

Silicatos mesoporosos SBA-15 modificados con Fe como catalizadores para la degradación de Fármacos mediante Proceso Fenton Heterogéneo.

Verónica R. ELÍAS ⁽¹⁾, Tamara B. BENZAQUÉN ⁽¹⁾, Analía L. CÁNEPA ⁽¹⁾, Pablo A. OCHOA RODRIGUEZ ⁽¹⁾, Sandra G. CASUSCELLI⁽¹⁾, Griselda A. EIMER⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina1

E-mail de contacto: velias@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se investigó la influencia de diferentes fuentes de hierro sobre las especies metálicas desarrolladas en soportes del tipo SBA-15. Los silicatos fueron sintetizados incorporando el metal directamente en el gel de síntesis. Los sólidos presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas, típico de los tamices con ordenamiento hexagonal de largo alcance. Todos los sólidos mostraron contenidos similares de Fe aunque el análisis de UV-Vis RD y TPR mostró que el porcentaje relativo las especies metálicas desarrolladas en los materiales fueron diferentes según el precursor de hierro usada. El catalizador sintetizado con sulfato férrico presentó una mejor actividad en la degradación del paracetamol, adjudicada a la presencia de iones Fe^{3+} aislados y fuertemente anclados con los O de la estructura. Así, los iones del metal en estas especies interactúan con el H_2O_2 iniciando las reacciones de formación de especies radicalarias responsables de la degradación del fármaco.

Palabras Claves: Especies metálicas; SBA-15, Degradación fármacos, Fenton heterogéneo.

Abstract

It was studied the influence of iron precursor on the metallic species developed on SBA-15 mesoporous silicates. The molecular sieves were synthesized by direct adding of the metal precursor in the initial synthesis gel. All solids showed good structural order and high specific areas, characteristic of molecular silicates with long-range hexagonal ordering. Although a Si/Fe molar ratio of 20 allowed incorporating a similar metal content on the materials, different iron species were formed as a function of metal precursor. The catalyst synthesized with ferric sulfate showed the best activity in the paracetamol (PCT) degradation. The high performance of this solid was attributed to the presence of isolated Fe^{3+} ions stabilized on the structure by multiple oxygen bridge bonds. Such sites would be the active centers capable to interact efficiently with H_2O_2 to generate OH^\bullet species responsible for the oxidative degradation of organic molecules as PCT.

Keywords: Metallic species; SBA-15; Drug degradation; Heterogeneous Fenton.

1. Introducción y Objetivos

El desarrollo de numerosas actividades agro-industriales y domésticas resulta en la presencia de sustancias químicas en ecosistemas donde naturalmente no se hubieran encontrado antes. Las mismas resultan entonces tóxicas para los microorganismos presentes causando serios problemas ambientales que terminan afectando al ecosistema más cercano y a la salud pública. Una de las problemáticas más importantes hoy en día es la contaminación de los cursos de agua. Muchas de las sustancias que hoy se descargan en ríos y lagos son consideradas recalcitrantes porque resisten los tratamientos convencionales haciendo muy difícil su completa remoción. En este contexto surgen las conocidas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) como procesos alternativos para el tratamiento de aguas residuales. Dentro de estas TAOs, el proceso Fenton que aprovecha la reacción entre especies de Fe y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante, es conocido como una alternativa ambientalmente compatible porque genera H_2O y O_2 como subproductos (Petigara et al. (2002)). Por otra parte, teniendo como objetivo el desarrollo de nuevos procesos sustentables, investigadores de todo el mundo vienen haciendo esfuerzos desde hace ya varios años para desplazar los sistemas catalíticos convencionalmente en fase homogénea, por sus pares en fase heterogénea. Los silicatos mesoporosos con ordenamiento estructural de largo alcance, como son los tamices moleculares SBA-15, surgen entonces como interesantes alternativas para el desarrollo de catalizadores heterogéneos. Lo más interesante de estos tamices es la versatilidad que presentan para su funcionalización según la actividad para la cual se los diseñe. En este sentido existen numerosos reportes donde se sintetizan silicatos SBA-15 modificados para su aplicación en los campos de adsorción, catálisis, separación, etc (Zhao et al. (1998), Taguchi et al. (2005)). Particularmente, la síntesis de materiales mesoporosos modificados con Fe resulta interesante porque este metal puede brindarle al material una serie de propiedades únicas. Por lo tanto, con el objetivo de desarrollar materiales con alta performance catalítica, resulta muy interesante incorporar especies de Fe altamente dispersas y estables en la superficie de tamices del tipo SBA-15. En este trabajo se propone estudiar la influencia del uso de distintas fuentes del Fe en la síntesis de tamices moleculares del tipo SBA-15. Los silicatos mesoporosos se sintetizan por un método de incorporación de la fuente del metal directamente en el gel de síntesis. El estudio se enfoca al análisis de las especies metálicas generadas en función de la fuente del metal usada. Finalmente se relaciona la distribución relativa de las especies metálicas encontradas en los materiales con la actividad de los mismos en el proceso Fenton de degradación de un fármaco usualmente encontrado en efluentes industriales y domésticos como es el Paracetamol (PCT).

2. Metodología

2.1. Síntesis de los materiales

El tamiz molecular SBA-15 modificado con Fe se sintetizó por un método directo, donde se utilizó Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en solución de HCl 2 M a 40 °C. Luego de su disolución, se incorporó la fuente de Fe, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ó $Fe(C_5H_7O_2)_3$ en una cantidad acorde a la relación molar Si/Fe=20 y se continuó la agitación por 30 min. Luego, se goteó la fuente de Si (tetraetoxisilano) bajo agitación manteniendo la misma por 4 h. Finalizado este tiempo se ajustó el pH a 3,5 con solución de NH_4OH concentrado manteniendo la agitación por 30 min luego de estabilizar el pH. El gel obtenido fue envejecido sin agitación a 40 °C por 20 h y luego a 80 °C por 48 h. El sólido final se

lavó hasta subir pH al del agua destilada, se secó a 60 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 6 h con rampa de 1 °C/min. Los materiales se denominaron Fe-SBA-15(20)_x, donde en “x” se indica la fuente de metal utilizada: Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃, Fe(NO₃)₃ o Fe(C₅H₇O₂)₃.

2.2. Caracterización

Los materiales se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX) a bajo ángulo utilizando un difractómetro Panalytical-Empyrean con radiación Cu K α en el rango de 0,5 a 7 °. También, mediante DRX a alto ángulo (20-80 °) se investigó sobre la presencia de óxidos de Fe en distintas fases cristalinas. El área específica se determinó por medidas de adsorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, aplicando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET). Por otra parte los materiales se caracterizaron por espectrometría de UV-vis con reflectancia difusa (UV-Vis RD) utilizando un equipo Jasco 650 con esfera integradora en el rango de 240-900 nm. Los espectros originales fueron deconvolucionados, ajustando los datos con tres bandas mediante la aplicación del método de mínimos cuadrados. El ajuste de las curvas permitió calcular el área relativa de cada banda con un R² \geq 0,999 y χ^2 < 0.0005. La concentración de Fe total en el sólido, previa disgregación del mismo en medio ácido, se determinó por espectroscopia de Absorción Atómica en el Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) de la Universidad Nacional de Córdoba siguiendo el método SMEWW-APHA 3111-B. También se analizó la reducibilidad de los materiales mediante un experimento de reducción a temperatura programada (TPR) utilizando un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics. En el mismo la muestra se calentó desde 25 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min en presencia de un flujo de 5% H₂/N₂ (20 mL/min STP).

2.3. Evaluación Catalítica

Los sólidos sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de degradación de PCT en solución acuosa. Para esto se aplicó el proceso tipo Fenton heterogéneo, donde se utilizaron los sólidos modificados con Fe como catalizadores y H₂O₂ como agente oxidante. Se partió de una solución de 20 mg/L de PCT, y 75 mg/L de H₂O₂. En todos los casos la concentración de catalizador se mantuvo en 1 g/L y el pH se ajustó a 4 utilizando una solución de H₂SO₄. Es importante aclarar que, si bien es conocido que el pH óptimo para el proceso Fenton homogéneo está en el rango entre 2,8-3, acá se utilizó un pH ligeramente mayor para minimizar el lixiviado del metal desde el catalizador sólido. Para seguir la concentración del fármaco se tomaron muestras a intervalos regulares y previa filtración se analizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo Perkin Elmer con detector UV-vis de la serie 200. Mediante iodometría modificada se monitoreó el consumo del H₂O₂. Finalmente, por colorimetría, aplicando la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando 1,10-fenantrolina como agente complejante (3500-Fe D) (Clesceri et al. (1992)) se midió el contenido del metal lixiviado desde el sólido al medio de reacción durante cada reacción.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los patrones de DRX de los sólidos sintetizados. La matriz SBA-15 pura y las muestras modificadas con Fe presentaron patrones con los tres picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200) típicos de la estructura SBA-15 con una organización hexagonal de los mesoporos unidimensionales. En la Figura 1B se presentan los patrones de DRX a alto ángulo. En todos los casos no se observan picos que pudieran ser asignados a la presencia de alguna fase cristalina de Fe. Esto indica que las fases metálicas presentes o son muy pequeñas en tamaño como para ser detectadas por la técnica, o son fases estructuralmente amorfas.

En la Tabla 1 se reportan las propiedades fisicoquímicas de los materiales. El tamiz SBA-15 puro presentó una elevada área específica (893 m²/g) típica de los materiales mesoporosos altamente ordenados. Las muestras modificadas con Fe también presentaron elevadas áreas

evidenciando que la regularidad estructural se mantuvo. No obstante, el material modificado con cloruro férrico mostró una mayor disminución con respecto a la matriz y a las muestras modificadas con los otros precursores. Este hecho estaría indicando la presencia de especies metálicas dentro de los canales de la estructura (causando el engrosamiento de las paredes) o en la entrada de los poros (bloqueando los mismos) y causando la disminución del área. No obstante, estas especies, aunque se puede inferir su mayor presencia y/o tamaño con respecto a las desarrolladas en los otros materiales, son de un tamaño que está por debajo del límite de detección de la técnica de DRX.

Tabla 1. Composición química y distribución relativa de las especies de Fe presentes en los catalizadores sintetizados: Fe/SBA-15(20)_x.

Catalizador	Área (m ² /g)	Contenido de Fe (% p/p)	Distribución de las especies de Fe (% área relativa)					
			Fe ³⁺ aislado		nanoClusters		Nanopartículas de óxidos	
			% área	%p/p Fe	% área	%p/p Fe	% área	%p/p Fe
SBA-15	893	-	-	-	-	-	-	-
Fe-SBA-15(20) _{Fe₂(SO₄)₃}	801	3,49	31	1,08	33	1,15	36	1,26
Fe-SBA-15(20) _{Fe(NO₃)₃}	897	4,02	33	1,33	36	1,45	31	1,25
Fe-SBA-15(20) _{Fe(C₅H₇O₂)₃}	861	3,66	28	1,02	27	0,99	45	1,65
Fe-SBA-15(20) _{FeCl₃}	705	4,28	22	0,94	32	1,37	46	1,97

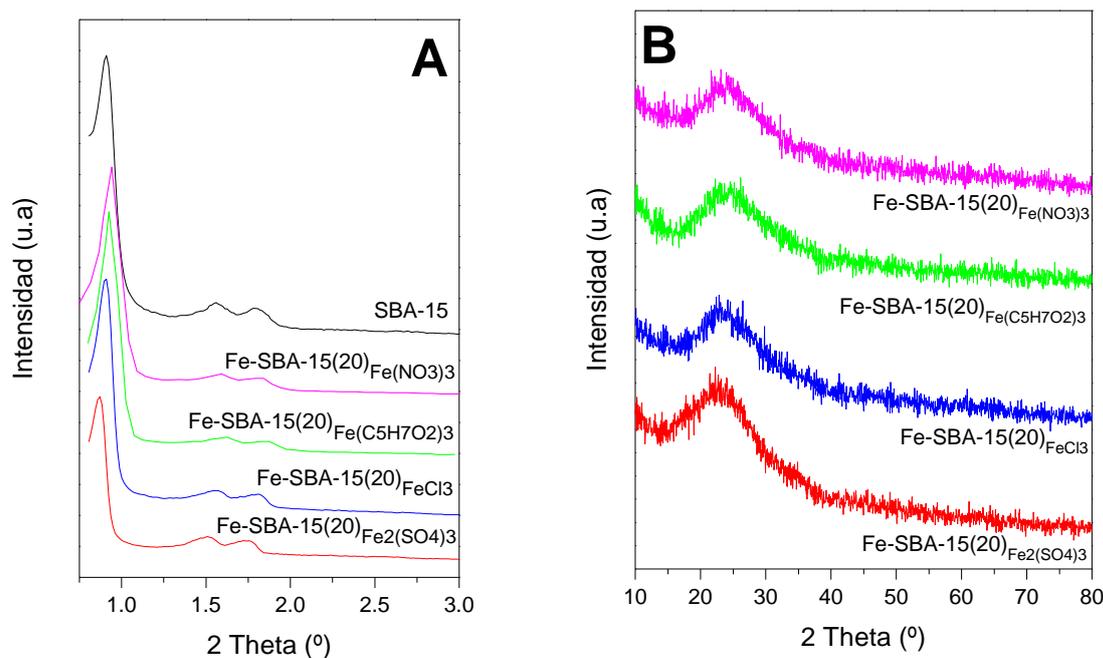


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X de los sólidos sintetizados a: **A)** bajo ángulo y **B)** alto ángulo.

Con el objetivo de dilucidar el entorno de coordinación y la posición de las especies de Fe en la estructura SBA-15 de los materiales sintetizados, se utilizó la técnica de UV-Vis RD. En la Figura 2 se presentan los espectros deconvolucionados de los sólidos modificados y en la Tabla 1 el contenido *bulk* de Fe en los sólidos, la distribución relativa de las diferentes especies y una estimación del porcentaje del metal presente en las mismas. Como se observa, los espectros fueron deconvolucionados en tres bandas, cada una característica del tipo de especie de Fe presente en los materiales mesoporosos. Los máximos de estas bandas están alrededor de: 270, 360 y 455 nm y corresponden respectivamente a iones Fe^{3+} aislados anclados en la superficie, *nanoclusters* oligonucleares $(\text{FeO})_n$ formados desde la oligomerización de las especies aisladas y a nanopartículas de óxidos de Fe de mayor tamaño que pueden estar tanto dentro de los canales como también segregadas fuera de los mesoporos.

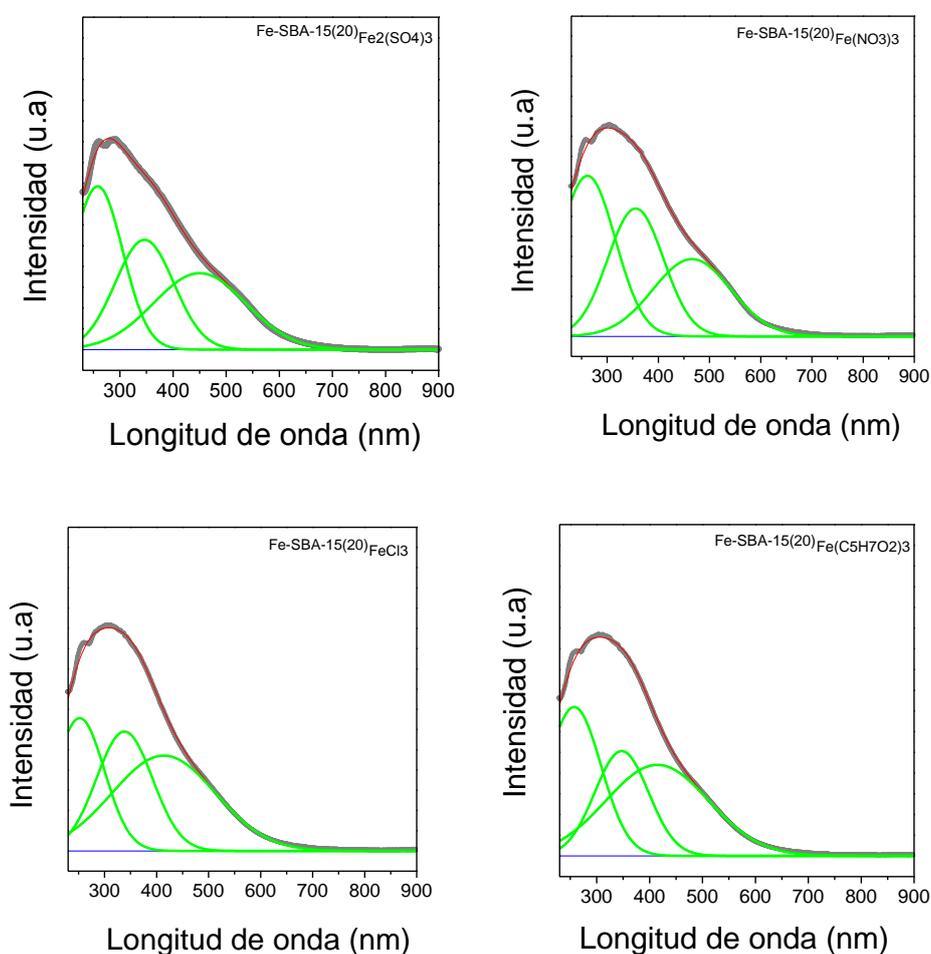


Figura 2. Espectros de UV-Vis con RD de los sólidos sintetizados.

En los datos reportados en la Tabla 1 se observa que para todas las fuentes de metal utilizadas, los materiales sintetizados a partir de la misma relación molar Si/Fe de 20, incorporaron aproximadamente el mismo contenido de metal en el material final (alrededor del 4 %p/p). Por su parte, los tamices $\text{Fe-SBA-15(20)}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ y $\text{Fe-SBA-15(20)}_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3}$ presentaron una distribución homogénea de las especies metálicas, encontrándose aproximadamente el mismo porcentaje en especies aisladas, *nanoclusters* y nanopartículas de óxido de Fe. En tanto que aquellos sintetizados con las otras fuentes, $\text{Fe-SBA-15(20)}_{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3}$ y $\text{Fe-SBA-15(20)}_{\text{FeCl}_3}$, presentan un

aumento en la proporción y cantidad de nanopartículas de óxidos de Fe. Esto podría ser consecuencia del incremento en el número de *nanoclusters* superficiales que resulta en su unión con la consecuente formación de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño. Estos *nanoclusters* al crecer lo suficiente durante el proceso de calcinación, terminan aglomerándose y posiblemente segregándose desde el interior de los poros hacia la superficie externa de la matriz silícea. De esta manera fue posible inferir que todas las fuentes de metal generaron las tres especies metálicas usualmente encontradas en materiales modificados con Fe. No obstante, las fuentes de acetilacetato y cloruro férrico favorecen la formación en mayor proporción de nanopartículas de óxidos las cuales, aunque son más grandes que las otras especies, son de pequeño tamaño y por lo tanto no pueden ser detectadas por DRX.

Con el objetivo de profundizar el análisis de las especies metálicas desarrolladas en los soportes silíceos y complementar el análisis de UV-Vis RD, se utilizó también la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR). Es importante tener en cuenta que el comportamiento de reducción puede darnos información sobre el tamaño de las especies presentes en los materiales y la interacción de las mismas con la superficie. Debido a que la reducción a temperatura programada es un proceso difusional, no todos los átomos están expuestos al gas reductor al mismo tiempo y por lo tanto, surge una dependencia del máximo de la temperatura de reducción con el tamaño de las partículas (partículas más grandes se reducen a mayores temperaturas). No obstante, los óxidos metálicos incorporados en soportes inertes pueden presentar comportamientos de reducción muy diferentes con respecto a los óxidos no soportados (óxidos *bulk*). Si bien se espera que una disminución del tamaño de partícula de una especie metálica haga su reducción más rápida debido a la mayor relación área específica/volumen; también se espera que pequeñas partículas interactúen más fuertemente con los soportes haciendo más lenta su reducción. Por lo tanto, la reducibilidad de los materiales presentados en este trabajo será la resultante de la competencia de estos dos factores (Elías et al. (2011)). Entonces, se espera que la fuerza de la interacción con el soporte silíceo, la estructura espacial y el entorno de coordinación controlen la reducibilidad de los iones Fe^{3+} presentes en las diferentes especies metálicas. Así, nanopartículas de óxidos de mayor tamaño segregadas en la superficie de un soporte se reducirán a menores temperaturas que los *nanoclusters* del tipo $(\text{FeO})_n$ que están más fuertemente anclados y dispersos en la superficie. En este sentido el pico a bajas temperaturas observado en los perfiles de todas las muestras a alrededor de 380-420 °C es usualmente asignado a la reducción de Fe^{3+} presente en especies de óxido de hierro. El consumo de H_2 en este rango de temperatura es debido a la reducción de Fe^{3+} a $\text{Fe}^{3+/2+}$ y el ensanchamiento o el hombro que aparecen a mayores temperaturas se asocian a la ulterior reducción de $\text{Fe}^{3+/2+}$ a Fe^{2+} y de Fe^{2+} a Fe^0 , respectivamente. El hecho que los picos no sigan el consumo de H_2 estequiométrico del óxido bulk hematita evidencia que aunque estas especies se reduzcan a menores temperatura están interaccionando fuertemente con el soporte y por lo tanto solo una pequeña cantidad de iones del metal se reducen a Fe^0 . Estas especies ya fueron observadas por Lázár *et al.* en materiales MCM-41 modificados con Fe (Lázár et al. (2002)). Para la muestra modificada con sulfato férrico, el hecho que el pico a estas temperaturas sea menor y más angosto da indicios que los iones Fe^{3+} se redujeron solo a Fe^{2+} , el cual al encontrarse estabilizado en la red resulta muy resistente a una ulterior reducción. Este hecho nuevamente da cuenta de la estabilización del Fe en pequeñas nanopartículas de óxido de hierro.

Por su parte, los tamices sintetizados con nitrato y sulfato férricos presentan, además del consumo de H_2 a bajas temperaturas, un segundo consumo muy notable a elevadas temperaturas (625 y 790 °C, respectivamente). Estos picos pueden asociarse a la reducción de iones Fe^{3+} aislados los cuales se encuentran anclados a la estructura a través de numerosos enlaces puente

O. La reducibilidad de estas especies depende del número de enlaces “Fe-O-Si” con el soporte en la primera esfera de coordinación. Así, para la fuente de sulfato férrico un mayor grado de saturación con la estructura resulta en una dificultada reducibilidad y por esta razón la elevada temperatura observada (790 °C). En tanto que para el material modificado con nitrato férrico el marcado corrimiento de la reducción a menores temperaturas da cuenta de la disminución en la coordinación de los iones Fe con la red. En este caso, es posible que la cercanía de un mayor número de enlaces Fe-O-Si resulte en la formación de una red de los mismos formando oligómeros del tipo (-Fe-O-Fe-) que se encuentran menos anclados a la estructura.

Es importante notar mediante el análisis de TPR se evidenció en los materiales Fe-SBA-15(20)_{Fe₂(SO₄)₃} y Fe-SBA-15(20)_{Fe(NO₃)₃} la presencia de iones Fe³⁺ aislados en la estructura en diferente grado de coordinación con la misma, los cuales por UV-Vis RD no pueden distinguirse uno de otro. Por su parte, el hecho que en los perfiles de TPR de los sólidos Fe-SBA-15(20)_{Fe(C₅H₇O₂)₃} y Fe-SBA-15(20)_{FeCl₃} solo se haya observado un único pico a menores temperaturas, evidencia la mayor accesibilidad y predominancia de las especies segregadas de óxidos como son los *nanoclusters* y nanopartículas. Sin embargo, esto no significa que no existan las especies aisladas, sino que las especies de mayor tamaño no permiten el acceso a ellas.

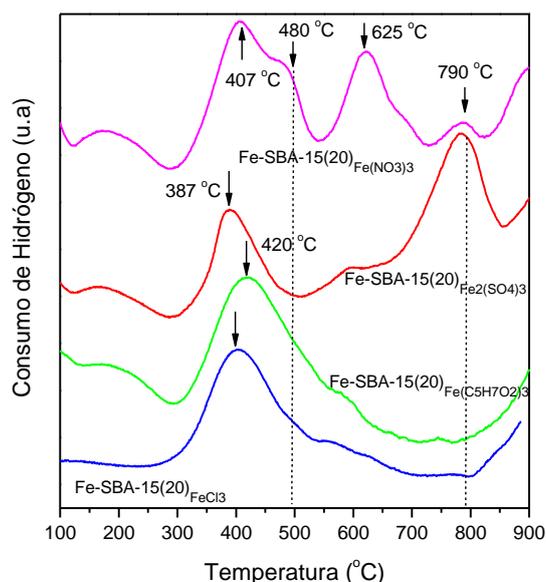


Figura 3. Perfiles de Reducción de los sólidos sintetizados.

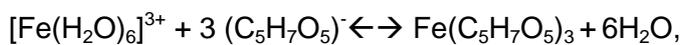
Es importante tener en cuenta que el tamiz molecular SBA-15 puro se sintetiza a partir de un gel de pH muy bajo (mucho menor al pH de 2 que corresponde al punto isoeléctrico de la sílice) (Iler (1979)). Además, el mecanismo de formación del tamiz involucra reacciones entre el surfactante no iónico (P123) y los grupos silanoles protonados. Cuando el gel es modificado con algún metal, en estas reacciones debe tenerse en cuenta la presencia de los contraiones que provienen de las fuentes del mismo. Por su parte, en el caso de la modificación con Fe, debe considerarse que en disolución acuosa el ion Fe³⁺ presenta una fuerte tendencia a hidrolizarse. Es sabido que en disoluciones muy ácidas el hierro se encuentra como su ion hidratado, Fe(H₂O)₆³⁺ (Wu et al. (2004)). Así, se espera que ésta sea la especie metálica presente al incorporar las diferentes fuentes del metal a la solución de P123 diluido en HCl 2 M. Luego, al agregar la fuente de sílice comienzan las reacciones de polimerización y formación de la estructura, donde los

cationes del metal se incorporarían introduciéndose en la zona intersticial entre la sílice que se está condensando y las moléculas del agente director de estructura (P123). No obstante, como el gel de síntesis para la formación del tamiz SBA-15 está a un pH muy por debajo del punto isoeléctrico de la sílice, es de esperar que la cantidad de cationes del metal que puedan incorporarse sea muy baja, debido a un efecto de repulsión porque la superficie está positivamente cargada. Por lo tanto, con el objetivo de incorporar el metal en el material es necesario elevar el pH del gel para dar lugar a la hidrólisis de las especies de Fe hexacuoso y mejorar su compatibilidad con la superficie de la sílice. Si se eleva el pH a valores entre 2-3 comienzan a formarse hidroxocomplejos de Fe^{3+} . Si el medio se hace menos ácido, se forman especies con puentes de O y de las disoluciones comienzan a precipitar con gran rapidez geles que contienen hidróxido de hierro (III) hidratado, además de las especies $\text{FeO}(\text{OH})$ ó $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Gheraout, 2015)). De esta manera, se espera que aumentando el pH, las especies de sílice reaccionen con los complejos de Fe hidrolizados a través de una adsorción hidrolítica dando lugar a la formación de enlaces del tipo Si-O-Fe que finalmente resultan en el enlace de los átomos del metal a la superficie. Por lo tanto, a medida que se agrega la solución de hidróxido de amonio para elevar el pH se espera que se produzcan reacciones superficiales que den lugar a la incorporación de los átomos del metal. En este trabajo el pH de 3,5 dio lugar a la formación de especies del hierro finamente dispersas en la estructura, y evitándose la rápida precipitación de las mismas.

Como es sabido, en el método de incorporación directa de un metal en silicatos mesoporos, junto a las reacciones de hidrólisis y condensación, las especies metálicas se asocian a las región hidrofílica de las moléculas del copolímero por fuerzas electrostáticas y de Van der Waals guiando la formación de la mesoestructura. Así, las interacciones equilibradas tanto coulombicas, de puentes de hidrógeno y de van der Waals con el emparejamiento de cargas en la interface proporcionan una media efectiva para mejorar el orden periódico de largo alcance. En este sentido, Zhao *et al.* reportaron que el radio y carga de los aniones como Cl^- o $(\text{NO}_3)^-$ ejercen una gran influencia en la velocidad de reacción y en el proceso de ensamblado silicato-surfactante que se produce durante la formación de la mesofase. Según informaron, los aniones $(\text{NO}_3)^-$ no ejercieron una fuerte influencia en el proceso de autoensamblado debido a su débil habilidad de complejación. No obstante, los aniones Cl^- se coordinaron fuertemente provocando la destrucción del balance de la interface orgánica-inorgánica afectando el proceso de ensamblado y produciendo desorden en la mesoestructura. Sin embargo, esto no se observó en nuestros materiales, ya que todos presentaron buen ordenamiento estructural el cual no fue afectado por la presencia de los diferentes contraiones (Zhao et al. (1998), Yuan et al. (2008)).

Es importante tener en cuenta que la naturaleza del contraión (carga y tamaño) presente en el gel de síntesis (Cl^- , $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ ó $(\text{NO}_3)^-$) también tiene un efecto notable sobre el proceso de polimerización de los iones Fe^{3+} afectando notablemente las especies metálicas desarrolladas en el material obtenido. En particular para el Fe, la naturaleza del contraión controla fuertemente los mecanismos de nucleación y crecimiento de oligómeros durante la etapa de hidrólisis de los precursores (Rose et al. (1997)). Así, Popovici *et al.* han reportado la inclusión de Fe en matrices de sílice a partir de diferentes precursores del metal, observando que la presencia de iones Cl^- o $(\text{NO}_3)^-$ tiene una fuerte influencia sobre el desarrollo de diferentes fases cristalinas de óxidos de Fe (Popovici et al. (2005)). Particularmente, la utilización de cloruro férrico (debido al menor volumen iónico del Cl^- en relación al $(\text{NO}_3)^-$) favorece la coordinación del contraión con los centros metálicos Fe^{3+} durante los procesos de polimerización de los iones férricos desarrollados en la hidrólisis de la sal precursora (Flynn (1984), Brinker (1990)). Por su parte, el nitrato posee una baja capacidad de complejación. Así, investigaciones mostraron que los aniones $(\text{NO}_3)^-$

llevaron a la formación de una fase amorfa que terminó convirtiéndose mayormente en la fase de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con un pequeño porcentaje (8-10%) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En tanto que desde el precursor de cloruro la fase cristalizó en forma de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) (Yuan et al. (2008)). En este sentido, estudios relacionados con la estructura y formación de los polímeros durante la hidrólisis de diferentes sales férricas, revelan que en el caso del uso de cloruro, la polimerización del Fe sigue un mecanismo que incluye la formación de un polímero intermediario de 24 átomos de Fe, en tanto que con nitratos involucra la formación de una serie de diferentes subunidades independientes (Solinas et al. (2001)). Por lo tanto, la naturaleza del contraión sería la responsable de la presencia de especies de óxido de menor tamaño en el tamiz modificado con nitrato férrico y de las especies más grandes desarrolladas cuando se utilizó cloruro férrico. En este sentido es posible inferir que, por su mayor tamaño, los iones $(\text{SO}_4)^{2-}$ (presentes en el medio al utilizar sulfato férrico como fuente del metal) puedan comportarse de manera similar a los aniones nitrato, lo que llevaría a especies similares o aún más pequeñas (menos polimerizadas). En tanto que al utilizar como fuente del metal el acetilacetato férrico, a pesar de ser un anión de gran tamaño, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)^-$, las especies formadas fueron muy similares a aquellas desarrolladas cuando el Cl^- estuvo presente como contraión. En este caso, es necesario tener en cuenta que al inicio de la síntesis, el medio es muy ácido (solución de P123 en HCl 2M). En estas condiciones los aniones acetilacetato tienden a reaccionar con los protones en exceso disminuyendo su concentración del medio y facilitando la disolución de la sal precursora $(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_3)$. En tanto que en el paso de ajuste del pH a 3,5 el equilibrio de disolución de la sal antes mencionado se desplaza formando más cantidad de aniones acetato. Esto afecta el siguiente equilibrio:



y resulta en la disminución de la solubilidad del $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_3$ en el medio. Por otra parte, el anión es muy grande con respecto a los otros contraiones evaluados, y esto hace que su gran tamaño afecte por impedimento estérico la dispersión de los iones férricos en la interfase surfactante-sílice. Así, la disminución de la solubilidad de la fuente del metal, en adición al impedimento para la buena dispersión de los iones, hace que luego del proceso de calcinación se favorezca la formación de sustancias muy polimerizadas del Fe que terminan en la presencia de especies de óxido más grandes.

Así, aunque la estrategia de síntesis empleada en este trabajo dio lugar al desarrollo de especies metálicas finamente dispersas y no detectables por DRX en la estructura SBA-15, los diferentes precursores metálicos evaluados afectaron notablemente la naturaleza de estas especies. En este sentido el cloruro y acetilacetato férrico favorecieron la polimerización de los iones Fe^{3+} y la formación de especies de óxido de mayor tamaño que impiden el acceso a las especies aisladas como se evidenció por TPR. En tanto que el uso del sulfato y nitrato férrico las especies aisladas fueron más accesibles y por lo tanto se encontraron más disponibles en la superficie. No obstante, el uso de sulfato férrico parece favorecer el mayor grado de coordinación de los iones Fe^{3+} con la red de sílice a través de un mayor número de enlaces Fe-O-Si en su primera esfera de coordinación. Acá, estos iones están más fuertemente ligados a la estructura por múltiples enlaces puente O incrementando así su estabilidad.

Todos los sólidos fueron evaluados en el proceso Fenton de degradación del PCT en presencia de H_2O_2 . En la Figura 4 se observa que la fuente del metal tuvo una marcada influencia en la actividad de los materiales.

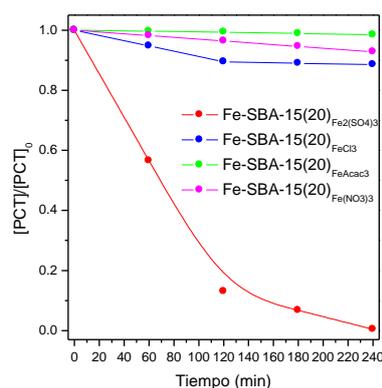


Figura 4. Actividad catalítica de los materiales sintetizados en la degradación Fenton del PCT. $[PCT]_0 = 20 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg/L}$; $[catalizador] = 1 \text{ g/L}$; $pH = 4$.

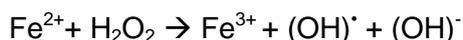
Tabla 2. Actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Catalizador	X_{PCT}	$X_{H_2O_2}$
Fe-SBA-15(20) _{Fe₂(SO₄)₃}	99,5	27,8
Fe-SBA-15(20) _{Fe(NO₃)₃}	7,5	9,3
Fe-SBA-15(20) _{Fe(C₅H₇O₂)₃}	1,5	20,2
Fe-SBA-15(20) _{FeCl₃}	11,5	11,6

La mejor actividad la presentó el material modificado con sulfato férrico con el cual se alcanzó una degradación prácticamente completa del PCT (99,5 %) y un consumo apreciable del oxidante. En tanto que al utilizar los otros materiales, el porcentaje de degradación del fármaco y la conversión del oxidante se mantuvieron en valores muy bajos. Es importante destacar que al utilizar acetilacetonato férrico como fuente del metal la degradación del fármaco fue muy baja, pero hubo un consumo apreciable del peróxido indicando un muy bajo rendimiento del mismo en el proceso deseado. En este punto, podría inferirse que el oxidante simplemente se estaría descomponiendo sin dar lugar a la generación de las especies radicalarias activas para el proceso estudiado. Por su parte, la actividad de los materiales estaría marcadamente relacionada a las especies metálicas presentes en los mismos. Así, el material más activo, Fe-SBA-15(20)_{Fe₂(SO₄)₃}, fue aquel que presenta iones Fe^{3+} aislados en alto grado de coordinación con la red disponibles en la superficie para reaccionar con las moléculas de reactivos. En tanto que al utilizar las otras fuentes del metal (cloruro, acetilacetonato y nitrato férricos) los iones Fe^{3+} se encuentran en especies menos eficientes para la generación de radicales ya que están menos coordinados a la red y presentes en especies más segregadas (oligómeros, nanoclusters y nanopartículas). De esta manera es posible inferir que los iones Fe más dispersos en la estructura y fuertemente ligados a la misma por múltiples enlaces puente O, son accesibles a las moléculas de H_2O_2 dando lugar a la siguiente reacción:



Luego el Fe^{2+} reacciona nuevamente con peróxido para regenerar el Fe^{3+} :



Este es un mecanismo propuesto para la generación de las especies radicalarias responsables del ataque y degradación de la molécula orgánica, en este caso PCT.

Así, el ajuste del pH del gel a un valor intermedio en presencia del sulfato férrico contribuyó a prevenir la formación de agregados de óxidos del metal de gran tamaño, favoreciendo en forma simultánea un elevado grado de dispersión de las especies soportadas. Este hecho favorece la disponibilidad en la estructura de las especies Fe^{3+} aisladas como sitios activos para la generación de especies radicalarias con el consecuente efecto positivo sobre el desempeño catalítico del material. Asimismo, la mayor proporción de sitios activos mejoró el desempeño de este material, al proveer mayor superficie activa disponible para interactuar con las moléculas del fármaco, contribuyendo a la formación de las especies ferrosas cuya presencia aumenta la velocidad de la reacción (etapa limitante del mecanismo tipo-Fenton heterogéneo).

4. Conclusiones

Lograron sintetizarse tamices moleculares del tipo SBA-15 por incorporación directa de diferentes precursores del metal en el gel de síntesis. Todos los materiales presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas específicas. Del análisis conjunto de UV-Vis RD y TPR se encontró que se desarrollaron tres especies de Fe principalmente: Iones Fe^{3+} aislados probablemente anclados por enlaces con los átomos de O de la superficie; *nanoclusters* del tipo $(\text{FeO})_n$ que resultan de las reacciones de oligomerización incipiente de los átomos que se encuentran en la superficie; y nanopartículas de óxidos resultantes de la aglomeración de las especies de menor tamaño. Se encontró que al utilizar las fuentes de nitrato, acetilacetato y cloruro férrico, los iones Fe^{3+} se encuentran presentes en especies menos coordinadas a la estructura y más segregadas. En tanto que utilizando sulfato férrico se favoreció la presencia de iones Fe^{3+} aislados en mayor grado de coordinación con la estructura y evita la aglomeración de los óxidos favoreciendo la accesibilidad de las especies aisladas. El alto desempeño del catalizador $\text{Fe-SBA-15}(20)_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ es atribuido a la presencia de estas especies finamente dispersas capaces de interactuar eficientemente con H_2O_2 para generar OH^\bullet responsables de la degradación oxidativa del contaminante orgánico, en este caso PCT.

Agradecimientos

Los autores agraden a UTN y CONICET por el soporte financiero y al Geol. Julio Fernández por las medidas de área específica y reducción a temperatura programada de las muestras.

Referencias

Petigara, B.R., Blough, N.V., Mignerey, A.C. (2002). Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 36, 639-645.

- Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, B.F. Chmelka, Stucky, G.D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* 279, 548-552.
- Taguchi, A., Schüth, F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* 77, 1-45.
- Barrera, D., Villarroel-Rocha, J., Marenco, L., Oliva, M., Sapag, K. (2011). Non-hydrothermal Synthesis of Cylindrical Mesoporous Materials: Influence of the Surfactant/Silica Molar Ratio. *Adsorption Science & Technology*, 29, 975-988.
- Elías, V., Vaschetto, E., Sapag, K., Oliva, M., Casuscelli, S., Eimer, G. (2011). MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of AO7. *Catalysis Today*, 172-1, 58-65.
- Lázár, K., Páz-Borbély, G., Szegedi, A., Beyer, H. (2002) Coordination and oxidation states of iron incorporated into MCM-41. *Studies of Surface sciences and catalysis* 142, 1347-1354.
- Iler, R. K. (1979) *The chemistry of silica*. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania.
- Wu, S., Han, Y., Zou, Y.C., Song, J.W., Zhao, L., Di, Y., Liu, S.Z., Xiao, F.S. (2004) Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the "pH-Adjusting" Method. *Chem. Mater.* 16, 486-492.
- Ghernaout, D., Al-Ghonamy, A., Boucherit, B., Ghernaout, B., Naceur, M., Messaoudene, N., Aichouni, M., Mahjoubi, A., Elboughdiri, N. (2015). Brownian Motion and Coagulation Process. *Am. J. Environ. Prot.* 4, 1-15.
- Yuan, Q., Yin, A., Luo, C., Sun, L., Zhang, Y., Duan, W., Liu, H., Yan, C. (2008). Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3465-3472.
- Rose, J., Manceau, A., Masion, A., Bottero, J. (1997) Structure and Mechanisms of Formation of FeOOH(NO₃) Oligomers in the Early Stages of Hydrolysis. *Langmuir*, 13, 3240-3246.
- Popovici, M., Savii, C., Enachea, C., Niziiansky, D., Subrt, I., Vecemikova, E. (2005) Sol-Gel derived iron oxide-silica nanocomposites, starting from iron chloride and iron nitrate. *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 7(5), 2753-2762.
- Flynn C. (1984). Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts. *Chem. Rev.* 84, 31-41.
- Brinker C.J. (1990). *Sol-Gel science*. Academic Press, Inc.
- Solinas, S., Piccaluga, G., Morales, M., Serna, C. (2001). *Acta Materialia* 49, 2805-2811.