de las variables de reacción (la concentración inicial de

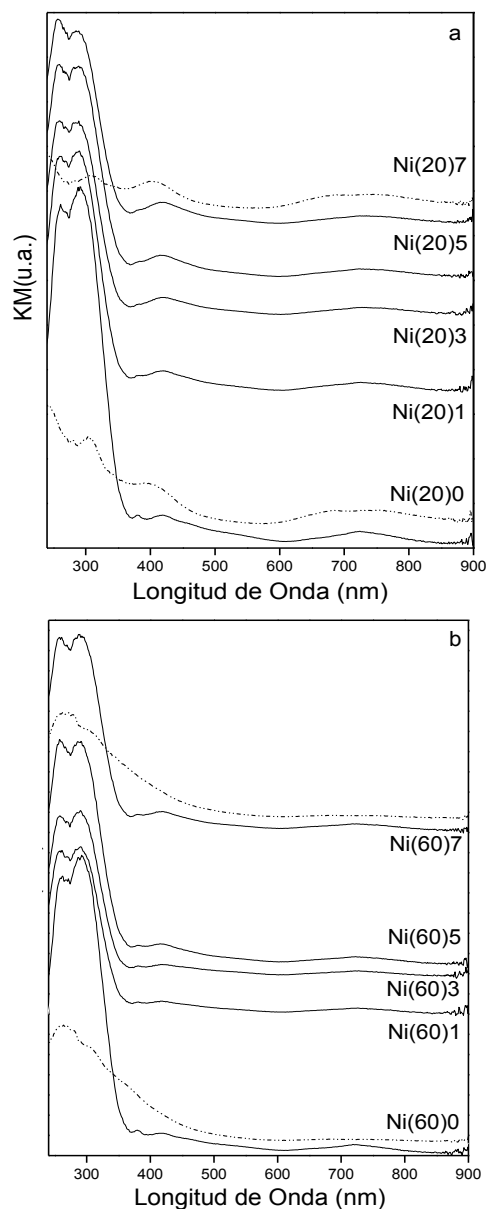


Figura 3. Espectro de UV-Vis de las muestras con relación Si/Ni (a) 20 y (b) 60

catalizador, la concentración de H_2O_2 adicionada y la Radiación). Como se puede observar en la figura, un incremento de la carga del metal no arrojó un aumento en la actividad del material. Mientras que, las muestras sin TH mostraron una actividad ligeramente mayor⁸.

Conclusiones

Las muestras presentaron un ordenamiento estructural característico de materiales MCM-41. Se comprobó que, tiempos de síntesis cortos no permiten una buena incorporación del metal en la estructura, en tanto que tiempos superiores al óptimo producen una destrucción parcial de la misma.

La muestra Ni(60)0 mostró una buena actividad en la degradación fotocatalítica del herbicida bajo irradiación de luz visible UV y presentó la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K, alcanzando un máximo de 1,1 % p/p alrededor de 10 bar.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, CITeQ-UTN, UNL y FaMAF-UNC por el apoyo financiero.

Referencias

1. Key World Energy Statistics 2013 - International Energy Agency: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf>
2. U.S. Department of Energy Hydrogen Program: www.hydrogen.energy.gov
3. Senel L., Convertill A., Ribeiro Secchil G. A., Garcia Simão R. C. "New aspects on atrazine biodegradation". Braz. Arch. Biol. Techn. 53 (2010) 487-496.
4. Erickson L., Lee K. "Degradation of Atrazine and Related S-Triazines," CRC Cr Rev Env Contr 19 (1989) 1-14.
5. Vaschetto E., Monti G., Herrero E., Casuscelli S., Eimer G. "Influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties and acidity of Al-MCM-41 as catalysts for the cyclohexanone oxime rearrangement". Appl. Catal. A Gen. 453 (2013) 391-402.
6. Gallis K., Landry C. "Synthesis of MCM-48 by a Phase Transformation Process". Chem. Mater. 9 (1997) 2035-2038.
7. Carraro P.M., García Blanco A.A., Soria F.A., Lener G., Sapag K., Eimer G.A., Oliva M.I. "Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41". Micropor. Mesopor. Mater 231 (2016) 31-39.
8. Benzaquén T.B., Islaa M.A., Alfano O.M. "Fenton and Photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: a kinetic study". Chem Technol Biotechnol 90 (2015) 459-467.

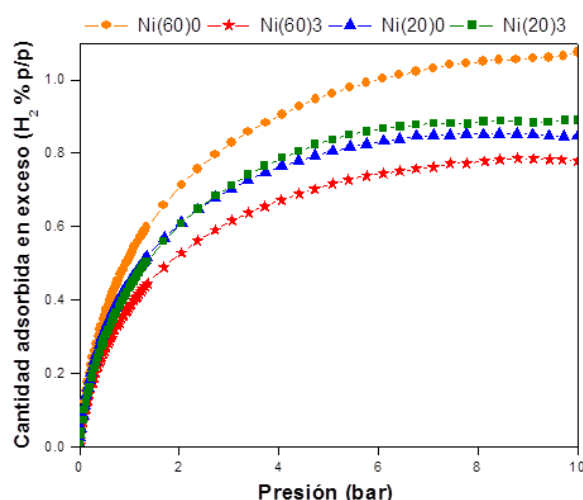


Figura 4. Isothermas de adsorción de H_2 a 77 K y 10 bar.

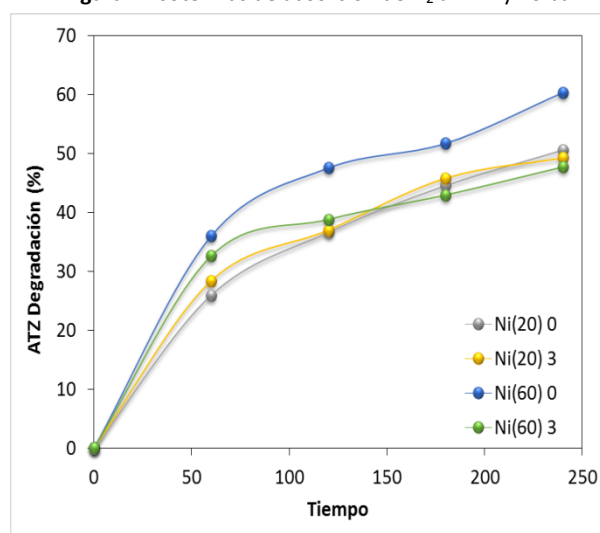


Figura 5. Concentración relativa de ATZ en función del tiempo para las reacciones foto-Fenton heterogéneas.