



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Degradación de herbicidas por el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo empleando materiales mesoporosos modificados con Ni.

P. M. Carraro^{1,2*}, T. B. Benzaquén², A. Galla², O. M. Alfano³, M. I. Oliva¹, G. A. Eimer².

¹ Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG / UNC-CONICET), Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ / UTN-CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja, Córdoba, Argentina.

³ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC / UNL-CONICET), Universidad nacional del Litoral, Ruta Nacional N°168, 3000. Santa Fe, Argentina.

*E-mail: pcarraro@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: atrazina, níquel, MCM-41, PAO's.

Resumen

La actividad agrícola de nuestra región ha intensificado en las últimas décadas la demanda de agroquímicos destinados al control de plagas, con el fin de maximizar los rendimientos de cosecha. Debido a esto se han convertido en los productos químicos industriales de mayor demanda en el mercado nacional. Estos compuestos son uno de los agentes principales que han permitido alcanzar los actuales rendimientos de la economía nacional. Sin embargo, dada su toxicidad intrínseca y persistencia ambiental, tanto en aguas superficiales como subterráneas, terminan generando un serio problema de contaminación y riesgo para la salud del hombre y del ecosistema. En los últimos años, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) han sido ampliamente utilizados para la destrucción y la mineralización de contaminantes orgánicos no biodegradables en las aguas residuales. Diferentes investigaciones revelan que las estructuras mesoporosas son preferibles para la degradación agroquímicos. En este trabajo se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con níquel mediante el método de impregnación húmeda y el método de incorporación directa seguido de tratamiento hidrotérmico (HT). Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante DRX, isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, UV-Vis DRS y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción tipo foto-Fenton.

Abstract

In the last few decades, the agricultural activity of our region has intensified the agrochemicals demand destined to the plagues control, in order to maximize the yields of harvest. Thus, these have become the most demanded industrial chemicals in the national market. These compounds are one of the main agents that allowed to the national economy, reach the current yield productivity. However, because of its toxicity and environmental persistence on surface water and groundwater, they constituted a quite serious contamination problem of ecosystems and a risk to human health. In recent years, the applications of Advanced Oxidation Processes (AOP's) have been widely used for destruction and mineralization of non-biodegradable organic pollutants. Many studies have shown that mesoporous structures are preferred for agrochemicals degradation. In this work, MCM-41 mesoporous materials modified with nickel have been synthesized by the wet impregnation method and direct hydrothermal synthesis. The different mesostructures were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K, UV-Vis DRS and their behavior as heterogeneous catalyst in the photo-Fenton process was studied.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Argentina se destaca en el mundo por su actividad agrícola, apareciendo la provincia de Córdoba y Santa Fe como las principales productoras de cereales y oleaginosas, lo cual conlleva una demanda intensiva de agroquímicos. Estos compuestos son uno de los principales agentes que han permitido alcanzar los actuales rendimientos de la economía local y nacional. Si bien estas sustancias han evolucionado, tendiendo a presentar menor riesgo, menor efecto residual y ser biológicamente más selectivas, continúan produciendo contaminación en suelos y aguas, generando riesgo para la salud del hombre y del ecosistema [1].

Se sabe que los agroquímicos, 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; por lo que los tratamientos convencionales por sí solos no resultan de utilidad. En los últimos años, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) han sido ampliamente utilizados para la destrucción y la mineralización de contaminantes orgánicos no biodegradables en las aguas residuales [2]. Estos PAO's se basan en la generación de radicales libres muy reactivos, tales como radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Recientemente, la atención se ha centrado en estos procesos de oxidación avanzada basados en sistemas catalíticos heterogéneos, que proporcionan una separación y recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas. En particular, la reacción Fenton en fase heterogénea emplea H_2O_2 y un sólido portador del Fe (proceso convencional), u otras especies de metales de transición (proceso "tipo" Fenton), para la destrucción de contaminantes. Este tipo de reacciones es especialmente atractiva ya que la irradiación UV-Vis acelera la generación de los $\bullet\text{OH}$ (proceso foto-Fenton), ofreciendo la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente primaria de energía. En la última década han sido investigados numerosos catalizadores heterogéneos para su utilización en los procesos Fenton y foto-Fenton heterogéneos tales como: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$, zeolitas, arcillas, materiales de carbón y materiales mesoporosos ordenados. En este sentido, materiales mesoporosos del tipo MCM-41 son muy atractivos debido a su estructura bien ordenada, estabilidad térmica, gran superficie específica y volumen de poros uniformes [2-3]. Materiales MCM-41 modificados con metales de transición resultan adecuados para gran cantidad de aplicaciones catalíticas. En particular, sus características específicas 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.

En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 modificados con níquel por el método de impregnación húmeda e incorporación directa seguido de tratamiento hidrotérmico, para su posterior evaluación en la degradación de atrazina con el proceso foto-Fenton heterogéneo, utilizando un fotorreactor cilíndrico de vidrio borosilicato rodeado de 4 lámparas UV-visible a temperatura ambiente y con un pH cercano al neutro.

Experimental

Síntesis

Los materiales MCM-41 fueron sintetizados utilizando bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) como plantilla, tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio y solución de hidróxido de sodio (NaOH) 2 M para hidrolizar y ajustar el pH. La composición molar fue: $\text{NaOH}/\text{Si} = 0,50$; $\text{surfactante}/\text{Si} = 0,12$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 132$. En primer lugar, el CTAB se agregó a la solución de NaOH a 40 °C. Luego de enfriar se adicionó TEOS, agitando vigorosamente por 4 h a temperatura ambiente y luego a 70 °C durante 3 h. El sólido resultante se filtró, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y secó a 60 °C en estufa durante 12 h. Finalmente, el agente plantilla se evacuó de las muestras mediante calentamiento bajo flujo de N_2 hasta 500 °C durante 6 h y posterior calcinación a 500 °C durante 6 h bajo flujo de aire.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

La matriz pura MCM-41 se modificó con diferentes cargas de Ni (1, 2.5, 5, 10 y 15 %p/p) por el método de impregnación húmeda, utilizando una solución de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con la concentración correspondiente a la carga de Ni deseada (%p/p). Posteriormente se removió el agua en un evaporador rotatorio y el sólido final se secó en estufa y calcinó durante 9 h a 500 °C. El material resultante se nombró de la siguiente manera: Ni/MCM-41(x), donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en %p/p.

Por otro lado, también se prepararon materiales mesoporosos por síntesis hidrotérmica utilizando los reactivos nombrados anteriormente. La composición molar del gel de partida fue la siguiente: Si/Ni=20 y 60, OH/Si=0.5, surfactante/Si=0.12, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=120$. La mezcla se agitó por 7 h a temperatura ambiente y el gel resultante se colocó en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena a 100 °C durante diferentes tiempos: 0-1-3-5-7 (0 días, material sin TH). El sólido resultante extraído de la autoclave se filtró, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y secó a 60 °C en estufa durante 12 h. Finalmente, el agente plantilla se evacuó de las muestras mediante el procedimiento detallado anteriormente. Los materiales sintetizados se nombraron como Ni(x)y, donde “x” es la relación Si/Ni e “y” corresponde a los días de tratamiento hidrotérmico.

Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro Philips PW 3830, con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Las propiedades texturales se determinaron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora.

Dispositivo experimental

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de la atrazina fue un fotorreactor isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato, rodeado por 4 lámparas tubulares UV-Vis (Actinic BL 20 W, philips) que actúan como fuente de radiación. Por el espacio anular circula una suspensión acuosa de ATZ (en concentraciones de 30 ppm) que contiene una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentración de 1 g L⁻¹. El dispositivo experimental incluye en el fondo del reactor una pieza de vidrio sinterizado la cual permite la introducción de aire al sistema de reacción, el cual mantiene el catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta con un tubo de vidrio borosilicato colocado en el centro del reactor que permite la circulación de agua de refrigeración (20 °C).

Resultados y discusión

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales bajo estudio se muestran en la *Figura 1.a*, *b* y *c*. Se observan claramente cuatro picos de difracción correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (110), (200) y (210), que reflejan la presencia de una estructura mesoporosa altamente ordenada tipo MCM-41, con poros distribuidos en arreglo hexagonal [5]. En la *Figura 1.a* se observa una importante disminución en la intensidad y ensanchamiento del pico principal, acompañado por un leve corrimiento a menores ángulos, a medida que aumenta el contenido de níquel en la muestra, lo que indica una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Del mismo modo, en la *Figura 1.b* y *c* la disminución en la intensidad del primer pico, además de un evidente ensanchamiento de todos los picos, en el caso de las muestras con relación Si/Ni = 20 y 60, y 5-7 días de TH, puede ser atribuido a una pérdida relativa del ordenamiento estructural. Por lo tanto, a pesar de que la mesoestructura se formó sin TH (0 días), una mejora notable en el orden estructural se logró cuando las muestras fueron tratadas hidrotérmicamente. Un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 3 días parece ser el óptimo para obtener una mejor estructura. Así, el tiempo de síntesis tiene un efecto considerable sobre la regularidad estructural de estos materiales.

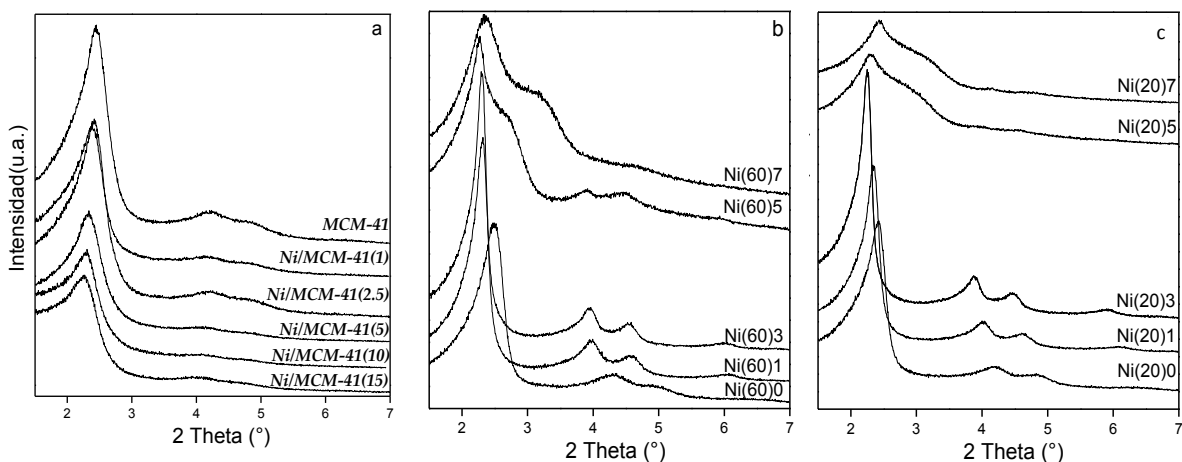


Figura 1. Patrones de DRX a bajo ángulo (a) Ni/MCM-41, (b) Ni(60) y (c) Ni(20).

Las isothermas de adsorción - desorción de N_2 de las muestras bajo estudio se muestran en la *Figura 2.a, b y c*. Todas las muestras presentaron isothermas de tipo IV, típicas de estructuras mesoporosas, las cuales presentan un bucle de histéresis tipo H4 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [6], con ramas paralelas y casi horizontales. Además, todas las muestras presentaron alta superficie específica (S_{BET}) y volumen de poros (V_{TP}), típicos de materiales mesoporosos. Sin embargo, en las muestras Ni/MCM-41 una ligera disminución de estos valores se observa con el aumento en la carga de níquel, lo cual se puede atribuir al bloqueo de algunos poros debido al aumento en la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de los canales, como así también grandes partículas en la superficie externa.

Por otro lado, las isothermas de las muestras Ni(20)7 y Ni(60)7 presentan una importante disminución en la cantidad adsorbida, lo cual concuerda con la disminución del valor de área S_{BET} . Además, la mayor amplitud del intervalo de presiones parciales en el que se produce el llenado de los mesoporos está dando cuenta de una amplia distribución de tamaño de poros. Se observa en las muestras sin TH una distribución más amplia de poros. Sin embargo, cuando se aplica TH, un aumento en el tamaño de poro medio es observado, lo cual es consistente con la incorporación del heteroátomo en la estructura.

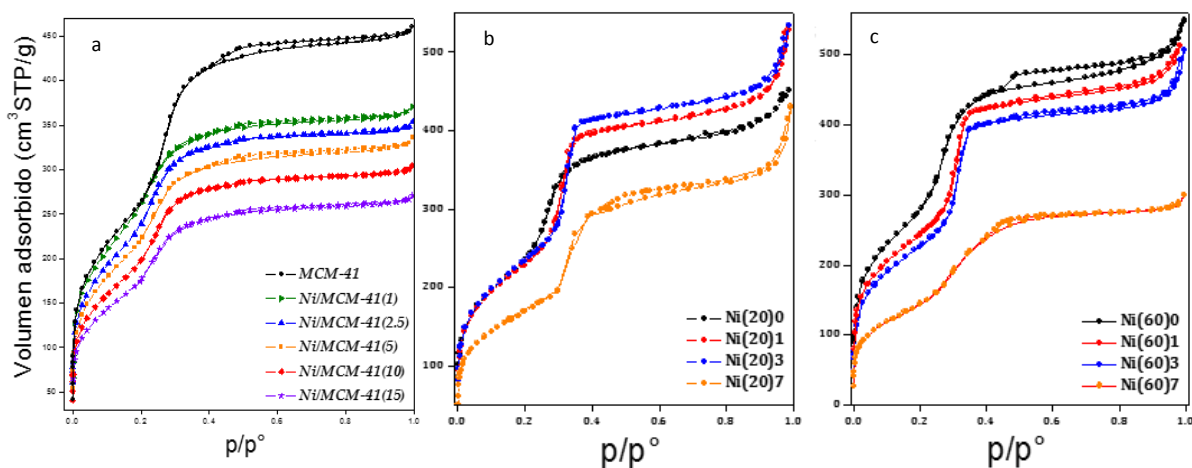


Figura 2. Isothermas de adsorción - desorción de N_2 a 77 K de los materiales sintetizados.

En la *Figura 3.a, b y c* se muestran los espectros de UV-Vis de las muestras modificadas con níquel. La principal característica de estas muestras es una intensa banda de absorción en la región UV. Esta banda aparece en el rango de 270 - 350 nm, la cual se asocia a la transferencia de carga entre $O^{2-}(2p) \rightarrow Ni^{2+}(3d)$, de especies octaédricas Ni^{2+} . Además, el primer máximo a 260 nm también podría atribuirse a Ni aislado incorporado en la estructura. En las muestras Ni/MCM-41 esta banda aumenta su intensidad y se desplaza a mayor longitud de onda con el incremento de la carga de Ni. Así, podemos observar un corrimiento de estas bandas a menor longitud de onda a medida que disminuye el contenido de Ni, debido al efecto cuántico de tamaño de partícula, lo que indica una disminución en el tamaño de las mismas. Así, el desplazamiento de la posición de la banda UV observada sugiere que los clústers o nanopartículas de NiO, predominantes en las muestras con mayores cargas de níquel, podrían ser de tamaño mayor y con una débil interacción con la matriz. Por otro lado, en las muestras sintetizadas por el método de incorporación directa, se puede observar que sin TH existiría una mayor segregación de clústers de óxido de níquel (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 (observándose una mayor proporción relativa de Ni aislado).

Por último, se observan en todas la muestras bandas de absorción alrededor de 400 - 550 y 700 - 850 nm. Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones Ni^{2+} en entornos octaédricos locales como NiO. Estas bandas aumentan con la carga de níquel en las muestras impregnadas y se hace ligeramente menos intensa con los días de TH, en las muestras con relación Si/Ni = 20 y 60.

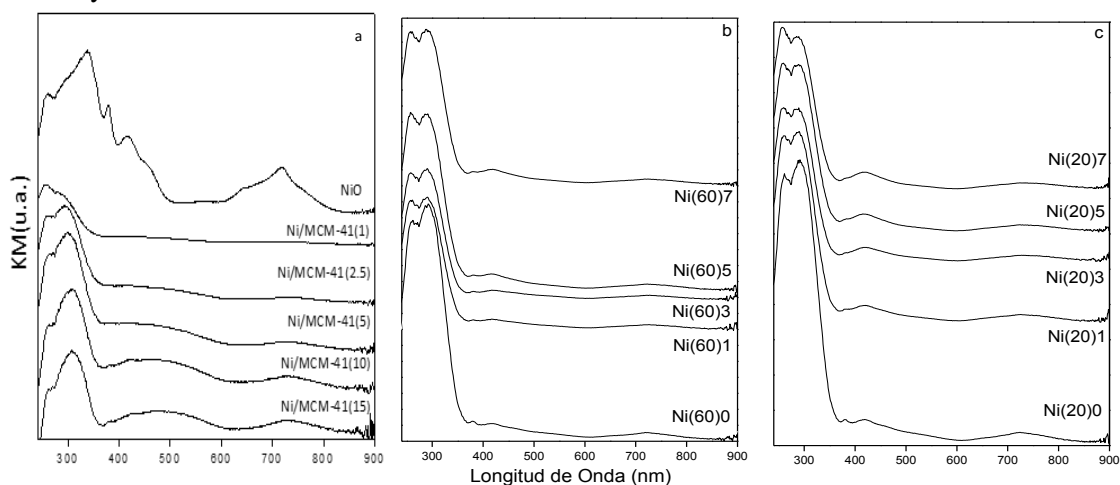


Figura 3. Espectro de UV-Vis RD del NiO y las muestras sintetizadas.

La *Figura 4.a y b* muestra la degradación del herbicida atrazina en función del tiempo de las muestras para los materiales sintetizados, manteniendo constante el resto de las variables de reacción (la concentración inicial de catalizador, la concentración de H_2O_2 adicionada y la Radiación). Como se puede observar en la *Figura 4.a*, las muestras con contenidos de Ni de 1 y 2.5 % p/p mostraron mejores resultados que las muestras con carga del metal de 5 y 10 % p/p sintetizadas por el método de impregnación húmeda. Sin embargo, la muestra Ni/MCM-41(15) fue la que mostró la mayor actividad alcanzando aproximadamente un 70 % de degradación del contaminante. Mientras que, en el caso de las muestras sintetizadas por síntesis hidrotérmica (*Figura 4.b*) este comportamiento no se mantuvo, obteniéndose una mejor actividad catalítica en las muestras con relación Si/Ni=60. Por otro lado, las muestras sin TH mostraron una actividad ligeramente mayor a igual contenido de metal.

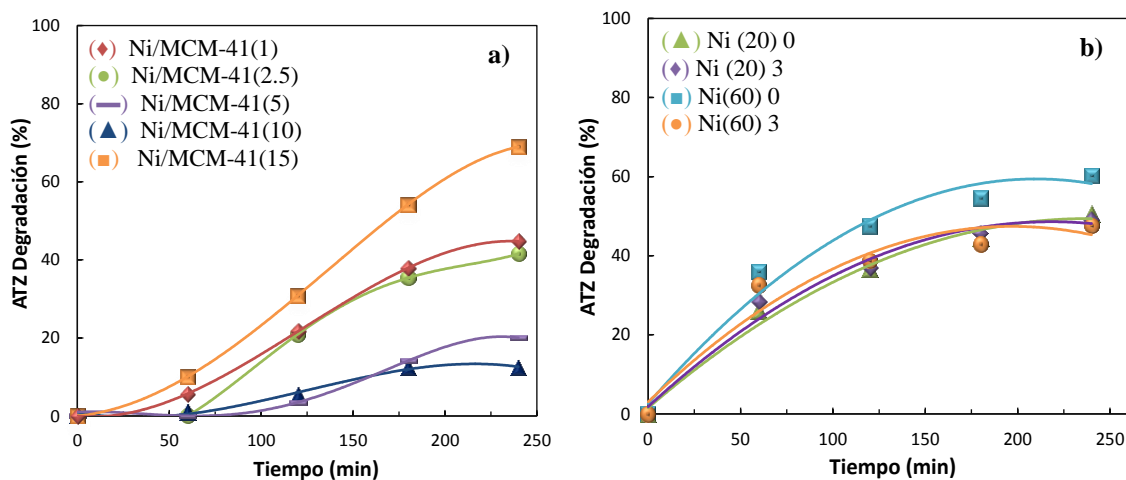


Figura 4. Degradación de ATZ en función del tiempo para las reacciones foto-Fenton heterogéneas para las muestras a) Ni/MCM-41 y b) relación Si/Ni = 20 y 60.

Conclusiones

Se sintetizaron silicatos mesoporosos MCM-41 modificados con Ni por diferentes métodos de síntesis. Todos los materiales presentaron alta superficie específica, volumen de poro y buena regularidad estructural, manteniendo la estructura tipo MCM-41 luego de la incorporación de metal.

La muestra Ni/MCM-41(15) sintetizada por el método de impregnación húmeda, mostró una buena actividad en la degradación fotocatalítica del herbicida bajo irradiación de luz visible UV.

Por lo cual, se demuestra con estos resultados que el empleo de otras especies de metales de transición distintas al hierro, constituye un campo de investigación que ofrece posibles soluciones en el diseño de nuevos catalizadores para la aplicación de la reacción tipo foto-Fenton, a la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los siguientes organismos por el soporte financiero recibido: CONICET, UTN, UNC y UNL.

Referencias

- [1] T.B. Benzaquén, M.T. Benzzo, M.A. Isla, O.M. Alfano; *Water Sci. Technol.* 67 (2013)210–216.
- [2] I. Oller, S. Malato, J.A. Sanchez-Peréz, M.I. Maldonado, R. Gassó; *Catalysis Today* 129 (2007) 69–78.
- [3] M.V. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam; *Chemosphere* 72 (2008) 644–651.
- [4] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck; *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [5] P. M. Carraro, A. A. García Blanco, F. A. Soria, G. Lener, K. Sapag, G. A. Eimer, M. I. Oliva; *Micropor. Mesopor. Mater.* 231 (2016) 31-39.
- [6] P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 39 (1988) 77-87.