



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICAS Y NATURALES

Informe de Práctica Supervisada
Ingeniería Ambiental

**“Síntesis de compuestos mesoporosos para
la degradación de contaminantes mediante
Procesos Avanzados de Oxidación”**

Autora: Abril Trucchi.

Docente Tutora: Mgter. Ing. Estela E. Reyna.

Tutoras Externas: Dra. Ing. Tamara B. Benzaquén y Dra. Ing. Paola M. Carraro.

Fecha: Agosto de 2019.

*"La mejor manera de preservar el medio ambiente
es que todos tengamos derechos y podamos acceder a servicios universales;
no solamente de energía, sino también de salud, educación y vivienda."*

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá Analía y a mi papá Rodolfo, por acompañarme desde mi primer día como estudiante universitaria, apoyarme en cada decisión y esperarme con alegría (y comida) en cada visita a casa; en palabras de mi mamá: por darme alas para volar, sabiendo que tengo un nido al que volver en donde me recibirán con amor. A mi abuela Chola, por siempre tenerme presente en sus oraciones y mandarme larguísimos y cariñosos mensajes. A mis hermanas Bianca, Celeste, Jessica; y a mis hermanos Tomás, Enzo y Germán. Por todas las risas compartidas, por cada fin de semana de reencuentro. A mis sobrinos Genaro, Vito y Ramiro; por iluminar mi vida, por permitirme ser parte de sus mundos, por enseñarme de nuevo a jugar.

A todos y todas las docentes que me formaron a lo largo de la carrera, especialmente a quienes hicieron posible que la carrera se dictara en nuestra facultad, y a quienes me acompañaron durante el último tramo. A la Ing. Estela Reyna, por su incansable trabajo y su invaluable dedicación. A las Ing. Tamara Benzaquén y Paola Carraro, por recibirme en su proyecto y prestarme desinteresadamente su tiempo, explicarme cada duda, acompañarme en cada paso. Al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) por permitirme realizar las Prácticas Supervisadas en sus instalaciones.

A Malvina, por aceptar que la adoptara como hermana mayor en la carrera, por su trabajo de pionera, por sus consejos (y sus apuntes).

A mi familia en Córdoba: Flor y Amicha; por regalarme su amistad y tener siempre a mano un chiste, un abrazo o un mate (a veces todo junto).

Y especialmente a Manu; por estar a mi lado en cada aprendizaje, por construir un mundo conmigo, por preparar la cena (casi) siempre. Por los mates a toda hora, la compañía incondicional, el aguante en los finales críticos, las charlas interminables, y el amor.

RESUMEN

La atrazina es el segundo herbicida más utilizado en el país para el control de malezas y se destaca, entre otras cosas, por su alta persistencia en el ambiente y por clasificarse dentro de los disruptores endócrinos. Su presencia se ha detectado en agua de lluvia y en muestras de agua potable (Alonso, L.L. et al., 2018) por encima de los valores aceptables según la Resolución N° 174/16, vigente en la provincia de Córdoba.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) constituyen un grupo de tecnologías capaces de degradar este tipo de contaminantes, en mayor medida y de manera más eficiente que los tratamientos físicos, químicos y biológicos que se suelen aplicar a los distintos cuerpos de agua para su control y calidad. Dentro de los PAOs, las reacciones Fenton y la fotocatalisis heterogénea representan dos de los procesos más utilizados para tratar a este tipo de compuestos. Para llevarlos a cabo se necesitan de soportes y catalizadores que pueden ser sintetizados con distintas cargas metálicas, para analizar los grados de efectividad alcanzados.

En la primera etapa de este informe se introduce al contaminante a tratar, a los procesos que se llevarán a cabo y al soporte mesoporoso con los respectivos catalizadores. Luego, se describe la síntesis de los mencionados materiales mesoporosos, detallando las distintas técnicas de caracterización y delineando la metodología que se utilizará para llevar adelante la experiencia. Finalmente, se evalúan los resultados de caracterización para analizar si los catalizadores obtenidos difieren o no del soporte; y los resultados de degradación, para concluir en qué condiciones el proceso es más eficiente.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Marco del trabajo	1
1.2. Situación mundial	1
1.3. Contaminantes Emergentes (CE)	3
1.3.1. <i>Disruptores Endócrinos (DE)</i>	3
1.3.2. <i>Plaguicidas</i>	4
1.4. Procesos Avanzados de Oxidación	6
1.4.1. <i>Reacciones de Fenton y de foto-Fenton</i>	7
1.4.2. <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	8
1.5. Soportes mesoporosos	10
1.5.1. <i>Definición y estructuras</i>	10
1.5.2. <i>Propiedades</i>	14
1.5.3. <i>Aplicaciones</i>	14
1.5.4. <i>Modificación a los soportes</i>	15
CAPÍTULO II: OBJETIVOS	17
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo general	17
2.2. Objetivos específicos	17
CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS	18
3. MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1. Soporte KIT-6	18
3.1.1. <i>Síntesis</i>	18
3.1.2. <i>Impregnación con Zn y AC</i>	18
3.1.3. <i>Caracterización</i>	20
3.2. Dispositivo experimental	22
3.3. Determinaciones analíticas de degradación.....	23
3.3.1 <i>Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)</i>	23
3.3.2. <i>Determinación de la Concentración de Peróxido de Hidrógeno</i>	24

CAPÍTULO IV: RESULTADOS	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4.1. Resultados de caracterización	25
4.2. Resultados de degradación	28
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	33
5. CONCLUSIONES	33
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
ANEXO I.....	39
ANEXO II.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Recursos de agua disponible per cápita.	2
Figura 1.2 -	Estructura de la molécula de atrazina.	5
Figura 1.3 -	Principio de la fotocatalisis con TiO ₂ .	10
Figura 1.4 -	Clasificación IUPAC de materiales en función de su tamaño de poro.	11
Figura 1.5 -	Fases del bromuro de hexadecitrimetilamonio (CTA).	11
Figura 1.6 -	Esquema del sistema poroso de SBA-15.	13
Figura 1.7 -	Esquema del sistema poroso de MCM-48.	13
Figura 1.8 -	Estructuras de materiales porosos. KIT-6, SBA-16, FDU-12.	13
Figura 3.1 -	Esquema de síntesis de KIT-6.	19
Figura 3.2 -	(A) Estructura hexagonal de SBA-15 y (B) difractograma de rayos X.	20
Figura 3.3 -	(A) Estructura hexagonal de MCM-41 y (B) difractograma de rayos X.	20
Figura 3.4 -	Fotorreactor experimental.	22
Figura 3.5 -	Esquema de alícuotas obtenidas.	23
Figura 4.1 -	(A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.	25
Figura 4.2 -	Patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6.	26
Figura 4.3 -	Espectro FT-IR del soporte KIT-6 y sus catalizadores.	27
Figura 4.4 -	Espectro UV-Vis del soporte KIT-6 y sus catalizadores.	27
Figura 4.5 -	Degradación de ATZ (%) con H ₂ O ₂ a 240 min para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) con y sin AC.	29
Figura 4.6 -	Degradación de ATZ (%) sin H ₂ O ₂ a 240 min para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) con y sin AC.	29
Figura 4.7 -	Degradación de ATZ (%) con AC a 240 min para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) con y sin H ₂ O ₂ .	30
Figura 4.8 -	Degradación de ATZ (%) sin AC a 240 min para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) con y sin H ₂ O ₂ .	30
Figura 4.9 -	Degradación de ATZ (%) con Zn/KIT-6(5) en distintas condiciones.	31
Figura 4.10 -	Degradación de ATZ (%) con Zn/KIT-6(10) en distintas condiciones.	31

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 -	Características de las estructuras mesoporosas.	12
Tabla 2 -	Propiedades texturales de los catalizadores.	26
Tabla 3 -	Degradación de ATZ con distintas variables.	28
Tabla 4 -	Peróxido de hidrógeno consumido en ATZ, Zn/KIT-6(5) sin AC.	32
Tabla 5 -	Peróxido de hidrógeno consumido en ATZ, Zn/KIT-6(5) con AC.	32
Tabla 6 -	Peróxido de hidrógeno consumido en ATZ, Zn/KIT-6(10) sin AC.	32
Tabla 7 -	Peróxido de hidrógeno consumido en ATZ, Zn/KIT-6(10) con AC.	32

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Marco del trabajo

El presente informe se realizó en el marco del proyecto de investigación llamado "DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS MEDIANTE PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON HETEROGÉNEOS EMPLEANDO MATERIALES NANO ESTRUCTURADOS". Directora: Benzaquén, Tamara B. Código y Organismo: ANPCYT PICT-2015 1485. Aprobado por Resolución ANPCYT N° 240/16. Período de ejecución: 2015-actual. El grupo de investigación se desarrolla en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ, UTN-CONICET) bajo la dirección de la Dra. Tamara B. Benzaquén.

Las tareas realizadas en el marco de mi Práctica Supervisada comenzaron en el mes de febrero del año 2019 y se extendieron hasta el mes de mayo. Mi trabajo se desarrolló en dos partes: por un lado, la síntesis del compuesto mesoporoso KIT-6 y los catalizadores correspondientes; por el otro, la degradación de contaminantes utilizando estos compuestos.

Realicé en su totalidad el procedimiento de síntesis de KIT-6, descrito en el capítulo III, incluyendo las modificaciones con distintas cargas metálicas y las variaciones con o sin adición de ácido cítrico. Esto fue utilizado para la confección del trabajo "Fotocatalizadores mesoporosos para la degradación de herbicidas", que se ha presentado para su publicación y está en proceso de evaluación en el XXI Congreso Argentino de Catálisis y en el X Congreso de Catálisis del Mercosur; el mencionado trabajo se encuentra correspondientemente citado y anexado. Los resultados presentados en el capítulo IV han sido reproducidos desde dicho trabajo y obtenidos por la Dra. Paola M. Carraro y equipo. Además participé en algunas fases de síntesis de otros compuestos mesoporosos, como MCM-41, aunque no se incluyen en el presente informe.

Las reacciones de degradación las llevé a cabo en distintas fechas, obteniendo así distintos resultados. Si bien se utilizaron varios contaminantes (atrazina, paracetamol y bisfenol A), se creyó conveniente enfocar los resultados en la degradación de la atrazina, debido a que en este proceso se utilizó el soporte sintetizado. Los resultados de áreas del contaminante utilizados para luego calcular el porcentaje de degradación fueron proporcionados por profesionales de la Maestría en Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Facultad de Ciencias Químicas (UNC), debido a que el cromatógrafo (HPLC) del laboratorio se encontraba inutilizable por entonces. Los resultados de determinación de peróxido de hidrógeno los obtuve utilizando el espectrofotómetro del CITeQ.

1.2. Situación mundial

El agua es un recurso esencial e imprescindible para el desarrollo de la mayoría de las formas conocidas de vida. En 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció el derecho humano al abastecimiento de agua y al saneamiento (Resolución A / RES / 64/292). Es decir, el derecho a disponer de forma continuada de agua suficiente, salubre, físicamente accesible y de una calidad aceptable, para uso personal y doméstico.

Si bien, como se observa en la Figura 1.1, los recursos de agua dulce per cápita disminuyen a través del tiempo, el acceso a este recurso ha aumentado a nivel mundial. La disminución en su haber se explica porque se trata de un recurso no renovable; el incremento relacionado a la posibilidad de su uso, en cambio, se debe al trabajo en conjunto de diversos actores sociales (organizaciones, Estados, instituciones) en pos de reducir la desigualdad existente entre grupos sociales desfavorecidos y poblaciones que cuenta con los servicios básicos cubiertos. Esto puede observarse, por ejemplo, en el Programa Conjunto de Monitoreo (PCM) llevado a cabo por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2015, en el que se detallaba que el 91% de la población mundial accedía a una fuente de agua potable mejorada. Esto significa que aún más de 600 millones de personas, es decir, el 9% de la población mundial, no tienen acceso a agua potable.

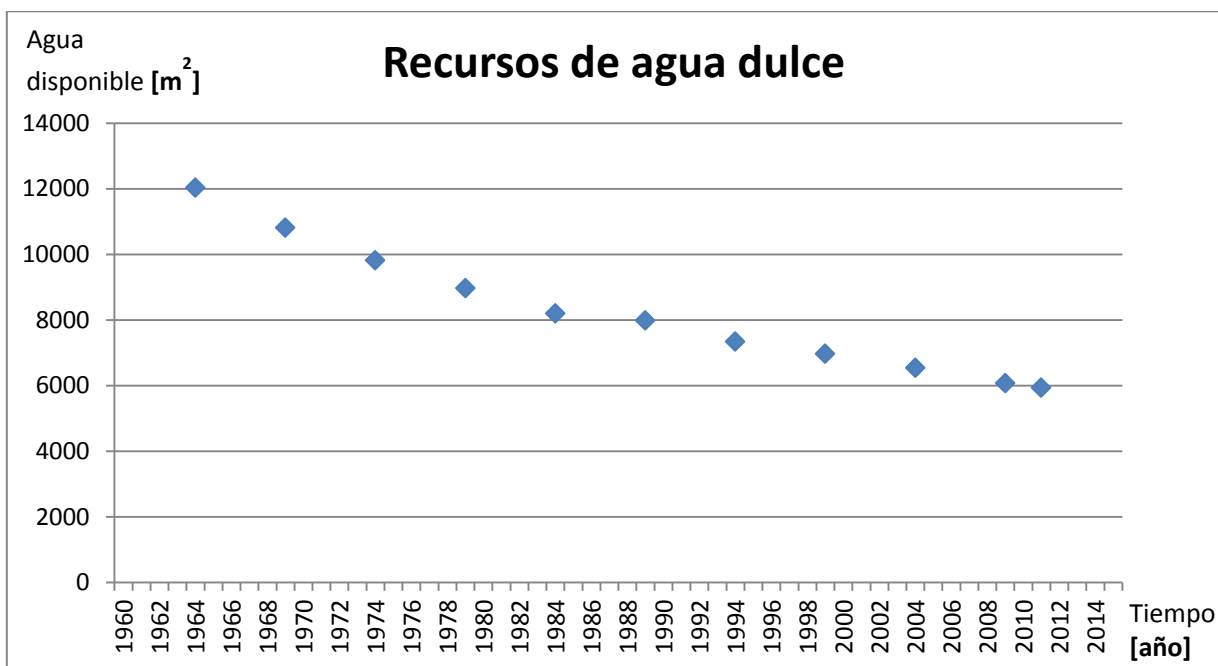


Figura 1.1 – Recursos de agua dulce internos renovables per cápita a nivel mundial.
Fuente: Indicadores del desarrollo mundial, World Bank Group.

Según la OMS, el agua está contaminada cuando su composición se haya alterado de modo de que no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada beneficiosamente en el consumo del ser humano y de los animales. Cuando la cantidad de contaminantes es excesiva, la autodepuración realizada por los microorganismos descomponedores no resulta posible; entonces nos encontramos frente a agua contaminada. La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (US-EPA) define a los grupos contaminantes de agua más importantes como:

- Microorganismos patógenos;
- Sustancias químicas inorgánicas (nitritos, nitratos, fluoruros, arsénico, selenio, mercurio);
- Sustancias químicas orgánicas (petróleo, biocidas, detergentes);
- Sustancias radiactivas.

El agua contaminada y el saneamiento deficiente se relacionan directamente con la transmisión de enfermedades como el cólera, la disentería, la hepatitis A, la fiebre tifoidea y la poliomielitis. Esto se traduce en más de 3,5 millones de muertes al año en el mundo según el Consejo Mundial del Agua (WWC, por sus siglas en inglés). Es por ello que una gestión integral de los recursos hídricos debe ser primordial a la hora de plantear políticas públicas tanto en las áreas de salud como de ambiente de un país.

1.3. Contaminantes Emergentes (CE)

Como se mencionó anteriormente, los contaminantes principales que pueden encontrarse en los cuerpos de agua son microorganismos, sustancias químicas y sustancias radiactivas. En la actualidad, además, se habla de Contaminantes Emergentes (CE) para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el ambiente hasta hace poco tiempo no se consideraba significativa en términos de distribución o concentración, por lo que pasaban inadvertidos. Sin embargo, últimamente han sido ampliamente detectados y por su potencial de impacto, tanto en la ecología como en la salud, es que se justifica su estudio (Gil et al., 2012).

La característica principal de estos grupos de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, debido a que sus altas tasas de transformación/remoción se compensan con su introducción continua en el ambiente. Esta inserción se puede realizar por diversas fuentes: aguas residuales (tanto domésticas como industriales); residuos de las plantas de tratamientos; efluentes hospitalarios; actividades agrícolas y ganaderas; tanques sépticos (Barceló, 2003).

Dentro de los CE encontramos una amplia gama de compuestos químicos: plaguicidas; productos farmacéuticos (analgésicos, antihipertensivos, antibióticos); productos de cuidado personal; drogas ilícitas; hormonas; agentes tensoactivos; plastificantes y aditivos industriales; todos ellos, como se mencionó, no incluidos en los monitoreos que forman parte de programas de tratamientos de aguas utilizados actualmente (Matamoros et al., 2012).

Además, dentro de esta clasificación se destacan los llamados Disruptores Endócrinos.

1.3.1. Disruptores Endócrinos (DE)

Un disruptor endócrino (DE) es cualquier compuesto químico contaminante del medio ambiente que, una vez incorporado a un organismo, afecta a su equilibrio hormonal. Esta capacidad de alterar la homeostasis de los sistemas endócrinos da lugar a efectos adversos sobre la salud, el crecimiento, el desarrollo y la reproducción de los individuos, de su prole o de las poblaciones que constituyen. Es por esto que pueden relacionarse con la aparición de infertilidad, comportamiento sexual alterado, alteración de la función tiroidea, aumento de la incidencia de ciertos tipos de cáncer; aun cuando su concentración es muy baja (Colborn et al., 1993; Ralph et al., 2003). Su carácter persistente y su facilidad de difusión permiten que estén distribuidos por todo el planeta, por encima de divisiones geográficas y políticas (WHO/PCS/EDC/02.2, 2002).

Los DE son diferentes tipos de sustancias químicas que son usadas en una amplia variedad de herbicidas, fungicidas, insecticidas, en la industria del plástico, en la industria

farmacéutica, en producción de cosméticos y comestibles y son contaminantes de los efluentes de varias industrias (Scaglia et al., 2009). Algunos de los más utilizados a nivel mundial son, por ejemplo, el paracetamol y el bisfenol A. El primero forma parte de la industria de los fármacos y puede ser clasificado como CE y DE ya que se ha probado que de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas, y teniendo en cuenta las características de los suelos, estas sustancias pueden alcanzar aguas subterráneas y contaminar acuíferos, o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse, afectando al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (Barceló et al., 2008). Además, el consumo de fármacos crece a nivel mundial; esto se traduce en mayor presencia y mayores concentraciones tanto en efluentes hospitalarios y de plantas de tratamientos, como en ríos y lodos. Al ser diseñados para que sean persistentes, mantienen su estructura química durante tiempo suficiente para ejercer su acción terapéutica y luego introducirse en el ambiente (Sirés et al., 2012). Esto supone un problema de salud pública, ya que deben estudiarse los efectos a largo plazo generados por el consumo crónico de agua contaminada por fármacos.

Por otro lado, el bisfenol A es un compuesto orgánico con dos grupos funcionales fenol que, al igual que el paracetamol, se mimetiza con las hormonas producidas por los seres vivos y de esta forma puede alterar sus funciones. Este producto químico es ampliamente utilizado como componente para la fabricación de policarbonato y resinas epoxi-fenólicas. El policarbonato es un tipo de plástico rígido transparente que se usa para fabricar envases de alimentos, como botellas retornables, mamaderas, platos, tazas y recipientes. Las resinas epoxi-fenólicas se utilizan en recubrimientos y revestimientos de conservas de depósitos de alimentos y bebidas. El BPA ingresa al medio acuático a través de descargas industriales, de lixiviados y de corrientes de agua que contienen desechos plásticos. Esto supone un riesgo para la salud, tanto humana como animal, ya que se han registrado efectos negativos sobre el sistema reproductor masculino y femenino, el cerebro y el comportamiento, el metabolismo y el sistema cardiovascular, la tiroides, el sistema inmune, el intestino y efectos carcinógenos (Rochester, 2013; Mok-Lin et al., 2010; ANSES, 2011; Repetto, 2009).

1.3.2. Plaguicidas

La actividad agrícola es uno de los pilares fundamentales de la economía argentina, ya que el extenso territorio y la variedad climática existente permiten una gran distribución de los cultivos. Esta intensificación de la agricultura y el reemplazo del sistema de labranza convencional por la siembra directa, en la cual el control de malezas es exclusivamente químico, han promovido la aplicación de diversos herbicidas. En algunos casos, las dosis superiores a las utilizadas en la labranza convencional aumentan el potencial de contaminación de aguas superficiales, sedimentos y agua subterránea (Viglizzo et al, 2002).

Cuando se habla de plaguicidas presentes en el ambiente se debe conocer cierta información que describa la totalidad de su comportamiento. Esto es: las propiedades físico-químicas de la molécula; su mecanismo de transporte, que usualmente involucra los movimientos de gases, líquidos y partículas sólidas dentro de un medio determinado y a través de las interfaces entre el aire, el agua, sedimento, suelo, plantas y animales; las propiedades medio ambientales, es decir, el material en que se encuentra el plaguicida; y la geografía del lugar en que se encuentra (ATSDR, 1995). Algunas de las características

físico-químicas que se han podido cuantificar son la solubilidad, la presión de vapor, la constante de la Ley de Henry, el coeficiente de Carbono orgánico y el coeficiente de partición octanol-agua (Jenkins et al., 1999; CICOPAFEST, 1998).

Por otro lado, aunque en el mismo sentido, Larsen et al. (2000) considera que son dos los factores que determinan la posible contaminación del agua del subsuelo por un plaguicida: su transformación en el suelo y su capacidad para ser transportados a través del perfil del suelo. Además, Topp et al. (1995) considera que la destrucción de los pesticidas que migran en los suelos requieren microorganismos con capacidades de degradación adecuadas, condiciones ambientales adecuadas para que trabajen los microorganismos y tiempo de residencia suficiente para que la biodegradación se produzca.

En el presente informe nos centraremos en un plaguicida en particular: la atrazina.

La atrazina, 2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-1,3,5-triazina, es un herbicida organoclorado perteneciente al grupo de las triazinas que se utiliza para controlar malezas en la agricultura, especialmente en el cultivo de maíz.

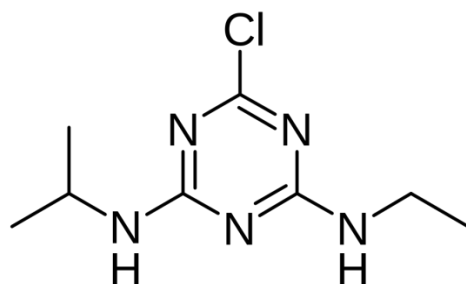


Figura 1.2 - Estructura de la molécula de atrazina.

En Argentina fue registrado en la década del 60' y, en la actualidad, es el 2° más utilizado (Pórfido, O. D. et al, 2014), luego del glifosato. Respecto de sus características físico-químicas, diversos estudios han mostrado las siguientes propiedades: alta solubilidad y movilidad, lo que permitirá que sean fácilmente transportados del lugar de aplicación por una fuerte lluvia, riego o escurrimiento, hasta los cuerpos de agua superficial o subterránea. Persistencia moderada, con una vida media de varios días a meses, dependiendo de las características del suelo y de las prácticas agrícolas utilizadas. Si estos valores son mayores a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en la biota y, con el tiempo, sufren una degradación como resultado de reacciones químicas y microbiológicas. Baja presión de vapor, lo que se traduce en bajo potencial para volatilizarse (Khan et al., 1981; Winkelman et al., 1991; Martínez Pérez, 1996; Fuentes et al., 2003).

Tanto el compuesto original como sus metabolitos se han detectado en suelos y aguas superficiales y subterráneas, de aquí que su uso esté prohibido en Europa (Sánchez Camazano et al., 2005; Hansen et al., 2013). En nuestro país, en cambio, existen ciertas normativas que lo regulan. En la Resolución N° 256/03 del SENASA (Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria) se establecen los límites máximos permitidos de este

herbicida como residuo para determinados cultivos. Además, en el Decreto N° 847/16 de la Provincia de Córdoba se reglamentan los estándares y las normas sobre vertidos para la preservación de los recursos hídricos. Allí se establecen los valores máximos permitidos de plaguicidas según el cuerpo receptor del efluente vertido. Aun así, estudios recientes demuestran que se han medido valores que superan ampliamente estos límites (Alonso, L. et al. 2018).

En el presente informe estudiaremos la efectividad de la degradación de la atrazina mediante distintos procesos, utilizando materiales mesoporosos que sintetizaremos. Cabe mencionar que los resultados a los que arribaremos son obtenidos en condiciones controladas de laboratorio y con cantidades conocidas de plaguicida, lo cual no ocurre en la naturaleza.

1.4. Procesos Avanzados de Oxidación

Dependiendo de la naturaleza, del caudal y de la concentración del contaminante, existen distintos procesos y tratamientos para remediar el agua y degradar los contaminantes. En la actualidad, las técnicas que se utilizan con mayor frecuencia pueden clasificarse como:

- Físicas;
- Químicas;
- Biológicas.

Los tratamientos físicos se basan en la separación de fases sin alteración de la estructura química del contaminante, que permite la recuperación y reutilización de los subproductos generados durante el proceso. Algunas de las técnicas más utilizadas incluyen la decantación, la coagulación/floculación, la precipitación y el filtrado.

Los tratamientos químicos, en cambio, sí producen alteraciones en las estructuras de los compuestos. Aquí se pueden nombrar los procesos de reducción y oxidación, utilizados mayoritariamente a escala industrial para remediar aguas industriales con bajo contenido en materia orgánica.

Los tratamientos biológicos, finalmente, son procesos que utilizan microorganismos (en mayor medida bacterias) para realizar la depuración del agua. Uno de los tratamientos más habituales, tanto para aguas residuales urbanas como para aguas industriales, consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable (soluble o coloidal) y de compuestos que contienen nutrientes (nitrógeno y fósforo).

Estos últimos tratamientos suelen ser los más utilizados por resultar económicamente atractivos y eficientes. Sin embargo, al trabajar con contaminantes emergentes nos encontramos frente a compuestos orgánicos bio-recalcitrantes, resistentes a tratamientos biológicos. Es por ello que se deben buscar alternativas. Una que se está estudiando actualmente se basa en la generación de especies químicas oxidantes y altamente reactivas, capaces de transformar las moléculas orgánicas más complejas en compuestos más simples y biodegradables; son los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Estos se caracterizan por la generación de radicales hidroxilos, especies con un elevado potencial de oxidación que son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, generándose radicales orgánicos libres que reaccionan a su vez con moléculas de

oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes. Estos procesos pueden aplicarse solos, combinados entre ellos, o combinados con métodos convencionales.

Los PAOs pueden clasificarse según la forma en que se generan los radicales en (Litter et al., 2005):

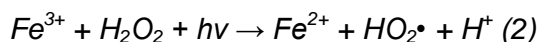
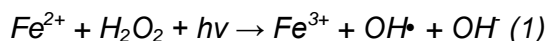
- Procesos no fotoquímicos: las especies reactivas se generan utilizando distintas formas de energía, excepto la irradiación luminosa. Algunos de ellos son: ozonización en medio alcalino; ozonización con peróxido de hidrógeno; procesos fenton y relacionados; descarga electrohidráulica-ultrasonido; oxidación electroquímica-radiolisis.
- Procesos fotoquímicos: las especies reactivas se generan a partir de la energía de la luz que irradia el sistema, que debe encontrarse dentro del rango UV-visible. Algunos de ellos son: fotólisis directa; foto-fenton; UV/peróxido de hidrógeno; UV/ozono; fotocatalisis heterogénea.

Algunas ventajas asociadas a este tipo de procesos radican en la poca selectividad de ataque de los radicales hidroxilos, siendo estos capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos orgánicos (incluso con los que poseen estructuras químicas complejas), y en la capacidad de emplear la radiación solar para generar los reactivos. Además, no sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente. Usualmente no generan barros que luego requieran de un proceso de tratamiento o disposición y se pueden utilizar para tratar contaminantes a bajas concentraciones. Todas estas características los convierten en procesos atractivos desde el punto de vista económico (Rey et al., 2014).

1.4.1. Reacciones de Fenton y de foto-Fenton

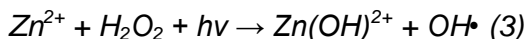
La reacción de Fenton es un Proceso de Oxidación Avanzada en el que reacciona el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con sales ferrosas, generando radicales hidroxilo en condiciones de pH ácido a temperaturas moderadas. Hay distintos tipos de funcionamientos, entre ellos el Fenton convencional y el foto-Fenton, en el cual se aplica una fase con radiación ultravioleta, solar o artificial.

Las reacciones por las que se genera la producción de radicales hidroxilos (OH^\bullet) se pueden representar de la siguiente forma:



Los contaminantes se destruyen por la acción de los radicales hidroxilos de forma OH^\bullet en la reacción (1). Si bien los radicales perhidroxilos HO_2^\bullet generados en la reacción (2) también participan en procesos de oxidación, es mayor el potencial de oxidación del radical hidroxilo ($E = 2,8 \text{ V}$) que del radical perhidroxilo ($E = 1,7 \text{ V}$). Este sistema ha sido utilizado con éxito en la hidroxilación de algunos compuestos orgánicos. (Kusvuran et al., 2004).

En el presente informe trabajaremos, como se verá más adelante, con soportes mesoporosos modificados con el metal de transición zinc (Zn). Por lo tanto, la generación de radicales hidroxilo se representará de la forma:



La oxidación foto-Fenton presenta ciertas ventajas respecto del proceso convencional, entre las cuales se destaca la posibilidad de lograr un aprovechamiento de la energía solar, debido a que el medio reaccionante no sólo absorbe radiación solar UV sino que la absorción se extiende parcialmente en el espectro visible (Bolton et al., 1996).

El proceso de degradación está influenciado por distintas variables: pH, concentración de hierro, relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante, intermediarios de reacción, nivel de radiación y temperatura (Pignatello et al., 2006).

Por lo expuesto anteriormente y debido a la existencia de numerosos trabajos que demuestran la capacidad de la oxidación foto-Fenton para mineralizar rápidamente herbicidas clorofenoxiacéticos (Pignatello, 1992), dioxinas cloradas y furano en herbicidas (Pignatello y Huang, 1993) y aromáticos halogenados (Pignatello y Chapa, 1994), es que se utilizará este proceso para degradar el contaminante elegido.

1.4.2. Fotocatálisis heterogénea

Por otro lado, la fotocatálisis heterogénea consiste en la producción de radicales hidroxilos por medio de la activación de un catalizador, por acción de la luz ultravioleta (UV). Dentro de las PAOs existentes, la fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser una herramienta eficiente para degradar una amplia gama de compuestos orgánicos presentes en aire y en agua (Gaya et al., 2008). Estos son convertidos en compuestos fácilmente biodegradables, y eventualmente mineralizados a dióxido de carbono y agua.

Algunas de las ventajas que se pueden mencionar de este tipo de proceso son: que operan a temperatura ambiente y a presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costos energéticos; que tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, por lo tanto sirve para degradar gran variedad de compuestos; que la activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar, minimizando el consumo energético; que el catalizador permanece inalterado durante el proceso, por lo que existe la posibilidad de reutilización; que es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables; que se puede utilizar en combinación con otras metodologías; y que tanto su operación como su mantenimiento son sencillos.

El proceso de oxidación fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una fase fluida (líquida o gaseosa), es decir, por medio de la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, el fotocatalizador heterogéneo, que usualmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor se puede dar de dos formas: por

excitación directa del semiconductor, de manera que este es el que absorbe los fotones usados en el proceso; o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Algunos de los semiconductores más ampliamente utilizados como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos son TiO_2 , ZnO , ZrO_2 y Fe_2O_3 y WO_3 (Gaya et al., 2008). Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO_2) se presenta como uno de los más utilizados por sus características: química y biológicamente inerte, elevado potencial de oxidación, estabilidad a corrosión química, inocuidad, disponibilidad y económico. (Malengreaux et al., 2012). En este trabajo se utilizarán los catalizadores sintetizados a partir de la impregnación húmeda de zinc y ácido cítrico sobre el soporte KIT-6, que se definirá en el próximo apartado.

El proceso fotocatalítico se inicia cuando el catalizador absorbe fotones con una energía igual o superior a la energía de la brecha energética o "bandgap". Esta absorción de fotones resulta en el salto de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando simultáneamente un hueco (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción. Este proceso se conoce como fotoexcitación.

Los electrones en la banda de conducción reducen el oxígeno adsorbido sobre el catalizador para generar el anión superóxido (O_2^-), mientras que los huecos generan radicales hidroxilo (OH^\bullet) a partir de las moléculas de agua. A pesar de que los huecos tienen un potencial de oxidación suficientemente alto como para degradar directamente las moléculas de contaminante, en numerosas publicaciones se señala a los radicales hidroxilos como los principales reactivos en la degradación de estos compuestos (Turchi et al., 1990). Dependiendo de la naturaleza de los compuestos involucrados, el ataque del radical hidroxilo dará origen a diversos intermediarios de reacción. Estos intermediarios resultantes podrán reaccionar de nuevo con los hidroxilos y generar, eventualmente, los productos de degradación finales tales como CO_2 y H_2O .

En la Figura 1.3 se muestran los procesos químicos que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Por lo tanto, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación suficiente, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y reducción en la superficie del semiconductor.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores; entre los más importantes se pueden nombrar: pH, oxígeno disuelto, naturaleza del contaminante e intensidad de la luz. Además, uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas.

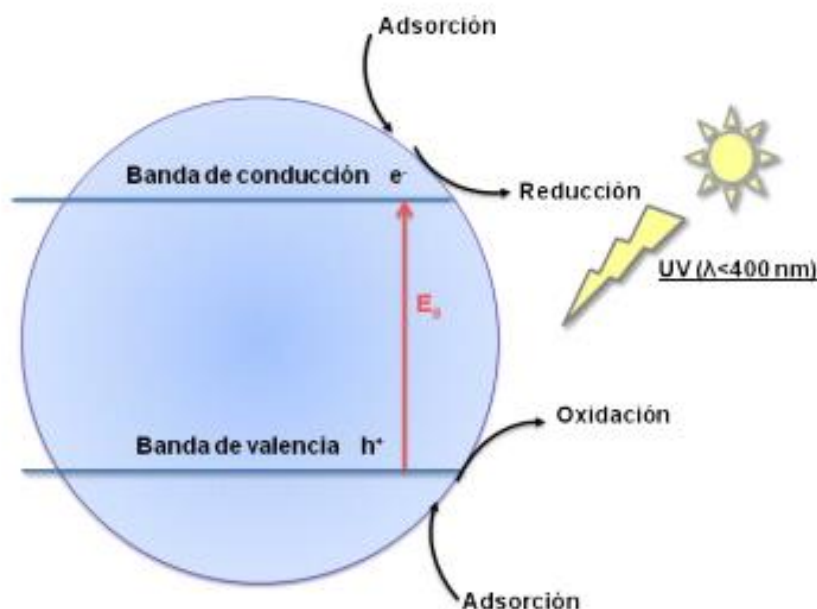


Figura 1.3 – Principio de la fotocatalisis con TiO_2 . Fuente: Wikipedia.

1.5. Soportes mesoporosos

1.5.1. Definición y estructuras

Una gran cantidad de procesos y reacciones químicas tienen lugar en la interfase entre un medio fluido y un sólido poroso, como se mencionó anteriormente en los procesos descritos. El resultado final de la interacción entre ambos depende, en gran parte, de las características del sistema poroso del sólido. Este hecho ha conducido al desarrollo de metodologías específicas para la síntesis de materiales con la porosidad más adecuada para la función que se desee.

Un material mesoporoso es un material que contiene poros con diámetros entre 2 y 50 nanómetros (nm). De acuerdo a la notación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), se los puede clasificar según su tamaño en: (i) microporosos, diámetro de poro inferior a 2 nm; (ii) mesoporosos, diámetro de poro entre 2 y 50 nm, y (iii) macroporosos, diámetro de poro superior a 50 nm (Rougerol et al., 1994) (Figura 1.4). Los materiales mesoporosos típicos incluyen carbón activo y algunos tipos de sílice y alúmina que tienen mesoporos finos de tamaño similar, aunque también se han reportado óxidos mesoporosos de niobio, tántalo, titanio, circonio, cerio y estaño. Si bien las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos microporosos) suponen una de las familias de materiales porosos más importantes, se debe mencionar que presentan una limitación en la difusión de moléculas voluminosas por su reducido tamaño.

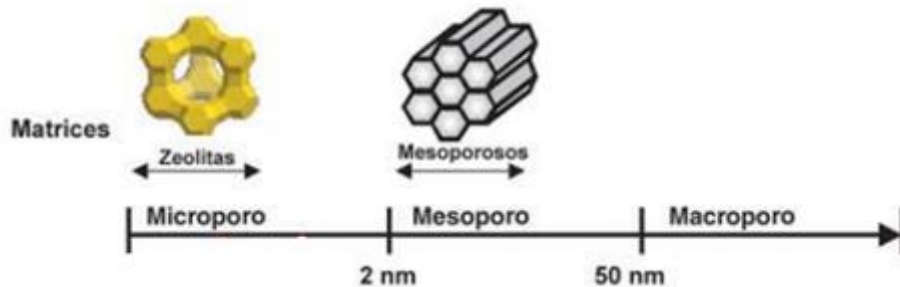


Figura 1.4 – Clasificación IUPAC de materiales en función de su tamaño de poro. Fuente: Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas. Capítulo 1, Pérez P., J.

Según la IUPAC, un material mesoporoso puede ser desordenado u ordenado en una mesoestructura. La síntesis de materiales mesoporosos ordenados requiere el empleo de moléculas de tensoactivos en disolución acuosa. En esas condiciones, cuando la concentración de tensoactivo en disolución alcanza un valor umbral, denominado concentración micelar crítica, las moléculas de éste forman agregados denominados micelas, cuya forma y tamaño depende esencialmente de la naturaleza y composición química de la molécula de tensoactivo, de su concentración y de la temperatura, aunque factores como el pH de la disolución y la concentración total salina también influyen en el proceso de agregación micelar. A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras supramicelares, y la naturaleza de las distintas fases micelares varía en función de la concentración y temperatura; esto se puede observar en la Figura 1.5 para el tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTA). En general, a temperaturas moderadas, las micelas cilíndricas se agrupan formando primeramente una fase hexagonal, que evoluciona hacia una fase cúbica (isotrópica) y posteriormente a una estructura laminar a medida que la concentración de tensoactivo aumenta.

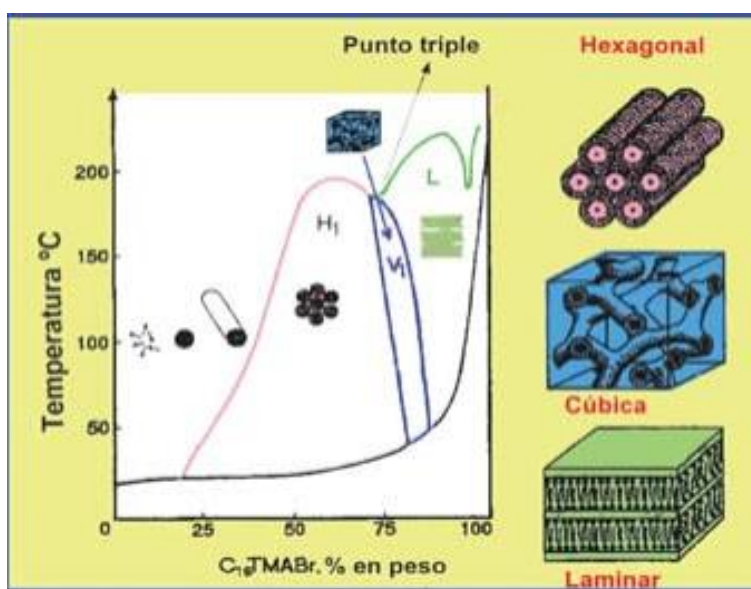


Figura 1.5 – Fases del bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTA). Fuente: Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas. Capítulo 1, Pérez P., J.

En la Tabla 1 se mencionan diversas estructuras mesoporosas obtenidas con diferentes tensoactivos. Las distintas fases se identifican esencialmente por su patrón de difracción de rayos X característico, y se incluyen en la tabla también las características porosas.

<i>Material</i>	<i>Estructura</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>Tipo de poro</i>
FSM-16	hexagonal plana	a partir de kanemita	canales
MCM-41	hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-48	cúbica bicontinua	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-50	laminar	S ⁺ I ⁻	bicapa
HMS	hex. desordenado	S ⁰ I ⁰	canales
MSU	hex. desordenada	N ⁰ I ⁰	canales
KIT-1	3D desordenada	S ⁺ I ⁻	canales
SBA-1	cúbica	S ⁺ X ⁻ I ⁺	2 cavidades
SBA-2	hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻ geminal	cavidades/canales
SBA-3	hexagonal plana	S ⁺ X ⁻ I ⁺	canales
SBA-6	hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻	2 cavidades
SBA-8	rómbica	S ⁺ I ⁻ geminal	?
SBA-11	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	?
SBA-12	hexagonal 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
SBA-14	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	?
SBA-15	hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	canales
SBA-16	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-1	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-2	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-12	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-5	cúbica bicontinua	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
AMS	varias	S ⁻ I ⁺	varias cavidades

Tabla 1 – Características de las estructuras mesoporosas. Fuente: Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas. Capítulo 1, Pérez P., J.

A partir de esto podemos concluir que, si bien existe una diversidad de materiales mesoporosos, los tipos de estructuras son mucho más reducidos si se atiende a la tipología de sistemas de canales y cavidades. De esta forma, se pueden distinguir tres grandes grupos. En primer lugar, las estructuras que contienen poros unidireccionales, como MCM-41 o SBA-15. Ambas poseen un empaquetamiento hexagonal de poros longitudinales, cuya sección transversal se asemeja más a un hexágono que a un círculo. Esto puede observarse en la Figura 1.6.



Figura 1.6 – Esquema del sistema poroso de SBA-15. Fuente: Laskowski et al., (2014).

En segundo lugar, las estructuras que poseen sistema de poros tridireccionales, formados por la intersección de poros longitudinales a lo largo de tres direcciones del espacio. La estructura MCM-48 de la familia M41S pertenece a esta tipología y se observa en la Figura 1.7.

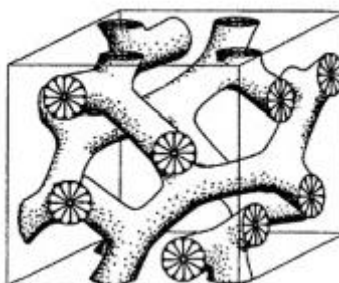


Figura 1.7 – Esquema del sistema poroso de MCM-48. Fuente: Golampour et al., (2016).

Finalmente, se destacan aquellas cuyo sistema poroso está constituido esencialmente por cavidades pseudoesféricas conectadas entre sí por distintas configuraciones de poros; estas pueden describirse, a grandes rasgos, como canales cortos o incluso ventanas cuyo diámetro está comprendido dentro del rango de los microporos. En la Figura 1.8 se muestran sistemas porosos con distintas estructuras.

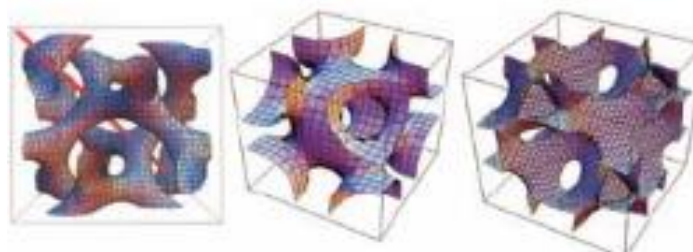


Figura 1.8 – Estructuras de materiales mesoporosos. De izquierda a derecha: KIT-6; SBA-16; FDU-12. Fuente: Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas. Capítulo 1, Pérez P., J.

1.5.2. *Propiedades*

Además de los distintos tipos de estructura de los soportes mesoporosos, es necesario caracterizar ciertas propiedades que son de interés. Entre las más importantes se pueden mencionar el volumen, el tamaño y la distribución del tamaño de los poros, y la superficie específica.

El *tamaño de poro* es una propiedad muy importante porque limita la capacidad para adsorber y alojar moléculas en las cavidades que son suficientemente pequeñas como para ser penetradas en el interior. Es decir, actúan como tamices moleculares.

Si el tamaño de poro dicta qué clase de moléculas pueden ser adsorbidas, entonces su cantidad máxima está determinada por el *volumen de poro*, expresado generalmente como centímetro cúbico por gramo (cm^3/g) de material. En sistemas que sólo contienen mesoporos, el volumen total de poro coincide, naturalmente, con el volumen de poro correspondiente a los mesoporos, pero son mucho más frecuentes los casos en los que además de mesoporos también existen microporos o macroporos. En volumen de poro es generalmente muy elevado, entre 0,5 y 1 cm^3/g .

La *distribución de tamaños de poros* debe considerarse porque no todos los poros son de idéntico tamaño. Esta propiedad relaciona la distribución de volumen de poro con respecto al tamaño medio de poro, o la distribución del área de poro con respecto al tamaño de poro.

La *superficie específica* es determinada, generalmente, por el método BET (Brunauer, Emmett, Teller) a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno, como se mostrará más adelante. Sus valores suelen estar entre 500 y 1000 m^2/g , e incluso superiores. Este parámetro también determina las propiedades del material, ya que se trata de un fenómeno superficial. El concepto de superficie no comprende sólo la superficie externa del material sino también la superficie interna de las cavidades y los canales, siempre que estos permitan el libre acceso a su interior a la molécula de nitrógeno que se emplea en las mediciones (Regí et al., 2006).

1.5.3. *Aplicaciones*

Respecto de las aplicaciones que pueden tener estos materiales, las más importantes forman parte de las áreas de la catálisis, el medio ambiente, la biología, la química analítica, la fotoquímica, la microelectrónica y los sensores (Esquivel M., 2011).

Particularmente en las operaciones catalíticas pueden ser utilizados tanto directamente como catalizadores heterogéneos, así como indirectamente como soportes para catalizadores homogéneos (Melero et al., 2006). Aunque el número de estudios en este tipo de aplicaciones aun es limitado, estos materiales ofrecen grandes ventajas sobre las zeolitas microporosas. Como se mencionó anteriormente, la principal ventaja que se ofrece es su tamaño de poro ya que este aspecto amplía su aplicabilidad.

Otro factor a tener cuenta en catálisis es la estabilidad del catalizador o el soporte. La estabilidad hidrotermal de sílices mesoporosas ordenadas, tales como MCM-41 y MCM-48, es pobre debido a la hidrólisis dentro de sus delgadas paredes (1-2 nm). Un gran

avance en el desarrollo de materiales mesoporosos ordenados ha sido la obtención de paredes más gruesas (5 nm) y poros más grandes mediante el uso de copolímeros de tres bloques no iónicos como los surfactantes Pluronic P123 y F127. Por ejemplo, la SBA-15, con un grosor de pared en torno a 5 nm, puede soportar tratamientos hidrotermales severos durante 48 horas sin observarse ninguna señal de degradación estructural.

Por otro lado, la posibilidad de llevar a cabo la funcionalización de estos materiales con diferentes agentes quelantes o complejantes, en combinación con la enorme área superficial interna y la excelente accesibilidad de los poros, hace a estos materiales candidatos ideales para su uso en el área de la adsorción, especialmente en lo que se refiere al tratamiento de aguas residuales (Jayasundera et al., 2005). De aquí su relevancia en cuanto se refiere a aplicaciones ambientales.

Un grupo de materiales mesoporosos ordenados con propiedades interesantes es el de la serie KIT, desarrollada por el grupo del profesor R. Ryoo en el Korean Institute of Technology. La síntesis de este tipo de materiales, que se explicará más adelante, se basa en el empleo de concentraciones de ácido menores a las habituales; generalmente en torno a 0,5 M (molar), aunque puede reducirse en algunos casos hasta 0,1 M. Esto ralentiza la cinética de formación de la mesofase, permitiendo un mejor control del proceso. En el presente informe nos enfocaremos en la KIT-6, preparada con el surfactante P123. Gracias al empleo de butanol y KCl se obtiene una fase cúbica bicontinua Ia3d, análoga del MCM-48 pero con tamaños de poro mayores y un rango de condiciones de síntesis mucho más amplio. La obtención de este tipo de fases es especialmente problemática y suele conducir a materiales de pequeño tamaño de poro, como es el caso del MCM-48, o bien presentan distorsiones estructurales, como en el FDU-5.

El KIT-6, sin embargo, es un material mesoporoso ordenado de síntesis reproducible en un amplio rango de condiciones, y presenta elevados tamaños de poro que pueden llegar hasta los 12 nm y que se pueden controlar mediante simples variaciones en el proceso. Las características de conectividad de este material, es decir, la red tridimensional muy abierta y la presencia simultánea de dos sistemas de canales no conectados entre sí, lo hacen un candidato idóneo para la inmovilización de enzimas (Serra et al., 2008).

1.5.4. Modificación a los soportes

Recientemente, investigaciones han revelado que la incorporación de ácido cítrico (AC) en la síntesis del material produciría una mejor dispersión de los óxidos presentes en la estructura (Mikheeva et al., 2019). Esto se explica porque la presencia de agentes quelantes provoca un rápido incremento en la viscosidad de la solución conforme se va evaporando el solvente. El aumento de la viscosidad inhibe la redistribución de la solución de impregnación durante el secado y esto favorece una distribución más uniforme del componente activo sobre el cuerpo del soporte. El compuesto quelante-metal forma una fase parecida a un gel; a medida que se va secando puede interactuar con el soporte por medio de puentes de hidrógeno. El compuesto resultante es usualmente muy disperso (Beltrán V., 2015).

Este tipo de estructuras modificadas con zinc han sido escasamente exploradas como metodologías para el tratamiento del agua; en el presente trabajo se analizarán los

diferentes valores de degradación obtenidos con catalizadores con y sin AC, y con distintas cargas metálicas.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Estudiar la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso empleando un Proceso Avanzado de Oxidación. Para ello se sintetizarán y caracterizarán tamices moleculares mesoporosos del tipo KIT-6, modificados con metales de transición (Zn). Los mismos se utilizarán en tecnologías avanzadas de oxidación (reacción foto-Fenton heterogénea y fotocatalisis heterogénea), hasta alcanzar sustancias más biodegradables. Mediante este método se pretende desarrollar nuevos métodos para la degradación de sustancias recalcitrantes, que presenten mayor eficiencia, menor impacto ambiental y menores costos operativos.

2.2. Objetivos específicos

Sintetizar materiales mesoporosos del tipo KIT-6 modificados con metales de transición (Zn) evaluando diferentes variables de síntesis.

Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la degradación de contaminantes orgánicos, específicamente de plaguicidas como la atrazina, analizando la influencia de las distintas variables de reacción sobre la eficiencia de cada proceso, para seleccionar posteriormente el material más activo catalíticamente.

CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Soporte KIT-6

3.1.1. Síntesis

Los reactivos utilizados fueron: el surfactante P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀— Aldrich), tetraetilorto silicato (TEOS; SiC₈H₂₀O₄ — Merck) como fuente de sílice, ácido clorhídrico (HCl) como catalizador y n-butanol (C₄H₁₀O) como direccionador de porosidad.

El proceso de síntesis se realizó en 4 partes y es descrito a continuación (Figura 3.1):

El surfactante P123 se disolvió en una solución acuosa de HCl 2M y se mantuvo bajo agitación vigorosa a 35 °C hasta disolver el surfactante. Posteriormente se adicionó rápidamente el butanol manteniendo la agitación durante una hora previo a la adición del TEOS. La cantidad requerida de TEOS se adicionó gota a gota a la anterior solución y se mantuvo bajo agitación constante durante 24 h a la misma temperatura. Posteriormente, la mezcla de reacción se llevó a una etapa de envejecimiento a 100 °C, sin agitación (en condiciones estáticas), durante 24 h. Los sólidos resultantes se filtraron, se lavaron con abundante agua destilada hasta alcanzar un valor de conductividad menor a 10 µS/cm. Las muestras se secaron a 60 °C durante 12 h y se calcinaron a 500 °C por 9 h a una rampa de temperatura de 1 °C por minuto para eliminar completamente el surfactante.

La composición molar del gel de síntesis obtenido fue la siguiente:

TEOS: P123: HCl: H₂O: C₄H₁₀O = 1: 0,017: 1,83: 195: 1,31.

3.1.2. Impregnación con Zn y AC

El soporte KIT-6 obtenido se modificó con 5 y 10 % p/p de Zn por el método de impregnación húmeda con y sin ácido cítrico (la relación molar de Zn/ácido cítrico fue 0,5), utilizando una solución de Zn(NO₃)₂.6H₂O (Anedra 99,2%) con la concentración correspondiente a la carga de Zn deseada (% p/p). Posteriormente se removió el agua en un evaporador rotatorio y el sólido final se secó y calcinó.

Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: Zn/KIT-6(x) y Zn/KIT-6(x)-AC, donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en % p/p y AC corresponde a la modificación con ácido cítrico.

"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"

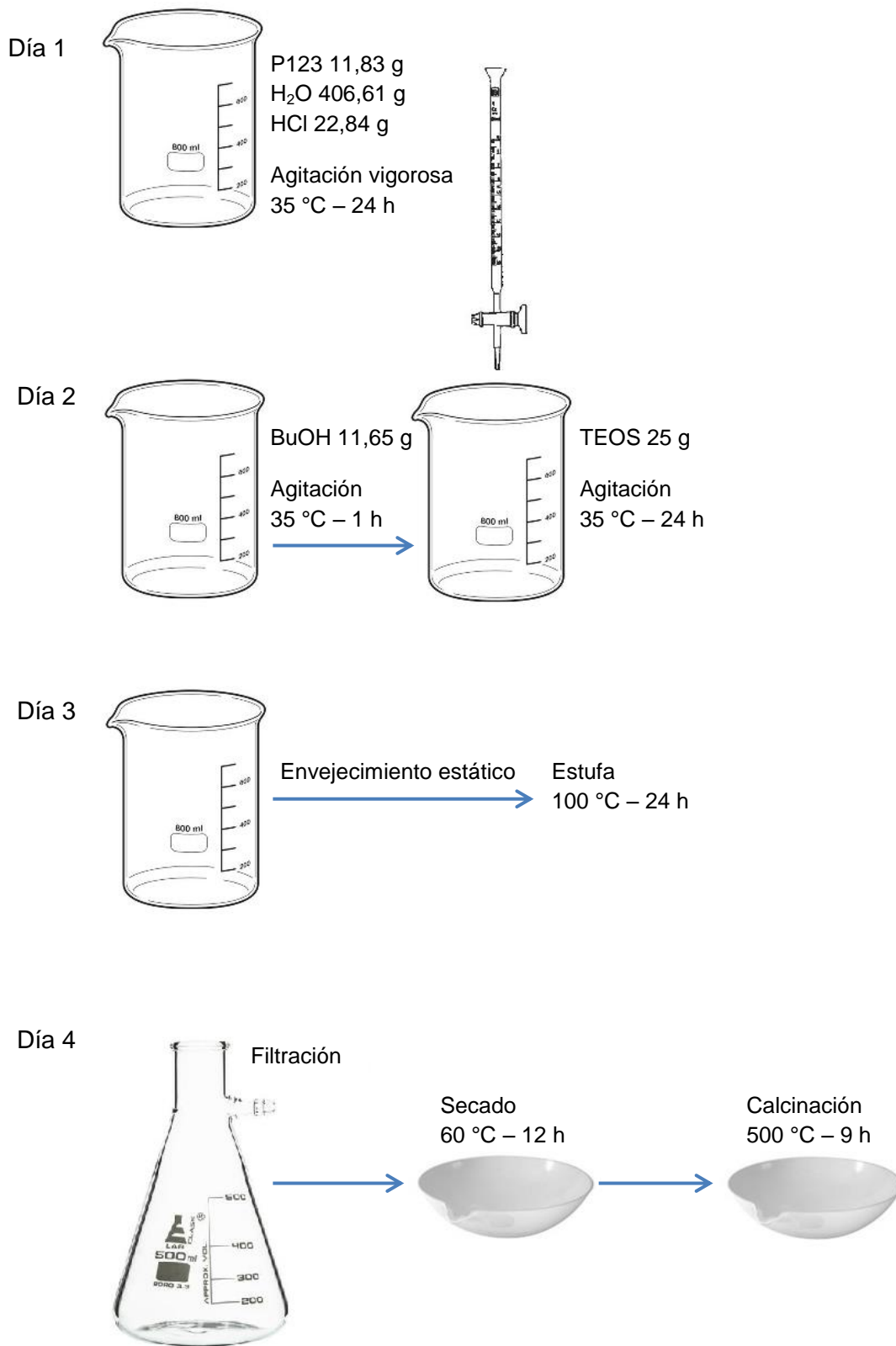


Figura 3.1 – Esquema de síntesis de KIT-6. Fuente: elaboración propia.

3.1.3. Caracterización

Las estructuras mesoporosas obtenidas se caracterizaron mediante distintas técnicas:

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza para caracterizar la estructura periódica de un material e identificar las diferentes fases cristalinas presentes en el mismo. Cada sustancia presenta un difractograma único, por lo que permite compararlo con materiales de referencia y determinar el ordenamiento estructural de la muestra. En el caso de materiales amorfos, como es el caso de los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Por ello, por ejemplo, los materiales periódicos mesoporosos organosilícicos con mesoestructuras tipo SBA-15 de simetría $p6mm$ muestran unos difractogramas fácilmente identificables debido al ordenamiento bidimensional de sus canales. A continuación se muestran dos ejemplos: en la Figura 3.2 se puede observar la estructura hexagonal del SBA-15 (A) con simetría $p6mm$ y su correspondiente difractograma de rayos X (B); y en la Figura 3.3 se observan la estructura hexagonal del soporte MCM-41 (A) y su difractograma de rayos X (B).

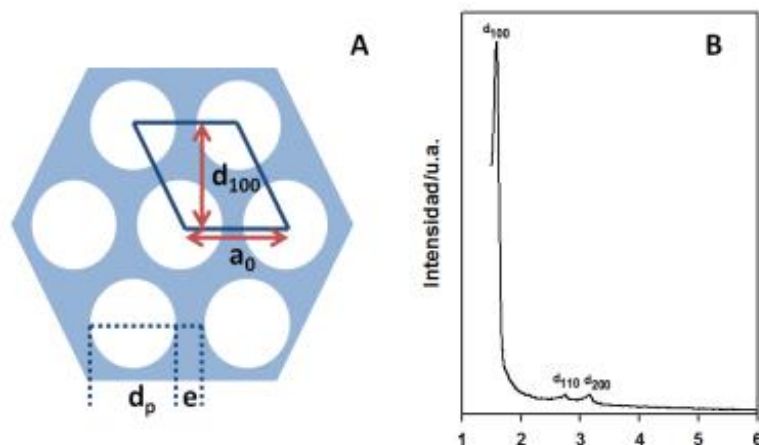


Figura 3.2 – (A) Estructura hexagonal de SBA-15 y (B) difractograma de rayos X. Fuente: Carraro, P.M. (2017). Tesis doctoral.

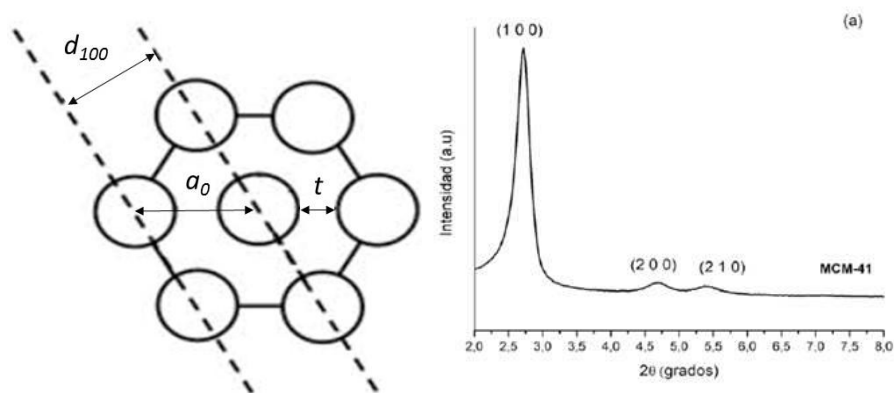


Figura 3.3 – (A) Estructura hexagonal de MCM-41 y (B) difractograma de rayos X. Fuente: Carraro, P.M. (2017). Tesis doctoral.

Los resultados de los patrones de difracción de rayos X presentados en este trabajo, se recogieron en un difractómetro Philips PW 3830, con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å).

Por otro lado, la adsorción-desorción de N₂ a 77 K se utiliza para caracterizar la textura de un sólido poroso, que viene determinada por el tamaño de partícula, área superficial y porosidad. El control de la porosidad representa un punto crítico en el diseño de catalizadores para distintas aplicaciones, ya que muchas propiedades físicas dependen de la estructura porosa del sólido. Es por esto que se debe realizar un análisis textural adecuado, a fin de determinar área superficial específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_{TP}), tamaño o anchura de poros (D_P) y distribución de tamaño de poros (DTP).

La fundamentación de esta técnica consiste en que cuando un gas entra en contacto con un sólido en un espacio cerrado, a una determinada presión y temperatura, el sólido comienza a adsorber el gas. Las moléculas de gas son transferidas y acumuladas en la interfase como consecuencia de las fuerzas atractivas que se establecen entre la superficie del sólido y el gas, y se evidencia una disminución en la presión del gas. Después de un cierto tiempo la presión se hace constante, alcanzándose el equilibrio termodinámico de adsorción. La representación de la cantidad adsorbida frente a la presión relativa a temperatura constante se conoce como *Isoterma de Adsorción*. Según la IUPAC, las isotermas de adsorción pueden clasificarse en seis tipos que varían en función de ciertas propiedades del gas y del adsorbente, como estructura porosa o naturaleza química de los grupos superficiales.

Los resultados de las propiedades texturales de los diferentes materiales empleados se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción - desorción de N₂ a 77 K realizadas en un equipo volumétrico de adsorción - desorción Micromeritics ASAP 2000.

La espectroscopía infrarroja (IR) permite obtener información sobre la presencia de ciertos grupos funcionales orgánicos e inorgánicos, y es muy útil para la caracterización de catalizadores sólidos, puesto que proporciona información estructural y superficial.

El fundamento de la técnica se basa en que una fuente de luz IR emite una radiación que es parcialmente absorbida por la muestra a estudiar, disminuyendo de intensidad al pasar a través de la misma. La radiación IR residual (radiación transmitida) se mide en un detector y se transforma electrónicamente en un espectro. Cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. Así, las frecuencias de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

El análisis infrarrojo de las muestras se registró en un espectrómetro Jasco 5300 FT-IR y los espectros IR se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango entre 400 y 1400 cm⁻¹.

Finalmente, la espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis) se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas mediante la luz reflejada en todas las direcciones (reflectancia difusa), como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, tras la incidencia de la radiación ultravioleta-visible sobre la muestra. De manera más general, se utiliza en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos

orgánicos altamente conjugados. Los resultados de los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) expuestos en este informe, se recolectaron utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora.

3.2. Dispositivo experimental

El fotorreactor experimental donde se evaluó la acción catalítica de los materiales fue un agitador mecánico múltiple compuesto por 4 beakers de vidrio borosilicato. El mismo se encuentra equipado con 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor de velocidad variable entre 50-250 rpm, permitiendo realizar 4 corridas en simultáneo. Los reactores batch fueron irradiados desde el fondo por 4 lámparas tubulares UV-vis (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R). Las mismas se encuentran colocadas paralelamente, emitiendo de a pares en las aberturas circulares, en un espectro continuo entre 350 y 400 nm. En cada reactor se colocó una suspensión acuosa del contaminante elegido en concentraciones de 30 ppm y una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentración de 1 g L⁻¹. El dispositivo incluye un sistema de refrigeración compuesto por 4 serpentines de tubo cobre de 7 mm de diámetro exterior, con espesor de pared de 1 mm, por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas (20 °C). Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra.



Figura 3.4 – Fotorreactor experimental. Imagen ilustrativa. Fuente: High Tech Service S.A.C.

3.3. Determinaciones analíticas de degradación

Para calcular las concentraciones de los distintos contaminantes trabajados, se realizaron una serie de corridas experimentales para obtener las alícuotas necesarias, como se esquematiza en la Figura 3.5.

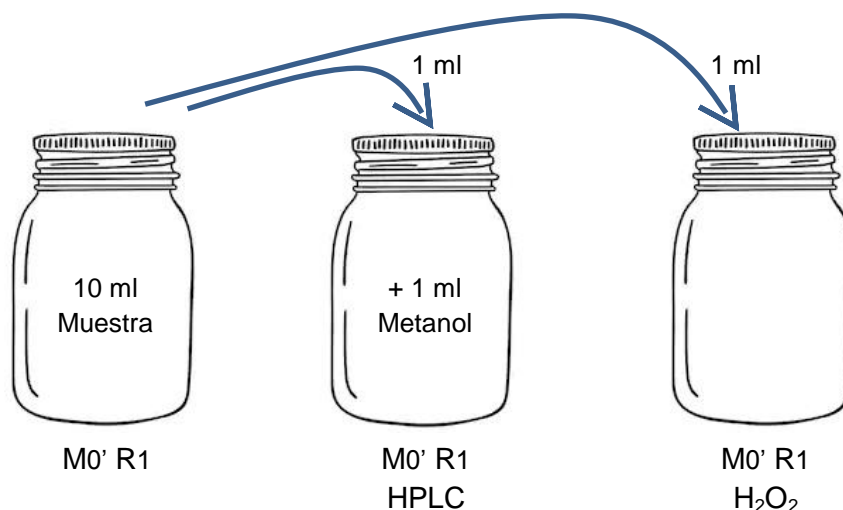


Figura 3.5 – Esquema de alícuotas obtenidas. Fuente: Elaboración propia.

Las muestras tomadas se nombraron como M_0 , M_{60} , M_{180} y M_{300} , en los tiempos 0, 60, 180 y 300 minutos, respectivamente, desde la adición de los reactivos.

Las muestras de reacción fueron filtradas para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina; (ii) peróxido de hidrógeno.

3.3.1 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)

La evolución del contaminante estudiado durante su degradación se observa a partir de sus valores de concentración, que se obtienen mediante la cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV. Esta técnica de cuantificación de compuestos disueltos en agua es ampliamente utilizada debido a la alta sensibilidad que presenta y a su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles (Skoog et al., 2000; Walton et al., 1983). Además, este método permite la inyección directa de la muestra acuosa, sin necesidad de un proceso previo de extracción.

En la cromatografía líquida de alta resolución, la fase líquida se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas de fase estacionaria. En la cromatografía en fase reversa, esta fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos de carácter polar eluyen más rápidamente y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Dicha fase móvil suele estar formada por una mezcla de agua y un disolvente orgánico. A la salida de la columna cromatográfica, el contaminante genera una señal en el detector de UV/Vis que se encuentra linealmente relacionada con su concentración y con las propiedades de absorción de luz del mismo.

En este trabajo se utilizó un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV. La columna cromatográfica utilizada para la separación de los diferentes compuestos es una de fase reversa C18; la composición de la fase móvil empleada fue Metanol/Agua (70:30), con un flujo de 1 mL/min. La detección de atrazina se realizó a una longitud de onda de 221 nm.

Como se mencionó anteriormente y se observa en el esquema de la Figura 3.5, en todos los casos a las muestras se les agregó metanol. Esto se debe a que la adición de disolventes orgánicos en la preparación de la muestra detiene toda posible reacción de cualquiera de las sustancias orgánicas con el reactivo Fenton presente.

Para comprobar el correcto funcionamiento del equipo, previo a la medición de las muestras de cada corrida se inyectó una muestra patrón del contaminante. Esta calibración externa permitió comprobar el buen funcionamiento del equipo además de la calidad de las fases móviles.

3.3.2. Determinación de la Concentración de Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el reactivo consumido en las reacciones de Fenton y de foto-Fenton, por lo tanto la determinación de su concentración a lo largo del proceso es fundamental para la evaluación de la eficiencia de la oxidación química.

La concentración de este compuesto se obtuvo utilizando una técnica iodométrica modificada (Allen et al., 1952). Esta técnica requiere la utilización de dos soluciones por partes iguales. La primera está compuesta por NaHO, KI y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (molibdato de amonio) y la segunda por $C_8H_5KO_4$ (ftalato ácido de potasio). La determinación es posible gracias a que el peróxido de hidrógeno reacciona con los iones ioduros en un medio ácido.

En condiciones normales y por su naturaleza, esta reacción es muy lenta; sin embargo, con la adición de molibdato de amonio, el peróxido de hidrógeno reacciona rápidamente con el ioduro para dar el triioduro. Esta solución es de color amarillo claro, lo que hace posible la determinación colorimétrica.

En este trabajo las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Jasco V-650, a 350 nm, que corresponde a la longitud de onda de máxima absorción del ion triioduro. Para la cuantificación se pueden realizar curvas de calibrado a partir de una solución madre de peróxido de hidrógeno, con el objetivo de generar un gráfico absorbancia vs concentración de H_2O_2 .

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados de caracterización

La Figura 4.1 (A) muestra las isothermas de adsorción - desorción de N_2 a 77 K del soporte KIT-6 y de los catalizadores modificados con Zn, junto con (B) la distribución de tamaño de poro. Este tipo de materiales exhibe isothermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC, clasificación común a diversos adsorbentes mesoporosos industriales, con un bucle de histéresis característico.

Se observa una disminución en la capacidad de adsorción de los catalizadores como así también en el volumen total de poros con respecto al soporte. Esto podría estar relacionado con la presencia de especies de Zn tanto en la superficie externa como dentro de los canales mesoporosos del soporte.

Además, es importante notar que las muestras tratadas con ácido cítrico presentan menores capacidades de adsorción en comparación con las muestras sin el agregado de ácido. Sin embargo, no se observan cambios significativos en las formas de las isothermas de las muestras modificadas con Zn con respecto al soporte, evidenciando que la incorporación de Zn no afectó drásticamente la geometría porosa de estos materiales.

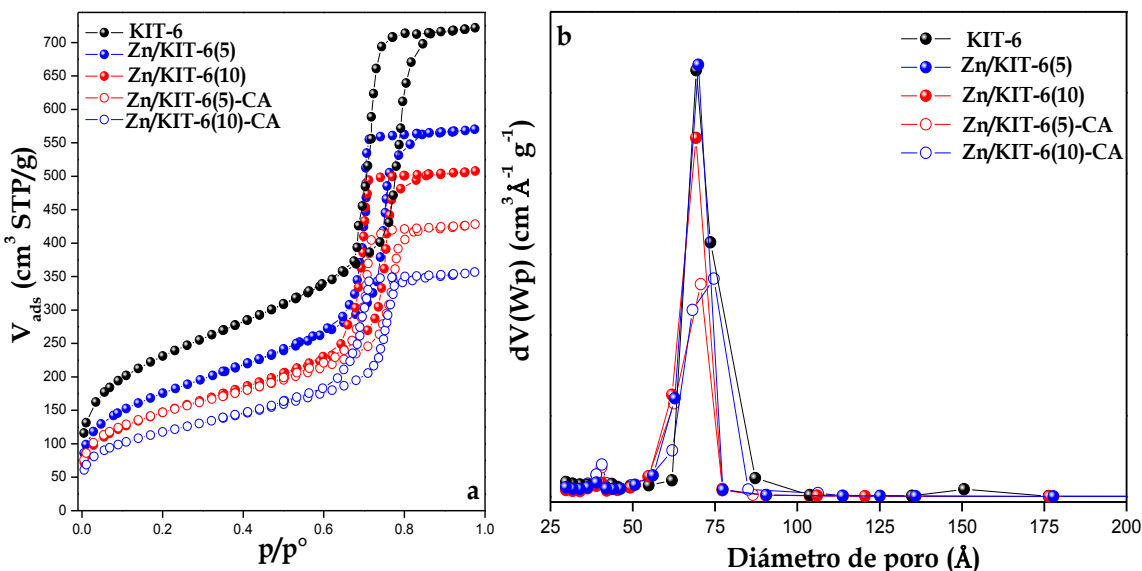


Figura 4.1 – (A) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro. Fuente: Carraro et al., (2019).

Por otro lado, en la Tabla 2 se presentan los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales bajo estudio. Estas muestras presentan un tamaño de poro definido relacionado con el tamaño de mesoporos primarios, con valores entre 60 y 85 Å. A medida que aumenta la carga de Zn, se observa una disminución en los valores de S_{BET} y en el volumen de poro V_p . Esto se debe a la presencia de grandes partículas de ZnO sobre la superficie externa y a nanopartículas y/o

clústers de óxidos dentro de los canales de los poros. En las muestras que contienen ácido cítrico la disminución es aún mayor.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
KIT-6	832	1.1	72
Zn/KIT-6(5)	625	0.9	70
Zn/KIT-6(10)	526	0.8	69
Zn/KIT-6(5)-CA	521	0.7	71
Zn/KIT-6(10)-CA	420	0.6	69

Tabla 2 - Propiedades texturales de los catalizadores.
Fuente: Carraro et al., (2019).

El patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6 se muestra en la Figura 4.2, donde se observan los picos característicos de este tipo de materiales (es decir, estructuras mesoporosas altamente ordenadas) correspondientes a los planos (211), (220) y (332). Estos resultados están en concordancia con los obtenidos de las isotermas de N_2 . En la figura insertada, correspondientes a las muestras modificadas con Zn, se observan los picos característicos de los planos (220) y (332), indicando que la estructura fue preservada luego de la impregnación con Zn.

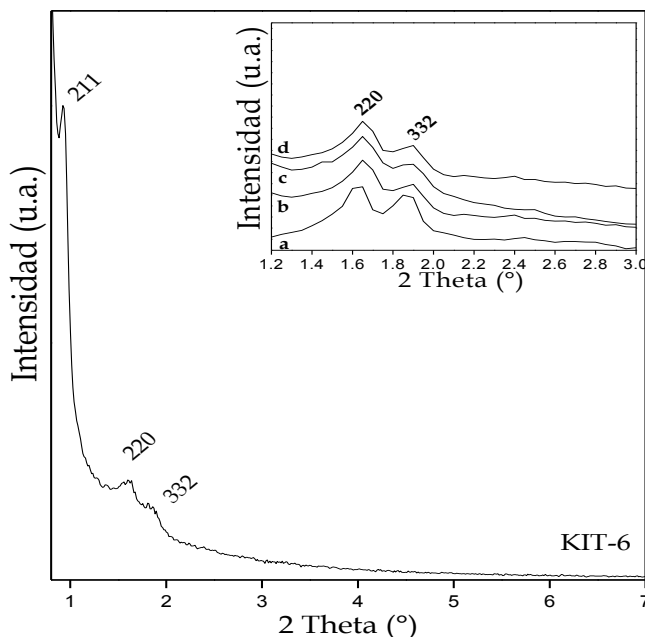


Figura 4.2 - Patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6. Fig. Insertada: (a) Zn/KIT-6(5), (b) Zn/KIT-6(10), (c) Zn/KIT-6(5)-CA, (d) Zn/KIT-6(10)-CA. Fuente: Carraro et al., (2019).

En la Figura 4.3 se muestran los espectros infrarrojos en el rango de 400-1400 cm^{-1} para los catalizadores bajo estudio.

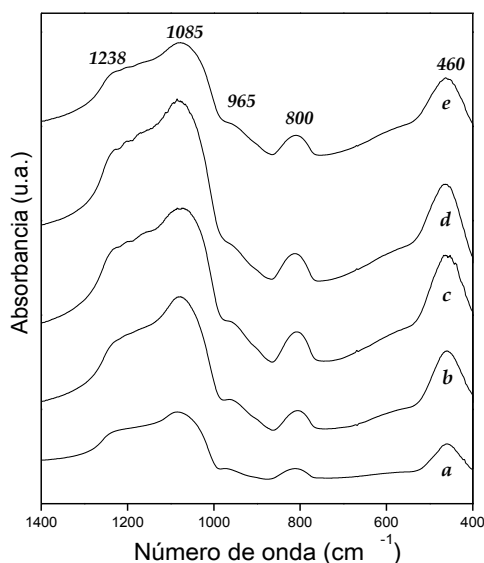


Figura 4.3 - Espectro FT-IR de (a) KIT-6, (b) Zn/KIT-6(5), (c) Zn/KIT-6(5)-CA, (d) Zn/KIT-6(10), (e) Zn/KIT-6(10)-CA. Fuente: Carraro et al., (2019).

En la Figura 4.4 se muestran los espectros de reflectancia UV-vis de las muestras, utilizando el ZnO como referencia. La característica principal de todas las muestras es una sola banda de absorción alrededor de 280-380 nm, lo que sugiere la presencia de ZnO. Se sabe que el ZnO macrocristalino comienza a absorber cerca de 370 nm (Palani, A. et al., 2006; Collard, X. et al., 2015). Sin embargo, la posición del borde de absorción de polvos semiconductores es afectada significativamente por el tamaño de partícula, desplazándose a menores longitudes de onda por la disminución del tamaño de las mismas. Por consiguiente, esta banda de absorción aumenta en intensidad y su posición se desplaza hacia un mayor número de ondas con el aumento de la carga de Zn, lo que da cuenta de las especies de ZnO de mayor tamaño. Así, las muestras modificadas con ácido cítrico presentaron un mayor tamaño de partículas de óxido de Zn.

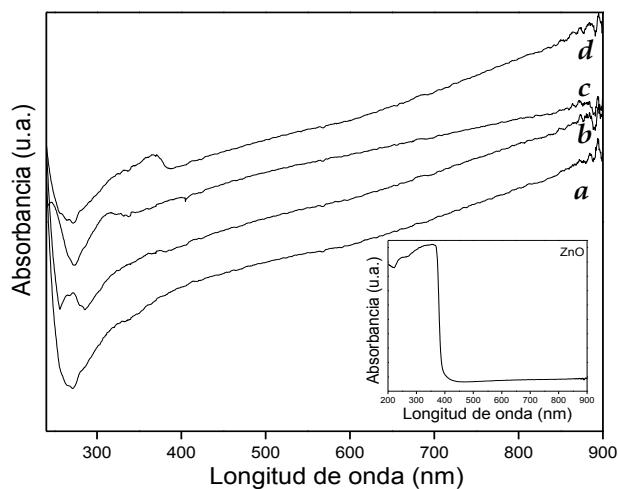


Figura 4.4 - Espectro de UV-vis de (a) Zn/KIT-6(5), (b) Zn/KIT-6(5)-CA, (c) Zn/KIT-6(10), (d) Zn/KIT-6(10)-CA. Fig. Insertada: ZnO como referencia. Fuente: Carraro et al., (2019).

4.2. Resultados de degradación

Como se mencionó anteriormente, se investigó la efectividad de degradación del contaminante aplicando reacciones de tipo foto-Fenton heterogénea y fotocátalisis heterogénea, con distintas cargas de Zn sobre el soporte catalítico de sílice KIT-6.

En las siguientes figuras se observan los resultados del porcentaje de degradación de atrazina en función del tiempo para las diferentes cargas metálicas de Zn (5 y 10 % p/p), con el soporte KIT-6 con y sin ácido cítrico, manteniendo constantes la concentración inicial de catalizador (C_{CAT}^0), la radiación y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($C_{H_2O_2}^0$), en los casos en que este fue utilizado.

Por empezar, en la Tabla 3 se muestran los resultados arrojados por las experiencias a los 240 minutos.

		con AC	sin AC
Material		Degradación ATZ (%)	
con H ₂ O ₂	ATZ, Zn/KIT-6(5)	8,85	29,22
	ATZ, Zn/KIT-6(10)	4,21	29,86
sin H ₂ O ₂	ATZ, Zn/KIT-6(5)	33,66	0
	ATZ, Zn/KIT-6(10)	21,05	0

Tabla 3 – Degradación de ATZ con distintas variables. Fuente: Elaboración propia.

Estos resultados pueden graficarse en distintas figuras según el uso de peróxido de hidrógeno y la adición de ácido cítrico, como se realiza a continuación.

En la Figura 4.5 existe un ligero incremento en la actividad del material a partir del aumento de la carga de metal de 5 a 10 % p/p cuando se trata de material sin AC; no así cuando éste contiene AC. Por otro lado, en la Figura 4.6, en la que se grafican los resultados de degradación por fotocátalisis heterogénea (es decir, sin H₂O₂), la actividad del material disminuye de manera un poco más importante en el caso en que se aumenta la carga metálica en presencia de AC; y es nula en el caso de ausencia de AC.

Agrupando de distinta manera se podría encontrar un patrón: en la Figura 4.7 se observa una leve disminución en la actividad del material al añadir carga metálica y trabajando con AC en todos los casos, tanto en presencia como en ausencia de peróxido de hidrógeno. Por otro lado, en la Figura 4.8 en que la síntesis del material se realizó sin AC, la actividad es nula en ausencia de peróxido y prácticamente la misma en su presencia, cualquiera sea la carga metálica.

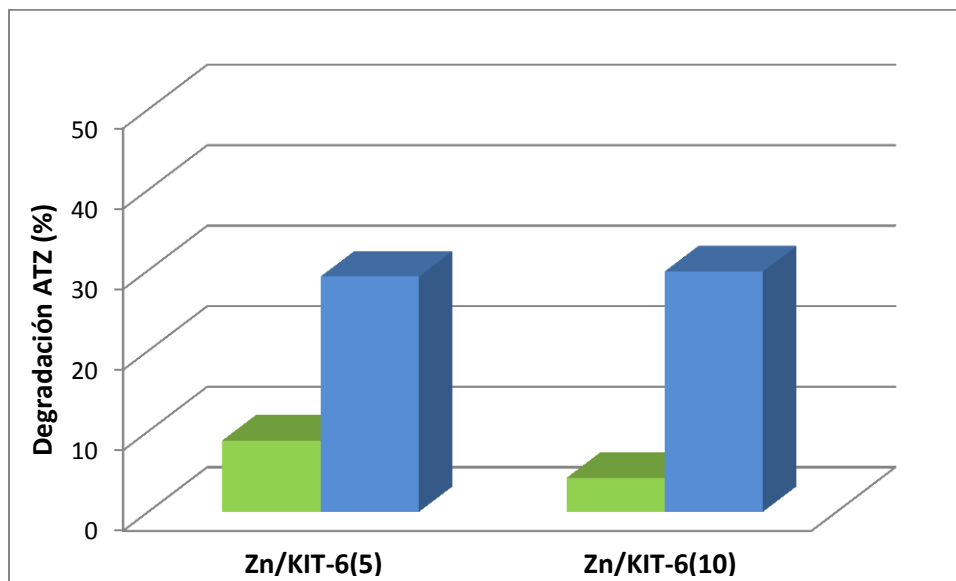


Figura 4.5 – Porcentaje de degradación de atrazina con H_2O_2 , a 240 minutos de reacción para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) sintetizados con AC (verde) y sin AC (azul). Fuente: Elaboración propia.

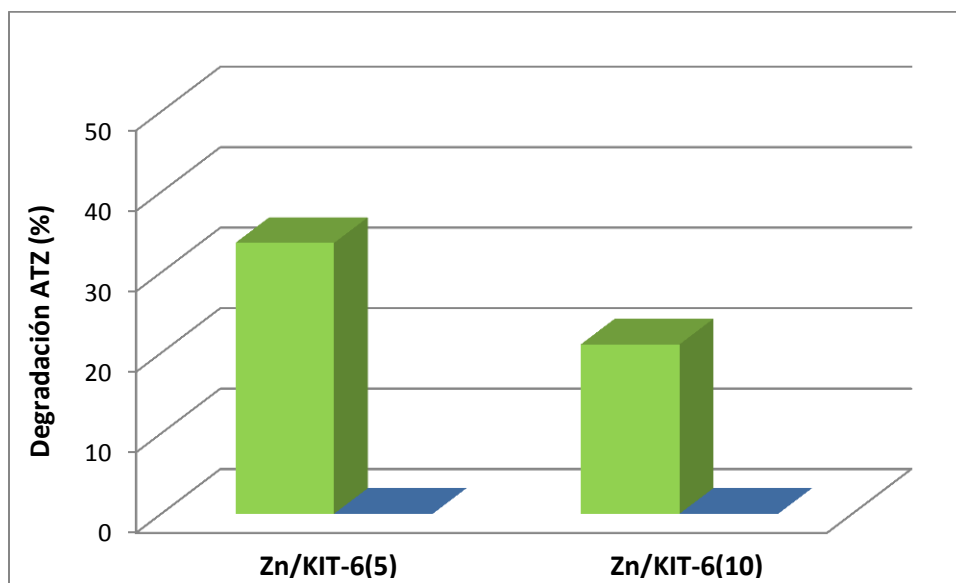


Figura 4.6 – Porcentaje de degradación de atrazina sin H_2O_2 , a 240 minutos de reacción para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) sintetizados con AC (verde) y sin AC (azul). Fuente: Elaboración propia.

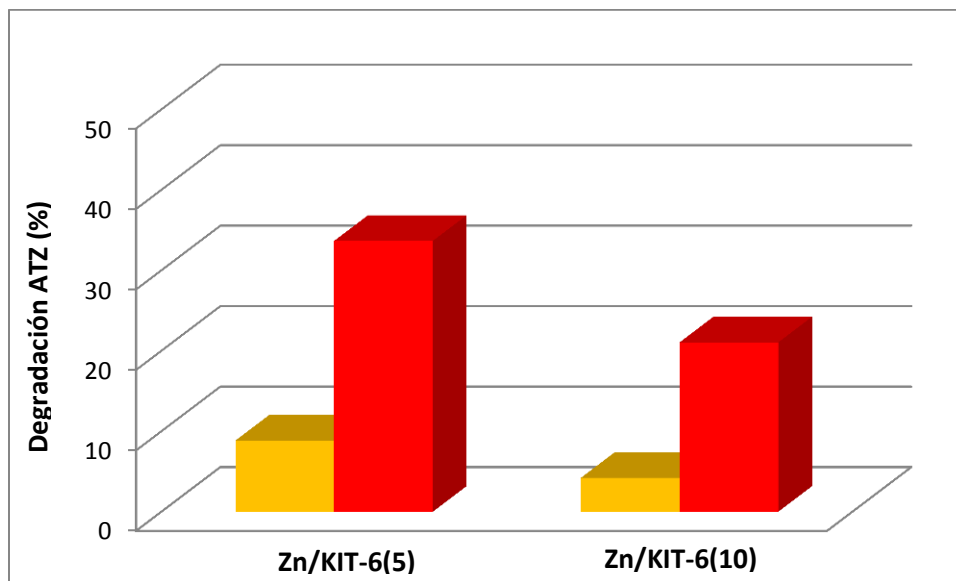


Figura 4.7 – Porcentaje de degradación de atrazina con AC, a 240 minutos de reacción para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) sintetizados con H₂O₂ (amarillo) y sin H₂O₂ (rojo). Fuente: Elaboración propia.

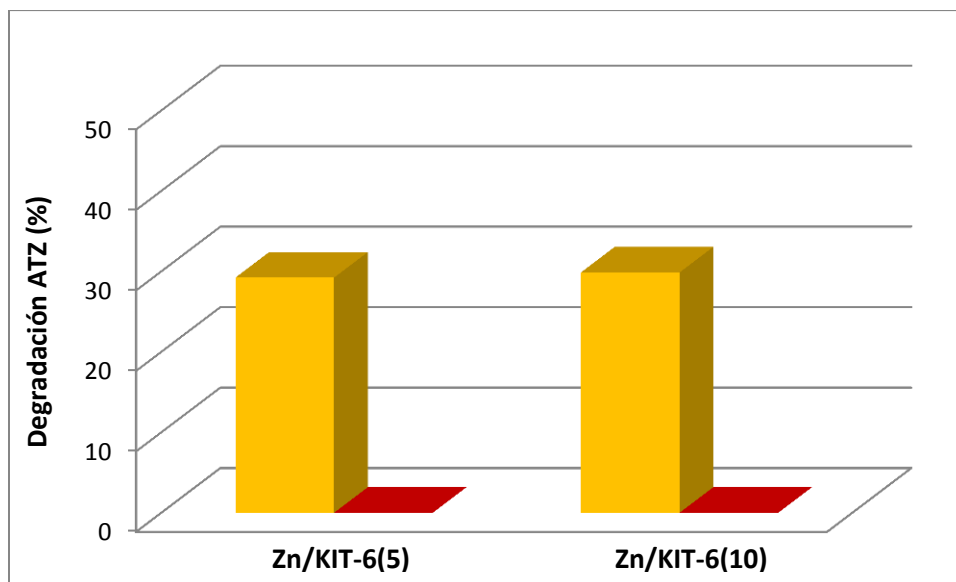


Figura 4.8 – Porcentaje de degradación de atrazina sin AC, a 240 minutos de reacción para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) sintetizados con H₂O₂ (amarillo) y sin H₂O₂ (rojo). Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, si se grafican los resultados de degradación obtenidos utilizando el mismo material en distintas condiciones de trabajo se puede observar que para ambos materiales, tanto el Zn/KIT-6(5) como el Zn/KIT-6(10), la viabilidad de la degradación alcanza valores más grandes en los casos en los que la reacción se da sin peróxido de hidrógeno y con ácido cítrico; y con peróxido de hidrógeno y sin ácido cítrico, respectivamente. Además, en ambos casos la degradación es nula cuando no se utiliza peróxido ni ácido cítrico, y baja cuando se utilizan los dos al mismo tiempo.

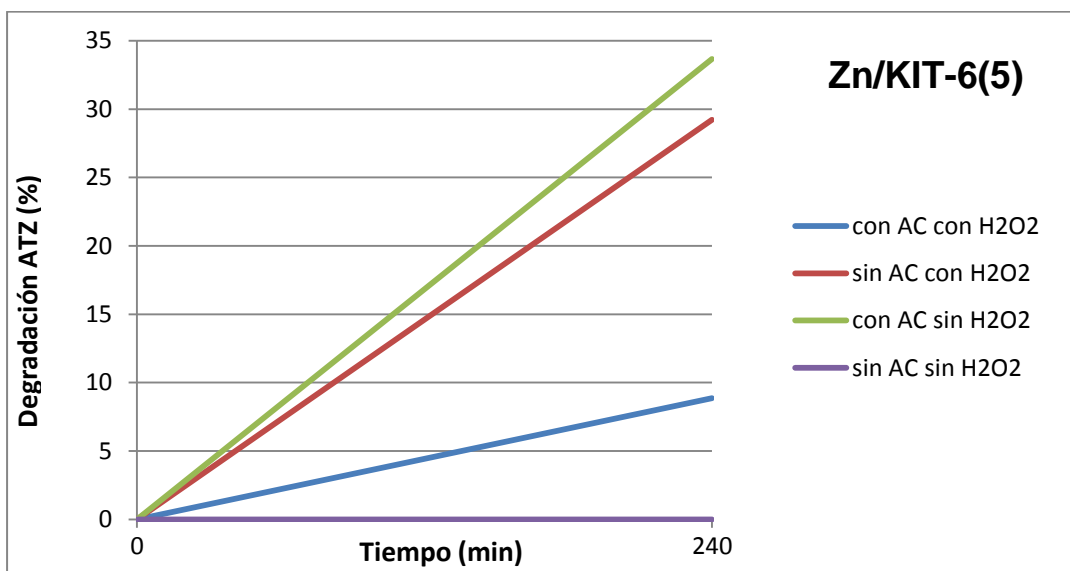


Figura 4.9 – Degradación de ATZ con Zn/KIT-6(5) en distintas condiciones. Fuente: Elaboración propia.

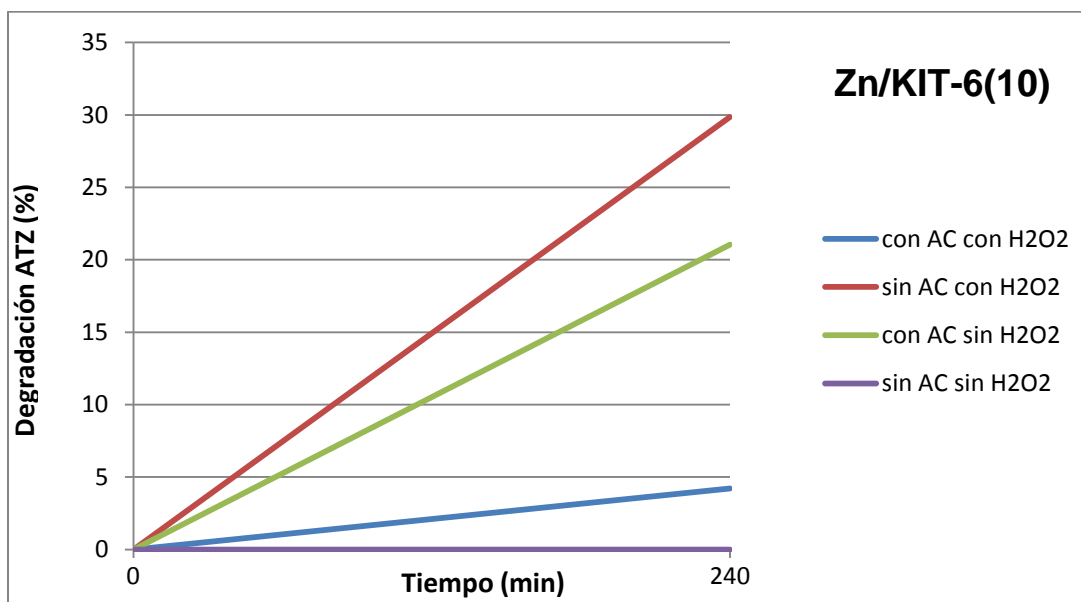


Figura 4.10 – Degradación de ATZ con Zn/KIT-6(10) en distintas condiciones. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, los resultados obtenidos en la determinación de peróxido de hidrógeno no se graficaron ya que, como se observa en las tablas siguientes (Tablas 4, 5, 6 y 7), los valores se mantienen prácticamente constantes. Esto demuestra que en los tratamientos heterogéneos realizados el consumo de peróxido de hidrógeno es imperceptible.

Muestras	Tiempo [min]	H ₂ O ₂				
		Absorbancia			Promedio	[ppm]
M0'60	0	0,484	0,475	0,493	0,484	113,19
M2	120	0,477	0,492	0,485	0,485	113,35
M4	240	0,484	0,489	0,49	0,488	114,06

Tabla 4 – Peróxido de hidrógeno consumido durante la reacción con ATZ, Zn/KIT-6(5) sin AC.
Fuente: Elaboración propia.

Muestras	Tiempo [min]	H ₂ O ₂				
		Absorbancia			Promedio	[ppm]
M0'60	0	0,484	0,475	0,493	0,484	113,19
M2	120	0,477	0,492	0,485	0,485	113,35
M4	240	0,484	0,489	0,49	0,488	114,06

Tabla 5 – Peróxido de hidrógeno consumido durante la reacción con ATZ, Zn/KIT-6(5) con AC.
Fuente: Elaboración propia.

Muestras	Tiempo [min]	H ₂ O ₂				
		Absorbancia			Promedio	[ppm]
M0'60	0	0,539	0,54	0,541	0,540	126,41
M2	120	0,541	0,541	0,543	0,542	126,80
M4	240	0,545	0,541	0,541	0,542	126,96

Tabla 6 – Peróxido de hidrógeno consumido durante la reacción con ATZ, Zn/KIT-6(10) sin AC.
Fuente: Elaboración propia.

Muestras	Tiempo [min]	H ₂ O ₂				
		Absorbancia			Promedio	[ppm]
M0'60	0	0,543	0,543	0,543	0,543	127,12
M2	120	0,543	0,543	0,543	0,543	127,12
M4	240	0,542	0,541	0,542	0,542	126,80

Tabla 7 – Peróxido de hidrógeno consumido durante la reacción con ATZ, Zn/KIT-6(10) con AC.
Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Los materiales sintetizados fueron evaluados de dos maneras: en primer lugar se analizaron las propiedades del soporte y los catalizadores para verificar su correcta síntesis y predecir un funcionamiento satisfactorio en las reacciones catalíticas. De aquí se concluyó que los materiales fueron sintetizados correctamente, con ligeras variaciones en la estructura de los catalizadores respecto del soporte KIT-6; las propiedades texturales disminuyeron de manera más pronunciada con el aumento de la carga del metal y la adición del ácido cítrico; los espectros de reflectancia dieron cuenta de especies de Zn de mayor tamaño en los catalizadores, esto podría afectar la actividad catalítica, desfavoreciendo la degradación del contaminante.

Luego se utilizaron estos materiales para evaluar la eficiencia de las reacciones de oxidación bajo distintas condiciones: se variaron las cargas metálicas de los catalizadores, la presencia del oxidante (peróxido de hidrógeno) y la adición de un agente quelante (ácido cítrico). A partir de los resultados expuestos se pudo evidenciar que no existe un patrón claro que sirva para predecir la efectividad de la degradación. Los casos más exitosos se dieron cuando el peróxido de hidrógeno y el ácido cítrico no interactuaron; de aquí podría desprenderse que su correlación no produce una sinergia. Además, contrario a lo esperado, la variación en la carga del metal no representó cambio alguno en la degradación.

Se obtuvieron materiales que consumen bajas cantidades de oxidante y proporcionan un catalizador estable y efectivo, que pueden ser utilizados para la obtención de bajas a moderadas tasas de degradación de atrazina. Quizás, para obtener valores más altos de degradación, debería replicarse el estudio experimental en las condiciones que se mostraron más favorables, ajustando el método de síntesis de los soportes a distintos metales de transición.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, A.O.; Hochanadel, J.A.; Ghormley, J.A.; Davis, T.W. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Journal of Physical Chemistry*. 56:5, 575-586.
- Alonso, L.L.; Demetrio, P.M.; Etchegoyen, M.A.; Marino, D.J. (2018). Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina. *Science of the total environment*. 645, 89-96.
- ANSES (2011). Informe del Colectivo de Expertos. Informes número: 2009-SA-0331 y 2010-0197-SA: Efectos sobre la salud del BPA.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1995). *Evaluación de riesgos en salud por la exposición a residuos peligrosos*. Atlanta, Georgia.
- Azhagapillai, P.; Loganathan, K.; Muthaiahpillai, P.; Velayutham, M. (2009). Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*. 360, 59-65.
- Barceló, D.; López, M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel Científico-Técnico de Seguimiento de la Política de Aguas*. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona).
- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 22:10, XIV-XVI.
- Beltrán V., K.A. (2015). Estudio de la incorporación de fase activa asistida por quelantes y liofilización sobre soportes mesoporosos base Si, en las propiedades de catalizadores para HDS. Tesis doctoral. Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, Chihuahua, Méjico.
- Bolton J.R.; Ravel, M.; Cater, S.R.; Safarzadeh-Amiri, A. (1996). Homogeneous Solar Photodegradation of Contaminants in Water. *ASME International Solar Energy Conference*, San Antonio, USA.
- Carraro, P.M.; Trucchi, A.; Eluani, S.G.; Benzaquén, T.B.; Eimer, G.A. (2019). Fotocatalizadores mesoporosos para la degradación de herbicidas. *XXI Congreso Argentino de Catálisis. X Congreso de Catálisis del Mercosur*. Santa Fe, Argentina.
- Changbum, J.; Kyoungsoo, K.; Ryong; R. (2009). Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. 124, 45-51.
- Chen, R; Pignatello, J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, 31:8, 2399-2406.
- Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) (1998). *Catálogo de Plaguicidas*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.

- Colborn, T.; vom Saal, F.S.; Soto, A.M. (1993). Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*. 101:5, 378-384.
- Esquivel M., M.D. (2011). Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba, España.
- Fuentes, C.L.; Lozano de Yunda, A.; Guerrero-Dallos, J.A.; Pérez, L.E.; Olarte, I.; Acevedo, B. (2003). Comportamiento y destino ambiental de la atrazina en el suelo: detección por HPLC y ^{14}C de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña - Tolima. *Agronomía Colombiana*. 21, 29-48.
- Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9:1, 1-12.
- Gil, M.J.; Gutiérrez, O.D.; Soto, A.M.; Usma, J.I. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*. 7:2, 52-73.
- Golampour, N.; Verpoort, F.; Mekhman, Y. (2016). Investigation of the preparation and catalytic activity of supported Mo, W, and Re oxides as heterogeneous catalysts in olefin metathesis. *Catalysis Reviews*. 58:1, 1-44.
- Hansen, A.M.; Treviño Q., L.G.; Márquez P., H.; Villada C., M.; González M., L.C.; Guillén G., R.A.; Hernández A., A. (2013). Atrazina: un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 29, 65-84.
- Jayasundera, S.; Burleigh, M.C.; Zeinali, M.; Spector, M.S.; Miller, J.B.; Yan, W.; Dai, S.; Markowitz, M.A. (2005). Organosilica copolymers for the adsorption and separation of multiple pollutants. *The Journal of Physical Chemistry B*. 109:19, 9198-9201.
- Jenkins, J.J.; Thomson, P.A. (1999). Extension pesticide properties database. Oregon State University (OSU).
- Khan, S.U.; Saidak, W.J. (1981). Residues of atrazine and its metabolites after prolonged usage. *Weed Research*. 21:1, 9-12.
- Kirk, A.D.; Namasivayam, C. (1983). Errors in ferrioxalate actinometry. *Analytical Chemistry*. 55:14, 2428-2429.
- Kusvuran, E.; Gulnaz, O.; Irmak, S.; Atanur, O.M.; Yavuz, H.I.; Erbatur, O. (2004). Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 109, 85-93.
- Larsen, L.; Sorensen, S.R.; Aamand, J. (2000). Mecoprop, isoproturon, and atrazine in and above a sandy aquifer: vertical distribution of mineralization potential. *Environmental, Science & Technology*. 34:12, 2426-2430.
- Laskowski, L.; Laskowska, M.; Baland, M.; Fitta, M.; Kwiatkowska, J.; Dziliński, K.; Karczmarzka, A. (2014). Mesoporous silica SBA-15 functionalized by nickel-phosphonic units: Raman and magnetic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 200, 253-259.

- Litter, M. (2005). Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares. Capítulo 5 en Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Ed. UNSAM, Argentina.
- Malengreaux, C.M.; Timmermans, A.; Pirard, S.L.; Lambert, S.D.; Pirard, J-P.; Poelman, D.; Heinrichs, B. (2012). Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*. 195-196, 347-358.
- Martínez Pérez, L. (1996). Estudio del comportamiento en el medioambiente de los herbicidas empleados en el maíz. Tesis. Universidad Complutense de Madrid.
- Matamoros, V.; Sala, L.; Salvadó, V. (2012). Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants: A pilot plant study. *Bioresource Technology*. 104, 243-249.
- Melero, J.A.; van Grieken, R; Morales, G. (2006). Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials. *Chemical Reviews*. 106:9, 3790-3812.
- Mikheeva, N.N.; Zaikovskii, V.I.; Mamontov, G.V. (2019). Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition. *Microporous and Mesoporous Materials*. 277, 10-16.
- Mok-Lin, E.; Ehrlich, S.; Williams, P.; Petrozza, J.; Wright, D.; Calafat, A.M.; Ye, X.; Hauser, R. (2010). Urinary bisphenol A concentrations and ovarian response among women undergoing IVF. *International Journal of Andrology*. 33:2, 385-393.
- Paitz, R.T.; Bowden, R.M. (2015). The in ovo conversion of oestrone to oestrone sulfate is rapid and subject to inhibition by Bisphenol A. *Biology Letters*. 11:4.
- Parra, S.; Stanca, S.E.; Guasaquillo, I.; Thampi, K.R. (2004). Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 51:2, 107-116.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36:1, 1-84.
- Pórfido, O. D. (2014). *Los plaguicidas en la República Argentina*. Ministerio de Salud de la Nación.
- Ralph, J.L.; Orgebin-Crist, M-C.; Lareyre, J-J.; Colleen C., N. (2003). Disruption of androgen regulation in the prostate by the environmental contaminant hexachlorobenzene. *Environmental Health Perspectives*. 111:4, 461-466.
- Regí, M.V.; Doadrio V., A.L. (2006). *Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas*. Capítulo 1: Materiales mesoporosos de óxido de silicio, por Pérez P., J. Ed. Realigraf, Madrid.
- Repetto J., M.; Repetto K., G. (2009). *Toxicología fundamental*. 4ta ed. Editorial Díaz de Santos.
- Rey, A.; García-Muñoz, P.; Hernández-Alonso, M.D.; Mena, E.; García-Rodríguez, S.; Beltrán, F.J. (2014). WO₃ – TiO₂ based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal

- wastewater treatment plant effluent. *Applied Catalysis B: Environmental*. 154, 274-284.
- Rochester, J.R. (2013). Bisphenol A and human health: A review of the literatura. *Reproductive Toxicology*. 42, 132–155.
- Rougerol, J.; Avnir, D.; Fairbrigde, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 66:8, 1739–1758.
- Sánchez-Camazano, M.; Lorenzo, L.F.; Sánchez-Martín, M.J. (2005). Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon region, Spain. *Environmental Monitoring and Assessment*. 105, 11-24.
- Scaglia, H.; Chichizola, C.; Franconi, M.C.; Ludueña, B.; Mastandrea, C.; Scaglia, J. (2009). Disruptores endocrinos. Composición química, mecanismo de acción y efecto sobre el eje reproductivo. *Reproducción*. 24:2; 74-86.
- Serra, E.; Blanco, R.M.; Díaz, I. (2008). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 104:2, 97-103.
- Sirés, I.; Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environmental International*. 40, 212-229.
- Skoog, D.A. (2000). *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill D.L., 5ª ed., Madrid.
- Topp, E.; Zhu, H.; Nour, S.M.; Houot, S.; Lewis, M.; Cuppels, D. (2000) Characterization of an atrazine-degrading *Pseudomonas* sp. isolated from Canadian and French agricultural soils. *Applied Environmental Microbiology*. 66:7, 2773-2782.
- Turchi, C.S.; Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*. 122:1, 178-192.
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA). Drinking water contaminants. Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>
- Vela-Monroy, C.A.; Saavedra-Alemán, M.J.; Carriazo-Baños, J.G. (2016). Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. *Tecno Lógicas*. 19:37, 13-28.
- Viglizzo, E.F.; Pordomingo, A.J.; Castro, M.G.; Lértora, F.A. (2002). La sustentabilidad ambiental del agro pampeano. Ed. INTA, Buenos Aires, Argentina.
- Walton, H.F. (1983). *Análisis químico e instrumental moderno*. Reverté D. L., Barcelona.
- Winkelman, D.A.; Klaine, S.J. (1991). Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, desisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine, in a western Tennessee soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 10:3, 347-354.
- World Bank Group; Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Base de datos principal AQUASTAT.

World Health Organization (WHO) (2002). *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*.

World Health Organization (WHO) (2015). *Programa Conjunto con UNICEF de Monitoreo del Abastecimiento de Agua y del Saneamiento*.

World Water Council (WWC) (2017). *Water and climate – Blue book*. Disponible en: <http://www.worldwatercouncil.org/es/node/2629>

ANEXO I

Fotocatalizadores mesoporosos para la degradación de herbicidas

Carraro, Paola M.^{1*}; Trucchi Abril¹; Eluani Sebastián G.¹; Benzaquén, Tamara B.^{1.}; Eimer, Griselda A.¹

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - CONICET – UTN), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja, 5016, Ciudad de Córdoba, Córdoba, Argentina
pcarraro@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: KIT-6; Zn; atrazina; ácido cítrico.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo KIT-6 modificados con zinc mediante el método de impregnación húmeda con diferentes cargas del metal y con y sin adición de ácido cítrico. Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante DRX, isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y espectroscopia infrarroja y UV-vis; y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción tipo foto-Fenton. Así, estos materiales mesoporosos estructurados modificados con zinc fueron probados en la reacción de degradación de soluciones de un herbicida (atrazina) en agua, utilizando radiación UV-visible, temperatura ambiente y un pH cercano al neutro.

Los resultados obtenidos mostraron que un incremento en la carga del metal de 5 a 10 % p/p mejoró ligeramente el comportamiento catalítico. Sin embargo, contrario a lo esperado, el soporte sintetizado con la presencia de ácido cítrico disminuyó significativamente las conversiones del contaminante orgánico.

Abstract

In this work, mesoporous silicate of type KIT-6 materials has been synthesized and modified with zinc by the wet impregnation method with different metal loadings and with and without addition of citric acid. The different meso-structures obtained were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption isotherm at 77 K, UV-vis and infrared spectroscopy; and their behaviors as heterogeneous catalysts in the photo-Fenton-like reaction were studied. Thus, zinc-containing mesostructured materials have been tested for the heterogeneous photo-Fenton-like degradation of a model pollutant (atrazine) aqueous solutions using UV-visible irradiation at room temperature and close to neutral pH.

The results showed that an increase from 5 to 10 % wt. in the metal loading slightly improved the catalytic behavior. However, contrary to expectations, the synthesized support with citric acid did not improve the organic pollutant conversions.

Introducción

En la actualidad, se han encontrado en cuerpos de agua ciertos compuestos químicos con actividad hormonal que son capaces de alterar la homeostasis de los sistemas endocrinos de los organismos, dando lugar a efectos adversos sobre la salud, crecimiento, desarrollo y reproducción de los individuos, de su progenie o de las poblaciones que constituyen. Estos compuestos son denominados Disruptores Endocrinos (DEs). Estos están asociados con la aparición de infertilidad, comportamiento sexual alterado, alteración de la función tiroidea, aumento de la incidencia de ciertos tipos de cáncer, etc. [1]. Dentro de los DEs se encuentra el herbicida atrazina (ATZ). Este es un pesticida ampliamente utilizado en el mundo, siendo uno de los contaminantes más comúnmente detectados en el suelo, aguas superficiales y subterráneas. Los efectos potenciales de este contaminante son bien conocidos y se necesitan más investigaciones para alcanzar una eliminación eficiente. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), han surgido como una alternativa eficiente de tratamiento. Los PAOs involucran la generación de especies químicas altamente reactivas ($\cdot\text{OH}$, radicales hidroxilos) capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos. Así, aún para los más complejos desde el punto de vista de su estructura química, estos procesos aparecen como una alternativa de degradación muy prometedora [2]. Recientemente, se ha prestado mucho la atención en los PAOs en fase heterogénea [3], debido a que el uso de catalizadores heterogéneos proporciona una fácil separación y recuperación del catalizador de las aguas residuales tratadas, sin causar contaminación secundaria por iones metálicos [4]. En este sentido, 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 [5]. Los fotocatalizadores mesoporosos son, no solamente altamente porosos sino ordenados, con áreas superficiales específicas elevadas, lo cual permite una mayor dispersión de especies de metal en la superficie del soporte [6]. Recientemente, investigaciones han revelado que la incorporación de ácido cítrico en la síntesis del material produciría una mejor dispersión de los óxidos presentes en la estructura [7]. Este tipo de estructuras modificadas con Zn han sido escasamente exploradas como metodologías para el tratamiento del agua.

Por otro lado, algunos autores informan que los iones de metales de transición (como Zn) tienden a descomponer el H_2O_2 , a través de la formación de radicales libres, a bajos valores de pH, aspecto que resulta sumamente atractivo para aumentar la eficiencia del proceso [8].

En el presente trabajo se prepararon materiales mesoporosos de sílice KIT-6 con diferentes cargas de zinc para su utilización como catalizadores heterogéneos, en la degradación de DE en medio acuoso, aplicando la reacción tipo foto-Fenton heterogénea (metal/ H_2O_2 /Radiación); y así alcanzar un sistema catalítico de mayor eficiencia.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

El soporte KIT-6 fue sintetizado utilizando los siguientes reactivos: P123 (EO20-PO70-EO20 - Aldrich) como surfactante, TEOS ($\text{SiC}_3\text{H}_7\text{O}_4$ - Merck) como fuente de sílice, HCl como catalizador y como direccionador de porosidad [9]. La composición molar del gel de síntesis fue la siguiente: TEOS: P123: HCl: H_2O : $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ = 1: 0,017: 1,83: 195: 1,31.

El soporte KIT-6 se modificó con 5 y 10 % p/p de Zn por el método de impregnación húmeda con y sin ácido cítrico (relación molar de Zn/ácido cítrico fue 0,5), utilizando una solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Anedra 99,2%) con la concentración correspondiente a la carga de Zn deseada (% p/p). Posteriormente se removió el agua en un evaporador rotatorio y el sólido final se secó en estufa y calcinó durante 9 h a 500 °C. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente

manera: Zn/KIT-6(x) y Zn/KIT-6(x)-CA, donde x es la concentración inicial de la solución de impregnación en % p/p y CA corresponde a la modificación con ácido cítrico.

Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractor Philips PW 3830, con radiación Cu-K α ($\lambda=1.5418$ Å). Las propiedades texturales se determinaron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. El análisis infrarrojo de las muestras se registró en un espectrómetro Jasco 5300 FT-IR. Los espectros IR se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango entre 400 y 1400 cm^{-1} . Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora.

Dispositivo experimental

El fotorreactor experimental donde se evaluó la acción catalítica de los materiales fue un agitador mecánico múltiple compuesto por de 4 beakers de vidrio borosilicato. El mismo se encuentra equipado con 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor de velocidad variable entre 50-250 rpm, permitiendo realizar 4 corridas en simultáneo. Los reactores batch, fueron irradiados desde el fondo por 4 lámparas tubulares UV-vis (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R). Las mismas se encuentran colocadas paralelamente, emitiendo de a pares en las aberturas circulares, en un espectro continuo entre 350 y 400 nm. En cada reactor se colocó una suspensión acuosa de atrazina (ATZ, en concentraciones de 30 ppm) y una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentración de 1 g L^{-1} . El dispositivo incluye un sistema de refrigeración, el cual se compone de 4 serpentines de tubo cobre de 7 mm de diámetro exterior, con espesor de pared de 1 mm, por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas (20 °C). Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra.

Determinaciones analíticas

Las muestras de reacción fueron filtradas para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 mL/min) en un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18; la composición de la fase móvil empleada fue Metanol/Agua (70:30), con detección a una longitud de onda de 221 nm; (ii) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm.

Resultados y discusión

Caracterización físico-química de los catalizadores

La Figura 1.a muestra las isotermas de adsorción - desorción de N_2 a 77 K del soporte KIT-6 y de los catalizadores modificados con Zn, junto con la distribución de tamaño de poro (Figura 1.b). Este tipo de materiales exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [10], con un bucle de histéresis característico de este tipo de materiales. Se observa una disminución en la capacidad de adsorción de los catalizadores como así también en el volumen total de poros con respecto al soporte. Esto podría estar relacionado con la presencia de especies de Zn tanto en la superficie externa como dentro de los canales mesoporosos del soporte. Es importante notar que las muestras tratadas con ácido cítrico presentaron menores capacidades de adsorción en comparación con las muestras sin el agregado de ácido. Sin embargo, no se observaron cambios significativos en la forma de las isotermas de las muestras modificadas con Zn con respecto al soporte,

evidenciando que la incorporación de Zn no afectó drásticamente la geometría porosa de estos materiales.

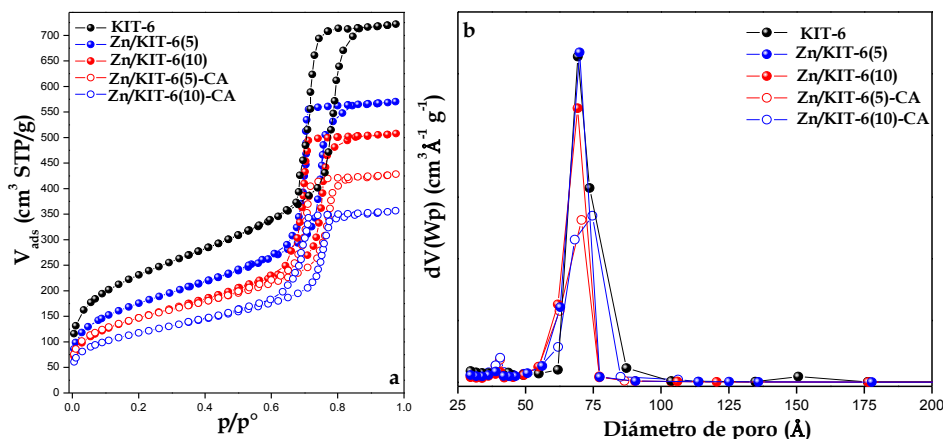


Figura 1. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y (b) distribución de tamaño de poro.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales bajo estudio. Estas muestras presentan un tamaño de poro definido relacionado con el tamaño de mesoporos primarios, con valores entre 60 y 85 Å. Se observa una disminución en los valores de S_{BET} y en el volumen de poro V_p, con el aumento de la carga de Zn. Este hecho se debe a la presencia de grandes partículas de ZnO sobre la superficie externa, como así también a nanopartículas y/o clústers de óxidos dentro de los canales de los poros. Es posible observar una mayor disminución de estos valores en las muestras con ácido cítrico.

Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
KIT-6	832	1.1	72
Zn/KIT-6(5)	625	0.9	70
Zn/KIT-6(10)	526	0.8	69
Zn/KIT-6(5)-CA	521	0.7	71
Zn/KIT-6(10)-CA	420	0.6	69

El patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6 se muestra en la Figura 2, donde se observan los picos característicos de este tipo de materiales, correspondientes a los planos (211), (220) y (332), consistentes con la simetría cúbica Ia3d [9], características de estructuras mesoporosas altamente ordenadas. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos de las isotermas de N₂. En la

figura insertada, correspondientes a las muestras modificadas con Zn, se observan los picos característicos de los planos (220) y (332), indicando que la estructura fue preservada luego de la impregnación con Zn.

En la Figura 3 se muestran los espectros infrarrojos en el rango de 400-1400 cm⁻¹ para los catalizadores bajo estudio. Dos bandas en torno a 1085 y 1238 cm⁻¹ asociadas a los modos de estiramiento Si-O asimétrico interno y externo, así como la banda en 460 y 800 cm⁻¹, se asignan al estiramiento simétrico y a la flexión tetraédrica de los enlaces Si-O, respectivamente. Se observa claramente en los espectros una banda característica a 960 cm⁻¹, la cual puede ser interpretada en términos de la superposición de las vibraciones de estiramiento Si-OH y Si-O-Zn [11].

En la Figura 4 se muestran los espectros de reflectancia UV-vis de las muestras Zn/KIT-6 y el ZnO como referencia. La característica principal de todas las muestras es una sola banda de absorción alrededor de 280-380 nm, lo que sugiere la presencia de ZnO. Se sabe que el ZnO macrocristalino comienza a absorber cerca de 370 nm [12-13]. Sin embargo, la posición del borde

de absorción de polvos semiconductores es afectada significativamente por el tamaño de partícula, desplazándose a menores longitudes de onda por la disminución del tamaño de las mismas. Por consiguiente, esta banda de absorción aumenta en intensidad y su posición se desplaza hacia un mayor número de ondas con el aumento de la carga de Zn, lo que da cuenta de las especies de ZnO de mayor tamaño. Así, las muestras modificadas con ácido cítrico presentaron un mayor tamaño de partículas de óxido de Zn.

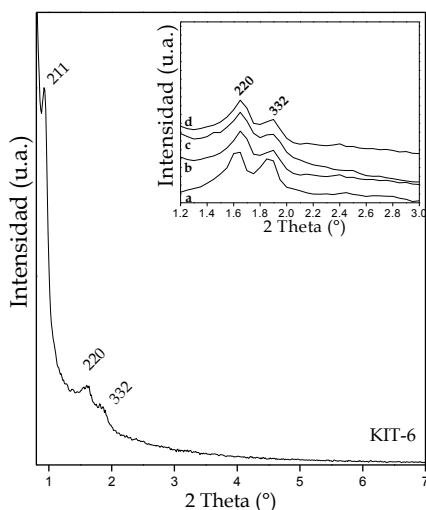


Figura 2. Patrón de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6. Inset: (a) Zn/KIT-6(5), (b) Zn/KIT-6(10), (c) Zn/KIT-6(5)-CA, (d) Zn/KIT-6(10)-CA.

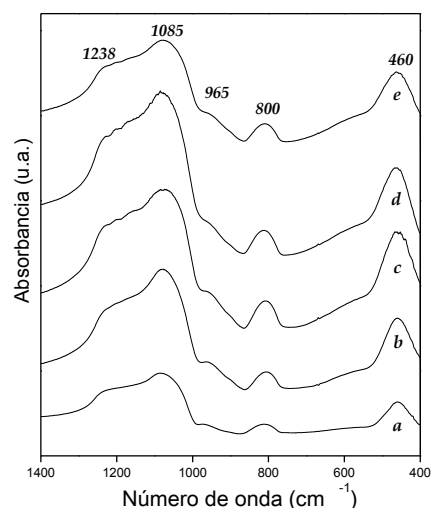


Figura 3. Espectro FT-IR de (a) KIT-6, (b) Zn/KIT-6(5), (c) Zn/KIT-6(5)-CA, (d) Zn/KIT-6(10), (e) Zn/KIT-6(10)-CA.

Evaluación catalítica de los catalizadores

Se investigó la viabilidad de degradación del contaminante, aplicando la reacción tipo foto-Fenton Heterogénea con diferentes cargas de Zn sobre el soporte catalítico de sílice, KIT-6, bajo las mejores condiciones de reacción previamente establecidas en trabajos anteriores [14-15]. La Figura 5 muestra la degradación de ATZ en función del tiempo para las diferentes cargas de Zn con el soporte KIT-6 con y sin CA, manteniendo constante la concentración inicial de catalizador (C_{CAT}^0), la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($C_{H_2O_2}^0$) y la radiación. Como se puede observar, un aumento de la carga del metal de 5 a 10 % p/p arrojó un ligero incremento en la actividad del material. Mientras que la presencia de CA en la síntesis del material mostró cambios significativos en el comportamiento de los resultados. Así, los materiales sintetizados con CA presentaron una disminución significativa en la actividad, desfavoreciendo la degradación del contaminante. Probablemente, la presencia de especies de Zn de mayor tamaño, inferidas por UV-vis, estaría dando cuenta de los resultados observados. Además, es importante remarcar que estos materiales presentaron una marcada disminución de la regularidad estructural, evidenciado por los resultados de las isothermas de N_2 . Cabe señalar que, se midió en todos los casos el consumo de H_2O_2 para las reacciones foto-Fenton heterogéneas

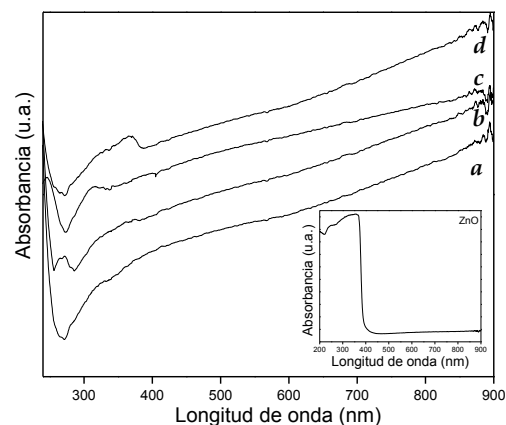


Figura 4. Espectro de UV-vis de (a) Zn/KIT-6(5), (b) Zn/KIT-6(5)-CA, (c) Zn/KIT-6(10), (d) Zn/KIT-6(10)-CA. Inset: ZnO como referencia.

investigadas, y los consumos observados fueron considerablemente menores a los encontrados en bibliografía para las reacciones Fenton en fase homogénea [16].

Además, previo a cada reacción se buscó alcanzar el equilibrio de adsorción de contaminante sobre el material. Esto se llevó a cabo poniendo en contacto la cantidad deseada de catalizador con la solución de atrazina bajo agitación, flujo de aire y oscuridad, por un período de 60 min. Finalmente, en todos los casos se estudió el posible "leaching" de Zinc, luego de finalizada la reacción. Los resultados obtenidos arrojaron valores menores a 0,5 ppm, por lo que, los materiales presentarían una considerable estabilidad.

Conclusiones

Los materiales sintetizados fueron evaluados en el proceso foto-Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de soluciones acuosas de un herbicida comercial muy utilizado en la actualidad en las plantaciones de maíz, la atrazina. A partir de estos resultados se pudo determinar que un incremento en la carga del metal de 5 a 10 % p/p mejoró ligeramente el comportamiento catalítico. Sin embargo, contrario a lo esperado, el soporte sintetizado con la presencia de ácido cítrico no mejoró las conversiones del contaminante orgánico.

Se obtuvieron materiales que consumen bajas cantidades de oxidante y proporcionan un catalizador estable y efectivo para la obtención de moderadas tasas de degradación de atrazina.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] J. M. Vogel Túnel Vision en The regulation of endocrine disruptors. Policy Sci. (2004) Vol. 37: 277-285.
- [2] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. (2006) Vol. 36: 1-84.
- [3] O.S.N., Sum J. Feng, X. Hu, P.L., Yue; Top. Catal. 33 (2005) 233-242.
- [4] J. Herney-Ramirez., M. A. Vicente, L.M. Madeira, (2010). Appl. Catal. B: Environmental 98, 10-26.
- [5] D.M. Antonelli, J.Y. Yingt; Op. Coll. Inter. Sci., 1 (1996) 523.
- [6] M. Mesa Mesa, L. Sierra, J.L. Guth; Micropor. Mesopor. Mater. 112 (2008) 338.
- [7] N.N. Mikheeva, V.I. Zaikovskii, G.V. Mamontov; Micropor. Mesopor. Mater. 277 (2019) 10-16.
- [8] L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando; J. Hazard. Mater. 162 (2009) 588-606.
- [9] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo; Chem. Commun. 17 (2003) 2136-2137.
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing en Adsorption by powders and porous solids. London: Academic Press (1999).
- [11] G. Eimer, S. Casuscelli, G. Ghione, M. Crivello, E. Herrero; Appl. Catal. A 298 (2006) 232-242.
- [12] A. Palani, N. Gokulakrishnan, M. Palanichamy, A. Pandurangan; Appl. Catal. A 304 (2006) 152-158.
- [13] X. Collard, P. Louette, S.L. Fiorilli, C. Aprile; Phys. Chem. Chem. Phys. 17(40) (2015) 26756-26765.
- [14] T.B. Benzaquen, N.I. Cuello, O.M. Alfano and G.A. Eimer; Catalysis Today 296 (2017) 51-58.

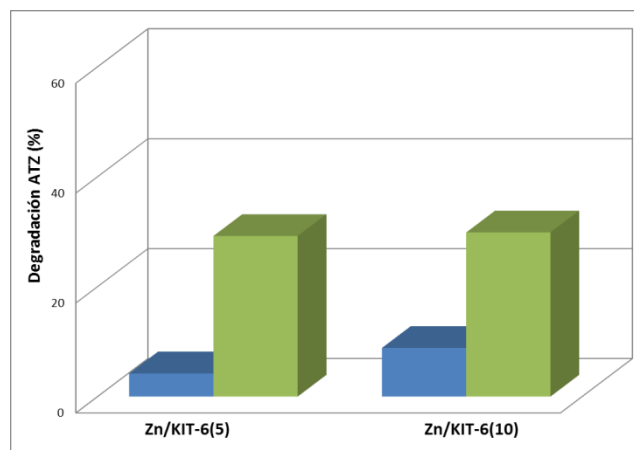


Figura 5. Degradación de ATZ (%) a 240 min de reacción para Zn/KIT-6(5) y Zn/KIT-6(10) sintetizados con CA (azul) y sin CA (verde).

- [15] P.M Cararro, T B. Benzaquén, O. M. Alfano, M.I Oliva, G.A. Eimer; *Revista Mexicana de Ing. Qca* 13(3) (2018) 1135-1146.
- [16] T.B. Benzaquen, M. A. Isla, O. M. Alfano; *J Chem Technol Biotechnol* 90 (2015) 459–467

ANEXO II

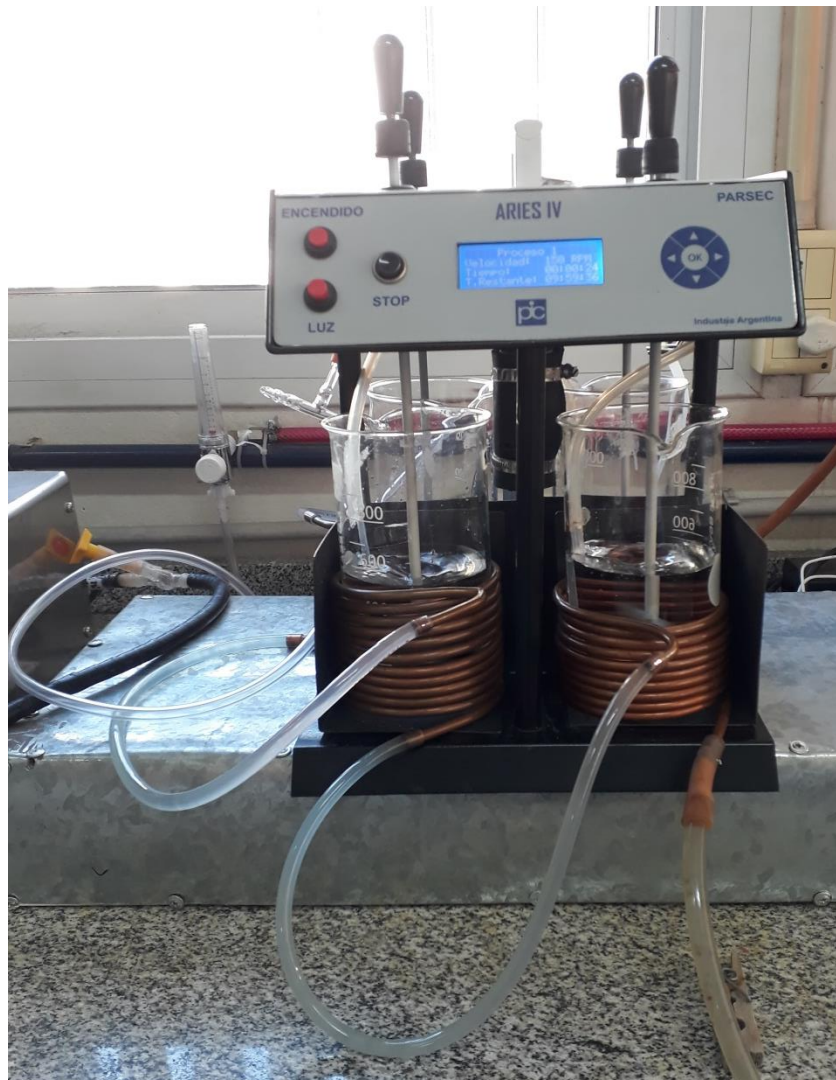


Laboratorio Dr. Rubén Sananez, UTN.

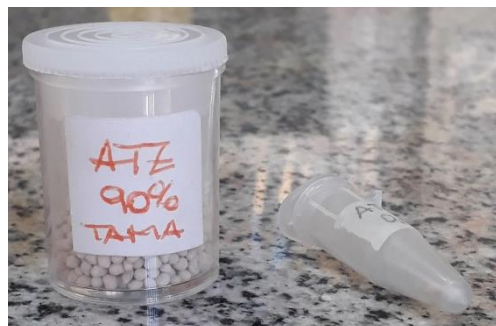


Entrada al CITeQ, UTN – CONICET.

Materiales y equipos utilizados durante la síntesis de los materiales y las reacciones:



Fotorreactor experimental.



Atrazina utilizada para reacción.

"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"



Suspensión acuosa de atrazina [30 ppm] / Balanza utilizada.

"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"



Materiales dispuestos para la toma de muestras: jeringa, filtros, frascos rotulados, micropipeta.

"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"



Metanol y amonio bifluoruro utilizados.



Fotorreactor luego de agregado del peróxido de hidrógeno.

**"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"**



Estufa para secado.



Mufla para calcinación.

"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"



Equipo de filtrado.



Filtros utilizados.

*"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"*

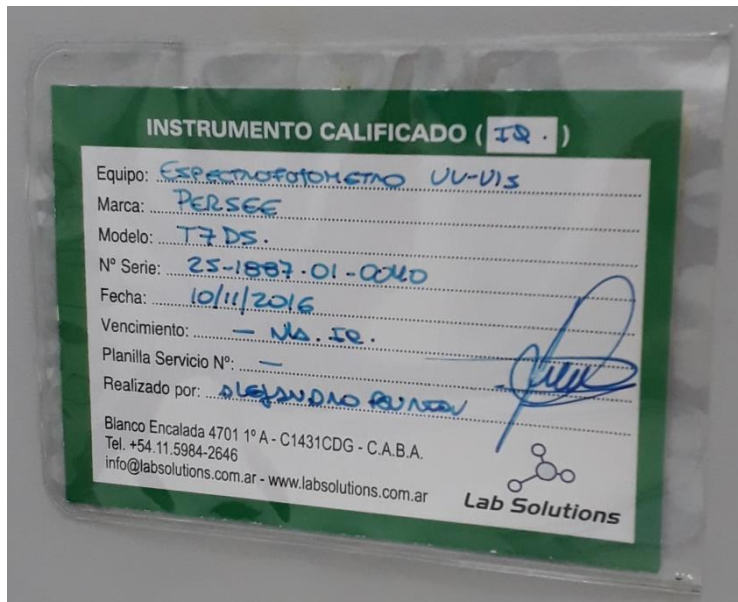
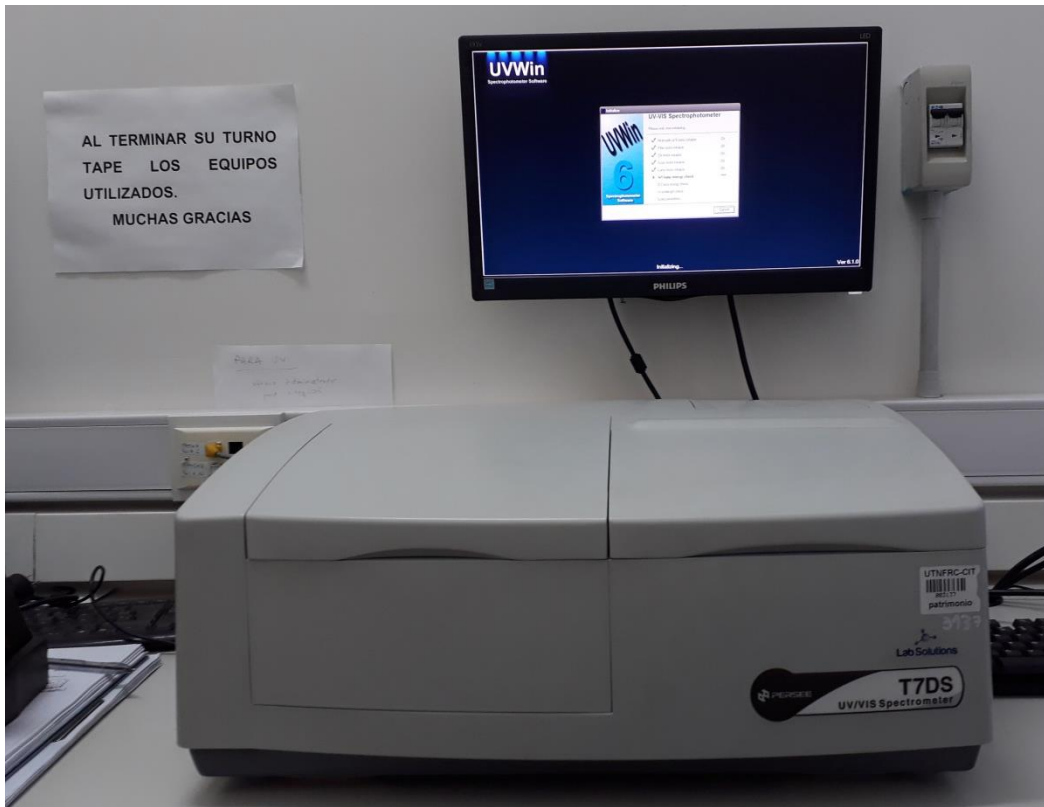


Zn/KIT-6(x) sintetizado, con y sin AC.



Matraces preparados para agregarles las muestras de reacción y llevarlas a determinación de peróxido de hidrógeno.

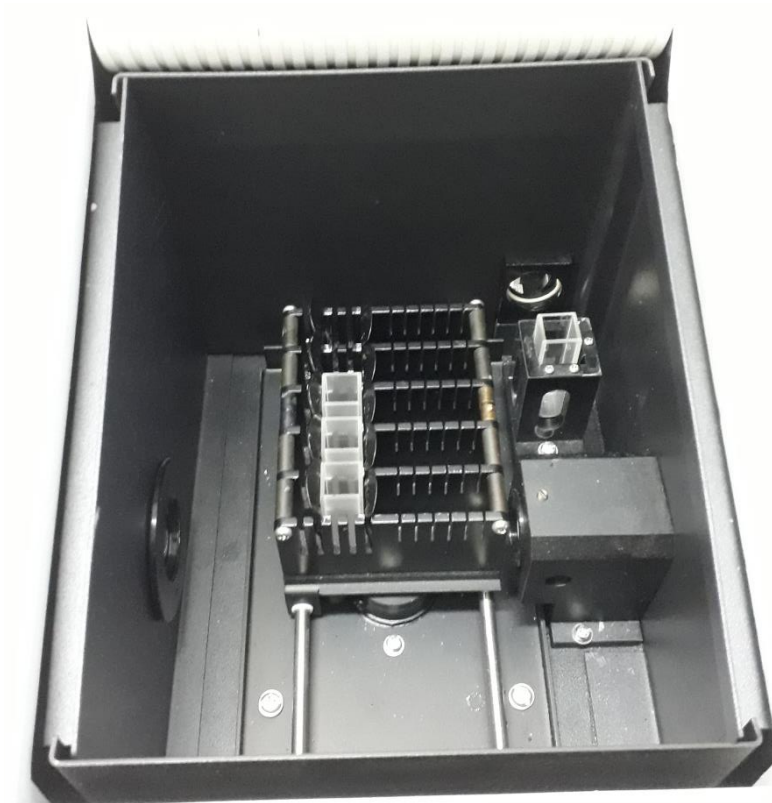
"SÍNTESIS DE COMPUESTOS MESOPOROSOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN"



Espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Jasco V-650 y software utilizado.



Celdas de cuarzo para ingresar la muestra al espectrofotómetro.



Muestras colocadas en el interior del espectrofotómetro.