



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Influencia del contenido de Fe en la actividad catalítica de silicatos mesoporosos SBA-15 aplicados a procesos foto-Fenton para la degradación de colorantes azoicos.

Elías Verónica R.<sup>1\*</sup>, Ochoa Rodríguez Pablo A.<sup>1</sup>, Vaschetto Eliana G.<sup>1</sup>, Pecchi Gina A.<sup>2</sup>, Casuscelli Sandra G.<sup>1</sup>, Eimer Griselda A.<sup>1\*</sup>

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

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

**Palabras Claves:** SBA-15, Hierro, Especies metálicas, Estabilidad, foto-Fenton

#### Resumen

Se sintetizaron silicatos mesoporosos con estructura SBA-15 modificados con Fe por un método postsíntesis simple y rápido. La regularidad estructural se determinó por DRX a bajo ángulo y por fisisorción de N<sub>2</sub>. Las técnicas de UV-Vis RD y TPR fueron utilizadas para analizar las diferentes especies de Fe desarrolladas en función de la carga metálica depositada. Todos los materiales se evaluaron en la degradación del colorante azoico (AO7) por un proceso foto-Fenton bajo radiación UV-Vis y utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se encontró que a pH de 3,5 los materiales fueron estables al lixiviado del metal y todos alcanzaron elevadas degradaciones de AO7 y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No obstante, un incremento en la carga del metal desde 1 al 2,5 % p/p provocó un marcado aumento en la mineralización, en tanto que esto no se observó para cargas mayores (5 y 10 % p/p). Esto permitió inferir que las especies aisladas de Fe serían las activas en el proceso y se desarrollan en los materiales para cargas de hasta 2,5 % p/p. Mayores cargas provocan la segregación de estas especies aisladas desde el interior de los canales hacia la superficie externa generando nanopartículas de óxidos de mayor tamaño que son menos eficientes catalíticamente.

#### Abstract

Mesoporous silicates SBA-15 were modified with Fe by a fast and easy postsynthesis method. The structural order was determined by low angle XRD and N<sub>2</sub> physisorption. By UV-Vis DR spectroscopy and TPR measurements the Fe species developed on the solids as a function of the metal loading could be analyzed. All silicates were tested in the azo-dye AO7 degradation by a foto-Fenton process under UV-Vis radiation and using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The materials were stable to the Fe leaching at pH of 3.5 and showed high AO7 and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation. Nonetheless, increasing the Fe loading from 1 to 2.5 % wt. provoked an increase on the azo-dye mineralization, while this fact was not observed for the major loadings (5 and 10 wt.%). This behavior allows to infer that isolated Fe species are the active for the foto-Fenton process and are developed in the silicate structure until a loading of 2.5 wt.%. For its part, increasing the metal loading results in the segregation of the isolated species from the inside of the mesoporous channels to the outer surface, giving place to the formation of bigger size oxide nanoparticles which are catalytically less efficient.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Introducción

La presencia de diferentes sustancias orgánicas contaminantes que alcanzan los cursos de agua como consecuencia de la actividad industrial, resulta en uno de los problemas más importantes en la actualidad. Entre las sustancias orgánicas que frecuentemente se encuentran, los colorantes azoicos que provienen de las operaciones de teñido en industrias textiles y en curtiembres, son particularmente peligrosas por ser tóxicas y carcinógenas. Para resolver este problema se han propuesto los llamados “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAOs) que hacen uso de especies radicalarias altamente oxidantes capaces de degradar la materia orgánica. En este sentido, para el tratamiento de aguas residuales se han obtenido interesantes resultados aplicando los procesos foto-Fenton basados en la reacción redox entre las especies de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), con la consecuente generación de radicales libres [1]. No obstante, los procesos Fenton homogéneos tienen la desventaja de necesitar tratamientos para la eliminación de los iones Fe en solución, lo cual trae aparejado costos adicionales. Para resolver este inconveniente se ha propuesto inmovilizar en soportes a especies activas, con el objetivo de desarrollar catalizadores en fase heterogénea [2]. De hecho, existen trabajos que reportan el uso de catalizadores sintetizados incorporando especies metálicas en la estructura de diferentes soportes como pueden ser zeolitas, arcillas, resinas y materiales mesoporosos en base a silicio o carbono [3,4]. El interés en este tipo de catalizadores para ser aplicados en los diferentes PAOs, se basa en que son ambientalmente compatibles y que su aplicación en procesos del tipo Fenton radica en que pueden producir la descomposición del oxidante inocuo,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , generando los radicales libres altamente reactivos ( $\text{OH}^*$ ) [5]. Así, en este trabajo se propone el uso de tamices moleculares silíceos del tipo SBA-15 como soportes para las especies activas de Fe. Se presenta el estudio de la influencia de la carga del metal en el soporte mesoporoso, sobre las especies metálicas desarrolladas en los mismos, y su impacto en la actividad catalítica de los materiales para la degradación del colorante azoico Ácido Naranja 7 (AO7) en procesos foto-Fenton utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante y asistidos por radiación UV-Vis.

### Experimental

#### *Síntesis*

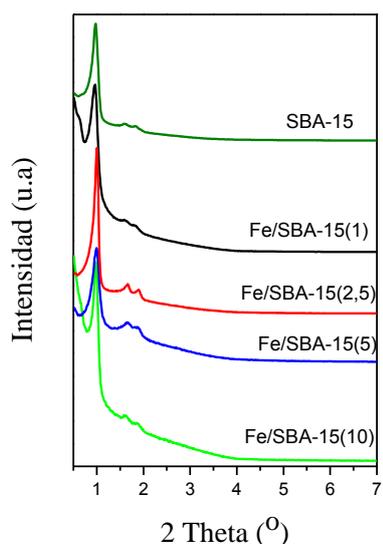
El tamiz SBA-15 fue sintetizado siguiendo lo reportado en [6] utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en HCl 2 M a 40 °C. Luego de agregar tetraetoxisilano, la agitación se continuó por 4 h. Esta mezcla fue luego envejecida sin agitación a 40 °C por 20 h y finalmente 48 h a 80 °C. El sólido se lavó, secó a 60 °C y calcinó a 500 °C por 8 h. Estos tamices se modificaron por el método de impregnación húmeda, con una carga teórica de 10, 5, 2.5 y 1 %p/p de Fe, utilizando nitrato de hierro noahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) como fuente del metal y etanol como solvente. Los sólidos fueron calcinados a 350 °C durante 3 h. Los materiales se denominaron Fe/SBA-15(x), donde “x” indica el contenido teórico del metal.

#### *Caracterización*

La caracterización se llevó a cabo por análisis de Rayos X Panalytical-Empyrean con detector PIXcel 3D con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  en el rango de 0,5 a 7 °. Los espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se midieron en un espectrómetro Jasco 650 equipado con esfera integradora en el rango de longitudes de onda de 200 a 900 nm. El espectro original fue ajustado con tres bandas por el método de mínimos cuadrados. El ajuste de la curva permitió calcular el área relativa de cada banda con un  $R^2 \geq 0,999$  y  $\chi^2 < 0.0001$ . La concentración de Fe total presente en las muestras líquidas al final de la reacción, se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando fenantrolina (3500-Fe D) [7]. Este método también fue utilizado para conocer la concentración de Fe total en los sólidos, previa disgregación de los mismos en medio ácido. Se midieron las isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  correspondientes a los sólidos utilizando un equipo Micromeritics TriStar II

3020 V1.03. A partir de estas isothermas se midió el volumen de poros ( $V_p$ ), el área específica aplicando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el rango de presión relativa ( $P/P_0$ : 0,1-0,25) y el diámetro de poros ( $D_p$ ) aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). 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).

### Resultados y discusión

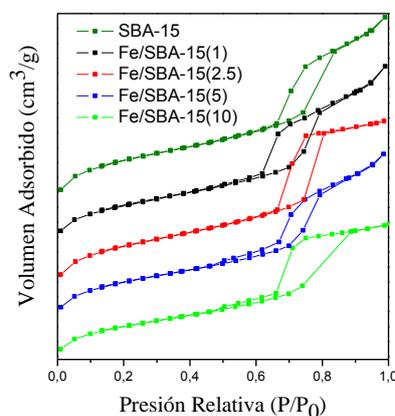


**Figura 1.** Patrones de DRX a bajo ángulo de los sólidos Fe/SBA-15(x).

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados. En todos se ven picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200) característicos de estructuras con ordenamiento hexagonal y simetría  $p6mm$  de los silicatos SBA-15. La presencia de los tres picos en todos los patrones indica que incluso para las mayores cargas de Fe se mantuvo la regularidad estructural de largo alcance.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se muestran en la Figura 2 y en la Tabla 1 se reportan los parámetros fisicoquímicos. Todas las isothermas son del tipo IV según la clasificación de IUPAC [8]. Las mismas son reversibles hasta valores de presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0,6-0,7, excepto para las muestras con las mayores cargas de Fe,

las cuales son reversibles hasta 0,5 de  $P/P_0$ . De la forma de las isothermas puede concluirse que la condensación capilar se observa en la rama de adsorción a presiones relativas que van entre 0,6-0,7 y hasta 0,8-0,9 e indica el llenado de los mesoporos.



**Figura 2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  los sólidos Fe/SAB-15(x).

**Tabla 1:** Parámetros texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Área ( $cm^2/g$ )	$D_p$ (nm)	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	Espesor de pared (nm)
SBA-15	893	6,83	1,11	3,59
Fe/SBA-15(1)	787	6,76	1,06	3,78
Fe/SBA-15(2,5)	863	6,11	1,00	4,00
Fe/SBA-15(5)	778	6,75	0,99	3,50
Fe/SBA-15(10)	708	5,83	0,81	4,55

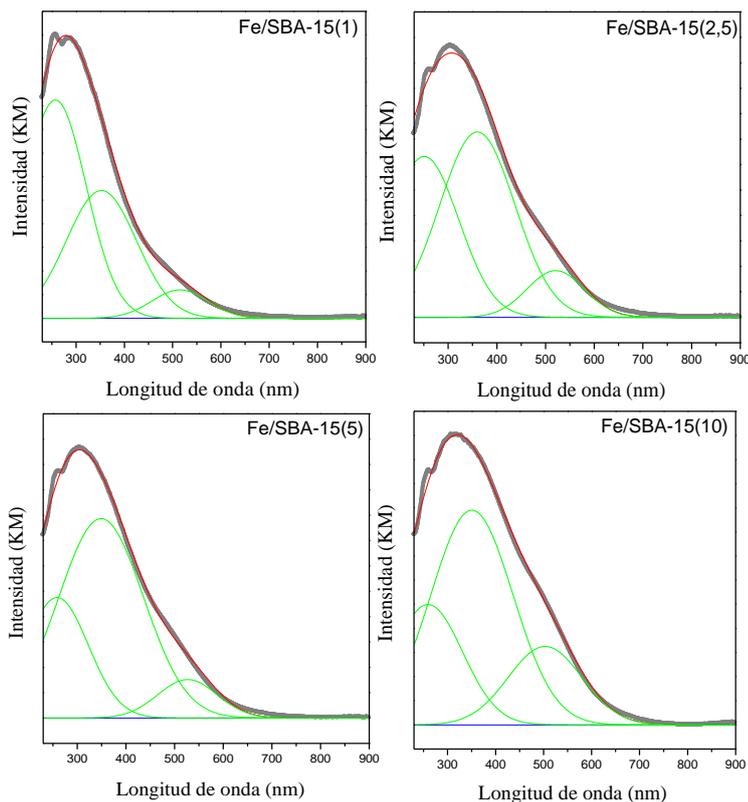
<sup>a</sup> Determinado por colorimetría.  $E_p = D_p - a_0$ .

exhiben ciclos de histéresis del tipo H1 según la clasificación de IUPAC, excepto para los sólidos con las mayores cargas de Fe (Fe/SBA-15(5) y Fe/SBA-15(10)) que presentan ciclos que pueden considerarse una mezcla entre los ciclos H1 y el H3 [8]. El hecho que para estos materiales el ciclo de histéresis en la rama de desorción se cierre a presiones relativas menores que para las otras muestras (0,45 de  $P/P_0$  en lugar de 0,6) indica que en esos materiales existen poros que estarían bloqueados.

Mientras más pronunciada es la pendiente de la curva en esta región, más estrecha será la distribución en el tamaño de los mesoporos que se están llenando. En las curvas de los materiales presentados en este trabajo, se observa que la diferencia en el tamaño es muy baja y que el mismo disminuye con el aumento en la carga de Fe. Las isothermas

Esto es de esperarse en materiales modificados por impregnación con altos contenidos de metal. En este sentido, se observó también una disminución del área específica y el volumen de poro ( $V_p$ ), así como un incremento en el espesor de la pared ( $E_p$ ).

Con la espectroscopia de UV-Vis RD se estudió la localización y entorno de coordinación de los iones de  $Fe^{3+}$  en la estructura SBA-15, como función del contenido metálico. Los sólidos presentan



**Figura 3.** Espectros de UV-Vis RD de los sólidos Fe/SBA-15(x). (gris: datos experimentales, rojo: datos del ajuste).

**Tabla 2:** Composición química y distribución relativa de las especies de Fe presentes en los catalizadores sintetizados: Fe/SBA-15(x).

Catalizador	Contenido de Fe (%p/p) <sup>a</sup>	Distribución de las especies de Fe (% área relativa)					
		$Fe^{3+}$ aislado		Clusters		Nanopartículas de óxidos	
		% área	% p/p Fe	% área	% p/p Fe	% área	% p/p Fe
Fe/SBA-15(1)	1,6±0,1	47	0,75	45	0,72	8	0,13
Fe/SBA-15(2,5)	2,5±0,2	30	0,75	58	1,45	12	0,30
Fe/SBA-15(5)	4,6±0,1	22	1,01	68	3,13	10	0,46
Fe/SBA-15(10)	7,2±0,7	20	1,44	59	4,25	21	1,51

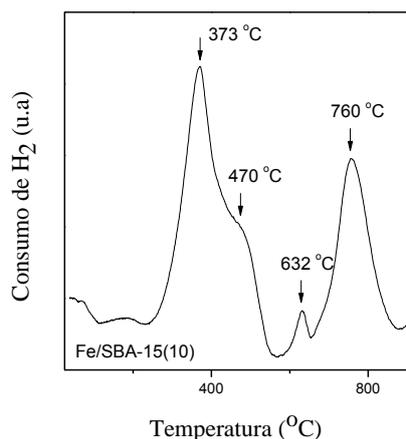
nanopartículas de óxidos de mayor tamaño que al crecer lo suficiente terminan segregándose desde el interior de los poros hacia la superficie externa de la matriz silícea. La presencia de iones Fe en estas partículas provoca la absorción correspondiente al máximo a mayores longitudes de onda. De los datos

espectros que resultan de la absorción en 3 regiones diferentes [9]. Estas pueden visualizarse en los espectros de los materiales presentados en la Figura 3, los cuales fueron deconvolucionados en 3 bandas características cuyos máximos están alrededor de: 255, 350 y 520 nm. Los datos de los ajustes se reportan en la Tabla 2. La región del primer máximo se asocia a la transferencia de carga entre los átomos de Fe y O la cual se produce cuando los iones del metal están muy dispersos en la estructura. La absorción en esta región surge cuando los iones de  $Fe^{3+}$  se anclan a la superficie uniéndose a átomos de O como consecuencia de reacciones de esterificación con los grupos hidroxilos presentes en la misma (grupos silanoles superficiales) [10]. Cuando estas especies incrementan en número, los iones comienzan a acercarse resultando en una oligomerización incipiente que da lugar a la formación de pequeños clusters  $(FeO)_n$  donde los iones del metal se encuentran

octaédricamente coordinados. Estas especies de  $Fe^{3+}$  serían las responsables de la absorción en la región del segundo máximo. Cuando el contenido del metal se incrementa, la unión de los clusters superficiales resulta en la formación de

de la Tabla 2 se observa que, a medida que disminuye el contenido metálico, se estaría produciendo un efecto cuántico debido a la disminución en el tamaño de las especies generadas las cuales se encuentran más dispersas resultando en el corrimiento de la absorción a menores longitudes de onda.

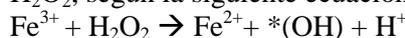
Con el objetivo de profundizar el análisis de las especies metálicas desarrolladas en los soportes síliceos, se utilizó la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR). En el perfil de reducción del sólido con la mayor carga presentado en la Figura 4, existen 4 temperaturas definidas que corresponden a los diferentes procesos de reducción. El consumo de H<sub>2</sub> a 373 °C se debe a la



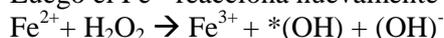
**Figura 4.** Perfil de reducción de los sólidos Fe/SBA-15(x).

reducción parcial de las especies de Fe<sup>3+</sup> presentes en nanopartículas de óxido que pasan a una mezcla de Fe<sup>3+/2+</sup>. El hombro que a 470 °C corresponde a la ulterior reducción a Fe<sup>2+</sup>. Por su parte, el pico de reducción a 632 °C corresponde a la muy baja proporción de las especies que pudieron reducirse hasta su forma metálica (Fe<sup>0</sup>). El hecho que esta temperatura sea tan alta indica que las especies de Fe presentes en este material son difíciles de reducir. Finalmente, el consumo de H<sub>2</sub> a 760 °C se asigna a la reducción parcial de especies de Fe<sup>3+</sup> muy aisladas y ancladas en la superficie que al ser de difícil acceso y estar protegidas por la estructura sílicea son difícilmente reducidas. No obstante, a diferencia de lo reportado para materiales MCM-41 modificados con Fe [11], el consumo de H<sub>2</sub> acá es mucho más elevado. Esto podría deberse a que, si bien en ambos casos los iones Fe<sup>3+</sup> están dispersos y fuertemente anclados a la superficie, los tamices SBA-15 presentan poros con diámetros de casi el doble de tamaño que aquellos de los tamices MCM-41, permitiendo que en ellos el gas H<sub>2</sub> difunda con más facilidad alcanzando y reduciendo en mayor proporción a estas especies aisladas.

En la Tabla 3 se presentan los datos de degradación de AO7, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la mineralización alcanzada para 5 h de reacción. Como puede verse, todos los materiales alcanzaron la degradación casi total del AO7 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. También es notable el aumento que se produce en la mineralización cuando la carga se incrementó del 1 al 2,5 %p/p y luego la disminución de casi un 10 % para las mayores cargas. Esto indica que hasta un 2,5 %p/p el Fe depositado se encuentra en forma de especies aisladas que son activas para la reacción. En la Figura 6 se propone un mecanismo de formación de las especies radicalarias, donde los iones de Fe<sup>3+</sup> anclados en la superficie SBA-15 reaccionan con las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, según la siguiente ecuación:



Luego el Fe<sup>2+</sup> reacciona nuevamente con peróxido para regenerar el Fe<sup>3+</sup>:



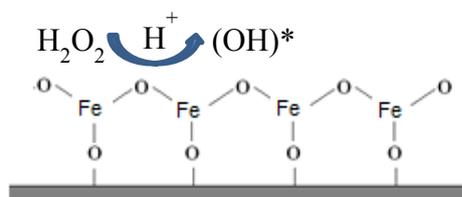
**Tabla 3:** Actividad de los catalizadores sintetizados en el proceso foto-Fenton

Catalizador	X <sub>AO7</sub> (%)	X <sub>H2O2</sub> (%)	X <sub>TOC</sub> (%)	Fe (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
Fe/SBA-15(1)	94,3	93,2	53	0,3
Fe/SBA-15(2,5)	95,3	90,9	81	0,1
Fe/SBA-15(5)	98,8	91,8	75	0,3
Fe/SBA-15(10)	98,7	94,0	74	0,5

<sup>a</sup> Lixiviado de Fe al medio de reacción luego del proceso foto-Fenton.

En ambos procesos se generan radicales libres que son las responsables de la degradación de la materia orgánica. Es importante tener en cuenta que a pH de 3,5 el Fe en solución puede ser activo en el proceso foto-Fenton. Para descartar el aporte del proceso homogéneo en los resultados de las evaluaciones catalíticas, se determinó el contenido de Fe al final del proceso. Así, se midió el contenido de Fe<sup>2+</sup> en

el medio de reacción al final del proceso, no encontrándose la presencia del mismo para ninguno de los materiales evaluados. Luego, como el  $\text{Fe}^{3+}$  en solución también puede iniciar el proceso, se determinó la concentración del Fe total. Para esto, el medio de reacción se trató con un agente reductor, para convertir todo el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Los resultados de estas medidas se informan en la Tabla 3.



Pared de los mesoporos del silicato SBA-15

**Figura 5.** Esquema del mecanismo de formación de las especies radicalarias.

Los valores encontrados fueron muy bajos pudiendo inferirse que el contenido de Fe en solución no tuvo influencia en la mineralización alcanzada con los distintos catalizadores. Así, con el material Fe/SBA-15(1) se logró una mineralización de solo un 53%, con una concentración de Fe lixiviado de 0,3 ppm, en tanto que el material Fe/SBA-15(2,5) alcanzó una mineralización del 81%, con una concentración de Fe en solución de 0,1 ppm. Por su parte, el sólido Fe/SBA-

15(2,5) fue recuperado del medio y nuevamente evaluado en un segundo ciclo catalítico, alcanzado el mismo porcentaje de mineralización. Esto confirmó nuevamente la estabilidad del sólido.

### Conclusiones

Por un método postsíntesis se sintetizaron silicatos SBA-15 modificados con Fe los que se caracterizaron por DRX, UV-Vis RD y TPR. Se encontró que las especies aisladas ancladas en la estructura, en forma de iones aislados o *cluster* bien dispersos sobre las paredes de los mesoporos, son las especies que predominan para cargas de hasta un 2,5 %p/p. En tanto que mayores cargas del metal resultan en una mayor proporción de nanopartículas segregadas fuera de los canales y sobre la superficie externa. Los resultados de la evaluación catalítica mostraron que se alcanzaron elevadas degradaciones de AO7 y de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No obstante, un incremento en la carga del metal desde 1 al 2,5 %p/p provocó un marcado aumento en la mineralización, en tanto que esto no se observó para cargas mayores (5 y 10 % p/p), indicando que las nanopartículas de óxidos de mayor tamaño son menos eficientes catalíticamente. Finalmente, se descartó el aporte del proceso homogéneo en los resultados obtenidos, ya que el sólido más eficiente presentó el menor valor del lixiviado y la mayor mineralización del colorante.

### Agradecimientos

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

### Referencias

- [1] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia; Chem. Sus. Chem 5 (2012) 46-64.
- [2] M. Rauf, S. Salman Ashraf; Chemical Engineering Journal 151 (2009) 10-18.
- [3] Kevin X. Lee, Julia A. Valla Applied Catalysis B 201 (2017) 359-369
- [4] C. Bernardona, M. Osmana, G. Laugel, B. Louisa, P. Palea; Comptes Rendus Chimie 20(1) (2017) 20-29.
- [5] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, J. Mater. Chem. 20 (2010) 9002-9017.
- [6] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer. Microporous and Mesoporous Materials 236 (2016) 218-227.
- [7] "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Ed, American Public Health Association/America Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC (1998).
- [8] K. Sing, D. Everett, L. Moscou, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [9] V. Elías, M. Oliva, S. Urreta, K. Sapag, A. Mudarra, S. Casuscelli, G. Eimer, Appl. Catal. A 381 (2010) 92-100.
- [10] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, L. Andrini, F. Requejo, S. Casuscelli, G. Eimer, J. Solid State Chem. 213 (2014) 229-234.
- [11] N. Cuello, V. Elías, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, Micropor. Mesopor. Mater. 203 (2015) 106-115.