



Análisis de soluciones para el tratamiento de aguas residuales: Degradación de BPA utilizando KIT-6 modificado con Zn, Fe y Ni.

Eluani, Sebastian G.; Carraro, Paola M.; Crivello, Mónica; Benzaquén, Tamara B.; Eimer, Griselda A.

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Unidad Ejecutora CONICET y UTN, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja, 5016, Ciudad de Córdoba, Córdoba, Argentina

Mail: seluani@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: KIT-6; BPA, Procesos de Oxidación Avanzada, Efluentes Industriales;

Resumen

Materiales mesoporosos de sílica (KIT-6) fueron modificados con Zn, Fe y Ni para su utilización en el estudio de la degradación de Bisfenol A (BPA) mediante reacciones del tipo Fenton y foto-Fenton, en fase heterogénea. Estos materiales se caracterizaron mediante isotermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K, por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis).

Se evaluó la actividad catalítica mediante reacciones de degradación de BPA en presencia de H₂O₂ y radiación UV. Para la relación másica de H₂O₂:BPA de 5,36:1 el mayor porcentaje de degradación logrado fue de 37% para Zn/KIT(5) en 4 horas. Para la relación másica de 30:1, utilizando el mismo material, se observó un aumento de degradación a igual tiempo, alcanzado el 61%.

Abstract

Mesoporous silica materials (KIT-6) were modified by adding Zn, Fe and Ni to be used in Bisphenol A (BPA) degradation, by means of Fenton and photo-Fenton reactions, in heterogeneous phase. This materials were characterized using adsorption and desorption isotherms of N₂ at 77 K, structural analysis by X-ray diffraction (XRD) and visible ultraviolet spectroscopy with diffuse reflectance (UV-vis).

The catalytic activity was evaluated by BPA degradation in presence of H₂O₂ and UV radiation. For the mass ratio of H₂O₂:BPA of 5.36:1 the highest percentage of degradation achieved was 37% for Zn/KIT (5) after 4 hours. As regard the mass ratio of 30:1, the same material was used and an increase in degradation was observed, reaching 61%.



Introducción

Frente al creciente desarrollo económico mundial, se han producido excesivos efectos nocivos sobre el medio ambiente, afectando las fuentes de aguas dulces, elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida. Investigaciones recientes revelan que más del 25 % de la población mundial sufre problemas de salud e higiene relacionados con la contaminación del agua [1]. La República Argentina posee una gran cantidad de problemas medioambientales, consecuencia del aumento gradual de la población urbana y del desarrollo industrial, en un marco de legislación desactualizada, con déficit de infraestructura sanitaria y de un tratamiento efectivo de desperdicios.

Entre las principales actividades industriales relacionadas se encuentran las derivadas de la industria plástica como ser las de fabricación de policarbonatos y resinas epoxi, fenoxi, polisulfona y determinadas resinas de poliéster, debido a que en su proceso productivo utilizan como intermediario Bisfenol A (BPA, 2,2'-bis(4-hidroxifenil) propano). El BPA es un compuesto de uso masivo ya que se emplea en la fabricación de productos cotidianos tales como los envases de alimentos y bebidas, botellas de agua, utensilios plásticos de bebés e incluso se puede encontrar en algunos juguetes o lentes oculares. El BPA es liberado al medio ambiente a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, de los lixiviados de vertederos y de la degradación natural de plásticos policarbonatos [2].

Contemplando la problemática expuesta, es importante contar con tecnologías que permitan eliminar este compuesto de las aguas residuales. Los métodos convencionales para el tratamiento de la contaminación son económicamente muy convenientes para la resolución de muchos de los problemas de contaminación ambiental. Sin embargo, cuando las sustancias a tratar presentan elevada toxicidad, alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad, estos procesos por sí solos no resultan de utilidad. En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), han surgido como una alternativa eficiente de tratamiento. Dentro de ellos, las reacciones del tipo Fenton y foto-Fenton, involucran la generación de especies químicas altamente reactivas, radicales hidroxilos, en presencia de H_2O_2 y/o radiación UV, capaz de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos, incluso aquellos más complejos desde el punto de vista de su estructura química [3-4]. Investigaciones recientes señalan que es posible degradar el BPA en su totalidad mediante este tipo de reacciones, dependiendo del catalizador que se utilice y los reactivos que se introduzcan al sistema como fuente oxidante [5-7].

Así, en este trabajo se investiga la degradación de BPA en agua mediante reacciones tipo Fenton y foto-Fenton. Para ello se sintetizan materiales mesoporosos de sílica KIT-6 modificados con Zn, Fe o Ni, al 5% y 10% en peso. Se realiza la caracterización de los mismos mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, análisis estructural por difracción de rayos X y espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa. Finalmente se evalúa la actividad catalítica mediante reacciones de degradación de BPA en presencia de H_2O_2 y radiación UV.

Experimental

Síntesis de materiales

Para la síntesis del soporte KIT-6 (Korean Institute of Technology), se utilizó HCl (Cicarelli a.c.s., 38%), n-butanol (Merck a.c.s., 99,4%), tetraetil ortosilicato, TEOS, (Aldrich r.a., 98%) y Pluronic PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀, P123, (Aldrich). La síntesis se realizó mediante una modificación al proceso PCSA (partitioned cooperative self-assembly) reportado por Wang et al. [8], conservando la relación molar de 1:0,017:1,93:195:1,31 para TEOS:P123:HCl:H₂O:n-BuOH. La diferencia reside en que la totalidad de TEOS fue incorporada gota a gota durante un lapso de una hora, reemplazando las dos etapas de agregado que plantea el método PCSA.

El soporte sintetizado se modificó con 3 metales diferentes utilizando sales de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck a.c.s., 99%), Zn(NO₃)₂·6H₂O (Anedra r.a., 99,2%) y Fe(NO₃)₃·9H₂O (Merck a.c.s.), mediante el método de impregnación húmeda. Los materiales sintetizados se nombraron de la siguiente manera:



M/KIT(X), donde “M” corresponde al metal, y “X” a la composición porcentual del metal (5% y 10% %p/p).

Caracterización

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K utilizando un equipo manométrico (Micromeritics ASAP 2000). El área superficial (S_{BET}) fue estimada mediante el método Brunauer, Emmet y Teller, en el rango de presión parcial (p/p_0) de 0,05 a 0,30. El volumen acumulado de poro (V_{poro}) y el diámetro de poro (d_{poro}) fueron calculados mediante el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH), utilizando la rama de desorción.

Adicionalmente, se realizó un análisis estructural por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro (PANalytical Empyrean) con radiación Cu-K α = 1,54 Å, a bajo ángulo (de 0,5° a 8,0°) con paso de 0,013 en 2θ y un difractómetro (X'Pert Pro-PANalytical) con radiación Cu-K α = 1,54 Å, a alto ángulo (20° a 80°) con pasos de 0,05, en 2θ .

A su vez, por espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis DR) se infirió en las distintas especies de metal, utilizando un espectrofotómetro Jasco V 650 con una esfera de integración. El rango de longitud de onda utilizado fue de 200 nm a 900 nm.

Reactor

El reactor utilizado para llevar a cabo las reacciones tipo Fenton y foto-Fenton, fue un Agitador Mecánico Múltiple de 4 beakers (PARSEC Aries VII), equipado por 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor a una velocidad de 100 rpm. Los mismos se encuentran irradiados desde el fondo por 4 lámparas UV (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R), centradas, emitiendo de a pares en las aberturas circulares. El dispositivo cuenta con 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 1mm por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas. Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra.

Procedimiento de reacción

Para iniciar ($t = 0$), se coloca en cada batch la solución del contaminante de 20 ppm, a la cual se le incorporó el catalizador a utilizar en una concentración de 1g/L, comenzando la agitación de la solución. El tiempo de reacción fue de 5 horas. Luego de cumplido el período de adsorción/desorción se incorpora el H₂O₂ (Cicarelli a.c.s, 30%), en relación estequiométrica con el contaminante y se destaparon las ventanas, que comunican el sistema de agitación con el sistema de radiación. Es en este punto se toma la muestra inicial denominándola M0(60). Se tomaron muestras sucesivas cada 60 minutos. Se utilizó el formato de MX(Y), donde “X” corresponde al número de muestra extraída e “Y” corresponde al tiempo t en que fue tomada la muestra. A demás, se tomaron muestras para la determinación de H₂O₂ y de hierro. Se seleccionaron los materiales del metal de mayor actividad y se replicaron las reacciones utilizando 6 veces la concentración estequiométrica, como primera aproximación para verificar como afecta este factor.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan el patrón de difracción de rayos X de la matriz sintetizada, el cual exhibe tres reflexiones ($2\theta = 0,93^\circ$, $1,51^\circ$ y $1,72^\circ$), asociadas a los planos (2 1 1), (2 2 0) y (3 3 2), que reflejan una estructura del tipo Ia3d altamente ordenada [8-9]. La Figura 2 presenta los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales impregnados. Para todas las muestras se observa un amplio pico alrededor de



$2\theta = 23^\circ$, correspondiente a la sílica amorfa [10]. Para las muestras Ni/KIT(5) y Ni/KIT(10), pueden observarse picos a 2θ de $37,5^\circ$, $43,20^\circ$ y $62,97^\circ$ asociados a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, asignables a la presencia de óxido de níquel cristalino [11-12]. Para los materiales modificados con Fe y Zn, no se observaron picos característicos, lo cual sugiere que estas especies de Fe y Zn estarían en estado amorfo o son lo suficientemente pequeñas para ser detectadas por DRX ($< 4 - 6$ nm).

La Figura 3 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Los materiales obtenidos exhiben isotermas del tipo IV, con histéresis del tipo H1, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [13]. Se observa una disminución de la cantidad adsorbida con el aumento de la carga de metal para todos los materiales con respecto al soporte KIT-6. Sin embargo, en todos los casos, la forma de la isoterma se mantiene invariante.

La Tabla 1 resume los parámetros texturales. Todos los materiales presentaron tamaños de poros definidos entre 62 y 70 Å. Además, se observa disminución en los valores de S_{BET} , V_{poro} y d_{poro} de los materiales impregnados con respecto a la matriz. Por lo tanto, el aumento de la presencia de clústers y/o pequeñas partículas de óxidos metálicos, finamente dispersos dentro de los canales, así como partículas grandes en la superficie externa, podrían afectar la estructura de poros y las propiedades texturales del material.

La Figura 4 presenta los distintos espectros UV-vis obtenidos de los materiales. En el caso del material modificado con Zn, la región cercana a los 230 nm se asocia a especies coordinadas a redes de O^{2-} , mientras que a 280 nm corresponde a nanopartículas de óxido encapsuladas y a pequeñas partículas de ZnO ubicadas dentro de los poros. A partir de los 350 nm no se observa absorción [14]. En los materiales de Fe, se observan tres regiones de absorción alrededor de 200 - 310, 310 - 450 y 450 - 600 nm, las cuales pueden ser asociadas a cationes aislados de Fe, y a especies de metal en coordinación

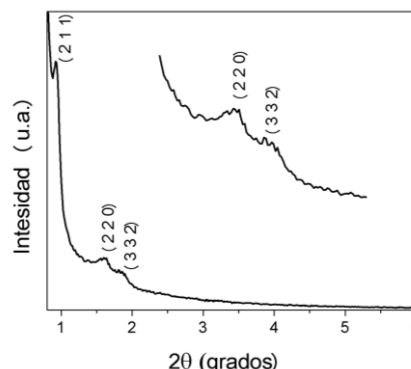


Figura 2: Patrones de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6

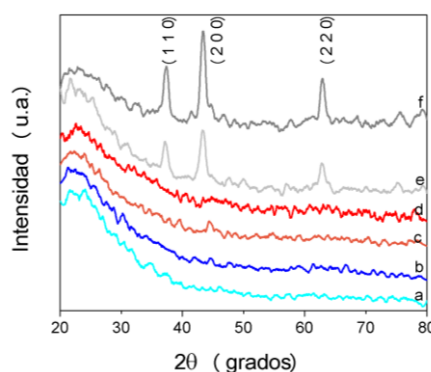


Figura 2: Patrones de DRX a alto ángulo de a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), y f) Ni/KIT(10).

Tabla 1: Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	d_{poro} (Å)
KIT-6	846	0,97	70,7
Zn/KIT(5)	635	0,79	66,8
Zn/KIT(10)	530	0,73	66,0
Fe/KIT(5)	679	0,71	66,2
Fe/KIT(10)	647	0,65	66,0
Ni/KIT(5)	620	0,61	62,6
Ni/KIT(10)	460	0,45	62,5

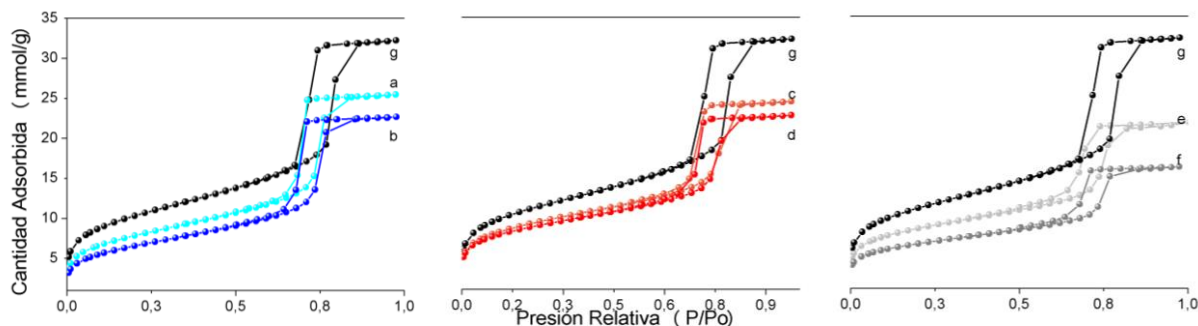


Figura 3: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de: a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10), g) KIT-6.

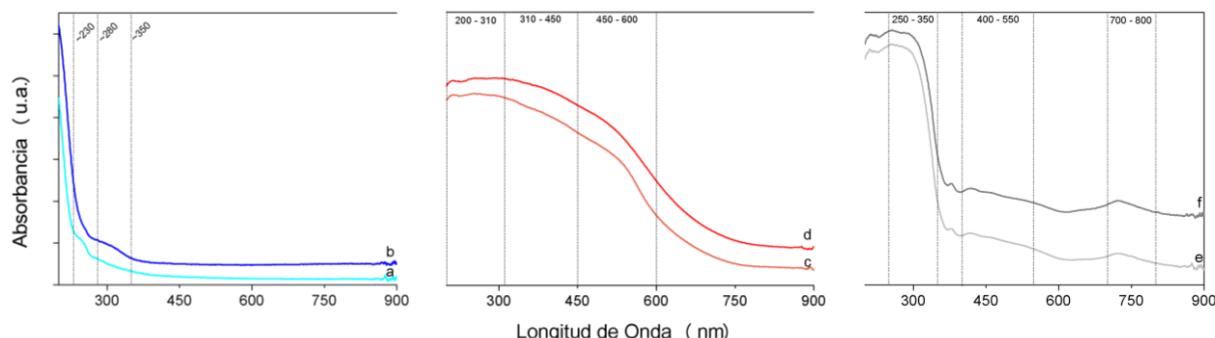


Figura 5: Espectros UV-vis para a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10).

octaédrica formando pequeños clústers y/o nanopartículas como así también óxidos más grandes (no detectables por DRX) [15]. Finalmente, en los materiales de Ni, la región de 250 - 350 nm puede ser asociada a la transferencia de carga entre O^{2-} - Ni^{2+} de especies octaédricas de Ni^{2+} . Por último, las regiones a 400 - 550 y 700 - 800 nm, corresponden a transiciones d - d de los iones de Ni^{2+} en entornos octaédricos locales como NiO [16].

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos en las reacciones de degradación de BPA, utilizando la concentración estequiométrica de H_2O_2 . La mayor actividad catalítica se obtuvo con los materiales de Zn, logrando una degradación del 37% de la concentración inicial en 4 horas. Los catalizadores de Ni mostraron un comportamiento oscilante, pudiendo ser este ocasionado por la adsorción y desorción del contaminante sobre la matriz, en presencia de una baja actividad. Los materiales de Fe mostraron una performance significativamente baja comparados con los resultados presentados en bibliografía [15]. Este hecho puede deberse a que el reactor utilizado difiere a los de bibliografía, siendo la principal diferencia el área de incidencia de radiación UV, la cual está vinculada directamente a la generación $\bullet OH$.

La Tabla 2 presenta la máxima degradación obtenida con los distintos materiales. En la misma, también se presentan los resultados obtenidos para los materiales de Zn sobre los que se estudió el comportamiento ante distintas concentraciones de H_2O_2 . Estos ensayos permiten establecer que el H_2O_2 actuó como reactivo limitante en las reacciones realizadas con relación estequiométrica en masa.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales mesoporosos de sílica KIT-6 modificados con Zn, Fe y Ni, al 5% y 10% en peso. Todos los materiales presentaron alta superficie específica, volumen de poro y regularidad estructural típica de este tipo de materiales. Se evaluó su actividad catalítica mediante reacciones de degradación de BPA en presencia de H_2O_2 y radiación UV. Para la relación másica de H_2O_2 :BPA de 5,36:1 el mayor porcentaje de degradación logrado fue de 37% para Zn/KIT(5). Para la relación másica

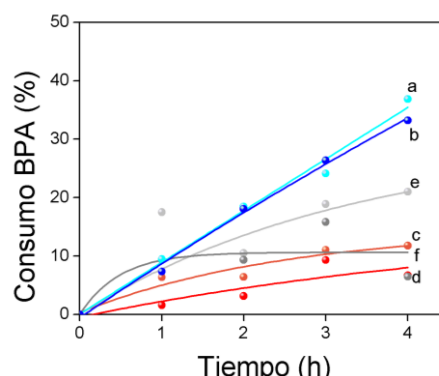


Figura 4: Reacciones de degradación de BPA para a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10).

Tabla 2: Degradación obtenida con los materiales

Material	$(C_i - C_f)/C_i$ (%)	H_2O_2 :BPA
Zn/KIT(5)	37	5,36
Zn/KIT(5)	61	30
Zn/KIT(10)	33	5,36
Zn/KIT(10)	53	30
Fe/KIT(5)	12	5,36
Fe/KIT(10)	7	5,36
Ni/KIT(5)	21	5,36
Ni/KIT(10)	9	5,36



de 30:1, utilizando el mismo material, se observó un aumento de degradación, alcanzado el 61%. Esto indicaría que la concentración de H₂O₂ utilizada era limitante.

En base a los resultados preliminares obtenidos, el proceso de oxidación avanzada utilizado presenta características prometedoras para la degradación de BPA en agua. Actualmente, se continúa trabajando sobre estos materiales, optimizando las condiciones operativas del proceso, a fin de lograr una relación apropiada entre degradación del contaminante y el costo operativo del proceso. A futuro, se persigue el objetivo de lograr una combinación entre un proceso biológico convencional y este de catálisis heterogénea.

Referencias

- [1] G. Mezohegyi, F. Gonçalves, J. Órfão, A. Fabregat, A. Fortuny, J. Font, C. Bengoa y F. Stuber, *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 94, pp. 179-185, 2010.
- [2] D. Mohapatra, S. Brar, R. Tyagi y R. Surampalli, *Chemosphere*, vol. 78, pp. 923-941, 2010.
- [3] J. Pignatello, E. Oliveros y A. MacKay, *Crit. Rev. Env. Sc. and Tech.*, vol. 36, pp. 1-84, 2006.
- [4] C. L. Hsueh, Y. Huang, C. Chen y J. Hazard, *Mater. B*, vol. 129, pp. 228-233, 2006.
- [5] M. Pachamuthu, S. Karthikeyan, R. Maheswari, A. Lee y A. Ramanathan, *App. Surf. Sc.*, vol. 393, pp. 67-73, 2017.
- [6] Y. Zhang, Z. Chen, L. Zhou, P. Wu, Y. Zhao, Y. Lai y F. Wang, *Env. Poll.*, vol. 244, pp. 93-101, 2019.
- [7] L. Hu, G. Zhang, M. Liu, Q. Wang, S. Dong y P. Wang, *Sc. Tot. Env.*, vol. 647, pp. 352-361, 2019.
- [8] W. Wang, R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, C. Zhang y H. Ru, *Mic. Mes. Mat.*, vol. 194, pp. 167-173, 2014.
- [9] S. Chirra y N. Venkatathri, *Mater. Res. Express*, vol. 6, 2018.
- [10] J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk y K. F. N. Viriya-empikul, *Cat. Comm.*, vol. 16, pp. 25-29, 2011.
- [11] S. Cheng, X. Pan, C. Miao, H. Xie, G. Zhou, Z. Jiao y X. Zhang, *J. Sau. Chem. Soc.*, vol. 22, pp. 614-627, 2018.
- [12] Y. Lv, Z. Xin, X. Meng, M. Tao, Z. Bian, J. Gu y W. Gao, *App. Cat. A*, vol. 558, pp. 99-108, 2018.
- [13] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark y J. Olivier, *DE GRUYTER*, 2015.
- [14] I. Trendafilova, A. Szegedi, J. Mihály, G. Momekov, N. Lihareva y M. Popova, *Mat. Sc. Eng. C*, vol. 73, pp. 285-292, 2017.
- [15] T. Benzaquén, D. Barrera, P. Carraro, K. Sapag, O. Alfano y G. Eimer, *Env. Sc. Pol. Res.*, 2018.
- [16] P. Carraro, A. G. Blanco, C. Chanquía, K. Sapag y G. Eimer, *Mic. Mes. Mat.*, vol. 248, pp. 62-71, 2017.