



CIC ²⁰¹⁸**CAT**
50º Aniversario

**XXVI CONGRESSO
IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE**

LIVRO DE ATAS



(P-CA48) FOTOCATÁLISIS BASADA EN SISTEMAS $TiO_2-H_2O_2$ APLICADA EN LA RECUPERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LAS INDUSTRIAS PRODUCTORAS DE LÁCTEOS M.S. Hernández-Laverde, J.J. Murcia, H.A. Rojas, J.A. Navío, M. C. Hidalgo.....	678
(P-CA49) EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE MONOLITOS HONEYCOMB CON ARCILLA PILAREADA SOBRE LA INCORPORACIÓN DE FASES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS PARA LA OXIDACIÓN DE ACETONA Carolina De Los Santos, Pilar Yeste, Jose Manuel Gatica, Hilario Vidal, Jorge Castiglioni	682
(P-CA50) FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FILMES DE $TiO_2-Nb_xO_y$ PRODUZIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA Fábio R Orsetti, Daphne C S Oliveira, Livia Sottovia, Evandro Porto dos Santos, Ana Maria Ferrari- Lima, Thaís M Gonçalves, Elidiane C Rangel, Nilson C Cruz	688
(P-CA51) AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ANTIOXIDANTES OBTIDOS PELA HIDROGENÓLISE DE LIGNINA COM CATALISADORES METÁLICOS Ana Elisa Barreto Matias, Sílvio Vaz Junior	692
(P-CA52) APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE AGUAS OLEOSAS Macarena Munoz, Carmen M. Domínguez, José L. Díaz de Tuesta, Helder T. Gomes, Jose A. Casas	695
(P-CA53) CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ESMECTITE E SUA UTILIZAÇÃO ENQUANTO SUPORTE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO EM PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS V. Guimarães, C. Parada, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, J. A. Peres	701
(P-CA54) DEGRADACIÓN DEL CRISTAL VIOLETA MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (CWPO) A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS DE Cu Y/O Mn Paula Fernanda Riaño Hincapié, Katherin Archila, Sonia Moreno, Crispin Celis, Alejandro Perez Florez.....	707
(P-CA55) ESTUDIO DE LA PERFORMANCE DE CATALIZADORES DE Mn EN LA ELIMINACIÓN DE CLOROFORMO María V. Gallegos, Gabriella Garbarino, Jorge E. Colman Lerner, Elisabetta Finocchio, Miguel A. Peluso, Guido Busca, Jorge E. Sambeth	712
(P-CA56) REDUCCIÓN DE NO_x USANDO CATALIZADORES DE Ag-Pt/ $Al_2O_3-WO_x$ SOPORTADOS EN MONOLITOS TIPO CORDIERITA Naomi González, José L. Contreras, Beatriz Zeifert, Gustavo A. Fuentes, Jorge L. Flores Moreno, Tamara Vázquez, José Salmones y José M. Jurado	718
(P-CA57) REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATO CON PdSn/ Al_2O_3 A.H. Pizarro, E. Díaz, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano	724
(P-CA58) EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Ru COMO ADITIVO EN CATALIZADORES NiW/ Al_2O_3 EN LA HDS DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO Mario González Ildelfonso, Elizabeth Gordillo Cruz, Vicente Paz del Ángel, José Antonio de los Reyes.....	729
(P-CA59) USE OF WASTES FROM CHEMISTRY LABS FOR SCIENCE MAJORS AS A SOURCE OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT Melisa Suarez, Ricardo Torres- Palma, Yenny Ávila- Torres	734
(P-CA60) SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ce IMPREGNADOS CON Pt PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN CATALITICA DEL GLICEROL Julia Aguilar Pliego, Joaquín Pérez-Pariente, Eduardo Santiago Vazquez, Angel R. Arteaga Licona.....	738
(P-CA61) APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON EN FASE HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN FARMACOLÓGICO UTILIZANDO SILICATOS SBA-15 T.B. Benzaquén, V.R. Elías, A.L. Cánepa, P.A.O. Rodriguez, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer.....	744

APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON EN FASE HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN FARMACOLÓGICO UTILIZANDO SILICATOS SBA-15

Tamara B. Benzaquén, Verónica R. Elías, Analía L. Cánepa, Pablo A. Ochoa Rodriguez, Sandra G. Casuscelli, Griselda A. Eimer*

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

**E-mail: geimer@frc.utn.edu.ar*

Resumen

Silicatos del tipo SBA-15 fueron sintetizados utilizando diferentes fuentes de hierro, incorporando el metal directamente en el gel de síntesis. Se investigó la influencia de las fuentes de hierro sobre las especies metálicas desarrolladas en el soporte. Los sólidos presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas, típico de los tamices con ordenamiento hexagonal de largo alcance. Partiendo de igual relación molar Si/Fe 20, se incorporó aproximadamente el mismo porcentaje en peso del metal en los sólidos. El análisis de UV-Vis RD y TPR mostró que el porcentaje relativo de las especies metálicas desarrolladas en los materiales fueron diferentes según la fuente de hierro usada. Los materiales sintetizados se evaluaron con el proceso de Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de soluciones acuosas de un fármaco comercial, el paracetamol. Dependiendo de la dispersión y del tamaño de las diferentes especies de hierro, los nanocompuestos mostraron diferentes comportamientos catalíticos. Los resultados mostraron que el catalizador sintetizado con sulfato férrico presentó la mejor actividad en la degradación de paracetamol (98% en 120 minutos de reacción). La alta actividad de este material se pudo adjudicar a iones de Fe³⁺ presente en nanoclusters superficiales fuertemente anclados en el soporte. Utilizando este catalizador sintetizado con sulfato férrico, se determinó la influencia del pH y la concentración inicial del catalizador en el proceso de degradación del contaminante. La máxima degradación del contaminante (87% en 120 minutos de reacción) se obtuvo para un pH=4 y una concentración inicial de catalizador de 1 g L⁻¹. Además, bajo estas condiciones se logró una reducción apreciable de la lixiviación de las especies de hierro del catalizador.

Palabras clave: Paracetamol; Degradación de fármacos, Reacción Fenton Heterogénea, SBA-15.

Abstract

Molecular sieves were synthesized adding different iron sources on the initial synthesis gel. The influence of the metal sources on the metallic species developed on the support was studied. All solids showed good structural order and high specific areas, characteristic of molecular silicates with long-range hexagonal ordering. From equal Si/Fe molar ratio of 20, a very similar metal content was incorporated in the obtained solids. The analysis of UV-Vis DR and TPR showed that the relative percentage of metallic species developed in the materials were different depending on the used source of iron. The synthesized materials were evaluated with the Fenton process in a heterogeneous phase applied to the degradation of aqueous solutions of a commercial drug, paracetamol. Depending on the dispersion and size of the different iron species, the nanocomposites showed different catalytic behaviors. The results showed that the catalyst synthesized with ferric sulfate showed the best activity in the paracetamol degradation (98% in a reaction time of 120 min). The high performance of this material was attributed to the Fe³⁺ ions present in the strongly linked smallest surface nanoclusters. Using this catalyst synthesized with ferric sulfate, the influence of pH and catalyst initial concentration on the pollutant degradation process was determined. A maximum degradation (87% in a reaction time of 120 min) was achieved with an initial catalyst concentration of 1 g L⁻¹ and a pH of 4. In addition, under these conditions an appreciable reduction of the iron species leaching from the catalyst was achieved.

Keywords: Paracetamol; Drugs degradation; Heterogeneous Fenton Reaction; SBA-15.

1. Introducción

La industria farmacéutica es un sector que se encuentra en continuo crecimiento en Argentina. Su facturación creció casi un 250 % en la última década y su participación en el PBI ronda en aproximadamente un 1 %. Así, Argentina se encuentra entre los principales países del mundo donde un gran porcentaje de los medicamentos (~ 50 %) son producidos por empresas de capitales nacionales. Además, esta industria, que es una de las de mayor valor agregado del mercado, representa el 5 % de las exportaciones totales de nuestro país [1].

La contaminación del medioambiente por residuos de medicamentos es un fenómeno constante. La excreción, junto con los vertidos incontrolados durante la fabricación, disposición inadecuada de los efluentes o residuos y eliminación de los excedentes de medicamentos de los hogares y aplicaciones veterinarias, son las principales vías por las que los productos farmacéuticos son conducidos hasta los cuerpos de agua [2]. Los medicamentos son sustancias farmacológicamente activas diseñadas para una acción específica. Cuando por las diversas vías llegan a los cuerpos de agua, los tratamientos que generalmente aplican las plantas depuradoras no son lo suficientemente eficaces para extraerlos en su totalidad, y finalmente alcanzan el agua de consumo provocando efectos biológicos adversos a largo plazo [3]. Por su parte, el paracetamol es uno de los medicamentos de mayor venta libre en la Argentina, el cual es ampliamente usado como analgésico, antiinflamatorio y antipirético. Aunque éste ha sido encontrado en Plantas de tratamiento de aguas residuales europeas en concentraciones de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ [4], altas concentraciones (entre $0,08$ y $13,8 \text{ mg L}^{-1}$) han sido descritas en la literatura para diferentes efluentes [5].

En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han surgido como nuevas tecnologías para la remoción de este tipo de sustancias recalcitrantes. Los PAOs involucran la generación de especies químicas altamente reactivas ($\bullet\text{OH}$, radicales hidroxilos) capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos. Dentro de los PAOs, el proceso Fenton genera estas especies radicalarias mediante la utilización de hierro y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. Este proceso es bien conocido como una alternativa ambientalmente compatible debido a que genera H_2O y O_2 como subproductos [6].

Por otra parte, teniendo como objetivo el

desarrollo de nuevos procesos sustentables, investigadores de todo el mundo vienen haciendo esfuerzos desde hace ya varios años para desplazar los sistemas catalíticos convencionalmente en fase homogénea, por sus pares en fase heterogénea. Los silicatos mesoporosos con ordenamiento estructural de largo alcance, como son los tamices moleculares SBA-15, surgen entonces como interesantes alternativas para el desarrollo de catalizadores heterogéneos. Lo más interesante de estos tamices es la versatilidad que presentan para su funcionalización según la actividad para la cual se los diseñe. En este sentido existen numerosos reportes donde se sintetizan silicatos SBA-15 modificados para su aplicación en los campos de adsorción, catálisis, separación, etc [7]. Particularmente, la síntesis de materiales mesoporosos modificados con Fe resulta interesante porque este metal puede brindarle al material una serie de propiedades únicas. Por lo tanto, con el objetivo de desarrollar materiales con alta performance catalítica, resulta muy interesante incorporar especies de Fe altamente dispersas y estables en la superficie de tamices del tipo SBA-15.

En este trabajo se propone sintetizar tamices moleculares del tipo SBA-15 y modificarlos utilizando distintas fuentes de Fe, para posteriormente estudiar su actividad catalítica en la degradación de una molécula modelo, como el Paracetamol, aplicando la reacción de Fenton en fase heterogénea. Se busca así, estudiar la influencia y distribución relativas de las especies metálicas generadas en función de las distintas fuentes del Fe utilizadas en la síntesis, y correlacionarla con su comportamiento catalítico en cada uno de los materiales obtenidos. Para posteriormente, tomar el material más activo y estudiar la optimización de las principales variables del sistema de reacción Fenton en fase heterogénea, aplicado a la degradación de una molécula orgánica compleja difícilmente biodegradable y habitualmente encontrada en efluentes industriales y domésticos, como lo es el Paracetamol (PCT).

2. Experimental

2.1. Síntesis de los materiales

El tamiz molecular SBA-15 modificado con Fe se sintetizó por un método directo, donde se utilizó Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en solución de HCl 2 M a 40°C . Luego de su disolución, se incorporó la fuente de Fe, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ en una cantidad

acorde a la relación molar Si/Fe=20 y se continuó la agitación por 30 min. Luego, se goteó la fuente de Si (tetraetoxisilano) bajo agitación manteniendo la misma por 4 h. Finalizado este tiempo se ajustó el pH a 3,5 con solución de NH₄OH concentrado manteniendo la agitación por 30 min luego de estabilizar el pH. El gel obtenido fue envejecido sin agitación a 40 °C por 20 h y luego a 80 °C por 48 h. El sólido final se lavó hasta subir pH al del agua destilada, se secó a 60 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 6 h con rampa de 1°C/min. Los materiales se denominaron Fe-Sx, donde S indica la estructura SBA-15 y “x” indica la fuente de metal utilizada: FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, Fe(NO₃)₃ ó Fe(C₅H₇O₂).

2.2. Caracterización

Los materiales se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX) a bajo ángulo utilizando un difractómetro Panalytical-Empyrean con radiación Cu K α en el rango de 0,5 a 7 °. También, mediante DRX a alto ángulo (20-80 °) se investigó sobre la presencia de óxidos de Fe en distintas fases cristalinas. El área específica se determinó por medidas de adsorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, aplicando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET). Por otra parte, los materiales se caracterizaron por espectrometría de UV-vis con reflectancia difusa (UV-Vis RD) utilizando un equipo Jasco 650 con esfera integradora en el rango de 240-900 nm. Los espectros originales fueron deconvolucionados, ajustando los datos con tres bandas mediante la aplicación del método de mínimos cuadrados. El ajuste de las curvas permitió calcular el área relativa de cada banda con un R² \geq 0,999 y χ^2 < 0.0005. La concentración de Fe total en el sólido, previa disgregación del mismo en medio ácido, se determinó por espectroscopia de Absorción Atómica en el Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) de la Universidad Nacional de Córdoba siguiendo el método SMEWW-APHA 3111-B. También se analizó la reducibilidad de los materiales mediante un experimento de reducción a temperatura programada (TPR) utilizando un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics. En el mismo la muestra se calentó desde 25 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min en presencia de un flujo de 5% H₂/N₂ (20 mL/min STP).

2.3. Dispositivo y Procedimiento experimental

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de PCT fue un reactor tipo batch isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato. El mismo incluye un sistema de agitación magnética,

el cual mantiene el sistema perfectamente agitado y el catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta con un controlador de temperatura conectado a un baño termostático el cual permite mantener la temperatura constante en todo el sistema (25 °C). El sistema experimental se encuentra equipado con una válvula de toma de muestra de líquidos, un termómetro y un dispositivo para medición de pH. Finalmente, todo el sistema se cubre para mantener la oscuridad requerida en la reacción.

En el reactor se coloca una suspensión acuosa de PCT (20 mg L⁻¹, \geq 99%, Sigma-Aldrich) a la cual se le agrega una distribución del material mesoporoso sintetizado y H₂O₂ como agente oxidante (75 mg L⁻¹, 30% p/v, Cicarelli p.a). Además se adiciona ácido sulfúrico para ajustar el pH del medio al valor deseado. Cabe mencionar que previamente al inicio de la reacción Fenton, el catalizador se dispersa en la solución de partida a degradar y esta suspensión se agita durante 45 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción.

2.4. Determinaciones Analíticas

Las muestras de reacción fueron tomas a intervalos de tiempo equidistantes, filtradas y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) PCT, mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo Perkin Elmer con detector UV-vis de la serie 200; (ii) H₂O₂, mediante iodometría modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm ; (iii) Fe lixiviado desde el sólido al medio de reacción, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm y (iv) COT, mediante determinación en un equipo TOC SHIMADZU 5050.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales

En la Tabla 1 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y en la Figura 1A los correspondientes patrones de DRX a bajo ángulo. Como se observa, todos los materiales presentaron tres picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200) típicos de la estructura SBA-15 con una organización hexagonal de los mesoporos unidimensionales. Por su parte, las elevadas áreas específicas de los materiales modificados con Fe en relación con el material silíceo puro, SBA-15, es otra evidencia de la buena regularidad estructural de los materiales. En la Figura 1B se presentan los patrones de DRX a alto ángulo. En

todos los casos no se observan picos que pudieran ser asignados a la presencia de alguna fase cristalina de Fe. Esto indica que las fases metálicas presentes o son muy pequeñas en tamaño como para ser detectadas por la técnica, o son fases estructuralmente amorfas.

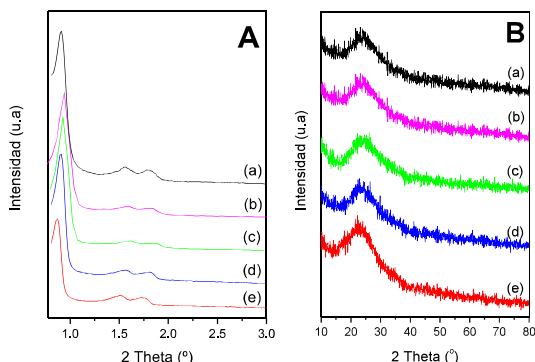


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X A) bajo ángulo y B) alto ángulo de los sólidos: (a) SBA-15, (b) Fe-S_{Fe}(NO₃)₃, (c) Fe-S_{Fe}(C₅H₇O₂)₃, (d) Fe-S_{Fe}Cl₃, (e) Fe-S_{Fe2}(SO₄)₃.

En la Tabla 1 se presenta el contenido bulk de Fe en los sólidos y la distribución relativa de las diferentes especies obtenidas a partir de los espectros de UV-Vis RD deconvolucionados (no mostrados). Los espectros fueron deconvolucionados en tres bandas, cada una característica del tipo de especie de Fe presente en los materiales mesoporosos (270, 360 y 455 nm corresponden respectivamente a iones Fe³⁺ aislados anclados en la superficie, nanoclusters de Fe del tipo (FeO)_n y nanopartículas de óxidos de Fe de mayor tamaño que pueden estar tanto dentro de los canales como también segregadas fuera de los mesoporos).

Los tamices Fe-SBA-15(20)_{Fe2}(SO₄)₃ y Fe-SBA-15(20)_{Fe}(NO₃)₃ presentaron una distribución homogénea de las especies metálicas, encontrándose aproximadamente el mismo porcentaje en especies aisladas, nanoclusters y nanopartículas de óxido de Fe.

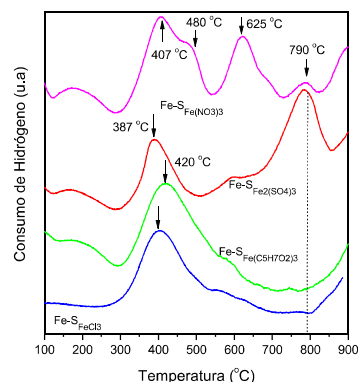


Figura 2. Perfiles de reducción de los sólidos sintetizados.

En tanto que Fe-SBA-15(20)_{Fe}(C₅H₇O₂)₃ y Fe-SBA-15(20)_{Fe}Cl₃, presentan un aumento en la proporción y cantidad de nanopartículas de óxidos de Fe. Esto podría ser consecuencia del incremento en el número de clusters superficiales que resulta en su unión con la consecuente formación de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño que al crecer lo suficiente durante el proceso de calcinación, terminan aglomerándose y posiblemente segregándose desde el interior de los poros hacia la superficie externa de la matriz sílicea. Así, fue posible inferir que todas las fuentes de metal generaron las tres especies metálicas usualmente encontradas en materiales modificados con Fe. Si bien las fuentes de acetilacetato y cloruro férrico favorecen la formación en mayor proporción de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño, en todos los casos el tamaño de las mismas no fue suficiente para que sean detectables por DRX. Acá es interesante notar que la muestra modificada con cloruro férrico presentó una mayor disminución en el área específica con respecto a la matriz sílicea pura. Considerando los análisis de UV-Vis RD y DRX a alto ángulo puede sugerirse que esta disminución es consecuencia de la mayor presencia de especies metálicas de mayor tamaño, nanoclusters y nanopartículas (ver Tabla 1). Si bien estas especies son pequeñas y por lo tanto no son detectables por DRX, estarían distribuidas

Tabla 1. Superficie específica, composición química y distribución relativa de las especies de Fe presentes en los catalizadores sintetizados: Fe-Sx.

Catalizador	Área ^a (m ² /g)	Contenido de Fe (% p/p) ^b	Distribución de las especies de Fe (% área relativa) ^c					
			Fe ³⁺ aislado		nanoClusters		Nanopartículas de óxidos	
			%área	%p/pFe	%área	%p/p Fe	%área	%p/pFe
SBA-15	893	-	-	-	-	-	-	-
Fe-S _{Fe2} (SO ₄) ₃	801	3,49	31	1,08	33	1,15	36	1,26
Fe-S _{Fe} (NO ₃) ₃	897	4,02	33	1,33	36	1,45	31	1,25
Fe-S _{Fe} (C ₅ H ₇ O ₂) ₃	861	3,66	28	1,02	27	0,99	45	1,65
Fe-S _{Fe} Cl ₃	705	4,28	22	0,94	32	1,37	46	1,97

^aDeterminado por el método BET. ^bDeterminado por colorimetría. ^cDeterminado por deconvolución de los espectros de UV Vis RD.

dentro de los canales engrosando las paredes de los mesoporos o segregadas hacia la superficie externa bloqueando la entrada de los mismos y disminuyendo el área.

Mediante Reducción a Temperatura Programada (TPR) se estudió el comportamiento de reducción de las especies metálicas en los soportes SBA-15. Es sabido que los óxidos metálicos incorporados en soportes mesoporosos presentan un comportamiento muy diferente con respecto a los óxidos no soportados. Así, se espera que pequeñas partículas interactúen más fuertemente con los soportes haciendo más lenta su reducción. En la Figura 2 se observa que todos los perfiles presentan un pico a bajas temperaturas alrededor de 380-420 °C, correspondiente a la reducción de Fe^{3+} presente en especies de óxido de mayor tamaño. El consumo de H_2 en este rango de temperatura se da por la reducción de Fe^{3+} a $\text{Fe}^{3+/2+}$ y el ensanchamiento o el hombro que aparecen a mayores temperaturas se asocian a la posterior reducción de $\text{Fe}^{3+/2+}$ a Fe^{2+} y de Fe^{2+} a Fe^0 , respectivamente. En el caso de la $\text{Fe-S}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ aparece un pico a bajas temperaturas pero de menor intensidad y más angosto que el presentado por las otras muestras. Esto da cuentas de la mayor estabilización del Fe en pequeñas nanopartículas de óxido que para este material se reduce solo hasta Fe^{2+} .

El segundo pico a elevadas temperaturas, observado para los tamices modificados con nitrato y sulfato, resulta de la reducción de iones Fe^{3+} aislados mediante enlaces puente O con la estructura. A mayor cantidad de enlaces más estable será la especie. Así, los iones Fe^{3+} en el material con sulfato estarían en mayor grado de saturación con la estructura resultando más estables y más difíciles de reducir (790 °C). En el caso del material con nitrato la presencia de un mayor número de enlaces Fe-O-Si sobre la superficie resulta en la formación de oligómeros del tipo (-Fe-O-Fe-) menos anclados a la estructura y más fáciles de reducir (625 °C).

3.2 Evaluación Catalítica de los materiales

Una serie de corridas fueron realizadas a fin de investigar la viabilidad de degradación del contaminante, aplicando la reacción de Fenton en fase heterogénea y utilizando los distintos sólidos sintetizados. Para ello, mediante estudios preliminares se establecieron determinadas condiciones de reacciones las cuales se mantuvieron constantes en los distintos ensayos realizados ($\text{pH}=3$; $C^0_{\text{CAT}}=1\text{g L}^{-1}$ y $C^0_{\text{H}_2\text{O}_2}=75\text{ mg L}^{-1}$). Los resultados obtenidos de degradación y mineralización de PCT para cada uno de los

materiales sintetizados, (resultados no mostrados) mostraron que la fuente del metal tuvo una marcada influencia en la actividad de los materiales, siendo el material modificado con sulfato férrico quien alcanzó la mejor degradación de contaminante (> 98 % en 120 minutos), junto a un consumo apreciable del oxidante y a una mineralización del contaminante mayor al 95 % en 240 min. En tanto que al utilizar los otros materiales, el porcentaje de degradación del fármaco, se mantuvo en valores inferiores al 10% y consecuentemente la mineralización reportada en estos los casos fue despreciable. Por su parte, la actividad de los materiales estaría marcadamente relacionada a las especies metálicas presentes en los mismos. Así, el material más activo fue aquel que presenta iones Fe^{3+} aislados y estabilizados en la estructura los cuales están disponibles para reaccionar con las moléculas de reactivos. En tanto que al utilizar las otras fuentes del metal (cloruro, acetilacetato y nitrato férrico) los iones Fe^{3+} se encuentran menos disponibles en posiciones de menor coordinación con la red o en especies más segregadas (oligómeros, nanoclusters y nanopartículas).

Posteriormente, en base a los resultados anteriores obtenidos se investigó la degradación de PCT mediante el proceso Fenton bajo diferentes condiciones de operación. Los parámetros que se buscaron optimizar fueron: (i) el pH, visto que es bien es conocido que el pH óptimo para el proceso Fenton homogéneo está en el rango entre 2,8 - 3, por lo que en este trabajo se estudió un pH ligeramente mayor para minimizar el lixiviado del metal desde el catalizador sólido, y acercarnos a condiciones más neutras; (ii) la concentración inicial de catalizador. En la Figura 4 muestra la degradación de PCT en función del tiempo con $\text{Fe-S}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ para los tres valores de pH estudiados con $C^0_{\text{CAT}}=0.5\text{ g L}^{-1}$ (Figura 4 a)), 1 g L^{-1} (Figura 4 b)) y 1.5 g L^{-1} (Figura 4 c)), manteniendo constante el resto de las variables de reacción.

Como se puede observar, ante distintas concentraciones iniciales de catalizador se presentaron comportamientos ligeramente diferentes en la degradación de PCT. Un aumento de la concentración inicial de catalizador de 0.5 a 1 g L^{-1} presentó, como era de esperar, una mayor degradación del contaminante; sin embargo, cuando la concentración inicial de catalizador se aumentó a 1.5 g L^{-1} la conversión obtenida no presentó diferencias significativas. Esto evidencia que un aumento de la cantidad de sitios activos presente en el medio de reacción no estaría mejorando el desempeño del material y

consecuentemente no estaría contribuyendo a un aumento en la actividad del sistema.

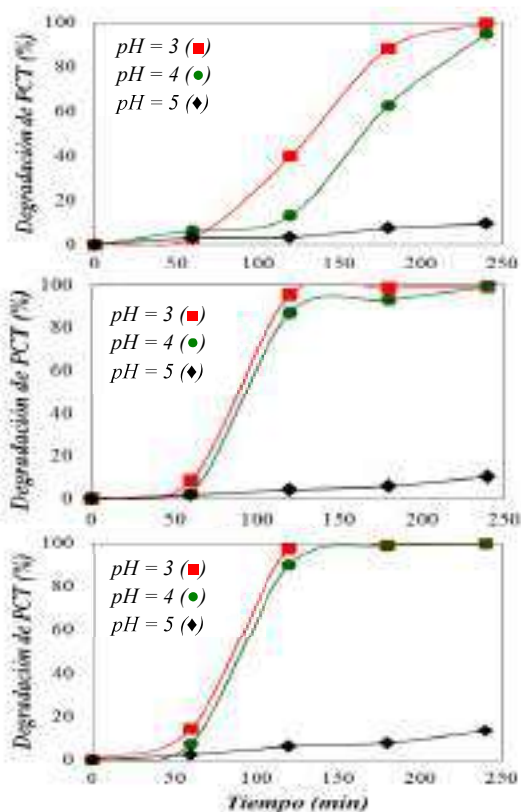


Figura 4. Degradación de PCT en función del tiempo de reacción con $\text{Fe-S}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$ para $C_{\text{PCT}}^0 = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 75 \text{ mg/L}$ y $C_{\text{CAT}}^0 = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, b) $C_{\text{CAT}}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ y c) 1.5 g L^{-1} .

Por otro lado, en las figuras se puede observar que un aumento de la neutralidad en el medio de reacción, redujo considerablemente la actividad del material. Sin embargo, se debe destacar que los valores obtenidos a un pH=4 no presentaron diferencias significativas a los obtenidos a pH=3. Así, estos valores de degradación obtenidos con una $C_{\text{CAT}}^0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ y un pH=4, se presentan como altamente alentadores visto que se obtuvo una degradación del contaminante del 87% en 120 min y se redujo el lixiviado de hierro presente en el catalizador (de $2,56 \text{ mg L}^{-1}$ a pH=3 a $1,61 \text{ mg L}^{-1}$ a pH=4). Cabe señalar además que, el consumo de H_2O_2 obtenido (resultados no mostrados) para esta reacción Fenton heterogénea investigada, fue siempre inferior a los consumos típicos observados en distintas aplicaciones de la reacción Fenton homogénea [8].

4. Conclusiones

Se sintetizaron tamices moleculares del tipo SBA-15 por incorporación directa de diferentes fuentes del metal en el gel de síntesis. Todos los materiales presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas específicas. Del

análisis conjunto de UV-Vis RD y TPR se encontró que se desarrollaron tres especies de Fe: Iones Fe^{3+} aislados anclados por enlaces con los átomos de O de la superficie; nanoclusters del tipo $(\text{FeO})_n$ y nanopartículas de óxidos de mayor tamaño.

Los materiales fueron evaluados en el proceso Fenton en fase heterogénea aplicado a la degradación de paracetamol. Solo el material sintetizado con sulfato férrico, en el cual se encontró la presencia de iones Fe^{3+} aislados y estabilizados en la estructura por múltiples enlaces puente O, alcanzó porcentajes de degradación del contaminante superiores al 90% en 120 min.

Se estudió la influencia del pH y de la concentración inicial de catalizador en la reacción Fenton heterogénea utilizando $\text{Fe-S}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$. Se demostró, que estos parámetros de reacción influyen fuertemente en el porcentaje de conversión del fármaco. Los resultados obtenidos con una concentración inicial de catalizador de 1 g L^{-1} y un pH=4, alcanzaron una degradación del contaminante próxima al 90% en 120 min, y se redujo considerablemente el lixiviado de hierro presente desde el catalizador.

Así, se obtuvo un material que, a pH más cercano al neutro consumió bajas cantidades de oxidante y proporcionó un catalizador estable y efectivo para la obtención de altas tasas de degradación productos químicos recalcitrantes, como el paracetamol.

5. Agradecimientos

Los autores agraden a UTN y CONICET por el soporte financiero.

6. Referencias

- [1] <http://www.indec.mecon.ar/>
- [2] C. Daughton, T. Ternes. *Environmental Health Perspective journal*. 107 (1999) 907.
- [3] I. Sirés, E. Brillas. *Environment International* 40 (2012) 2012.
- [4] T. Ternes. *Water Research*, 32 (1998) 3245.
- [5] M. Martínez Bueno, M. Gomez, S. Herrera, M. Hernando, A. Agüera, A. Fernández-Alba *Environmental Pollution*, 164 (2012) 267.
- [6] B. Petigara, N. Blough, A. Mignerey *Environmental Science and Technology* 2002, 36 (2002) 639.
- [7] A. Taguchi, F. Schüth. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1.
- [8] T. Benzaquén, M. Isla, O. Alfano. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90 (2015) 459.