

Materiales nanoestructurados modificados con Ni para la degradación de herbicidas.

P. M. Carraro^(1,2), T. B. Benzaquén⁽²⁾, F. J. Negretti⁽²⁾, O. M. Alfano⁽³⁾, G. A. Eimer⁽²⁾, M. I. Oliva⁽¹⁾.

^a *Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG / UNC-CONICET), Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.*

^b *Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ / UTN-CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina.*

^c *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC / UNL-CONICET), Universidad nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.*

pcarraro@frc.utn.edu.ar

La actividad agrícola de nuestra región ha intensificado en las últimas décadas la demanda de agroquímicos destinados al control de plagas, con el fin de maximizar los rendimientos de cosecha. Debido a esto se han convertido en los productos químicos industriales de mayor demanda en el mercado nacional. Estos compuestos son uno de los agentes principales que han permitido alcanzar los actuales rendimientos de la economía nacional. Sin embargo, dada su toxicidad intrínseca y persistencia ambiental, tanto en aguas superficiales como subterráneas, terminan generando un serio problema de contaminación y riesgo para la salud del hombre y del ecosistema^[1]. En los últimos años, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) han sido ampliamente utilizados para la destrucción y la mineralización de contaminantes orgánicos no biodegradables en las aguas residuales. Diferentes investigaciones revelan que las estructuras mesoporosas son preferibles para la degradación de agroquímicos^[2].

En este trabajo se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con níquel mediante el método de impregnación húmeda (Ni/MCM-41(x), donde "x" corresponde al % de metal en %p/p) y el método de incorporación directa seguido de tratamiento hidrotérmico "TH" (Ni(x)y, donde "x" es la relación molar Si/Ni (20 o 60) e "y" es el tiempo de tratamiento hidrotérmico: 0 a 7 días). Se utilizó nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de metal. Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, espectroscopia UV visible con reflectancia difusa y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción tipo foto-Fenton, utilizando un fotorreactor cilíndrico de vidrio borosilicato rodeado de 4 lámparas UV-visible a temperatura ambiente y con un pH cercano al neutro. Se discute la influencia del método de síntesis, propiedades estructurales, texturales y químicas de los materiales estudiados, con el objetivo de mejorar su estructura para su utilización en la degradación agroquímicos.

En los patrones de difracción de rayos X se observó que todos los materiales poseen estructura mesoporosa altamente ordenada tipo MCM-41, con poros distribuidos en arreglo hexagonal. En el caso de las muestras sintetizadas por el método de impregnación, se observó una pérdida relativa del ordenamiento estructural al aumentar la carga de níquel. Del mismo modo, en las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico, para tiempos de TH mayores a 3 días, se observó una disminución del ordenamiento estructural. Por lo tanto, a pesar de que la mesoestructura se formó sin TH (0 días), una mejora notable en el orden estructural se logró cuando las muestras fueron tratadas hidrotérmicamente. Un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 3 días parece ser el óptimo para obtener una mejor estructura. Así, el tiempo de síntesis tiene un efecto considerable sobre la regularidad estructural de estos materiales.

Por otro lado, la regularidad estructural de los materiales se corroboró mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Todas las muestras mostraron isotermas de tipo IV, típicas de estructuras mesoporosas,

las cuales presentan un bucle de histéresis tipo H4 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, con ramas paralelas y casi horizontales. Además, todas las muestras presentaron alta superficie específica (S_{BET}) y volumen de poros (V_{TP}), típicos de materiales mesoporosos. Sin embargo, una ligera disminución de estos valores se observa tanto en las muestras Ni/MCM-41 con las mayores cargas de Ni y en las muestras sintetizadas por el método de incorporación directa, al aumentar los días de TH. Por espectroscopia UV-Vis se infirió en la presencia de distintas especies de Ni en las estructuras mesoporosas.

La Figura 1.a y b muestra la degradación del herbicida atrazina en función del tiempo de las muestras para los materiales sintetizados, manteniendo constante el resto de las variables de reacción (la concentración inicial de catalizador, la concentración de H_2O_2 adicionada y la radiación). Como se puede observar, un incremento de la carga del metal arrojó un aumento en la actividad del material para las muestras sintetizadas por el método de impregnación húmeda, así con la muestra Ni/MCM-41(15) se alcanzó aproximadamente un 70 % de degradación del contaminante. Mientras que, en el caso de las muestras sintetizadas por síntesis hidrotérmica (Figura 1.b) este comportamiento no se mantuvo, obteniéndose una mejor actividad catalítica en las muestras con relación Si/Ni=60. Por otro lado, las muestras sin TH mostraron una actividad ligeramente mayor a igual contenido de metal.

Por lo cual, se demuestra con estos resultados que el empleo de otras especies de metales de transición distintas al hierro, constituye un campo de investigación que ofrece posibles soluciones en el diseño de nuevos catalizadores para la aplicación de la reacción tipo foto-Fenton, a la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso.

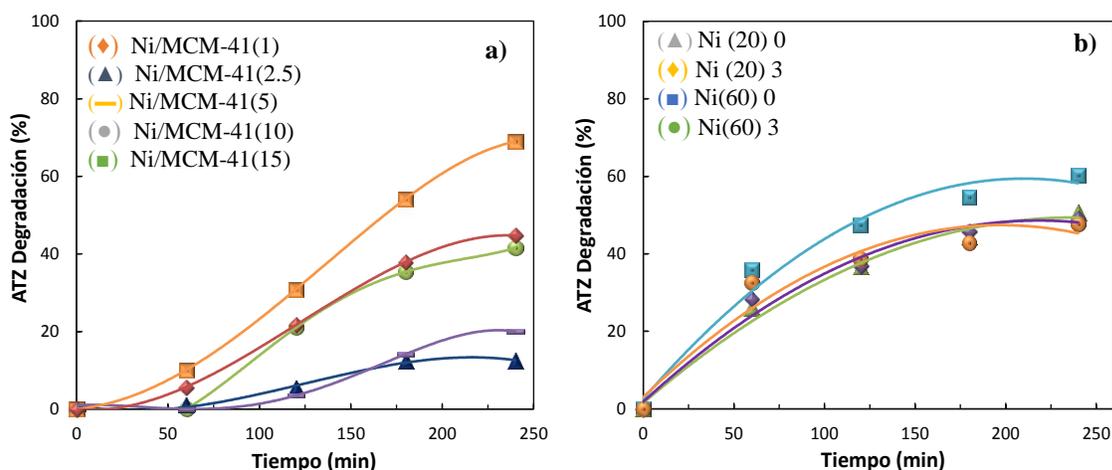


Figura 1. Degradación de ATZ en función del tiempo para las reacciones foto-Fenton heterogéneas para las muestras a) Ni/MCM-41 y b) relación Si/Ni = 20 y 60.

Palabras claves: atrazina, níquel, MCM-41, PAO's.

Área de interés: Área 2, Nanomateriales

Tipo de presentación: Oral () Poster (X)

Referencias:

- [1] Benzaquén T.B., Benzzo M.T., Isla M.A., Alfano O.M. (2012). Quantum Efficiencies of the Photo-Fenton Degradation of Atrazine in Water. *Water Sci. Technol.* 67 210–216.
- [2] Benzaquén T.B., Cuello N.I.; Alfano O.M., Eimer G.A. (2017). Degradation of Atrazine over a heterogeneous photo-fenton process with iron modified MCM-41 materials. *Catalysis Today*. In press.