

SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS DEL TIPO SBA-15 MODIFICADOS CON HIERRO, Y ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA SU POSTERIOR APLICACIÓN A PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

P. Ochoa Rodríguez¹, S. Casuscelli¹, V. Elías¹, G. Eimer¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET-UTN/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional/Córdoba, Argentina.

E-mail: pablo_alejandro21@hotmail.com

Introducción

Silicatos mesoporosos del tipo Fe/SBA-15 fueron sintetizados siguiendo el método de impregnación húmeda. Se analizó la influencia del tipo de solvente utilizado en cada impregnación (agua o etanol), y la influencia de la temperatura de calcinación (350°C o 500°C). Por otro lado, la estabilidad de las especies de hierro depositadas en las estructuras, fue evaluada a través de la resistencia al lixiviado en función del pH de las soluciones. Esto se realiza fundamentalmente para estudiar la posibilidad de aplicación de estos catalizadores a procesos Fenton heterogéneos. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X a alto ángulo, dispersión de rayos X a bajo ángulo, adsorción/desorción de nitrógeno, espectrofotometría UV-Vis, entre otras técnicas.

Materiales y métodos

El tamiz mesoporoso SBA-15 fue sintetizado según [1], bajo agitación y utilizando Pluronic P123 como agente plantilla o director de la estructura. Éste, fue disuelto en HCl 2 M a 40°C. Luego de agregar tetraetoxisilano (TEOS), la agitación continúa por cuatro horas más. El envejecimiento fue llevado a cabo sin agitación a 40°C por 20 h, y finalmente a 80°C por 48 h. El sólido resultante fue lavado, secado a 60°C y finalmente calcinado a 500 °C por 6 h.

Los materiales fueron modificados con una carga de 10% P/P de hierro, bajo el método de impregnación húmeda. La sal utilizada como fuente de metal fue nitrato férrico nanohidratado. El solvente fue agua en algunas reacciones, y etanol en otras.

Los materiales fueron denominados Fe/SBA-15(10)T_x, donde T indica si el sólido fue calcinado a 350°C durante 3 h, o a 500°C durante 8 h; y "x" indica si el solvente empleado fue agua o etanol.

Los sólidos obtenidos, finalmente, fueron caracterizados según las técnicas mencionadas anteriormente.

Para determinar la posibilidad de uso de los sólidos en procesos Fenton heterogéneos aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos en agua, se estudió la resistencia al lixiviado de las especies de hierro depositadas en la matriz SBA-15 en función del pH (2,8; 3,5; 5,0). Para esto, los sólidos fueron sometidos a un proceso en el cual se simulaban las condiciones que luego se utilizarían en la reacción: concentración de catalizador de 1 g/L, concentración de H₂O₂ de 75,8 mg/L y el pH del medio se ajustó con H₂SO₄ evaluándose tres valores: 2,8; 3,5 y 5,0. Los dos primeros valores fueron elegidos porque están en el rango donde el proceso Fenton generalmente presenta la mayor actividad [2] y el último valor porque es el pH natural de la solución de colorante azoico Ácido Naranja 7 (AO7), que será la molécula modelo con la que en un futuro se evaluará la eficiencia de los tamices SBA-15 modificados.

Resultados y discusión

A partir de los patrones de rayos X (no presentados) obtenidos a alto ángulo de los materiales Fe/SBA-15 (10)500_{H₂O}, Fe/SBA-15 (10)350_{H₂O}, y Fe/SBA-15(10)350_{E_tOH}, se puede deducir la presencia de especies de hierro en forma de hematita [3] sobre la superficie de los materiales sintetizados con agua como solvente. Dado que prácticamente no se observan picos para la muestra que fue sintetizada con etanol, se puede decir que el tamaño de los cristalitos, a diferencia de las anteriores, es menor.

Las curvas de dispersión de rayos X a bajo ángulo dieron cuenta de que todos los sólidos presentaron una buena estructura, más allá del solvente utilizado o de la temperatura de calcinación. Por otro lado, se confirmó que el orden de arreglo de los poros en la matriz fue hexagonal.

Un análisis por microscopía electrónica de barrido demuestra que el tipo de solvente influye en el grado de aglomeración de las partículas. La matriz silícea pura SBA-15 presenta una estructura en forma de fibras [4], que se conservó luego de la impregnación con hierro, cuando el solvente fue agua. En cambio, para los sólidos en los que se usó etanol, la morfología posterior, fue del tipo esponja.

Los resultados de las isothermas de adsorción/desorción con nitrógeno, incluyen la determinación del área específica, volumen de poros (Vp) y diámetro de poros (Dp). Por otro lado, el estudio del tipo de isoterma encontrado (IV según IUPAC), junto con el ciclo de histéresis (tipo H1), permite confirmar la naturaleza mesoporosa de los sólidos sintetizados.

Tabla 1. Propiedades físicas de los materiales

| Catalizador | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | Vp (cm ³ /g) | Dp (nm) |
|----------------------------------|---|----------------------------|------------|
| SBA-15 | 892 | 1,11 | 6,84 |
| Fe/SBA-15(10)500 _{H2O} | 716 | 0,83 | 5,74 |
| Fe/SBA-15(10)350 _{H2O} | 675 | 0,85 | 6,91 |
| Fe/SBA-15(10)350 _{ETOH} | 707 | 0,81 | 5,83 |

Los espectros UV-Vis (no presentados) de todos los catalizadores mostraron tres bandas de absorción: a 220, 330 y 500 nm [5]. La primera banda indica que efectivamente el hierro puede anclarse a la superficie del material, enlazándose con los oxígenos, y quedando como Fe³⁺. La segunda y tercer banda confirman la presencia de óxidos de hierro y de hematita. Las dos muestras de agua fueron calcinadas a distinta temperatura (una a 350°C y la otra a 500°C), no obstante, no se encontraron diferencias marcadas entre ambas, en cuanto a los picos de absorción. Esto, indicaría que la temperatura de calcinación no es un parámetro que impacte demasiado en el tamaño y dispersión de las especies metálicas en la matriz. La muestra de etanol resultó con la presencia de los óxidos de hierro más pequeños en su estructura, según lo que se observa con la intensidad de los picos.

En cuanto al análisis de la estabilidad del hierro en la estructura, y la resistencia al lixiviado, a diferentes pH y trabajando a una misma temperatura, el sólido Fe/SBA-15(10)350_{ETOH} resultó ser el más estable en comparación con Fe/SBA-15(10)350_{H2O}. La estabilidad del sólido sintetizado con etanol estaría asociada al menor tamaño de las especies de hierro finamente dispersas y fuertemente ancladas en la superficie de la matriz.

Conclusiones

Se sintetizaron tamices del tipo SBA-15 modificados con hierro al 10% por el método de impregnación húmeda. La caracterización fisicoquímica de los mismos demostró que todos tuvieron buen ordenamiento estructural que dio lugar a elevadas áreas específicas, volumen y diámetros de poros. El sólido sintetizado con etanol fue estable, durante largos periodos, a valores de pH de 3,5 o superior. La estabilidad de este sólido estaría asociada a la presencia de las especies metálicas de menor tamaño finamente dispersas y fuertemente ancladas en la superficie interna de los canales, lo cual había sido confirmado por los resultados de espectroscopía UV-Vis. De esta manera, se puede afirmar que estos sólidos sintetizados con etanol serían aptos para su futuro uso como catalizadores heterogéneos en procesos Fenton aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos, siempre que las soluciones no sean fuertemente ácidas.

Referencias

- [1] D. Barrera, J. Villarroel-Rocha, L. Marengo, M. Oliva, K. Sapag. *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 975-988.
- [2] J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2006) 1-84.
- [3] J. Feng, X. Hu, P. Yue. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5773-5778.
- [4] Zhang H., Sun J., Ma D., Bao X., Klein-Hoffmann A., Weinberg G., Su D., Scho R. *Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7440-7441.
- [5] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Oliva, S. Casuscelli, G. Eimer. *Catal. Today* 172 (2011) 58– 65.