



---

## Nanopartículas de hematita soportadas como catalizadores de la degradación foto-Fenton de naranja de metilo

**Vinuesa, Ariel José\*, Bonetto, Luciana, Renzini, María Soledad, Saux, Clara**

*Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina*

*\*E-Mail: [arielvinuesa@gmail.com](mailto:arielvinuesa@gmail.com)*

**Palabras Claves:** Foto-fenton, hematita, nanopartículas, naranja de metilo, zeolitas

---

### Resumen

Con el objeto de diseñar catalizadores activos para la fotodegradación de Naranja de Metilo se sintetizaron nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por el método hidrotérmico. Las mismas fueron evaluadas en forma másica y soportadas sobre zeolitas ZSM-5, microporosas y con porosidad adicional, en las reacciones foto-Fenton de degradación del colorante azoico. Previamente se procedió a una exhaustiva caracterización de los materiales por Difracción de rayos X, Microscopía de barrido electrónico, Espectroscopía UV-Vis e Infrarroja, Reducción a temperatura programada, entre otras técnicas. Se encontró que el hierro se incorporó de diferente manera según las características intrínsecas del soporte, presentando mayor actividad y estabilidad cuando se empleó una zeolita ZSM-5 con porosidad adicional generada durante la síntesis por el empleo de una plantilla mesoporosa, como es el almidón.

---

### Abstract

In order to design active catalysts for the photodegradation of Methyl Orange,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles were synthesized by the hydrothermal method. They were evaluated in mass form and supported on ZSM-5 zeolites, microporous and with additional porosity, in the photo-Fenton reactions for azoic dye degradation. Previously, an exhaustive characterization of the materials was carried out by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Vis and IR spectroscopies, temperature programmed reduction, among other techniques. It was found that iron was incorporated differently according to the intrinsic characteristics of the support. Greater activity and stability was observed when a ZSM-5 zeolite with additional porosity was used. The hierarchical structure was generated during the synthesis of the zeolite by the use of starch as mesoporous template.

---



## Introducción

De los múltiples contaminantes que pueden encontrarse en los cursos acuáticos, los colorantes son de origen antropogénico y su presencia está asociada a los efluentes de las industrias textiles, de papel, cuero, plásticos, entre otras. Este tipo de impurezas reducen la penetración de la luz en los ecosistemas acuáticos y puede llegar a afectar la calidad del agua de consumo humano [1]. En particular, aquellos colorantes de tipo azoico (que constituyen el 70% de los colorantes aplicados en la actualidad) presentan una gran dificultad para su remoción por los métodos convencionales, tales como floculación, sedimentación o adsorción, debido a su compleja estructura y elevada estabilidad [2]. Además, estos métodos transfieren la presencia de estos contaminantes de una fase a otra, sin eliminar su riesgo potencial, por lo que deben evaluarse otras alternativas más eficientes. En este trabajo se evalúa la foto-degradación del naranja de metilo (ácido 4-(((4-Dimetilamino)fenil)azo)benzenosulfónico), colorante azoico, empleado habitualmente en preparaciones farmacéuticas, teñido de telas y plásticos, etc.

Dentro de los potenciales catalizadores para este tipo de reacciones que involucran el empleo de luz los nanocristales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan la ventaja de poder diseñarse de modo de potenciar su actividad. Son semiconductores de bajo costo y con un band gap de 2,2 eV, ideales para la eliminación fotocatalítica de contaminantes por su sensibilidad a la luz visible y amigabilidad con el ambiente [3]. Sin embargo, considerando la necesidad de una fácil recuperación de estos materiales del medio de reacción y con el objeto de aumentar su capacidad fotocatalítica, se evaluaron zeolitas ZSM-5 microporosas y jerarquizadas como soportes de dichas nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Experimental

### *Materiales*

Para la síntesis de las zeolitas se emplearon los siguientes reactivos químicos: aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>, Strem Chemical) como fuente de aluminio; tetraetilortosilicato (TEOS, Fluka) como fuente de silicio; hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 20 %, Fluka) como agente director de estructura y almidón soluble (Anhedra) como plantilla mesoporosa.

Para el caso de las nanopartículas se emplearon los siguientes precursores químicos: cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 97%, Anhedra); hidróxido de sodio (NaOH, 97%, Ciccarelli); ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH, 99,7%, Biopack); agua ultrapura obtenida de un equipo Osmion.

Para las reacciones de fotodegradación se emplearon los siguientes compuestos: Naranja de metilo (Fluka), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, Ciccarelli).

### *Preparación de los catalizadores*

Las zeolitas ZSM-5 microporosas (Z) fueron sintetizadas por el método hidrotérmico siguiendo el procedimiento reportado por Chu [4] con algunas modificaciones. En el caso de las zeolitas jerarquizadas (ZA), se incorporó al proceso de síntesis una plantilla mesoporosa natural e inocua como es el almidón.

Para la síntesis de las nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NH) se siguió el protocolo de síntesis reportado por Yubao Zhao et al. [3]. Dicho procedimiento permite la obtención de dodecaedros truncados de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se trata de una síntesis hidrotermal de un gel con una composición final de 5,2 mM de FeCl<sub>3</sub>, 0,07 M de NaOH y 0,63 M de Ácido Acético. La mezcla se llevó a estufa a 180°C durante 8 horas en una autoclave recubierta con teflón. Las nanopartículas obtenidas se lavaron con agua destilada hasta pH neutro y se separaron por decantación. El precipitado se secó en una estufa a 140°C.

El procedimiento fue muy similar para la síntesis con zeolitas, las cuales fueron agregadas en su forma protónica, al final de la formación del gel, antes de llevar la mezcla a la autoclave. Se buscó una composición 6 % p/p de hierro en el material resultante. Los materiales resultantes se denominaron Z-Fe y ZA-Fe.



### Caracterización

Los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo Philips PW 3020 empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  de longitud de onda 0,15418 nm entre  $2\theta = 5-60^\circ$ , a intervalos de  $0,1^\circ$  y velocidad de  $2^\circ$  por min. Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis) se registraron utilizando un espectrómetro Jasco V-650 con esfera integrada entre 200-900 nm; un Spectrolon fue el estándar de reflectancia. Los análisis de infrarrojo (FT-IR) se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 utilizando pastillas de los materiales en KBr. Las micrografías (SEM) y el análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) fueron realizados en un equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40 sobre portamuestras de silicio sin metalizar. El análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se midió en un equipo Pulse Chemisorb 2720 Micromeritics; las muestras fueron calentadas a razón de 10 K/min desde 473 a 1173 K en presencia de  $\text{H}_2$  (5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ).

### Reacciones de Fotodegradación

El sistema de reacción consistió en un fotorreactor anular de vidrio Pyrex, agitado magnéticamente, con una lámpara de mercurio 125 W de alta presión y un aireador. Para este estudio se partió de una solución  $8.10^{-6}$  M de naranja de metilo (NM). Se consideró como tiempo inicial de reacción al momento en el que se incorporó el catalizador (200 mg), junto con el aireador, la lámpara y 500  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El volumen de solución empleado fue de 400 ml.

En forma periódica se tomaron muestras de la solución reaccionante las cuales fueron filtradas, para separar el catalizador, y analizadas en un Espectrofotómetro UV-Vis marca Persee T7DS realizando un barrido entre 200 y 600 nm. Además, se realizó un seguimiento de los cambios de pH y temperatura.

## Resultados y discusión

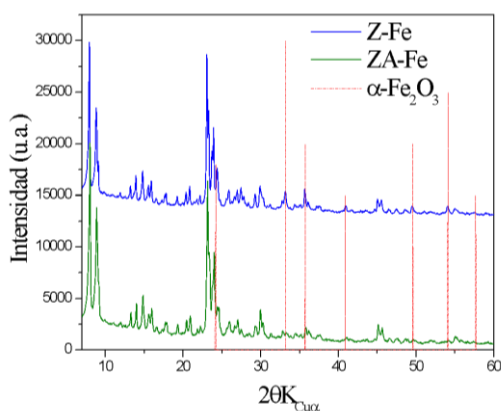
### Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X (Figura 1) muestran que la estructura MFI de las zeolitas utilizadas como soporte no sufrió alteraciones luego del tratamiento hidrotermal para la incorporación del hierro. En Z-Fe se observan incrementos en los ángulos correspondientes a las reflexiones características de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que los mismos no son distinguibles en ZA-Fe, lo que sugeriría que las partículas son pequeñas con una alta dispersión en la superficie del soporte.

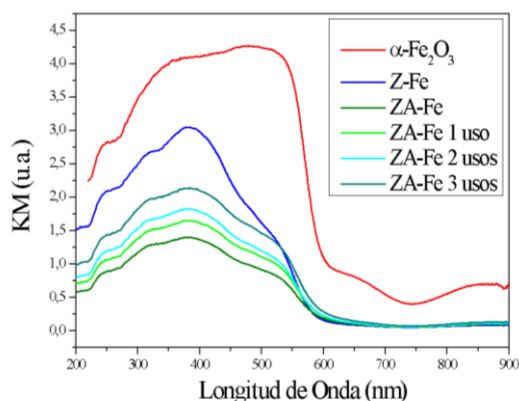
Por su parte, los espectros de FTIR (no reportados en este trabajo) presentaron las bandas de absorción características de la estructura MFI sin diferencias apreciables entre los materiales, ya que las bandas de vibración correspondientes a los enlaces Fe-O, observables entre 400 y 700  $\text{cm}^{-1}$ [5], se solapan con las señales propias de la zeolita.

Los espectros de DRS UV-Vis medidos (Figura 2), fueron convertidos a la función de Kubelka-Munk con respecto a la longitud de onda. El espectro se dividió en tres secciones que corresponden a tres especies de hierro diferentes [6]. Hasta los 280 nm las bandas corresponden a iones de  $\text{Fe}^{3+}$  aislados. Entre 280 y 450 nm se observan bandas asociadas a pequeñas especies oligonucleares de óxido de hierro  $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$ , mientras que a longitudes mayores de 450 nm aparecen las bandas características de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [7]. ZA-Fe posee un menor aporte por parte de la fracción correspondiente a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que Z-Fe. Esto puede ser explicado en base a las imágenes SEM, en donde se pueden distinguir claramente cristales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sobre los cristales de Z, no así en ZA, al igual que en los patrones de DRX de ambos materiales.

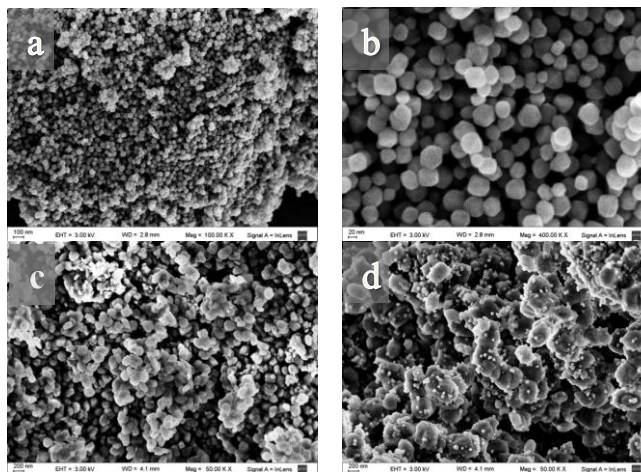
Las imágenes SEM (Figura 3 d) confirman la existencia de partículas de un tamaño promedio de  $66,25 \pm 8,6$  nm sobre los cristales de Z. El análisis de EDXRF señala la presencia de hierro en esta muestra, por lo que junto con los resultados de DRX concluimos que se trata de nanopartículas de hematita. Por su parte, ZA (Figura 3 c) se ve prácticamente inalterada por el tratamiento hidrotermal en las micrografías. No se observa la aparición de *clusters* de óxidos o cristales, más allá de los característicos de la estructura MFI. Sin embargo, el análisis de EDXRF indica que dicho material contiene hierro.



**Figura 1.** Patrones de difracción de los catalizadores evaluados.



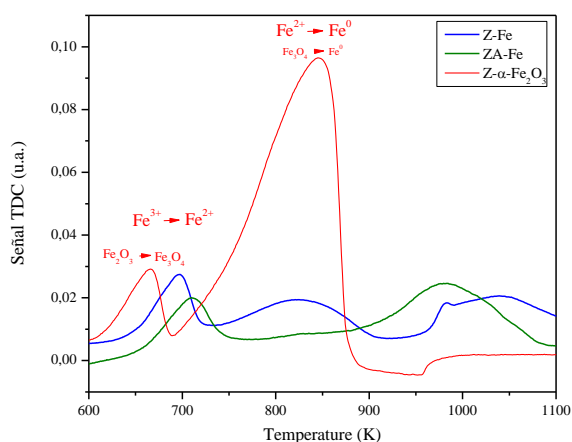
**Figura 2.** Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores frescos y después de la reacción.



**Figura 3.** Micrografías de barrido electrónico. a) y b) Nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  c) ZA-Fe d) Z-Fe

Los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras se presentan en la Figura 4. En los mismos se observa también la diferencia entre las especies de hierro incorporadas en Z y ZA. Se analizaron tres muestras, ZA-Fe, Z-Fe y una mezcla mecánica de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y Z ( $\text{Z-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). El perfil de  $\text{Z-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se empleó como referencia para la interpretación de los de ZA-Fe y Z-Fe. El perfil de la mezcla mecánica muestra dos picos bien diferenciados, por lo tanto asumimos que la reducción se llevó a cabo en dos pasos hasta hierro metálico. El primero corresponde a la reducción de hematita a magnetita  $3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Mientras que el segundo pico representa la reducción completa a hierro metálico a partir de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$ . De acuerdo con estas ecuaciones, el primer pico debería representar el 11% del consumo total de hidrógeno y el segundo el 89% [10]. Los cálculos de área obtenidos de la integración de la curva de  $\text{Z-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  arrojan valores de 9% y 91% para los respectivos picos. Los perfiles obtenidos para ZA-Fe y particularmente Z-Fe presentan diferencias con respecto a  $\text{Z-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La asignación específica de cada pico observado en la señal del TCD a una especie de hierro es una tarea compleja, sin embargo, algunas observaciones genéricas se pueden realizar en base a los gráficos obtenidos. Tanto en ZA-Fe como Z-Fe, las señales de consumo de  $\text{H}_2$  se desplazaron a temperaturas mayores. Esto es esperable para un óxido soportado, ya que las interacciones con el soporte dificultan la reducción.



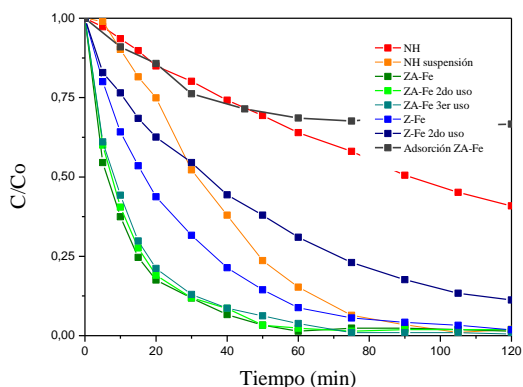
**Figura 4.** Perfiles de reducción a temperatura programada de Z-Fe, ZA-Fe y la mezcla mecánica Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Además, podemos ver que la muestra ZA-Fe es más simple en cuanto a las especies que la componen ya que tiene básicamente sólo dos picos, al igual que Z- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cambio el perfil de Z-Fe es más complejo y podemos suponer que es un reflejo de una composición más compleja en cuanto a las especies de hierro incorporadas en el material. Los nuevos picos a alrededor de 980 K podrían asignarse a la reducción de FeO [8], un intermediario esperado en la reducción de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Incluso podría tratarse de iones Fe<sup>3+</sup> incorporados isomórficamente en la red zeolítica luego del tratamiento hidrotermal [9,12].

#### Actividad catalítica

La Figura 5 muestra los resultados obtenidos del análisis de todas las reacciones realizadas en un lapso de 120 min. En cada caso se registraron los cambios de temperatura y pH sin intervención, siendo de alrededor de 24 a 31°C y de 5,67 (pH de la solución de NM) a 4,20 respectivamente. Todos los materiales evaluados presentaron actividad frente a la degradación de NM. La prueba de adsorción se llevó a cabo con ZA-Fe y como resultado se observó una disminución en la concentración de la solución de NM del 34%. En el caso de las nanopartículas (NH), se realizaron pruebas con el material seco luego del proceso de síntesis. Las mismas presentaron los resultados menos satisfactorios. Presumiendo que la falta de actividad podría deberse a la aglomeración irreversible de las nanopartículas [11]. A fin de superar este inconveniente, se repitieron las evaluaciones, pero utilizando

una cantidad equivalente del material sin secar. Para ello se incorporaron al sistema de reacción las nanopartículas en suspensión obtenidas luego del lavado post-síntesis. La actividad se incrementó notablemente, por lo que se puede inferir que la aglomeración de las nanopartículas es un factor que limita la actividad de estos materiales.



**Figura 5.** Actividad catalítica para la fotodegradación Fenton de NM.

El material recuperado se lavó con agua ultrapura y se secó en estufa a 120°C durante 48 h. Luego se reutilizó en una segunda reacción, en la cual la velocidad de degradación disminuyó considerablemente como consecuencia del lixiviado de las NH. No obstante, el 90% de decoloración se obtuvo a los 120 min de reacción.

ZA-Fe mostró la mayor actividad frente a la decoloración foto-Fenton del NM. En 60 min la solución fue completamente decolorada. El material fue recuperado y reutilizado al igual que Z-Fe. La



actividad disminuyó levemente después de 3 usos (la decoloración completa se alcanzó a los 70 min). Las muestras del catalizador recuperado fueron analizadas por DRS UV-Vis luego de cada uso (Figura 2). Como se observa de los espectros, se registró un aumento constante en la absorción, con respecto al original. Sabiendo que los iones  $Fe^{2+}$  no son activos en DRS UV-Vis, es posible asignar este aumento en la intensidad a la oxidación de estos cationes durante la reacción y consecuentemente un incremento de las especies de  $Fe^{3+}$  [6].

### Conclusiones

Se sintetizaron materiales con hierro en diferentes formas como especie activa en la degradación foto-Fenton de un colorante azoico, naranja de metilo. Por un lado se logró obtener nanopartículas de hematita con una especificidad de forma muy elevada, tanto por la dispersión de tamaño de partícula, como por la morfología de los cristales. Luego se modificó la síntesis hidrotermal de las nanopartículas con la adición de dos matrices zeolíticas con la intención de soportarlas. Todos los materiales dieron resultados prometedores para ser utilizados como catalizadores foto-Fenton en la degradación de contaminantes orgánicos.

### Agradecimientos

Los autores desean expresar sus agradecimientos a CONICET (PIP 11220130100146CO), FONCYT (PICT-2014-1631) y UTN (UTN4333 y UTI3864TC).

### Referencias

- [1] S. Mandal, D. Tichit, D. Lerner, N. Marcotte, *Langmuir*, 25(18) (2009) 10980.
- [2] A. Azam, A. Hamid, J. Hazard. Mater., 133 (2006) 167.
- [3] Zhao, Y., Pan, F., Li, H., Niu, T., Xu, G. and Chen, W; *J. Mater. Chem. A1* 24 (2013) 7242-7246.
- [4] Chu, P., ExxonMobil Oil Corp, U.S. Patent 3,709,979 (1973).
- [5] Espinosa, J.C., Catalá, C., Navalón, S., Ferrer, B., Álvaro, M. and García, H., *Appl. Catal. B Environ*, 226 (2018) 242-251.
- [6] Kumar, M.S., Schwidder, M., Grünert, W. and Brückner, A; *J. Catal.* 227(2) (2004) 384-397.
- [7] Pérez-Ramírez, J., Kumar, M.S. and Brückner, A., *J. Catal.* 223(1) (2004) 13-27.
- [8] Messi, C., Carniti, P. and Gervasini, A., *J Therm Anal Calorim.* 91(1) (2008) 93-100.
- [9] Pérez-Ramírez, J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Overweg, A.R., Doménech, A., Ribera, A. and Arends, I.W.C.E., *J. Catal.*, 207(1) (2002) 113-126.
- [10] Lin, H.Y., Chen, Y.W. and Li, C., *Thermochimica Acta*, 400(1-2) (2003) 61-67.
- [11] Virkutyte, J., Baruwati, B. and Varma, R.S., *Nanoscale.* 2(7) (2010) 1109-1111.
- [12] Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G., Tozzola, G. and Vlaic, G., *J. Catal.* 158(2) (1996) 486-501.