

## SILICATOS SBA-15 MODIFICADOS CON HIERRO COMO CATALIZADORES PARA PROCESOS FOTO-FENTON APLICADOS A LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

ELÍAS, V.<sup>1</sup>; OCHOA RODRIGUEZ, P.<sup>1</sup>, CASUSCELLI, S.<sup>1</sup> y EIMER, G.<sup>1</sup>

1: Centro de Investigación y Tecnología Química CITEQ UTN-CONICET  
Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba  
Maestro López esq. Cruz Roja argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.  
e-mail: velias@frc.utn.edu.ar

**Resumen.** *Con el objetivo de resolver la problemática de la contaminación de los recursos hídricos como consecuencia de la actividad industrial, diversos Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han ido desarrollándose a lo largo de los años. Entre estos, los llamados procesos foto-Fenton han sido aplicados con éxito en la degradación de sustancias químicas que alcanzan los cursos de agua y persisten en ellos por ser no-biodegradables y tóxicas para los microorganismos. Particularmente, los procesos foto-Fenton se basan en la reacción redox entre el Fe y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que en presencia de radiación mejoran su rendimiento en la producción de OH\* que oxidan la materia orgánica. En este trabajo se presenta la síntesis de silicatos mesoporosos con estructura SBA-15 de elevada superficie específica modificados con hierro para ser utilizados como catalizadores heterogéneos en la degradación de compuestos aromáticos presentes en agua. Los sólidos se sintetizaron por incorporación directa de la fuente de hierro en el gel de síntesis del silicato. Los materiales se evaluaron en la degradación del colorante azoico, Ácido Naranja 7 (AO7). Aplicando radiación UV-visible y una concentración estequiometría de oxidante, sin modificar el pH del medio (~5), se alcanzó una degradación de AO7 del 50 %, pero no se observó mineralización. Como los procesos Fenton son más efectivos a bajo pH, se hicieron pruebas ajustando el pH del medio de reacción a 3,5. En este caso se alcanzó una total degradación del colorante y una mineralización del 60 %. Se midió la presencia de hierro en el medio acuoso luego de aplicar el proceso de degradación debido a que la acidez de la solución puede afectar la vida útil del catalizador produciendo el lixiviado de las especies metálicas. La presencia de hierro se determinó por colorimetría utilizando fenantrolina como agente complejante. No se encontró una concentración de hierro apreciable, por lo que pudo descartarse que la actividad observada fuera consecuencia del proceso Fenton homogéneo. Finalmente, de la caracterización de los sólidos se determinó que la actividad de los mismos se debe a las especies de óxido, probablemente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, altamente dispersas sobre la superficie de la estructura SBA-15.*

**Palabras clave:** SBA-15, Óxidos de hierro, procesos foto-Fenton, Degradación de contaminantes

### 1. INTRODUCCIÓN

Efluentes de industrias textiles, de imprentas y de curtiembres, generalmente presentan elevados contenidos de colorantes azoicos que producen efectos muy adversos al medio ambiente por ser no eco-compatibles debido a su reducida biodegradabilidad. Para el tratamiento de este tipo de efluentes, los procesos tipo Fenton heterogéneos resultan de gran interés por su buen potencial para el tratamiento de diferentes tipos de contaminantes. Por su parte, los tamices moleculares mesoporosos SBA-15 con su ordenamiento hexagonal de canales unidimensionales, presentan elevadas áreas específicas y volumen de poro, con diámetro de poro de tamaño regular, características que los hacen muy adecuados como soporte de fases activas para el desarrollo de catalizadores. En este sentido, la estructura mesoporosa da lugar a la generación de diferentes especies metálicas resultando en un amplio abanico de funcionalidades. Así, el uso de catalizadores heterogéneos mesoporosos para procesos Fenton, facilitaría la separación de los mismos desde los efluentes e incrementaría la eficiencia de las especies metálicas desarrolladas en su estructura. En este sentido existen reportes sobre el desarrollo de catalizadores heterogéneos basados en silicatos SBA-15 modificados con Fe, con los cuales buenos resultados se han obtenido en el tratamiento de contaminantes orgánicos [1-3]. En este trabajo se presenta la síntesis de un catalizador silíceo con estructura SBA-15 sintetizado por incorporación directa de la fuente de hierro en el gel de síntesis. Este sólido se evaluó como catalizador para la degradación del colorante azoico, Ácido Naranja 7, utilizando  $H_2O_2$  como oxidante.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis del catalizador

El tamiz molecular SBA-15 modificado 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 completa disolución, se incorporó la cantidad adecuada de la fuente de hierro,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , para mantener una relación molar Si/Fe=20 y se agitó el gel por 30 min. Después, se goteó bajo agitación la fuente orgánica de Si (tetraetoxisilano) por 4 h. Finalizado este tiempo se ajustó el pH del gel a 3,5 utilizando solución concentrada de hidróxido de amonio y se continuó la agitación por 15 min. El gel obtenido fue envejecido sin agitación a 40 °C por 20 h y después por 48 h a 80 °C. 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 calentamiento de 1 °C/min. El material obtenido se denominó Fe-SBA-15(20), donde entre paréntesis figura la relación molar Si/Fe.

### 2.2. Caracterización

La caracterización se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical X'Pert Pro con radiación Cu  $K\alpha$  en el rango de 0.5-7 °. El espectro de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se midió en un espectrómetro Jasco 650 equipado con esfera integradora. 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  $R^2 \geq 0.99$ . La concentración de hierro total en el catalizador, previa disgregación del mismo en

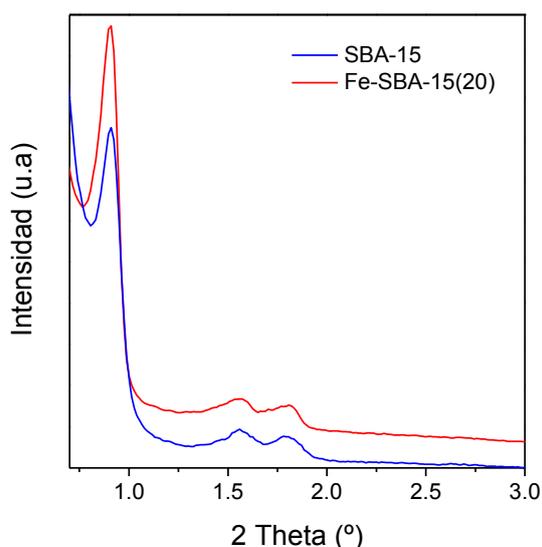
medio ácido, se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando 1-10 fenantrolina como agente complejante (3500-Fe D)[4]. La reducibilidad del material se midió a través de un experimento de reducción a temperatura programada (TPR) utilizando un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics. En el mismo la muestra se calentó desde 25 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min en presencia de un flujo de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (20 mL/min STP).

### 2.3 Evaluación en el proceso foto-Fenton

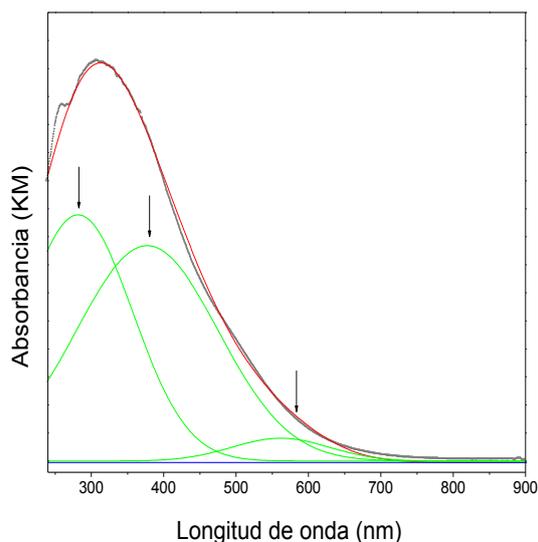
Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en un fotoreactor el cual consiste de un tubo de vidrio de borosilicato de 0.85 L de capacidad con una pieza de vidrio sinterizado colocado en el fondo y cuatro lámparas UVvis (Actinic BL 20 W, Philips) colocadas alrededor del tubo. Estas lámparas emiten 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 AO7 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 agrega una cantidad estequiometrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de una solución al 30 % y se comienza a irradiar la solución. En ese momento se extrajo la muestra inicial para poder calcular la concentración inicial (C<sub>0</sub>). Luego se tomaron muestras a intervalos regulares y se monitoreó la concentración (C) de AO7 midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 485 nm utilizando un espectrómetro Jasco V650. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo del proceso se determinó por colorimetría aplicando una titulación iodométrica modificada [5]. 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 1-10 fenantrolina (3500-Fe D) [4].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX de los materiales SBA-15 y Fe-SBA-15(20), donde se observan las líneas de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200), características del ordenamiento hexagonal *p6mm* de la estructura SBA-15. Así, la presencia de todos los picos de difracción en ambos patrones indica que la estructura se mantuvo luego de incorporar la fuente de hierro al gel de síntesis. En este sentido el contenido de hierro en el sólido Fe-SBA-15(20) determinado por colorimetría fue de un 4 %p/p.



**Figura 1.** Patrón de DRX de los tamices SBA-15 y Fe-SBA-15(20).

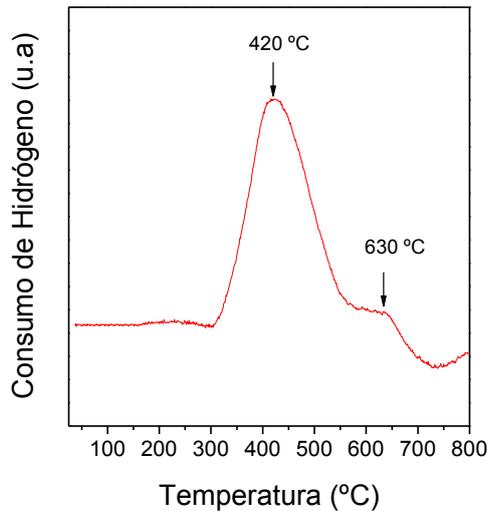


**Figura 2.** Espectro de UV-Vis RD del tamiz molecular Fe-SBA-15(20).

En la Figura 2 se presenta el espectro de UV-Vis con reflectancia difusa de la muestra modificada con hierro. Como puede observarse, el espectro original se deconvolucionó en tres bandas con máximos a 280, 370, 560 nm. Estas bandas pueden asignarse a la transferencia de carga entre los átomos de Fe y O de: 1) especies metálicas aisladas en la estructura mesoporosa, 2) especies metálicas coordinadas octaédricamente en pequeños clusters y 3) nanopartículas de óxidos de hierro de mayor tamaño segregadas en la superficie del tamiz, respectivamente [6]. La deconvolución resultó en una asignación de las áreas de cada banda de: 39,5; 56,1 y 4,4 correspondientes a los máximos de absorción de 280, 370, 560 nm, respectivamente. Este resultado indica que el material modificado con un contenido moderado de hierro, presenta mayormente especies metálicas aisladas o en forma de pequeños clusters dispersos en la estructura y un bajo porcentaje de formación de nanopartículas de mayor tamaño. Este análisis permite confirmar que el método de síntesis utilizado para el sólido con hierro da lugar a la formación de especies metálicas de muy pequeño tamaño altamente dispersas en la estructura mesoporosa.

En la Figura 3 se presenta el perfil de reducción del material sintetizado con hierro. En el mismo pueden observarse 2 temperaturas de reducción principales. La menor temperatura a 420 °C corresponde

al mayor consumo de hidrógeno en tanto que la temperatura a 630 °C corresponde a un menor consumo del gas reductor. La menor temperatura puede asignarse a la reducción de las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en pequeños clusters a  $\text{Fe}^{2+}$ . El hecho que no exista un consumo de  $\text{H}_2$  alrededor de los 500 °C estaría indicando que el Fe no se reduce a su forma metálica ( $\text{Fe}^0$ ). Ya se ha reportado previamente que la alta dispersión de los clusters metálicos en la estructura mesoporosa resulta en la protección de las mismas al ataque de

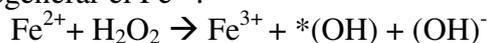


**Figura 3.** Perfil de Reducción a Temperatura Programada (TPR) del sólido Fe-SBA-15(20).

elevado consumo del oxidante ( $X_{H_2O_2} \sim 89\%$ ). El resultado más interesante alcanzado con este catalizador fue una conversión del contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) del 83 %. Este último resultado indicó que con el material desarrollado se logró una elevada mineralización del colorante. Esta buena actividad del material se debe a la presencia de los iones de  $Fe^{3+}$  anclados en la superficie SBA-15 los cuales reaccionan con las moléculas de  $H_2O_2$ , según las siguientes ecuaciones dando lugar a la aparición de las especies radicalarias responsables de la degradación de las sustancias orgánicas:



Luego el  $Fe^{2+}$  reacciona nuevamente con peróxido para regenerar el  $Fe^{3+}$ :

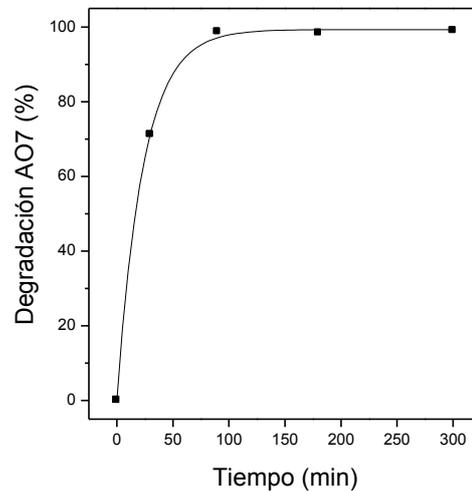


Por otra parte, la presencia de iones de Fe en solución puede resultar en una degradación de las sustancias orgánicas por un proceso homogéneo. Para descartar que el mismo este aportando al resultado observado, se midió el contenido del metal en el medio de reacción, luego de aplicar el proceso. Las medidas dieron un valor despreciable del metal, por lo que puede asegurarse que el proceso homogéneo no influyó en la actividad observada.

$H_2$ , permitiendo esto solo la reducción parcial de las mismas [7]. Asimismo, la presencia del consumo de  $H_2$  a elevadas temperaturas es generalmente asignada a la muy pequeña reducción que podrían sufrir los iones de Fe aislados ligados a la estructura del silicato los cuales son reducidos en muy baja proporción y aún con mayor dificultad.

En cuanto a la evaluación catalítica del material, es sabido que los procesos Fenton son activos a pH de alrededor de 3. No obstante, para evitar el lixiviado del Fe desde el sólido, se eligió trabajar con un valor de pH de 3,5 ajustándolo con solución de  $H_2SO_4$ . Bajo estas condiciones, como se observa en la gráfica, se alcanzó una elevada degradación del colorante

( $X_{AO7} > 99\%$ ) así como una



**Figura 4.** Porcentaje de degradación del colorante en función del tiempo. Condiciones:  $[AO7]=20$  mg/L;  $[H_2O_2]=75$  mg/L; pH= 3,5;  $T^\circ=20$  °C; Radiación= UV-Vis.

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizó un tamiz molecular modificado con Fe por incorporación directa del metal en el gel de síntesis. El material presentó un elevado ordenamiento estructural, el cual se evidenció por DRX. Del análisis de UV-Vis RD y TPR, se encontró que el hierro está presente en la estructura mesoporosa mayormente en forma de las especies aisladas o pequeños clusters. Estas especies altamente dispersas y ligadas a la estructura son difícilmente reducidas. La evaluación catalítica del material como catalizador para el proceso foto-Fenton del colorante AO7, mostró excelentes resultados, logrando una total decoloración del medio y elevado consumo del oxidante, alcanzando una mineralización del 83 % solo en 5 horas de reacción.

#### REFERENCIAS

- [1] Chun Cai, Zhuoyue Zhang, Hui Zhang, “Electro-assisted heterogeneous activation of persulfate by Fe/SBA-15 for the degradation of Orange II”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 313, pp.209-218, (2016).
- [2] Pariente, I., Martínez, F., Melero, J., Botas, J., Velegraki, T., Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D., “Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment”, *Applied Catalysis B* Vol. 85, pp.24-32, (2008).
- [3] Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L., “Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review”, *Chemosphere* Vol. 174, pp. 665-688, (2017).
- [4] “*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).
- [5] Allen, A., Hochandel, C., Ghormley, J. Davis, T., “Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and  $\gamma$ -Radiation”, *J. Phys. Chem.* Vol. 56, pp. 575-586, (1952).
- [6] Elías, V., Oliva, M., Urreta, S., Silvetti, S., Sapag, K., Mudarra Navarro, A., Casuscelli, A., Eimer, G., “Magnetic properties and catalytic performance of iron-containing mesoporous molecular sieves”. *Applied Catalysis A* Vol. 381, pp. 92-100, (2010).
- [7] 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* Vol. 172-1, pp. 58-65 (2011).