



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTOR EN QUIMICA

**Aplicación de catalizadores
metálicos heterogéneos en reacciones
de interés ambiental**

Schlichter Sofia

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTOR EN QUIMICA

**Aplicación de catalizadores
metálicos heterogéneos en reacciones
de interés ambiental**

Schlichter Sofia

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Instituto de Química del Sur (INQUISUR) dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 22 de Abril de 2014 y el 14 de Mayo de 2018, bajo la dirección de Dr. Mariana Alvarez, Profesora Adjunta de la Universidad del Sur e Investigadora Adjunta de CONICET.

Schlichter Sofia



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / /, mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos

Quiero agradecer en general a todas las personas que de alguna manera ayudaron, acompañaron o compartieron el proceso de la Tesis:

A los jurados por su valioso aporte en cada pregunta y sugerencia, y por su lectura puntillosa.

Al grupo de trabajo, en general, y particularmente a la Dr. Mariana Dennehy que fue mi codirectora de corazón y madrina académica, y siempre hizo críticas constructivas de todo el trabajo. Y a la Dr. Alejandra Diez por tener siempre un oído y ayudar desde dando un consejo hasta prestando materiales.

Al soporte económico de CIC y CONICET sin los cuales no se podría haber desarrollado el trabajo.

A la Universidad Nacional del Sur que me permitió primero formarme como Bioquímica y luego especializarme como doctora en Química.

A la gente de Profertil que siempre tuvo sus puertas abiertas para dejarnos utilizar sus equipos.

A mi familia, mi mama, mi papa y mi hermana que siempre me acompañan, confían en mí y apoyan todas mis decisiones. A mi novio Anibal que le tocó acompañarme en la última etapa de la tesis que es quizás la más difícil y siempre lo hizo con mucho amor y paciencia.

A mis amigos del trabajo, de la uni, del colegio y de la vida, que por suerte son muchos, y siempre tienen un buen consejo o un rico mate para distraer la mente.

A las chicas del segundo piso, en especial a Gabi, Rosa y Silvi que fueron mis compañeritas de oficina y les tengo muchísimo cariño.

A los chicos de computación, Esteban y Jerónimo que siempre corrieron para resolver mis gaps tecnológicos.

A la gente de docencia que me hizo crecer profesionalmente y en la cual encontré grandes amigos.

Al Prof. Joao Pires y la Prof. Cristina Freire por abrir las puertas de sus universidades y permitirme realizar una estancia sumamente enriquecedora. A Rosana, Jorge, Daniel, Beatriz, Tania, Sunita, Abida, Rafa, Amandio, Ignacio, Miguel y Joao que hicieron que me sintiera como en casa.

A la gente del IFISUR que fueron mis primeros compañeros de oficina y de los cuales guardo gratos recuerdos.

Y finalmente, a mi directora de tesis la Dr. Mariana Alvarez que me hizo crecer como profesional, en la cual siempre encontré una respuesta a cada inconveniente académico; pero más importante aún en la cual conocí una persona que admiro y respeto muchísimo, que me acompañó en el crecimiento personal. Nunca me van a alcanzar las palabras para agradecer todo el apoyo que me dio a lo largo de estos cinco años.

Resumen

La industria textil es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza, tales como colorantes y compuestos orgánicos. Muchos colorantes son visibles en agua a concentraciones tan bajas como 1 mg L^{-1} . Los efluentes textiles típicamente presentan un contenido de colorante en el intervalo $10\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$ y son altamente coloreados. La liberación de estos colorantes supone un peligro eco-tóxico. Es así que la descarga de aguas residuales coloreadas es actualmente un grave problema de la gestión ambiental.

Como una alternativa ventajosa a los tratamientos físicos, químicos y biológicos convencionales para eliminar el color de las aguas residuales, surgen los procesos de oxidación avanzada (POA), que pueden convertir los contaminantes orgánicos en compuestos menos tóxicos, ino cuos o incluso mineralizarse completamente, degradándose a sus constituyentes minerales.

El objetivo de esta Tesis fue estudiar la eliminación de tres colorantes azo: Anaranjado de Metilo, Naranja G y Rojo Congo, aplicando POA, que implican la formación de compuestos con alto poder oxidante, generalmente radicales, que remueven los contaminantes recalcitrantes y refractarios. Para ello, se prepararon catalizadores de diferente naturaleza, modificados con metales de transición (Cu, Co, Mn) para favorecer la activación de los oxidantes empleados (persulfato o peroximonosulfato).

Asimismo, se estudió brevemente la reducción catalítica de 4-nitrofenol, un subproducto tóxico y recalcitrante de la industria textil. El compuesto final de la reducción, el 4-aminofenol, se utiliza en diversos campos industriales.

En el *Capítulo I* se presenta una introducción general y se enuncian los objetivos generales y específicos del trabajo.

En el *Capítulo II* se describe la síntesis de los materiales empleados, diferenciándolos en catalizadores compuestos por una única fase (goetita parcialmente sustituida y óxidos mixtos tipo espinela) y catalizadores basados en soportes silíceos mesoporosos (MCM-41, SBA-15 y SBA-16). Se brindan detalles de la modificación de los soportes, empleando dos técnicas diferentes para la carga metálica (funcionalización e impregnación).

El *Capítulo III* reúne los resultados de caracterización de los catalizadores preparados, empleando diversas técnicas, tales como microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de transmisión electrónica (MET), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia de absorción atómica (EAA), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y medidas de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Se llevó a cabo un análisis estructural a partir del refinamiento de los datos de DRX empleando el método Rietveld, y los resultados se informan en los Anexos I y II.

En el *Capítulo IV* se presentan y analizan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores constituidos por una única fase en la degradación oxidativa de Anaranjado de Metilo. Se estudia además el reuso de los catalizadores y se plantea un posible mecanismo de reacción.

En el *Capítulo V* se amplía el estudio desarrollado en el capítulo anterior, evaluando los catalizadores mesoporosos obtenidos por diferentes técnicas, en la degradación oxidativa de los tres colorantes elegidos. Los resultados complementarios relacionados con las condiciones experimentales elegidas se informan en el Anexo III.

El *Capítulo VI* resume los resultados obtenidos de la reducción catalítica del 4-nitrofenol empleando materiales mesoporosos seleccionados.

Finalmente, se informan las conclusiones generales de este trabajo de tesis.

Abstract

The textile production is one of the industries with higher consumption of water, and the generated sewage contains pollutants of different nature, such as dyes and organic compounds. Many dyes are visible in water at concentrations as low as 1 mg L^{-1} . The textile effluents are highly colored, and the dye content ranges between $10\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$. The release of these compounds implies an eco-toxic danger. Thus, the discharge of colored wastewater is currently a serious problem of environmental management.

As an advantageous alternative to conventional physical, chemical and biological treatments to remove color from sewage, advanced oxidation processes (AOP) arise, which can transform organic pollutants in less toxic and innocuous compounds, or even mineralize the organic matter into simple inorganic compounds.

The objective of this thesis was to study the removal of three dyes azo: Methyl Orange, Orange G and Congo Red, applying AOP. The process involves the formation of compounds with high oxidizing power, generally radicals, that remove refractory and recalcitrant contaminants. For that, catalyst materials of different nature, modified with transition metals (Cu, Co, Mn) were synthesized in order to promote the activation of employed oxidants (persulfate or peroxymonosulfate anion).

The catalytic reduction of 4-nitrophenol, a toxic and recalcitrant byproduct of the textile industry was also briefly studied. The final product of the reduction, 4-aminophenol, is used in various industrial fields.

Chapter I presents a general introduction. The general and specific objectives of this work are given.

Chapter II describes the synthesis of the studied materials. Distinction is made for single phase catalysts (partially substituted goethite and spinel mixed oxides) and mesoporous silica

based catalysts (MCM-41, SBA-15 and SBA-16). Two different techniques for the supports modification are described (functionalization and impregnation).

Chapter III refers to the characterization of the catalysts. The employed techniques were transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Textural properties of the catalysts were determined from N₂ adsorption-desorption isotherms data at 77 K. A structural analysis from the refinement of data from XRD using the Rietveld method was carried out, and the results are reported in Annexes I and II.

In *Chapter IV*, the catalytic evaluation of the single phase catalysts on the oxidative degradation of Methyl Orange is presented and analyzed. The reuse of the catalysts and the possible reaction mechanism is also explored.

Chapter V extends the study carried out in the previous chapter, evaluating mesoporous catalysts obtained by different techniques on the oxidative degradation of the three selected azo dyes. Complementary results related to the selected experimental conditions are reported in Annex III.

Chapter VI summarizes the results of the catalytic reduction of 4-nitrophenol using selected mesoporous materials.

Finally, the general conclusions of this thesis work are informed.

Índice de contenidos

Prefacio.....	I
Agradecimientos.....	III
Resumen.....	V
Abstract.....	VII
Índice de contenidos.....	IX
Lista de abreviaturas y símbolos.....	XIII
Índice de figuras.....	XV
Índice de tablas.....	XIX

Capítulo I – Introducción y objetivos 1

1. Introducción.....	2
2. Catálisis.....	4
3. Contaminantes orgánicos.....	5
3.1. Colorantes azoicos.....	6
3.2. 4-Nitrofenol.....	11
4. Motivación y objetivos generales de la tesis.....	12
5. Objetivos específicos.....	13
Referencias bibliográficas.....	14

Capítulo II – Síntesis de Catalizadores Metálicos 21

1. Introducción.....	22
2. Sitios activos. Metales de transición.....	22
3. Catalizadores compuestos por una única fase.....	23
3.1. Óxidos de hierro.....	23

3.2. Espinelas de manganeso.....	26
4. Catalizadores mesoporosos.....	28
4.1. Síntesis de los soportes.....	30
4.2. Modificación de los soportes mesoporosos.....	31
4.2.1. Funcionalización.....	32
4.2.2. Impregnación.....	33
Referencias bibliográficas.....	33

Capítulo III – Caracterización 39

1. Técnicas de caracterización.....	40
1.1. Microscopía de Transmisión Electrónica (MET).....	40
1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	40
1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	40
1.4. Porositimetría - Adsorción-desorción de nitrógeno.....	41
1.5. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
1.6. Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).....	42
1.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	42
1.8. Potencial Zeta (ζ).....	42
2. Resultados.....	43
2.1. Goetitas modificadas.....	43
2.2. Espinelas de Mn.....	45
2.3. Materiales Mesoporosos.....	46
Referencias bibliográficas.....	52

Capítulo IV – Procesos de Oxidación Avanzada – 54

Catalizadores formados por una fase simple

1. Introducción.....	55
2. Experimental.....	59
3. Resultados y discusión.....	61
3.1. Goetitas parcialmente sustituidas.....	61
3.2. Óxidos mixtos de tipo espinela.....	69
Referencias bibliográficas.....	74

Capítulo V – Procesos de Oxidación Avanzada – 80

Catalizadores mesoporosos

1. POA utilizando catalizadores mesoporosos.....	81
2. Experimental.....	81
3. Resultados y discusión.....	82
3.1. Catalizadores mesoporosos modificados por funcionalización.....	82
3.2. Catalizadores mesoporosos modificados por impregnación.....	91
3.2.1. Persulfato.....	91
3.2.2. Peroximonosulfato.....	97
Referencias bibliográficas.....	101

Capítulo VI – Reducción catalítica del 4-NF 103

1. Reducción del 4-NF utilizando catalizadores mesoporosos de Cu.....	104
2. Experimental.....	104

3. Resultados y discusión.....	105
Referencias bibliográficas.....	110
 <i>Conclusiones Generales</i>	 112
 <i>Anexo I – Refinamiento Rietveld de las goetitas modificadas</i>	 115
Referencias bibliográficas.....	116
 <i>Anexo II – Refinamiento Rietveld de las espinelas de Mn</i>	 120
Referencias bibliográficas.....	121
 <i>Anexo III – Catalizadores mesoporosos funcionalizados – Naranja G y Rojo Congo modificadas</i>	 123
1. Naranja G.....	124
1.1. Experimental.....	124
1.2. Resultados y discusión.....	124
2. Rojo Congo.....	129
2.1. Experimental.....	129
2.2. Resultados y discusión.....	129
Referencias bibliográficas.....	131
 <i>Producción Científica</i>	 132

Lista de abreviaturas y símbolos

AM	Anaranjado de Metilo
NG	Naranja G
RC	Rojo Congo
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
$\cdot\text{OH}$	Radical oxidrilo
EEH	Electrodo Estándar de Hidrógeno
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	Radical sulfato
4-NF	4-nitrofenol
4-AF	4-aminofenol
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
PMS	Anión peroximonosulfato (HSO_5^-)
PS	Anión persulfato ($\text{PS}_2\text{O}_8^{2-}$)
CTAB	bromuro de hexadeciltrimetil amonio
TEOS	Tetraetilortosilicato de sodio
MET	Microscopía de Transmisión Electrónica
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
EAA	Espectroscopia de Absorción Atómica
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
ζ	Potencial Zeta
PIE	Punto isoeléctrico
ASE	Área Superficial Específica
X %	Porcentaje de decoloración
TBOH	Terbutanol
EtOH	Etanol

$\text{SO}_5^{\bullet-}$	Radical peroximonosulfato
COT	Carbono Orgánico Total
E_a	Energía de activación
HSO_4^-	Anión hidrógenosulfato
HSO_5^-	Anión peroximonopersulfato
T_i	Período de inducción
k_{app}	Constante de velocidad aparente

Índice de figuras

Figura 1.1. Principios de la Química Verde.

Figura 1.2. Principales compuestos involucrados en algunos procesos de la industria textil.

Figura 1.3. Anaranjado de Metilo {4-((4-(dimetilamino) fenil)diazil)-bencensulfonato de sodio}.

Figura 1.4. Naranja G (7-hidroxi-8-(fenildiazenil)-naftaleno-1,3-disulfonato de sodio).

Figura 1.5. Rojo Congo (3,3'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diyl)bis(4-aminonaftalen-1-ácido sulfónico).

Figura 1.6. 4-nitrofenol (1-hydroxy-4-nitrobenzol).

Figura 2.1. Estructura de la goetita. Círculos azules: OH. Círculos verdes: O.

Figura 2.2. Estructura de una espinela. Rojo: Tetraedros MeO_4 , Marrón: Octaedros MeO_6 .

Figura 2.3. Esquema general de síntesis de materiales silíceos mesoporosos.

Figura 2.4. Estructura de APTES.

Figura 2.5. Esquemización del proceso de modificación superficial de sílices.

Figura 3.1. Imágenes MEB de las muestras (a) $\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$, (b) $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$, (c) $\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$, y (d) $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Figura 3.2. Difractogramas de (a) goetita pura, (b) $\text{Co}_{2,2}\text{Al}_{5,3}$ y (c) $\text{Co}_{6,1}\text{Al}_{2,1}$.

Figura 3.3. Patrones DRX de (a) CuMn_2O_4 y (b) CoMn_2O_4 .

Figura 3.4. Microfotografías MEB de (a) CuMn_2O_4 y (b) CoMn_2O_4 .

Figura 3.5. Patrones DRX de (a) MCM-41 (inserto), (b) soporte funcionalizado, (c) $\text{Cu}/\text{MCM-41-NH}_2$, (d) $\text{Mn}/\text{MCM-41-NH}_2$, (e) $\text{Co}/\text{MCM-41-NH}_2$.

Figura 3.6. Patrones de DRX de (a) material de partida MCM-41. Inserto: (b) $\text{Cu}/\text{MCM-41-24}$, (c) $\text{Cu}/\text{MCM-41-10}$, (d) $\text{Co}/\text{MCM-41-24}$ y (e) $\text{Co}/\text{MCM-41-10}$.

Figura 3.7. Imágenes MET de (a) MCM-41, (b) SBA-15, (c) SBA-16, (d) $\text{Cu}/\text{MCM-41-NH}_2$, (e) $\text{Co}/\text{SBA-15-NH}_2$, (f) $\text{Cu}/\text{MCM-41-10}$, (g) $\text{Cu}/\text{MCM-41-24}$, (h) $\text{Co}/\text{SBA-16-NH}_2$.

Figura 3.8. Espectros FTIR de (a) MCM-41, (b) MCM-41-NH_2 , (c) $\text{Cu}/\text{MCM-41-NH}_2$, (d) $\text{Cu}/\text{MCM-41-24}$.

Figura 3.9. Espectros XPS de Cu 2p en catalizadores soportados sobre MCM-41 (a) $\text{Cu}/\text{MCM-41-10}$, (b) $\text{Cu}/\text{MCM-41-24}$.

Figura 3.10. Espectros XPS de Co 2p en catalizadores soportados sobre MCM-41 (a) Co/MCM-41-10, (b) Co/MCM-41-24.

Figura 4.1. Cantidad anual de (a) publicaciones sobre PS y PMS, (b) citas.

Figura 4.2. Estructura de (a) PS y (b) Oxone.

Figura 4.3. Variación de la velocidad específica de la degradación del AM vs Mn o Al mol%.

Figura 4.4. Espectros FTIR de $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$ (a) antes de reacción, (b) después de reacción, y (c) AM.

Figura 4.5. Efecto de la temperatura en la decoloración de AM utilizando el catalizador $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Figura 4.6. Perfiles UV-vis de la degradación del AM utilizando el catalizador $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$.

Figura 4.7. Remoción del COT en la degradación del AM por el catalizador $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$.

Figura 4.8. Reutilización del catalizador $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Figura 4.9. Mecanismo propuesto para la degradación del AM.

Figura 4.10. Decoloración del AM en presencia de (a) CuMn_2O_4 y (b) CoMn_2O_4 .

Figura 4.11. Perfiles de decoloración catalítica del AM con PS.

Figura 4.12. Perfiles UV-vis de la degradación del AM con PS (120 min de reacción).

Figura 4.13. (a) Perfiles de decoloración catalítica del AM con PMS, (b) Perfiles UV-vis de degradación de AM con PMS (120 min de reacción).

Figura 5.1. Porcentaje de decoloración del AM con PS solo (■), SBA-16-NH₂ (●), Cu/SBA-16-NH₂ (□), Co/SBA-16-NH₂ (▲).

Figura 5.2. Decoloración de la solución de AM utilizando el catalizador Co/MCM-41-NH₂ en presencia y ausencia de oxidante.

Figura 5.3. Espectros FTIR de los catalizadores de Co antes y después de la reacción (a) Co/MCM-41-NH₂, (b) Co/SBA-15-NH₂, (c) Co/SBA-16-NH₂.

Figura 5.4. Efecto de la temperatura en la decoloración del AM utilizando (a) Cu/MCM-41-NH₂, (b) Cu/SBA-16-NH₂.

Figura 5.5. Perfiles de decoloración del AM en presencia de TBOH o EtOH para Cu/MCM-41-NH₂.

Figura 5.6. Reciclado de los catalizadores mesoporosos funcionalizados.

Figura 5.7. Espectros UV-vis de AM con PS solo, y PS junto con catalizadores metálicos.

Figura 5.8. Perfiles de decoloración de AM, NG y RC en presencia únicamente del oxidante.

Figura 5.9. Perfiles de decoloración de AM (■), NG (●) y RC (▲) con catalizadores de Cu y Co impregnados.

Figura 5.10. Espectros UV-vis de AM después de 2, 6 y 24 h de reacción (pH 6). (a) Catalizadores de Cu. Línea sólida: Cu/MCM-41-24, Línea punteada: Cu/MCM-41-10. (b) Catalizadores de Co. Línea sólida: Co/MCM-41-24, Línea punteada: Co/MCM-41-10.

Figura 5.11. Espectros UV-vis de NG después de 2, 6 y 24 h de reacción (pH 6). (a) Catalizadores de Cu. Línea sólida: Cu/MCM-41-24, Línea punteada: Cu/MCM-41-10. (b) Catalizadores de Co. Línea sólida: Co/MCM-41-24, Línea punteada: Co/MCM-41-10.

Figura 5.12. Espectros UV-vis de RC después de 2, 6 y 24 h de reacción (pH 7). (a) Catalizadores de Cu. Línea sólida: Cu/MCM-41-24, Línea punteada: Cu/MCM-41-10. (b) Catalizadores de Co. Línea sólida: Co/MCM-41-24, Línea punteada: Co/MCM-41-10.

Figura 5.13. Efecto de la temperatura en la decoloración del AM utilizando Cu/MCM-41-24.

Figura 5.14. Espectros UV-vis de NG con PMS solo y PMS junto con los catalizadores a los 120 min de reacción.

Figura 5.15. Reuso de Co/MCM-41-24 en la degradación de NG utilizando PMS.

Figura 5.16. Activación del PMS mediada por Co.

Figura 6.1. Espectros UV-Vis en función del tiempo para la reducción del 4-NF catalizado por (a) Cu/MCM-41-10 y (b) Cu/MCM-41-24.

Figura 6.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para la reducción del 4-NF a 4-AF catalizado por catalizadores de Cu en presencia de NaBH_4 .

Figura 6.3. Gráfico de pseudo-primer orden para la reducción de 4-NF con (a) Cu/MCM-41-10 y (b) Cu/MCM-41-24.

Figura 6.4. Reuso de los catalizadores de Cu. Conversiones calculadas luego de los 30 s de reacción.

Figura A3.1. Decoloración de NG con diferentes concentraciones de PS.

Figura A3.2. Espectro UV-vis de NG luego de transcurridas 2 h y 24 h de reacción (pH 6).

Figura A3.3. Decoloración de NG a diferentes pH iniciales.

Figura A3.4. Decoloración de NG a diferentes temperaturas.

Figura A3.5. Cinéticas de reacción de pseudo primer orden para la degradación oxidativa de NG.

Figura A3.6. Perfiles de reacción en presencia de TBOH y EtOH.

Figura A3.7. Posible mecanismo de degradación de NG.

Figura A3.8. Porcentaje de decoloración catalítica de NG en diferentes ciclos de reacción.

Figura A3.9. Curvas de decoloración del RC.

Figura A3.10. Espectros UV-vis de los líquidos residuales post-reacción.

Figura A3.11. Porcentaje de decoloración catalítica del RC en diferentes ciclos de reacción utilizando Cu/MCM-41-NH₂.

Índice de tablas

Tabla 3.1. Área superficial específica, punto isoeléctrico y fases de los catalizadores de goetita pura y sustituida.

Tabla 3.2. Área superficial de las espinelas de Mn.

Tabla 3.3. Caracterización de los soportes y materiales modificados por EAA y análisis de absorción de N₂.

Tabla 4.1. Clasificación de los POA.

Tabla 4.2. Degradación oxidativa del AM (30 °C, pH 3) utilizando goetitas pura y sustituidas.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas para la decoloración del AM a diferentes temperaturas para el catalizador Co_{2,4}Al_{3,1}Mn_{2,8}.

Tabla 5.1. Resumen de las condiciones de reacción utilizadas para cada colorante azo.

Tabla 5.2. Degradación oxidativa del AM (30 °C, pH 6) utilizando materiales mesoporosos.

Tabla 5.3. Constantes cinéticas para la decoloración del AM con catalizadores basados en Cu a diferentes temperaturas.

Tabla 5.4. Porcentajes de mineralización de los colorantes a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 5.5. Constantes cinéticas para la decoloración de AM utilizando el catalizador Cu/MCM-41-24 a diferentes temperaturas.

Tabla 5.6. Porcentajes de mineralización, pH y concentración de PMS remanente a distintos tiempos de reacción.

Tabla 6.1. Parámetros catalíticos para la reducción del 4-NF catalizada por catalizadores de Cu.

Tabla 6.2. Comparación de las velocidades de reacción (*k*) de diferentes catalizadores de CuO para la reducción de 4-NF a 4-AF.

Tabla A1.1. Composición química de las muestras.

Tabla A1.2. Parámetros de celda unidad y composición de la fase obtenido por refinamiento Rietveld.

Tabla A1.3. Relación longitud-ancho, área superficial específica y valores de PIE para ambas series de muestras.

Tabla A2.1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura para CuMn₂O₄.

Tabla A2.2. Coordenadas atómicas, parámetros de desplazamiento atómico y factores de ocupación de sitios (fos) para $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Tabla A2.3. Ángulos y distancias para $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Tabla A2.4. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura para CoMn_2O_4 .

Tabla A2.5. Coordenadas atómicas, parámetros de desplazamiento atómico y factores de ocupación de sitios (fos) para CoMn_2O_4 .

Tabla A2.6. Ángulos y distancias para CoMn_2O_4 .

« Capítulo I »

Introducción y objetivos



1. Introducción

El gran desarrollo industrial y tecnológico llevado a cabo por el hombre en las últimas décadas se ha traducido en una mejora de su calidad de vida; sin embargo ha supuesto un impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud. El uso masivo e irresponsable de los recursos naturales por parte de la humanidad ha provocado la generación de gran cantidad de residuos, y su tratamiento inadecuado ha generado un importante deterioro del entorno.

Años atrás, el diseño industrial estaba basado exclusivamente en la optimización económica sin tener en cuenta el medio ambiente; se consideraba que todos los subproductos de una operación química para los que no existía uso eran residuo. La forma más práctica y económica de deshacerse de estos residuos consistía en quemarlos o verterlos en los diferentes ecosistemas. Actualmente, la concientización a nivel mundial se encuentra en crecimiento, y para esto se han puesto en marcha diferentes metodologías con el fin de minimizar las emisiones, interviniendo directamente en el procedimiento industrial, de manera de prevenir y reducir la descarga de contaminantes al medioambiente. Para esto, se intenta implementar la Química Verde o Química Sostenible.

La Química Verde fue definida por Anastas y Warner [1] a principios de los años noventa como “el diseño de productos y procedimientos químicos que permitan reducir y eliminar la utilización y la síntesis de sustancias peligrosas”. Para alcanzar este objetivo, la Química Sostenible se basa en doce principios:

1. *Prevención*: es mejor prevenir la contaminación que tratar posteriormente los residuos.
2. *Rendimiento atómico*: los métodos sintéticos deben ser diseñados para maximizar la incorporación al producto final de todas las sustancias usadas en el proceso.
3. *Procesos sintéticos de reducida peligrosidad*: siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben utilizar y generar sustancias que tengan la menor toxicidad posible para humanos y medio ambiente.
4. *Diseño de productos químicos inocuos*: los productos químicos han de ser diseñados de manera que cumplan su función de manera eficiente, con el mínimo de toxicidad.

5. *Disolventes y sustancias auxiliares inocuos*: se deben evitar o minimizar el uso de sustancias auxiliares, y cuando no sea posible, procurar que éstas sean lo más inocuas posible.
6. *Diseño energético eficiente*: los requerimientos energéticos de un proceso químico deben ser evaluados de acuerdo a su impacto económico y medioambiental, y minimizados. Si es posible, los procesos sintéticos deben desarrollarse a presión y temperatura ambiente.
7. *Uso de materias primas y recursos naturales renovables*: las materias primas y recursos naturales usados deben ser renovables siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. *Reducción de subproductos*: siempre que sea posible hay que optar por métodos directos de síntesis, ya que cada paso adicional genera más subproductos.
9. *Catálisis*: los reactivos catalíticos deben ser lo más selectivos posible y utilizados en lugar de los reactivos estequiométricos.
10. *Diseño de productos degradables*: los productos químicos deben ser diseñados de manera que al final de su vida útil no persistan en el medio ambiente y que puedan ser descompuestos en productos inocuos.
11. *Análisis en tiempo real para la prevención de la polución*: se han de desarrollar métodos analíticos para monitorear y controlar en tiempo real, y de forma interna, al proceso la formación de posibles productos tóxicos.
12. *Química segura para prevenir accidentes*: las sustancias y la forma en que son usadas en un proceso químico deben ser elegidas con el objetivo de minimizar el riesgo potencial de accidentes químicos, incluyendo fugas, explosiones y fuego.

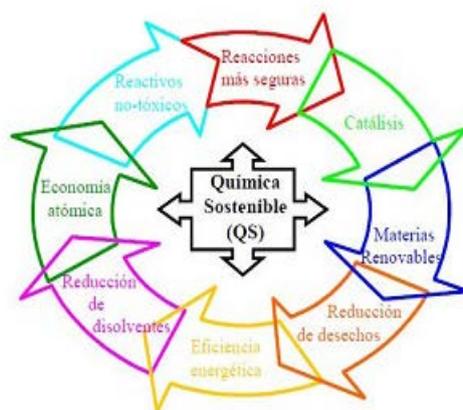


Figura 1.1. Principios de la Química Verde.

2. Catálisis

Uno de los principios fundamentales de la Química Verde es la catálisis, ya que permite reducir el impacto medioambiental mediante la disminución tanto de los residuos como del gasto energético, acortando los tiempos de tratamiento y de esta forma el costo, un aspecto fundamental para la industria. Los catalizadores son una herramienta indispensable en numerosos procesos. Más del 90 % de los procesos industriales en la actualidad se encuentran asociados al uso de catalizadores.

Entendemos por catalizador toda aquella *sustancia capaz de modificar la velocidad de una reacción química sin sufrir alteración alguna durante el proceso* [2].

Se pueden distinguir dos tipos principales de catálisis: catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La catálisis homogénea es aquella en la cual el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos involucrados en la reacción, mientras que la catálisis heterogénea se produce cuando aparece una diferencia de fases entre catalizador y reactivos. Aunque ambas han sido estudiadas ampliamente [3,4,5], la catálisis heterogénea presenta ciertas ventajas frente a la homogénea. Los catalizadores heterogéneos son más robustos, muchas veces presentan una mayor actividad catalítica y un nivel de toxicidad y acción corrosiva menores que los catalizadores homogéneos. Además, una de las principales ventajas del uso de catalizadores heterogéneos es la posibilidad de reutilización. A diferencia de lo que ocurre en la catálisis homogénea convencional, una vez concluida la reacción, los catalizadores heterogéneos se pueden separar de la mezcla de reacción y

utilizarse nuevamente, manteniendo incluso su actividad catalítica. De esta manera, el material puede utilizarse en un proceso continuo, evitando una contaminación secundaria.

3. Contaminantes orgánicos

En las industrias textiles se necesitan entre 200 y 400 litros de agua para producir 1 kg de tejido, y el agua utilizada por esta industria se descarta casi totalmente como residuo [6, 7,8]. La calidad y la cantidad de las aguas residuales son una preocupación fundamental debido a que contienen diversos compuestos químicos de carácter tóxico (Fig. 1.2). Muchos de ellos, entre los que se pueden mencionar a los colorantes azo y compuestos nitroaromáticos, son estables y presentan alta resistencia a la biodegradación, lo que los convierte en contaminantes persistentes [9].

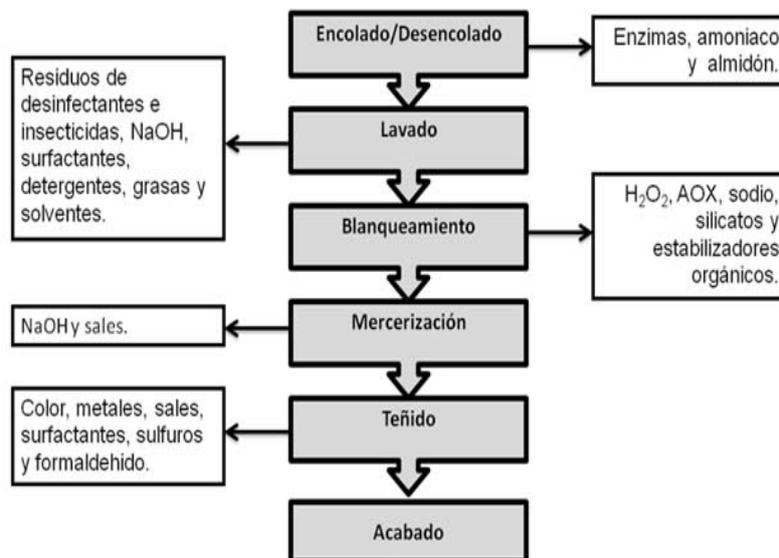


Figura 1.2. Principales compuestos involucrados en algunos procesos de la industria textil (Modificado de Dos Santos y col., 2007 [10]).

Estos tipos de contaminantes, más allá de ser potencialmente cancerígenos, pueden reducir la penetración de la luz en el agua, por lo que la descarga continua de las aguas residuales de las unidades de teñido en las fuentes de agua afecta también la vida acuática [11]. Es por esto que el tratamiento del agua residual juega un rol importante en lo que concierne a la preservación del ambiente.

Existen diversas técnicas que pueden ser utilizadas para el tratamiento de los efluentes. Las mismas se agrupan dentro de dos grandes categorías:

✓ No destructivas: engloban métodos en los que no se elimina el compuesto contaminante, sino que se filtra o adsorbe y se separa del resto del efluente para su almacenamiento y posterior eliminación, o simplemente se transforma en otro compuesto de valor agregado.

✓ Destructivas: implican métodos que eliminan el contaminante.

La elección de un método u otro dependerá fundamentalmente de las características del contaminante, su concentración y el caudal del efluente.

3.1. Colorantes azoicos

En 1856 William Henry Perkin descubrió accidentalmente el primer colorante sintético comercialmente exitoso del mundo. Hasta esa fecha, los colorantes usados, como la hematita o el ocre, poseían un origen natural. Gracias al descubrimiento en 1865 de la estructura molecular del benceno, la producción de colorantes sintéticos se vio estimulada y desde entonces más de 100.000 colorantes han sido sintetizados en el mundo, con una producción de 7×10^5 t/año [12].

Los tintes son definidos como sustancias coloreadas que cuando se aplican sobre fibras le imprimen un color permanente que es capaz de resistir la decoloración luego de la exposición al sudor, la luz, el agua y a muchos productos químicos, incluyendo los agentes oxidantes comunes y el ataque microbiano [13]. Más de mil colorantes sintéticos fueron desarrollados y utilizados en la fabricación a finales del siglo XIX [14]. Además, el crecimiento mundial de la industria textil desde entonces conllevó un aumento proporcional en el uso de los colorantes sintéticos, y esto se acompañó con un incremento en la contaminación debido a las aguas residuales contaminadas con colorantes [15]. Se estima que se descargan anualmente 280.000 t de colorantes textiles en los efluentes industriales en todo el mundo [16,17,18], de los cuales el 70 % está compuesto por colorantes azo, lo que los convierte en el mayor grupo de tintes sintéticos liberados en el medio ambiente [19,20,21].

Los colorantes azoicos contienen un agente cromóforo, constituido por el grupo azo (-N=N-) que une a dos compuestos aromáticos, y un grupo dador de electrones conocido como auxocromo (-NH₂, -OH). Estos colorantes son de difícil degradación y tienden a formar

compuestos tóxicos y carcinógenos con el paso del tiempo. Existen más de 3000 variedades diferentes, representando la mayoría de los colorantes textiles utilizados debido a la facilidad y la rentabilidad de su síntesis, su estabilidad y la variedad de colores disponibles en comparación con los colorantes naturales [22,23,24]. Además de ser empleados en la industria textil, son utilizados en la fabricación de papel, impresión, alimentos e industrias cosméticas [19,25]. Sin embargo, más de un 90 % de estos colorantes presentaron elevadas tasas de toxicidad, según la ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry*).

El Anaranjado de Metilo (AM, Fig. 1.3) es un colorante azoico que además se utiliza comúnmente como indicador de pH. Está formado por dos anillos bencénicos, unidos entre sí por un enlace azo (-N=N-) y tiene un grupo amino (-NH₂, donador) en posición *para* respecto al enlace azo en uno de los anillos, y en el otro anillo un grupo sulfonato (-SO₃⁻, receptor), que en conjunto permiten la resonancia entre todos los dobles enlaces otorgándole propiedades de color a la molécula [26]. El AM se considera un compuesto alergénico, ya que al contacto con la piel puede provocar erupciones o incluso intoxicación si es ingerido [27].

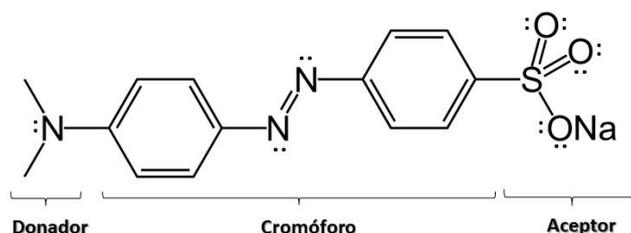


Figura 1.3. Anaranjado de Metilo, {4-((4-(dimetilamino) fenil)diazil)-bencensulfonato de sodio}.

El colorante Naranja G (NG, Fig. 1.4) pertenece a la clase de tintes ácidos. Según el Programa de Toxicología Nacional Estadounidense, este compuesto es genotóxico para ratones albinos y podría ser peligroso para humanos [28]. Es un colorante con un grupo arilo unido al naftaleno por un enlace azo formando el cromóforo, tiene dos grupos -SO₃⁻ como sustituyentes en la parte aromática del naftaleno en posiciones 6 y 8, y un grupo -OH en posición 2 en relación al enlace azoico.

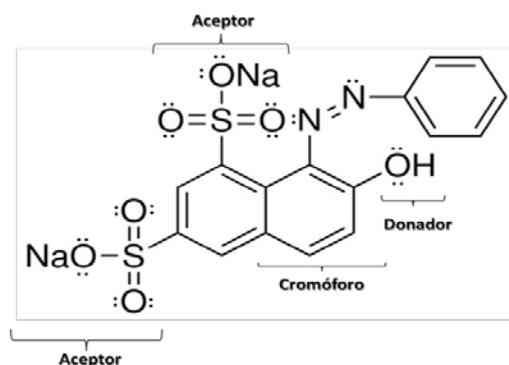


Figura 1.4. Naranja G, (7-hidroxi-8-(fenildiazenil)-naftaleno-1,3-disulfonato de sodio).

El Rojo Congo (RC, Fig. 1.5) es una molécula diazoica. Se lo utiliza en la industria textil, además es utilizado comúnmente como indicador de pH. Es una molécula simétrica y compleja formada por seis anillos bencénicos, presenta dos enlaces azo y tiene dos grupos -NH_2 en posición *orto* respecto al enlace azo, y dos un grupos -SO_3^- . El RC es considerado un material carcinogénico que además puede resultar tóxico para la reproducción, ocasionando daños en el feto [29].

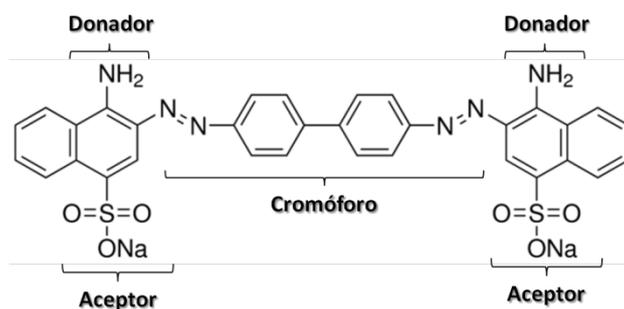


Figura 1.5. Rojo Congo, (3,3'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diyl)bis(4-aminonaftalen-1-ácido sulfónico).

Los colorantes azo presentan una fijación a la fibra de aproximadamente un 85 %, por lo que el 15 % restante de la cantidad utilizada se descarga al ambiente [18,30]. Estos contaminantes son persistentes ya que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su estructura compleja, origen sintético y naturaleza recalcitrante.

Se necesitan cantidades muy pequeñas de colorante en el agua (< 1 ppm en algunos casos) para causar un cambio muy visible en el color [31]. Así, las aguas residuales coloreadas afectan los aspectos estéticos y la transparencia de los cuerpos de agua receptores. La importancia de este grupo de colorantes como contaminante ambiental radica no sólo en su color, sino también en el hecho de que en las condiciones anaerobias

inherentes a los tratamientos convencionales de depuración de aguas, tiene lugar la reducción del enlace azo lo que da lugar a la formación de aminas aromáticas poco biodegradables y tóxicas. Muchas de estas aminas aromáticas, como la o-toluidina y el aminobifenilo, están prohibidas ya en algunos países, por tratarse de sustancias altamente tóxicas y considerarse potenciales carcinógenos [32,33,34]. Bae y Freeman (2007) [35] realizaron ensayos donde demostraron la toxicidad biológica de los colorantes azo usados en la industria textil. Es sabido también que los compuestos azo se reducen en los sedimentos [36] y el medio intestinal, dando lugar a la regeneración de las aminas tóxicas de partida. Se determinó que aproximadamente 130 de los 3200 colorantes azo que se utilizan producen aminas aromáticas cancerígenas debido a su degradación reductiva [37].

Por todo lo antes mencionado, surge una fuerte demanda de tecnologías que permitan eliminar los colorantes de los efluentes y así poder reciclar el importante volumen de agua que se consume durante el proceso de teñido [8,38].

Actualmente hay métodos comerciales disponibles para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes. Un procedimiento bien conocido y extensamente aplicado es el tratamiento del agua residual con lodo activado, simple o combinado con otros procesos fisicoquímicos. Sin embargo, estos tratamientos tradicionales demandan un espacio físico considerable y su eficiencia depende de factores como la variación en el flujo de agua y sus características químicas. Shaul y col. (1991) [39] estudiaron el tratamiento de 18 colorantes azo y encontraron que 11 de estos pasaban prácticamente sin cambios a través del sistema de lodo activado, 4 fueron adsorbidos y sólo 3 fueron biodegradados. Más aún, Oliveira y col. (2007) [40] mostraron que incluso después del tratamiento, el efluente textil era mutágeno y contenía varios tipos de colorantes. Esto demuestra que dichos tratamientos no serían lo suficientemente eficientes para el tratamiento de los desechos coloreados [41,42,43,44].

Por otro lado, las tecnologías fisicoquímicas existentes (intercambio iónico, filtración con membranas, adsorción con carbón activado, etc.) transfieren los agentes contaminantes de una fase a otra con lo cual generan una contaminación secundaria.

En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) se presentan como una alternativa ventajosa sobre los tratamientos convencionales, ya que pueden convertir los

contaminantes orgánicos en compuestos menos tóxicos, inocuos o incluso mineralizarse completamente, esto es, degradarse a sus constituyentes minerales [45,46] y, de esta manera, reciclar el agua contaminada. Los POA se basan en la generación in situ de compuestos y radicales libres reactivos con fuerte poder oxidante, con la consecuente elevada capacidad de eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes [47,48].

Dentro de los POA, la reacción de Fenton y sus derivados (foto-Fenton [49], electro-Fenton [50,51], sono-Fenton [52] y sono-foto-Fenton [53,54]) son los más populares debido a la producción del radical $\cdot\text{OH}$ con fuerte poder oxidante ($E^0 = 1.8 - 2.7 \text{ V}$ vs electrodo estándar de hidrógeno (NHE)) [55]. Sin embargo, estos métodos presentan varios inconvenientes tales como la necesidad de pH bajos (pH óptimo $\cong 3$) cuando se utilizan sales ferrosas en la reacción, y las dificultades en el almacenamiento y transporte del oxidante H_2O_2 , junto con su inestabilidad química [56,57,58].

Los procesos de oxidación basados en la generación del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) se presentan como una alternativa innovadora a los POA típicos. Desde el artículo pionero en este campo publicado por Anipsitakis y Dionysiou (2003) [3], un renovado interés científico en estas tecnologías dio lugar a muchos trabajos que describen el uso de varios métodos para la generación de este radical.

La utilización del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ presenta algunas ventajas distintivas. En primer lugar, el potencial de reducción del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se encuentra en el intervalo 2,5-3,1 V [59] por lo que es capaz de oxidar eficientemente una amplia gama de compuestos orgánicos. Otra característica importante es que la actividad del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es independiente del pH; a pH neutro, el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es significativamente más reactivo que el $\cdot\text{OH}$ [3,60,61]. Esta característica es importante puesto que evita el uso de productos químicos adicionales para ajustar el pH de las aguas residuales. Además, debido a que el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ presenta un tiempo de vida media mayor ($3-4 \times 10^{-5} \text{ s}$) en agua y una velocidad de reacción alta, la probabilidad de una reacción efectiva con los contaminantes orgánicos es más alta que en el caso del $\cdot\text{OH}$ ($2 \times 10^{-8} \text{ s}$) [62,63,64]. Un factor adicional es que el auto-clivaje del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es menos significativo, lo que permite generar una concentración más alta de radicales en el agua y, por lo tanto, aumentar la eficiencia en el tratamiento de aguas residuales con alta carga de contaminante. Por último,

debido a su selectividad, el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es un oxidante más eficiente para compuestos orgánicos con enlaces insaturados y constituyentes aromáticos que el radical $\bullet\text{OH}$ [65].

Se informó en varios trabajos que la degradación inducida por el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ produce niveles de mineralización mayores que las obtenidas con $\bullet\text{OH}$ para varios tipos de agentes contaminantes. En contraste, se requieren grandes cantidades de $\bullet\text{OH}$ para atacar un grupo funcional específico ya que este radical actúa de manera no selectiva a través de una serie de reacciones que involucran la transferencia electrónica, la adición radicalaria electrofílica y la abstracción de hidrógeno [55,66,67].

La desventaja obvia de las tecnologías de descontaminación basadas en radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es el incremento en el contenido de sal, puesto que el ion SO_4^{2-} se generaría como producto final. Sin embargo, el ion SO_4^{2-} es prácticamente inerte y no se considera un contaminante. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha fijado un valor de 250 mg L^{-1} como límite máximo de concentración en aguas para consumo humano. En nuestro país, el Código Alimentario Argentino, dentro de las normas oficiales para la calidad del agua [68], establece un valor máximo de 400 mg L^{-1} en agua potable de uso domiciliario. Los iones SO_4^{2-} podrían removerse por precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y métodos de nanofiltración. Más aún, el ion SO_4^{2-} puede regenerarse electrolíticamente a PS para su reuso.

3.2. 4-nitrofenol

El 4-nitrofenol (4-NF, Fig. 1.6) es un contaminante común puesto que los compuestos nitroaromáticos se generan con frecuencia como subproductos en las industrias farmacéutica, agroquímica, textil y de producción de colorantes [69,70]. En consecuencia, se libera en el ambiente como efluente industrial, contaminando tanto el agua superficial como subterránea [71], con potencial actividad cancerígena y genotóxica afectando a la vida humana y la fauna silvestre [72,73]. Los síntomas que provoca su ingestión o inhalación incluyen dolor de cabeza, náusea, somnolencia y cianosis [73].

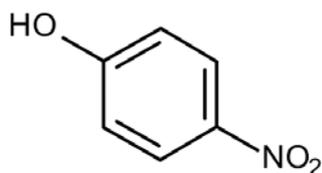


Figura 1.6. 4-nitrofenol (1-hydroxy-4-nitrobenzol).

Para su eliminación, se emplean diferentes tratamientos como la adsorción y la degradación tanto electroquímica como microbiana. Sin embargo, estos tratamientos resultan ineficientes ya que la degradación del 4-NF a productos inocuos se dificulta por su alta estabilidad en agua [74,75,76].

Por otro lado, la reducción del 4-NF adquiere una importancia significativa ya que el producto de reacción, el 4-aminofenol (4-AF), es el principal intermediario industrial en la fabricación de analgésicos y antipiréticos, lubricantes anticorrosivos y tinturas de cabello [77,78]. Así, la reducción del 4-NF es interesante no sólo desde el punto de vista ambiental sino también del industrial.

La vía más común y eficiente para la reducción de 4-NF en medio acuoso ocurre empleando NaBH_4 como reductor, y un catalizador metálico. Los catalizadores que emplean oro como fase activa se han estudiado exhaustivamente para esta reacción [79,80], seguidos de otros metales nobles tales como la plata, el paladio y el platino [81,82,83]. Otros catalizadores metálicos basados en platino [84], níquel [85], cinc [86], cobalto [87] y rutenio [88] también se han evaluado en la reducción de 4-NF.

4. Motivación y objetivos generales de la tesis

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que es necesario encontrar técnicas alternativas a las tradicionales, que resulten eficientes para el tratamiento de los contaminantes orgánicos presentes en los efluentes residuales de las industrias textiles. Con este fin se plantea como *objetivo general* la síntesis de catalizadores heterogéneos activos para las reacciones de degradación de colorantes azoicos a través de POA, y de reducción de 4-NF. Se pretende que dichos catalizadores sean eficaces en reacciones en fase acuosa, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

5. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar catalizadores con características redox del tipo goetita y óxidos mixtos de tipo espinela sustituidos con metales de transición (Cu, Co y/o Mn).
- ✓ Preparar sílices mesoporosas de estructura hexagonal (MCM-41 y SBA-15) y cúbica (SBA-16).
- ✓ Modificar los soportes mesoporosos obtenidos con diferentes metales de transición (Cu, Mn, Co), a través de diferentes metodologías: (i) utilizando un agente funcionalizante (3-aminopropiltriétoxisilano, APTES), y (ii) mediante impregnación húmeda.
- ✓ Caracterizar las nuevas fases sólidas mediante espectroscopia de absorción atómica, difracción de rayos X, sorptometría de N₂, espectroscopia FT-IR y UV-visible, microscopía de transmisión electrónica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
- ✓ Evaluar la capacidad catalítica de los nuevos materiales en la degradación oxidativa de colorantes azo AM, NG, RC.
- ✓ Realizar un estudio comparativo respecto a la capacidad oxidante de diferentes agentes (K₂S₂O₈, KHSO₅) sobre la degradación de los colorantes ya mencionados.
- ✓ Evaluar diferentes parámetros (carga metálica del catalizador, efecto del agente funcionalizante, relación oxidante:concentración contaminante, pH, etc.) estableciendo las condiciones óptimas.
- ✓ Plantear los posibles mecanismos de degradación oxidativa.
- ✓ Evaluar la actividad de catalizadores seleccionados en la reducción del contaminante 4-NF.
- ✓ Evaluar la capacidad de reutilización de los catalizadores que resulten activos y selectivos para las reacciones de interés.

-
- ¹ P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.) (1996). Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment. Ed. American Chemical Society.
- ² J.F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité (2004). Cinética de las Reacciones Químicas. Ed. Universitat Barcelona.
- ³ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 4790-4797.
- ⁴ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3705-3712.
- ⁵ Q. Yang, H. Choi, Y. Chen, D.D. Dionysiou, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation, *Appl. Catal. B: Environ.* **77** (2008) 300-307.
- ⁶ N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **162** (2004) 317-322.
- ⁷ V. Correia, T. Stephenson, S. Judd, Characterization of Textile Wastewaters, A Review, *Environ. Technol.* **15** (1994) 917-929.
- ⁸ D. Orhon, I. Kabdasli, F. Germirli Babuna, S. Sozen, H. Dulkadiroglu, D. Dogruel, O. Karahan, G. Insel, Wastewater Reuse for The Minimization of Fresh Water Demand in Coastal Areas-selected Cases from The Textile Finishing Industry, *J. Environ. Sci. Health.* **38** (2003) 1641-1657.
- ⁹ A. Muhammad, A. Shafeeq, M.A. Butt, Z.H. Rizvi, M.A. Chughtai, S. Rehman, Decolorization and removal of cod and bod from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (AOPS), *Brazilian J. Chem. Eng.* **25** (2008) 453-459.
- ¹⁰ A. Dos-Santos, F. Cervantes, J. Van-Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 2369-2385.
- ¹¹ G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 1061-1085.
- ¹² Y.X. Wong, J. Yu, Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Water Res.* **33** (1999) 3512-3520.
- ¹³ H.S. Rai, M.S. Bhattacharya, J. Singh, T. K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques with Reference to Biological Treatment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **35** (2007) 219-238.

- ¹⁴ T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Bioresour. Technol.*, **77** (2001) 247-255.
- ¹⁵ A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes, *Int. Biodeter. Biodegrad.* **59** (2007) 73-84.
- ¹⁶ R. Maas, S. Chaudhari, Adsorption and biological decolorization of azo dye reactive red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, *Process Biochem.* **40** (2005) 699-705.
- ¹⁷ X.C. Jin, G.Q. Liu, Z.H. Xu, W.Y. Tao, Decolourisation of a Dye Industry Effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **74** (2007) 239-243.
- ¹⁸ R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **42** (2011) 138-157.
- ¹⁹ J. S. Chang, C. Chou, Y. Lin, J. Ho, T. L. Hu, Kinetic Characteristics of Bacterial Azo-Dye Decolorization by *Pseudomonas luteola*, *Water Res.* **35** (2001) 2841-2850.
- ²⁰ R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Decolorization and Biodegradation of Textile Dye Navy Blue HER by *Trichosporon beigelii* NCIM-3326, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 1421-1428.
- ²¹ X. Zhao, I. R. Hardin, HPLC and Spectrophotometric Analysis of Biodegradation of Azo Dyes by *Pleurotus ostreatus*, *Dyes Pigments* **73** (2007) 322-325.
- ²² C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, E. Senior, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA* **21** (1995) 61-69.
- ²³ J.S. Bae, H.S. Freeman, Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dyes and Pigments* **73** (2007) 81-85.
- ²⁴ H. Kusic, D. Juretic, N. Koprivanac, V. Marin, A.L. Božić, Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation, *J. Hazard. Mater.* **185** (2011) 1558-1568.
- ²⁵ K.T. Chung, S.E. Stevens, Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes, *Environ. Toxicol. Chem.* **12** (1993) 2121-2132.
- ²⁶ E. Herald, S. Triyono, S. Juari, K. Wijaya, Synthesis of Mg/Al hydrotalcite-like from brine water and its application for methyl orange removal: a preliminary study. *MAKARA, SAINS* **15** (2011) 9-15.
- ²⁷ Sigma Aldrich. Especificaciones de producto 102338 Sigma. Methyl Orange . <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/102338?lang=es®ion=MX>.
- ²⁸ Sigma Aldrich. Especificaciones de producto 03756 Sigma. Orange G. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/o3756?lang=es®ion=MX>.

- ²⁹ <http://www.merckmillipore.com/AR/es/product/Congo-red-C.I.-22120>.
- ³⁰ X. Zhao, I.R. Hardin, HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*, *Dyes and Pigments* **73** (2007) 322-325.
- ³¹ I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review, *Bioresour. Technol.* **58** (1996) 217-227.
- ³² J.T. Spadaro, M.H. Gold, V. Renganathan, Degradation of azo dyes by the lignin degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology* **58** (1992) 2397-2401.
- ³³ H.A. Modi, G. Garima Rajput, C. Ambasana, Decolorization of water soluble azo dyes by bacterial cultures, isolated from dye house effluent, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 6580-6583.
- ³⁴ K. Lu, X.L. Zhang, Y.L. Zhao, Z.L. Wu, Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation, *J. Hazard. Mater.* **182** (2010) 928-932.
- ³⁵ J.S. Bae, H.S. Freeman, Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dyes and Pigments* **73** (2007) 81-85.
- ³⁶ E.J. Weber, N.L. Wolfe, Kinetics study of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediments/water systems, *Environ. Toxicol. Chem.* **6** (1987) 911-920.
- ³⁷ F. Sengul, A. Muezzinoglu (1996). The strategies of ecological production. TTGV 130/S Final reports, Izmar.
- ³⁸ R.C. Kuhad, N. Sood, K.K. Tripathi, A. Singh, O.P. Ward, Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.* **56** (2004) 185-213.
- ³⁹ G.M. Shaul, T.J. Holdsworth, C.R. Dempsey, K.A. Dostal, Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* **22** (1991) 107-119.
- ⁴⁰ D.P. Oliveira, P.A. Carneiro, M.K. Sakagami, M.V.B. Zanoni, G.A. Umbuzeiro, Chemical characterization of a dye processing plant effluent—Identification of the mutagenic components, *Mutation Research* **626** (2007) 135-142.
- ⁴¹ M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterisation of textile wastewater—a review, *Environ. Technol.* **15** (1994) 917-929.
- ⁴² N.J. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *J. of the Soc. of Dyers and Colourists* **114** (1998) 38-41.
- ⁴³ P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72** (1998) 289-302.
- ⁴⁴ A.Uygur, E. Kok, Decolorisation treatments of azo dye waste waters including dichlorotriazinyl reactive groups by using advanced oxidation method, *J.S.D.C.* **115** (1999) 350-354.

- ⁴⁵ A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* **75** (2015) 33-51.
- ⁴⁶ F. Crapulli, D. Santoro, M.R. Sasges, A.K. Ray, Mechanistic modeling of vacuum UV advanced oxidation process in an annular photoreactor, *Water Res.* **64** (2014) 209-225.
- ⁴⁷ M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar, Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes, *Dyes Pigments* **65** (2005) 151-158.
- ⁴⁸ K. Kestioglu, T. Yonar, N. Azbar, Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME), *Process Biochem.* **40** (2005) 2409-2416.
- ⁴⁹ H. Lan, A. Wang, R. Liu, H. Liu, J. Qu, Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber, *J. Hazard. Mater.* **285** (2015) 167-172.
- ⁵⁰ S. Kourdali, A. Badis, A. Boucherit, Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **110** (2014) 110-120.
- ⁵¹ H. Olvera-Vargas, N. Oturan, E. Brillas, D. Buisson, G. Esposito, M.A. Oturan, Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical ranitidine: mineralization pathway and toxicity evolution, *Chemosphere* **117** (2014) 644-651.
- ⁵² C. Wang, Y. Shih, Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes, *Purif. Technol.* **140** (2015) 6-12.
- ⁵³ P. Vaishnave, A. Kumar, R. Ameta, P.B. Punjabi, S.C. Ameta, Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents, *Arab. J. Chem.* **7** (2014) 981-985.
- ⁵⁴ S. Giannakis, S. Papoutsakis, E. Darakas, A. Escalas-Canellas, C. Pétrier, C. Pulgarin, Ultrasound enhancement of near-neutral photo-Fenton for effective E. coli inactivation in wastewater, *Ultrason. Sonochem.* **22** (2015) 515-526.
- ⁵⁵ G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988) 513-886.
- ⁵⁶ M. Luo, L. Lv, G. Deng, W. Yao, Y. Ruan, X. Li, A. Xu, The mechanism of bound hydroxyl radical formation and degradation pathway of Acid Orange II in Fenton-like Co^{2+} - HCO_3^- system, *Appl. Catal. A: Gen.* **469** (2014) 198-205.

- ⁵⁷ A. De Luca, R.F. Dantas, S. Esplugas, Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH, *Water Res.* **61** (2014) 232-242.
- ⁵⁸ S.A. Messele, O. Soares, J.J.M. Orfao, C. Bengoa, F. Stuber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Font, Effect of activated carbon surface chemistry on the activity of ZVI/AC catalysts for Fenton-like oxidation of phenol, *Catal. Today* **240** (2015) 73-79.
- ⁵⁹ P. Devi, U. Das, A.K. Dalai, In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems, *Sci. Total Environ.* **571** (2016) 643-657.
- ⁶⁰ R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang, J. Liu, Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds, *J. Hazard. Mater.* **196** (2011) 173-179.
- ⁶¹ Y.-F. Huang, Y.-H. Huang, Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II,III)}$ two-stage oxidation process. *Hazard. Mater.* **162** (2009) 1211-1216.
- ⁶² E.G. Janzen, Y. Kotake, R.D. Hinton, Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps, *Free Radic. Biol. Med.* **12** (1992) 169-173.
- ⁶³ T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.* **224** (2013) 10-16.
- ⁶⁴ M. Banerjee, R.S. Konar, Comment on the paper "polymerization of acrylonitrile initiated by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Fe(II)}$ redox system", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **22** (1984) 1193-1195.
- ⁶⁵ M.G. Antoniou, A.A. de la Cruz, D.D. Dionysiou, Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e^- transfer mechanisms, *Appl. Catal. B: Environ.* **96** (2010) 290-298.
- ⁶⁶ M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, A.J. Mota, Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO , SO_4^- and $\text{CO}_3^-/\text{HCO}_3^-$ radicals in aqueous phase, *Sci. Total Environ.* **463-464** (2013) 423-431.
- ⁶⁷ F.P. Tully, A.R. Ravishankara, R.L. Thompson, J.M. Nicovich, R.C. Shah, N.M. Kreutter, P.H. Wine, Kinetics of the reactions of hydroxyl radical with benzene and toluene, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2262-2269.
- ⁶⁸ NORMAS OFICIALES PARA LA CALIDAD DEL AGUA ARGENTINA. Disposiciones de la ley 18284 (código alimentario argentino) sobre aguas Art. 982 (Modificado por R 494 /94)
- ⁶⁹ A.M. Tafesh, J. Weiguny, A Review of the Selective Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds into Aromatic Amines, Isocyanates, Carbamates, and Ureas Using CO , *Chem. Rev.* **96** (1996) 2035-2052.

- ⁷⁰ N. Sahiner, H. Ozay, O. Ozay, N. Aktas, A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols, *Appl. Catal. B: Environ.* **101** (2010) 137–143.
- ⁷¹ S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction, *Langmuir* **26** (2010) 2885-2893.
- ⁷² X. Guo, Z. Wang, S. Zhou, The separation and determination of nitrophenol isomers by high-performance capillary zone electrophoresis, *Talanta* **64** (1) (2004) 135-139.
- ⁷³ P. Mulchandani, C.M. Hangarter, Y. Lei, W. Chen, A. Mulchandani, Amperometric microbial biosensor for p-nitrophenol using *Moraxella* sp.-modified carbon paste electrode, *Biosens. Bioelectron.* **21** (3) (2005) 523-527.
- ⁷⁴ <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>.
- ⁷⁵ F. Zhang, P. Yang, K. Matras-Postolek, Au catalyst decorated silica spheres: Synthesis and high-performance in 4-nitrophenol reduction, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** (2016) 5966-5974.
- ⁷⁶ Z.D. Pozun, S.E. Rodenbusch, E. Keller, K. Tran, W. Tang, K.J. Stevenson, G. Henkelman, A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 7598-7604.
- ⁷⁷ S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S.K. Ghosh, T. Pal, Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 4596-4605.
- ⁷⁸ S.C. Mitchell, R.H. Waring (2002). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- ⁷⁹ K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **298** (2009) 7-11.
- ⁸⁰ M. Rocha, C. Fernandes, C. Pereira, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, C. Freire, Gold-supported magnetically recyclable nanocatalysts: a sustainable solution for the reduction of 4-nitrophenol in water *RSC Adv.* **5** (2015) 5131-5141.
- ⁸¹ P. Zhang, C. Shao, Z. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (Ag NPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Nanoscale* **3** (2011) 3357-3363.
- ⁸² H. Li, L. Han, J. Cooper-White, I. Kim, Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol, *Green Chem.* **14** (2012) 586-591.

- ⁸³ S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction, *Langmuir* **26** (2010) 2885-2893.
- ⁸⁴ J. Kaiser, L. Leppert, H. Welz, F. Polzer, S. Wunder, N. Wanderka, M. Albrecht, T. Lunkenbein, J. Breu, S. Kümmel, Y. Lu, M. Ballauff, Catalytic activity of nanoalloys from gold and palladium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 6487-6495.
- ⁸⁵ Z. Jiang, J. Xie, D. Jiang, J. Jing, H. Qin, Facile route fabrication of nano-Ni core mesoporous-silica shell particles with high catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction, *CrystEngComm* **14** (2012) 4601-4611.
- ⁸⁶ A. Goyal, S. Bansal, S. Singhal, Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe_2O_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) nano ferrites, *Inter. J. Hydrog. Energy* **39** (2014) 4895-4908.
- ⁸⁷ J.M. Song, S.S. Zhang, S.H. Yu, Multifunctional $Co_{0.85}Se-Fe_3O_4$ Nanocomposites: Controlled Synthesis and Their Enhanced Performances for Efficient Hydrogenation of p-Nitrophenol and Adsorbents, *Small* **10** (2014) 717-724.
- ⁸⁸ A. Mitra, D. Jana, G. De, Synthesis of Equimolar Pd–Ru Alloy Nanoparticles Incorporated Mesoporous Alumina Films: A High Performance Reusable Film Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res* **52** (2013) 15817-15823.

« Capítulo II »

Síntesis de Catalizadores Metálicos



1. Introducción

Actualmente, los catalizadores son una herramienta indispensable en numerosos procesos; más de un 90 % de los procesos químicos industriales llevan asociados el uso de catalizadores, donde la catálisis heterogénea juega un importante papel [1].

Los catalizadores heterogéneos son materiales inorgánicos sólidos, que contienen sitios activos, capaces de afectar la cinética de las reacciones químicas. Los catalizadores heterogéneos pueden ser: (i) materiales compuestos por una única fase, o (ii) estar constituidos de un material inerte que actúa como soporte sobre el cual se dispersa la fase activa (metal de transición) que puede estar presente en su forma metálica o en una red iónica, por ejemplo un óxido. Los catalizadores de fase simple utilizados en esta tesis fueron óxidos de hierro tipo goetita (α -FeOOH), parcialmente sustituidos con diferentes metales, y espinelas mixtas Co-Mn y Cu-Mn (CoMn_2O_4 y CuMn_2O_4). Respecto a los catalizadores soportados, se dispersó la fase activa (Cu, Co, Mn) sobre diferentes materiales silíceos mesoporosos a través de dos procedimientos diferentes.

2. Sitios activos. Metales de transición

El radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se genera por activación de los aniones peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) o persulfato (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Se han descrito muchos métodos para su activación, tales como el aumento de la temperatura, la aplicación de luz UV y ultrasonido, entre otros [2,3,4,5,6]. Sin embargo, estos métodos requieren del uso de energía. La activación con metales de transición resulta un método prometedor [7] con un bajo costo energético.

Estudios previos han demostrado que la Ag(I) es el mejor catalizador homogéneo entre varios metales de transición, para activar al PS y PMS a pH 3, y que el Ru(III) puede activar eficientemente al PMS a pH 7 [7]. Sin embargo, estos metales son poco utilizados debido a su alto costo y potencial toxicidad. Es por esto que se buscan otras alternativas, como el uso de Cu, Co, Al y Mn, que también activan eficientemente tanto al PS como al PMS para producir el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Los fundamentos de la activación se profundizarán en el Capítulo IV.

El sistema heterogéneo para la activación de los oxidantes es ventajoso sobre el sistema homogéneo, como ya se comentó en el Capítulo I, porque: (I) el catalizador heterogéneo

sólido se puede separar fácilmente del agua tratada para su reutilización evitando además la pérdida del metal activo, (II) no se requiere el tratamiento secundario para quitar los metales disueltos del agua tratada, y (III) es más estable bajo condiciones de reacción extremas [8]. En general, el sistema heterogéneo es eficiente sobre un amplio intervalo de pH, incluyendo el pH común del agua natural y de las aguas residuales (pH 2-9) mientras que en el caso del sistema homogéneo, el catalizador disuelto podía precipitar a valores de pH cercanos al neutro y pH básico lo que acortaría su rango de utilidad [9,10].

3. Catalizadores compuestos por una única fase

3.1. Óxidos de hierro

Los óxidos de Fe(III) se caracterizan por poseer baja solubilidad (por ende gran estabilidad) y por la capacidad de reemplazar parcialmente al Fe por otros cationes en su estructura. Debido a la alta energía de cristalización, los óxidos de Fe, ya sean naturales o sintéticos, a menudo forman cristales muy pequeños. Esto se traduce en un área superficial específica relativamente elevada, lo que los convierte en potenciales soportes para diferentes fases activas [11,12]. Estas propiedades, sumadas a su bajo costo, los transforman en una alternativa atractiva para ser empleados como catalizadores en la remoción de contaminantes de diversos efluentes [13,14,15,16,17,18,19,20,21].

En general, la estructura de los óxidos de hierro consiste en empaquetamientos compactos de aniones O^{2-} u OH^- , con arreglo hexagonal (ehc) o cúbico (ecc), en donde los intersticios octaédricos, y en algunos casos tetraédricos, están parcialmente ocupados con iones Fe di o trivalentes. Los distintos óxidos difieren principalmente en la forma en la cual las unidades estructurales básicas – $Fe(O/OH)_6$ o FeO_4 – están distribuidas en el espacio.

Particularmente, la estructura de la goetita se basa en un ehc de aniones O^{2-} y OH^- con iones Fe(III) en los huecos octaédricos. Los poliedros de Fe^{III} forman series de filas dobles separadas por filas dobles vacías. Cada eslabón de la fila doble está formado por dos octaedros que comparten una arista en común, como se muestra en la Figura 2.1. Contiene dos tipos de ligantes, el grupo oxo (O^{2-}) y el grupo hidroxilo (OH^-), designados como O_I y O_{II} . La unión entre octaedros de dobles cadenas diferentes se realiza por la compartición del

grupo O_I, mientras que cada eslabón de la doble cadena se forma por compartición de grupos O_{II}.

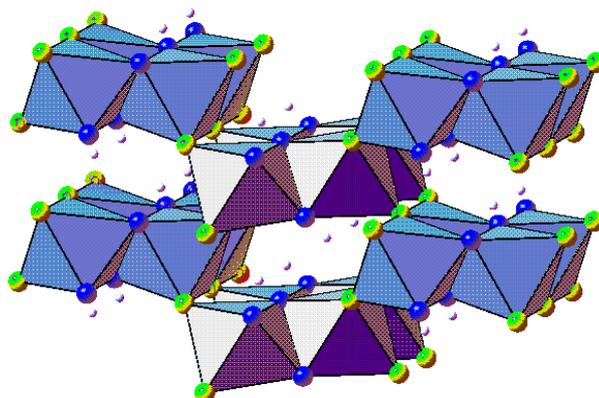


Figura 2.1. Estructura de la goetita. Círculos azules: OH. Círculos verdes: O.

Los óxidos de hierro son sustancias muy reactivas que tienen una gran capacidad para adsorber o incorporar una variedad de especies como cationes metálicos (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , entre otros), aniones metálicos (por ejemplo MoO_4^{2-}) y aniones no metálicos (fosfato, ortosilicato, arseniato, materia orgánica) [22]. Los cationes pueden incorporarse sustituyendo al ion Fe en la red cristalina, formando pequeños agregados de una fase distinta en el seno de los cristales o formando una capa de composición o estructura diferente en la superficie de las partículas. En el caso de la sustitución isoestructural, los distintos cationes no modifican la simetría de la estructura, pero sí afectan el tamaño de la celda unidad [23].

El grado de sustitución de Fe(III) por un catión M comúnmente se expresa como $M/(M+\text{Fe})$ (mol mol^{-1}), y la facilidad de la sustitución depende de la similitud del radio iónico y del estado de oxidación de los cationes [24]. Las especies catiónicas M(III) son las más apropiadas y la estructura tolera la sustitución de un heteroátomo cuyo radio tenga un tamaño $\cong \pm 18\%$ del radio de Fe(III) de alto espín en coordinación octaédrica. Se ha observado en la naturaleza, y más frecuentemente en el laboratorio, el reemplazo isomórfico de Fe por una gran variedad de otros cationes en los óxidos de Fe [25].

Además de los cationes M(III), los cationes M(II) y M(IV) pueden incorporarse también a la estructura del óxido de Fe(III), pero generalmente su incorporación es $< 0,1 \text{ mol mol}^{-1}$. Otro factor que influye en la tendencia de tales cationes al reemplazo del Fe(III) en los

óxidos, además del radio iónico, es su contribución a la energía de estabilización del campo cristalino y a la energía de la red cristalina [26]. Los problemas de balance de carga aumentan con la sustitución de estos cationes, y se ha sugerido que la incorporación o liberación de protones podría explicar la incorporación de cationes di o tetravalentes, respectivamente [27].

La sustitución de Fe por un único metal ha sido objeto de numerosos estudios. Sin embargo, no existen muchos reportes sobre sustituciones múltiples de metales en la goetita [28,29,30,31,32]. Manceau y col. [29] reportaron la sustitución simultánea de Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn en goetita natural. Por otro lado, Cornell y col. [28] encontraron una inclusión de hasta 8 mol % para Ni, Co y Mn, y Kaur y col. [32] reportaron un valor máximo de sustitución de 10,5 mol % para Cr, Zn, Cd y Pb en un oxohidróxido sintético. En cuanto a la inclusión de Al y Mn en goetita, se ha reportado la predominancia del Mn sobre el Al en la incorporación simultánea de ambos iones en la estructura de la goetita [30].

La capacidad y el potencial de los óxidos de hierro, tanto naturales como sintéticos, para catalizar la oxidación de compuestos orgánicos a través de reacciones tipo Fenton han sido bien documentados [33,34]. Termodinámicamente, la goetita es un óxido de hierro muy estable y puede considerarse un catalizador eficaz para este tipo de reacciones, ya que es un óxido abundante, estable a bajos pH (> 2), presenta baja lixiviación de hierro y una elevada concentración de grupos OH superficiales [35,36,37,38,39].

Sin embargo, existen escasos reportes en la literatura sobre goetitas sustituidas aplicadas como catalizadores para la degradación de colorantes azo utilizando PS. Es por esta razón que este capítulo se enfoca en la síntesis de goetitas simple- y multi-sustituidas con Mn, Co y Al, ya que estos cationes metálicos coexisten con la goetita en sistemas naturales, y además pueden resultar eficientes para la activación del PS.

Síntesis de goetita

Se prepararon dos series de Me-goetitas, (Mn-Co) y (Co-Al)-goetitas, siguiendo las especificaciones descritas en [40]. La carga metálica nominal, χ_{Me} , definida como:

$$\chi_{Me} = \frac{mol_{Me}}{(mol_{Me} + mol_{Fe})} \times 100$$

se mantuvo constante en 12 mol % con el fin de obtener goetita como única fase, y evitar la formación de trazas de otras fases adicionales.

Mn-Co-goetitas: se sintetizaron goetitas simples de Mn, Co y mixtas (Mn-Co) partiendo de ferrihidrita mediante la adición de NaOH 2 M a una solución de nitratos de Fe(III)+Mn(II)+Co(II) de concentración metálica total 0,53 M (relación molar $Me/OH^- = 0,076$). Los precipitados se lavaron con agua, se centrifugaron y posteriormente se envejecieron en una solución de NaOH 0,3 M a 60 °C durante 15 días en frascos de Teflón con tapa a rosca.

Co-Al-goetitas: el material Al-goetita se preparó mezclando 25 mL de la solución A ($Fe(NO_3)_3$ 1 M), 29,6 mL de solución B (62,5 mL de $Al(NO_3)_3$ 0,5 M + 37,5 mL de KOH 5M, relación molar $OH^-/Al = 0,167$) y 45 mL de KOH 5 M. Se obtuvieron Co-Al-goetitas con diferentes relaciones molares Co:Al mezclando las soluciones A y B con volúmenes apropiados de una solución de $Co(NO_3)_2$ 0,5 M, seguido del agregado de KOH 5 M. Siguiendo el mismo procedimiento, una muestra adicional tri-sustituida fue sintetizada con una relación Co:Al:Mn 4:4:4. En todos los casos, se utilizaron frascos de Teflón, y se agregó agua bidestilada para alcanzar una concentración final de KOH 0,3 M. Las suspensiones se almacenaron durante 15 días a 60 °C.

En ambas series, los frascos se abrieron todos los días, se taparon y se agitaron manualmente por 5 s. Luego del tiempo de envejecimiento, los materiales se lavaron con agua bidestilada hasta alcanzar una conductividad del líquido de lavado similar a la del agua bidestilada ($\approx 2 \mu S$), y se secaron a 40 °C. Las muestras mixtas fueron sintetizadas con diferentes relaciones molares nominales Co:Mn o Co:Al (12:0, 9:3, 6:6, 3:9 y 0:12 mol %) y se nombraron $Co_xMn_yAl_z$, donde x, y, y z representan el porcentaje molar de Co, Mn y Al respectivamente, determinado por espectroscopia de absorción atómica (EAA).

3.2. Espinelas de manganeso

Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con el propio mineral $MgAl_2O_4$ [41]. La fórmula general de las espinelas es AB_2O_4 . Los átomos de oxígeno se ordenan en un empaquetamiento cúbico compacto, y cada átomo de oxígeno tiene otros 12 átomos equidistantes de él (Fig. 2.2). Este tipo de empaquetamiento genera huecos entre átomos de oxígeno de dos tipos diferentes: (a)

octaédricos (H_o), uno por cada átomo de O, y (b) tetraédricos (H_t), dos por cada átomo de O. Estos son más pequeños que los anteriores. En las espinelas existe el doble de huecos tetraédricos que de huecos octaédricos ($2 H_t = H_o$).

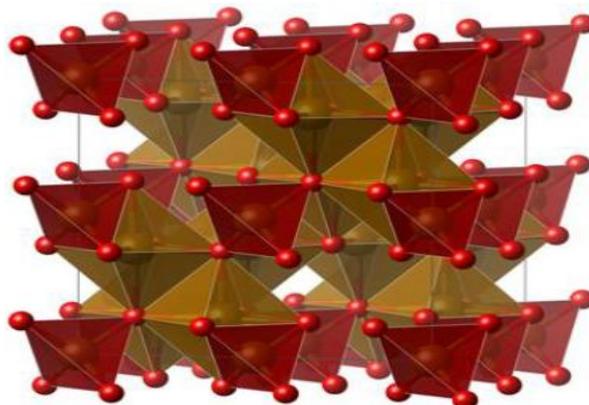


Figura 2.2. Estructura de una espinela. Rojo: Tetraedros MeO_4 , Marrón: Octaedros MeO_6 .

En general, A se refiere a un ion metálico divalente (A^{II}) y B se refiere a un ion metálico trivalente (B^{III}). Hay dos tipos de espinelas [42]:

- Espinelas normales: todos los cationes A^{II} ocupan H_t disponibles y todos los cationes B^{III} ocupan la mitad de los H_o disponibles. Las espinelas normales se representan como $A^{II}[B^{III}_2]O_4$. Los cationes entre corchetes ocupan H_o .
- Espinelas inversas: todos los cationes A^{II} y la mitad de los cationes B^{III} ocupan H_o , y los cationes B^{III} remanentes ocupan los huecos H_t . Se representan como $B^{III}[A^{II} B^{III}]O_4$.

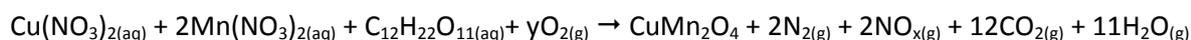
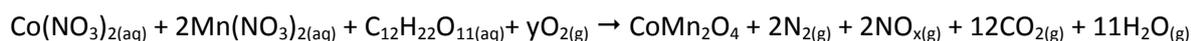
Las espinelas de manganeso AMn_2O_4 representan un grupo de materiales multifuncionales en los cuales el ajuste de la cantidad y la identidad química de A^{II} le otorga una amplia gama de características. Sus propiedades, que incluyen el bajo costo, efectividad y nula toxicidad las convierte en buenas candidatas como catalizadores.

Recientemente, se han evaluado los óxidos de manganeso y los óxidos mixtos de metales de transición en la activación de PS y PMS, para la degradación de contaminantes orgánicos. De estos estudios se desprende que los óxidos de manganeso son catalizadores activos para la generación de radicales sulfato, siendo su eficiencia dependiente del estado de oxidación del manganeso y de su potencial redox [43,44]. Cuando se utilizaron estructuras de tipo

espinela modificados con cationes Co, Mn y Ni en la degradación de Naranja Acido II, se logró una buena activación del anión PMS a pH neutro [45,46,47].

Las espinelas CuMn_2O_4 y CoMn_2O_4 se sintetizaron siguiendo la técnica reportada por Arul Dhas y col. [48] y Lazarraga y col. [49]. Para cada síntesis, se pesó la cantidad necesaria de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (dependiendo del óxido), de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de la sacarosa refinada (combustible), de manera de mantener una proporción molar 1:2:1, respectivamente. Los reactivos se disolvieron en una cantidad mínima de agua destilada, sobre un plato Pyrex. Se usó una placa calefactora para concentrar la solución hasta el punto de ignición, obteniéndose un polvo negro y espumoso de baja densidad. Las muestras obtenidas se calcinaron a 400 °C.

La obtención de las espinelas se representan según las siguientes reacciones estequiométricas:



donde $y = 5 + x$

4. Catalizadores mesoporosos

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los sólidos porosos se agrupan en 3 clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos, basados en sus diámetros de poro (d):

- Microporosos: $d < 2 \text{ nm}$
- Mesoporosos: $2 \leq d \leq 50 \text{ nm}$
- Macroporosos: $d > 50 \text{ nm}$

Los materiales mesoporosos ofrecen diversas ventajas en su aplicación como soportes en catálisis. Su tamaño de poro facilita la transferencia de masa y su elevada área superficial permite el anclaje de un número muy elevado de sitios activos por unidad de masa del material.

Los tamices moleculares con estructuras mesoporosas fueron reportados por primera vez por Kresge y col. [50], y desde entonces el interés en este tipo de materiales ha ido en aumento. En particular, los materiales silíceos mesoporosos, SBA-15 y MCM-41, con canales hexagonales uniformes bidimensionales, y SBA-16 con arreglo cúbico de poros, han atraído mucha atención en el campo de la catálisis [51,52].

La preparación de estos óxidos mesoporosos se realiza tradicionalmente por el método plantilla con surfactante iónico. El mecanismo de formación se puede entender en términos de plantillas de cristal líquido (del inglés *liquid crystal template*, LCT) [53,54,55], donde una especie con grupos funcionales orgánicos forma una estructura central, rodeada de óxidos inorgánicos que forman un marco. Las moléculas de surfactante de cadena larga se disponen asistidas por un auto-ensamblaje de micelas para formar fases líquido-cristalinas. Se produce el depósito de especies de silicato entre las “varillas” de surfactante y posteriormente se condensan para formar una red inorgánica, con un ordenamiento dictado por la interacción entre el surfactante y las especies de silicato (Fig. 2.3).

Una vez obtenida la estructura mesoporosa, el surfactante queda ocluido dentro de los poros, y se debe eliminar adecuada y cuidadosamente, para evitar el colapso de la estructura. La eliminación del agente direccionador de estructura se lleva a cabo ya sea por calcinación [56], o por extracción en medio ligeramente polar y en presencia de ácidos minerales [57]. Se obtiene entonces una estructura con una distribución de poro del orden de 2-10 nm.

En general, el mecanismo LCT se rige por dos factores: (i) la dinámica de las moléculas del surfactante para formar conjuntos de micelas y (ii) la capacidad del óxido inorgánico de sufrir reacciones de hidrólisis y policondensación que conduce a una red que rodea la plantilla orgánica.

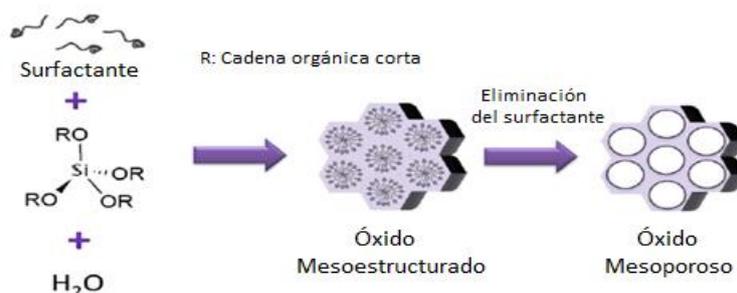


Figura 2.3. Esquema general de síntesis de materiales silíceos mesoporosos.

Existe una amplia variedad de moléculas de surfactantes iónicos con diferentes tamaños, formas, grupos funcionales y cargas, que son capaces de actuar eficazmente como agentes direccionadores de estructura de poro. Estas moléculas se pueden clasificar en función de la química de su grupo y la carga de la cabeza de la molécula en:

- Surfactantes catiónicos: el grupo hidrófilo lleva una carga positiva (sales de tetraalquilamonio).
- Surfactantes aniónicos: el grupo hidrófilo porta una carga negativa (sulfatos, sulfonatos y fosfatos).

La naturaleza del surfactante, las especies inorgánicas, el óxido de silicio y las condiciones de síntesis (pH, temperatura, tiempo, composición), son las variables que determinan la naturaleza y características del material mesoporoso resultante.

En esta parte del Capítulo se detalla la preparación de materiales silíceos mesoporosos modificados con manganeso, cobalto y cobre. Se eligieron dos soportes que presentan canales con ordenamiento hexagonal (MCM-41 y SBA-15). A pesar de compartir esta característica, el material SBA-15 tiene mayor estabilidad hidrotérmica debido a sus paredes de siloxano más gruesas [58,59], mientras que el material MCM-41 puede presentar un área superficial específica más grande ($> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [60]. Paralelamente, se preparó un material similar con un empaquetamiento cúbico de poros, SBA-16.

Los catalizadores metálicos obtenidos a partir de los sólidos mesoporosos se prepararon mediante dos metodologías diferentes que permiten obtener una alta carga metálica. Una de ellas se centró en la modificación superficial del soporte por reacción con un espaciador, seguido por la coordinación del metal. El otro método se basó en la interacción directa entre el soporte y el catión metálico por impregnación.

4.1. Síntesis de los soportes

MCM-41: se sintetizó por vía hidrotérmica convencional, siguiendo el método reportado por Bore y col. (2006) [61], partiendo de bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) como surfactante y Na_2SiO_3 (SiO_2 27 %, NaOH 10 %, H_2O 63 %) como fuente de silicio, en una relación molar $3,4\text{SiO}_2:1\text{CTAB}:286\text{H}_2\text{O}$. El pH de la mezcla final se ajustó a 10 con HNO_3 1 M

y se mantuvo en un baño de agua a 80 °C durante 8 h, en un frasco de Teflón en condiciones estáticas. Se lavó el material con agua destilada, se filtró y se dejó secar en aire.

SBA-15: se siguió el protocolo de Choi y col. (2005) [62]. Se disolvió 1 g de Pluronic P-123 en 31,5 mL de una solución de HCl 1,6 M. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta disolución completa. Posteriormente se agregaron 2,28 mL de tetraetilortosilicato (TEOS). La solución resultante se trasvasó a un autoclave y se colocó en estufa a 35 °C durante 24 h, y luego a 100 °C por 24 h más. El sólido obtenido se filtró al vacío, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 35 °C.

SBA-16: se siguió el procedimiento propuesto por Van Der Voort y col. (2002) [63]. Cuatro g de Pluronic F127 se disolvieron en 30 g de agua destilada y 120 g de HCl 2 M. La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se agregaron 5,23 g de tetraetilortosilicato (TEOS). La solución se mantuvo en agitación constante por 20 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se envejeció la muestra en estufa a 100 °C por 48 h. El sólido obtenido se lavó con agua destilada, se filtró y se dejó secar en aire.

4.2. Modificación de los soportes mesoporosos

La sustitución isomórfica de Si por metales lleva a modificaciones en el diámetro y volumen de poro, superficie específica y parámetros cristalográficos. Sin embargo, la carga de metal que se puede alcanzar a través de una síntesis hidrotermal tradicional es muy baja [64,65].

En este sentido, la funcionalización de la superficie de materiales mesoporosos se presenta como una alternativa interesante para producir catalizadores con una carga metálica alta. Uno de los métodos de funcionalización se basa en la silanización de la superficie del material con 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES, Fig. 2.4), seguida por la coordinación del metal al grupo amino del espaciador.

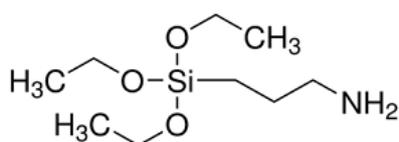


Figura 2.4. Estructura de APTES.

El grupo silano del APTES es altamente reactivo y modifica la superficie del soporte a través de la formación de enlaces covalentes con átomos de la superficie [66]. Es bien sabido que los materiales híbridos funcionalizados son de gran interés ya que asocian en una única fase sólida las propiedades de una red de sílice rígida y la reactividad química particular del componente orgánico [67,68].

Por otro lado, la interacción química entre los grupos silanoles superficiales y los iones de metales de transición, permite hacer efectiva la técnica de impregnación obteniéndose de esta manera materiales con alta carga metálica y conservando el carácter mesoporoso, dando por resultado materiales con elevada actividad catalítica [64].

4.2.1. Funcionalización

Los soportes mesoporosos (MCM-41, SBA-15 y SBA-16) fueron funcionalizados post síntesis utilizando APTES [66]. Para esto, se removió el surfactante remanente por calcinación a 550 °C (rampa de calentamiento: 1 °C min⁻¹), hasta peso constante. Se dejó el material (3 g) en estufa a 110 °C toda la noche y se resuspendió en 135 mL de tolueno con el agregado de 13,5 mL de APTES, manteniendo la mezcla en reflujo durante 8 h a 110 °C en atmósfera de nitrógeno. Se evaporó el tolueno y finalmente se lavó tres veces con cloroformo. Las muestras funcionalizadas se nombraron MCM-41-NH₂, SBA-15-NH₂ y SBA-16-NH₂.

El proceso de coordinación del metal se produce a través de la interacción entre los grupos amino libres, covalentemente unidos a los oxhidrilos de la superficie de los soportes, y los iones metálicos en solución (Fig. 2.5). Se puso en contacto una masa determinada de sólido funcionalizado (previamente tratado a 100 °C por 4 h), con una solución de MeSO₄ 0,15 M (Me = Co²⁺, Cu²⁺ o Mn²⁺), durante 24 h, con agitación constante y a temperatura ambiente [69]. El sólido se centrifugó, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. Las muestras se nombraron como Me/MCM-41-NH₂, Me/SBA-15-NH₂ o Me/SBA-16-NH₂, dependiendo del metal utilizado.

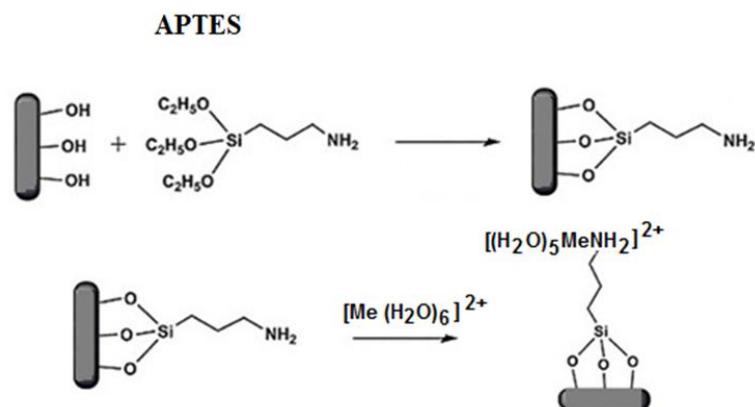


Figura 2.5. Esquematación del proceso de modificación superficial de sílices.

4.2.2. Impregnación

Para la incorporación del metal por impregnación, se puso en contacto 1,0 g del soporte MCM-41 con 5 mL de una solución de acetilacetonato del metal de interés, $\text{Me}(\text{AcAc})_2$ ($\text{Me} = \text{Cu}$ o Co), en tolueno a $70\text{ }^\circ\text{C}$, bajo agitación constante, por 24 h [64]. Se utilizó una concentración de solución de $\text{Me}(\text{AcAc})_2$ adecuada para obtener una concentración final de metal en el sólido de 10 y 24 % en peso. Posteriormente el material se secó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h y se calcinó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de calentamiento: $0,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), hasta peso constante con el fin de eliminar el surfactante. Las muestras se nombraron $\text{Me}/\text{MCM-41-24}$ y $\text{Me}/\text{MCM-41-10}$, dependiendo del metal.

¹ G.A. Somorjai, K. McCrea, Roadmap for catalysis science in the 21st century: a personal view of building the future on past and present accomplishments, *Appl. Catal. A: Gen.* **222** (2001) 3-18.

² M. Nie, Y. Yang, Z. Zhang, C. Yan, X. Wang, H. Li, W. Dong, Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* **246** (2014) 373-382.

³ X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, X. Cai, Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound, *Appl. Catal. B: Environ.* **80** (2008) 116-121.

⁴ Q. Liu, Z. Zheng, X. Yang, X. Luo, J. Zhang, B. Zheng, Effect of factors on decolorization of azo dye methyl orange by oxone/natural sunlight in aqueous solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19** (2012) 577-584.

⁵ C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple, *Chemosphere* **55** (2004) 1213-1223.

- ⁶ E.A. Betterton, M.R. Hoffmann, Oxidation of aqueous sulfur dioxide by peroxymonosulfate, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5962-5965.
- ⁷ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3705-3712.
- ⁸ M.E. Davis, R.J. Davis (2012). Fundamentals of chemical reaction engineering, Courier Corporation.
- ⁹ K.H. Chan, W. Chu, Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process, *Water Res.* **43** (2009) 2513-2521.
- ¹⁰ D. Zhou, H. Zhang, L. Chen, Sulfur-replaced Fenton systems: Can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **90** (2014) 775-779.
- ¹¹ Y. Ren, L. Lin, J. Ma, J. Yang, J. Feng, Z. Fan, Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 (M=Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water, *Appl. Catal. B: Environ.* **165** (2015) 572-578.
- ¹² T. Zhang, H. Zhu, J.-P. Croué, Production of Sulfate Radical from Peroxymonosulfate Induced by a Magnetically Separable $CuFe_2O_4$ Spinel in Water: Efficiency, Stability, and Mechanism, *Environ. Sci. Technol.* **47** (2013) 2784-2791.
- ¹³ Y. Zhan, X. Zhou, B. Fu, Y. Chen, Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Azo Dye (Direct Blue 15) Using Solvothermally Synthesized Copper Hydroxide Nitrate as Catalyst, *J. Hazard. Mater.* **187** (2011) 348-354.
- ¹⁴ L. Hua, H. Ma, L. Zhang, Degradation Process Analysis of the Azo Dyes by Catalytic Wet Air Oxidation with Catalyst $CuO/g-Al_2O_3$, *Chemosphere* **90** (2013) 143-149.
- ¹⁵ S. Athalathil, F. Stuber, C. Bengoa, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, Characterization and Performance of Carbonaceous Materials Obtained From Exhausted Sludges for the Anaerobic Biodecolorization of the Azo Dye Acid Orange II, *J. Hazard. Mater.* **267** (2014) 21-30.
- ¹⁶ B. Krishnakumar, T. Imae, J. Miras, J. Esquena, Synthesis and Azo Dye Photodegradation Activity of ZrS_2-ZnO Nano-Composites, *Sep. Purif. Technol.* **132** (2014) 281-288.
- ¹⁷ M. Hou, F. Li, X. Liu, X. Wang, H. Wan, The Effect of Substituent Groups on the Reductive Degradation of Azo Dyes by Zerovalent Iron, *J. Hazard. Mater.* **145** (2007) 305-314.
- ¹⁸ C. P. Huang, Y. F. Huang, H. P. Cheng, Y. H. Huang, Kinetic Study of an Immobilized Iron Oxide for Catalytic Degradation of Azo Dye Reactive Black B With Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Catal. Commun.* **10** (2009) 561-566.
- ¹⁹ J. Bolobajev, E. Kattel, M. Viisimaa, A. Goi, M. Trapido, T. Tenno, N. Dulova, Reuse of Ferric Sludge as an Iron Source for the FentonBased Process in Wastewater Treatment, *Chem. Eng. J.* **255** (2014) 8-13.

- ²⁰ M. Stoyanova, I. Slavova, S. Christoskova, V. Ivanova, Catalytic Performance of Supported Nanosized Cobalt and Iron-Cobalt Mixed Oxides on MgO in Oxidative Degradation of Acid Orange 7 Azo Dye With Peroxymonosulfate, *Appl. Catal. A* **476** (2014) 121-32.
- ²¹ T. Zhou, X. Wu, J. Mao, Y. Zhang, T. Lim, Rapid Degradation of Sulfonamides in a Novel Heterogeneous Sonophotocatalytic Magnetite-Catalyzed Fenton-Like (US/UV/Fe₃O₄/Oxalate) System, *Appl. Catal. B* **160-161** (2014) 325-334.
- ²² U. Schwertmann, R.M. Taylor (1989). Iron Oxides 379-438 in: Minerals in Soil Environments (J.B. Dixon & S.B. Weed, editors). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- ²³ J. Muller Et, J.C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **11** (1974) 79-87.
- ²⁴ V.M. Goldschmidt, *J. Chem. Soc.* **0** (1937) 655-673.
- ²⁵ R.M. Cornell, U. Schwertmann (2004). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- ²⁶ A.P. Dawson, GTP enhances inositol trisphosphate-stimulated Ca²⁺ release from rat liver microsomes, *FEBS Lett.* **185** (1985) 147-150.
- ²⁷ L.R. Bernstein, G.A. Waychunas, Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **51** (1987) 623-630.
- ²⁸ R.M. Cornell, Simultaneous Incorporation of Mn, Ni and Co in the Goethite (α-FeOOH) Structure, *Clay Miner.* **26** (1991) 427-430.
- ²⁹ A. Manceau, M.L. Schlegel, M. Musso, V.A. Sole, C. Gauthier, P.E. Petit, F. Trolard, Crystal Chemistry of Trace Elements in Natural and Synthetic Goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (2000) 3643-3661.
- ³⁰ M. Alvarez, E.E. Sileo, E.H. Rueda, Simultaneous Incorporation of Mn and Al in the Goethite Structure, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71** (2007) 1009-1020.
- ³¹ N. Kaur, M. Grafe, B. Singh, B.J. Kennedy, Simultaneous Incorporation of Cr, Zn, Cd, and Pb in the Goethite Structure, *Clays Clay Miner.* **57** (2009) 234-250.
- ³² N. Kaur, B. Singh, B.J. Kennedy, Copper Substitution Alone and in the Presence of Chromium, Zinc, Cadmium and Lead in Goethite (α-FeOOH), *Clay Miner.* **44** (2009) 293-310.
- ³³ F. Herrera, A. Lopez, G. Mascolo, P. Albers, J. Kiwi, Catalytic Combustion of Orange II on Hematite: Surface Species Responsible for the Dye Degradation, *Appl. Catal. B* **29** (2001) 147-162.
- ³⁴ P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S. Velmathi, N.S. Sanjini, Magnetite as a Heterogeneous Electro-Fenton Catalyst for the Removal of Rhodamine B From Aqueous Solution, *RSC Adv.* **4** (2014) 5698-5708.

- ³⁵ G.B. de la Plata, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Decomposition of 2- Chlorophenol Employing Goethite as Fenton Catalyst. I. Proposal of a Feasible, Combined Reaction Scheme of Heterogeneous and Homogeneous Reactions, *Appl. Catal. B* **95** (2010) 1-13.
- ³⁶ A.M. Mesquita, I.R. Guimaraes, G.M.M. de Castro, M.A. Goncalves, S.T..C. Ramalho, M.C. Guerreiro, Boron as a Promoter in the Goethite (α -FeOOH) Phase: Organic Compound Degradation by Fenton Reaction, *Appl. Catal. B* **192** (2016) 286-295.
- ³⁷ H. Zhang, H. Fu, Y. Wang, L. Chen, Decolorization of Orange II by Heterogeneous Fenton Process Using Goethite as Catalyst, *Environ. Eng. Manage. J.* **14** (2015) 737-744.
- ³⁸ M.C. Pereira, L.C.A. Oliveira, E. Murad, Iron Oxide Catalysts: Fenton and Fenton-Like Reactions A Review, *Clay Miner.* **47** (2012) 285-302.
- ³⁹ I.R. Guimaraes, A. Giroto, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, D.Q. Lima, J.D. Fabris, Synthesis and Thermal Treatment of Cu-Doped Goethite: Oxidation of Quinoline Through Heterogeneous Fenton Process, *Appl. Catal. B* **91** (2009) 581-586.
- ⁴⁰ M. Alvarez, A.E. Tufo, C. Zenobi, C.P. Ramos, E.E. Sileo, Chemical, Structural and Hyperfine Characterization of Goethites With Simultaneous Incorporation of Manganese, Cobalt and Aluminum Ions, *Chem. Geol.* **414** (2015) 16-27.
- ⁴¹ E.J.W. Verwey, E.L. Heilmann, Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structure. I. Cation arrangement in spinels, *J. Chem. Phys.* **13** (4) (1949) 174-178.
- ⁴² N. Hosseini, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi, G.M. Choi, Microstructural characterization and electrical conductivity of $Cu_xMn_{3-x}O_4$ ($0.9 \leq x \leq 1.3$) spinels produced by optimized glycine-nitrate combustion and mechanical milling processes, *Ceram. Int.* **40** (2014) 12219-12226.
- ⁴³ E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H.-M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonopersulfate for phenol degradation in aqueous solutions, *Appl. Catal. B* **142–143** (2013) 729-735.
- ⁴⁴ Y. Li, L.-D. Liu, L. Liu, Y. Liu, H.-W. Zhang, X. Han, Efficient oxidation of phenol by persulfate using manganite as catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **411** (2016) 264-271.
- ⁴⁵ G. Wei, X. Liang, Z. He, Y. Liao, Z. Xie, P. Liu, S. Ji, H. He, D. Li, J. Zhang, Heterogeneous activation of oxone by substituted magnetites $Fe_{3-x}MxO_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **398** (2015) 86-94.
- ⁴⁶ X. Li, Z. Wang, B. Zhang, A. Rykov, M.A. Ahmed, J. Wang, $Fex Co_{3-x}O_4$ nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate, *Appl. Catal. B* **181** (2016) 788-799.

- ⁴⁷ Y. Yao, Y. Cai, G. Wu, F. Wei, X. Li, H. Chen, S. Wang, Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-like reaction in water, *J. Hazard. Mater.* **296** (2015) 128-137.
- ⁴⁸ N. Arul Dhas, K.C. Patil, Combustion synthesis and properties of fine particle spinel, *J. Solid State Chem.* **102** (1993) 440-445.
- ⁴⁹ M.G. Lazarraga, L. Pascual, H. Gadjev, D. Kovacheva, B.K. Petrov, J.M. Amarilla, R.M. Rojas, M.A. Martín-Luengo, J.M. Rojo, Nanosize $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.5$) spinels synthesized by a sucrose-aided combustion method. Characterization and electrochemical performance, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1640-1647.
- ⁵⁰ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710-712.
- ⁵¹ A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials, *Microporous Mesoporous Mater.* **79** (2005) 29-39.
- ⁵² D.J. Kim, B.C. Dunn, P. Cole, G. Turpin, R.D. Ernst, R.J. Pugmire, M. Kang, J.M. Kim, E.M. Eyring, Enhancement in the reducibility of cobalt oxides on a mesoporous silica supported cobalt catalyst, *Chem. Commun.* **11** (2005) 1462-1464.
- ⁵³ J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 56-77.
- ⁵⁴ N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1682-1701.
- ⁵⁵ I. Soten, G.A. Ozin (2002). Assembly and mineralization processes in biomineralization. In *Supramolecular Organization and Materials Design*, W. Jones, C.N.R. Rao (Eds), Cambridge University Press, Cambridge.
- ⁵⁶ A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates, *J. Catal.* **148** (1994) 569-574.
- ⁵⁷ A. Corma, J.L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites, *Chem. Commun.* **17** (1998) 1899-1900.
- ⁵⁸ X.Q. Wang, H.L. Ge, H.X. Jin, Y.J. Cui, Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* **86** (2005) 335-340.
- ⁵⁹ M. Colilla, F. Balas, M. Manzano, M. Vallet-Regí, Novel Method To Enlarge the Surface Area of SBA-15, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3099-3101.

- ⁶⁰ Y. Ling, M. Long, P. Hu, Y. Chen, J. Huang, Magnetically separable core-shell structural γ - Fe_2O_3 @Cu/Al-MCM-41 nanocomposite and its performance in heterogeneous Fenton catalysis, *J. Hazard. Mater.* **264** (2014) 195-202.
- ⁶¹ M.T. Bore, M.P. Mokhonoana, T.L. Ward, N.J. Coville, A.K. Datye, Synthesis and reactivity of gold nanoparticles supported on transition metal doped mesoporous silica, *Micropor. Mesopor. Mater.* **95** (2006) 118-125.
- ⁶² M. Choi, F. Kleitz, D. Liu, H. Yoon Lee, W.Ahn, R.Ryoo, Controlled Polymerization in Mesoporous Silica toward the Design of Organic-Inorganic Composite Nanoporous Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (6) (2005) 1924-1932.
- ⁶³ P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9027-9032.
- ⁶⁴ V.S. Gutiérrez, A.S. Diez, M. Dennehy, M.A. Volpe, Cu incorporated MCM-48 for the liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde, *Micropor. Mesopor. Mater* **141** (2011) 207-213.
- ⁶⁵ A.S. Diez, M. Alvarez, M.A. Volpe, Metal-Modified Mesoporous Silicate (MCM-41) Material: Preparation, Characterization and Applications as an Adsorbent, *J. Braz. Chem. Soc.* **26** (8) (2015) 1542-1550.
- ⁶⁶ T. Borrego, M. Andrade, M.L. Pinto, A.R. Silva, A.P. Carvalho, J. Rocha, C. Freire, J. Pires, Physicochemical characterization of silylated functionalized materials, *J. Colloid Interface Sci.* **344** (2010) 603-610.
- ⁶⁷ H. Yoshitake, Design of functionalization and structural analysis of organically-modified siliceous oxides with periodic structures for the development of sorbents for hazardous substances, *J. Mater.Chem.* **20** (2010) 4537-4550.
- ⁶⁸ M.V. Lombardo, M. Videla, A. Calvo, F.G. Requejo, G.J.A.A. Soler-Illia, Aminopropyl-modified mesoporous silica SBA-15 as recovery agents of Cu(II)-sulfate solutions: Adsorption efficiency, functional stability and reusability aspects, *J. Hazard. Mater.* **223** (2012) 53-62.
- ⁶⁹ H. Cui, Y. Zhang, L. Zhao, Y. Zhu, Adsorption synthesized cobalt-containing mesoporous silica SBA-15 as highly active catalysts for epoxidation of styrene with molecular oxygen, *Catal. Commun.* **12** (2011) 417-420.

« Capítulo III »

Caracterización



1. Técnicas de caracterización

A continuación se detallan de manera resumida los fundamentos de las técnicas, el equipamiento empleado y los resultados de la caracterización de los materiales y catalizadores obtenidos en este trabajo.

1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Con el fin de obtener información de las características morfológicas, las muestras mesoporosas fueron sometidas a estudios MET. En el caso particular de los materiales mesoporosos, la técnica resulta sumamente útil ya que permite determinar el ordenamiento, morfología, dimensión y dirección de los canales.

Las micrografías se obtuvieron en un microscopio JEOL 100X2 (Tokyo, Japon). Las muestras en polvo se sometieron a ultrasonido en etanol y luego una gota de la suspensión homogénea se colocó en una grilla de cobre con malla de carbón y se dejó evaporar el solvente.

1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica brinda información respecto de la topografía de la muestra. Se analizó la morfología de las goetitas modificadas por MEB, a partir de una gota de suspensión secada en un soporte metálico, utilizando un microscopio electrónico por emisión de campo Zeiss Supra 40.

La morfología de las espinelas se analizó utilizando una microsonda electrónica JEOL 8230.

1.3. Difracción de rayos X (DRX)

Las propiedades estructurales de los materiales se determinaron por DRX. Los patrones de difracción de las goetitas modificadas se registraron en un difractómetro Siemens D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$, a 40 kV y 35 mA. Los datos se colectaron en el intervalo de 2θ : 18,5-130,5°.

En el caso de las espinelas de Mn, los perfiles se registraron en un difractor PAN Analytical X'Pert Pro (operado a 40 kV y 40 mA) con una radiación $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, entre 10 y 130° (2θ).

Los difractogramas de los materiales mesoporosos se registraron en un difractor Philips PW1710 BASED, operando a 45 kV y 30 mA, con una radiación $\text{CuK}\alpha_1$ utilizando un monocromador de grafito y la configuración Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. Los datos se colectaron en el rango 2 - 10° (2θ) en el caso de los soportes puros y 2 - 70° (2θ) para los materiales modificados por impregnación. Los materiales mesoporosos ordenados presentan difracción en la escala mesoscópica (entre 2 y 20 nm) debido a la diferencia de densidad electrónica entre los poros (aire) y las paredes (óxido de silicio). Como las distancias entre poros están en el orden de los nanómetros, los picos de difracción aparecen a bajos ángulos (2θ entre $0,5$ y 4°).

1.4. Porosimetría - Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción son muy útiles para determinar el área superficial específica, un dato de relevancia en el campo de la catálisis. A través de estas se puede obtener también información acerca del tamaño y volumen de poro de los materiales.

Se realizaron isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K con un equipo AUTOSORB-1MP. Para esto, las muestras fueron previamente desgasificadas. Las muestras de goetitas y óxidos mixtos fueron previamente calentados a 120°C y evacuados durante 2 h; los materiales mesoporosos se calentaron a 150°C y se evacuaron por 2 h 30 min. El área superficial específica de los materiales se determinó a partir de la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) [1,2,3]; el cálculo de tamaño de poro se realizó a partir de la ecuación de Kelvin [4].

1.5. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de las muestras se registraron utilizando un equipo Nicolet Nexus en el rango entre 400 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se pulverizaron y las pastillas se prepararon en una prensa hidráulica utilizando KBr en una relación $1:100$. Se obtuvo así una pastilla traslúcida a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrómetro.

Esta técnica se utilizó para caracterizar tanto los soportes como los catalizadores, además de comprobarse la efectividad en el proceso de funcionalización de los soportes mesoporosos. Se empleó también para evaluar la potencial adsorción de los diferentes sustratos sobre los materiales, durante y luego de la reacción.

1.6. Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

A través de esta técnica se determinó el contenido metálico de los catalizadores, sobre la disgregación ácida de las muestras, utilizando un espectrómetro de absorción atómica GBC Avanta Model B-932. Para esto, 30 mg de las muestras se disgregaron con HCl 6 M a 80 °C en el caso de los óxidos, o con agua regia (HCl-HNO₃) seguido de HF a 45-50 °C en el caso de las muestras mesoporosas. Mediante esta técnica se determinó también el porcentaje de lixiviación de los catalizadores, midiendo el contenido de metal en el líquido sobrenadante luego de la reacción de degradación.

1.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica se aplicó para estudiar la composición y el estado electrónico de la región superficial de una muestra. Los estudios de XPS fueron hechos en el Centro de Materiales de la Universidad de Porto (CEMUP, Porto, Portugal) en un espectrómetro KRATOS AXIS Ultra HSA – VISION utilizando una radiación monocromática Al K α (1486.6 eV) operando a 15 kV (90 W). Las muestras en polvo se compactaron en pellets. Los resultados se utilizaron para determinar el estado de oxidación de los metales en la superficie de los catalizadores mesoporosos obtenidos por impregnación.

1.8. Potencial Zeta (ζ)

El punto isoeléctrico (PIE)¹ de los óxidos se obtuvo a partir de medidas electroforéticas, utilizando un equipo Malvern Zetasizer ZS90. Este equipo permite medir la movilidad

¹ Las medidas de movilidad electroforética se relacionan con el movimiento de partículas suspendidas bajo la influencia de un campo eléctrico, donde la dirección del movimiento depende de la carga de las partículas a un pH determinado. El pH de la solución influye marcadamente sobre la carga de las partículas, y el valor de pH al cual las partículas del sólido no se mueven bajo la aplicación de un campo eléctrico aplicado se denomina punto de carga cero (PCC). Cuando se utilizan técnicas electroforéticas, el pH al cual la movilidad electroforética es cero es llamado punto isoeléctrico (PIE), y si no hay adsorción de otros iones diferentes a los iones determinantes del potencial (H⁺/OH⁻) sobre la superficie, el PCC y el PIE son sinónimos.

electroforética de las partículas en suspensión y a partir de estos datos calcula en forma automática el ζ de las mismas aplicando la ecuación de Henry. El ζ de las muestras se midió en un intervalo de pH de 3,5-8,5, utilizando una relación solución/sólido igual a 20 L g^{-1} ($\text{NaNO}_3 \text{ } 10^{-2} \text{ M}$). El valor de pH fue ajustado mediante la adición de KOH o $\text{HNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$.

2. Resultados

2.1. Goetitas modificadas

La concentración de metal, el área superficial específica (ASE) y el punto de carga cero de las muestras de goetita parcialmente sustituida se resumen en la Tabla 3.1. Como se puede ver, el ASE de las goetitas cambió considerablemente después de la incorporación de los metales. La incorporación de Co condujo a un aumento marcado en el ASE, con un valor máximo para el catalizador con sustitución simple de Co por Fe ($109 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Por otra parte, la adición de Mn originó una notable disminución del ASE y, por lo tanto, la muestra sustituida sólo con Mn ($\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$) presentó el valor mínimo de ASE ($28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Los óxidos disustituídos tuvieron incrementos en el ASE conforme aumentaba el contenido de Co y disminuía el contenido de Mn. Con la incorporación del Al, se detectó la misma tendencia que con el Mn. La goetita sustituida únicamente con Al ($\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$) mostró el ASE más baja ($26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). El óxido trisustituído mostró alta ASE, esto podría relacionarse con la fuerte influencia de la incorporación del Co ($64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [5].

La sustitución parcial del Fe(III) por cationes externos puede generar variaciones en el valor de PIE en comparación a la goetita pura. Los resultados demostraron que ambas series de muestras presentaron valores PIE muy similares a la de la goetita pura ($\alpha\text{-FeOOH}$, PIE = 7,3). Sin embargo las muestras sustituidas con Mn ó Al ($\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$ y $\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$) mostraron valores considerablemente más bajos de PIE. El valor obtenido en la primera muestra (5,8) es consistente con los valores reportados para los óxidos de Mn (< 5) [6] y podría indicar que el Mn se distribuye principalmente en las capas externas de los cristales. En el caso de la muestra $\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$, el valor de 5,2, podría atribuirse a las diferentes características ácido/base de las especies superficiales Al-OH y Fe-OH [7].

Tabla 3.1. Área superficial específica, punto isoeléctrico y fases de los catalizadores de goetita pura y sustituida.

Muestra	Fases	ASE (m^2g^{-1})	PIE
$\text{Co}_0\text{Mn}_0\text{Al}_0$	Goetita	36 ± 1	7,3
$\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$	Goetita	109 ± 1	7,4
$\text{Co}_{6,9}\text{Mn}_{2,2}$	Goetita	58 ± 1	n.d.
$\text{Co}_{5,0}\text{Mn}_{5,0}$	Goetita	55 ± 1	7,8
$\text{Co}_{2,6}\text{Mn}_{7,6}$	Goetita	42 ± 1	n.d.
$\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$	Goetita	28 ± 1	5,8
$\text{Co}_{6,1}\text{Al}_{2,1}$	Goetita, CoFe_2O_4	38 ± 1	n.d.
$\text{Co}_{4,2}\text{Al}_{3,5}$	Goetita, CoFe_2O_4	43 ± 1	7,3
$\text{Co}_{2,2}\text{Al}_{5,3}$	Goetita	36 ± 1	n.d.
$\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$	Goetita	26 ± 1	5,2
$\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$	Goetita	64 ± 1	6,8

n.d., no determinado.

El subíndice indica el contenido de Mn, Co y Al en cada muestra, determinado por EAA.

En la Figura 3.1 se presentan las micrografías MEB de muestras seleccionadas de ambas series. La longitud media de los cristales aciculares de goetita aumentó, mientras que el ancho disminuyó con el aumento del contenido de Co ($\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$), conduciendo a cristales más delgados y largos. La goetita que contiene Mn presentó cristales más anchos que los cristales de $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$, lo que coincide con el hecho de que este óxido presenta un ASE más baja. La muestra trisustituida ($\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$) presentó una marcada polidispersión, probablemente debido a una distribución no homogénea de los cationes en la estructura del óxido. Estos resultados se encuentran en concordancia con otros ya reportados con anterioridad [8,9].

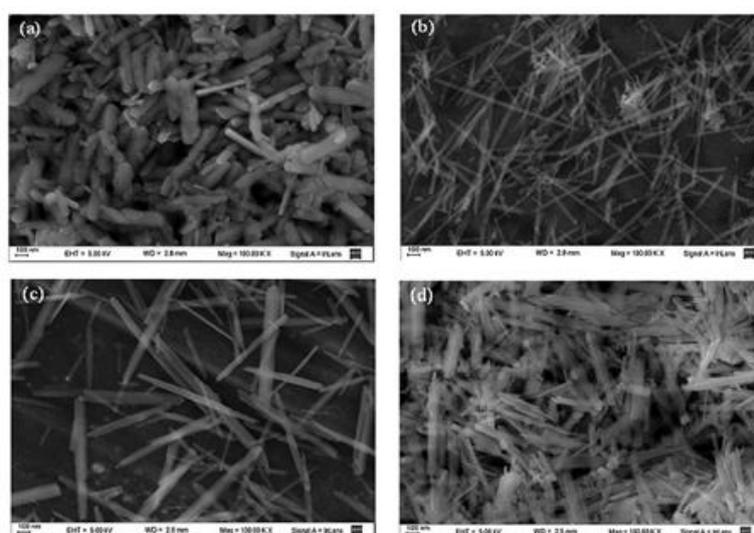


Figura 3.1. Imágenes MEB de las muestras (a) $\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$, (b) $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$, (c) $\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$, y (d) $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Los patrones de DRX de todas las muestras Co-Mn-goetita indicaron que la goetita es la única fase presente (Tabla 3.1). Los parámetros de red y la composición de fases, obtenidas a partir de refinamiento Rietveld se presentan en el Anexo I. Pudo verse también que a medida que se incrementó la sustitución de metal en la estructura del óxido, hubo cambios en las posiciones de los picos de difracción, indicando la anisotropía por la expansión/contracción de la red cristalina, debido a la presencia del/los heteroátomo/s. Se observaron además picos de difracción atribuidos a CoFe_2O_4 en los patrones de $\text{Co}_{6,1}\text{Al}_{2,1}$ y $\text{Co}_{4,2}\text{Al}_{3,5}$. Los difractogramas de las muestras de mayor relevancia se presentan en la Figura 3.2.

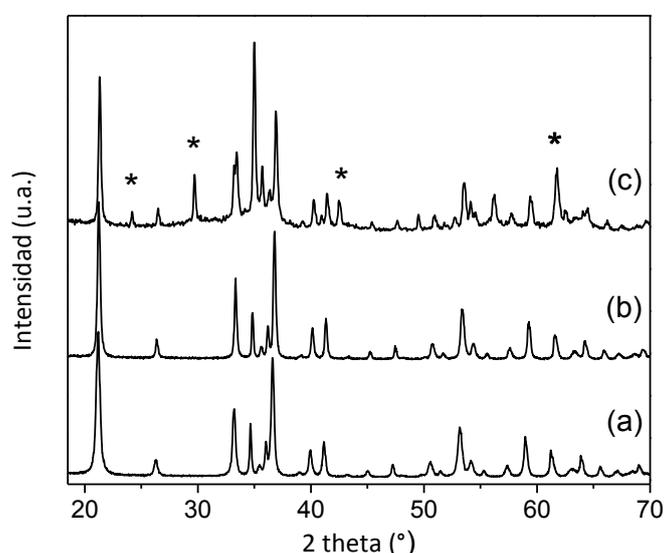


Figura 3.2. Difractogramas de (a) goetita pura, (b) $\text{Co}_{2,2}\text{Al}_{5,3}$ y (c) $\text{Co}_{6,1}\text{Al}_{2,1}$.

*Indica la presencia de una fase de tipo espinela.

2.2. Espinelas de Mn

El producto obtenido por calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ de la muestra CuMn_2O_4 , corresponde a una fase de espinela cúbica (Fig. 3.3a). Los picos adicionales indicaron la presencia de hausmannita (MnMn_2O_4 , tetragonal) lo que se interpretó como la segregación de una espinela rica en Mn. Los resultados de los parámetros de celda unidad, distancias y ángulos interatómicos y proporciones de fase, obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de DRX, se presentan en el Anexo II. En el caso de CoMn_2O_4 , los perfiles de DRX indicaron la presencia de una única fase cristalina (Fig. 3.3b).

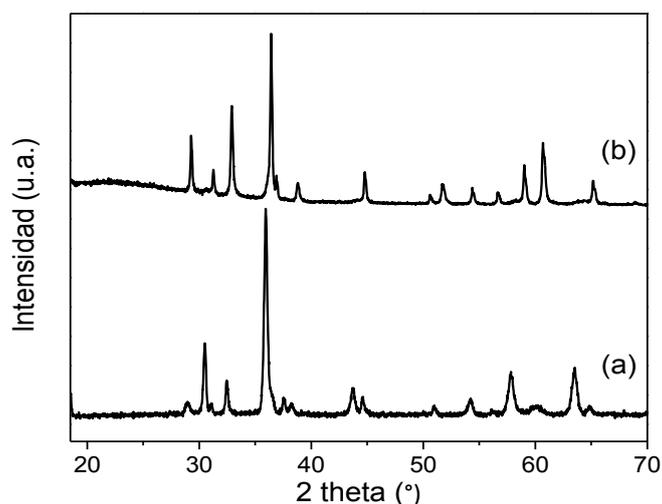


Figura 3.3. Patrones DRX de (a) CuMn_2O_4 y (b) CoMn_2O_4 .

En la Figura 3.4 se muestran las microfotografías MEB de las espinelas obtenidas. Ambas muestras revelaron estructuras porosas y superficies rugosas. Estas características podrían deberse a la generación de gas durante el proceso de combustión.

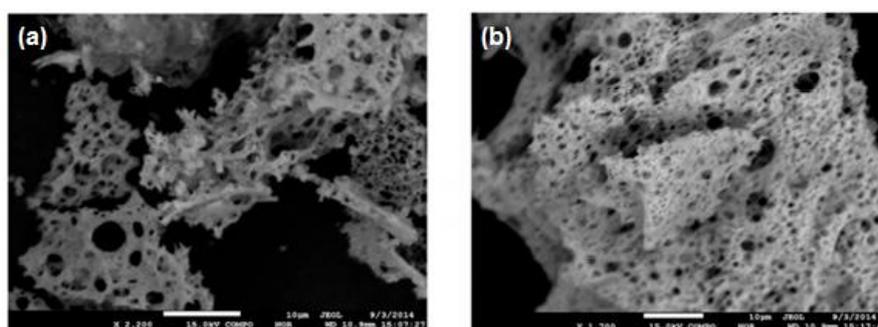


Figura 3.4. Microfotografías MEB de (a) CuMn_2O_4 y (b) CoMn_2O_4 .

En la Tabla 3.2 se presentan las ASE de ambas espinelas.

Tabla 3.2. Área superficial de las espinelas de Mn.

Muestra	ASE (m^2g^{-1})
CuMn_2O_4	$15,3 \pm 0,1$
CoMn_2O_4	$12,3 \pm 0,1$

2.3. Materiales mesoporosos

La carga metálica de los catalizadores basados en soportes mesoporosos, junto con el ASE y los diámetros de poro calculados de las isotermas de adsorción de N_2 se presentan en la Tabla 3.3.

En el caso de los materiales modificados por funcionalización con APTES, se alcanzó la mayor carga metálica sobre el soporte MCM-41, probablemente debido a una mayor incorporación de grupos $-NH_2$ durante el proceso de funcionalización. Como producto de la modificación, se observó una marcada caída en el ASE de los catalizadores obtenidos de esta manera, siendo esta caída más acentuada en los materiales basados en MCM-41.

Cuando la modificación se realizó por impregnación, el contenido real del metal fue similar al nominal (Tabla 3.3). Empleando este método de modificación se obtuvieron materiales con elevadas áreas superficiales.

Tabla 3.3. Caracterización de los soportes y materiales modificados por EAA y análisis de absorción de N_2 .

Muestra	Contenido metálico (% peso)			ASE (m^2g^{-1})	Tamaño de poro (nm)
	Co	Cu	Mn		
MCM-41	-	-	-	1007	4,1
Co/MCM-41-NH ₂	17,0	-	-	125	n.d.
Cu/MCM-41-NH ₂	-	14,0	-	9	n.d.
Mn/MCM-41-NH ₂	-	-	17,7	85	n.d.
Cu/MCM-41-10	-	5,8	-	547	2,6
Cu/MCM-41-24	-	19,0	-	864	n.d.
Co/MCM-41-10	7,9	-	-	521	4,6
Co/MCM-41-24	14	-	-	498	4,6
SBA-16	-	-	-	662	4,6
Co/SBA-16-NH ₂	1,7	-	-	385	n.d.
Cu/SBA-16-NH ₂	-	4,1	-	210	n.d.
SBA-15	-	-	-	820	7,0
Co/SBA-15-NH ₂	1,6	-	-	385	n.d.

n.d., no determinado.

El difractograma de rayos X del soporte MCM-41 mostró un patrón típico de una estructura hexagonal mesoporosa (Fig. 3.5a), con un pico intenso a bajos ángulos de 2θ atribuible al plano de difracción (100) y picos de menor intensidad relacionados con los planos de reflexión (110), (210) y (200). Los difractogramas de los materiales funcionalizados (Fig. 3.5b) y de los correspondientes catalizadores metálicos Cu/MCM-41-NH₂ (Fig. 3.5c), Mn/MCM-41-NH₂ (Fig. 3.5d) y Co/MCM-41-NH₂ (Fig. 3.5e) muestran una disminución significativa en la intensidad de los picos de difracción, probablemente debido a un colapso parcial de la estructura de la fase ordenada MCM-41, lo que coincide con el hecho de que los catalizadores presentan un ASE considerablemente más baja que el material de partida.

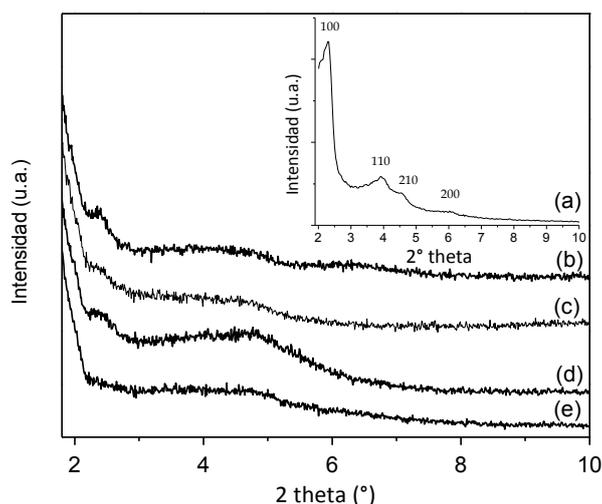


Figura 3.5. Patrones DRX de (a) MCM-41 (inserto), (b) soporte funcionalizado, (c) Cu/MCM-41-NH₂, (d) Mn/MCM-41-NH₂, (e) Co/MCM-41-NH₂.

Lo mismo sucede en los catalizadores obtenidos por impregnación. En el caso de Cu/MCM-41-24 se observaron además picos de difracción característicos de CuO a altos ángulos ($2\theta = 35,4$ y $38,8^\circ$) (Fig. 3.6b). Una situación similar se presenta en los perfiles de los catalizadores de Co obtenidos por esta técnica, donde aparecen picos a altos ángulos ($2\theta = 36,7$ y $61,8^\circ$) asociados con óxidos de cobalto de tipo Co_3O_4 (Fig. 3.6d,e).

La ausencia de picos en la región de altos ángulos en la muestra Cu/MCM-41-10 (Fig. 3.6c) podría sugerir que no se forma CuO como fase segregada, o bien que podría encontrarse como nanoclusters altamente dispersos con tamaño de partícula menor que el límite de detección de la técnica DRX. Este hecho se discutirá más adelante en base a los resultados de XPS.

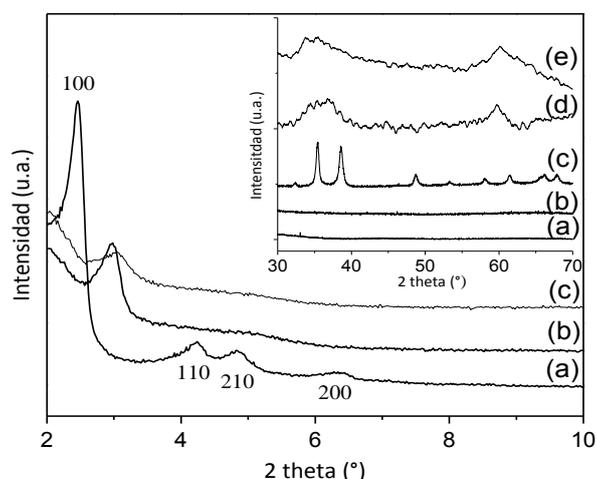


Figura 3.6. Patrones de DRX de (a) material de partida MCM-41, (b) Cu/MCM-41-10, (c) Cu/MCM-41-24. Inserto: (d) Co/MCM-41-24 y (e) Co/MCM-41-10.

En la Figura 3.7 se muestran las imágenes MET de los soportes mesoporosos (Fig. 3.7a-c) y de los materiales modificados. Los catalizadores basados en los soportes de la familia SBA (SBA-15 y SBA-16) mantuvieron una estructura ordenada (Fig. 3.7e,h). Sin embargo, la regularidad estructural de MCM-41 disminuyó luego de la modificación por funcionalización y posterior carga metálica (Fig. 3.7d). Estos resultados son consistentes con los DRX obtenidos para las mismas muestras basadas en el soporte MCM-41, donde se observa una disminución de la cristalinidad luego de la funcionalización.

La pérdida parcial en la regularidad estructural también se observó en los catalizadores obtenidos por impregnación (Fig. 3.7f,g) aunque se conservó el carácter mesoporoso.

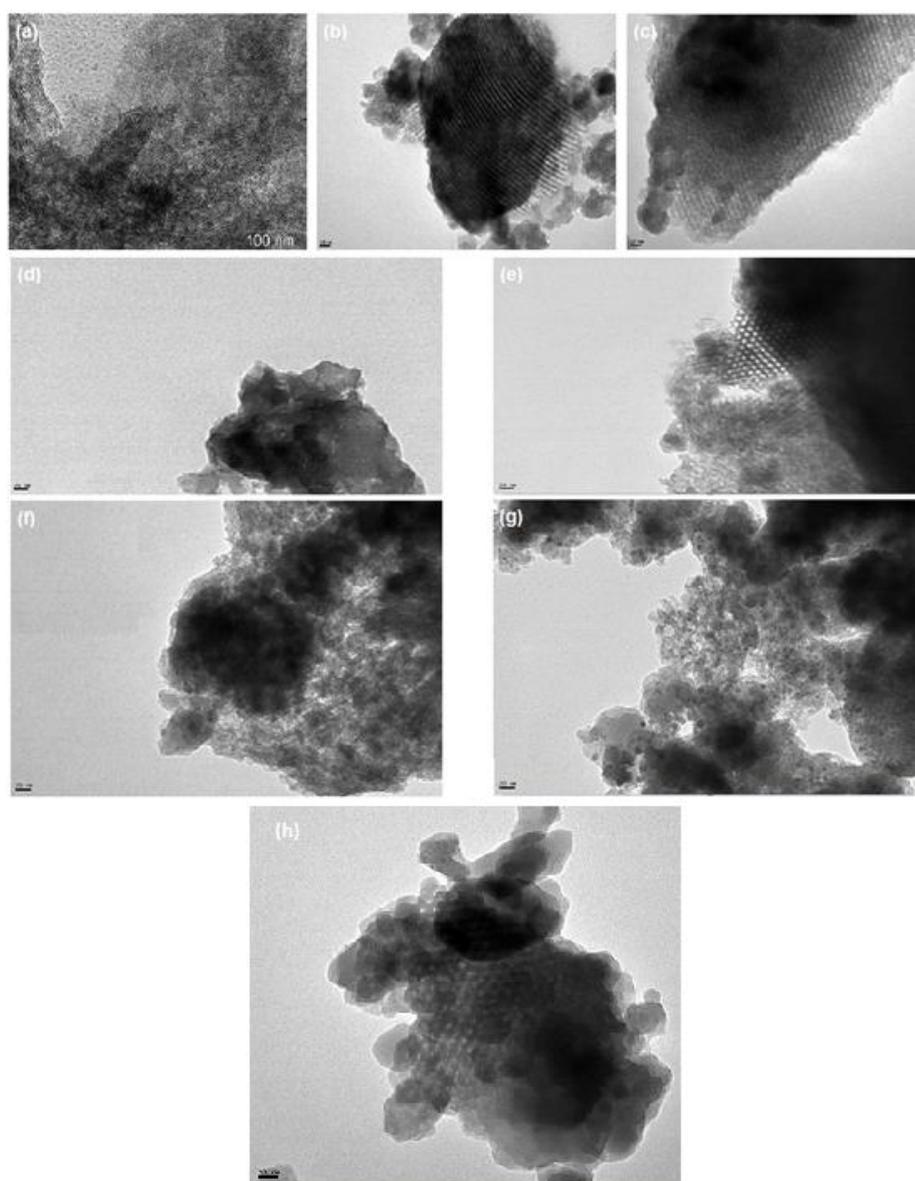


Figura 3.7. Imágenes MET de (a) MCM-41, (b) SBA-15, (c) SBA-16, (d) Cu/MCM-41-NH₂, (e) Co/SBA-15-NH₂, (f) Cu/MCM-41-10, (g) Cu/MCM-41-24, (h) Co/SBA-16-NH₂.

En la Figura 3.8 se presentan los espectros FTIR de los soportes MCM-41, MCM-41-NH₂ y de dos catalizadores de cobre obtenidos por las dos técnicas de modificación (Cu/MCM-41-NH₂ y Cu/MCM-41-24). Todos los espectros presentaron las bandas a 810 y 960 cm⁻¹ atribuidas a vibraciones de estiramiento simétricas Si-O-Si y Si-OH, respectivamente, características de la estructura inorgánica [10,11]. Luego de la funcionalización la banda Si-OH a 960 cm⁻¹, se convirtió en un hombro indicando la sustitución de los silanoles superficiales por grupos aminosilanos. La aparición de bandas en la región de 2800-3000 cm⁻¹ (estiramientos simétricos de grupos metilo y metileno) confirmaron la presencia de estos compuestos orgánicos. Las bandas de las vibraciones de estiramiento N-H y C-H de los grupos funcionales del APTES se observaron en la región 3000-3500 cm⁻¹ (solapadas con las bandas características de las moléculas de agua) y en las regiones 1500-1700 cm⁻¹ y 1300-1500 cm⁻¹ (vibraciones de flexión de los enlaces H-N-H y H-C-H, respectivamente) [12]. Los espectros IR de los catalizadores presentaron leves cambios, atribuidos a la interacción metal-APTES. Se obtuvieron perfiles similares para los catalizadores basados en SBA-16 y SBA-15, confirmándose de esta manera la funcionalización exitosa del soporte.

Los materiales modificados por impregnación también presentaron la banda de absorción a 810 cm⁻¹, mientras que la banda de 960 cm⁻¹ tiende a desaparecer y superponerse con la banda de flexión Si-O-Si (Fig. 3.8d). Este hecho podría atribuirse a la interacción de los grupos Si-OH con especies de Cu o Co, y se tomó como prueba de la presencia de iones metálicos [13,14].

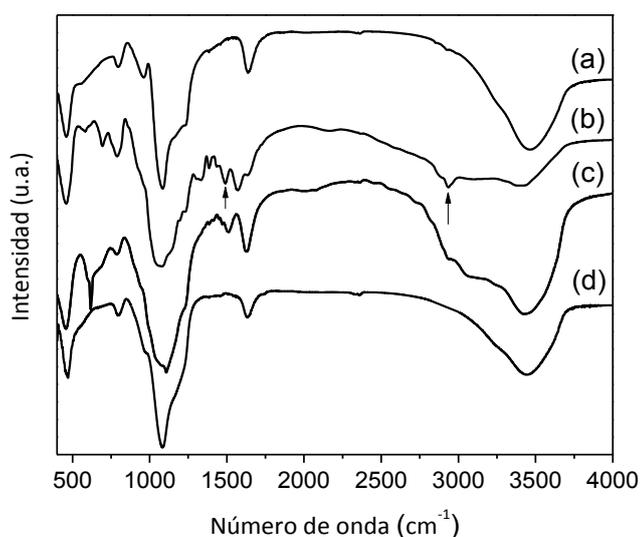


Figura 3.8. Espectros FTIR de (a) MCM-41, (b) MCM-41-NH₂, (c) Cu/MCM-41-NH₂, (d) Cu/MCM-41-24.

La composición superficial y el estado de oxidación de los metales en los catalizadores modificados por impregnación fueron analizados por XPS. En los espectros de los catalizadores de Cu (Cu/MCM-41-10 y Cu/MCM-41-24), se observaron dos picos fotoelectrónicos intensos a ~ 935 y ~ 955 eV junto con dos picos satélite, atribuidos a Cu $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, lo que confirmaría la existencia de especies Cu^{2+} [15] (Fig. 3.9). La deconvolución del pico $2p_{3/2}$ mostró dos contribuciones diferentes, atribuidas a especies Cu^{2+} a 935,4 eV, y una pequeña contribución de especies Cu^0/Cu^+ a 932,6 eV (Fig. 3.9). Estos resultados se encuentran en concordancia con los reportados por Morales y col. [16], y confirman la presencia de CuO en ambos catalizadores de Cu, aunque el patrón de DRX de Cu/MCM-41-10 no mostró picos característicos de CuO.

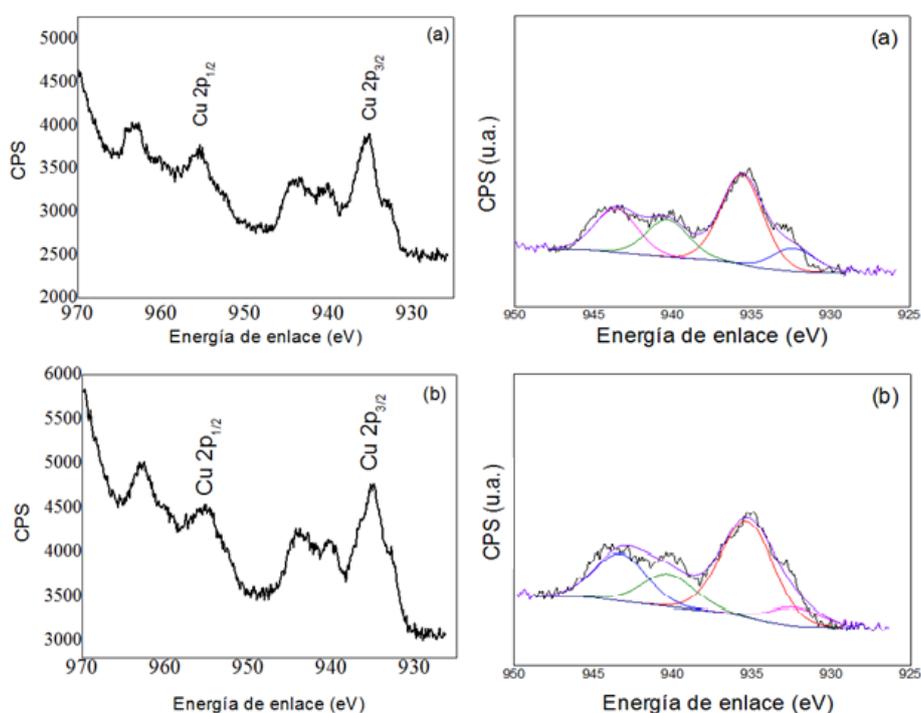


Figura 3.9. Espectros XPS de Cu 2p en catalizadores soportados sobre MCM-41 (a) Cu/MCM-41-10, (b) Cu/MCM-41-24.

Los espectros de fotoemisión Co 2p de Co/MCM-41-10 y Co/MCM-41-10 se muestran en la Figura 3.10. Los picos fotoelectrónicos máximos a energías de enlace ~ 779 eV para $2p_{3/2}$ y ~ 796 eV para $2p_{1/2}$ con picos satélite a ~ 786 y ~ 804 eV para $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente, indican la presencia de especies Co^{2+} en la superficie de ambos catalizadores. Estos resultados concuerdan con los valores de la literatura [17]. Como se discutió con anterioridad, los datos de DRX sugieren la presencia de especies de Co^{3+} fuera de la

estructura mesoporosa. Este hecho fue confirmado a partir de la deconvolución del pico $2p_{3/2}$ de ambos catalizadores de Co (Fig. 3.10), donde aparecieron algunos picos asociados al estado trivalente a 783,5 y 781,6 eV [18].

Se observó en ambas series de catalizadores, una diferencia en la intensidad de los picos entre las muestras, proporcional al contenido metálico creciente.

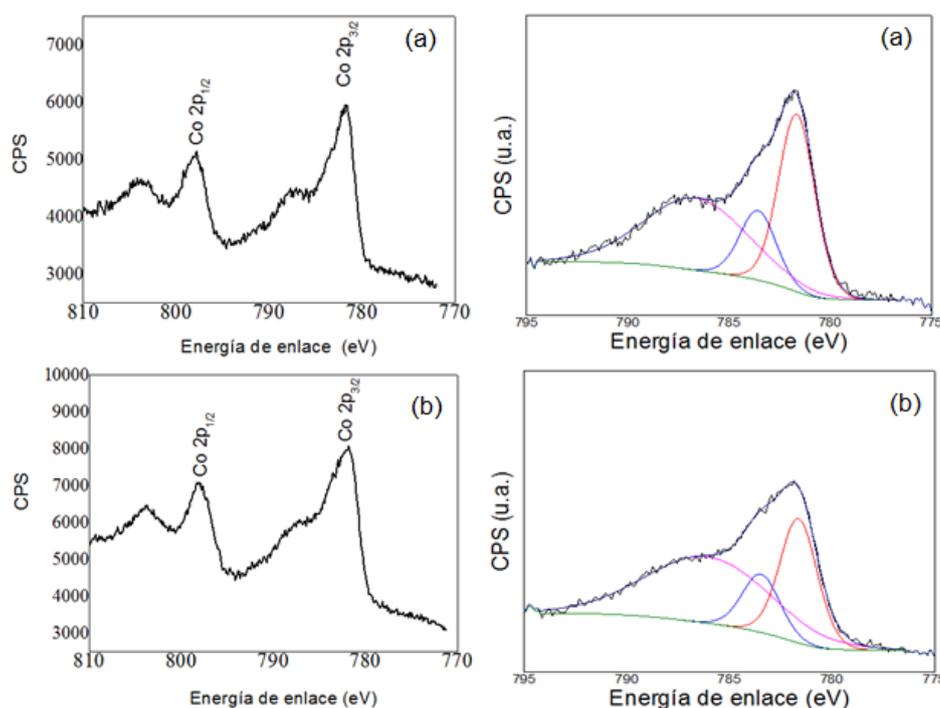


Figura 3.10. Espectros XPS de Co 2p en catalizadores soportados sobre MCM-41 (a) Co/MCM-41-10, (b) Co/MCM-41-24.

¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309-319.

² S.J. Gregg, K.S. Sing (1982). Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, New York.

³ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing (1999). Adsorption by powders & porous solids. Academic Press, San Diego.

⁴ A. Mitropoulos, The Kelvin equation, *J Colloid Interf Sci* **317** (2008) 643-648.

⁵ M. Alvarez, A.E. Tufo, C. Zenobi, C.P. Ramos, E.E. Sileo, Chemical, Structural and Hyperfine Characterization of Goethites With Simultaneous Incorporation of Manganese, Cobalt and Aluminum Ions, *Chem. Geol.* **414** (2015) 16-27.

⁶ M. Kosmulski, Compilation of PZC and IEP of Sparingly Soluble Metal Oxides and Hydroxides From Literature, *Adv. Colloid Interface Sci.* **152** (2009) 14-25.

- ⁷ A.J. Aquino, D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka, Quantum Chemical Adsorption Studies on the (110) Surface of the Mineral Goethite, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 877-885.
- ⁸ M. Alvarez, E.E. Sileo, E.H. Rueda, Structure and Reactivity of Synthetic Co-substituted Goethites, *Am. Mineral.* **93** (2008) 584-590.
- ⁹ M. Alvarez, E.E. Sileo, E.H. Rueda, Simultaneous Incorporation of Mn and Al in the Goethite Structure, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71** (2007) 1009-1020.
- ¹⁰ F.L. Galeener, Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 4292-4297.
- ¹¹ A. Fidalgo, L. Ilharco, Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 392-398.
- ¹² G. Socrates (2001). *Infrared Characteristic Group Frequencies* (3rd edition) John Wiley and Sons, Chichester.
- ¹³ G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti, O.A. Anunziata, Synthesis and Characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 Mesoporous Materials, *Catal. Lett.* **78** (2002) 65-74.
- ¹⁴ S.S. Bhoware, A.P. Singh, Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **266** (2007) 118-130
- ¹⁵ X. Ma, H. Chi, H. Yue, Y. Zhao, Y. Xu, J. Lv, S. Wang, J. Gong, Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol over Mesoporous Cu-MCM-41 Catalysts, *AIChE J.* **0** (2013) 1-10.
- ¹⁶ M.V. Morales, M. Rocha, C. Freire, E. Asedegbega-Nieto, E. Gallegos-Suarez, Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature, *Carbon* **111** (2017) 150-161.
- ¹⁷ D. Briggs and J. T. Grant (2003). *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, Chichester, UK.
- ¹⁸ M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Gersenord, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science* **257** (2011) 2717-2730.

« Capítulo IV »

- *Procesos de Oxidación
Avanzada -*

*Catalizadores formados por
una fase simple*



1. Introducción

Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes orgánicos constituyen un grupo de nuevas tecnologías denominadas genéricamente **Procesos de Oxidación Avanzada (POA)** [1,2]. Glaze y colaboradores [3] los definieron como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas. La eficiencia de las técnicas se debe en gran medida a la generación de estas especies que proporcionan procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación convencionales.

Una de las posibles clasificaciones de los POA se puede realizar en función de la fuente de generación de la especie oxidante. Esta clasificación se muestra en la Tabla 4.1, donde se recogen los principales tipos de POA según sean fotoquímicos o no fotoquímicos. La amplia variedad de técnicas disponibles evidencia la versatilidad de los mismos [4,5]:

Tabla 4.1. Clasificación de los POA.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	Fotólisis en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido (O_3/H_2O_2)	UV/ peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton ($Fe(II)/H_2O_2$)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton ($Fe(II)/H_2O_2/UV$)
Oxidación sub y supercrítica	Fotocatálisis
Plasma no térmico	
Ultrasonido	

Estos procesos son el producto de la evolución del uso de la oxidación química para destruir los contaminantes orgánicos en el agua y efluentes industriales. Mientras que el concepto relacionado a la oxidación química in situ fue patentado en 1986 por Brown y Norris [6], la primera aplicación comercial para el tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas con formaldehído, utilizando peróxido de hidrógeno in situ, ocurrió en 1984 [7].

A partir de 1990 los investigadores comenzaron a explorar el peróxido de hidrógeno y la reacción de Fenton aplicada en suelos y aguas subterráneas [8,9,10,11,12,13]. También se inició la investigación con oxidantes alternativos como el ozono [14,15,16] y el permanganato de potasio [17,18,19]. El desarrollo de los POA continúa expandiéndose, lo

que se evidencia por las recientes investigaciones con nuevos oxidantes como el persulfato de potasio (PS) y el peroximonosulfato de potasio (PMS) [20,21,22]. El aumento creciente de artículos publicados, patentes y conferencias internacionales donde se emplean estos oxidantes como precursores de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se ve reflejado en la Figura 4.1.

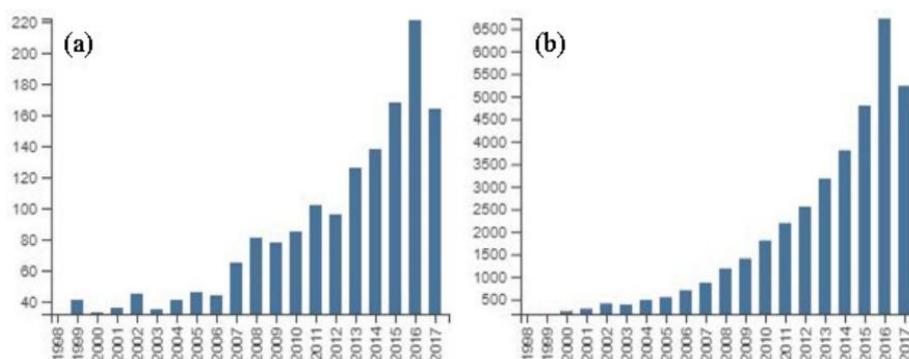


Figura 4.1. Cantidad anual de (a) publicaciones sobre PS y PMS, (b) citas.

(Fuente: Waclawek y col., 2017 [23])

Los aniones PMS y PS, empleados en esta tesis, son los derivados monosustituídos o simétricamente sustituidos del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por la especie $-\text{SO}_3$ (Fig. 4.2).

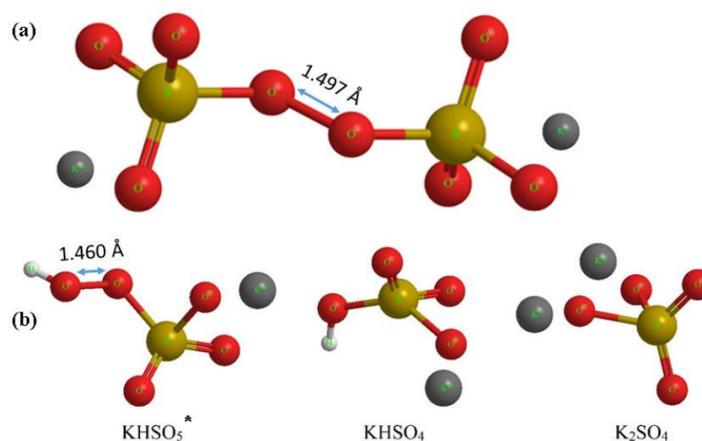
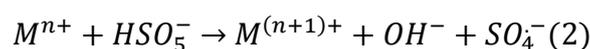
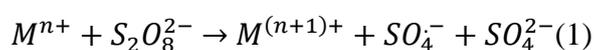


Figura 4.2. Estructura de (a) PS y (b) Oxone® (*PMS, parte activa de la sal).

El PS se encuentra comercialmente como sal de sodio o potasio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), mientras que el PMS es estable únicamente en la forma de una sal triple ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) que se comercializa con el nombre de Oxone®. Los dos peróxidos son similares en estructura y ambos tienen un enlace O-O. El PMS tiene una longitud de enlace más corta (1,460 Å) comparándolo con el PS (1,497 Å), lo que se traduce en una mayor energía de disociación de enlace (377 kJ mol^{-1}), y por ende requiere más energía para producir radicales por clivaje homolítico del enlace peróxido.

Las reacciones en cadena son comunes en la química de radicales porque cuando un radical libre reacciona con un compuesto el producto de la reacción es generalmente otro radical. Las reacciones en cadena con radicales libres involucran tres tipos de reacciones: (i) iniciación, (ii) propagación y (iii) terminación [24].

Las reacciones de iniciación producen radicales a partir de especies no radicalarias. Las reacciones estudiadas en esta tesis implican una reacción de iniciación a partir del anión PS (Ecuación 1) o el PMS (Ecuación 2) generada por la presencia del metal de transición. De esta forma, se produce la reacción más importante de transferencia electrónica desde el metal de transición al oxidante, resultando en el clivaje del enlace peróxido y dando como productos el radical $SO_4^{\bullet-}$ y metal de transición oxidado.



Las reacciones de propagación implican el consumo de un radical y la producción de otro, igual o diferente, dependiendo de las condiciones de reacción. Por último, las reacciones de terminación ocurren cuando un radical reacciona con otra especie y no se produce un nuevo radical. Las reacciones de terminación representan el punto final de una reacción y pueden ser productivas resultando en la oxidación de contaminantes orgánicos. Es así que los compuestos presentes en los efluentes pueden ser oxidados a otras especies o mineralizados completamente.

Los iones Fe(II) son los catalizadores metálicos más utilizados debido a su aplicación en la extensivamente estudiada reacción Fenton. Por otro lado, las combinaciones Co(II)/PMS y Ag(I)/PS demostraron ser sistemas catalíticos eficientes para la generación del $SO_4^{\bullet-}$. Desde que el Co se identificó como el activador más eficiente del PMS, la mayoría de los catalizadores heterogéneos para la activación del PMS se basan en compuestos de Co [25,26,27,28]. El grupo de Dionysiou fue el primero en conducir una investigación sobre la activación heterogénea para la generación del $SO_4^{\bullet-}$ con el fin de degradar contaminantes. Estos investigadores utilizaron óxidos de Co comerciales (CoO y Co_3O_4) para activar el PMS y oxidar 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). El óxido CoO puro generó cantidades relativamente altas de Co en la solución. Sin embargo, el PMS activado a partir del Co_3O_4 presentó un alto porcentaje de remoción del 2,4-DCF y una baja concentración de Co disuelto a pH neutro

[26]. Cheng y col. [29] prepararon nano partículas de Co_3O_4 por un método de precipitación, que activaron exitosamente al PMS utilizado para degradar el Naranja Ácido 7 (NA7). El carácter heterogéneo de la activación del PMS resultó más pronunciado a pH neutro, indicado por la rápida degradación y la baja concentración del ión Co en solución. Por otro lado, Zhang y col. [30] utilizaron este mismo óxido (sintetizado en nanoescala) y lo aplicaron en la activación heterogénea del PS. La mayor velocidad de degradación del Naranja G (NG) se alcanzó a $\text{pH} \sim 7$, condición en la que la disolución del catalizador es muy baja. Los autores confirmaron que los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$ fueron los principales responsables de la oxidación.

Uno de los principales problemas de la activación de PS con Co_3O_4 es la lixiviación de Co. Para mejorar la capacidad catalítica y disminuir la lixiviación, el Co puede formar parte de un óxido mixto por sustitución parcial de otro metal, o bien ser soportado sobre un material (más comúnmente un óxido de metal), como pueden ser Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO . Por ejemplo, Yang y col. [31] confirmaron que el soporte TiO_2 incrementa el contenido de los grupos $-\text{OH}$ en el catalizador Co/TiO_2 , aumentando la generación del complejo $\text{Co}-\text{OH}$, etapa considerada crucial para la activación heterogénea del PMS. En otro estudio, Yao y col. [32] utilizaron óxidos bimetálicos de tipo CoFe_2O_4 para catalizar el PMS y degradar fenol. Su y col. [33] sintetizaron exitosamente materiales heterogéneos $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ y descubrieron que las interacciones Fe-Co eran vitales para la catálisis heterogénea del PMS. Shi y col. [34] demostraron que el Co_3O_4 soportado sobre grafito es un catalizador extremadamente efectivo para la catálisis del PMS. Concluyeron que la degradación del Naranja II en agua se debía principalmente al radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Actualmente las investigaciones se han extendido hacia el uso de otros catalizadores basados en los metales Mn, Fe y Cu. El Mn es abundante en la naturaleza, es amigable con el ambiente, y es veinte veces más barato que el Co [35]. Li y col. [36] sintetizaron tres óxidos de Mn trivalentes, llamados bixbita ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$), hausmannita (Mn_3O_4) y manganita ($\gamma\text{-MnOOH}$), de los cuales solamente la manganita mostró buena actividad catalítica para la activación del PS. Se corroboró la presencia de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$ durante el tratamiento, a pesar de que los $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se postularon como la especie oxidativa predominante en la oxidación del fenol. En otro estudio [37], se sintetizaron espinelas mixtas CuFe_2O_4 para la activación del PMS y subsecuente degradación de Bisfenol A [38]. El rendimiento del

catalizador se comparó con otras espinelas mixtas de tipo CoFe_2O_4 , CuBi_2O_4 , CuAl_2O_4 , Fe_2O_3 , y MnFe_2O_4 (donde el orden del catalizador indica la actividad frente al PMS). Por otro lado, Ji y col. sintetizaron partículas de CuO por un método hidrotermal y las probaron en la degradación oxidativa del fenol utilizando el PMS como oxidante. Sus resultados mostraron que el catalizador de CuO sintetizado exhibe excelente actividad catalítica [39]. El grupo de Ghauch ha contribuido significativamente a la catálisis heterogénea en el campo del PS, trabajando con sistemas bi y trimetálicos [40]. Han determinado, entre otras cosas, que pequeñas cantidades de Fe pueden reducir la lixiviación de iones metálicos a un mínimo y que las experiencias de reuso no muestran pérdida de eficiencia catalítica [41].

El mecanismo de los POA de interés en este trabajo de tesis se puede resumir brevemente en dos pasos: (a) la generación de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ favorecida por iones de metales de transición, (b) reacción oxidativa de estos radicales con colorantes azo.

2. Experimental

Las reacciones de degradación se realizaron en un reactor de doble vidrio, conteniendo 150 mL de una solución de AM (10 mg L^{-1}), a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. El pH fue ajustado a 3 con H_2SO_4 . La reacción se inició luego del agregado del oxidante junto con el catalizador. Para las goetitas parcialmente sustituidas se utilizó una relación de masa colorante:oxidante:catalizador 1:20:133. El estudio catalítico de las espinelas abarcó el uso de dos oxidantes, PS y PMS, en este caso se utilizó una relación molar 1:20:33. Las condiciones iniciales se eligieron en base a las condiciones óptimas para la degradación de AM descritas en la literatura [42]. Las reacciones se llevaron a cabo bajo agitación mecánica y todas las experiencias se realizaron por duplicado.

Se midió la degradación del colorante en función del tiempo. A intervalos de tiempo prefijados ($\approx 5 \text{ min}$), se tomaron alícuotas (3 mL) de suspensión, se filtraron con jeringa a través de una membrana Nuclepore (tamaño de poro 0,22 μm) y las soluciones filtradas se analizaron por espectrometría UV-vis (espectrofotómetro Cecil 2021).

La concentración de AM en la mezcla de reacción a diferentes tiempos de reacción se determinó midiendo la intensidad de absorción a $\lambda_{\text{máx.}} = 506 \text{ nm}$. El porcentaje de decoloración (X %) se calculó de la siguiente manera [43]:

$$X (\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

donde C_0 es la concentración inicial de AM (mg L^{-1}) y C_t es la concentración del colorante (mg L^{-1}) en el tiempo de reacción t (min).

Se efectuaron experiencias control en ausencia de catalizador, y utilizando los óxidos en ausencia de oxidante.

En este tipo de sistemas, y dependiendo del pH, pueden coexistir los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$, siendo ambos responsables de la degradación. Para identificar el principal radical formado por cada pareja metal-oxidante e involucrado en cada reacción se realizaron cinéticas de degradación en presencia de compuestos atrapadores de radicales, como el *ter*-butanol ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C-OH}$, TBOH) o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH), en una relación alcohol:oxidante adecuada para cada experiencia. El TBOH es un conocido atrapador de radicales $\cdot\text{OH}$ (constante de velocidad de reacción = $3,8 \times 10^8 - 7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), mientras que reacciona mucho más lentamente con el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($4,0 \times 10^5 - 9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por otra parte, el EtOH (un alcohol α -hidrogenado) reacciona a altas velocidades tanto con los radicales $\cdot\text{OH}$ ($1,2 \times 10^9 - 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) como con los $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($1,2 \times 10^9 - 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [25,44]. Los radicales peroximonosulfato ($\text{SO}_5^{\cdot-}$), sin embargo, son relativamente inertes hacia estos alcoholes ($< 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Para evaluar el grado de mineralización del colorante (esto es, su transformación en CO_2 , H_2O y ácidos minerales) luego de la reacción, se determinó el contenido de carbono orgánico total (COT) en los líquidos residuales. Estas medidas se hicieron con la colaboración del Lic. Claudio Vanina y el Lic. Rodolfo Dionisi, de la empresa PROFERTIL S.A. (Bahía Blanca), con un analizador Shimadzu TOC-L CPH/CPN.

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores sintetizados, se estudió la lixiviación de los metales, a través de la medición de los líquidos residuales por espectrometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos se complementaron con un análisis de los catalizadores usados por espectrofotometría FTIR.

Se estudió también la capacidad de reutilización de los catalizadores luego de un pretratamiento simple. Se recuperó el sólido luego de la reacción, se lavó con agua

destilada, se secó en estufa a 30-40 °C y se volvió a utilizar en un nuevo ciclo de reacción manteniendo la relación de masa colorante:oxidante:catalizador.

3. Resultados y discusión

3.1. Goetitas parcialmente sustituidas

Se realizaron experiencias control para evaluar el efecto individual de los catalizadores y oxidantes en la remoción del AM, tales como pruebas de adsorción de las moléculas del colorante en la superficie de los catalizadores y la oxidación química no catalítica, en presencia únicamente de los oxidantes. La experiencia control en ausencia de catalizador mostró que sólo alrededor del 20 % de la solución se decolora después de 120 min de reacción, indicando que el AM no puede ser eficientemente oxidado utilizando PS como oxidante a pH 3. Este resultado concuerda con otros reportados en la bibliografía [45,46]. Por otro lado, se alcanzó una decoloración máxima del 28 % a los 120 min de reacción, cuando se evaluó la actividad del catalizador en ausencia de oxidante. Esto podría indicar que en este caso la remoción del colorante de la solución ocurre por un proceso de adsorción del mismo sobre el catalizador.

Para evaluar la influencia de la luz sobre la degradación, se repitieron experiencias en oscuridad utilizando catalizadores seleccionados ($\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$ y $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$). Los perfiles de degradación a los 120 min de reacción fueron prácticamente idénticos lo que sugiere que la reacción no es foto-catalizada.

La Tabla 4.2 muestra los resultados de la degradación oxidativa del AM catalizada por las diferentes muestras de goetita a los 120 min de reacción. La goetita pura presentó niveles de decoloración bajos (< 20 %) similares a los de la experiencia control. Por otra parte, los catalizadores formados por goetita parcialmente sustituida mostraron valores de decoloración mayores, indicando que la sustitución de Fe por Al, Co, o Mn genera sitios activos para la activación del PS, y la consecuente degradación del AM.

Como se mostró en el Capítulo III, estas muestras presentaron valores diferentes de ASE. Entonces, una velocidad de reacción específica, expresada en masa de pigmento decolorado por unidad de área de catalizador y por unidad de tiempo, es importante para comparar la

actividad de los catalizadores con el fin de analizar el efecto de cada metal en la sustitución. Las velocidades de los diferentes catalizadores se reportan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Degradación oxidativa del AM (30 °C, pH 3) utilizando goetitas pura y sustituidas.

Muestra	X % ^{a)}	ASE	Velocidad ^{b)} ($\mu\text{g m}^2 \text{min}^{-1}$)
$\text{Co}_0\text{Mn}_0\text{Al}_0$	18	36 ± 1	2,7
$\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$	86	109 ± 1	2,8
$\text{Co}_{6,9}\text{Mn}_{2,2}$	79	58 ± 1	4,1
$\text{Co}_{5,0}\text{Mn}_{5,0}$	49	55 ± 1	3,8
$\text{Co}_{2,6}\text{Mn}_{7,6}$	49	42 ± 1	4,8
$\text{Co}_0\text{Mn}_{10,1}$	45	28 ± 1	6,8
$\text{Co}_{6,1}\text{Al}_{2,1}$	40	38 ± 1	9,0
$\text{Co}_{4,2}\text{Al}_{3,5}$	24	43 ± 1	3,5
$\text{Co}_{2,2}\text{Al}_{5,3}$	43	36 ± 1	12,0
$\text{Co}_0\text{Al}_{8,5}$	44	26 ± 1	16,9
$\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$	93	64 ± 1	6,4

a) Porcentaje de decoloración a los 120 min de reacción.

b) Medido a tiempos de reacción < 10 min.

En la Figura 4.3, se muestra la dependencia de la velocidad específica en función de la concentración de Mn o Al. En general, la velocidad específica aumenta con la sustitución catiónica creciente, para ambas series de óxidos. Se puede concluir entonces que los sitios activos están asociados con las especies de Mn y Al en las goetitas modificadas. Además, la actividad creciente es más notable para Al que para Mn.

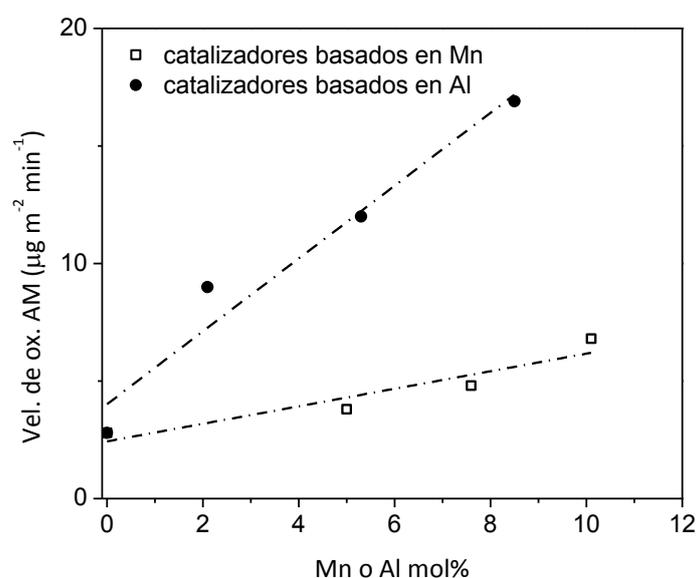


Figura 4.3. Variación de la velocidad específica de la degradación del AM vs Mn o Al mol%.

En base a estos resultados, se sintetizó y evaluó en reacción una nueva muestra de goetita parcialmente sustituida con tres heteroátomos ($\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$). Con esta muestra se

obtuvo el mayor nivel de decoloración de AM mientras que su actividad (evaluada a través de la velocidad específica) mostró un valor intermedio entre todos los catalizadores estudiados.

Se registraron los espectros FTIR de los catalizadores antes y después de la reacción. A modo de ejemplo, se presentan los perfiles correspondientes al catalizador $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$ en la Figura 4.4, junto con el espectro FTIR del colorante AM.

Se pueden observar dos bandas intensas a 3100 y 3400 cm^{-1} debidas a estiramientos de los grupos hidroxilos estructurales y superficiales de la goetita, respectivamente. Las bandas a 890 y 795 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión de OH.

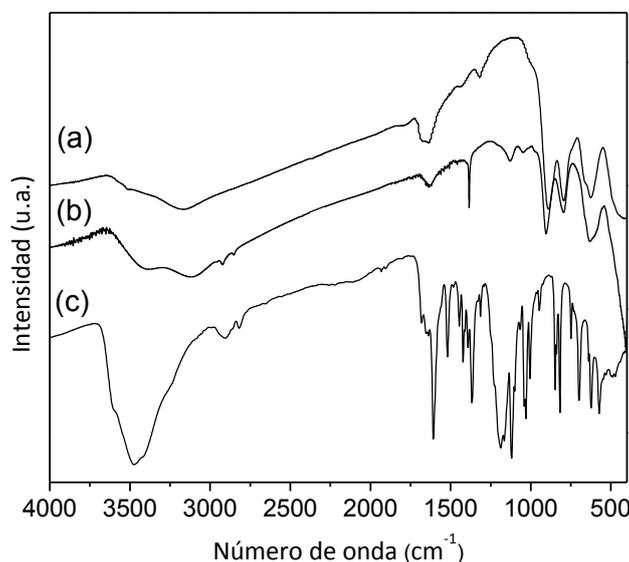
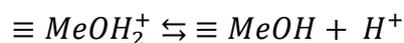


Figura 4.4. Espectros FTIR de $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$ (a) antes de reacción, (b) después de reacción, y (c) AM.

Como es sabido, las especies OH superficiales de la goetita son afectadas por el pH [47]:



A partir de los datos de PIE reportados en el Capítulo III, se observa que la concentración de especies positivamente cargadas ($\equiv \text{MeOH}_2^+$) aumenta con la disminución del pH. La carga superficial del AM es generalmente negativa debido al grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) presente en su estructura [48]. Por lo tanto, considerando la atracción electrostática, la adsorción del AM sobre la superficie del óxido de hierro se vería favorecida a pH ácido [49]. Sin embargo, el espectro FTIR del catalizador antes y después de la reacción es prácticamente idéntico (Fig. 4.4), demostrando que la decoloración de la solución se

produce principalmente por un proceso de degradación más que por un mecanismo de adsorción.

Se estudió la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción utilizando el catalizador tri-sustituido ($\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$), a 30, 40 y 50 °C (Fig. 4.5). El incremento en la temperatura de reacción condujo a un aumento de la decoloración. Se midieron 57, 67 y 71 % de decoloración a 30, 40 y 50 °C, respectivamente, para el mismo tiempo de reacción (10 min). Cabe destacar que en las tres experiencias se alcanzó el mismo porcentaje de decoloración (93 %) a los 120 min de reacción. A fines comparativos, los resultados correspondientes a $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$ también se muestran en la Figura 4.5 (a 30 °C). Se puede observar claramente que la conversión fue menor que cuando se utilizó la muestra $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$ a lo largo de todo el periodo de reacción.

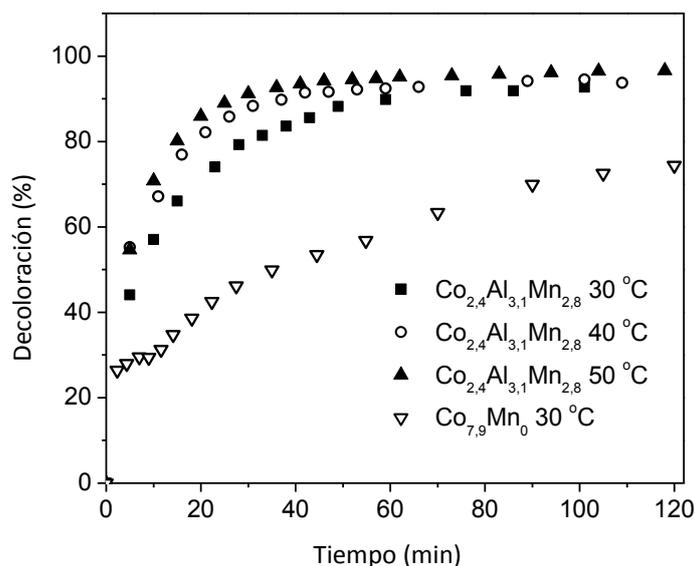


Figura 4.5. Efecto de la temperatura en la decoloración de AM utilizando el catalizador $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Con el fin de estimar las constantes de velocidad de reacción a distintas temperaturas, se ajustaron los datos obtenidos con distintos modelos cinéticos. El mejor ajuste de las curvas de decoloración del AM ($R^2 > 0,98$) se logró con la ecuación de pseudo-segundo orden propuesta por Blanchard y col. [50], que en su forma lineal es:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_e} + \left(\frac{1}{k C_e^2} \right) \frac{1}{t} \quad (4)$$

donde C_t es el grado de conversión del AM (mg L^{-1}) en el tiempo (t) y k es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{L s}^{-1} \text{mg}^{-1}$). Las correspondientes constantes cinéticas se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas para la decoloración del AM a diferentes temperaturas para el catalizador $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Muestra	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	k ($\text{L s}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	R^2
$\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$	30	$2,40 \times 10^{-4}$	0,99
	40	$2,88 \times 10^{-4}$	0,98
	50	$3,71 \times 10^{-4}$	0,99

El gráfico de Arrhenius ($\ln k$ vs $1/T$) presentó una buena correlación lineal ($R^2 = 0,99$), y la energía de activación (E_a) calculada fue $17 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor es más bajo que los encontrados para la decoloración del compuesto azo NG mediante el uso de un sistema tipo Fenton formado por goetita/ H_2O_2 (42 kJ mol^{-1}) [51], o el de nanopartículas de hierro utilizadas en la degradación de AM (23 kJ mol^{-1}) [52].

Los compuestos formados durante la degradación de los colorantes azo podrían resultar más tóxicos que los compuestos de partida [53]. A fin de detectar la presencia de subproductos provenientes de la ruptura de la molécula de AM en las reacciones de degradación, se colectaron los espectros UV-vis a las 0, 2, 6 y 24 h de reacción, para la muestra $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$ (Fig. 4.6). El espectro de la solución de AM a pH 3 está conformado por una banda intensa a 506 nm, atribuida a los iones azonio y dos bandas a 278 y 321 nm debido a la modificación en la deslocalización del sistema π . A las 2 h de reacción se observó una disminución de la intensidad de las bandas ($\approx 80 \%$), lo que indica una degradación parcial del colorante que alcanzó el mayor grado de degradación ($> 90 \%$) a las 24 h de reacción.

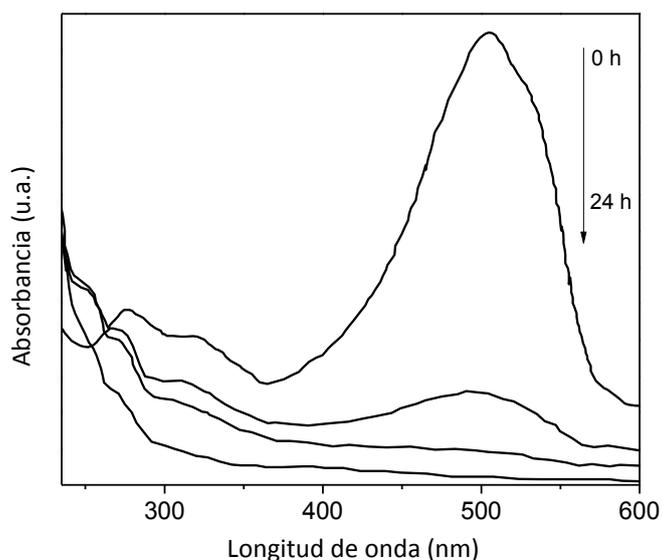


Figura 4.6. Perfiles UV-vis de la degradación del AM utilizando el catalizador $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$.

Para complementar el análisis de los líquidos residuales mediante barrido espectral UV-vis, se hicieron medidas de COT, ya que el objetivo es lograr la máxima mineralización del contaminante orgánico, más allá de la decoloración (Fig. 4.7). Se logró un 60 % de mineralización a las 2 h de reacción, con un valor máximo de 80 % a las 24 h.

Wang y col. [54] utilizaron un sistema de goetita pura/ H_2O_2 para la degradación del AM a través de un proceso Fenton heterogéneo y lograron alcanzar una mineralización máxima del 55 %. En el sistema goetita sustituida/PS estudiado en esta tesis, se alcanzó un nivel de mineralización mayor.

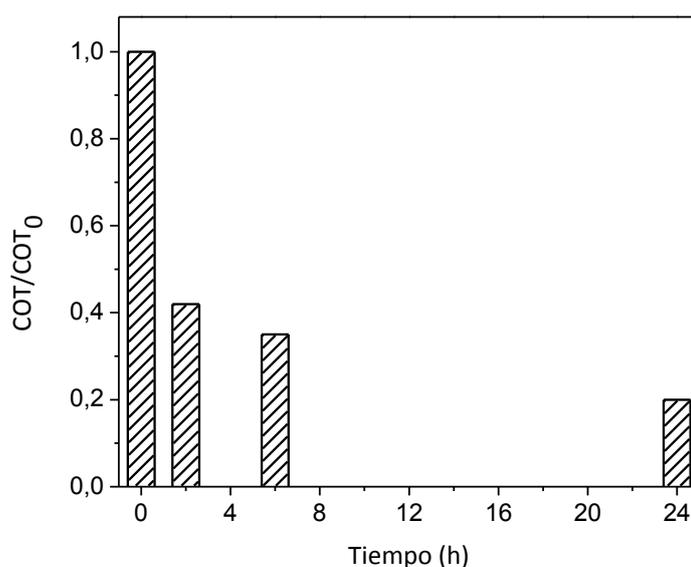


Figura 4.7. Remoción del COT en la degradación del AM por el catalizador $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$.

Se evaluó la estabilidad del catalizador $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$ a través de su reuso. Los resultados mostraron una ligera disminución de la actividad ($\approx 10\%$) a los 120 min (Fig. 4.8).

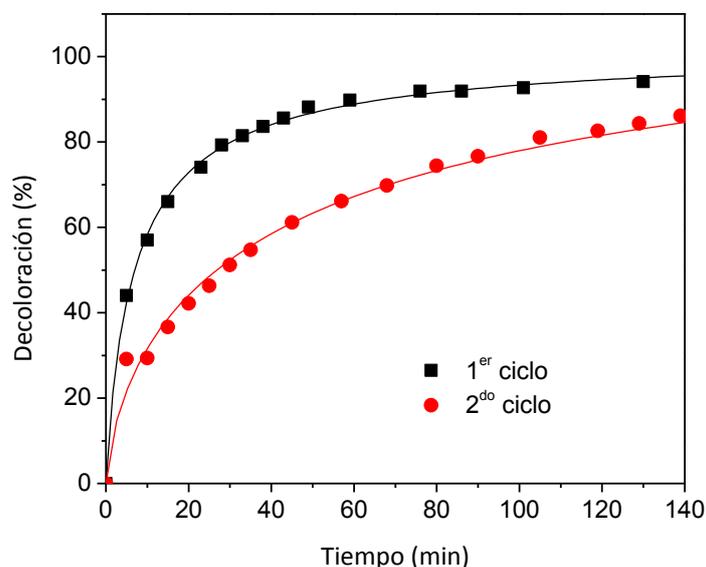
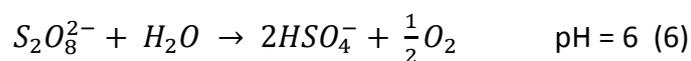
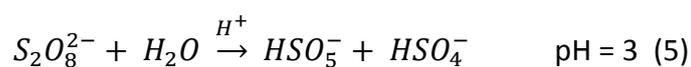


Figura 4.8. Reutilización del catalizador $\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{3,1}\text{Mn}_{2,8}$.

Para identificar los radicales responsables de la degradación, se repitieron las cinéticas en presencia de EtOH o TBOH, con el catalizador $\text{Co}_{7,9}\text{Mn}_0$. Los perfiles cinéticos obtenidos fueron prácticamente idénticos a los presentados en la Figura 4.5, lo que indicaría que los radicales no serían los responsables de la degradación del AM. Se conocen varias especies no radicalarias, generadas a partir de PS, tales como el anión hidrógenosulfato (HSO_4^-) y el anión peroximonopersulfato (HSO_5^-) [55]:



Teniendo en cuenta que estas especies se forman bajo condiciones ácidas y que además los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$ no están involucrados en la reacción, es probable que la degradación de AM ocurra por oxidación directa. Para corroborar este hecho, se llevó a cabo una experiencia de degradación a pH 6. El porcentaje de decoloración de AM fue $< 40\%$ luego de 120 min de reacción (similar a la experiencia control llevada a cabo en presencia de PS, sin catalizador, al mismo pH), debido a que el ion HSO_5^- no se genera en estas condiciones (Ecuación 6). El potencial de reducción estándar de $\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-$ es 1,85 V vs EEH, mientras que el potencial estándar de $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_3$ es 0,20 V, por lo que podría

postularse entonces que las goetitas sustituidas catalizan la formación de iones HSO_5^- en condiciones ácidas, responsables de la oxidación directa de AM.

La vía de degradación se resume en la Figura 4.9.

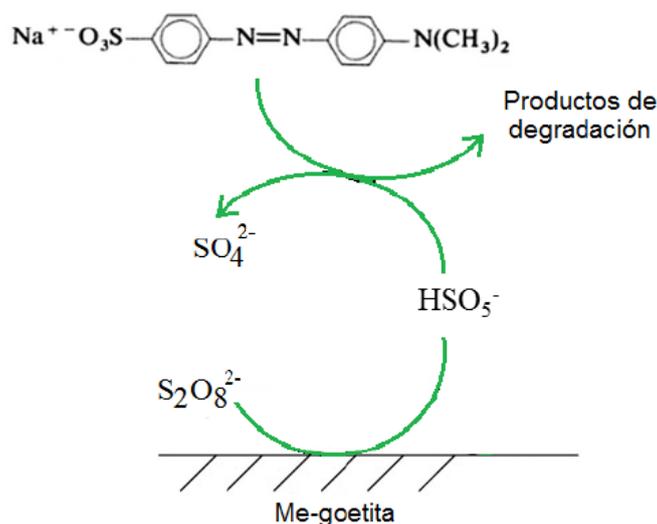


Figura 4.9. Mecanismo propuesto para la degradación del AM.

Conclusiones parciales - Los óxidos de tipo goetita parcialmente sustituidos con diferentes heteroátomos metálicos (Co, Mn y Al) son activos para la degradación de AM en medio ácido. El nivel más alto de decoloración se logró con la goetita trisustituida. El PS se activa sobre la superficie de la goetita en los sitios de heteroátomos. Se descartó un mecanismo basado en radicales en medio ácido y se propuso que el anión HSO_5^- sería la especie implicada en la oxidación del AM. Se alcanzó un alto porcentaje de mineralización (80 %) a las 24 h de reacción. Los catalizadores resultaron estables en las condiciones de reacción y se pudieron recuperar fácilmente para su posterior reuso.

En base a los resultados obtenidos para los catalizadores tipo goetita, se decidió evaluar la actividad catalítica de óxidos con metales activos para la activación de PS, en estado de oxidación +2. Es por eso que en el siguiente punto, se discute la actividad de las espinelas CuMn_2O_4 y CoMn_2O_4 .

3.2. Óxidos mixtos de tipo espinela

Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de PS solo, se alcanzó un porcentaje de remoción < 20 %. En la experiencia realizada en presencia de los catalizadores y sin adición de oxidante, se observó una disminución significativa de la coloración. Sin embargo, los espectros UV-vis revelaron la presencia de compuestos aromáticos, aún transcurridos 250 min de reacción (Fig. 4.10). Esto podría deberse a una eliminación parcial del colorante por un proceso de adsorción, aunque el grado de eliminación del contaminante sería menos eficiente que a través de un proceso de oxidación.

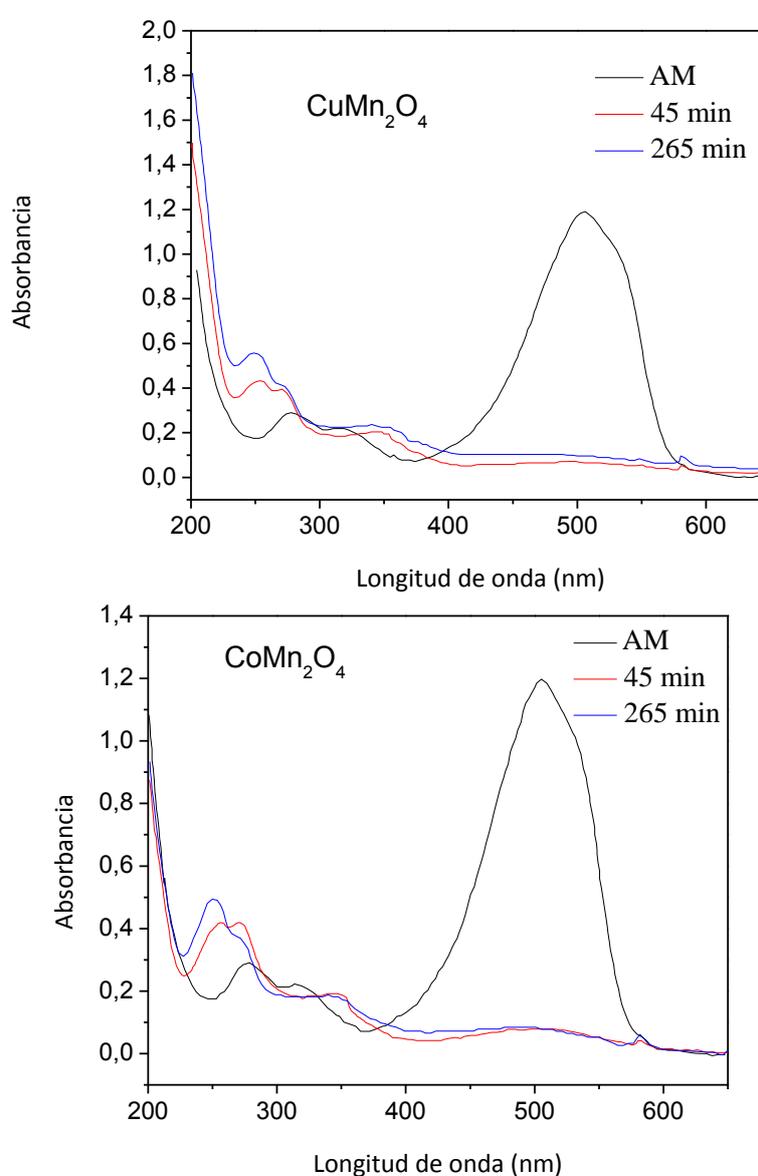


Figura 4.10. Decoloración del AM en presencia de (a) CuMn₂O₄ y (b) CoMn₂O₄.

La Figura 4.11 muestra los perfiles de decoloración del AM utilizando los catalizadores en presencia de PS. Se alcanza una decoloración significativa del AM a los 10 min de reacción, evidenciándose una mejor eficiencia en la decoloración en el sistema $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{PS}$ ($\approx 92\%$) frente al 85 % alcanzado por la espinela de Co.

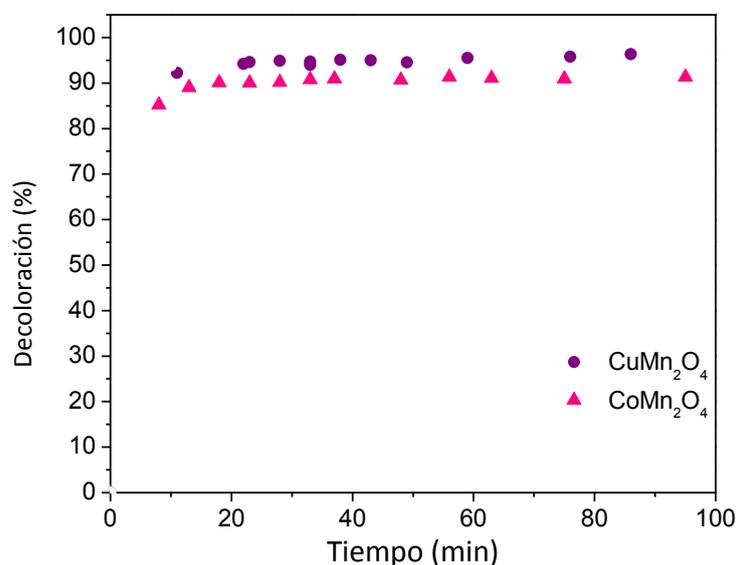


Figura 4.11. Perfiles de decoloración catalítica del AM con PS.

Los espectros UV-vis de los líquidos residuales se muestran en la Figura 4.12. La banda a 506 nm (atribuida al grupo N=N del enlace azo) desaparece a los 120 min de reacción, sin la aparición de nuevas bandas de absorción en la región visible. Esto se vio reflejado en sobrenadantes completamente incoloros. Sin embargo, las bandas en el intervalo de $\lambda = 200 - 300$ nm, indican que el AM no fue completamente mineralizado. Este hecho se confirmó con las medidas de COT que mostraron que el máximo nivel alcanzado de mineralización fue 37 % para el sistema $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{PS}$, mientras que para $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{PS}$ el grado de mineralización fue menor (28 %).

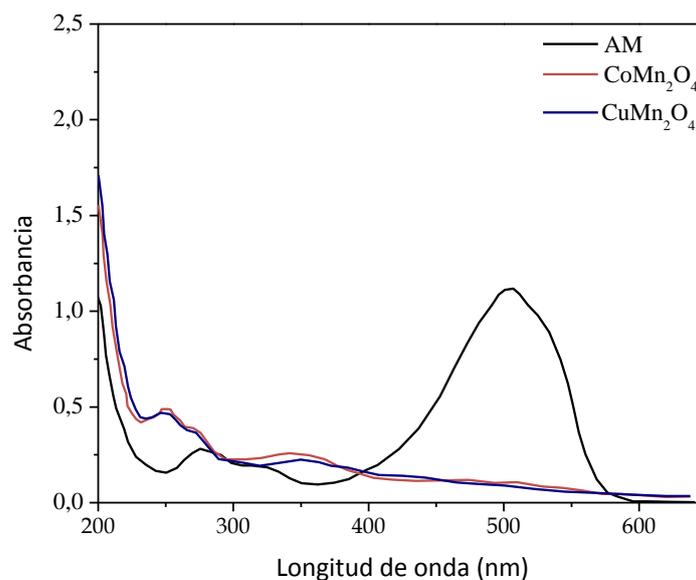


Figura 4.12. Perfiles UV-vis de la degradación del AM con PS (120 min de reacción).

Este nivel de mineralización relativamente bajo llevó a considerar la evaluación de la actividad catalítica de estos materiales en presencia de un oxidante análogo, el PMS. Se ha postulado en la literatura que, de los diferentes metales de transición activos para la generación del $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a partir de PMS, la especie Co(II) es la más eficiente [56,57]. Entonces, se realizaron experiencias control considerando la decoloración del AM en presencia del oxidante PMS. A los 120 min de reacción se logró una decoloración casi completa ($\approx 100\%$). Sin embargo, el espectro presentó una banda intensa en la zona UV, correspondiente al anillo aromático, indicando que a pesar de la ruptura del enlace azo, responsable de la coloración, aún quedaban presentes productos secundarios de reacción y, por lo tanto, no se alcanzaría la mineralización completa del contaminante.

En las experiencias de degradación catalítica con PMS, se alcanzó un porcentaje $>$ al 97 % para las espinelas de Co y Cu a los 10 min de reacción (Fig. 13a). Los perfiles UV-vis de los líquidos residuales luego de 120 min de reacción se presentan en la Figura 4.13b. Se puede observar que la mejor degradación se logró con el catalizador CuMn_2O_4 , ya que el espectro se presenta prácticamente libre de bandas, tanto de aromáticos como del grupo cromóforo azo, responsable del color. Estos datos se corroboran con las medidas de COT, con un grado de mineralización obtenido con el sólido CuMn_2O_4 de 47 %. En el caso de CoMn_2O_4 , la mineralización lograda (37 %) fue prácticamente idéntica al valor obtenido cuando se empleó PS como agente oxidante.

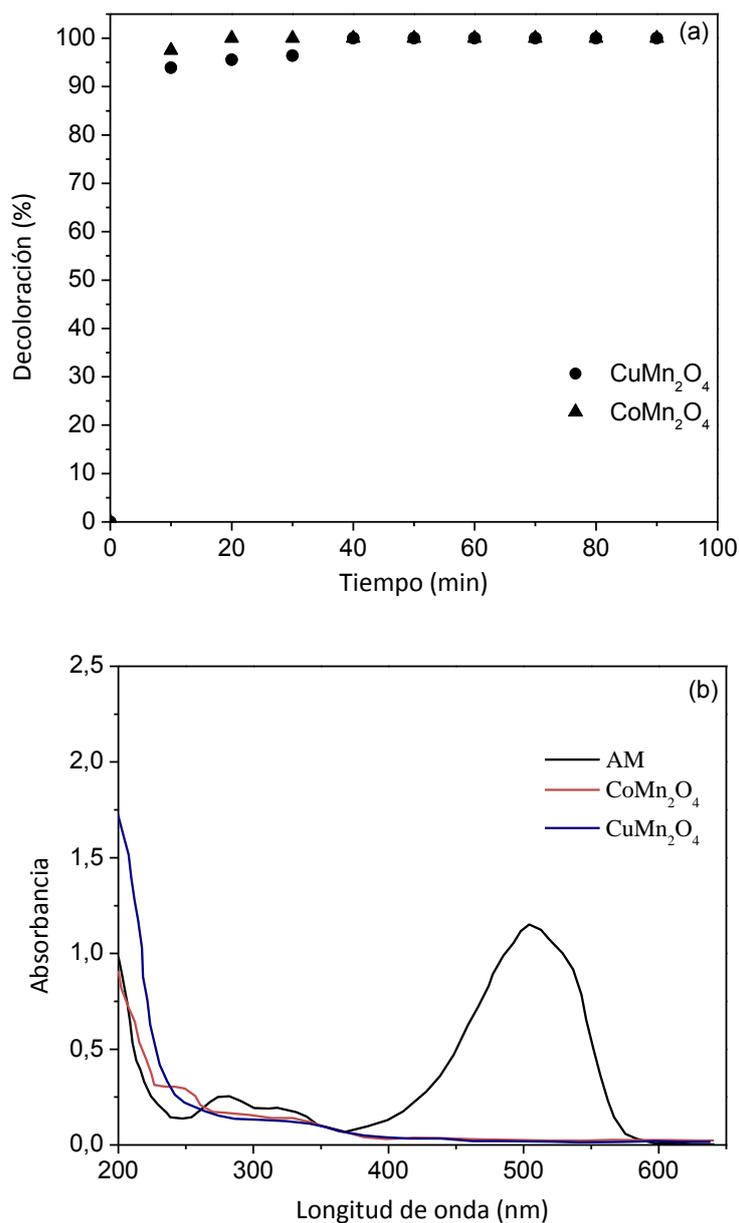


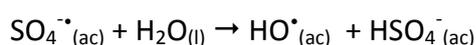
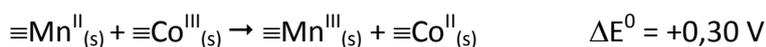
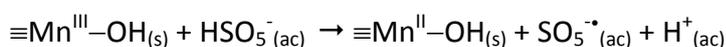
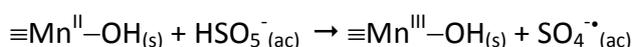
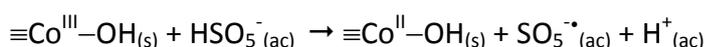
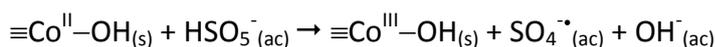
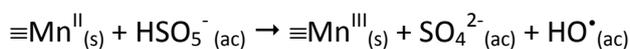
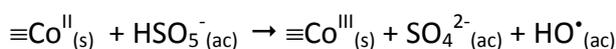
Figura 4.13. (a) Perfiles de decoloración catalítica del AM con PMS, (b) Perfiles UV-vis de degradación de AM con PMS (120 min de reacción).

Estos resultados demostraron que, bajo las mismas condiciones, los óxidos de tipo espinela exhibieron una mejor actividad catalítica cuando se utilizó el PMS como agente oxidante, siendo el catalizador más eficiente la espinela CuMn_2O_4 . Este resultado es de alguna manera inesperado, ya que se ha postulado que la mejor combinación para la generación del $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es Co/PMS [56,57]. Es por esto, que podría pensarse en un efecto sinérgico del Mn-Cu que resulta en una mayor eficiencia para la degradación del contaminante azoico.

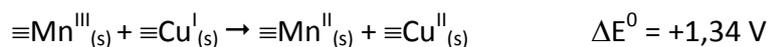
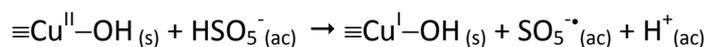
En la literatura se encuentran escasos resultados respecto a la degradación del AM utilizando espinelas Co-Mn y Cu-Mn como catalizadores. Yao y col. [58] estudiaron la remoción de diferentes colorantes azo utilizando el catalizador MnFe_2O_4 obtenido por coprecipitación, y empleando PMS como oxidante. Los autores reportaron una eficiencia de decoloración de una solución de colorante azoico Naranja II (20 ppm) de $\approx 90\%$, empleando sin embargo una relación catalizador:oxidante diferente a la utilizada en este trabajo.

No obstante, la capacidad de activación de PS y PMS de diferentes catalizadores metálicos mixtos de Co y Cu, ha sido objeto de diversas investigaciones [37,59,60,61,62]. Comparados con las espinelas simples de manganeso [63,64], los óxidos metálicos mixtos de Co y Cu exhibieron una mejor estabilidad y actividad catalítica en la eliminación del colorante de las aguas residuales.

Basada en la premisa de que los iones superficiales de Co y Mn actúan como sitios de Lewis y disocian las moléculas de agua adsorbidas para generar sitios metálicos hidroxilados ($\equiv \text{Me}^{\text{II}} - \text{OH}$) [65], la degradación del AM por el sistema $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ se podría resumir como sigue:



Las siguientes ecuaciones resumen los pasos esquemáticos del mecanismo de activación del PMS por CuMn_2O_4 :



Está claro que la reducción del Mn^{III} por Cu^{I} es termodinámicamente favorable. Este hecho podría dar lugar a una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador y de esta forma contribuir a la actividad catalítica del óxido mixto.

Por último, para ambos catalizadores y oxidantes se repitieron las experiencias en presencia de EtOH. Los perfiles UV no se modificaron luego de la reacción, lo que indicaría que la activación catalítica de los oxidantes (PS y PMS) a pH 3 genera principalmente radicales $\text{SO}_5^{\cdot-}$.

Conclusiones parciales - Las espinelas CuMn_2O_4 y CoMn_2O_4 son activas para la decoloración del AM en las condiciones de reacción estudiadas. Se logró una decoloración casi completa (> 85 %) antes de los 10 min de reacción con ambos oxidantes. La combinación Cu/PMS resultó más activa alcanzando un alto porcentaje de mineralización (47 %) a los 120 min de reacción, lo que podría deberse a un efecto sinérgico del Mn-Cu. Se propuso, para todos los casos, un mecanismo basado en radicales $\text{SO}_5^{\cdot-}$, generados por activación del PS o PMS a través de los metales de transición presentes en el catalizador.

¹ O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.

² P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 553-597.

³ W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. & Technol* **9** (1987) 335-352.

⁴ E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* **98** (2003) 33-50.

⁵ R. C. Parag, B.P. Aniruddha, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501-555.

⁶ R.A. Brown, R.D. Norris (1986). Method for Decontaminating a Permeable Subterranean Formation. U.S. Patent 4,591,443.

⁷ R.A. Brown, R.D. Norris, M. Westray (1986). In Situ Treatment of Groundwater. Presented at Haz Pro '86, Baltimore, MD, USA, April 1-3.

- ⁸ R.J. Watts, R.A. Rausch, S.W. Leung, M.D. Udell, Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagent, *J Hazard Waste Hazard Mater* **7** (1990) 335-345.
- ⁹ R.J. Watts, A.P. Jones, P. Chen, A. Kenny, Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes, *Water Environ Res* **69** (1997) 269-275.
- ¹⁰ R.J. Watts, B.R. Smith, Catalyzed hydrogen peroxide treatment of octachlorobidenzopdioxin (OCCD) in surface soils, *Chemosphere* **23** (1991) 949-955.
- ¹¹ B.W. Tyre, R.J. Watts, G.C. Miller, Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide, *J Environ Qual* **20** (1991) 832-838.
- ¹² J.X. Ravikumar, M. Gurol, Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, *Environ Sci Technol* **28** (1994) 394-400.
- ¹³ D.D. Gates, R.L. Siegrist, In situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide, *J Environ Eng* **121** (1995) 639-644.
- ¹⁴ W.D. Bellamy, P.A. Hickman, N. Ziemba, Treatment of VOC-contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation, *J Water Pollut Control Fed* **63** (1991) 120-128.
- ¹⁵ C.H. Nelson, R.A. Brown, Adapting ozonation for soil and ground water cleanup, *Chem Eng* **11** (1994) 18-22.
- ¹⁶ B.K. Marvin, C.H. Nelson, W. Clayton, K.M. Sullivan, G. Skladany (1998). In Situ Chemical Oxidation of Pentachlorophenol and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Laboratory Tests to Field Demonstration. In Wickramanayake GB, Hinchee RE, eds, Physical, Chemical, and Thermal Technologies: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, Columbus, OH, USA, 383-388.
- ¹⁷ P.A. Vella, B. Veronda (1994). Oxidation of Trichloroethylene: A Comparison of Potassium Permanganate and Fenton's Reagent. In In Situ Chemical Oxidation for the Nineties, Vol. 3. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA, USA, 62-73.
- ¹⁸ P.A. Vella, G. Deshinsky, J.E. Boll, J. Munder, W.M. Joyce, Treatment of low level phenols with potassium permanganate, *Res J Water Pollut Control Fed* **62** (1990) 907-914.
- ¹⁹ O.R. West, S.R. Cline, W.L. Holden, F.G. Gardner, B.M. Schlosser, J.E. Thate, D.A. Pickering, T.C. Houk (1997). A Full-Scale Field Demonstration of In Situ Chemical Oxidation through Recirculation at the X-701B Site. ORNL/TM-13556. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TX, USA, 114.
- ²⁰ R.A. Brown, G. Skladany, D. Robinson, R.J. Fiacco (2001). Comparing Permanganate and Persulfate Treatment Effectiveness for Various Organic Contaminants. Proceedings, First International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Niagara Falls, Ontario, Canada, June 25-29.

- ²¹ P.A. Block, R.A. Brown, D. Robinson (2004). Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation. Proceedings, Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA, May 24-27, Paper 2A-05.
- ²² S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.* **179** (2010) 552-558
- ²³ S. Waclawek, H.V. Lutze, K. Grübel, V.V.T. Padil, M. Černík, D.D. Dionysiou, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review, *Chemical Engineering Journal* **330** (2017) 44-62.
- ²⁴ B.G. Petri, R.J. Watts, A. Tsitonaki, M. Crimi, R.T. Thomson, A.L. Teel (2011). Fundamentals of ISCO using persulfate. In: Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J. (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation vol. 3*. Springer New York, New York, NY, 285-317.
- ²⁵ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3705-3712.
- ²⁶ G.P. Anipsitakis, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Heterogeneous activation of oxone using Co_3O_4 , *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13052-13055.
- ²⁷ J.B. Gerken, J.G. McAlpin, J.Y.C. Chen, M.L. Rigsby, W.H. Casey, R.D. Britt, S.S. Stahl, Electrochemical Water Oxidation with Cobalt-Based Electrocatalysts from pH 0–14: The Thermodynamic Basis for Catalyst Structure, Stability, and Activity, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 14431-14442.
- ²⁸ X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, X. Cai, Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound, *Appl. Catal. B: Environ.* **80** (2008) 116-121.
- ²⁹ X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, X. Cai, Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound, *Appl. Catal. B Environ.* **80** (2008) 116–121.
- ³⁰ J. Zhang, M. Chen, L. Zhu, Activation of persulfate by Co_3O_4 nanoparticles for orange G degradation, *RSC Adv.* **6** (2016) 758-768.
- ³¹ Q. Yang, H. Choi, D.D. Dionysiou, Nanocrystalline cobalt oxide immobilized on titanium dioxide nanoparticles for the heterogeneous activation of peroxymonosulfate, *Appl. Catal. B Environ.* **74** (2007) 170-178.
- ³² Y. Yao, Z. Yang, D. Zhang, W. Peng, H. Sun, S. Wang, Magnetic CoFe_2O_4 -graphene hybrids: facile synthesis, characterization, and catalytic properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 6044-6051.

- ³³ S. Su, W. Guo, Y. Leng, C. Yi, Z. Ma, Heterogeneous activation of Oxone by $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanocatalysts for degradation of rhodamine B, *J. Hazard. Mater.* **244-245** (2013) 736-742.
- ³⁴ P.H. Shi, S.B. Zhu, H.G. Zheng, D.X. Li, S.H. Xu, Supported Co_3O_4 on expanded graphite as a catalyst for the degradation of Orange II in water using sulfate radicals, *Desalin. Water Treat.* **52** (2014) 3384-3391.
- ³⁵ X. Zhai, W. Yang, M. Li, G. Lv, J. Liu, X. Zhang, Noncovalent hybrid of CoMn_2O_4 spinel nanocrystals and poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* **65** (2013) 277-286.
- ³⁶ Y. Li, L.D. Liu, L. Liu, Y. Liu, H.W. Zhang, X. Han, Efficient oxidation of phenol by persulfate using manganite as a catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* **411** (2016) 264-271.
- ³⁷ W.-D. Oh, Z. Dong, T.-T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* **194** (2016) 169-201.
- ³⁸ W.-D. Oh, Z. Dong, Z.-T. Hu, T.-T. Lim, A novel quasi-cubic $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst prepared at low temperature for enhanced oxidation of bisphenol A via peroxymonosulfate activation, *J. Mater. Chem. A.* **3** (2015) 22208-22217.
- ³⁹ F. Ji, C. Li, L. and Deng, Performance of CuO/Oxone system: Heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions, *Chem. Eng. J.* **178** (2011) 239-243.
- ⁴⁰ G. Ayoub, A. Ghauch, Assessment of bimetallic and trimetallic iron-based systems for persulfate activation: Application to sulfamethoxazole degradation, *Chem. Eng. J.* **256** (2014) 280-292.
- ⁴¹ S. Naim, A. Ghauch, Ranitidine abatement in chemically activated persulfate systems: Assessment of industrial iron waste for sustainable applications, *Chem. Eng. J.* **288** (2016) 276-288.
- ⁴² J. Zhong, J. Li, Y. Lu, S. Huang, W. Hu, Oxidation of Methyl Orange Solution With Potassium Peroxydisulfate, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **31** (2012) 21-24.
- ⁴³ B.H. Hameed, T.W. Lee, Degradation of Malachite Green in Aqueous Solution by Fenton Process, *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 468-472.
- ⁴⁴ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of Organic Contaminants in Water With Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate With Cobalt, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 4790-4790.
- ⁴⁵ S. Rahim Pouran, A.A. Abdul Raman, W.M.A.W. Daud, Review on the Application of Modified Iron Oxides as Heterogeneous Catalysts in Fenton Reactions, *J. Cleaner Prod.* **64** (2014) 24-35.
- ⁴⁶ L. Qin, Y. H. Li, P. J. Ma, G. H. Cui, Exploring the Effect of Chain Length of Bridging Ligands in Cobalt(II) Coordination Polymers Based on Flexible Bis(5,6-dimethylbenzimidazole) Ligands:

Synthesis, Crystal Structures, Fluorescence and Catalytic Properties, *J. Mol. Struct.* **1051** (2013) 215-220.

⁴⁷ H. Liu, T. Chen, R. L. Frost, An Overview of the Role of Goethite Surfaces in the Environment, *Chemosphere* **103** (2014) 1-11.

⁴⁸ I.R. Guimaraes, A. Giroto, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, D.Q. Lima, J.D. Fabris, Synthesis and Thermal Treatment of CuDoped Goethite: Oxidation of Quinoline Through Heterogeneous Fenton Process, *Appl. Catal. B* **91** (2009) 581-586.

⁴⁹ J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 904-910.

⁵⁰ G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of Heavy Metals From Waters by Means of Natural Zeolites, *Water Res.* **18** (1984) 1501-1507.

⁵¹ H. Wu, X. Dou, D. Deng, Y. Guan, L. Zhang, G. He, Decolourization of the Azo Dye Orange G in Aqueous Solution via a Heterogeneous Fenton-Like Reaction Catalysed by Goethite, *Environ. Technol.* **33** (2012) 1545-1552.

⁵² Y.H. Shih, C.P. Tso, L.Y. Tung, Rapid Degradation of Methyl Orange with Nanoscale Zerovalent Iron Particles, *J. Environ. Eng. Manage.* **20** (2010) 137-143.

⁵³ H. Kusic, I. Peternel, S. Ukic, N. Koprivanac, T. Bolanca, S. Papic, A. L. Bozic, Modeling of Iron Activated Persulfate Oxidation Treating Reactive Azo Dye in Water Matrix, *Chem. Eng. J.* **172** (2011) 109-121.

⁵⁴ I.R. Guimaraes, A. Giroto, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, D.Q. Lima, J.D. Fabris, Synthesis and Thermal Treatment of CuDoped Goethite: Oxidation of Quinoline Through Heterogeneous Fenton Process, *Appl. Catal. B* **91** (2009) 581-586.

⁵⁵ B.G. Petri, R.J. Watts, A. Tsitonaki, M. Crimi, N.R. Thomson, A.L. Teel (2011). In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation (Eds.: R. L. Siegrist, M. Crimi, T. J. Simpkin, Springer, New York, 147.

⁵⁶ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, M.A. Gonzalez, Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1000-1007.

⁵⁷ J. Fernandez, P. Maruthamuthu, A. Renken, J. Kiwi, Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes, *Appl. Catal. B Environ.* **49** (2004) 207-215.

⁵⁸ Y. Yao, Y. Cai, F. Lu, F. Wei, X. Wang, S. Wang, Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants, *J. Hazard. Mater.* **270** (2014) 61-70.

- ⁵⁹ A. Carmalin Sophia, E.C. Lima, N. Allaudeen, S. Rajan, Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater—a review, *Desalination Water Treat.* **57** (2016) 27573-27586.
- ⁶⁰ F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chem. Eng. J.* **310** (2017) 41-62.
- ⁶¹ B. Viswanathan, V. Subramanian, J.S. Lee (2014). *Materials and Processes for Solar Fuel Production*, Springer, New York.
- ⁶² Y. Feng, D. Wu, Y. Deng, T. Zhang, K. Shih, Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFeO₂ rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* **50** (2016) 3119-3127.
- ⁶³ D. Ghosal, S. Ghosh, T.K. Dutta, Y. Ahn, Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): a review, *Front. Microbiol.* **7** (2016) 1-27.
- ⁶⁴ D. Tang, G. Zhang, S. Guo, Efficient activation of peroxymonosulfate by manganese oxide for the degradation of azo dye at ambient condition, *J. Colloid Interface Sci.* **454** (2015) 44-51.
- ⁶⁵ Y. Yao, Y. Cai, G. Wu, F. Wei, X. Li, H. Chen, S. Wang, Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides (Co_xMn_{3-x}O₄) for Fenton-like reaction in water, *J. Hazard. Mater.* **296** (2015) 128-137.

« Capítulo V »

- *Procesos de Oxidación
Avanzada -*

Catalizadores mesoporosos



1. POA utilizando catalizadores mesoporosos

Hasta el momento, en la literatura se encuentran escasos informes relacionados al uso de catalizadores metálicos de Co, Cu y Mn soportados sobre materiales mesoporosos para la reacción de degradación de colorantes azo, empleando POA. Por ello se decidió sintetizar diferentes catalizadores mesoporosos modificados con metales de transición y evaluar su actividad catalítica en la degradación oxidativa de diferentes colorantes azo, AM, NG, RC, cuyas estructuras se presentan en el Capítulo I.

2. Experimental

Se prepararon soluciones patrones de diferentes concentraciones y pH dependiendo del colorante. Las condiciones experimentales de degradación para los diferentes colorantes se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resumen de las condiciones de reacción utilizadas para cada colorante azo.

Colorante	Concentración (mg L ⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}$	pH
AM	10	464,5	6,0 ± 0,1
NG	45	476	6,0 ± 0,1
RC	50	498	7,0 ± 0,1

Los espectros UV-vis se registraron en el intervalo 200-700 nm con un espectrofotómetro UV-vis Cecil 2021.

Las reacciones de degradación se realizaron en un reactor de doble vidrio a 30 °C. A 150 mL de solución del colorante se agregaron 200 mg de catalizador y cantidad suficiente de oxidante (relación molar oxidante:sustrato 25:1 para PS y 17:1 para PMS), con agitación mecánica. El pH se ajustó con soluciones de KOH o H₂SO₄ 0,1 M. EL pH se controló con un pHmetro Orion 250Aplus.

La concentración del colorante en la mezcla de reacción a diferentes tiempos de reacción se determinó a la $\lambda_{\text{máx}}$ de cada colorante (Tabla 5.1). El porcentaje de decoloración (X %) se calculó como se indicó en el Capítulo IV (Ecuación 3, pág. 60).

La concentración remanente de PS y PMS en el líquido residual de las reacciones se determinó utilizando los métodos espectrofotométricos propuestos por Liang y col. [1] y Wacławek y col. [2], respectivamente.

Nuevamente, se efectuaron diferentes experiencias control en ausencia de catalizador, y utilizando los catalizadores mesoporosos en ausencia de oxidante. Con el fin de identificar los radicales involucrados en el proceso de degradación, se realizaron cinéticas en presencia de compuestos atrapadores de radicales específicos, y medidas de COT para evaluar el grado de mineralización de los colorantes.

Se analizó la estabilidad de los catalizadores sintetizados mediante el estudio de la lixiviación de los metales. Se estudió también la capacidad de reutilización de los catalizadores.

3. Resultados y discusión

3.1. Catalizadores mesoporosos modificados por funcionalización

La experiencia control realizada sobre una solución de AM en presencia de PS arrojó una decoloración menor al 40 % a los 120 min de reacción, indicando que el oxidante por sí solo no tiene la capacidad de degradar completamente al colorante (Tabla 5.2).

Se realizaron experiencias utilizando los soportes aminados en presencia de PS. El perfil de decoloración obtenido para el soporte MCM-41-NH₂ fue prácticamente idéntico al de la experiencia control (Tabla 5.2), indicando la inercia química del material. Por el contrario, en el caso de los materiales de la familia SBA (SBA-16-NH₂ y SBA-15-NH₂), se observaron porcentajes de decoloración del AM altos. Esta remoción podría atribuirse principalmente a la adsorción del colorante sobre el sólido.

Cuando la experiencia se llevó a cabo en ausencia de luz, utilizando catalizadores seleccionados, no se observaron modificaciones en los perfiles, comparados con las experiencias convencionales. Este comportamiento es coincidente al observado en los catalizadores de goetita modificada a pH 3, demostrando que la reacción no es fotocatalizada, independientemente del pH.

Los resultados presentados en la Tabla 5.2 indican que la presencia simultánea de los catalizadores y el oxidante conducen a un aumento significativo de la velocidad de decoloración del AM. Se puede ver que en el caso del material SBA-16-NH₂, a pesar de que se obtiene un porcentaje de decoloración del mismo orden de magnitud a los 120 min de reacción (Tabla 5.2), la velocidad de reacción es considerablemente mayor cuando el soporte se encuentra modificado con Co y Cu (Fig. 5.1).

Todos los catalizadores sintetizados fueron capaces de decolorar la solución de AM en las condiciones estudiadas y mostraron niveles de decoloración mayores al 95 % a los 120 min de reacción con excepción del catalizador de Mn (61 %). Como ya se mencionó en el Capítulo IV, la pérdida de color se atribuye a la ruptura del doble enlace -N=N- (azo), en la molécula por los radicales generados a partir del anión PS.

Tabla 5.2. Degradación oxidativa del AM (30 °C, pH 6) utilizando materiales mesoporosos.

Muestra	Contenido metálico (% peso)			X % ^{a)}
	Co	Cu	Mn	
PS	-	-	-	38
MCM-41-NH ₂	-	-	-	39
Co/MCM-41-NH ₂	17,0	-	-	97
Cu/MCM-41-NH ₂	-	14,0	-	98
Mn/MCM-41-NH ₂	-	-	17,7	61
SBA-16-NH ₂	-	-	-	96
Co/SBA-16-NH ₂	1,7	-	-	100
Cu/SBA-16-NH ₂	-	4,1	-	99
SBA-15-NH ₂	-	-	-	66
Co/SBA-15-NH ₂	1,6	-	-	95

^{a)} Porcentaje de decoloración a los 120 min de reacción.

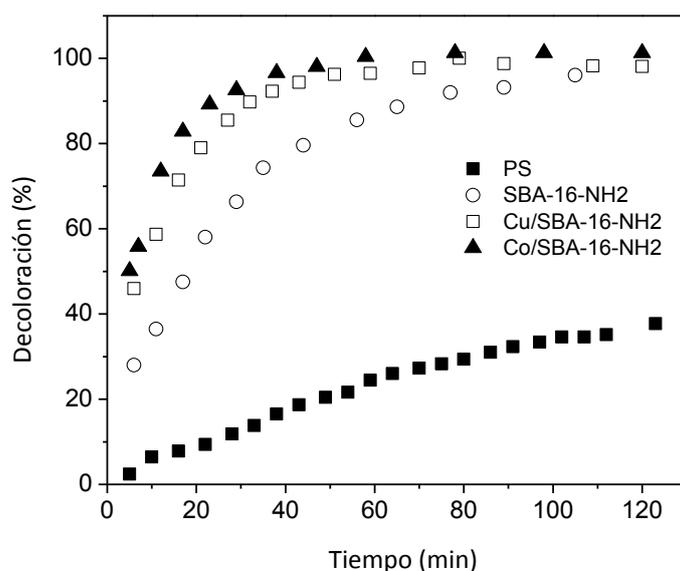


Figura 5.1. Porcentaje de decoloración del AM con PS solo (■), SBA-16-NH2 (○), Cu/SBA-16-NH2 (□), Co/SBA-16-NH2 (▲).

Con el objetivo de verificar si el proceso de decoloración se llevó a cabo por adsorción o degradación, se realizó una prueba adicional con un catalizador seleccionado (Co/MCM-41-NH2) en ausencia de PS (Fig. 5.2). Al principio de la reacción se produce la adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador, con una posterior desorción que comienza aproximadamente a los 20 min de reacción. Este resultado indicaría que la remoción del colorante en presencia de PS se produce principalmente por un proceso de oxidación.

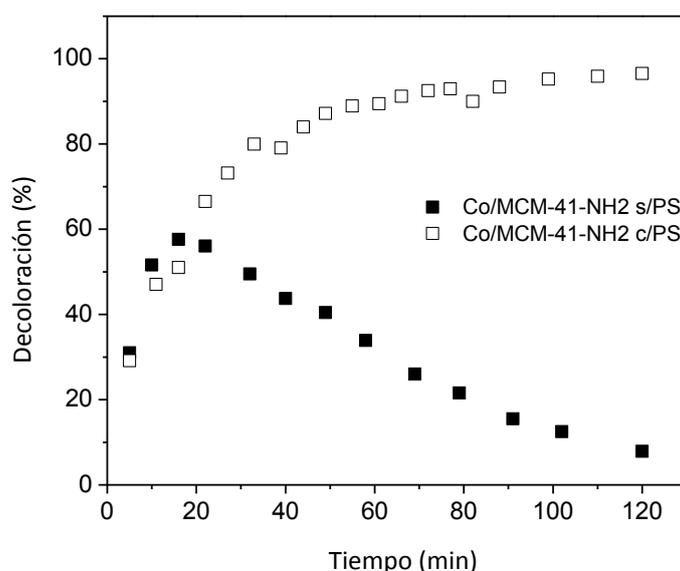


Figura 5.2. Decoloración de la solución de AM utilizando el catalizador Co/MCM-41-NH2 en presencia y ausencia de oxidante.

Adicionalmente, se registraron los espectros FTIR de los catalizadores luego de la reacción. A modo ilustrativo, en la Figura 5.3 se presentan los espectros FTIR de los catalizadores de Co, junto con el espectro del colorante azo. No se observaron las bandas características del AM en el espectro del catalizador después de la reacción. Esto indicaría que la remoción del colorante de la solución se atribuye a su transformación catalítica más que a un proceso de adsorción sobre el sólido. Este comportamiento se observó en todos los catalizadores probados.

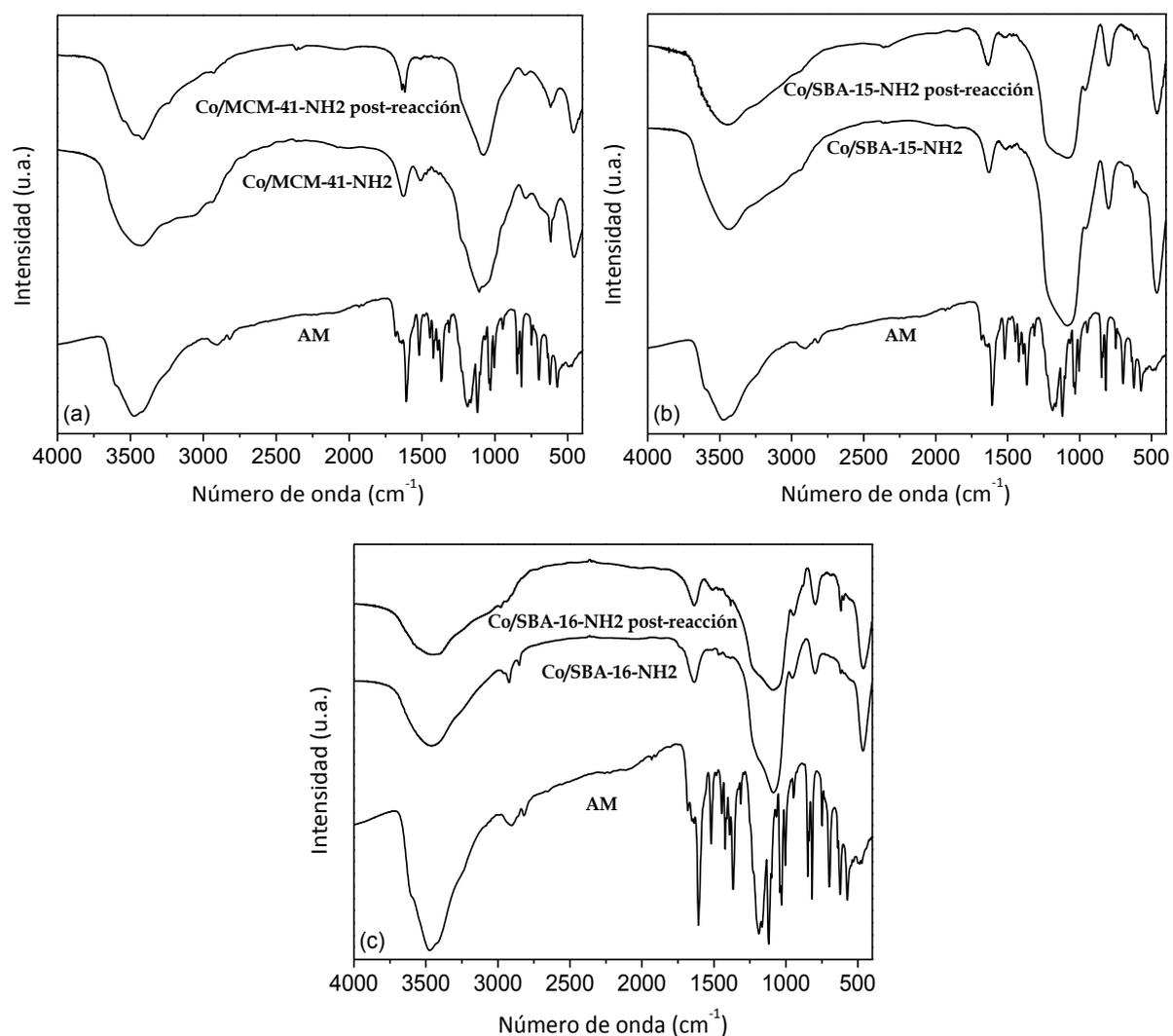


Figura 5.3. Espectros FTIR de los catalizadores de Co antes y después de la reacción (a) Co/MCM-41-NH₂, (b) Co/SBA-15-NH₂, (c) Co/SBA-16-NH₂.

Se eligieron los catalizadores de Cu para estudiar el efecto de la temperatura sobre la degradación del AM y los resultados se presentan en la Figura 5.4. A los 10 min de reacción, un aumento de temperatura de 10 °C genera un aumento en la degradación de casi 20 % (de

36 % a 55 %), y de un 30 % aproximadamente cuando la temperatura aumenta 20 °C, en presencia de Cu/MCM-41-NH₂. En el caso del catalizador Cu/SBA-16-NH₂ se observan aumentos de 10 y 27 % para la misma variación de temperatura.

Puesto que el PS puede activarse térmicamente para producir radicales SO₄^{•-}, también se realizaron experiencias en ausencia de catalizador en el mismo intervalo de temperaturas. En este caso, la degradación aumenta pero en una proporción menor, un aumento de 20 °C genera sólo un 15 % de aumento en la decoloración. Por lo que un aumento de temperatura no es una vía tan eficiente para activar el PS, si se lo compara con la activación química empleando catalizadores metálicos.

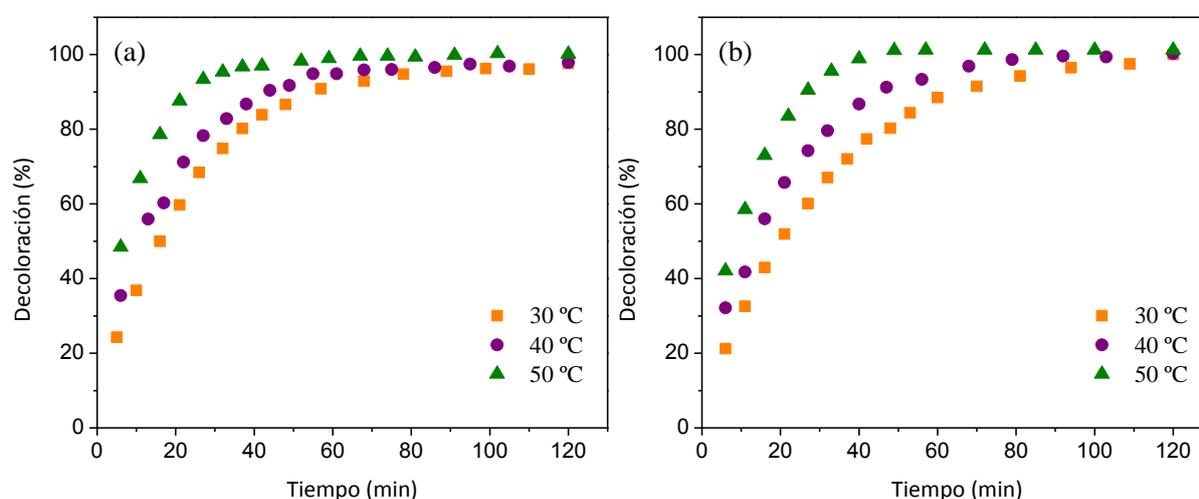


Figura 5.4. Efecto de la temperatura en la decoloración del AM utilizando (a) Cu/MCM-41-NH₂, (b) Cu/SBA-16-NH₂.

Con el fin de determinar la cinética de reacción se evaluaron distintos modelos cinéticos en función del porcentaje de decoloración a diferentes temperaturas. Las curvas de decoloración del AM ajustaron mejor con una cinética de pseudo-primer orden, según la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (1)$$

donde C es la concentración del AM a tiempo (t), C_0 es la concentración del AM en el tiempo inicial (t_0) y k es la constante de velocidad de reacción (min^{-1}). Los valores de los coeficientes de regresión y las constantes cinéticas se informan en la Tabla 5.3. A fines comparativos, se

muestran también las constantes cinéticas de las experiencias realizadas con el oxidante, en ausencia de catalizador.

Tabla 5.3. Constantes cinéticas para la decoloración del AM con catalizadores basados en Cu a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)	R^2
Cu/MCM-41-NH ₂	30	0,037	0,99
	40	0,048	0,99
	50	0,076	0,98
Cu/SBA-16-NH ₂	30	0,035	0,99
	40	0,051	0,99
	50	0,094	0,99
PS	30	0,003	0,98
	40	0,005	0,99
	50	0,009	0,98

Como era de esperarse, la velocidad de reacción aumentó con el aumento de la temperatura. La energía de activación se determinó a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. El gráfico de Arrhenius ($\ln k$ vs $1/T$) para Cu/MCM-41-NH₂ presentó una buena correlación lineal ($R^2 = 0,98$) y la E_a calculada fue 29 kJ mol⁻¹. Asimismo, la E_a para Cu/SBA-16-NH₂ fue 42 kJ mol⁻¹ ($R^2 = 0,98$). Estos valores confirman que los catalizadores de Cu disminuyen la energía de activación de la reacción de degradación del AM con PS ($E_a = 46$ kJ mol⁻¹, $R^2 = 0,99$, para el PS solo). El catalizador soportado sobre MCM-41 es el más efectivo de los estudiados en estas condiciones ya que disminuye en 15 unidades la E_a con respecto a la experiencia en presencia únicamente del oxidante.

Esto podría atribuirse a una mayor carga metálica sobre el soporte hexagonal (Tabla 5.2), lo que favorecería la activación del PS, generando por ende una mayor proporción de radicales. No se han encontrado medidas comparables en la literatura, sin embargo los resultados obtenidos son del mismo orden de magnitud o incluso menores a los que se encuentran en sistemas similares. Por ejemplo, Salem y col. [3] estudiaron la decoloración catalítica del compuesto Azul Ácido 29 con H₂O₂ usando un catalizador de cobre, y determinaron una $E_a = 55$ kJ mol⁻¹. Yao y col. [4] obtuvieron una $E_a = 49,5$ kJ mol⁻¹ para la degradación de Naranja II utilizando un sistema Mn₃O₄/grafeno/PMS. Otros estudios con

sistemas basados en Co para la degradación del colorante azo Naranja II demostraron que las E_a de estos catalizadores se encuentran en el rango de 47-50 kJ mol⁻¹ [5,6,7].

Las experiencias de degradación con el catalizador Cu/MCM-41-NH₂ en presencia de atrapadores de radicales TBOH y EtOH se presentan en la Figura 5.5. La decoloración del AM se vio afectada por la presencia de los alcoholes, puesto que se alcanzó casi un 20 % menos de transformación en ambos casos. Se puede concluir que los radicales serían los responsables de la transformación del sustrato.

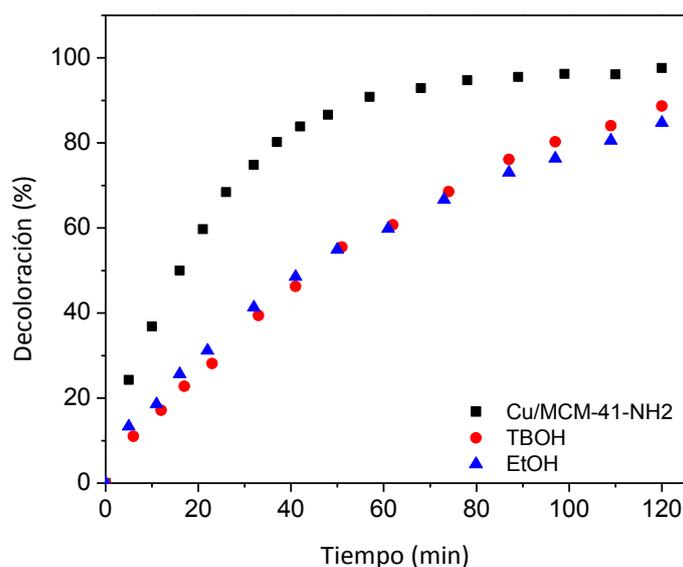


Figura 5.5. Perfiles de decoloración del AM en presencia de TBOH o EtOH para Cu/MCM-41-NH₂.

Se realizó una experiencia similar sobre una solución de NG, con una relación molar oxidante:atrapador (1:100 y 1:150 para TBOH y EtOH, respectivamente) mayor (Ver Fig. A3.6, Anexo III). En este caso, la diferencia entre los perfiles cinéticos en presencia de EtOH y TBOH fue más marcada, lo que indicaría una degradación radicalaria preferencial a través de la formación de radicales $SO_4^{\bullet-}$, principalmente.

Para evaluar la eficiencia de los catalizadores en la reutilización, se realizaron experiencias de degradación sucesivas empleando catalizadores seleccionados reciclados, en las mismas condiciones de reacción y manteniendo constante la relación colorante:oxidante:catalizador. Los catalizadores de Co y Cu mantuvieron la actividad hacia la degradación a lo largo de todos los ciclos estudiados. En el caso del catalizador de Mn, por el contrario, el porcentaje de decoloración aumentó de 61 % a alrededor del 90 % en el

primer reuso, y este valor de eficiencia se mantuvo hasta 3 ciclos de reutilización posteriores (Fig. 5.6).

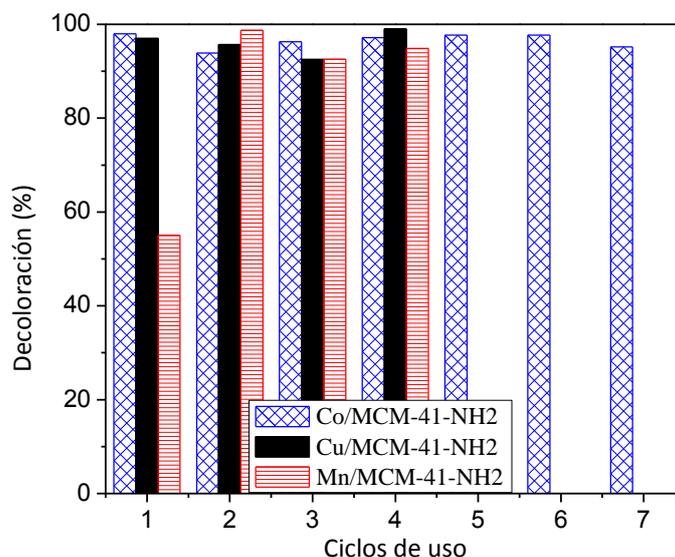


Figura 5.6. Reciclado de los catalizadores mesoporosos funcionalizados.

Saputra y col. [8] sintetizaron y probaron una serie de óxidos de manganeso con diferentes estados de oxidación en la activación heterogénea de PMS para la degradación de fenol en soluciones acuosas. De todos los catalizadores estudiados, el Mn_2O_3 resultó ser el catalizador más eficiente en la generación de radicales $SO_4^{\bullet-}$ para degradar el fenol, y los autores relacionaron su actividad catalítica con el potencial redox. Por lo tanto, el comportamiento del catalizador Mn/MCM-41-NH2 se podría atribuir a un cambio en el estado de oxidación del Mn(II) después del primer ensayo catalítico, dando lugar a especies superficiales de Mn más reactivas, disponibles para los ciclos posteriores.

Se analizaron los espectros UV-vis de los líquidos residuales luego de 120 min junto con los espectros colectados a las 24 h de reacción (Fig. 5.7). El espectro de la solución de AM a pH 6 exhibe una amplia banda a 465 nm típica de un azobenceno sustituido y una banda en la región UV a 271 nm, correspondiente a transiciones $\pi-\pi^*$ de los grupos benceno. El espectro para la experiencia control (PS, sin adición de catalizador) presentó las bandas características del AM con menor intensidad, las cuales persistieron incluso después de 48 h de reacción. Las soluciones residuales fueron incoloras, con excepción de la realizada en presencia del catalizador Mn/MCM-41-NH2, que presentó una leve coloración naranja. Este hecho se debe a la disminución de la intensidad de la banda de absorción en la región del visible, lo que podría indicar una preferencia del radical por el enlace azo. A pesar de que la

mayoría de los espectros presentaron bandas en la región UV a los 120 min de reacción (presencia de aromáticos en los líquidos residuales) las mismas desaparecieron dentro de las 24 h excepto para el catalizador de Mn que presentó un espectro similar al de los 120 min.

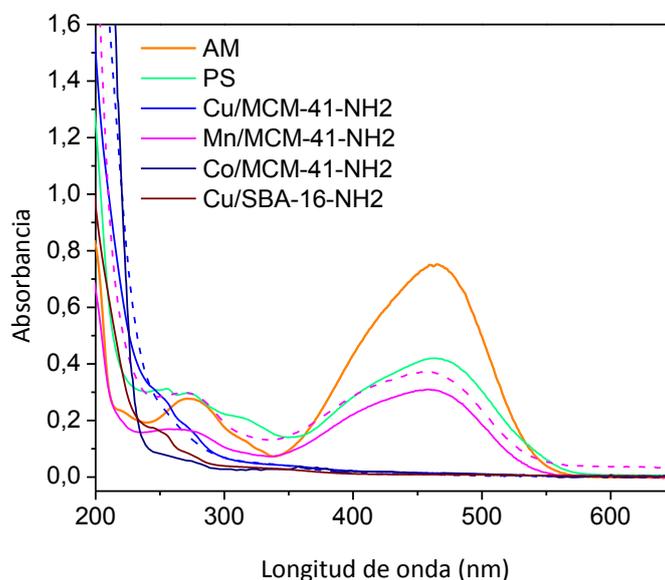


Figura 5.7. Espectros UV-vis de AM con PS solo, y PS junto con catalizadores metálicos. Línea sólida: 2 h de reacción, Línea punteada: 24 h de reacción.

Estos resultados se complementaron con medidas de COT. Sorprendentemente, el valor de COT aumentó a lo largo de la reacción, a pesar de los espectros UV-vis obtenidos, libres de bandas. Este aumento se atribuyó a daños en el catalizador, causados por los radicales. Esta hipótesis se fortaleció con los resultados obtenidos por EAA en los que se obtuvieron contenidos elevados de metal en el líquido sobrenadante (lixiviación), indicando que el radical podría estar actuando sobre la cadena orgánica del agente funcionalizante.

Estos resultados motivaron buscar una alternativa para modificar los materiales mesoporosos, de manera de lograr una apropiada carga metálica pero evitando el uso de agentes funcionalizantes orgánicos. Es por esto que se prepararon materiales catalíticos modificados por impregnación.

Conclusiones parciales - Los materiales sintetizados mostraron alta actividad a la decoloración del AM (> 95 %) a los 120 min de reacción, siendo los más eficientes los basados en Co y Cu. Los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ serían las principales especies responsables de la

degradación del AM. Los catalizadores de Cu disminuyen la E_a de la reacción de degradación del AM, hasta en 15 kJ mol^{-1} en el caso de Cu/MCM-41-NH₂. Los valores de COT indicaron que a pesar de que estos catalizadores son muy eficientes para la decoloración, no serían aptos para lograr una mineralización exitosa.

Estos catalizadores se evaluaron también en la degradación de NG y RC, y los resultados se presentan en el Anexo III.

3.2. Catalizadores mesoporosos modificados por impregnación

Se prepararon catalizadores de Co y Cu con soporte síliceo mesoporoso de tipo MCM-41 modificados por impregnación y se evaluó su actividad catalítica en la degradación oxidativa de los tres colorantes azo, utilizando dos agentes oxidantes generadores de radicales sulfato, PS y PMS.

3.2.1. Persulfato

Análogamente a las experiencias control realizadas para el colorante AM, se pretendió determinar si el PS resulta activo en la degradación de los otros colorantes estudiados. Como ya se comentó previamente, el PS decolora $\approx 40 \%$ de la solución de AM analizada, y menos del 10 % en el caso de NG y RC a los 120 min de reacción (Fig. 5.8).

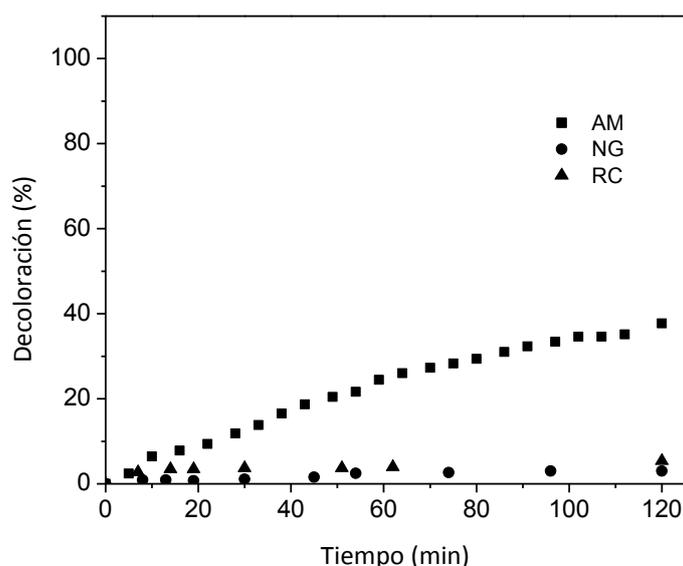


Figura 5.8. Perfiles de decoloración de AM, NG y RC en presencia únicamente del oxidante.

En la Figura 5.9 se presentan los perfiles de decoloración de diferentes compuestos azo en presencia de los catalizadores impregnados con Cu y Co. El material Cu/MCM-41-24 es el único que decoloró eficientemente las soluciones de los tres tintes ($\geq 80\%$) dentro de los 120 min de reacción. Para todos los catalizadores evaluados, se observó la mayor eficiencia de decoloración sobre el colorante RC (\blacktriangle), con altos niveles de degradación aún a los 20 min de reacción. Por el contrario, salvo la muestra Cu/MCM-41-24, los catalizadores carecen de actividad para degradar AM (\blacksquare) ya que los perfiles de decoloración coinciden con los de la experiencia control. La decoloración de NG (\bullet) sólo fue efectiva en presencia de los catalizadores de Cu, con una actividad proporcional a la carga metálica. A partir de estos datos puede inferirse una activación del PS más eficiente por acción del Cu que por Co, en las condiciones estudiadas.

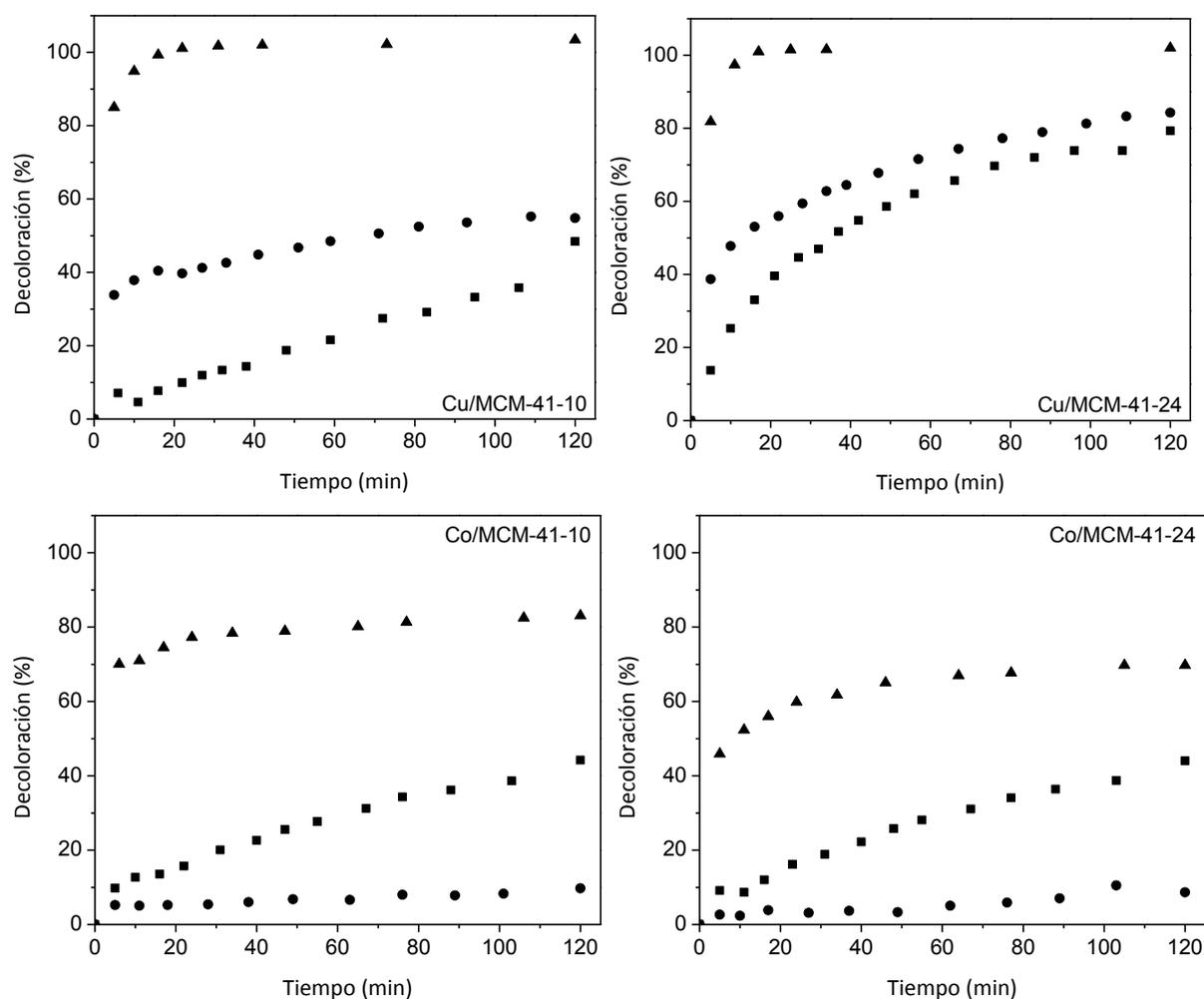


Figura 5.9. Perfiles de decoloración de AM (\blacksquare), NG (\bullet) y RC (\blacktriangle) con catalizadores de Cu y Co impregnados.

En las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se presentan los barridos espectrales de los líquidos residuales de las experiencias de degradación de AM, NG y RC, respectivamente. Las líneas sólidas corresponden a las experiencias en donde se evaluó la actividad del catalizador con mayor carga metálica (Cu/MCM-41-24 y Co/MCM-41-24) mientras que las líneas punteadas representan los resultados del catalizador de menor carga (Cu/MCM-41-10 y Co/MCM-41-10). También se presenta a modo comparativo el espectro UV del colorante (línea sólida naranja) y el espectro de la experiencia control en presencia del oxidante (línea sólida magenta).

En el caso del AM, los catalizadores de Co y el catalizador Cu/MCM-41-10 prácticamente no presentan actividad a la degradación (Fig. 5.10), aun luego de 24 h de reacción. Al aumentar la carga de Cu se obtuvo un espectro libre de bandas en la región visible a las 6 h de reacción y bandas menos intensas de los compuestos aromáticos.

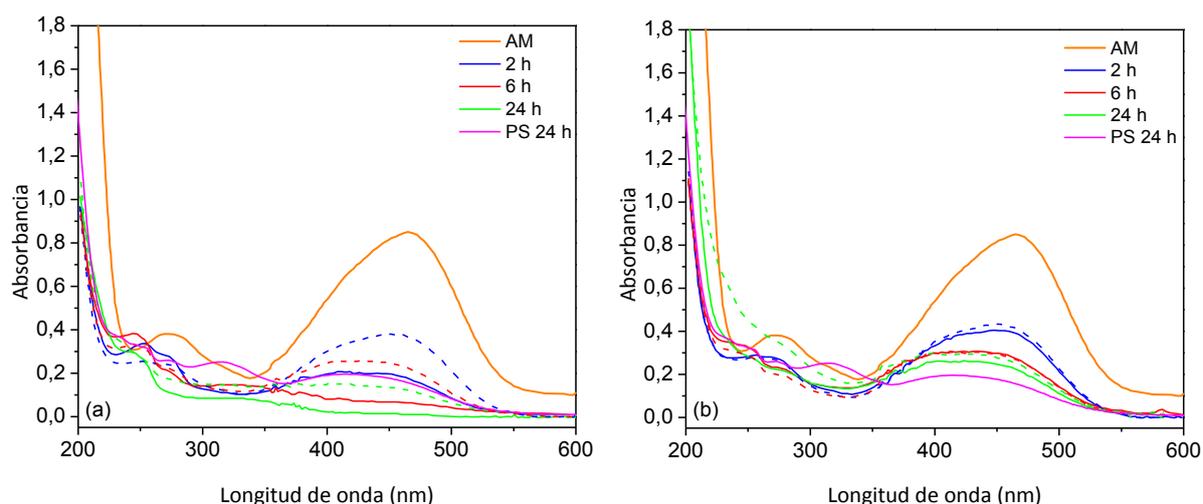


Figura 5.10. Espectros UV-vis de AM después de 2, 6 y 24 h de reacción (pH 6). (a) Catalizadores de Cu. Línea sólida: Cu/MCM-41-24, Línea punteada: Cu/MCM-41-10. (b) Catalizadores de Co. Línea sólida: Co/MCM-41-24, Línea punteada: Co/MCM-41-10.

En el caso de la degradación de NG, los catalizadores de Co presentaron una actividad catalítica prácticamente nula. Sin embargo, los catalizadores de Cu resultaron activos.

El espectro de absorción de NG consiste en tres bandas principales a 259, 328, y 478 nm. Las dos primeras bandas se asignan a los anillos aromáticos, mientras que la banda a 478 nm se asigna a la estructura conjugada formada por el enlace azo. Durante el transcurso de la reacción, las dos bandas de absorción características a 328 y 478 nm prácticamente

desaparecieron después de 6 h, demostrando que el cromóforo (-N=N-) y el sistema conjugado π^* se destruyeron completamente. La banda a 259 nm disminuyó más lentamente, indicando la presencia de anillos aromáticos remanentes (Fig. 5.11.a). Se obtuvo un espectro completamente libre de bandas a las 24 h de reacción en ambos catalizadores de Cu.

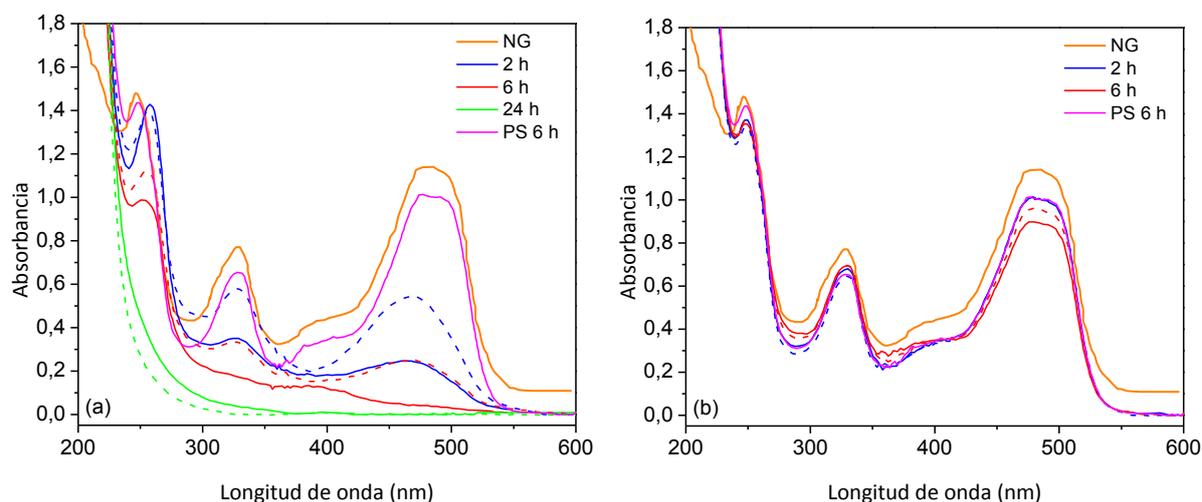


Figura 5.11. Espectros UV-vis de NG después de 2, 6 y 24 h de reacción (pH 6). (a) Catalizadores de Cu. Línea sólida: Cu/MCM-41-24, Línea punteada: Cu/MCM-41-10. (b) Catalizadores de Co. Línea sólida: Co/MCM-41-24, Línea punteada: Co/MCM-41-10.

El espectro de absorción del colorante RC muestra tres bandas de absorción características a 236, 343 y 498 nm. Las bandas de la región UV del espectro se atribuyen a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos aromáticos bencénicos y naftalénicos de la molécula mientras que la banda en la región visible es típica de la presencia de un azobenceno sustituido. Las bandas en la región del visible desaparecieron por completo a los 120 min de reacción para los catalizadores de Cu. Por el contrario, persistieron aunque con menor intensidad en el caso de los catalizadores de Co, hasta las 24 h reacción. Las bandas en la región UV desaparecieron completamente a las 24 h, en la experiencia donde se evaluó la actividad de Cu/MCM-41-10 (Fig. 5.12.a).

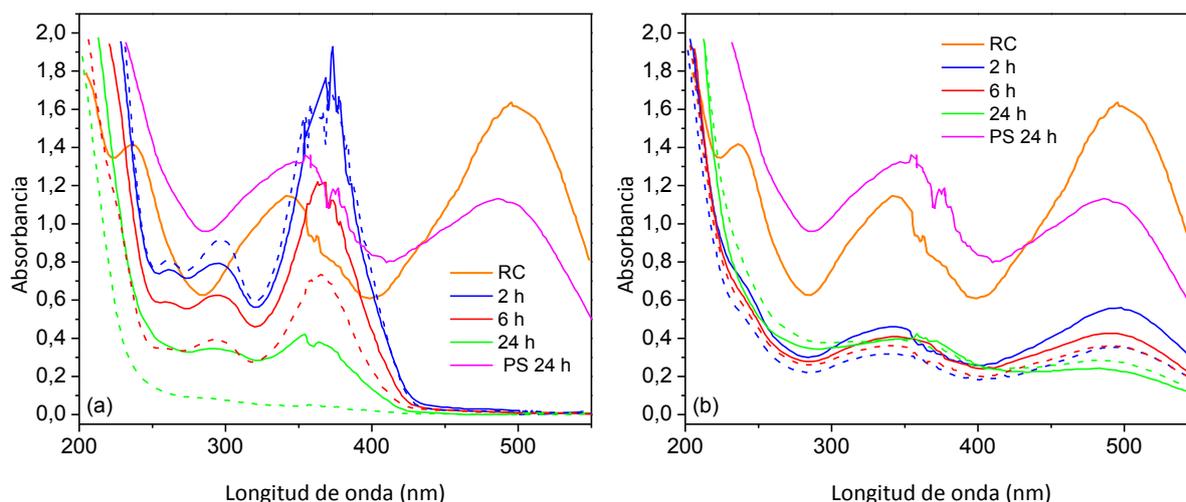


Figura 5.12. Espectros UV-vis de RC después de 2, 6 y 24 h de reacción (pH 7). (a) Catalizadores de Cu. Línea sólida: Cu/MCM-41-24, Línea punteada: Cu/MCM-41-10. (b) Catalizadores de Co. Línea sólida: Co/MCM-41-24, Línea punteada: Co/MCM-41-10.

Para evaluar la eficiencia en la mineralización de los colorantes se realizaron medidas de COT sobre los líquidos residuales de las experiencias llevadas a cabo con los catalizadores de Cu, más eficientes, y los datos se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Porcentajes de mineralización de los colorantes a diferentes tiempos de reacción.

Muestra	Tiempo (h)	AM	NG	RC
Cu/MCM-41-10	2	0 %	11,5 %	72,0 %
	6	0 %	13,0 %	68,3 %
Cu/MCM-41-24	2	52,8 %	8,8 %	6,5 %
	6	69,7 %	31,6 %	67,2 %

El catalizador Cu/MCM-41-10 tiene la capacidad de decolorar al AM pero no de mineralizarlo, mientras que su análogo de mayor carga metálica (Cu/MCM-41-24) mineraliza más del 50 % de la solución a los 120 min de reacción, llegando casi al 70 % a las 6 h.

Para el colorante azo NG, se alcanzó un nivel máximo de mineralización del 13 %, con el catalizador Cu/MCM-41-10. En contraste, el catalizador Cu/MCM-41-24, logró una disminución del COT de apenas el 8,8 % a los 120 min de reacción, y se observó una reducción rápida de 23 % adicional en las siguientes 4 h.

El mismo comportamiento presentó el catalizador Cu/MCM-41-24 para el colorante RC, alcanzando un porcentaje de mineralización menor al 10 % a los 120 min de reacción y llegando a un 67,2 % transcurridas las 6 h. Sin embargo, en este caso la mayor eficiencia

catalítica la presentó el catalizador Cu/MCM-41-10, ya que se alcanzó la máxima mineralización a los 120 min de reacción.

En general, la muestra Cu/MCM-41-24 resultó más efectiva en la mineralización de los colorantes estudiados. La eficiencia podría atribuirse a la mayor carga metálica, aunque la especie metálica no se encuentre uniformemente dispersa sobre el soporte mesoporoso, sino que gran parte se deposita como una fase separada (CuO). No obstante, los sitios activos generados resultan suficientes y eficientes para la generación del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Para investigar la posibilidad de una reacción en fase homogénea promovida por especies metálicas solubilizadas provenientes de los catalizadores, se realizaron análisis por EAA de los líquidos residuales de las experiencias de decoloración. Los resultados obtenidos demostraron que el contenido de Cu fue menor a 0,02 % y 0,05 % para Cu/MCM-41-10 y Cu/MCM-41-24 respectivamente, confirmando la estabilidad de los catalizadores sintetizados.

Se eligió el catalizador más activo de esta serie, Cu/MCM-41-24, y a fines de comparar la E_a con la de los catalizadores funcionalizados, se realizaron experiencias de degradación del colorante AM a tres temperaturas diferentes (30, 40 y 50 °C) (Fig. 5.13).

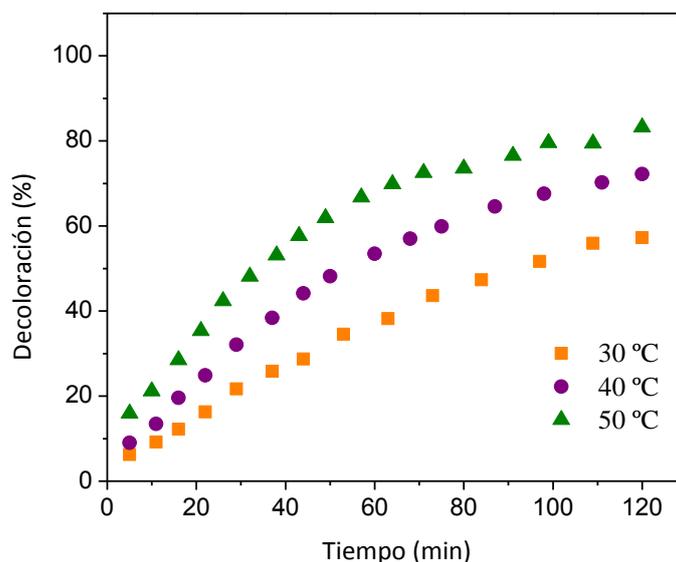


Figura 5.13. Efecto de la temperatura en la decoloración del AM utilizando Cu/MCM-41-24.

Las curvas se ajustaron con una cinética de pseudo-primer orden y se calcularon las velocidades a diferentes temperaturas (Tabla 5.5). El gráfico de Arrhenius presentó una

buena correlación lineal ($R^2 = 0,98$) y la E_a resultante fue 28 kJ mol^{-1} . Este catalizador presentó la E_a más baja de todas las calculadas para los catalizadores de Cu utilizados en la degradación de AM (Cu/MCM-41-NH₂ y Cu/SBA-16-NH₂, 29 y 42 kJ mol^{-1} , respectivamente).

Tabla 5.5. Constantes cinéticas para la decoloración de AM utilizando el catalizador Cu/MCM-41-24 a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura (°C)	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Cu/MCM-41-24	30	0,007	0,99
	40	0,011	0,99
	50	0,014	0,98

Finalmente se evaluó la capacidad de reuso del catalizador Cu/MCM-41-24 en la decoloración del AM, a lo largo de tres ciclos de reacción. Se observó una disminución en la actividad del 80 al 50 % a los 120 min de reacción.

Conclusiones parciales - Los catalizadores de Co no fueron efectivos para la degradación de los colorantes azo NG y AM. Sin embargo, tanto los catalizadores de Cu como de Co lograron decolorar la solución de RC en el periodo de tiempo evaluado. El catalizador Cu/MCM-41-24 resultó el más efectivo para la remoción de los compuestos azo con un alto porcentaje tanto de decoloración como de mineralización. Además, presentó la energía de activación más baja, y resultó estable durante tres ciclos de reacción con una eficiencia considerable.

3.2.2. Peroximonosulfato

Se realizaron experiencias de degradación de NG utilizando el PMS como agente oxidante. Se eligió este colorante azo ya que su estructura molecular, más compleja que la del AM, supone una mayor resistencia a la degradación. A pesar de que existen reportes en la literatura sobre la degradación del colorante empleando procesos tipo Fenton [9,10,11,12,13], no se ha explorado el uso de metales de transición soportados sobre materiales mesoporosos.

El agregado de PMS en las experiencias generó una disminución del pH de la solución a ≈ 3 , por lo que el pH se ajustó a 6 con KOH, previo al agregado del catalizador.

Se analizó el efecto de la masa de catalizador (25 – 100 mg), y para ello se eligió el catalizador Cu/MCM-41-24, por su mayor eficiencia en la degradación de NG utilizando PS como oxidante. También se efectuó en este caso una experiencia control en ausencia del catalizador. Se midió el COT en los líquidos residuales a los 120 min de reacción. Si bien en las tres experiencias se obtuvieron soluciones completamente incoloras y espectros sin bandas, la experiencia llevada a cabo con 100 mg de Cu/MCM-41-24 resultó más eficiente, ya que se obtuvo un 30 % más de mineralización que la experiencia llevada a cabo con 50 mg, mientras que prácticamente no hubo mineralización (5 %) cuando se utilizaron 25 mg de catalizador.

Con estas condiciones ajustadas (pH 6, 100 mg de catalizador, 38 mg de oxidante), se evaluaron los demás catalizadores sintetizados por impregnación. Se monitoreó también el cambio de pH y el remanente de oxidante al final de la reacción. La decoloración máxima se logró a los 5 min de reacción. La Figura 5.14 presenta los perfiles UV-vis de los líquidos residuales, colectados a los 120 min de reacción. El pH final no varió significativamente ($6,0 \pm 0,5$).

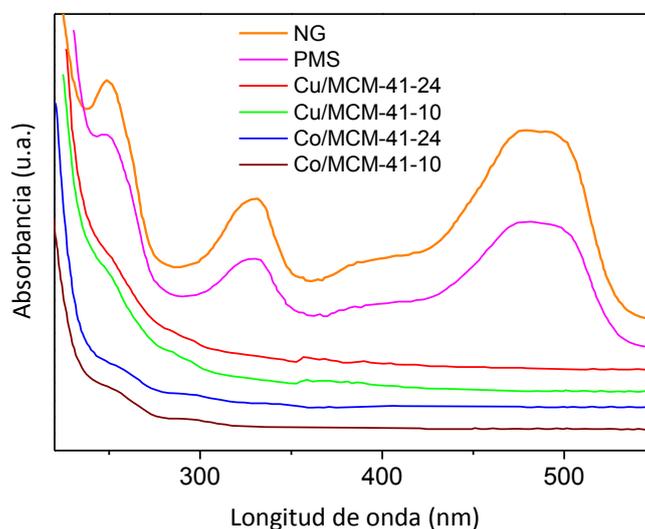


Figura 5.14. Espectros UV-vis de NG con PMS solo y PMS junto con los catalizadores a los 120 min de reacción.

Los resultados de la mineralización en términos de COT se informan en la Tabla 5.6. Con los catalizadores de Co se alcanzó un porcentaje de mineralización máximo de alrededor de 47 % dentro de las 2 h de reacción. En contraste, los catalizadores de Cu lograron un

porcentaje máximo de alrededor de 26 % para el mismo tiempo. Esto podría deberse a una activación más eficiente del PMS por el Co, lo cual coincide con la ausencia de oxidante remanente.

Tabla 5.6. Porcentajes de mineralización del NG, pH y concentración de PMS remanente a distintos tiempos de reacción.

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	PMS (ppm)	Mineralización (%)
Cu/MCM-41-24	2	76,0	21,0
	6	22,0	40,6
Cu/MCM-41-10	2	85,7	26,0
	6	1,2	28,2
Co/MCM-41-24	2	4,5	46,5
	4	0	48,8
Co/MCM-41-10	2	0	38,3
	4	0	48,3

Como se reveló en estudios previos [14,15], el Co(II) es la especie más eficiente en la activación del PMS para generar radicales $SO_4^{\bullet-}$ altamente oxidantes. Los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado, mostrando que la mineralización de NG empleando PMS es mayor que la mineralización del mismo colorante empleando PS.

La estabilidad catalítica de Co/MCM-41-24 se examinó a través de estudios de reuso. Los resultados, expresados en valores de porcentaje de mineralización, se presentan en la Figura 5.15. La actividad catalítica del sólido frente a la degradación de NG disminuyó ligeramente en el segundo ciclo de uso, con un porcentaje de remoción del 41 % luego de 120 min de reacción. En el tercer ciclo, la actividad disminuyó ligeramente, alcanzando una eliminación del colorante del 38%.

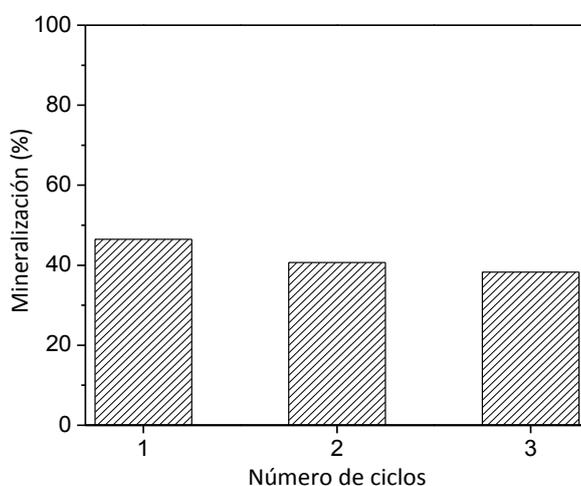
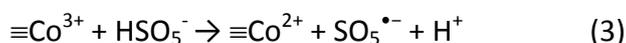
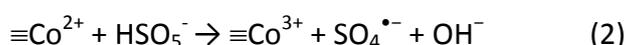


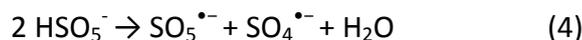
Figura 5.15. Reuso de Co/MCM-41-24 en la degradación de NG utilizando PMS.

La ligera disminución de la actividad después de varios ciclos de uso podría sugerir la regeneración de los sitios activos del catalizador. Esto podría deberse a la doble función del PMS (Fig. 5.16): en primer lugar, la generación del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a través del clivaje homolítico del enlace peróxido (O-O) del PMS mediante la transferencia de un electrón del Co (Ecuación 2). El radical generado tiene un $E^0 = 2,60 \text{ V}$, mayor que HSO_5^- ($E^0 = 1,75 \text{ V}$), por lo que se convierte en un mejor agente oxidante para la degradación del contaminante orgánico. Luego, el Co oxidado en la superficie del catalizador se puede reducir nuevamente a su estado de oxidación original a través de un proceso de reducción por el PMS, produciendo el radical $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (Ecuación 3):



El radical $\text{SO}_5^{\bullet-}$ es un agente oxidante débil ($E^0 = 1,10 \text{ V}$) pero contribuye a la regeneración del catalizador [16].

La reacción global surge de las Ecuaciones 2 y 3:



El mecanismo propuesto es consistente con la ligera variación de pH en la solución durante la degradación oxidativa de NG.

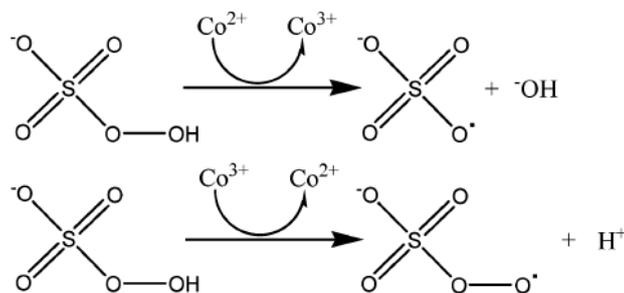


Figura 5.16. Activación del PMS mediada por Co [17].

Conclusiones parciales - Con los catalizadores impregnados se logra una mayor degradación del colorante NG empleando PMS como oxidante, comparando con PS (Tabla 5.4). La diferente reactividad de los peróxidos (PS y PMS) en la oxidación catalítica heterogénea fue similar a la observada por Anipsitakis y Dionysiou [18] para la oxidación catalítica homogénea. Esto podría indicar que la estructura asimétrica del PMS le confiere mayor facilidad a la activación en la oxidación catalítica heterogénea [19,20].

- ¹ C.J. Liang, C.F. Huang, N. Mohanty, R.M. Kurakalva, A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere* **73** (2008) 1540-1543.
- ² S. Waclawe, K. Grübel, M. Černík, Simple spectrophotometric determination of monopersulfate, *Spectrochim. Acta A* **149** (2015) 928-933.
- ³ I.A. Salem, H.A. El-Ghamry, M.A. El-Ghobashy, Catalytic decolorization of Acid blue 29 dye by H₂O₂ and a heterogeneous catalyst, *BENI-SEUF UNIV. J. APPL. SCI.* **3** (2014) 186-192.
- ⁴ Y. Yao, C. Xu, S. Yu, D. Zhang, S. Wang, Facile Synthesis of Mn₃O₄-Reduced Graphene Oxide Hybrids for Catalytic Decomposition of Aqueous Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 3637-3645.
- ⁵ P. Shukla, H.Q. Sun, S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment, *Catal. Today* **175** (2011) 380-385.
- ⁶ D. Chen, Y. Li, J. Zhang, J.Z. Zhou, Y. Guo, H. Liu, Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* **185** (2012) 120-126.
- ⁷ R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* **53** (1999) 51-59.
- ⁸ E. Saputra, S. Muhammada, H. Sun, H.-M. Ang, M. O. Tadé, S. Wang, Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions, *Appl. Catal., B* **142-143** (2013) 729-735.
- ⁹ X.-R. Xu, X.-Z. Li, Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, *Sep. Purif. Technol.* **72** (2010) 105-111.
- ¹⁰ C. Wang, J. Wan, Y. Ma, Y. Wang, Degradation of Orange G catalyzed by Fe/GAC in the presence of persulfate, *Chin. J. Env. Eng.* **9** (2015) 213-218.
- ¹¹ S.-P. Sun, C.-J. Li, J.-H. Sun, S.-H. Shi, M.-H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* **161** (2009) 1052-1057.
- ¹² J.-H. Park, J.J. Wang, R. Xiao, N. Tafti, R.D. De Laune, D.-C. Seo, Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst, *Bioresour. Technol.* **249** (2018) 368-376.
- ¹³ H. Wu, X. Dou, D. Deng, Y. Guan, L. Zhang, G. He, Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite, *Environ. Technol.* **33** (2012) 1545-1552.
- ¹⁴ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 4790-4797.
- ¹⁵ R.C. Kuhad, N. Sood, K.K. Tripathi, A. Singh, O.P. Ward, Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents, *Adv. Appl. Microbiol.* **56** (2004) 185-213.

- ¹⁶ W.-D. Oh, Z. Dong, T.-T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Appl. Catal., B* **194** (2016) 169-201
- ¹⁷ G.P. Anipsitakis, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Heterogeneous Activation of Oxone Using Co_3O_4 , *J. Phys. Chem. B* **109** (27) (2005) 13052-13055.
- ¹⁸ G. P. Anipsitaki, D. D. Dionysiou, Radical Generation by the Interaction of Transition Metals With Common Oxidants, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3705-3712.
- ¹⁹ G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, M.A. Gonzalez, Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1000-1007.
- ²⁰ J. Fernandez, P. Maruthamuthu, A. Renken, J. Kiwi, Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/ Co^{2+} reagent in Fenton-like processes, *Appl. Catal. B Environ.* **49** (2004) 207-215.

« Capítulo VI »

Reducción catalítica del 4-NF



1. Reducción del 4-NF utilizando catalizadores mesoporosos de Cu

Como ya se mencionó en el Capítulo I, la reacción de reducción de 4-NF se ve altamente favorecida por la acción de catalizadores basados en metales nobles. Sin embargo, desde una perspectiva catalítica, estos metales resultan costosos y escasos. Comparativamente, el Cu surge como una alternativa económica, ya que se pueden alcanzar grandes conversiones en condiciones suaves, incluso a temperatura ambiente.

Hasta el momento y según nuestro conocimiento, el material silíceo hexagonal, MCM-41 como soporte de especies de Cu no ha sido aplicado en la reducción del 4-NF a 4-AF en medio acuoso. Es por esto que se decidió evaluar la actividad catalítica de los materiales de Cu preparados en este trabajo de tesis en esta reacción.

2. Experimental

La reducción catalítica del 4-NF a 4-AF se realizó a temperatura ambiente en una celda óptica de cuarzo de 3 mL y se siguió midiendo barridos espectrales en el intervalo 250-550 nm, en un espectrómetro UV-Vis Agilent 8453 con un detector de arreglo de diodo. Se preparó una solución de 4-NF de concentración 0,05 mM.

En un estudio cinético tipo, 3 mL de la solución de 4-NF se transfirieron a la celda UV-Vis seguidos de la adición de 5,4 mg de NaBH_4 (0,15 mmoles). El catalizador sólido (1 mg para Cu/MCM-41-10 y 3 mg para Cu/MCM-41-24) se agregó a la cubeta y se midieron espectros a intervalos de 2 s para Cu/MCM-41-10 y 5 s para Cu/MCM-41-24. La relación en masa catalizador/4-NF/ NaBH_4 fue 1/0,0209/5,4 y 1/0,0070/1,8 para Cu/MCM-41-10 y Cu-MCM-41-24, respectivamente.

Para evaluar la reutilización de los catalizadores, se repitió la experiencia en mayor escala, con 20 mg de catalizador en un balón de fondo plano, bajo agitación magnética, a temperatura ambiente y manteniendo la relación original catalizador/4-NF. Los espectros fueron recogidos después de los 30 s de reacción retirando alícuotas de 3 mL del medio de reacción. Después de cada ciclo catalítico, los sólidos se filtraron y el catalizador fue reutilizado en una nueva experiencia sin ningún tratamiento previo. Este procedimiento se repitió hasta diez veces.

3. Resultados y discusión

La reducción de 4-NF se siguió a través de la disminución de la absorbancia de la banda electrónica a 400 nm correspondiente a la presencia del ión nitrofenolato en medio básico. Luego del agregado del agente reductor NaBH_4 , la banda de absorción original del 4-NF en agua a 317 nm se desplazó a 400 nm (cambió de amarillo claro a amarillo oscuro) debido a la formación del ión 4-nitrofenolato. La misma se mantuvo inalterable durante 15 min y la reacción sólo comenzó después de la adición del catalizador.

En presencia de los catalizadores, la solución se fue decolorando durante la reacción. La intensidad de la banda electrónica a 400 nm disminuyó y al mismo tiempo, una nueva banda electrónica de absorción cercana a 300 nm apareció, debida a la formación del producto reducido, 4-AF. Ambos catalizadores mostraron una excelente actividad catalítica en la reducción de 4-NF, logrando una conversión máxima del sustrato de casi 100 % dentro de los 30 y 50 s de reacción para Cu/MCM-41-10 y Cu/MCM-41-24, respectivamente (Fig. 6.1a-b). En la ausencia de catalizador, no se observó ningún cambio de color al mismo tiempo de reacción, sugiriendo que el NaBH_4 no puede reducir los iones 4-nitrofenolato por sí mismo. Este mismo comportamiento se obtuvo cuando se evaluó el catalizador en reacción, en ausencia del reductor.

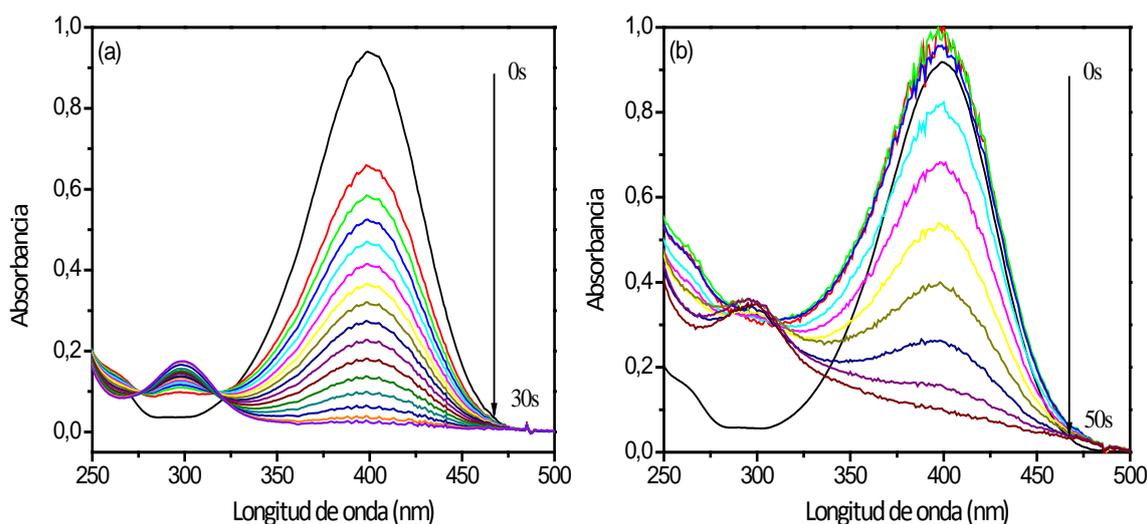


Figura 6.1. Espectros UV-Vis en función del tiempo para la reducción del 4-NF catalizado por (a) Cu/MCM-41-10 y (b) Cu/MCM-41-24.

El mecanismo de reacción catalítica se puede explicar en términos del modelo Langmuir-Hinshelwood [1], y se ilustra en la Figura 6.2. El agente reductor NaBH_4 se ioniza en agua para generar iones BH_4^- , produciendo aniones hidruro que se adsorben sobre la superficie del catalizador. Estos iones hidruro adsorbidos reaccionan con el 4-NF, sobre la superficie del catalizador, dando el producto 4-AF que finalmente se desorbe. La reacción de reducción se puede resumir como se indica en la ecuación 1.

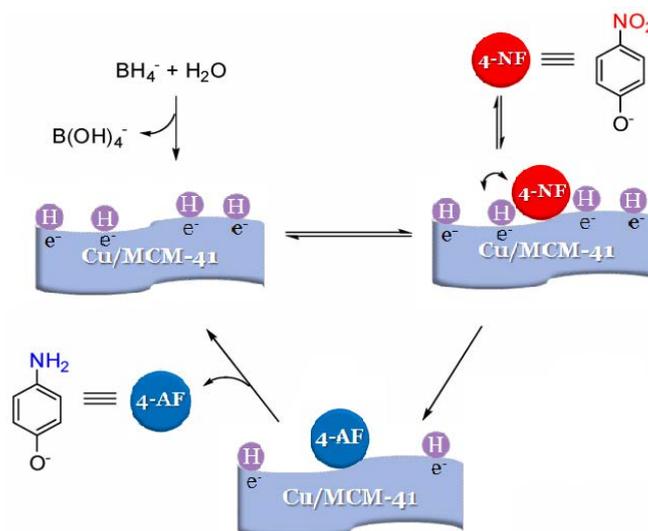
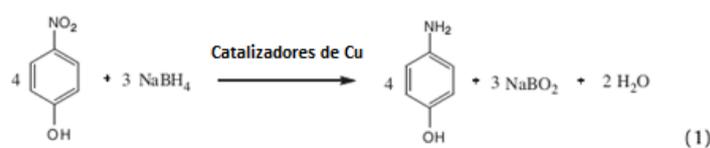


Figura 6.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para la reducción del 4-NF a 4-AF catalizado por catalizadores de Cu en presencia de NaBH_4 .



Como el NaBH_4 se agregó en exceso en comparación a la concentración de 4-NF, el proceso de reducción catalítica podría considerarse como una reacción de pseudo-primer orden, y por lo tanto, la correlación entre $\ln(C_t/C_0)$ y el tiempo de reacción es lineal (Fig. 6.3). La absorbancia a tiempo t (A_t) y tiempo $t = 0$ (A_0) son equivalentes a la concentración de 4-NF a tiempo t (C_t) y tiempo $t = 0$ (C_0). La constante de velocidad aparente, k_{app} , se calculó a partir de la pendiente en la Figura 6.3. Los valores se resumen en la Tabla 6.1, junto con las constantes de velocidades normalizadas por mmol de contenido metálico real, medido por EAA (k_r).

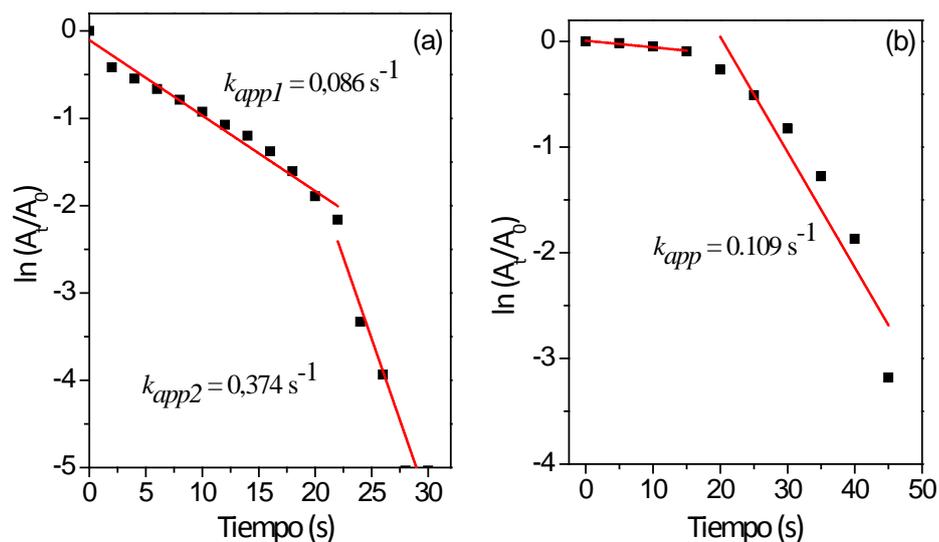


Figura 6.3. Gráfico de pseudo-primer orden para la reducción de 4-NF con (a) Cu/MCM-41-10 y (b) Cu/MCM-41-24.

Tabla 6.1. Parámetros catalíticos para la reducción del 4-NF catalizada por catalizadores de Cu.

Catalizador	t^a (s)	t_i^b	k_{app}^c (s^{-1})	k_r^d ($s^{-1} \text{ mmol}^{-1}$)
Cu/MCM-41-10	30	0	0,086 ($r^2 = 0,974$)	409
			0,374 ($r^2 = 0,916$)	
Cu/MCM-41-24	50	15	0,109 ($r^2 = 0,877$)	13

^a Tiempo de reacción necesario para alcanzar la mayor conversión del 4-NF a 4-AF.

^b Período de inducción.

^c Determinado de la pendiente de la ecuación $\ln(A_t/A_0) = -kt$.

^d Calculado como $k_r = k_{app} (s^{-1})/n_{Cu}$ (mmol).

En la Figura 6.3 se puede observar que a partir de la adición del catalizador Cu/MCM-41-24, se requiere un cierto período de tiempo (período de inducción, t_i) de 15 s, para que la reacción de reducción comience. Pasado este tiempo, la reacción se vuelve estacionaria, y sigue una ley de velocidad de primer orden. Se calculó la k_{app} , teniendo en cuenta la parte lineal. Por el contrario, no se observó período de inducción en el caso de Cu/MCM-41-10. La reacción de reducción comenzó inmediatamente luego de la adición del catalizador observándose una relación lineal para toda la reacción pero con dos pendientes diferentes, con una velocidad de reacción más lenta en los primeros 20 s. Esto podría deberse a una competencia entre la reducción del sustrato vs la adsorción del sustrato/reductor en la superficie del catalizador.

La k_{app} calculada de la última recta arrojó un valor de $0,374 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 6.3a), que es considerablemente mayor a las velocidades obtenidas con otros catalizadores de Cu

informados en la literatura. Por ejemplo, Nasrollahzadeh y col. [2] sintetizaron NPs de CuO utilizando un extracto acuoso de la planta medicinal *Gundelia tournefortii* como agente reductor suave, y obtuvieron una constante de velocidad de $0,045 \text{ s}^{-1}$ en condiciones similares. En el review de Zhao y col. [3] se reportaron valores de velocidad comprendidos entre $1,6 \times 10^{-3}$ y $2,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para catalizadores de NPs de Cu obtenidos por diferentes métodos. Por otro lado, los autores señalaron que se debe tener precaución al utilizar NPs de Cu(0) debido a su alta propensión a la oxidación; de esta forma, las NPs de CuO serían, de hecho, las responsables de la actividad catalítica. Investigaciones realizadas por Morales y col. [4] utilizando catalizadores de Cu y Pd soportados sobre grafito de alta área superficial, reportaron constantes de velocidad más bajas ($0,299 \text{ s}^{-1}$) en las mismas condiciones de reacción. Además, en la Tabla 6.2 se presenta una breve revisión sobre diferentes catalizadores de CuO para la reducción de 4-NP a 4-AP.

Tabla 6.2. Comparación de las velocidades de reacción (k) de diferentes catalizadores de CuO para la reducción de 4-NF a 4-AP.

Muestra	Cantidad (mg)	[NaBH ₄] (mM)	[4-NP] (mM)	Constantes de velocidad (k) (s^{-1})	Ref.
CuO nanoestructuras huecas	1	6,7	0,10	13×10^{-3}	[5]
CuO nanovarillas	1	100	6,00	$6,7 \times 10^{-3}$	[6]
CuO NPs	2	8	0,12	2×10^{-3}	[7]
CuO nanohojas	0.3	20	0,10	$35,5 \times 10^{-3}$	[8]

A partir de la comparación de las velocidades de reacción reportadas en la Tabla 6.2, cabe destacar que ambos materiales preparados en este trabajo presentaron una mejor actividad catalítica, en términos de k_{app} , para la reducción de 4-NF. De hecho, Cu/MCM-41-10 presentó una velocidad más de ocho veces mayor. Esto podría atribuirse a una eficiente dispersión de la fase de CuO sobre el soporte mesoporoso.

El período de inducción observado en la Figura 6.3b fue informado también por otros grupos para diferentes sistemas [2,4,9,10]. Este período generalmente es atribuido al

tiempo de difusión requerido para que el 4-NF sea adsorbido sobre la superficie del catalizador antes de que comience la reacción. Sin embargo, el control de la difusión puede descartarse definitivamente en el caso de nuestros catalizadores mesoporosos. Wunder y col. [10] sugirieron que este tiempo se puede atribuir a un reordenamiento de la superficie, necesario para transformar las NPs metálicas en un catalizador activo. Por otra parte, Nemanashi y col. [11] señalaron este período como el tiempo necesario para que el NaBH_4 elimine los óxidos superficiales.

Una mejor comparación de las actividades catalíticas de los materiales se puede realizar normalizando los valores k_{app} con la cantidad de Cu en cada catalizador (medido por EAA). Así, se determinó una segunda constante (k_r , Tabla 6.1). Este valor es significativamente mayor para Cu/MCM-41-10 ($409 \text{ s}^{-1}\text{mmol}^{-1}$) que para Cu/MCM-41-24 ($13 \text{ s}^{-1}\text{mmol}^{-1}$), y destaca su mejor rendimiento catalítico a pesar de la menor carga metálica de Cu. Aunque Cu/MCM-41-10 tiene un área superficial más baja ($547 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que Cu/MCM-41-24 ($864 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), podría suponerse que el metal se encuentra más homogéneamente disperso sobre la superficie de este catalizador, hecho que se corrobora con los resultados obtenidos por XPS y DRX.

Se estudió la posibilidad de reutilización recuperando los catalizadores de la mezcla de reacción por filtración y probándolos en un nuevo ciclo de reacción sin ningún tratamiento previo. Como se muestra en la Figura 6.4, ambos catalizadores se pueden reciclar y reutilizar exitosamente durante al menos diez veces consecutivas sin pérdida de actividad, lo que sugiere la alta estabilidad de los materiales. En el caso de Cu/MCM-41-10, el catalizador preservó el rendimiento catalítico en términos de tiempo de reacción y conversión de 4-NF. Por otro lado, cuando se probó Cu/MCM-41-24, se observó que en el primer ciclo la conversión a los 30 s de reacción es menor y luego mejora en los siguientes ciclos (Fig. 6.4). Este resultado podría sugerir la desaparición del tiempo de inducción debido a un cambio en la superficie del catalizador, como se mencionó anteriormente, y es acompañado con una variación en el color del sólido luego de la primera reacción.

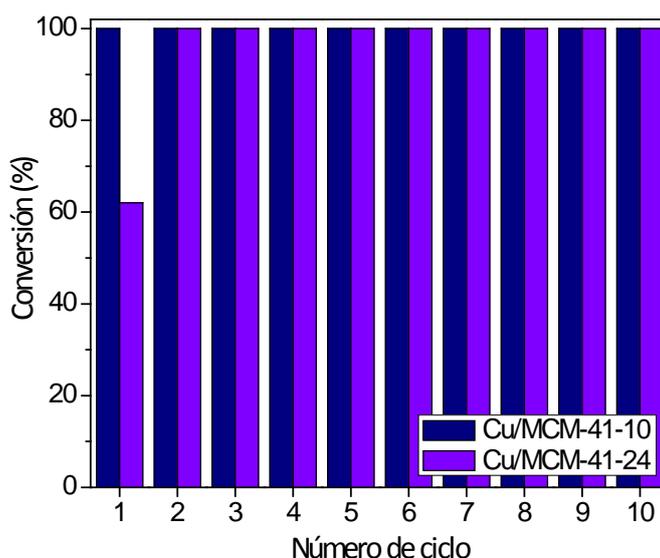


Figura 6.4. Reuso de los catalizadores de Cu. Conversiones calculadas luego de los 30 s de reacción.

Después de diez ciclos consecutivos, los catalizadores de Cu se caracterizaron por FTIR. No se observaron cambios en los espectros FTIR de los catalizadores Cu/MCM-41-10 y Cu/MCM-41-24 luego de los ciclos de reuso cuando se los comparó con los espectros de los materiales originales, lo que confirma la preservación de la estructura sólida.

Conclusiones parciales - Ambos catalizadores son altamente activos para la reducción del 4-NF a 4-AF (conversión del sustrato $\approx 100\%$), con valores de k_r significativamente mayores para Cu/MCM-41-10 ($409\text{ s}^{-1}\text{mmol}^{-1}$) que para Cu/MCM-41-24 ($13\text{ s}^{-1}\text{mmol}^{-1}$). Se pudieron reutilizar hasta en diez ciclos consecutivos, manteniendo o incluso aumentando la performance catalítica, como en el caso de Cu/MCM-41-24, y reteniendo la estructura original.

¹ S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 8814-8820.

² M. Nasrollahzadeha, M. Maham, S.M. Sajadi, Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of Gundeliatournefortiand evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol, *J. Colloid Interface Sci.* **455** (2015) 245-253.

³ P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, D. Astruc, Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold and other transition metal nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.* **287** (2015) 114-136.

- ⁴ M.V. Morales, M. Rocha, C. Freire, E. Asedegbega-Nieto, E. Gallegos-Suarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature, *Carbon* **111** (2017) 150-161.
- ⁵ I. Singh, K. Landfester, A. Chandra, R. Muñoz-Espí, A new approach for crystallization of copper(II) oxide hollow nanostructures with superior catalytic and magnetic response, *Nanoscale* **7** (2015) 19250-19258.
- ⁶ A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, CuO nanostructures: facile synthesis and applications for enhanced photodegradation of organic compounds and reduction of p-nitrophenol from aqueous phase, *RSC Adv.* **6** (2016) 41348-41363.
- ⁷ A. Sharma, R.K. Dutta, A. Roychowdhury, D. Das, A. Goyal, A. Kapoor, Cobalt doped CuO nanoparticles as a highly efficient heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *Appl. Catal. A* **543** (2017) 257-265.
- ⁸ W. Che, Y. Ni, Y. Zhang, Y. Ma, Morphology-controllable synthesis of CuO nanostructures and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, *J. Phys. Chem. Solids* **77** (2015) 1-7.
- ⁹ P. Herves, M. Perez-Lorenzo, L.M. Liz-Marzan, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chem. Soc. Rev.* **41** (17) (2012) 5577-5587.
- ¹⁰ S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidenced for substrate-induced surface restructuring, *ACS Catal.* **1** (8) (2011) 908-916.
- ¹¹ M. Nemanashi, R. Meijboom, Synthesis and characterization of Cu, Ag, and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *J. Colloid. Interface Sci.* **389** (1) (2013) 260-267.

Conclusiones Generales



La mayoría de las conclusiones obtenidas ya fueron enunciadas parcialmente en cada uno de los capítulos de esta tesis.

A modo de conclusión final se puede mencionar que se han cumplido satisfactoriamente los objetivos enunciados al principio de este trabajo. Se prepararon catalizadores compuestos por una única fase, basados en el óxido de hierro (III) goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), y en espinelas de Cu-Mn (CuMn_2O_4) y Co-Mn (CoMn_2O_4). Se llevó a cabo una profunda caracterización estructural de los mismos, determinando la naturaleza del material obtenido, así como también su morfología y área superficial específica, mediante diferentes técnicas. También se analizaron las características químicas y la composición metálica de los óxidos. Los materiales obtenidos se evaluaron en la eliminación del colorante azo AM a temperatura ambiente, mediante el empleo de diferentes agentes oxidantes (PS y PMS). Tanto los óxidos de hierro como las espinelas resultaron eficientes para la degradación del AM en medio acuoso. Se ha demostrado que la misma ocurre por diferentes vías, dependiendo del catalizador. En el caso de las goetitas sustituidas con heteroátomos en estado de oxidación trivalente, la degradación ocurre por oxidación directa del PS, mientras que las espinelas catalizan la formación de radicales, responsables de la mineralización del contaminante.

En este trabajo ha quedado evidenciado que los soportes silíceos mesoporosos de alta área superficial son muy apropiados para la deposición de metales con buena dispersión, ya que permite el desarrollo de catalizadores eficientes y estables. Se prepararon catalizadores metálicos soportados sobre MCM-41, SBA-15 y SBA-16 previamente funcionalizados con APTES. Se obtuvieron materiales con una alta carga metálica que resultaron eficientes para la decoloración de AM, NG y RC, pero no para su mineralización. Cuando los materiales catalíticos se prepararon por impregnación del soporte MCM-41 se obtuvieron catalizadores estables y activos tanto para la decoloración como para la mineralización de los contaminantes estudiados. El mecanismo procedió a través de reacciones radicalarias, con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ como principal responsable de la degradación.

Se demostró que los materiales son estables y mantienen su actividad luego de sucesivos ciclos, tanto hacia la degradación como a la mineralización.

La combinación de tecnologías de descontaminación basadas en la generación de radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con otros sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales es conceptualmente factible y atractiva, ya que puede dar lugar a un proceso sostenible si el diseño es adecuado y se produce la optimización de los procesos.

Los catalizadores de Cu soportados sobre MCM-41 obtenidos por impregnación también se evaluaron en la reacción reducción de 4-NF en medio acuoso. Los materiales mostraron una actividad catalítica excelente, con una alta estabilidad que se mantuvo luego de 10 ciclos de uso. La respuesta catalítica de estos materiales fue incluso superior a las de los metales nobles utilizados tradicionalmente, registrados en la literatura. El reemplazo de metales preciosos tales como Pd, Au y Pt, para la remediación de contaminantes del agua, por metales no preciosos como el Cu es de gran importancia económica, ya que implica el uso de métodos verdes menos costosos.

« Anexo I »

*Refinamiento Rietveld de las
goetitas modificadas*



Los datos fueron refinados por la Dra. Mariana Alvarez y publicados en [1]. Se determinaron por el método Rietveld los cambios en la estructura y el tamaño de cristalito de los óxidos.

Los difractogramas de rayos X se colectaron en un difractómetro Siemens D5000 utilizando un monocromador de grafito. Los perfiles se midieron entre 17,5 y 130° (2θ), con un paso de 0,025° y una velocidad de 8 s/paso. Los datos se analizaron utilizando el software GSAS [2] con la interfaz EXPGUI [3]. Debido a que los picos de difracción muestran un ensanchamiento anisotrópico en función de 2θ , las dimensiones de camino coherente de difracción (MCP) o tamaño de cristalito, se determinaron en las direcciones paralelas (P_{paral}) y perpendicular (P_{perp}) al eje de anisotropía correspondiente. Las dimensiones de cristalitos se calcularon teniendo en cuenta el ensanchamiento instrumental determinado previamente utilizando un patrón NIST SRM 660 hexaboruro de lantano (LaB_6). Los parámetros iniciales de la celda unidad y las coordenadas atómicas para la goetita fueron tomados de la literatura [4]. El grupo espacial utilizado fue Pbnm y los perfiles de los picos fueron ajustados usando la función pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [5]. Los datos se resumen en las Tablas A1.1 a 3.

¹ M. Alvarez, A.E. Tufo, C. Zenobi, C.P. Ramos, E.E. Sileo, Chemical, structural and hyperfine characterization of goethites with simultaneous incorporation of manganese, cobalt and aluminum ions, *Chem. Geol.* **414** (2015) 16-27.

² A.C. Larson, R.B. Von Dreele (1996). General structure analysis system (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.

³ B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* **34** (2002) 210-213.

⁴ A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic, W. Wolski, Neutron diffraction studies of α -FeOOH, *Phys. Status Solidi B* **26 (2)** (1968) 429-434.

⁵ P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 , *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 79-83.

Tabla A1.1. Composición química de las muestras.

Muestra	$\chi_{\text{Mn}}^{\text{a}}$	$\chi_{\text{Al}}^{\text{a}}$	$\chi_{\text{Co}}^{\text{a}}$	$\chi'_{\text{Mn}}^{\text{b}}$	$\chi'_{\text{Al}}^{\text{b}}$	$\chi'_{\text{Co}}^{\text{b}}$	Goetita (estequiometría teórica)
$\text{Co}_0\text{Al}_0\text{Mn}_0$ (goetita pura)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	FeOOH
$\text{S}_\text{I}-\text{Co}_{12}\text{Mn}_0$	0,0	-	12,0	0,0	-	7,4	$\text{Fe}_{0,926}\text{Co}_{0,074}\text{OOH}$
$\text{S}_\text{I}-\text{Co}_9\text{Mn}_3$	3,0	-	9,0	2,1	-	6,3	$\text{Fe}_{0,916}\text{Co}_{0,063}\text{Mn}_{0,021}\text{OOH}$
$\text{S}_\text{I}-\text{Co}_6\text{Mn}_6$	6,0	-	6,0	4,6	-	4,5	$\text{Fe}_{0,909}\text{Co}_{0,045}\text{Mn}_{0,046}\text{OOH}$
$\text{S}_\text{I}-\text{Co}_3\text{Mn}_9$	9,0	-	3,0	7,5	-	2,3	$\text{Fe}_{0,902}\text{Co}_{0,023}\text{Mn}_{0,075}\text{OOH}$
$\text{S}_\text{I}-\text{Co}_0\text{Mn}_{12}$	12,0	-	0,0	10,2	-	0,0	$\text{Fe}_{0,898}\text{Mn}_{0,102}\text{OOH}$
$\text{S}_\text{II}-\text{Co}_9\text{Al}_3$	-	3,0	9,0	-	2,9	6,5	$\text{Fe}_{0,922}\text{Co}_{0,049}\text{Al}_{0,029}\text{OOH}^*$
$\text{S}_\text{II}-\text{Co}_6\text{Al}_6$	-	6,0	6,0	-	4,0	4,2	$\text{Fe}_{0,927}\text{Co}_{0,033}\text{Al}_{0,040}\text{OOH}^*$
$\text{S}_\text{II}-\text{Co}_3\text{Al}_9$	-	9,0	3,0	-	6,7	2,2	$\text{Fe}_{0,911}\text{Co}_{0,022}\text{Al}_{0,067}\text{OOH}$
$\text{S}_\text{II}-\text{Co}_0\text{Al}_{12}$	-	12,0	0,0	-	10,5	0,0	$\text{Fe}_{0,895}\text{Al}_{0,105}\text{OOH}$
$\text{Co}_4\text{Al}_4\text{Mn}_4$	4,0	4,0	4,0	2,8	3,1	2,4	$\text{Fe}_{0,917}\text{Mn}_{0,028}\text{Co}_{0,024}\text{Al}_{0,031}\text{OOH}$

^aInicial; ^bIncorporado

χ_{Me} expresado como $[\text{Me}] \times 100 / ([\text{Me}] + [\text{Fe}])$ (mol mol⁻¹%)

El subíndice indica el contenido nominal de Mn, Co y Al en cada muestra

*Estequiometrías estimadas a partir del tamaño de los parámetros de celda

χ' indica la concentración total en el producto final o productos

Tabla A1.2. Parámetros de celda unidad y composición de la fase obtenido por refinamiento Rietveld.

Muestra	Co ₀ Al ₀ Mn ₀	S _I -Co ₁₂ Mn ₀	S _I -Co ₉ Mn ₃	S _I -Co ₆ Mn ₆	S _I -Co ₃ Mn ₉	S _I -Co ₀ Mn ₁₂	S _{II} -Co ₉ Al ₃	S _{II} -Co ₆ Al ₆	S _{II} -Co ₃ Al ₉	S _{II} -Co ₀ Al ₁₂	Co ₄ Mn ₄ Al ₄
Fases (% en peso)	goetita (100 %)	goetita (100 %)	goetita (100%)	goetita (100 %)	goetita (100 %)	goetita (100 %)	goetita (90,11 %) Co-ferrita (9,89%)	goetita (91,61 %) Co-ferrita (8,39 %)	goetita (100 %)	goetita (100 %)	goetita (100 %)
a (Å)	4,6132(2)	4,5764(4)	4,5831(4)	4,5895(3)	4,5942(3)	4,5942(2)	4,6081(5)	4,6061(4)	4,6066(3)	4,6030(3)	4,6033(4)
b (Å)	9,9600(2)	9,9184(7)	9,9349(6)	9,9518(5)	9,9714(4)	9,9714(4)	9,9381(6)	9,9277(6)	9,9210(4)	9,9068(4)	9,9365(5)
c (Å)	3,0243(2)	3,0102(7)	3,0141(2)	3,0173(1)	3,0178(1)	3,0178(1)	3,0170(2)	3,0144(1)	3,0126(1)	3,0090(1)	3,0162(2)
*a=b=c (Å)							8,3842(30)	8,3957(84)			
Volumen (Å ³)	138,959(11)	136,635(24)	137,244(20)	137,890(17)	138,249(13)	138,248(14)	138,165(24)	137,840(21)	137,688(15)	137,213(14)	137,964(17)
L _{paral} (nm)	68	26	27	30	42	42	46	59	52	63	49
L _{perp} (nm)	95	100	155	318	333	384	227	192	446	564	144
W _{Rp}		14,00	14,34	12,45	15,62	15,57	13,83	13,83	13,07	10,47	15,34
R _p		10,60	11,22	9,98	9,69	10,99	11,06	10,00	10,50	7,96	11,47
Chi ²		1,16	1,254	1,19	1,24	1,23	1,49	1,21	1,18	1,12	1,26
R _{Bragg}		6,94	6,39	5,94	6,11	6,04	7,32	6,42	6,11	6,03	8,38

Nota: $R_p = 100 \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$; $w_{Rp} = 100 [\sum w_i (I_o - I_c)^2 / \sum (w_i I_o)^2]^{0.5}$; $R_{Bragg} = 100 \sum |I_{ko} - I_{kc}| / \sum I_{ko}$; $\chi^2 = \sum w_i (I_o - I_c)^2 / (N - P)$. I_o y I_c = intensidades observadas y calculadas; w_i = peso asignado a cada nivel de intensidad. I_{ko} y I_{kc} = intensidades observadas y calculadas para las reflexiones k de Bragg. N y P = número de punto de datos en el patron número de parametros refinados. Los valores entre paréntesis son esd para las figuras menos significativas de los datos mostrados, los valores esd fueron tomados del ciclo final del refinamiento Rietveld.

*Parámetro de celda unidad para Co-ferrita.

Tabla A1.3. Relación longitud-ancho, área superficial específica y valores de PIE para ambas series de muestras.

Muestras	Ancho (W) (nm)	Longitud (L) (nm)	L/W	ASE (m ² g ⁻¹)
Co ₀ Mn ₀ Al ₀	110	903	8,2	36 ± 1
S _I -Co ₁₂ Mn ₀	29	567	19,5	109 ± 1
S _I -Co ₉ Mn ₃	39	452	11,6	58 ± 1
S _I -Co ₆ Mn ₆	44	693	15,7	55 ± 1
S _I -Co ₃ Mn ₉	58	827	14,3	42 ± 1
S _I -Co ₀ Mn ₁₂	61	884	13,8	28 ± 1
S _{II} -Co ₉ Al ₃	91	515	5,7	38 ± 1
S _{II} -Co ₆ Al ₆	59	419	7,1	43 ± 1
S _{II} -Co ₃ Al ₉	50	304	6,1	36 ± 1
S _{II} -Co ₀ Al ₁₂	91	386	4,2	26 ± 1
Co ₄ Al ₄ Mn ₄	80	643	8,0	64 ± 1

« Anexo II »

Refinamiento Rietveld de las espinelas de Mn



Los datos fueron analizados por la Dra. Alejandra Diez y publicados en [1]. Se trabajó con un difractómetro PAN Analytical X'Pert Pro (operado a 40 kV y 40 mA) con una radiación $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, entre 10 y 130° (2 θ), con un paso de 0,002° (2 θ) y una velocidad de 10 s/paso. Para el refinamiento Rietveld se utilizó el programa FULLPROF [2]. Los perfiles de los picos fueron comparados usando la función pseudo-Voigt. Los datos obtenidos para las espinelas CuMn_2O_4 y CoMn_2O_4 se resumen en las Tablas A2.1 a 6.

Tabla A2.1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura para CuMn_2O_4 .

Fases	$\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	Mn_3O_4
Porcentaje (% peso)	88	12
Sistema cristalino	Cúbico	Tetragonal
Grupo espacial	$Fd-3m$	$I4_1/amd$
a (nm)	0,82853(8)	0,57525(9)
c (nm)		0,94142(3)
V (nm ³)	0,56875(1)	0,31153(9)
Tamaño del cristalito (nm)	18,9	-
Factores de acuerdo		
R_p		7,0
R_{WP}		10,1
R_{exp}		5,9
χ^2		3,0

Tabla A2.2. Coordenadas atómicas, parámetros de desplazamiento atómico y factores de ocupación de sitios (fos) para $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Sitio	Átomo	Posiciones de Wyckoff	x	y	z	fos	B_{iso}
O1	O^{2-}	32e	0,2552(2)	0,2552(2)	0,2552(2)	1	1,14(3)
Mn1	Mn^{3+}	8a	1/8	1/8	1/8	1	0,81(2)
Mn2	Mn^{4+}	16d	1/2	1/2	1/2	0,33	0,93(2)
Cu1	Cu^{2+}	16d	1/2	1/2	1/2	0,66	0,93(2)

¹ A.S. Diez, S. Schlichter, V. Tomanec, E.V. Pannunzio Miner, M. Alvarez, M. Dennehy, Spinel manganites synthesized by combustion method: Structural characterization and catalytic activity in the oxidative degradation of organic pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5** (2017) 3690-3697.

² J. Rodríguez-Carbajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B* **192** (1993) 55-69.

Tabla A2.3. Ángulos y distancias para $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

	Distancias (nm)	Ángulos (grados)
(Mn1)-O ($\times 6$)	0,20071(2)	
O-(Mn1)-O		109,07(7)
(Mn2,Cu1)-O	0,19788(2)	
O-(Mn2,Cu1)-O		180,0(1)

Tabla A2.4. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de estructura para CoMn_2O_4 .

Fases	CoMn_2O_4
Porcentaje (% peso)	100
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espaciador (numero)	$I4_1/amd$ (#141)
a (nm)	0,57233(7)
c (nm)	0,9261(1)
V (nm ³)	0,30335(2)
Tamaño del cristalito (nm)	15,1
Factores de acuerdo	
R_{WP}	15,8
R_{exp}	9,7
χ^2	3,2

Tabla A2.5. Coordenadas atómicas, parámetros de desplazamiento atómico y factores de ocupación de sitios (fos) para CoMn_2O_4 .

Sitio	Átomo	Posiciones de Wyckoff	x	y	z	fos	B_{iso} (400 °C)	B_{iso} (900 °C)
O1	O^{2-}	32e	0	0,52	0,239	1	1,44(4)	1,30(4)
Mn1	Mn^{2+}	8a	0	1/4	0,375	0,8	0,65(3)	0,59(2)
Co1	Co^{2+}	8a	0	1/4	0,375	0,2	0,65(3)	0,59(2)
Mn2	Mn^{3+}	16d	0	0	0	0,8	0,78(7)	0,66(2)
Co2	Co^{3+}	16d	0	0	0	0,2	0,78(7)	0,66(2)

Tabla A2.6. Ángulos y distancias para CoMn_2O_4 .

	Distancias (nm)	Ángulos (grados)
(Mn1,Co1)-O	0,19766(2)	
O-(Mn1,Co1)-O		107,03(9)
(Mn2,Co2)-O	0,19788(2)	
O-(Mn2,Cu1)-O		180,0(1)

« Anexo III »

***- Catalizadores mesoporosos
funcionalizados -***

Naranja G y Rojo Congo



En este Anexo se presentan los resultados de las experiencias de degradación de los colorantes azo Naranja G y Rojo Congo, utilizando catalizadores mesoporosos funcionalizados con APTES. Se presentan además los ajustes de condiciones experimentales en términos de pH y masa de oxidante.

1. Naranja G

Se evaluó la actividad de Cu/MCM-41-NH₂ en la degradación del colorante azo NG. Se estudió la influencia del pH, concentración de PS y temperatura sobre la degradación. Adicionalmente, se evaluaron la degradación en presencia de agentes atrapadores de radicales (TBOH y EtOH), y la capacidad de reutilización del catalizador.

1.1. Experimental

En una experiencia típica, a 150 mL de una solución de NG (45 mg L⁻¹) se le agregaron 100 mg de catalizador. Se evaluó el efecto de la concentración de PS (15, 30 o 45 mg) en diferentes experiencias. Una vez fijada esta condición, se estudió el efecto del pH (2, 4 o 6) sobre la decoloración. El estudio cinético se realizó variando la temperatura en el intervalo 30 - 50 °C.

1.2. Resultados y discusión

Efecto del PS - En la Figura A3.1 se presentan los perfiles de decoloración de NG con diferentes concentraciones de PS, a 30 °C.

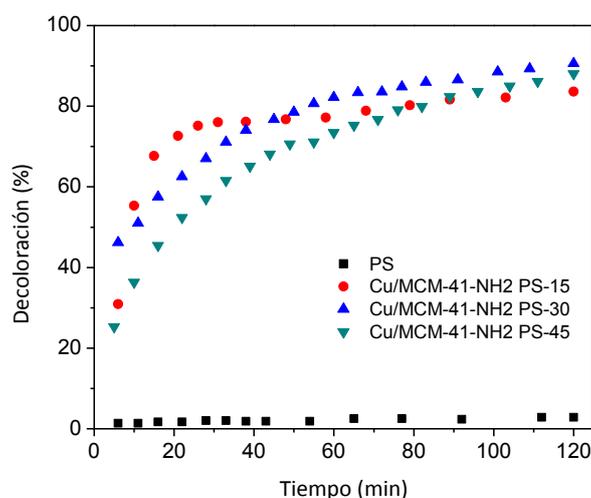


Figura A3.1. Decoloración de NG con diferentes concentraciones de PS.

En presencia de PS y sin catalizador, la concentración del colorante prácticamente no sufrió variación durante el periodo de reacción analizado (120 min). Por el contrario, en las experiencias catalizadas se alcanzó un nivel de degradación > 80 % al mismo tiempo de reacción, para todas las concentraciones de PS analizadas. Debido a la disminución de la concentración del PS durante el transcurso de la reacción (determinado por [1]) se confirmó que la degradación es mediada por el oxidante.

Los espectros UV-vis de los líquidos residuales se presentan en la Figura A3.2.

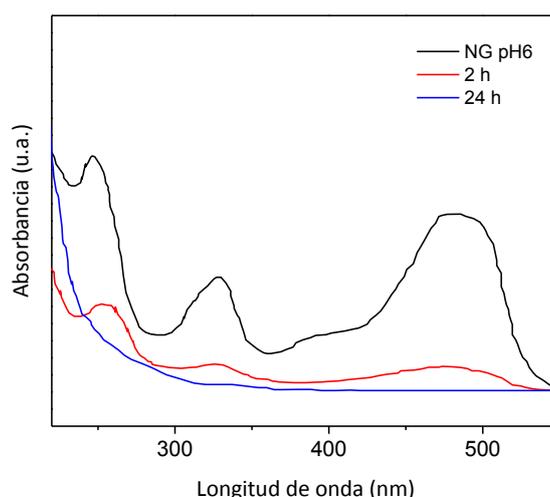


Figura A3.2. Espectro UV-vis de NG luego de transcurridas 2 h y 24 h de reacción (pH 6).

Las intensidades de la banda a 476 nm característica del grupo azo $-N=N-$ y las bandas a 259 y 328 nm correspondientes a los anillos aromáticos disminuyen a las 2 h de reacción hasta desaparecer completamente luego de 24 h, cuando se utilizaron 30 mg de PS. Concentraciones menores de PS (15 mg) no son suficientes para obtener un espectro libre de bandas y es por esto que la degradación llega a una meseta ($\approx 80\%$) sin alcanzar la completa decoloración. Por otro lado, concentraciones mayores de oxidante (45 mg) presentan una cinética de degradación más lenta, lo que podría atribuirse a reacciones de terminación entre los radicales $SO_4^{\bullet-}$ para producir nuevamente el anión PS. Por lo tanto, el exceso de oxidante generaría una disminución en la concentración de radicales libres disponibles para la degradación del colorante.

Efecto del pH - Se observó una influencia directa del pH inicial sobre la degradación del colorante (Fig. A3.3). La mayor eficiencia de decoloración (> al 90 %) se obtuvo a pH 6,

mientras que a pH 2 la decoloración de NG alcanza un máximo de $\approx 10\%$ a las 2 h de reacción.

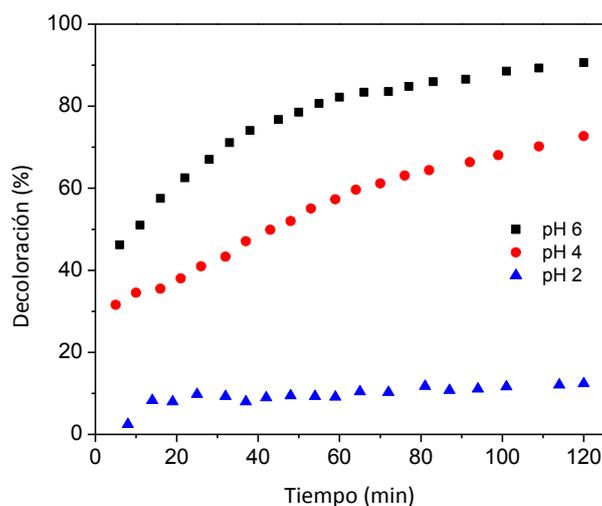


Figura A3.3. Decoloración de NG a diferentes pH iniciales.

Efecto de la temperatura - El aumento de la temperatura tiene una dependencia positiva en la decoloración de NG (Fig. A3.4). La eficiencia de decoloración a los 25 min de reacción aumentó de 65 % a 80 % con un aumento de la temperatura de 30 a 50 °C.

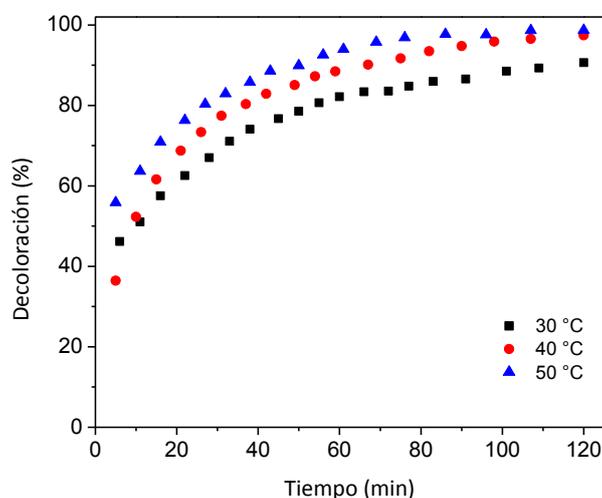


Figura A3.4. Decoloración de NG a diferentes temperaturas.

Se realizó el ajuste de los perfiles cinéticos, aplicando modelos de pseudo cero, primer y segundo orden de reacción en las condiciones experimentales óptimas (30 mg PS, pH 6). El mejor ajuste se logró con un modelo de pseudo-primer orden (Fig. A3.5), con valores de $R^2 > 0,97$. Las constantes cinéticas aparentes resultaron ser $0,0151 \text{ min}^{-1}$, $0,0265 \text{ min}^{-1}$ y $0,0364 \text{ min}^{-1}$ para 30, 40 y 50 °C, respectivamente.

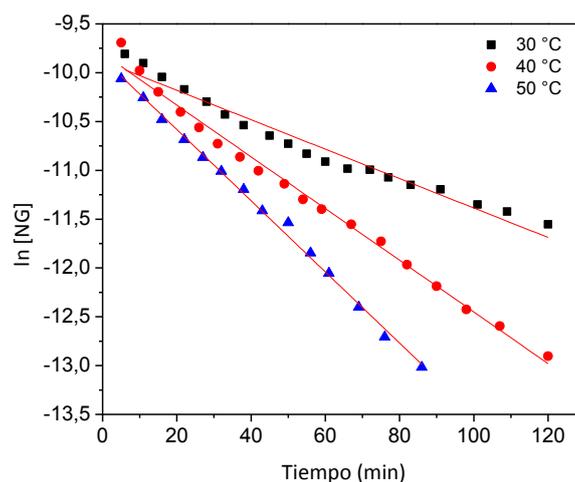


Figura A3.5. Cinéticas de reacción de pseudo primer orden para la degradación oxidativa de NG.

A partir de los valores de las constantes cinéticas se calculó la E_a cuyo valor fue 38 kJ mol^{-1} . No hay datos de sistemas similares reportados en la bibliografía, sin embargo nuestros resultados son similares o incluso inferiores a los reportados para otros sistemas en la degradación de Naranja G. Por ejemplo, la decoloración catalítica del colorante a través de una oxidación de tipo Fenton utilizando H_2O_2 como oxidante arrojó valores del orden de los reportados en este estudio (35 kJ mol^{-1}) [2]. Por otro lado, la degradación catalítica de Naranja G con Fe^{2+} en fase homogénea en presencia de PS arrojó valores de E_a de alrededor de 90 kJ mol^{-1} [3].

Efecto de los atrapadores de radicales - En la Figura A3.6 se presentan los perfiles de degradación de las experiencias realizadas en presencia de TBOH y EtOH. Con TBOH, agente sensible a los radicales $\cdot\text{OH}$, el perfil de degradación fue prácticamente coincidente con el de la experiencia libre de atrapadores. En el segundo caso, con EtOH, la degradación disminuyó en un 30 % a las 2 h de reacción, lo que indicaría que el mecanismo de degradación ocurre vía radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

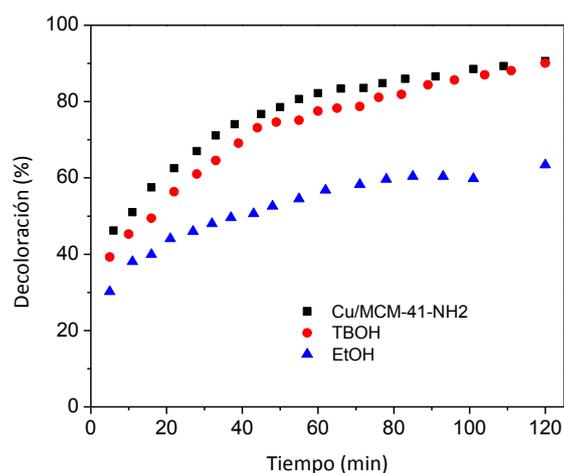


Figura A3.6. Perfiles de reacción en presencia de TBOH y EtOH.

En base a lo antes mencionado, se plantea el siguiente esquema de degradación:

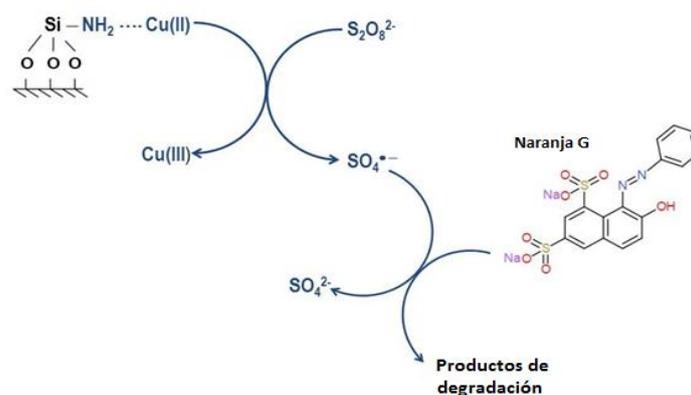


Figura A3.7. Posible mecanismo de degradación de NG.

Estabilidad catalítica - Se evaluó la reciclabilidad del catalizador sometiéndolo a 3 usos consecutivos. La actividad disminuyó levemente, sin embargo, el porcentaje de decoloración fue siempre superior a 85 % (Fig. A3.8).

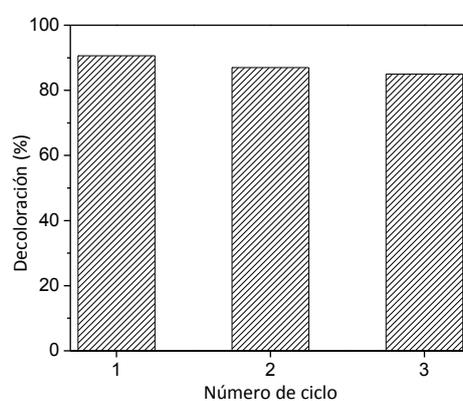


Figura A3.8. Porcentaje de decoloración catalítica de NG en diferentes ciclos de reacción.

2. Rojo Congo

Se estudió la actividad de los catalizadores de Cu(II) y Co(II) obtenidos a partir de MCM-41 y SBA-16 funcionalizados con APTES en la degradación oxidativa del colorante azo RC, con PS como agente oxidante.

2.1. Experimental

Las experiencias se realizaron partiendo de 150 mL de una solución de RC (50 mg L^{-1} , pH = 7), con 10 mg de PS y 50 mg de catalizador.

2.2. Resultados y discusión

Se llevó a cabo una experiencia control, en presencia únicamente del oxidante, y en esas condiciones sólo el 5 % del RC se decolora a los 120 min de reacción, demostrando que el PS carece de capacidad para degradar al RC (Fig. A3.9).

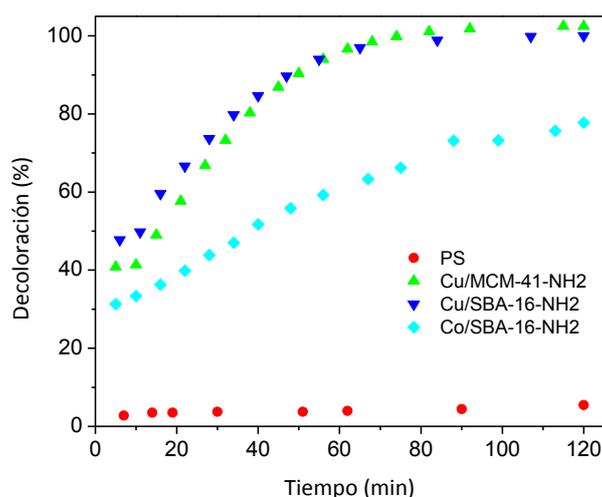


Figura A3.9. Curvas de decoloración del RC.

Los porcentajes de decoloración del RC obtenidos fueron significativamente mayores en presencia de los catalizadores (Fig. A3.9). Se alcanzó un porcentaje de decoloración del 75 % con el catalizador Co/SBA-16-NH₂, mientras que los catalizadores de Cu decoloraron más del 95 % de RC a los 120 min de reacción.

En la Figura A3.10 se presentan los espectros UV-vis de la solución inicial de RC (línea roja), junto con los espectros de los líquidos residuales de la experiencia control y de todas las experiencias catalíticas. El espectro del colorante muestra tres bandas de absorción

características a 236, 343 y 498 nm. Las dos primeras pueden atribuirse a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos aromáticos bencénicos y naftalénicos de la molécula mientras que la banda en la región visible es característica de un azobenceno sustituido ($-N=N-$). El espectro del líquido residual de la experiencia control (línea magenta) es coincidente con el de la solución de RC, luego de 120 min de reacción.

Como se vió en la Figura A3.9 se alcanzó una decoloración completa de la solución de RC con ambos catalizadores de Cu (> 95 %) a los 120 min de reacción. Sin embargo, el espectro UV-vis del líquido residual de la experiencia realizada en presencia de Cu/MCM-41-NH₂ corroboró la existencia de compuestos aromáticos (Fig. A3.10), los que desaparecieron completamente luego de 6 h de reacción. Cuando se analizó el líquido remanente de la reacción en presencia de Cu/SBA-16-NH₂, las bandas asociadas a intermediarios de la reacción persisten hasta las 24 h de reacción, aunque con baja intensidad (línea punteada). Esto podría estar vinculado al diferente contenido metálico de los sólidos (14,0 y 4,1 %, respectivamente).

El catalizador Co/SBA-16-NH₂, demostró una menor eficiencia en la decoloración; sin embargo, el espectro UV-vis del líquido remanente luego de 24 h de reacción se presentó libre de bandas (Fig. A3.10, línea punteada). Este resultado podría estar indicando que si bien el mecanismo de decoloración es más lento, el catalizador resultaría más efectivo que su análogo de Cu.

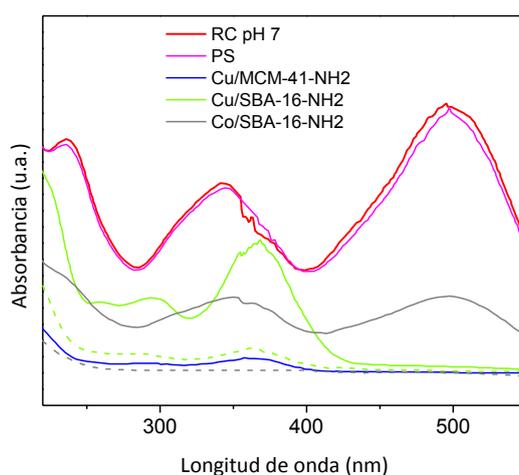


Figura A3.10. Espectros UV-vis de los líquidos residuales post-reacción.

Línea sólida: 2 h de reacción, Línea punteada: 24 h de reacción.

Estabilidad catalítica – Se evaluó el reuso del catalizador más eficiente, Cu/MCM-41-NH₂, durante 3 ciclos consecutivos. El mismo mantuvo la eficiencia en la decoloración hasta el tercer ciclo estudiado, lográndose una decoloración > 95 % (Fig. A3.11).

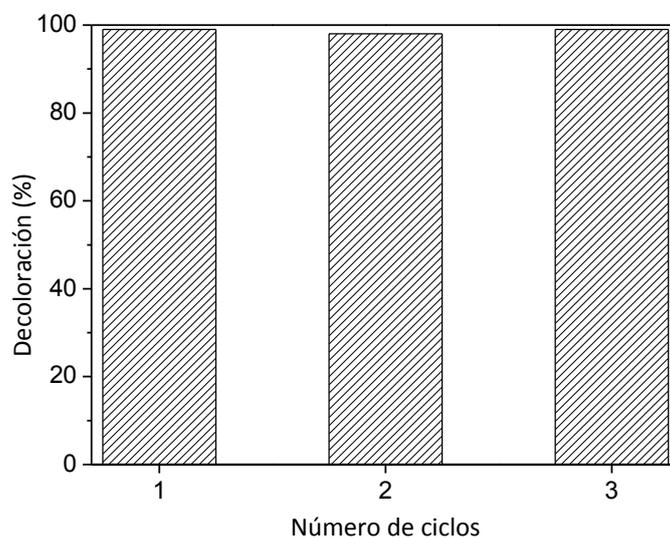


Figura A3.11. Porcentaje de decoloración catalítica del RC en diferentes ciclos de reacción utilizando Cu/MCM-41-NH₂.

¹ C.J. Liang, C.F. Huang, N. Mohanty, R.M. Kurakalva, A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere* **73** (2008) 1540-1543.

² S.-P. Sun, C.-J. Li, J.-H. Sun, S.-H. Shi, M.-H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* **161** (2009) 1052-1057.

³ X.-R. Xu, X.-Z. Li, Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, *Sep. Purif. Technol.* **72** (2010) 105-111.

Producción Científica



Producción científica

Publicaciones con referato

- ✓ “Copper mesoporous materials as highly efficient recyclable catalysts for the reduction of 4-nitrophenol in aqueous media” - **Sofía Schlichter**, Mariana Rocha, Andreia F. Peixoto, João Pires, Cristina Freire, Mariana Alvarez – *Polyhedron* 150 (2018) 69-76.
- ✓ “Metal-based mesoporous materials and their application as catalysts for the degradation of methyl orange azo dye” - **Sofía Schlichter**, Karim Sapag, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 5207-5214.
- ✓ “Spinel manganites synthesized by combustion method. Structural characterization and catalytic activity in the oxidative degradation of organic pollutants” - Alejandra S Diez, **Sofía Schlichter**, Vojtech Tomanec, Elisa V Pannunzio Miner, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 3690-3697.
- ✓ “Multi-metal-substituted-goethite as an effective catalyst for oxidation of azo dye wastewater” - **Sofía Schlichter**, A. S. Diez, M. C. Zenobi, M. Dennehy, Mariana Alvarez - *CLEAN - Soil, Air, Water* 44 (12) (2016) 1652-1660.

Presentaciones a congresos

Congresos Internacionales

- ✓ “Reducción del 4-nitrofenol utilizando nanopartículas metálicas soportadas” - **Sofía Schlichter**, Monika Ossokswa, Yanina Moglie, Mariana Alvarez - Presentación en modalidad póster en la VII Conferencia Internacional en Ciencia y Tecnología de Materiales Compuestos - Bahía Blanca, Argentina, del 25 al 27 de Abril del 2018. (Resumen)
- ✓ “Catalizadores de cobre y cobalto mesoporosos. Evaluación de su eficiencia en la degradación oxidativa del colorante azo Rojo Congo” - Monika Ossokswa, **Sofía Schlichter**,

Mariana Alvarez - Presentación en modalidad póster en la VII Conferencia Internacional en Ciencia y Tecnología de Materiales Compuestos - Bahía Blanca, Argentina, del 25 al 27 de Abril del 2018. (Resumen)

✓ “Óxido mixto de cobalto y hierro para remediación de efluentes residuales” – Cecilia Gatica, M. Radonjic, **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Alejandra Diez - Presentación en modalidad póster en la VII Conferencia Internacional en Ciencia y Tecnología de Materiales Compuestos - Bahía Blanca, Argentina, del 25 al 27 de Abril del 2018. (Resumen)

✓ “Catalizadores de cobre mesoporosos: una alternativa ecoamigable para la eliminación de colorantes azo de sistemas acuosos” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - Presentación en modalidad póster en el XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis - Montevideo, Uruguay, del 18 al 23 de Septiembre del 2016. (Trabajo extendido)

✓ “Catalizadores mesoporosos funcionalizados con Mn y Co. Aplicación en la degradación oxidativa de anaranjado de metilo” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - Presentación oral en el XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis - Medellín, Colombia, del 15 al 19 de Septiembre del 2014. (Trabajo extendido)

✓ “Oxidos de hierro modificados: preparación y aplicación en la degradación oxidativa de colorantes azo” - Alejandra Diez, Mariana Dennehy, **Sofía Schlichter**, María C. Zenobi, Mariana Alvarez - Presentación en modalidad póster en el XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis - Medellín, Colombia, del 15 al 19 de Septiembre del 2014. (Trabajo extendido)

✓ “Cobre soportado sobre MCM-41 funcionalizada. Aplicación en la degradación oxidativa del colorante anaranjado de metilo” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - Presentación oral en el VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental - Viña del Mar, Chile, del 6 al 10 de Octubre del 2014. (Resumen)

Congresos Nacionales

✓ “Reducción de p-nitrofenol en medio acuoso utilizando catalizadores de Cobre mesoporosos” - **Sofía Schlichter**, Mariana Rocha, Andreia F. Peixoto, Cristina Freire, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - Presentación oral en el XX Congreso Argentino de Catálisis – Córdoba, Argentina, del 1 al 3 de Noviembre del 2017. (Trabajo extendido)

- ✓ “Esterificación de ácidos grasos por medio de catálisis heterogénea empleando catalizadores ácidos mesoporosos” - **Sofía Schlichter**, Mariana Alvarez, João Pires, Andreia F. Peixoto, Cristina Freire - Presentación en modalidad póster en el XX Congreso Argentino de Catálisis - Córdoba, Argentina, del 1 al 3 de Noviembre del 2017. (Trabajo extendido)

- ✓ “Manganitas de cobre y cobalto sintetizadas por combustión. Caracterización y actividad catalítica en la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos” - Alejandra S. Diez, **Sofía Schlichter**, Vojtech Tomanec, Mariana Alvarez, Mariana Dennehy - Presentación en modalidad póster en el XX Congreso Argentino de Catálisis - Córdoba, Argentina, del 1 al 3 de Noviembre del 2017. (Trabajo extendido)

- ✓ “Degradación oxidativa del colorante azo Orange G por catalizadores de Cobalto” - **Sofía Schlichter**, Tasca Julia E., Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el XX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica - Carlos Paz, Córdoba, Argentina, del 16 al 19 de Mayo del 2017. (Resumen)

- ✓ “Catalizadores de cobre mesoporosos y su eficiencia en la degradación oxidativa de Orange G en sistemas acuosos” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez - Presentación en modalidad póster en el XXXI Congreso Argentino de Química - Buenos Aires, Argentina, del 25 al 28 de Octubre del 2016. (Trabajo extendido)

- ✓ “Catalizadores de Cu: preparación y aplicación en la degradación del colorante azo anaranjado de metilo” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica - Buenos Aires, Argentina, del 12 al 15 de Abril del 2015. (Resumen)

- ✓ “Degradación oxidativa de Orange G mediante el uso de un catalizador mesoporoso de cobre. Efecto de parámetros del sistema y estudio cinético” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur - Bahía Blanca, Argentina, del 21 al 24 de Septiembre del 2015. (Trabajo extendido)

- ✓ “Catalizadores mesoporosos: aplicación en la degradación oxidativa de colorantes azo” - **Sofía Schlichter** - 4th Workshop Applications of Advanced Sol-Gel and Hybrid Materials - Buenos Aires, Argentina, 3 de Octubre del 2015. (Resumen)

✓ “Eliminación catalítica de colorantes azo de sistemas acuosos” - **Sofía Schlichter**, Mariana Dennehy, Mariana Alvarez – Presentación oral en el II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental - Buenos Aires, Argentina, del 1 al 4 de Diciembre del 2015. (Trabajo extendido)