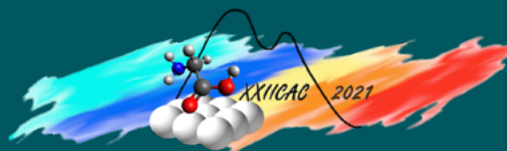


# XXII CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

LIBRO DE TRABAJOS CIENTÍFICOS

16 AL 18 DE MARZO DE 2022

**CENTRO de Investigación y Desarrollo  
en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco”**  
La Plata, Buenos Aires, Argentina



## **DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN**

Lucia Damia Rincón  
Maylen Santos Reguero

## **EDITORAS**

Dra. Laura E.Briand  
Dra. Mónica L.Casella

XXII Congreso Argentino de Catálisis : libro de trabajos científicos / Monica Casella... [et al.].- 1a ed compendiada.- La Plata : Cindeca, 2022. Libro digital, Book "app" for Android

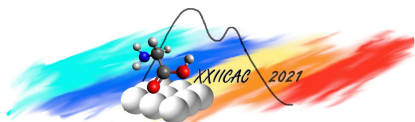
Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-48517-0-3

1. Catálisis. 2. Química. 3. Actas de Congresos. I. Casella, Monica. CDD 540.7



D-5496	Estudio de remoción de fluoruros en agua utilizando TiO <sub>2</sub> . Vidal Ezequiel M., Lehr Ivana L., Loperena Ana P., Meier Lorena A., Rossi Ana C., Fuente Silvia A., Neyertz Claudia A., Lorenzetti Anabela S., Domini Claudia E., Morgade Cecilia I.N.
D-5522	Desempeño de nanoclusters y nanopartículas de CeO <sub>2</sub> soportadas sobre nanoplacas de MgO frente a la oxidación catalítica de tolueno. Aguirre Alejo, Fornero Esteban L., Bosco Marta, Trasobares Susana, Collins Sebastián
D-5524	Promoción de reacciones secundarias durante la pirólisis de neumáticos fuera de uso sobre catalizadores basados en ácido tungstosfórico: efecto del soporte de Ce, Ti y Si. Osorio-Vargas Paula, Montaña Maia, Pizzio Luis R., Medina Francisco, Lick Ileana D., Arteaga-Pérez Luis E., Casella Mónica L.
D-5525	Degradación de contaminantes emergentes en agua mediante procesos de oxidación avanzada. Goenaga Romina, Diez Alejandra S., Álvarez Mariana
D-5527	Degradación de ibuprofeno mediante procesos de oxidación avanzada utilizando un catalizador de cobalto soportado sobre biocarbón. Delgado Fermin, Lucero María Belén, Gutiérrez Victoria Soledad, Dennehy Mariana, Álvarez Mariana
D-5545	Síntesis de catalizadores mesoporosos basados en moldeantes renovables para degradar glifosato en medios acuosos bajo condiciones ambientales. Vaschetto Eliana G., Ferrero Gabriel O., Elías Verónica R., Cuello Natalia I., Pérez-Pariente Joaquín, Eimer Griselda A.
D-5549	Síntesis y aplicación de Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> como adsorbente de CO <sub>2</sub> de nueva generación. Morales María Dolores, Arneodo Larochette Pierre P., Gennari Fabiana C.
D-5561	Determinación de los parámetros de actividad de los catalizadores Ni-Fe depositados sobre Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> . De Piano Gabriel, Andrade Gamboa, Julio José, Condó Adriana, Gennari Fabiana Cristina
D-5593	Degradación foto-Fenton de sulfametoxazol usando MIL-53(Fe) bajo irradiación UVA LED y luz solar natural. Ortega-Moreno Gabriela A., Ayala-Durán Saidy C., Bernini María C., Barbero Bibiana P., Narda Griselda E., Pupo Nogueira Raquel F.
D-5602	Preparación de fibras catalíticas, caracterización fisicoquímica y estudio en reacción de combustión de hollín. Rodríguez Maximiliano, Sabrina Leonardi, Miró Eduardo, Milt Viviana
D-5617	Síntesis de micropartículas de óxidos de Ce y Co para la oxidación de material particulado. Godoy María Laura, Banús Ezequiel D., Bon Micaela, Miró Eduardo E., Milt Viviana G.
D-5624	Catalizadores de Rh-Co soportado sobre zeolita clinoptilolita natural para la oxidación de hidrocarburos alifáticos. Ocsachoque Marco A., Canafoglia María E., Leguizamón-Aparicio María Silvia, Casella Mónica L., Botto Irma L., Lick Ileana D.
D-5629	Catalizadores de cobre soportado sobre perlas de celulosa para reacciones de remediación ambiental. Devard Alejandra, Taleb María Claudia, Olmos Graciela V., Marchesini F. Albana, Gutiérrez Laura B.
D-5634	Síntesis asistida por microondas de fotocatalizadores de ZnO modificados con Ce para la degradación de carbamazepina. Caregnato, Paula, Viera Marisa, Villabrille Paula
D-5650	Catalizadores bimetálicos estructurados empleados en la captura de una mezcla de hidrocarburos y en la reducción de NOx. Serra Ramiro, Deharbe Milagros, Tiscornia Inés, Boix Alicia
D-5652	Alúmina nanoestructurada modificada con hierro empleada como fotocatalizador heterogéneo. Leal Marchena Candelaria, Orteni Georgina, Leric Laura, Bianco Gastón, Saux Clara, Pierella Liliana
D-5656	Simulación CFD de reactor a escala piloto para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Colman Lerner Jorge Esteban, Del Sole Micaela Belén, Dubois Franco, Sambeth Jorge E, Porta Andrés, Sánchez Erica Yanina
D-5676	Semiconductores tipo ferritas de Co, Ni y Zn aplicados como fotocatalizadores en la degradación de fármacos. Gerbaldo María V., Marchetti Sergio G., Álvarez Dolores M.E., Elías Verónica R., Mendieta Silvia N., Crivello Mónica E.
D-5682	Efecto del Mn y La en la fijación de especies de Cu sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en catalizadores para CWPO. Devard Alejandra, Ulla M. Alicia, Marchesini Fernanda A.
D-5686	Catalizadores basados en Pd para remoción de nitritos en agua. Sacco Nicolás, Burna Emerson, Miranda Zoppas Fernanda, Aghemo Vanina, Marchesini Fernanda Albana
D-5688	Reactividad de diferentes tipos de hollín depositados sobre filtros catalíticos diésel realizados con papeles cerámicos. Leonardi Sabrina A., Miró Eduardo E., Milt Viviana G.



---

## Síntesis asistida por microondas de fotocatalizadores de ZnO modificados con Ce para la degradación de carbamazepina

Caregnato, Paula<sup>1\*</sup>, Viera Marisa<sup>3</sup>, Villabrille Paula<sup>2\*</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, CCT La Plata-Conicet, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, CCT La Plata-CONICET, CICPBA, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, CCT La Plata-CONICET, CICPBA, 1900, La Plata, Argentina.

\*caregnato@inifta.unlp.edu.com.ar, paulav@conicet.gov.ar

**Palabras Claves:** Contaminantes emergentes, fotocatalizadores, microondas, dopado.

---

### Resumen

Se sintetizaron fotocatalizadores de ZnO modificados con cerio y sin modificar, a través de los métodos sol-gel y sol-gel asistido por microondas. Estos materiales se caracterizaron utilizando espectroscopías Raman y FTIR y microscopía SEM.

La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando una fuente de radiación que presenta un máximo en 575 nm y un contaminante emergente, la carbamazepina.

El ZnO modificado con 0,5% at. Ce mostró un porcentaje de degradación del contaminante de 54% a pH 5,5 y de 70% a pH 7,0, con una mineralización del 9% luego de 3 horas de irradiación. La mezcla final de reacción no presentó mayor toxicidad que la mezcla inicial frente a las bacterias *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus cereus*.

Además, la foto-disolución del ZnO disminuyó en el material modificado y ajustando el pH a 7,0, a valores cercanos a los aceptados en los límites de descarga a nivel local.

---

### Abstract

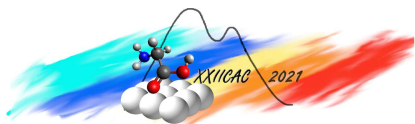
Cerium-modified zinc oxide and unmodified zinc oxide photocatalysts were synthesized by sol-gel and microwave-assisted sol-gel methods. They were characterized by Raman, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy.

The photocatalytic activity was evaluated using visible light irradiation and an emerging pollutant, carbamazepine.

The ZnO modified with 0.5% at. cerium showed a degradation percentage of carbamazepine of 54% at pH 5.5 and 70% at pH 7.0 with a mineralization of 9%. Toxicity of the reaction vessel after 3 h. of photocatalysis was not higher than the initial one for *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*.

In addition, photo-dissolution of ZnO from the solid particles decreased for modified samples and at pH at 7.0 to values very close to the accepted local ones.

---



## Introducción

Los compuestos de origen farmacéutico se han ubicado en los últimos años dentro de los llamados contaminantes emergentes (CE). Los CE incluyen químicos sintéticos o naturales, que generalmente no se controlan legalmente, pero que pueden tener consecuencias adversas en la salud [1].

La carbamazepina (CBZ) es un fármaco antiepiléptico, altamente persistente y resistente a la biodegradación. En la Argentina se ha detectado la presencia de CBZ en aguas de río en la provincia de Córdoba [2] y en aguas residuales municipales que descargan en aguas frescas y estuarios de áreas con diversos grados de urbanización [3,4]. Estos resultados se relacionan con los volúmenes de comercialización y consumos locales. Adicionalmente, se detectó la presencia de CBZ en los músculos de cuatro especies de peces características de la Cuenca del Río de la Plata, de importancia para el consumo humano [5]. Es de relevancia entonces la búsqueda de un tratamiento eficiente con el fin de eliminar este contaminante del medio ambiente acuático.

La utilización de procesos de oxidación avanzados es una alternativa para la eliminación efectiva de estos contaminantes. Los procesos fotocatalíticos heterogéneos son una opción de estos procesos, donde la reacción de oxidación ocurre sobre la superficie del catalizador, activada con luz (UV, visible o solar).

El ZnO es un semiconductor con amplio *bandgap*, de baja toxicidad y relativamente económico. A partir de procesos catalíticos inducidos por luz, se pueden generar especies reactivas, los cuales han mostrado un alto potencial para ser aplicados en la eliminación de contaminantes en medio acuoso [6]. La modificación del ZnO con metales, ya sean nobles, de transición o de tierras raras, tiene un enorme potencial para superar las limitaciones de absorción de luz visible y alta recombinación de las cargas fotogeneradas en la superficie del semiconductor [7]. Además, tiene un efecto positivo sobre la fotodisolución del ZnO [8].

La combinación de microondas con otros métodos de síntesis ha resultado muy beneficiosa ya que permite rápido calentamiento, reduce la cantidad de reacciones no deseadas, ahorro de energía, aumenta la selectividad y la eficiencia de producción. En resumen, la principal ventaja es la disminución del tiempo de síntesis [9].

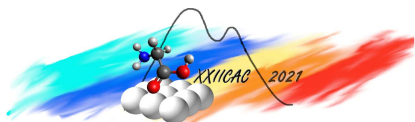
En base a lo expuesto, se propone la preparación de fotocatalizadores de ZnO modificados con Ce para estudiar la degradación de la carbamazepina en agua, contaminante emergente de relevancia ambiental local. Se plantea comparar el uso de dos estrategias de síntesis para el fotocatalizador, el método sol-gel y el sol-gel asistido por microondas.

## Experimental

Se sintetizaron catalizadores en polvo de ZnO modificado con Ce y sin modificar por dos métodos diferentes: sol-gel y sol-gel asistido por microondas.

Para la primera de las síntesis [8], el sol se obtuvo a partir de la mezcla de soluciones de acetato de zinc(II) dihidratado y ácido oxálico dihidratado en etanol, a reflujo y en continua agitación por 60 minutos. Se dejó reposar por 24 horas y se separó el gel obtenido por centrifugación. Se secó en baño de arena a 85°C por 5 horas. Los xerogeles se calcinaron por 1 hora a 500°C. El material obtenido se denominó ZnO(sg).

En el caso de la síntesis sol-gel asistida por microondas, se procedió de manera similar para la obtención del sol dejando a reflujo sólo por 10 minutos. En el caso del catalizador modificado se incorporó a la mezcla una solución etanólica del precursor, nitrato de cerio (III) hexahidratado, para alcanzar un 0,5 % atómico nominal de Ce. Inmediatamente, se colocó el sol dentro de los tubos de teflon del equipo de microondas (Microwave Digestion System - Multiwave Go Anton Par). Se utilizó el siguiente programa de calentamiento: una rampa de 10 °C/min. hasta alcanzar 60 °C, 20 min a 60 °C y 10 min a 65 °C (temperatura límite) [9]. En ambos casos, el gel obtenido se separó fácilmente, se secó y calcinó como se indicó en el primer método. Los materiales obtenidos se denominaron ZnO(mw) y 0.5CeZnO(mw).



Los materiales se caracterizaron por espectroscopía Raman, Infrarrojo (ATR-FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), entre otras.

Se evaluó la eficiencia de materiales como fotocatalizadores para la degradación de un contaminante emergente, el fármaco carbamazepina, en solución acuosa, por irradiación visible. Para ello se utilizó un reactor fotoquímico Rayonet RPR-100, con 8 lámparas con un máximo de emisión en 575 nm. Se preparó una suspensión de catalizador de 1g/L y se partió de una concentración de CBZ de 15 ppm. El pH de la mezcla de reacción fue de 5,5.

La concentración del contaminante se estudió a diferentes tiempos por HPLC, observándose una disminución del área de la banda correspondiente a la CBZ con el tiempo de irradiación.

Se realizaron ensayos control de fotólisis directa del contaminante (en ausencia de catalizador) y de adsorción (en oscuridad), utilizando las condiciones mencionadas anteriormente.

Se analizó por TOC si hubo mineralización del contaminante luego de las 3 horas de reacción. Además, se determinó la toxicidad de las mezclas finales de reacción filtradas para 2 cepas bacterianas ampliamente distribuidas en el ambiente: *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus cereus*. Para ello se realizó un ensayo de inhibición del crecimiento bacteriano por el método de difusión en agar (método de Kirby-Bauer) [10].

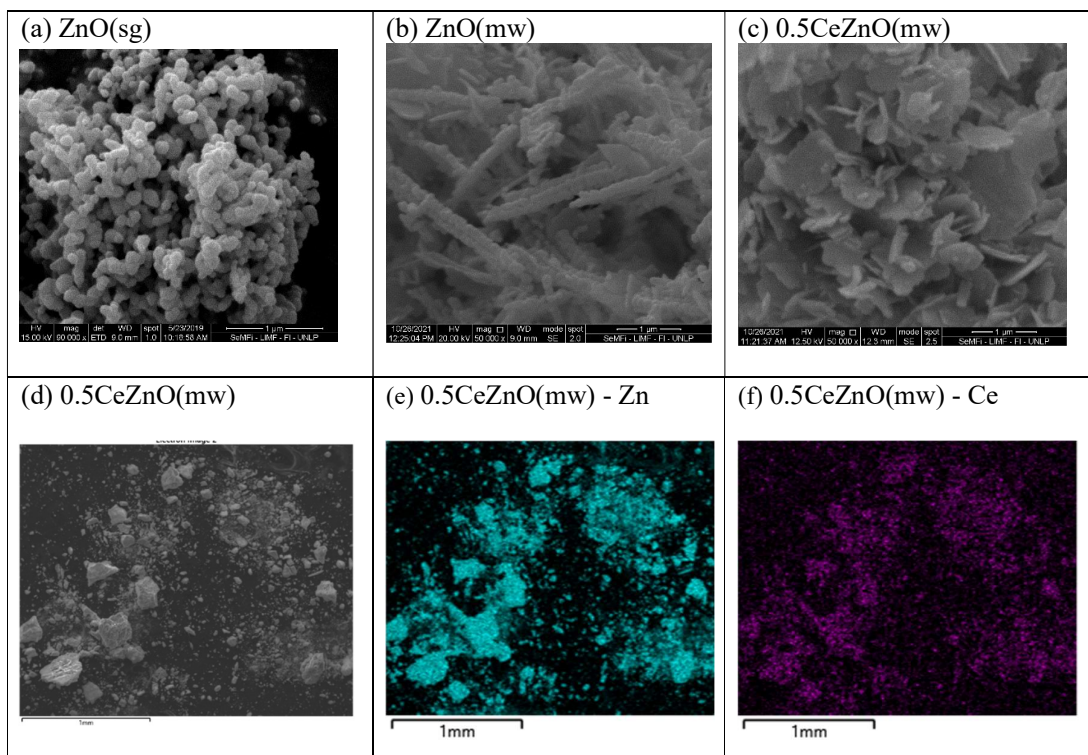
Se evaluó la foto-disolución del ZnO/Ce en las condiciones del experimento mediante el análisis por espectroscopia de absorción atómica (AA) de las muestras de reacción filtradas. La concentración de zinc residual se contrastó con los niveles regulados de la Res. 336/2003 de la Autoridad del Agua de la provincia de Buenos Aires (Límite admisible de descarga de  $Zn \leq 5.0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Para estudiar el efecto del pH en la foto-disolución del ZnO, se hicieron experimentos de fotocatalisis ajustando el pH de la mezcla de reacción a un valor de 7,0 antes de comenzar a irradiar.

### Resultados y discusión

En base a las caracterizaciones realizadas se determinó la morfología y tamaño de las partículas por microscopía SEM (**Figura 1**). El ZnO(sg) está formado por partículas esféricas, parcialmente aglomeradas, de un tamaño promedio de 110 nm. Por otro lado, para el ZnO(mw), se observaron partículas esféricas de tamaño de 120 nm, que se presentan aglomeradas formando hilos de un largo mayor o igual a 1  $\mu\text{m}$ .

El 0.5CeZnO(mw) presenta una morfología muy particular: hojas o láminas con bordes redondeados de largo entre 800 y 1200 nm. Además, se pueden observar partículas esféricas de aproximadamente 100 nm depositadas aisladamente sobre las hojas o láminas. El mapeo por EDS, muestra una distribución uniforme del Ce en el material modificado, ya sea como dopante y/o como CeO<sub>2</sub>.



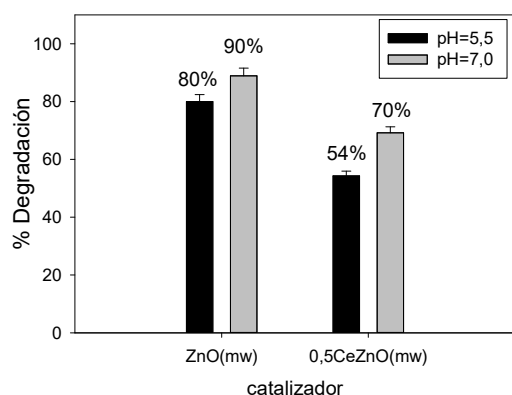
**Figura 1:** (a), (b) y (c): Imágenes SEM de los materiales en polvo preparados por ambos métodos, sol-gel y sol-gel asistido por microondas. (e) y (f) : Mapeo por EDS para 0.5CeZnO(mw) donde se observa la distribución de Zn (celeste) y Ce (violeta) correspondientes a la imagen (d).

De los ensayos de caracterización Raman se determinó que los tres materiales presentan la fase cristalina wurtzita, con el pico característico en  $433\text{ cm}^{-1}$ . Para el material modificado, la intensidad de este pico disminuye notablemente, indicando una disminución en la cristalinidad por la presencia de cerio. Además, aparece un pico de muy baja intensidad correspondiente a una segunda fase cristalina ( $461\text{ cm}^{-1}$ ), identificada como óxido de cerio.

Por ATR-FTIR se visualizaron las bandas en  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380$  y  $1500/830\text{ cm}^{-1}$ , características de los estiramientos O–H, C=O y C–O, respectivamente. Las mismas se asignan a la presencia de agua adsorbida o grupos superficiales Zn–OH o Ce–OH e iones carbonato.

De los resultados de los experimentos de fotocatalisis, se observó que la concentración de CBZ disminuyó luego de tres horas de irradiación con lámparas visibles en todos los casos. Los porcentajes de degradación obtenidos con cada catalizador fueron de 94%, 80% y 54% para el ZnO(sol-gel), ZnO(mw) y 0.5CeZnO(mw), respectivamente. Los ensayos control demostraron que no hubo una adsorción significativa de la CBZ sobre cada material probado (menor al 10%), ni disminución en la concentración de la CBZ por fotólisis directa. Por lo tanto, la degradación del contaminante se debe a un proceso fotocatalítico en todos los casos.

Por otra parte, cuando se ajustó el pH de la mezcla de reacción al valor de 7, los porcentajes de degradación de la CBZ aumentaron a valores de 90% y 70% con los fotocatalizadores ZnO(mw) y 0.5CeZnO(mw), respectivamente, como se observa en la **Figura 2**.



**Figura 2:** Porcentaje de degradación de la CBZ con los catalizadores a diferentes pH de la mezcla, después de 3 horas de irradiación con lámparas con máximo de emisión en 575 nm.

De las medidas con TOC se determinó que cuando se utilizó el catalizador ZnO(sg), no hubo mineralización. Mientras que cuando se utilizaron los catalizadores ZnO(mw) y 0.5CeZnO(mw) hubo una mineralización del 18 y del 9%, respectivamente. No hubo diferencias en la toxicidad de las mezclas iniciales y finales de reacción, con las bacterias estudiadas.

Por otro lado, a partir del estudio de la foto-disolución de los materiales en las condiciones de reacción, se determinó una menor cantidad de zinc en la solución final en el material modificado con cerio respecto al sin modificar (**Tabla 1**). En base a los estudios realizados hasta el momento, suponemos que la formación de CeO<sub>2</sub>, distribuido superficialmente sobre el ZnO, podría ser un impedimento para la difusión de los iones Zn a la solución.

Catalizador	Zn (mgL <sup>-1</sup> )
ZnO(mw)	10,4
0.5CeZnO(mw)	7,7
ZnO(mw) (pH=7)	9,2
0.5CeZnO(mw) (pH=7)	5,9

**Tabla 1:** Contenido de Zn en las mezclas finales de reacción. El error de las determinaciones por AA es de  $\pm 0,1$ .

Se evidenció también que un medio de reacción neutro condujo a un contenido aún menor de zinc en la solución final (**Tabla 1**). Se logró minimizar la foto-disolución de zinc, alcanzando un valor cercano al límite admisible de descarga establecido por la regulación local, trabajando en medio neutro y usando 0.5CeZnO(mw) como fotocatalizador.

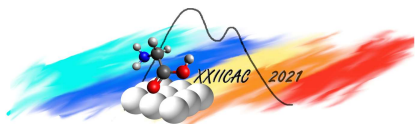
## Conclusiones

La síntesis de los materiales utilizando el método asistido por microondas nos permitió reducir la cantidad de pasos y tiempos de reacción, respecto al método sol-gel convencional.

Por esta técnica sol-gel asistida por microondas, se logró obtener un material modificado con cerio (0.5 at.) con una muy buena actividad fotocatalítica para la degradación de la carbamazepina, alcanzando un 70 % en medio neutro bajo irradiación visible.

La modificación con cerio redujo considerablemente la foto-disolución del ZnO, en las condiciones experimentales descriptas.





---

## Agradecimientos

Las autoras agradecen a la ANPCyT por el financiamiento del proyecto PICT 2016-0372 y al Dr. Colman por las medidas de AA realizadas en el Cindeca.

## Referencias

- [1] C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón; *J. Environ. Manage.* 237 (2019) 408-423.
- [2] L. Bertrand, M. V. Monferrán, M. E. Valdés, M. V. Amé; *Chemosphere* 222 (2019) 1003-1016.
- [3] Y. Elorriaga, D. J. Marino, P. Carriquiriborde, A. E. Ronco; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90 (2013) 397-400.
- [4] Y. Elorriaga, D. J. Marino, P. Carriquiriborde, A. E. Ronco; *Int. J. Environ. Health* 6 (2013) 330-339.
- [5] M. Rojo, D. Cristos, P. González, V. López-Aca, A. Dománico, P. Carriquiriborde; *Chemosphere* 266 (2021) 129012-129019.
- [6] E.M. El-Fawal, O.A.A. El-Shamy; *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 6827-6838.
- [7] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar; *Mater. Sci. in Semicon. Process.* 39 (2015) 807-816.
- [8] P. Caregnato, K. R. Espinosa Jiménez, and P. I. Villabrille; *Catal. Today*, 372 (2020) 183-190.
- [9] E. Mohammadi, M. Aliofkhaeaei, M. Hasanpoor, M. Chipara; *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 43 (2018) 475-541.
- [10] A.W. Bauer, W.M. Kirby, J.C. Sherris, M. Turck; *Am. J. Clin. Pathol.* 45 (1966) 493-496.