



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Catalizadores nano-estructurados aplicados al proceso foto-Fenton heterogéneo para degradar herbicidas en fase acuosa

Benzaquén, Tamara B.^{1*}; Barrera Díaz, Deicy A.²; Galla, Agustina¹; Alfano, Orlando M.³; Eimer, Griselda A.¹

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), UTN, FRC, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina. tbenzaquen@frc.utn.edu.ar

² Instituto de Física Aplicada (INFAP), UNSL, Avenida Ejército de los Andes 950, Bloque II, 2º Piso, 5700, San Luis, Argentina.

³ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL, Ruta Nacional 168, Km. 0 - Paraje "El Pozo", 3000, Santa Fe, Argentina.

Palabras Claves: Materiales Mesoporosos, Proceso Fenton Heterogéneo, Degradación, Contaminantes

Resumen

Se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo SBA-15 y KIT-6 modificados con hierro mediante el método de impregnación húmeda con diferentes cargas del metal. Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, TPR y UV-vis-RD.

Estos materiales mesoporosos estructurados modificados con hierro fueron probados con éxito en la reacción de degradación de atrazina en agua con el proceso foto-Fenton heterogéneo, utilizando radiación UV-visible, temperatura ambiente y un pH cercano al neutro. Dependiendo de la dispersión y el tamaño de las diferentes especies de hierro, los nanocompuestos mostraron diferentes comportamientos catalíticos. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores Fe/SBA-15(10) y Fe/KIT-6(5) exhibieron las actividades más altas.

Por lo tanto, el alto rendimiento de estos materiales indica que el proceso foto-Fenton heterogéneo también se puede emplear eficazmente para tratar aguas residuales que contienen contaminantes tales como herbicidas, con el fin de reducirlos a moléculas más simples y menos tóxicas.

Abstract

SBA-15 and KIT-6 materials have been synthesized and modified with iron by the wet impregnation method with different metal loadings. The different meso-structures obtained were characterized by N₂ adsorption, TPR and UVVIS-RD.

These iron-containing mesostructured materials have been successfully tested for the heterogeneous photo-Fenton degradation of atrazine aqueous solutions using UV-visible irradiation at room temperature and close to neutral pH. Depending on the dispersion and size of the different iron species, the nanocomposites showed different catalytic behaviors. The results showed that the Fe/SBA-15(10) and Fe/KIT-6(5) catalysts exhibited the highest activities.

Thus, the high performance of these materials indicates that the heterogeneous via of photo-Fenton process can also be efficiently employed to treat wastewaters containing pollutants such as herbicides, in order to reduce them to simpler and less toxic molecules.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Las reacciones Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [1,2] y foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$) [3,4] se presentan como opciones muy promisorias para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias altamente tóxicas y recalcitrantes [5]. La aplicación de estos procesos al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste y toxicidad de las sales ferrosas y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Este proceso, puede llevarse a cabo en fase homogénea (proceso convencional) o heterogénea en el cual se emplea un sólido contenedor/portador del hierro. No obstante, se ha informado que el proceso Fenton convencional puede adolecer de algunos inconvenientes tales como: un alto consumo de peróxido de hidrógeno, una alta concentración de hierro en solución remanente en el agua tratada y condiciones de pH ácido, factores que llevan a la necesidad de un tratamiento posterior. Parte de los inconvenientes del proceso Fenton convencional pueden evitarse mediante el empleo de un catalizador heterogéneo.

Los materiales mesoporosos tienen gran interés en aplicaciones catalíticas, debido a su buena distribución de tamaño de poro/volumen, lo cual permite que cientos de moléculas puedan difundirse efectivamente a los sitios activos internos, aumentando su actividad por unidad de volumen [6]. Los fotocatalizadores mesoporosos son, no solamente altamente porosos sino ordenados, con áreas superficiales específicas elevadas [7] y alta estabilidad térmica. Trabajos previos han modificado con hierro materiales mesoporoso tipo SBA-15 y KIT-6 mostrando excelentes propiedades físicas, ópticas y catalíticas [8].

Se sabe que los herbicidas, en su gran mayoría, están formados por moléculas orgánicas muy complejas, que son difícilmente biodegradables debido a su tamaño, a la carencia de sitios reactivos y al elevado grado de toxicidad. Un tratamiento químico, por lo tanto, puede originar la ruptura de estos compuestos orgánicos recalcitrantes en fragmentos más pequeños, menos tóxicos y más biodegradables.

En el presente trabajo fotocatalizadores mesoporosos se prepararon soportando especies de hierro sobre sílice mesoporosa SBA-15 y KIT-6 para su aplicación en la reacción foto-Fenton en fase heterogénea para la degradación del herbicida comercial atrazina en agua.

Experimental

Síntesis de catalizadores de hierro

Se sintetizaron dos soportes catalíticos de sílice, SBA-15 y KIT-6. La síntesis de los dos soportes se llevó a cabo a temperatura ambiente sin tratamientos hidrotérmicos basándose en los procesos descritos por Barrera et al. [9] y Kleitz et al. [10], respectivamente. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo utilizando los dos soportes descritos anteriormente y la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Se realizó una impregnación incipiente utilizando etanol como disolvente en un volumen diez veces mayor al volumen total de poros de los soportes. La mezcla se mantuvo en contacto por 90 minutos en un rotoevaporador con ultrasonido a 50 °C. Posteriormente se llevó a cabo un proceso de secado a 60 °C por 12 h y finalmente se calcinó a 350 °C durante 3 h. Se realizaron 5 impregnaciones con cada soporte, utilizando diferentes porcentajes de hierro teórico denominándose las muestras de la siguiente manera: *Fe/SBA-15 (X)* y *Fe/KIT-6 (X)*, donde X corresponde a 1, 2.5, 5, 10 y 15 % p/p.

Dispositivo experimental

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de la atrazina fue un fotoreactor isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato, rodeado por 4 lámparas tubulares UVvis (Actinic BL 20 W, philips) que actúan como fuente de radiación. Las mismas se encuentran colocadas de manera simétrica alrededor del reactor y emiten en un espectro continuo entre 350 y 400 nm. Por el espacio anular circula una suspensión acuosa de ATZ (en concentraciones de 30 ppm) que contiene una



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentraciones de 1 g L^{-1} . El dispositivo experimental incluye en el fondo del reactor una pieza de vidrio sinterizado la cual permite la introducción de aire al sistema de reacción, el cual mantiene el catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta un tubo de vidrio borosilicato colocado en el centro del reactor que permite la circulación de agua de refrigeración ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Determinaciones analíticas

Las muestras de reacción fueron filtradas para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina mediante HPLC con detector UV (ii) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro a 350 nm [11]; y (iii) de Fe en solución, para controlar la existencia o no de lixiviado, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm [12].

Caracterización de los materiales

La caracterización textural se llevó a cabo mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un equipo manométrico (Micromeritics ASAP 2000). Previo al análisis las muestras se desgasaron a 200°C por 10 h . La superficie específica (S_{BET}) de todos los materiales se estimó por el método de Brunauer, Emmett y Teller usando los datos de adsorción de N_2 a 77 K en los siguientes rangos de presión relativa (p/p^0): SBA-15, Fe/SBA-15 (10 %) ($0.05-0.20$), KIT-6 ($0.05-0.13$) y Fe/KIT-6 (5 %) ($0.05-0.13$). Los volúmenes de microporos ($V_{\mu\text{p-}\alpha}$), mesoporos primarios (V_{PMP}) y superficie de los mesoporos primarios (S_{MPP}) fueron evaluados por el método α_s -plot utilizando la isoterma de referencia del material Li-Chrospher. El volumen total de poros (V_{TP}) fue obtenido con la regla de Gurvich a una $P/P^0 = 0.98$. Las distribuciones de tamaño de poro (PSD, por sus siglas en inglés) de los materiales estudiados fueron obtenidas por el método NLDFT incluido en el software AsiQwin, v. 2.0 (Quantachrome Instruments) donde para SBA-15 y Fe/SBA-15 (10%) el Kernel utilizado fue “ N_2 a 77 K en sílice (poro cilíndrico, NLDFT, rama de desorción” y en el caso de KIT-6 y Fe/KIT-6 (5 %) se utilizó un kernel similar pero utilizando la rama de adsorción. Los experimentos de reducción térmica programada (TPR por sus siglas en inglés) se realizaron en un equipo ChemBET 3000, con un flujo de H_2 diluido al 8% en N_2 , con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Además, los materiales se caracterizaron por UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis RD) registrando los espectros en el modo de absorbancia, en el rango de longitud de onda de $200-900 \text{ nm}$.

Resultados y discusión

Evaluación catalítica de los catalizadores

Posteriormente se investigó la viabilidad de degradación del contaminante, aplicando la reacción foto-Fenton Heterogénea con diferentes cargas de Fe sobre los soportes catalíticos de sílice, SBA-15 y KIT-6, bajo las mejores condiciones de reacción previamente establecidas en trabajos anteriores [13].

La Figura 1 muestra la degradación de ATZ en función del tiempo para cinco cargas diferentes de Fe: 1, 2.5, 5, 10 y 15 %p/p, con el soporte KIT-6 (Figura 1 a)) y las mismas cinco cargas de Fe con el soporte SBA-15 (Figura 1 b)), manteniendo constante la Concentración inicial de Catalizador (C_{CAT}^0), la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$) y la radiación. Como se puede observar en el caso de las muestras realizadas con KIT-6, un incremento de la carga del metal de 1 a 5 %p/p produjo un aumento en la actividad del material. Mientras que, las muestras con mayor contenido de hierro (10 y 15 %p/p) presentaron una disminución en la actividad, desfavoreciendo la degradación del contaminante. Probablemente la aparición de nuevas especies de Fe, no activas para la reacción, estarían dando cuenta de los resultados observados. Además, como se puede observar las muestras preparadas con KIT-6 presentaron un comportamiento en la degradación del contaminante variable en función a las cargas de metal estudiadas. Por lo contrario, las muestras preparadas con SBA-15 no

presentaron ninguno de los comportamientos mencionados, visto que una variación en la carga del metal no mostro significativos cambios en el comportamiento de los resultados obtenidos. Además, como se puede observar las muestras con mayor contenido de hierro (10 y 15 %p/p) presentaron la mayor actividad catalítica.

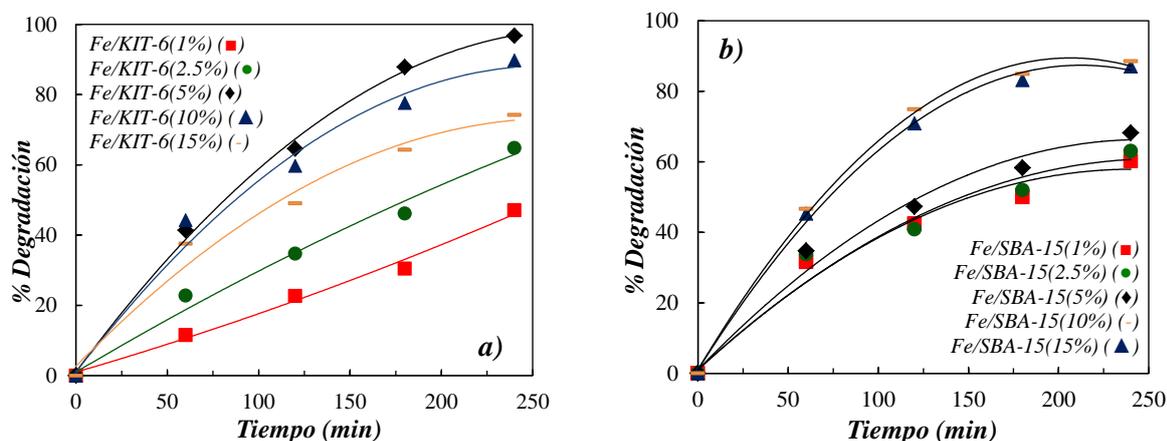


Figura 1. Degradación de ATZ (%) en función del tiempo para las reacciones foto-Fenton heterogéneas para los catalizadores de **a)** Fe/KIT-6(X) y **b)** Fe/SBA-15(X)

Finalmente como se puede observar, los mejores comportamientos en la degradación de ATZ se observaron con Fe/KIT-6(5), aproximadamente del 100% de degradación a los 240 min de reacción; y con Fe/SBA-15(10), aproximadamente del 90% de degradación en el mismo tiempo de reacción. Cabe señalar que, se midió en todos los casos el consumo de H_2O_2 para las reacciones foto-Fenton heterogéneas investigadas, y los consumo observado fueron considerablemente menores a los encontrados en bibliografía para la reacciones Fenton en fase homogénea [14].

Caracterización

En la Figura 2 a. se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los soportes y de los catalizadores que presentaron el mejor comportamiento en la degradación de atrazina.

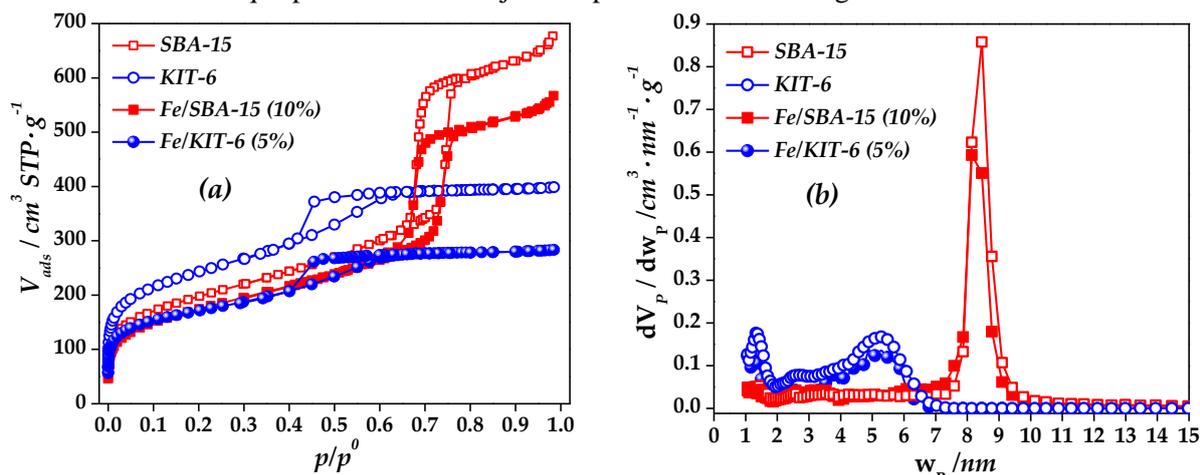


Figura 2. a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y b) Distribución de tamaño de poros

Se observa que los cuatro materiales presentan isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC con bucles de histéresis característicos de materiales mesoporosos de este tipo. Se puede ver una reducción la capacidad de adsorción de los catalizadores con respecto a los soportes al igual que en el volumen total de poros, lo cual puede estar relacionado con la distribución del hierro en la superficie y en la porosidad del material. No se observa ningún cambio significativo en la forma de las

isotermas entre soportes y catalizadores, evidenciando que la incorporación del hierro no afectó drásticamente los soportes. En las PSD mostradas en la Figura 1 b. se puede apreciar que no hubo un cambio significativo en la distribución de tamaño de poros entre los soportes y los catalizadores, sin embargo, sí se observa una gran diferencia de tamaños de poros entre los soportes KIT-6 y SBA-15, y sus respectivos catalizadores.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales de los soportes y sus respectivos catalizadores obtenidas a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{MPP} (m^2/g)	$V_{\mu P-\alpha}$ (cm^3/g)	V_{MPP} (cm^3/g)	V_{TP} (cm^3/g)
SBA-15	710	475	0.04	0.81	1.04
Fe/SBA-15 (10 %)	630	426	0.02	0.63	0.87
KIT-6	870	747	0.09	0.52	0.62
Fe/KIT-6 (5 %)	620	433	0.08	0.35	0.44

En la Figura 3 se muestran los TPR de los catalizadores obtenidos.

En el caso de la muestra Fe/KIT-6 (5%) se observan tres picos, alrededor de 290, 450 y 580 °C. Los dos primeros picos están relacionados con la reducción de Fe_2O_3 a Fe^{2+} (procesos $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+/2+}$ y $Fe^{3+/2+} \rightarrow Fe^{2+}$, respectivamente) [15]. La separación de estos dos picos puede ser debida a las diferentes interacciones de Fe_2O_3 con el soporte o a diferentes ubicaciones dentro de la

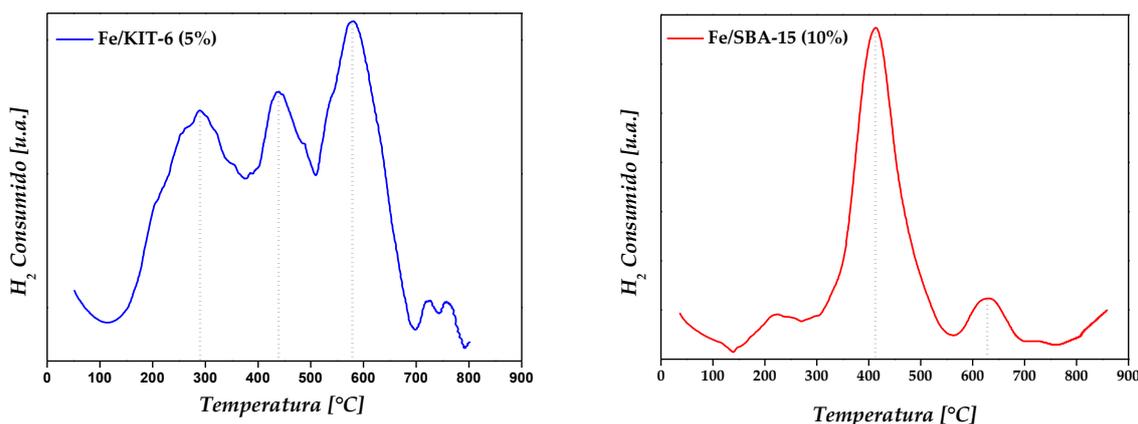


Figura 3. Perfiles de reducción térmica programada (TPR) de Fe/KIT-6 (5 %) y Fe/SBA-15 (10 %).

estructura del catalizador. El tercer pico se relaciona al proceso de reducción de Fe^{2+} a Fe^0 . Como se puede observar, en la muestra Fe/KIT-6 (5%) es posible la reducción completa del hierro, probablemente debido a la presencia de especies de óxidos de hierro de mayor tamaño con menor interacción con la matriz, lo que facilitaría la reducción al menor estado de oxidación (valencia cero) [16]. Por último, las señales menos intensas entre 700 y 800 °C estarían relacionadas a especies Fe^{3+} en red de difícil reducibilidad [17]. Esta alta temperatura de reducción es indicativa del efecto de apantallamiento del soporte mesoporoso, que protege los cationes aislados Fe^{3+} del ataque de H_2 [17].

En el TPR de Fe/SBA-15 (10%) se pueden apreciar dos picos bien resueltos de consumo de H_2 , uno a 400°C y otro por encima de 600°C, que pueden estar relacionados con los dos primeros procesos de reducción mencionados. Por lo tanto, las especies de

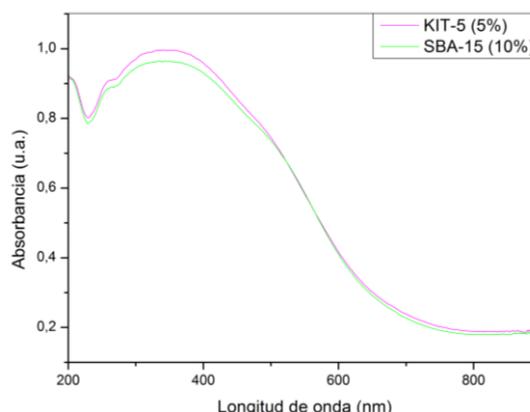


Figura 4. Espectros de UV-Vis RD de las muestras Fe/KIT-6 (5 %) v Fe/SBA-15 (10 %).



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Fe^{3+} se reducen sólo a especies Fe^{2+} , que se estabilizarán en la estructura de SBA-15 con mayor resistencia a la reducción.

Los espectros UV-Vis RD de las muestras evaluadas se pueden observar en la Figura 4. Como se puede observar la muestra Fe/SBA-15(10%) presenta levemente más óxidos, de mayor tamaño los que pueden bloquear las especies aisladas responsables de la actividad catalítica del sólido (sitios activos). Por su parte, la muestra Fe/KIT-6(5%) presenta óxidos de levemente de menor tamaño y más reducibles; los que podrían bloquear menos sitios activos, y en consecuencia la actividad catalítica del sólido se ve favorecida.

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente fotocatalizadores mesoporosos modificados con hierro mediante el método de impregnación húmeda, sobre sílice mesoporosa SBA-15 y KIT-6. Este método aparece como una vía de síntesis efectiva, simple y de bajo costo. Todos los materiales exhibieron superficie específica alta, volumen de poro elevado y buena regularidad estructural, conservando la estructura mesoporosa original.

Los materiales sintetizados fueron evaluados en el proceso foto-Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de soluciones acuosas del herbicida comercial atrazina. A partir de estos resultados se pudo determinar que, ambos soportes predijeron buenas conversiones del contaminante orgánico. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores Fe/SBA-15(10) y Fe/KIT-6(5) exhibieron degradaciones del contaminante por encima del 90% en un tiempo de reacción de 240 min.

Así, se lograron obtener materiales que consuman bajas cantidades de oxidante y proporcionen un catalizador estable y efectivo para la obtención de altas tasas de degradación. En consecuencia, el proceso de foto-Fenton heterogéneo presentado, aparece como una vía de pre-tratamiento muy prometedora capaz de mejorar la biodegradabilidad de agua contaminada con productos químicos recalcitrantes, como lo son la mayoría de los agroquímicos.

Referencias

- [1] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65, 899 (1894).
- [2] H.J.H. Fenton, H. Jackson, *J. Chem. Soc. Trans.* 75, 1 (1899).
- [3] J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944 (1992).
- [4] J.J. Pignatello, D. Lui, P. Huston, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1832 (1999).
- [5] S.L. Orozco, E.R. Bandala, C.A. Arancibia-Bulnes, B. Serrano, R. Suárez-Parra; I. Hernández-Pérez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 198, 144 (2008).
- [6] D.M. Antonelli, J.Y. Yingt, *Op. Coll. Inter. Sci.*, 1, 523 (1996).
- [7] M. Mesa Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, *Microporous Mesoporous Mat.*, 112, 338 (2008).
- [8] E. Montiel-Palacios, A.K. Medina-Mendoza, A. Sampieri, C. Angeles-Chávez, I. Hernández-Pérez, R. Suárez-Parra, *J. Cer. Proc. Res.*, 10, 548 (2009).
- [9] D. Barrera, J. Villarroel-Rocha, L. Marengo, M. Oliva, K. Sapag; *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 975-988.
- [10] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryong, *Chem. Commun.* 17 (2003) 2136-213.
- [11] AO Allen, JA Hochanadel, JA Ghormley, TW Davis. *J Phy Chem*, 1952, 56:575-586.
- [12] APHA AWWA WEF, 1995, 19h Ed.
- [13] T.B. Benzaquen, N.I. Cuello, O.M. Alfano and G.A. Eimer. *Catalysis Today* (2017). CATTOD-D-17-00016. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.021>
- [14] T B. Benzaquén, M A. Isla, and O. M. Alfano. *J Chem Technol Biotechnol* (2014) 459-467.
- [15] B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, S. Kieger, *J. Catal.* 195 (2000) 298-303.
- [16] H. Hayashi, L. Chen, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 81-89.
- [17] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158 (1996) 486-501.