



---

## Fotocatalizadores mesoporosos para la degradación de herbicidas

Carraro, Paola M.<sup>1\*</sup>; Trucci Abril<sup>1</sup>; Eluani Sebastián G.<sup>1</sup>; Benzaquén, Tamara B.<sup>1</sup>; Eimer, Griselda A.<sup>1</sup>

*Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - CONICET – UTN), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja, 5016, Ciudad de Córdoba, Córdoba, Argentina*  
[pcarraro@frc.utn.edu.ar](mailto:pcarraro@frc.utn.edu.ar)

**Palabras Claves:** KIT-6; Zn; atrazina; ácido cítrico.

---

### Resumen

En este trabajo se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo KIT-6 modificados con zinc mediante el método de impregnación húmeda con diferentes cargas del metal y con y sin adición de ácido cítrico. Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante DRX, isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y espectroscopia infrarroja y UV-vis; y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción tipo foto-Fenton. Así, estos materiales mesoporosos estructurados modificados con zinc fueron probados en la reacción de degradación de soluciones de un herbicida (atrazina) en agua, utilizando radiación UV-visible, temperatura ambiente y un pH cercano al neutro.

Los resultados obtenidos mostraron que un incremento en la carga del metal de 5 a 10 % p/p mejoró ligeramente el comportamiento catalítico. Sin embargo, contrario a lo esperado, el soporte sintetizado con la presencia de ácido cítrico disminuyó significativamente las conversiones del contaminante orgánico.

---

### Abstract

In this work, mesoporous silicate of type KIT-6 materials has been synthesized and modified with zinc by the wet impregnation method with different metal loadings and with and without addition of citric acid. The different meso-structures obtained were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm at 77 K, UV-vis and infrared spectroscopy; and their behaviors as heterogeneous catalysts in the photo-Fenton-like reaction were studied. Thus, zinc-containing mesostructured materials have been tested for the heterogeneous photo-Fenton-like degradation of a model pollutant (atrazine) aqueous solutions using UV-visible irradiation at room temperature and close to neutral pH.

The results showed that an increase from 5 to 10 % wt. in the metal loading slightly improved the catalytic behavior. However, contrary to expectations, the synthesized support with citric acid did not improve the organic pollutant conversions.

---



## Introducción

En la actualidad, se han encontrado en cuerpos de agua ciertos compuestos químicos con actividad hormonal que son capaces de alterar la homeostasis de los sistemas endocrinos de los organismos, dando lugar a efectos adversos sobre la salud, crecimiento, desarrollo y reproducción de los individuos, de su progenie o de las poblaciones que constituyen. Estos compuestos son denominados Disruptores Endocrinos (DEs). Estos están asociados con la aparición de infertilidad, comportamiento sexual alterado, alteración de la función tiroidea, aumento de la incidencia de ciertos tipos de cáncer, etc. [1]. Dentro de los DEs se encuentra el herbicida atrazina (ATZ). Este es un pesticida ampliamente utilizado en el mundo, siendo uno de los contaminantes más comúnmente detectados en el suelo, aguas superficiales y subterráneas. Los efectos potenciales de este contaminante son bien conocidos y se necesitan más investigaciones para alcanzar una eliminación eficiente. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), han surgido como una alternativa eficiente de tratamiento. Los PAOs involucran la generación de especies químicas altamente reactivas ( $\cdot\text{OH}$ , radicales hidroxilos) capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos. Así, aún para los más complejos desde el punto de vista de su estructura química, estos procesos aparecen como una alternativa de degradación muy prometedora [2]. Recientemente, se ha prestado mucha atención en los PAOs en fase heterogénea [3], debido a que el uso de catalizadores heterogéneos proporciona una fácil separación y recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas, sin causar contaminación secundaria por iones metálicos [4]. En este sentido, los materiales mesoporosos tienen gran interés en aplicaciones catalíticas, debido a su buena distribución de tamaño de poro/volumen, lo cual permite que cientos de moléculas puedan difundirse efectivamente a los sitios activos internos, aumentando su actividad por unidad de volumen [5]. Los fotocatalizadores mesoporosos son, no solamente altamente porosos sino ordenados, con áreas superficiales específicas elevadas, lo cual permite una mayor dispersión de especies de metal en la superficie del soporte [6]. Recientemente, investigaciones han revelado que la incorporación de ácido cítrico en la síntesis del material produciría una mejor dispersión de los óxidos presentes en la estructura [7]. Este tipo de estructuras modificadas con Zn han sido escasamente exploradas como metodologías para el tratamiento del agua.

Por otro lado, algunos autores informan que los iones de metales de transición (como Zn) tienden a descomponer el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a través de la formación de radicales libres, a bajos valores de pH, aspecto que resulta sumamente atractivo para aumentar la eficiencia del proceso [8].

En el presente trabajo se prepararon materiales mesoporosos de sílice KIT-6 con diferentes cargas de zinc para su utilización como catalizadores heterogéneos, en la degradación de DE en medio acuoso, aplicando la reacción tipo foto-Fenton heterogénea (metal/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Radiación); y así alcanzar un sistema catalítico de mayor eficiencia.

## Experimental

### *Síntesis de los catalizadores*

El soporte KIT-6 fue sintetizado utilizando los siguientes reactivos: P123 (EO20–PO70–EO20 - Aldrich) como surfactante, TEOS ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$  - Merck) como fuente de sílice, HCl como catalizador y como direccionador de porosidad [9]. La composición molar del gel de síntesis fue la siguiente: TEOS: P123: HCl:  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  = 1: 0,017: 1,83: 195: 1,31.

El soporte KIT-6 se modificó con 5 y 10 % p/p de Zn por el método de impregnación húmeda con y sin ácido cítrico (relación molar de Zn/ácido cítrico fue 0,5), utilizando una solución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Anedra 99,2%) con la concentración correspondiente a la carga de Zn 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. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: Zn/KIT-

6(x) y Zn/KIT-6(x)-CA, donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en % p/p y CA corresponde a la modificación con ácido cítrico.

#### *Caracterización de los materiales*

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro Philips PW 3830, con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å). Las propiedades texturales se determinaron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. El análisis infrarrojo de las muestras se registró en un espectrómetro Jasco 5300 FT-IR. Los espectros IR se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango entre 400 y 1400 cm $^{-1}$ . 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 fotorreactor experimental donde se evaluó la acción catalítica de los materiales fue un agitador mecánico múltiple compuesto por de 4 beakers de vidrio borosilicato. El mismo se encuentra equipado con 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor de velocidad variable entre 50-250 rpm, permitiendo realizar 4 corridas en simultáneo. Los reactores batch, fueron irradiados desde el fondo por 4 lámparas tubulares UV-vis (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R). Las mismas se encuentran colocadas paralelamente, emitiendo de a pares en las aberturas circulares, en un espectro continuo entre 350 y 400 nm. En cada reactor se colocó una suspensión acuosa de atrazina (ATZ, en concentraciones de 30 ppm) y una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentración de 1 g L $^{-1}$ . El dispositivo incluye un sistema de refrigeración, el cual se compone de 4 serpentines de tubo cobre de 7 mm de diámetro exterior, con espesor de pared de 1 mm, por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas (20 °C). Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra.

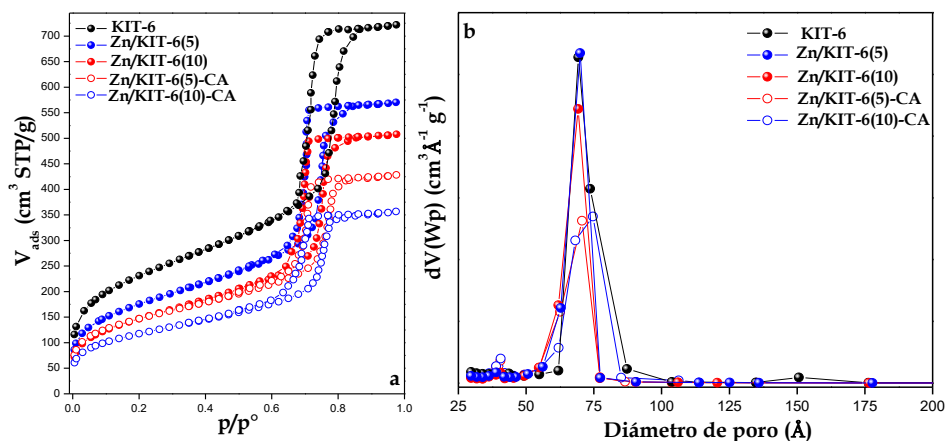
#### *Determinaciones analíticas*

Las muestras de reacción fueron filtradas para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 mL/min) en un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18; la composición de la fase móvil empleada fue Metanol/Agua (70:30), con detección a una longitud de onda de 221 nm; (ii) de peróxido de hidrógeno (H $_2$ O $_2$ ) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm.

## **Resultados y discusión**

#### *Caracterización físico-química de los catalizadores*

La Figura 1.a muestra las isotermas de adsorción - desorción de N $_2$  a 77 K del soporte KIT-6 y de los catalizadores modificados con Zn, junto con la distribución de tamaño de poro (Figura 1.b). Este tipo de materiales exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [10], con un bucle de histéresis característico de este tipo de materiales. Se observa una disminución en la capacidad de adsorción de los catalizadores como así también en el volumen total de poros con respecto al soporte. Esto podría estar relacionado con la presencia de especies de Zn tanto en la superficie externa como dentro de los canales mesoporosos del soporte. Es importante notar que las muestras tratadas con ácido cítrico presentaron menores capacidades de adsorción en comparación con las muestras sin el agregado de ácido. Sin embargo, no se observaron cambios significativos en la forma de las isotermas de las muestras modificadas con Zn con respecto al soporte, evidenciando que la incorporación de Zn no afectó drásticamente la geometría porosa de estos materiales.



**Figura 1.** (a) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y (b) distribución de tamaño de poro.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales bajo estudio. Estas muestras presentan un tamaño de poro definido relacionado con el tamaño de mesoporos primarios, con valores entre 60 y 85 Å. Se observa una disminución en los valores de S<sub>BET</sub> y en el volumen de poro V<sub>p</sub>, con el aumento de la carga de Zn. Este hecho se debe a la presencia de grandes partículas de ZnO sobre la superficie externa, como así también a nanopartículas y/o clústers de óxidos dentro de los canales de los poros. Es posible observar una mayor disminución de estos valores en las muestras con ácido cítrico.

**Tabla 1:** Propiedades texturales de los catalizadores

| Catalizador     | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | V <sub>p</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | D <sub>p</sub><br>(Å) |
|-----------------|---|--|-----------------------|
| KIT-6           | 832                                     | 1.1                                    | 72                    |
| Zn/KIT-6(5)     | 625                                     | 0.9                                    | 70                    |
| Zn/KIT-6(10)    | 526                                     | 0.8                                    | 69                    |
| Zn/KIT-6(5)-CA  | 521                                     | 0.7                                    | 71                    |
| Zn/KIT-6(10)-CA | 420                                     | 0.6                                    | 69                    |

El patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6 se muestra en la Figura 2, donde se observan los picos característicos de este tipo de materiales, correspondientes a los planos (211), (220) y (332), consistentes con la simetría cúbica Ia3d [9], características de estructuras mesoporosas altamente ordenadas. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos de las isothermas de N<sub>2</sub>. En la figura insertada,

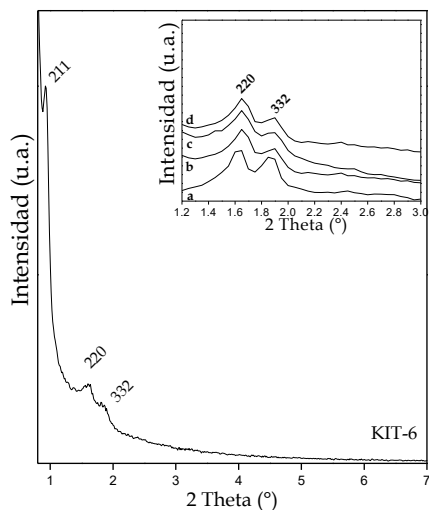
correspondientes a las muestras modificadas con Zn, se observan los picos característicos de los planos (220) y (332), indicando que la estructura fue preservada luego de la impregnación con Zn.

En la Figura 3 se muestran los espectros infrarrojos en el rango de 400-1400 cm<sup>-1</sup> para los catalizadores bajo estudio. Dos bandas en torno a 1085 y 1238 cm<sup>-1</sup> asociadas a los modos de estiramiento Si-O asimétrico interno y externo, así como la banda en 460 y 800 cm<sup>-1</sup>, se asignan al estiramiento simétrico y a la flexión tetraédrica de los enlaces Si-O, respectivamente. Se observa claramente en los espectros una banda característica a 960 cm<sup>-1</sup>, la cual puede ser interpretada en términos de la superposición de las vibraciones de estiramiento Si-OH y Si-O-Zn [11].

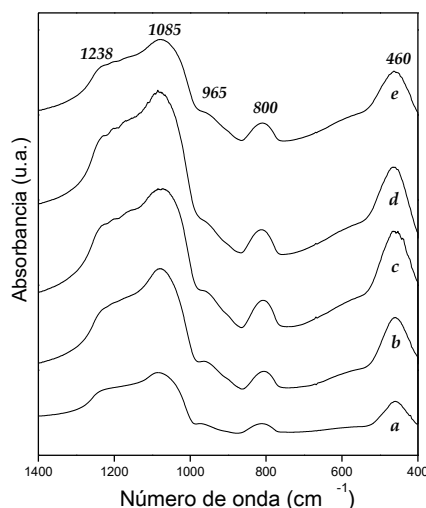
En la Figura 4 se muestran los espectros de reflectancia UV-vis de las muestras Zn/KIT-6 y el ZnO como referencia. La característica principal de todas las muestras es una sola banda de absorción alrededor de 280-380 nm, lo que sugiere la presencia de ZnO. Se sabe que el ZnO macrocristalino comienza a absorber cerca de 370 nm [12-13]. Sin embargo, la posición del borde de absorción de polvos semiconductores es afectada significativamente por el tamaño de partícula, desplazándose a menores longitudes de onda por la disminución del tamaño de las mismas. Por consiguiente, esta banda de absorción aumenta en intensidad y su posición se desplaza hacia un mayor número de ondas



con el aumento de la carga de Zn, lo que da cuenta de las especies de ZnO de mayor tamaño. Así, las muestras modificadas con ácido cítrico presentaron un mayor tamaño de partículas de óxido de Zn.



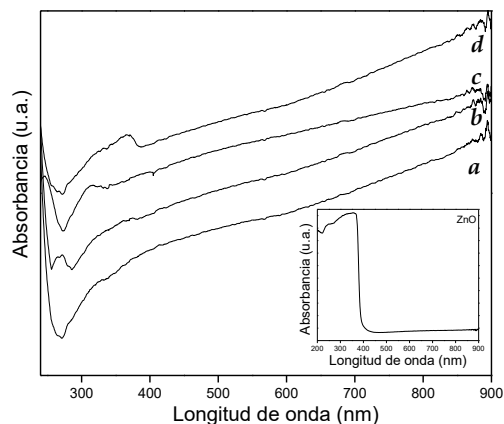
**Figura 2.** Patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6. Inset: (a) Zn/KIT-6(5), (b) Zn/KIT-6(10), (c) Zn/KIT-6(5)-CA, (d) Zn/KIT-6(10)-CA.



**Figura 3.** Espectro FT-IR de (a) KIT-6, (b) Zn/KIT-6(5), (c) Zn/KIT-6(5)-CA, (d) Zn/KIT-6(10), (e) Zn/KIT-6(10)-CA.

#### Evaluación catalítica de los catalizadores

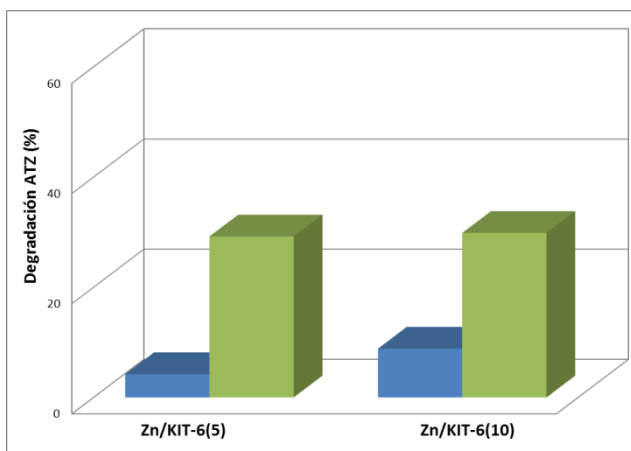
Se investigó la viabilidad de degradación del contaminante, aplicando la reacción tipo foto-Fenton Heterogénea con diferentes cargas de Zn sobre el soporte catalítico de sílice, KIT-6, bajo las mejores condiciones de reacción previamente establecidas en trabajos anteriores [14-15]. La Figura 5 muestra la degradación de ATZ en función del tiempo para las diferentes cargas de Zn con el soporte KIT-6 con y sin CA, manteniendo constante la concentración inicial de catalizador ( $C_{CAT}^0$ ), la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ( $C_{H_2O_2}^0$ ) y la radiación. Como se puede observar, un aumento de la carga del metal de 5 a 10 % p/p arrojó un ligero incremento en la actividad del material. Mientras que la presencia de CA en la síntesis del material mostró cambios significativos en el comportamiento de los resultados. Así, los materiales sintetizados con CA presentaron una disminución significativa en la actividad, desfavoreciendo la degradación del contaminante. Probablemente, la presencia de especies de Zn de mayor tamaño, inferidas por UV-vis, estaría dando cuenta de los resultados observados. Además, es importante remarcar que estos materiales presentaron una marcada disminución de la regularidad estructural, evidenciado por los resultados de las isothermas de  $N_2$ . Cabe señalar que, se midió en todos los casos el consumo de  $H_2O_2$  para las reacciones foto-Fenton heterogéneas investigadas, y los consumos observados fueron considerablemente menores a los encontrados en bibliografía para las reacciones Fenton en fase homogénea [16].



**Figura 4.** Espectro de UV-vis de (a) Zn/KIT-6(5), (b) Zn/KIT-6(5)-CA, (c) Zn/KIT-6(10), (d) Zn/KIT-6(10)-CA. Inset: ZnO como referencia.



Además, previo a cada reacción se buscó alcanzar el equilibrio de adsorción de contaminante sobre el material. Esto se llevó a cabo poniendo en contacto la cantidad deseada de catalizador con la solución de atrazina bajo agitación, flujo de aire y oscuridad, por un período de 60 min. Finalmente, en todos los casos se estudió el posible “leaching” de Zinc, luego de finalizada la reacción. Los resultados obtenidos arrojaron valores menores a 0,5 ppm, por lo que, los materiales presentarían una considerable estabilidad.



**Figura 5.** Degradación de ATZ (%) a 240 min de reacción para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) sintetizados con CA (azul) y sin CA (verde).

## Conclusiones

Los materiales sintetizados fueron evaluados en el proceso foto-Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de soluciones acuosas de un herbicida comercial muy utilizado en la actualidad en las plantaciones de maíz, la atrazina. A partir de estos resultados se pudo determinar que un incremento en la carga del metal de 5 a 10 % p/p mejoró ligeramente el comportamiento catalítico. Sin embargo, contrario a lo esperado, el soporte sintetizado con la presencia de ácido cítrico no mejoró las conversiones del contaminante orgánico.

Se obtuvieron materiales que consumen bajas cantidades de oxidante y proporcionan un catalizador estable y efectivo para la obtención de moderadas tasas de degradación de atrazina.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero.

## Referencias

- [1] J. M. Vogel Túnel Vision en The regulation of endocrine disruptors. *Policy Sci.* (2004) Vol. 37: 277-285.
- [2] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (2006) Vol. 36: 1-84.
- [3] O.S.N., Sum J. Feng, X. Hu, P.L., Yue; *Top. Catal.* 33 (2005) 233-242.
- [4] J. Herney-Ramirez., M. A. Vicente, L.M. Madeira, (2010). *Appl. Catal. B: Environmental* 98, 10-26.
- [5] D.M. Antonelli, J.Y. Yingt; *Op. Coll. Inter. Sci.*, 1 (1996) 523.
- [6] M. Mesa Mesa, L. Sierra, J.L. Guth; *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (2008) 338.
- [7] N.N. Mikheeva, V.I. Zaikovskii, G.V. Mamontov; *Micropor. Mesopor. Mater.* 277 (2019) 10-16.
- [8] L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando; *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 588-606.
- [9] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo; *Chem. Commun.* 17 (2003) 2136-2137.
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing en *Adsorption by powders and porous solids*. London: Academic Press (1999).
- [11] G. Eimer, S. Casuscelli, G. Ghione, M. Crivello, E. Herrero; *Appl. Catal. A* 298 (2006) 232-242.
- [12] A. Palani, N. Gokulakrishnan, M. Palanichamy, A. Pandurangan; *Appl. Catal. A* 304 (2006) 152-158.
- [13] X. Collard, P. Louette, S.L. Fiorilli, C. Aprile; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(40) (2015) 26756-26765.
- [14] T.B. Benzaquen, N.I. Cuello, O.M. Alfano and G.A. Eimer; *Catalysis Today* 296 (2017) 51-58.
- [15] P.M. Cararro, T.B. Benzaquen, O. M. Alfano, M.I. Oliva, G.A. Eimer; *Revista Mexicana de Ing. Qca* 13(3) (2018) 1135-1146.
- [16] T.B. Benzaquen, M. A. Isla, O. M. Alfano; *J Chem Technol Biotechnol* 90 (2015) 459-467