

Materiales mesoporosos SBA-15 modificados con hierro para la degradación de residuos farmacológicos presentes en aguas residuales.

V. Elías^a, P. Ochoa Rodríguez^a, G. Pecchi^c, S. Casuscelli^b y G. Eimer^a

^a CITEQ UTN-CONICET Córdoba, Argentina. velias@frc.utn.edu.ar

^b Fac. de Ciencias Químicas/Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

Resumen

En las últimas décadas, debido al elevado consumo, numerosos productos farmacéuticos pueden encontrarse en efluentes acuosos causando efectos adversos sobre los organismos vivos presentes, razón por la que son considerados contaminantes ambientales. Particularmente, se han encontrado en el medioambiente concentraciones de hasta 200 ppm de Ibuprofeno (IBU), un anti-inflamatorio no-esteroideo de elevado consumo. La parcial degradación de esta sustancia por oxidación biológica resulta en una serie de subproductos que producen un elevado riesgo ecológico. Buenos resultados en la remoción de este tipo de sustancias se han alcanzado al aplicar los llamados “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAOs). Dentro de éstos, los procesos foto-Fenton involucran la presencia y reactividad de especies altamente oxidantes (OH)* que se generan de la reacción entre el hierro y un oxidante inocuo como es el peróxido de hidrógeno, dando lugar a un incremento en la biodegradabilidad de los efluentes tratados. No obstante, los procesos homogéneos traen aparejados los inconvenientes de tener que aplicar operaciones con costos adicionales para remover el hierro disuelto. En este trabajo se sintetizaron silicatos con estructura SBA-15 modificados con hierro mediante incorporación de nitrato férrico en el gel de síntesis (Fe-SBA-15(20)). Luego, el catalizador se impregnó con Ti, para evaluar el efecto de incorporar un segundo metal sobre la actividad y estabilidad del catalizador (TiO₂/Fe-SBA-15(20)). Los sólidos (1 g/L) se evaluaron en la degradación foto-Fenton de IBU (concentración inicial 20 ppm) utilizando radiación UV-Vis y peróxido de hidrógeno como oxidante (concentración inicial 76 ppm). El pH del medio (500 mL) se ajustó a 3.5 para incrementar la eficiencia del proceso. Luego de 5 h de reacción se alcanzaron conversiones de IBU del 44 % y del 77 % cuando se evaluaron los sólidos Fe-SBA-15(20) y TiO₂/Fe-SBA-15(20), respectivamente. Esto indicaría que en presencia de Ti la actividad adicional observada podría deberse al proceso fotocatalítico. Se evaluó el lixiviado del metal hacia el medio de reacción, determinando la concentración de hierro por el método colorimétrico. No se encontraron concentraciones apreciables del mismo lo que dio lugar a descartar un aporte significativo del proceso homogéneo en los resultados observados.

Palabras claves: Fe-SBA-15, Degradación fármacos, Procesos foto-Fenton.

Introducción

La presencia en los cursos de agua de sustancias farmacéuticas y los productos que surgen de su degradación parcial, causan alteraciones en los organismos acuáticos y por esta razón son considerados como contaminantes. El Ibuprofeno (IBU) es un anti-inflamatorio no-esteroideo de elevado consumo cuya presencia es frecuente en

efluentes municipales, hospitalarios e industriales¹. Para disminuir el riesgo que conlleva su presencia en los efluentes acuosos, se han evaluado varios métodos de oxidación para lograr su degradación. Entre los diferentes procesos foto-químicos se encuentran aquellos que permiten la degradación indirecta del sustrato orgánico. En estos, la degradación ocurre en presencia de sustancias capaces de adsorber radiación y generar especies que luego atacan a los contaminantes. Los conocidos como “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAOs), son ampliamente utilizados para el tratamiento de contaminantes en agua y se basan en la generación de especies radicalarias en condiciones suaves de temperatura y presión.² El objetivo general de aplicar estos PAOs, es lograr la mineralización de las sustancias orgánicas o al menos generar productos que resulten más fácilmente biodegradables. Los distintos PAOs se diferencian en el método que se aplica para generar las especies radicalarias, en general se encuentran combinaciones de agentes oxidantes como ozono o peróxido de hidrógeno, con radiación.³ Particularmente, los procesos foto-Fenton ampliamente utilizados, se basan en la reacción redox entre los iones Fe y el H₂O₂ los cuales son reforzados aplicando radiación.^{4,5} Los procesos homogéneos traen aparejados los inconvenientes de tener que aplicar operaciones con costos adicionales para remover el hierro disuelto. Por esta razón, la inmovilización de los iones Fe sobre materiales soportes, entre las que pueden mencionarse zeolitas, alúminas, carbones, resinas de intercambio iónico o arcillas, entre otros, ha surgido como una buena alternativa para la aplicación de este tipo de procesos en fase heterogénea.⁶ En este sentido, la actividad de los materiales utilizados como catalizadores debería estar muy relacionada con la dispersión y la interacción de las especies metálicas con la superficie de los soportes. Así, en este trabajo se presenta la síntesis de un tamiz molecular silíceo con estructura SBA-15 modificado con Fe por un método de síntesis directa. El mismo se evaluó en la degradación de un fármaco muy presente en efluentes acuosos como es el IBU, mediante un proceso foto-Fenton. El sólido también se modificó con un segundo metal, con el objetivo de analizar su influencia sobre el proceso aplicado.

Materiales y métodos

3.1 Síntesis del material

El tamiz molecular SBA-15 con Fe se sintetizó utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en HCl 2M a 40 °C. Luego de su disolución, se incorporó la fuente de hierro, Fe(NO₃)₃·9H₂O, según la relación molar Si/Fe=20 y se agitó por 30 min. Después, se goteó bajo agitación la fuente de Si (tetraetoxisilano) por 4 h. Finalizado este tiempo se ajustó el pH a 3,5 con solución de NH₄OH y se continuó la agitación por 15 min. El gel obtenido se envejeció sin agitación a 40 °C por 20 h y luego a 80 °C por 48 h. El sólido obtenido 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. El material se denominó Fe-SBA-15(20), donde entre paréntesis figura la relación molar Si/Fe. Este material se modificó con Ti por impregnación húmeda. Para esto el mismo se dispersó en solución de n-butóxido de Ti en isopropanol, el sólido obtenido se secó a 60 °C y se calcinó a 500 °C por 8 h. Este sólido se denominó TiO₂/Fe-SBA-15(20).

2.2. Caracterización

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 200-900 nm. La concentración de hierro total en el sólido, previa disgregación del mismo en medio ácido, se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando fenantrolina como agente complejante (3500-Fe D).⁷ El área específica se determinó aplicando el método de BET en el rango de P/P_0 : 0,1-0,25, en las isotermas de adsorción/desorción de N_2 , utilizando un Micromeritics TriStar II 3020 V1.03 (V1.03). La reducibilidad del material se midió por reducción a temperatura programada (TPR) utilizando un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics, calentando desde 25 a 800 °C a 10 °C/min en flujo de 5% H_2/N_2 (20 mL/min STP).

2.3 Evaluación en el proceso foto-Fenton

Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en un fotoreactor el cual consiste de un tubo de vidrio de borosilicato de 0.85 L de capacidad con una pieza de vidrio sinterizado colocado en el fondo y cuatro lámparas UVvis (Actinic BL 20 W, Philips) colocadas alrededor del tubo. Estas lámparas emiten un espectro continuo entre 350 y 400 nm y dos bandas a 404 y 438 nm. Para evitar la dispersión de la radiación una lámina de aluminio se colocó alrededor del fotoreactor. Para controlar la temperatura de la reacción se colocó un tubo de vidrio en el centro del reactor para permitir la circulación de agua de refrigeración. Para esto se utilizó una bomba de recirculación y un baño termostatzado, manteniendo la temperatura del medio a 20 ± 0.2 °C. El volumen de reacción utilizado en cada experimento fue de 0.5 L con una concentración inicial de IBU y de catalizador de 20 mg/L y 1 g/L, respectivamente. Para asegurar una adecuada suspensión del catalizador, un flujo de aire de 1 L/min fue inyectado desde un compresor a través de la pieza de vidrio sinterizado colocado en el fondo del reactor. Con este flujo se aseguró una saturación de oxígeno del 90 %. Antes de comenzar la irradiación, la suspensión fue agitada en la oscuridad bajo flujo de aire por 45 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Luego de este periodo, se agregó una cantidad de H_2O_2 a partir de una solución al 30 % y se comenzó a irradiar la solución. En ese momento se extrajo la muestra inicial para poder calcular la concentración inicial (C_0). Luego se tomaron muestras a intervalos regulares y se monitoreó la concentración (C) de IBU midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 221 nm utilizando un espectrómetro Jasco V650. La concentración de H_2O_2 a lo largo del proceso se determinó por colorimetría aplicando una titulación iodométrica modificada.⁸ La concentración de hierro total presente en el medio de reacción al final del proceso catalítico se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando fenantrolina (3500-Fe D).⁷

Resultados y discusión

En la Fig. 1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 las cuales fueron desplazadas en el eje y para poder visualizarlas mejor. Los valores de D_p , V_p y área específica fueron calculadas y reportadas en la Tabla 1. Como puede observarse las isotermas de los materiales son del tipo IV según la IUPAC, las cuales son reversibles hasta presiones relativas (P/P_0) de 0,6/0,7 y tienen ciclos de histéresis tipo H1, usualmente encontrados en materiales con estructura SBA-15.⁹ La condensación capilar observada alrededor de 0,7 de P/P_0 da idea de la estrecha distribución del tamaño de los poros, la cual, calculada según el método BJH da los valores reportados en la Tabla 1. Esto se espera como consecuencia de la

impregnación con las especies de óxidos de hierro sobre la matriz silícea. Las ramas verticales y paralelas del ciclo dan indicios de poros cilíndricos y uniformes. En tanto

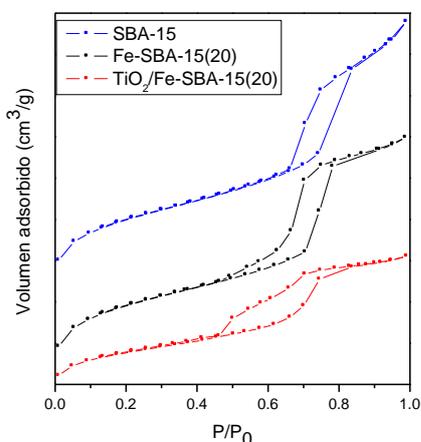


Fig.1: Isotermas de adsorción-desorción de las muestras sintetizadas.

que la menor pendiente a P/P_0 por encima de 0,8 resultaría de la disminución de la superficie externa como consecuencia del mejor alineamiento de los canales. Así, la menor pendiente observada para los sólidos Fe-SBA-15(20) y $TiO_2/Fe-SBA-15(20)$ por encima de 0,8 de presión relativa, indicaría la mejor estructura de estos materiales con respecto a la SBA-15. Los valores de área específica del material modificado solo con Fe fue muy similar al del SBA-15 puro, en tanto que para la muestra modificada también con Ti fue marcadamente disminuida. Esto evidencia que la modificación de la estructura con un

segundo metal y por un método post síntesis provocó la generación de especies metálicas segregadas en la superficie que estarían bloqueando los poros de la misma. Asimismo, se observó una disminución en los valores de D_p , indicando que hay especies metálicas finamente dispersas en la superficie interna de los canales de la estructura

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados.

Muestra	Contenido Fe (%p/p)	Área (m^2/g)	D_p (nm)	Vol. poro (cm^3/g)
SBA-15	-	892	6,84	1,11
Fe-SBA-15(20)	4,2	888	5,88	0,97
$TiO_2/Fe-SBA-15(20)$	3,2	530	5,03	0,57

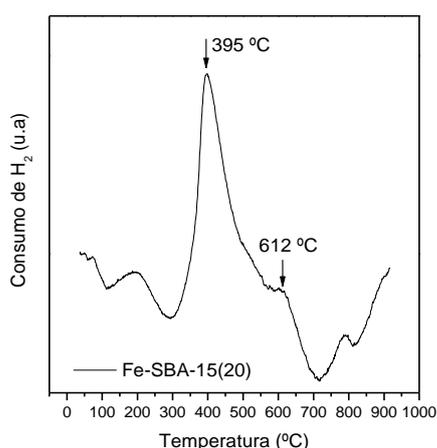


Fig. 2: Perfil de Reducción a Temperatura Programada (TPR) del Fe-SBA-15(20).

En la Fig. 2 se presenta el perfil de reducción del material sintetizado con hierro. En el mismo pueden observarse 2 temperaturas de reducción principales. La menor temperatura (395 °C) corresponde a la reducción de especies de Fe^{3+} presentes en pequeños clusters las cuales se reducen a Fe^{2+} . No existe consumo de H_2 alrededor de los 500 °C lo que indica que no se estaría produciendo la reducción total al Fe metálico. Esto sería por la elevada dispersión de las especies metálicas en el soporte mesoporoso que resulta en una fuerte interacción de las

mismas con la superficie haciendo difícil su total reducción.¹⁰ Por su parte, la reducción que se observa a temperaturas mayores a 600 °C podría relacionarse con

especies de Fe de muy pequeño tamaño que tendrían una reducción parcial a muy elevadas temperaturas. Por esta razón el consumo de hidrógeno es muy bajo.

En la Fig. 3 se presentan los espectros de UV-Vis RD de los sólidos. El espectro de la muestra modificada con Fe resulta de la absorción del material en tres regiones diferentes.

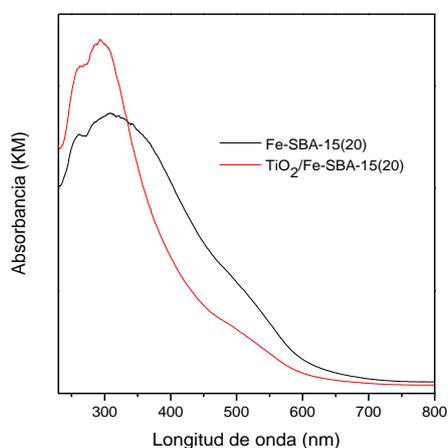


Fig. 3: Espectros de UV-Vis RD de las muestras sintetizadas.

Entre 200-300 nm se asigna a la presencia de especies aisladas de Fe que resultan del anclaje de los iones de este metal sobre la superficie del silicato como resultado de la segregación de especies de óxido de muy pequeño tamaño. Entre 300-400 nm absorben las especies de Fe presentes en *clusters* $(FeO)_n$ de óxidos que surgen por la oligomerización incipiente sobre la superficie de especies más pequeñas. Finalmente, entre 400-650 nm absorben las nanopartículas de óxido de mayor tamaño segregadas en superficie (hematita α - Fe_2O_3). En el caso de la muestra modificada con Ti se observa una menor capacidad de absorción, posiblemente como resultado de la cubierta de las especies de Fe con los óxidos de Ti. Sin embargo existe un incremento en la absorción a longitudes de onda por debajo de 300 nm debidas a que el TiO_2 anatasa absorbe en esa región.¹⁰

En la Fig. 4 se presenta la de degradación del fármaco en función del tiempo de reacción. Se observa que con el Fe-SBA-15(20) se degrada un 44 % de IBU, en tanto que con el $TiO_2/Fe-SBA-15(20)$, la actividad se incrementó hasta un 77 %.

Es sabido que el TiO_2 en su fase anatasa es uno de los semiconductores más estudiados como fotocatalizadores. Así, la actividad adicional observada cuando se utilizó este material indicaría que en presencia de Ti se estaría produciendo un proceso fotocatalítico que aporta a la actividad del material solo modificado con Fe. Finalmente, la ventaja de proponer un proceso con un catalizador en fase heterogénea se basa en dos aspectos: 1) La fácil recuperación del medio de reacción, que disminuye los costos de operaciones más complejas y 2) La posibilidad de utilizar el sólido en varios ciclos catalíticos. Para estudiar la estabilidad de los catalizadores, se evaluó el lixiviado del metal hacia el medio de reacción, determinando la concentración de hierro al final del proceso catalítico por un método colorimétrico. Con esta técnica se encontraron concentraciones de Fe total de alrededor de 0,5 ppm cuando se utilizó el material Fe-SBA-15(20), en tanto que no se encontró Fe en solución, cuando se evaluó el material además modificado con Ti. Esto indica que puede descartarse un aporte significativo del proceso homogéneo en los resultados observados y que los sólidos podrían usarse en varios

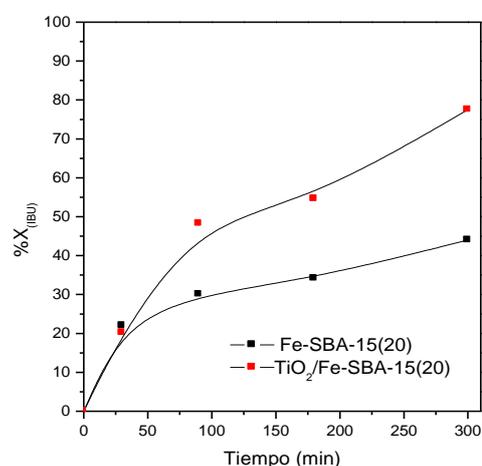


Fig. 4: Actividad catalítica de los sólidos sintetizados. pH=3.5, $[AO_7]=20$ ppm, $[H_2O_2]=75.8$, $[Cat]=1g/L$, Radiación=UV-Vis.

Los datos de la Fig. 4 se resumen en la siguiente tabla:

Tiempo (min)	%X _{IBU} (Fe-SBA-15(20))	%X _{IBU} (TiO ₂ /Fe-SBA-15(20))
0	0	0
25	~20	~25
50	~25	~40
100	~30	~50
150	~35	~60
200	~40	~70
300	44	77

ciclos catalíticos. Finalmente, se concluye que los materiales sintetizados, podrían utilizarse como catalizadores para el proceso de degradación de IBU en solución, ya que usando peróxido de hidrógeno se da lugar a un proceso foto-Fenton y cuando además los sólidos son modificados TiO_2 existe un aporte del proceso fotocatalítico que mejora la eficiencia de los materiales.

Conclusiones

Silicatos SBA-15 modificados con Fe fueron sintetizados por el método de incorporación directa de la fuente del metal en el gel de síntesis. La estructura mesoporosa en los mismos se infirió de la forma de las isotermas de fisisorción de N_2 . Por UV-Vis RD y TPR se determinó que el Fe está en forma de pequeños *clusters* altamente dispersos en la superficie de la tamiz y fuertemente ancladas en la misma. Tanto el material modificado con hierro como aquel modificado también con titanio, fueron activos en el proceso Fenton de degradación de IBU con H_2O_2 y radiación UV-Vis. No obstante, la presencia de Ti dio lugar a un incremento en la eficiencia del sólido, probablemente por la actividad adicional del Ti bajo radiación UV. La presencia del segundo metal provocó además, un incremento en la estabilidad del catalizador, el cual no mostró lixiviado del hierro al medio. Este hecho permitió descartar un aporte significativo del proceso homogéneo en los resultados observados y sugerir que los sólidos podrán usarse en varios ciclos catalíticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y UTN por el aporte financiero.

Referencias

1. Santos, J., Aparicio, I., Alonso, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ. Int.* 33 (2007) 596-601.
2. Mendez-Arriaga, F., Esplugas, S., Gimenez, J. Photocatalytic degradation of nonsteroidal anti-inflammatory drugs with TiO_2 simulated solar irradiation. *Water Res.* 42(2008)585-594.
3. Lacey, C., McMahon, G., Bones, J., Barron, L., Morrissey, A., Tobin, J. An LC-MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples. *Talanta.* 75-4 (2008) 1089-1097.
4. Chen, R., Pignatello, J.J. Structure-activity study of electronshuttle catalysis by quinones in the oxidation of aromatic compounds by the Fenton reaction. *J. Adv. Oxid. Technol.* 4 (1999) 447-453.
5. Pignatello, J., Oliveros, E., MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1-84.
6. Tekbas, M., Yatmaz, H.C., Bektas, N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst, *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 594-602.
7. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC (1998).
8. Allen, A., Hochandel, C., Ghormley, J., Davis, T. Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and γ -Radiation. *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 575-586.
9. Elías, V., Ferrero, G., Oliveira, R., Eimer, G. Photo-catalytic activity of SBA-15-based materials in the Acid Orange 7 degradation. *Micropor. Mesopor. Mater.* 236 (2016) 218-227.
10. Elías, V., Vaschetto, E., Sapag, K., Oliva, M., Casuscelli, S., Eimer, G. MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of AO7. *Catalysis Today* 172-1 (2011) 58-65.