

## Evaluación catalítica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanotubular modificada con hierro en la fotodegradación de colorantes

L. Lerici, C. Leal Marchena, L. Pierella

*Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional – CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.*

### Resumen

La descarga y permanencia de colorantes industriales en el medioambiente genera una creciente preocupación debido a los posibles riesgos para la salud de los seres humanos y los efectos nocivos sobre los sistemas ecológicos. Se sintetizaron y caracterizaron nanotubos de alúmina impregnados con 2, 6 y 10 % de hierro (Fe-NT x%), para ser empleados en la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno (AM). Por DRX se verificaron las señales características de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El área superficial disminuyó con el aumento del contenido hierro oscilando entre 87 y 116  $\text{m}^2/\text{g}$ . La presencia de hierro fue confirmada por Adsorción Atómica, obteniéndose porcentajes similares a los teóricos. Por DRS UV-Vis se calcularon los valores de band gap de los materiales. Los materiales fueron evaluados catalíticamente en la degradación del AM. Se realizaron ensayos a pH controlado. Se estudió la decoloración de soluciones acuosas de Azul de Metileno (AM) mediante el uso de catalizadores mesoporosos preparados a partir de  $\gamma$ -alúmina nanotubular impregnados con hierro (Fe-NT). Se evaluó el efecto de la cantidad de fase activa depositada y el efecto del pH en la degradación fotocatalítica.

**Palabras clave:** Fotocatálisis, Colorantes, Nanotubos, Hierro

### Introducción

Los colorantes constituyen una clase importante de compuestos orgánicos que encuentran numerosas aplicaciones en nuestra vida cotidiana. Las industrias textiles modernas consumen alrededor del 80% de los tintes sintéticos. El teñido produce efluentes que contienen entre el 10 y 20% del colorante que finalmente se depositan en los cuerpos de agua<sup>1,2</sup>. Entonces, el problema crítico es reducir los niveles de toxicidad a los límites permisibles antes de liberar el tinte a los cuerpos acuáticos. El Azul de Metileno (AM) es un colorante catiónico derivado de la triazina ampliamente utilizado en la industria de cuero y fibras textiles<sup>3</sup>. Posee un pKa 3.8<sup>4</sup>.

Entre los diversos métodos de tratamiento aplicables, los sistemas de oxidación fotocatalítica se presentan como una alternativa eficaz para la purificación de aguas contaminadas empleando como fuente energética luz UV-Vis. En particular, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes con la posibilidad de utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía<sup>5</sup>. Las especies fotoquímicas empleadas son semiconductores que mediante la incidencia de un haz de luz con energía suficiente, son capaces de generar agentes oxido-reductores con suficiente vida media y reactividad para transformar a los contaminantes (inorgánicos y orgánicos) en productos de menor riesgo medioambiental.

Existen diversos materiales con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, tales como los óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), estaño ( $\text{SnO}_2$ ),

zinc (ZnO), y sulfuros de zinc (ZnS) y de cadmio (CdS), entre otros. La búsqueda continua de mejoras para los sistemas fotocatalíticos heterogéneos ha llevado al uso de semiconductores soportados con el fin de incrementar el área específica y así la actividad por sitio activo, además de evitar el fenómeno de sinterización. Entre los soportes comunes reportados en bibliografía, podemos mencionar la SiO<sub>2</sub><sup>6</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7</sup>, fibras de vidrio<sup>8</sup>, zeolitas<sup>9,10</sup>, entre otros. La alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es uno de los óxidos más importantes debido a que presenta buena estabilidad térmica, superficie específica elevada, propiedades ácido-base modulables, bajo costo y facilidad de preparación<sup>11</sup>. Estas características hacen que este material sea atractivo para aplicaciones de absorbente, catalizador y soporte de catalizadores heterogéneos. Existen escasos reportes en bibliografía de catalizadores soportados sobre alúmina con aplicaciones en la fotodecoloración de compuestos orgánicos<sup>12</sup>. No obstante, experiencias previas realizadas en nuestro grupo de investigación, con nanotubos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados con hierro, han mostrado resultados promisorios en la degradación de los contaminantes orgánicos. En este sentido, el empleo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado no sólo promoverá la estabilización superficial de agregados nanométricos de óxidos de fotoactivos, sino que también podría incrementar la actividad catalítica por efecto de confinamiento al interior de las cavidades porosas del soporte. En el presente trabajo se estudia la decoloración fotocatalítica de AM mediante el uso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubular impregnada con 2, 6 y 10 % de hierro. La nomenclatura se define como Fe-NT x % donde x representa el contenido de Fe en porcentaje en peso en el catalizador.

## **Materiales y métodos**

La síntesis de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubular se realizó por método modificado reportado por Lu y col.<sup>11</sup>. Para ello se disolvieron 11,03 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Aldrich®) junto con 1,12 g de ácido (1R)-(-)-camforsulfónico (CSA, Aldrich®) como agente surfactante, en 80 mL de agua destilada y se mantuvo bajo agitación magnética. La mezcla se llevó a pH 5.4 utilizando una solución al 25% en hidróxido de amonio (Merck®), formándose un gel blanco el cual se mantuvo bajo agitación por 10 min. Posteriormente el gel se trasladó a un autoclave de acero inoxidable revestido con teflón y se mantuvo durante 72 h a 160°C. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se procedió a centrifugar el material, luego se lavó en repetidas ocasiones con etanol absoluto y se secó en estufa a 100°C. Finalmente se calcinó el material a 550°C por 4 h, obteniendo un sólido denominado NT.

La incorporación de hierro se realizó por impregnación húmeda con FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O para alcanzar un contenido de Fe (II) de 2, 6 y 10% en peso. Finalmente, las muestras se secaron a 110 °C durante la noche y se calcinaron bajo una atmósfera oxidante durante 8 h.

Los materiales catalíticos fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Rigaku X-ray Geigerflex, empleando K $\alpha$  de Cu, 40 kV y 2 mA a un barrido continuo de 0.5 °min<sup>-1</sup> y rango 2 $\theta$  de 1-90. Las áreas superficiales (S<sub>BET</sub>) de los nanotubos fueron determinadas por BET en un equipo volumétrico Micromeritics Modelo ASAP 2010. El porcentaje de hierro fue determinado por absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica 3100 Perkin Elmer. También se caracterizaron por Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro JASCO V 650 equipado con esfera integradora y analizando las muestras en el intervalo 200-900 nm. Los ensayos de fotodegradación se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio provisto de una camisa de

refrigeración para mantener la temperatura a 25-30 °C. El reactor fue irradiado por una lámpara de mercurio de alta presión de 125 W (con un máximo de emisión alrededor de 365 nm) que se ubicó en el interior de la camisa refrigerante y se sumergió en la solución. El catalizador se mantuvo en suspensión por medio de agitación magnética y se burbujó con aire en forma continua durante todo el ensayo. Se retiraron alícuotas de la solución que fueron filtradas y analizadas en un espectrofotómetro Mod T7 DS UV-Vis Marca PERSEE, a 674 nm a distintos tiempos de reacción. El tiempo total de reacción fue de 240 minutos y la concentración inicial de AM y catalizador fue de 20 mg/L y 500 mg/L, respectivamente. Se realizaron experiencias a pH controlado, 2.5 y 10. El porcentaje de degradación de la molécula fue calculado como:  $\text{Degradación (\%)} = (1 - C/C_0) \cdot 100$ , donde  $C_0$  concentración inicial de AM y  $C$  la concentración de AM al tiempo  $t$ . Para aumentar la eficiencia de degradación del AM, se realizaron 2 experimentos con el agregado de un agente oxidante ( $H_2O_2$ ). El efecto de la carga de  $H_2O_2$  se investigó usando concentraciones de peróxido de 20 y 75 mM en combinación con el Fe-NT 10%.

## Resultados y discusión

Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados por DRX tal como se muestra en la Figura 1. En todos los casos se detectan las difracciones típicas para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  las que no se ven perturbadas por la incorporación de la fase activa. Así mismo se detecta sólo para el catalizador Fe-NT 10% la difracción a ángulos  $2\theta$  de 32° atribuida a las fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (índice hkl 104) asumiéndose que a contenidos superiores al 6% en peso de Fe en el soporte se obtienen partículas del óxido superiores a 5.0 nm que es el límite de detección de la técnica.

En la Tabla 1 se presenta, la caracterización fisicoquímica de los catalizadores. Como puede observarse, el aumento del contenido hierro genera una disminución del área superficial de los nanotubos. Este efecto es atribuido al bloqueo que produce la agregación de la fase activa sobre la superficie interna del nanotubo<sup>13</sup>). El contenido de Fe en los nanomateriales, determinada por AA, fue muy similar a la cantidad teórica.

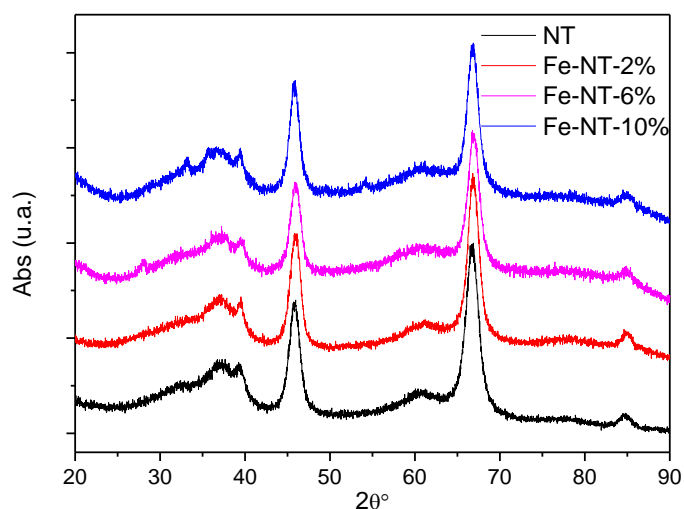


Figura 1. Patrones de difracción del NT y sus expresiones modificadas con Fe.

**Tabla 1.** Caracterización de los catalizadores

Catalizadores	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	AA (Fe%)
Fe-NT 2%	116	1.85
Fe-NT 6%	105	6.10
Fe-NT 10%	87	9.82

Las energías de band gap de los materiales catalíticos fueron determinadas usando la función de remisión de Kubelka–Munk. Los valores de band gap para los materiales fueron cercanos al reportado en bibliografía para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2,2 eV)<sup>14</sup>. Se presentan los espectros DRS UV-Vis en la Figura 2.

Este resultado es acorde con lo reportado por M. Noorjahan et al.<sup>15</sup> que encuentran que con el aumento del contenido de hierro soportado sobre zeolitas Y, los valores de  $E_g$  se acercan al del óxido puro. Cabe destacar que los autores reportan un valor máximo de incorporación del metal del 5% p/p, siendo el contenido de Fe en las muestras presentadas en este trabajo superior. Este comportamiento se debería al incremento en el número de los niveles de energía que provocan una reducción del band gap.

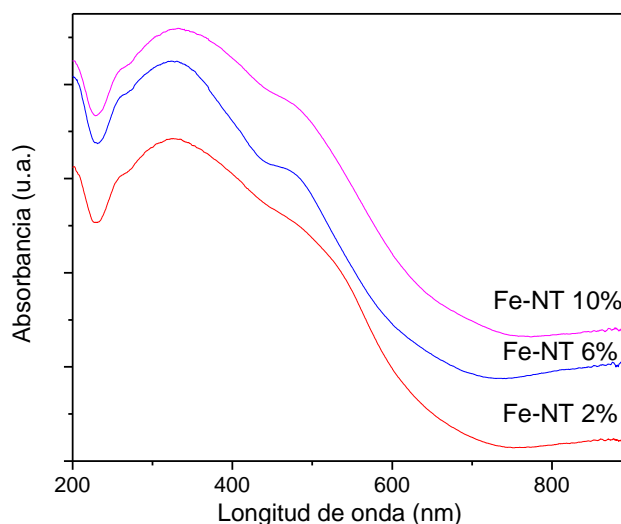


Figura 2. Espectro DRS UV-Vis de los nanomateriales impregnados con hierro.

Previamente a los ensayos fotocatalíticos, se realizaron 2 ensayos de control que contribuyeron a identificar el efecto de la actividad de los nanocatalizadores: fotólisis (en ausencia de catalizador, AM + UV) y adsorción (en ausencia de luz, AM + Fe-NT 6%). Las 2 experiencias realizadas a pH natural ( $\approx 5.25$ ) produjeron una degradación del colorante inferior al 1%.

Por otra parte, se analizó el efecto del contenido de hierro sobre la superficie del nanotubo realizándose ensayos con Fe-NT 2, 6 y 10%. Los resultados obtenidos demostraron un aumento de la decoloración del AM con el aumento de contenido de hierro. De esta manera, se lograron porcentajes de decoloración cercanos al 30 % para el Fe-NT 10%. Por otra parte, se realizaron ensayos a pH controlado con el Fe-NT-10%, a pH=2.5, obteniéndose un porcentaje de decoloración inferior al 2% y a pH=10, con un porcentaje de decoloración de 40%. El pH de la solución es un factor clave para determinar la eficiencia del fotocatalizador debido a que afecta la capacidad de adsorción de las moléculas en la superficie de las nanopartículas. Mediante la determinación del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) es posible predecir la carga en la superficie del catalizador durante el proceso de fotodegradación. En el caso del Fe-NT10% se determinó que el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  es de 4.22. La mejora lograda en la performance del Fe-NT10% a pH=10, puede atribuirse a la presencia de carga negativa en su superficie que favorece la adsorción del colorante catiónico ( $\text{pK}_a = 3.8$ ) a través de una fuerte atracción electrostática. Por otro lado, la ausencia de actividad a pH 2.5 estaría relacionada con la repulsión electrostática entre el NT cargado positivamente y el colorante catiónico. Debido a los bajos porcentajes de degradación alcanzados, se realizaron 2 experiencias con el agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en concentraciones de 50 y 75 mM. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron del 50 y 94 %, respectivamente. Dichos valores están en concordancia con la bibliografía consultada para este tipo de

ensayo<sup>16</sup>. La mayor eficiencia del proceso Foto-Fenton se debe a la mayor formación de radicales hidroxilo responsables del proceso de oxidación.

## Conclusiones

Fue posible sintetizar, caracterizar catalizadores de hierro soportados en nanotubos de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la oxidación fotocatalítica del AM empleando una fuente de emisión en el rango del UV. La reacción mostró una dependencia en relación al contenido de fase activa, donde un contenido de un 10% en peso de Fe muestra la mayor actividad en la degradación del colorante estudiado, en ausencia de agente oxidante. El porcentaje de degradación alcanzado a pH controlado de 10 alcanzó un 40%. Los mayores porcentajes de degradación se obtuvieron de los ensayos con agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lográndose una decoloración del con 50 y 94 %.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a FONCYT por el proyecto PICT-2016-0712 y a la UTN por el proyecto PID UTN Cod MSUTNCO0005167.

## Referencias

1. Malini, B. & Gnana, G. A. Journal of Environmental Chemical Engineering C , N and S-doped  $\text{TiO}_2$  -characterization and photocatalytic performance for rose bengal dye degradation under day light. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 5763–5770 (2018).
2. Jabeen, U., Shah, S. M. & Khan, S. U. Photo catalytic degradation of Alizarin red S using ZnS and cadmium doped ZnS nanoparticles under unfiltered sunlight. *Surfaces and Interfaces* **6**, 40–49 (2017).
3. Singh, R. *et al.* An efficient pH sensitive hydrogel, with biocompatibility and high reusability for removal of methylene blue dye from aqueous solution. *React. Funct. Polym.* 104346 (2019). doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104346
4. Kim, J. R., Santiano, B., Kim, H. & Kan, E. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon. **2013**, 115–122 (2013).
5. Vig, A. S., Gupta, A. & Pandey, O. P. Efficient photodegradation of methylene blue ( MB ) under solar radiation by ZrC nanoparticles. *Adv. Powder Technol.* **29**, 2231–2242 (2018).
6. Wang, H. L., Liang, W. Z. & Jiang, W. F. Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  aerogel composite photocatalysts. *Mater. Chem. Phys.* **130**, 1372–1379 (2011).
7. Li, Z., Sheng, J., Wang, Y. & Xu, Y. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension. *J. Hazard. Mater.* **254–255**, 18–25 (2013).
8. Erjavec, B. *et al.* Glass fiber-supported  $\text{TiO}_2$  photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs. *Appl. Catal. B Environ.* **183**, 149–158 (2016).
9. Kuwahara, Y. *et al.*  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies. *J. Catal.* **285**, 223–234 (2012).
10. Pan, Z. *et al.* Photocatalytic degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in the presence of  $\text{TiO}_2$ -doped zeolite. *J. Hazard. Mater.* **279**, 17–25 (2014).
11. Lu, C. L. *et al.* Crystalline nanotubes of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology* **20**, (2009).
12. Tzompantzi, F. *et al.* Hydroxylated sol-gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light. *Catal. Today* **220–222**, 49–55 (2014).
13. Gomez, S. *et al.* Fe/ZSM-11 as a novel and efficient photocatalyst to degrade Dichlorvos on water solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 580–586 (2017).

14. Jaafar, N. F. *et al.* Photodecolorization of methyl orange over  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination. *Chem. Eng. J.* **191**, 112–122 (2012).
15. Noorjahan, M., Durga Kumari, V., Subrahmanyam, M. & Panda, L. Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **57**, 291–298 (2005).
16. Sun, X., Kurokawa, T., Suzuki, M., Takagi, M. & Kawase, Y. Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **50**, 1057–1071 (2015).