

FUNCIONALIZACIÓN DE CLINOPTILOLITA NATURAL PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA

Vinuesa, Ariel José¹; Saux, Clara¹.

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET-Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

Introducción

Considerando la importancia de los procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas contaminadas y, entre ellos, los fotocatalizados, se presentan en este trabajo los resultados de fotooxidación del colorante Naranja de Metilo (NM). Para ello se utilizó un material zeolítico natural (Z1) modificado con hierro mediante impregnación húmeda. Los resultados fueron comparados con el desempeño de una zeolita Y comercial modificada mediante el mismo procedimiento. Los materiales fueron caracterizados por DRX, TG, BET, ICP-OES, Isotermas de adsorción de N₂, DRS UV-Vis y H₂-TPR para determinar sus características fisicoquímicas y el efecto provocado por los tratamientos a los que se sometieron los materiales de partida.

Experimental

Las matrices zeolíticas, Z1 e Y, fueron modificadas mediante impregnación húmeda con FeSO₄·7H₂O en diferentes proporciones (Z1-XFe e Y-XFe donde x = 3, 6 y 10 % Fe) y luego calcinadas.

El sistema de reacción consistió en un fotorreactor anular de vidrio Pyrex, agitado magnéticamente, con una lámpara de mercurio 125 W de alta presión y un aireador. Se utilizaron 400 ml de una solución 8.10⁻⁶ M de NM. Cambios en pH y temperatura fueron registrados pero no controlados. En forma periódica se tomaron muestras de la solución las cuales fueron filtradas y analizadas en un Espectrofotómetro UV-Vis.

Caracterización

Los patrones de DRX de Z1 muestran que es un material compuesto principalmente por clinoptilolita, zeolita de la familia HEU, y cuarzo. Luego de la incorporación de Fe(II) no se detectaron cambios en el soporte ni reflexiones características de óxidos de hierro. En la zeolita Y se evidenció una leve disminución en la intensidad de las reflexiones características luego de la incorporación de Fe(II) y ausencia de clusters de óxido de Fe.

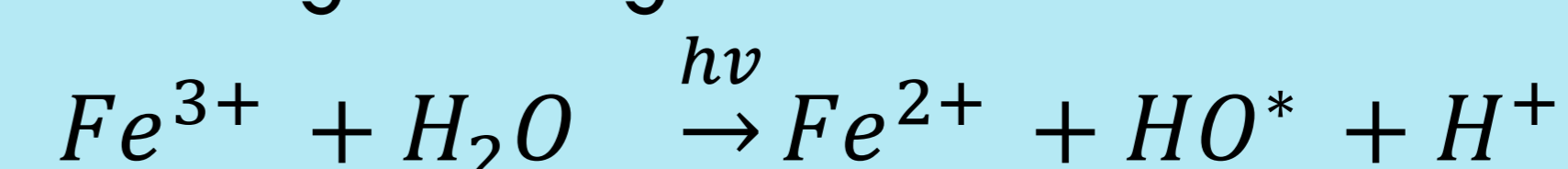
Los espectros de DRS UV-Vis (Figura 1 A) permiten diferenciar entre diferentes especies de Fe formadas durante la incorporación. Comparando las señales de Z1-XFe con Y-XFe, esta última muestra una mayor proporción de especies aisladas de Fe(III) (255, 285 nm) y pequeños clusters oligoméricos (362 nm). En Z1-XFe, las bandas asignadas a partículas de óxidos de Fe 3d de mayor tamaño (área resaltada, 400-600 nm) son considerablemente más intensas.

Los perfiles de H₂-TPR (Figura 1 B) dan información complementaria la que brinda la espectroscopía e indican que las especies incorporadas en la zeolita Y están localizadas en posiciones de compensación de cargas en la estructura zeolítica (550°C). Este comportamiento sólo se observa en Z1 a medida que el porcentaje de incorporación de Fe(II) aumenta; probablemente debido a la estructura de poros y canales de menor tamaño en clinoptilolita en comparación con la zeolita Y.

Fotodegradación

La degradación del colorante fue monitoreada a través de espectroscopia UV-Vis midiendo la disminución de la banda ubicada a 465 nm correspondiente al grupo cromóforo azo. En todos los casos, el catalizador obtenido con Z1 mostró mayor actividad que el obtenido con Y como soporte (Figura 2). El análisis elemental (ICP-OES) de Z1 indica que contiene 4,4% de Fe, lo cual podría explicar la actividad superior de los catalizadores obtenidos de este material. Z1-6Fe fue elegido como el catalizador óptimo ya que combina actividad con estabilidad de la fase activa. Los porcentajes mayores, comenzaron a perder Fe por lixiviación durante la reacción, dando una señal a 295 nm característica de la especie Fe(OH)²⁺.

El mecanismo principal responsable de la actividad de los catalizadores sería la fotoreducción de aquocomplejos de hierro ubicados en la superficie del material según la siguiente ecuación:



Además, el O₂ es capaz de oxidar los cationes ferrosos completando un ciclo Fe²⁺/Fe³⁺. La actividad del catalizador se ve afectada por la presencia de O₂, mejorando en cuando la reacción se lleva a cabo bajo flujo de O₂ y disminuyendo levemente en bajo flujo de N₂. Finalmente, se probó la actividad del catalizador en la reacción foto-Fenton agregando 50 ul de con un gran aumento de la capacidad de degradación del catalizador.

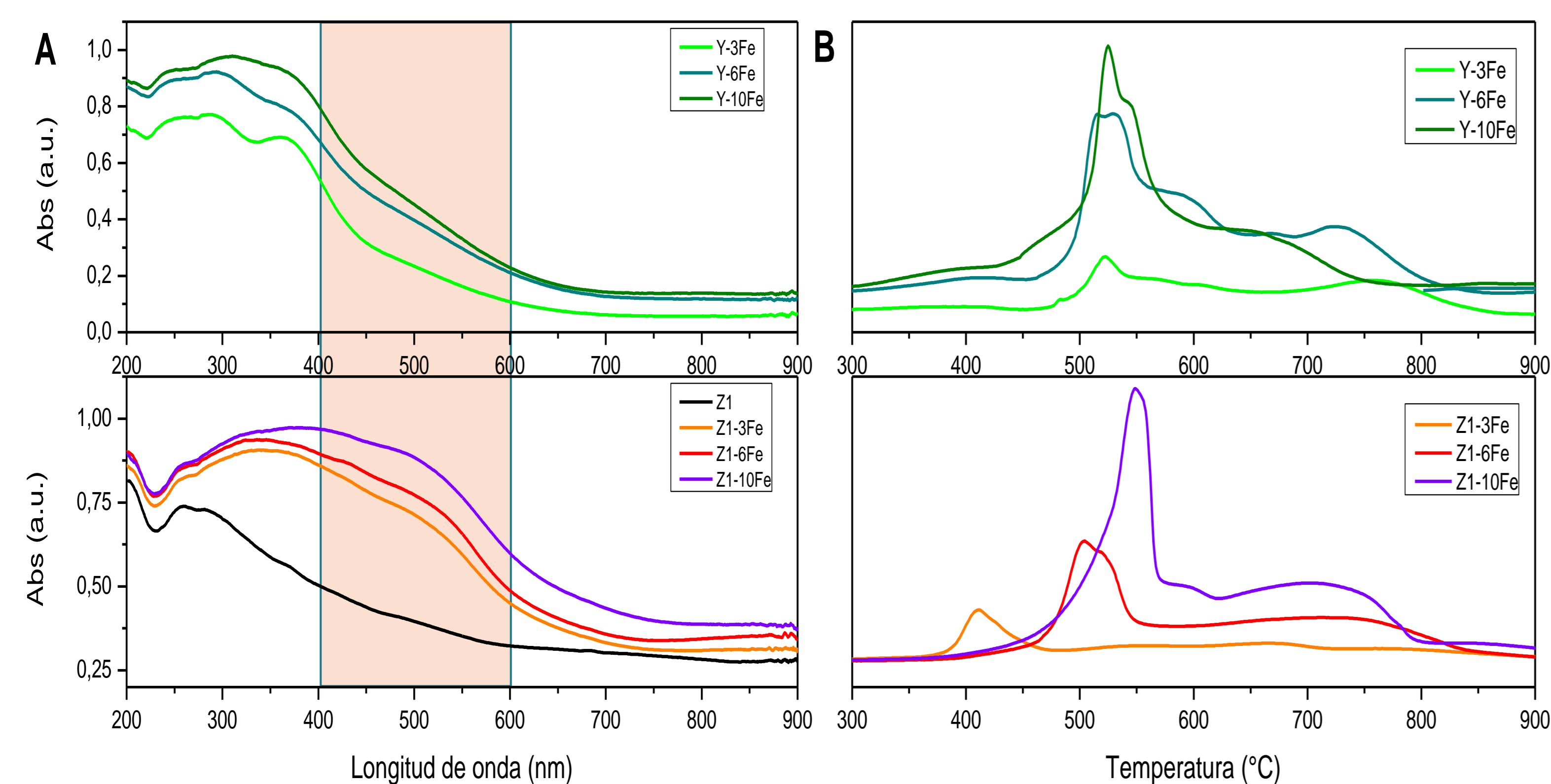


Figura 1: A: Espectros de Reflectancia Difusa para Y-XFe y Z1-XFe. B: Perfiles de Reducción con Temperatura Programada con 5% H₂/N₂

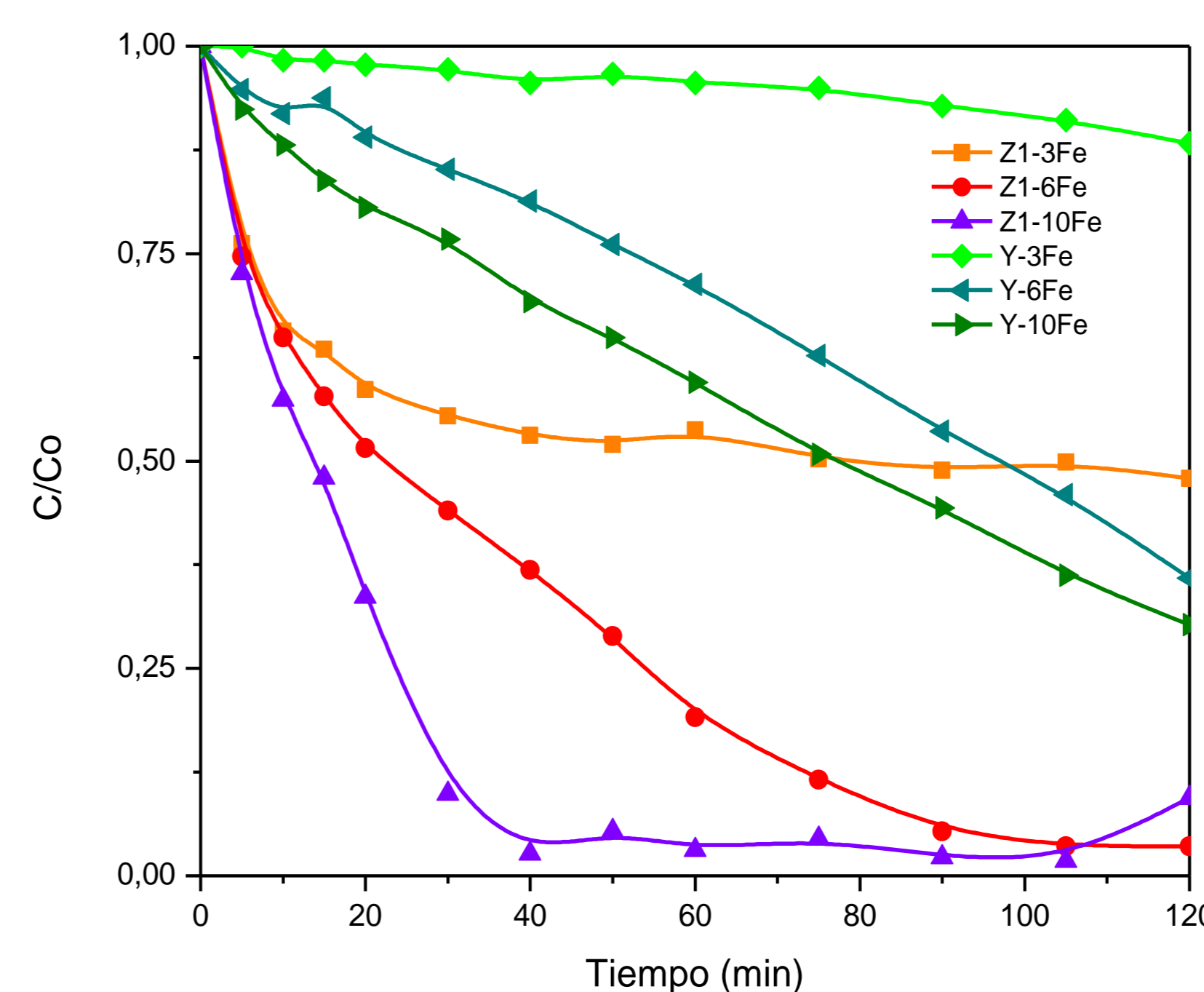


Figura 2: Degradación de NM en función del tiempo para cada catalizador.

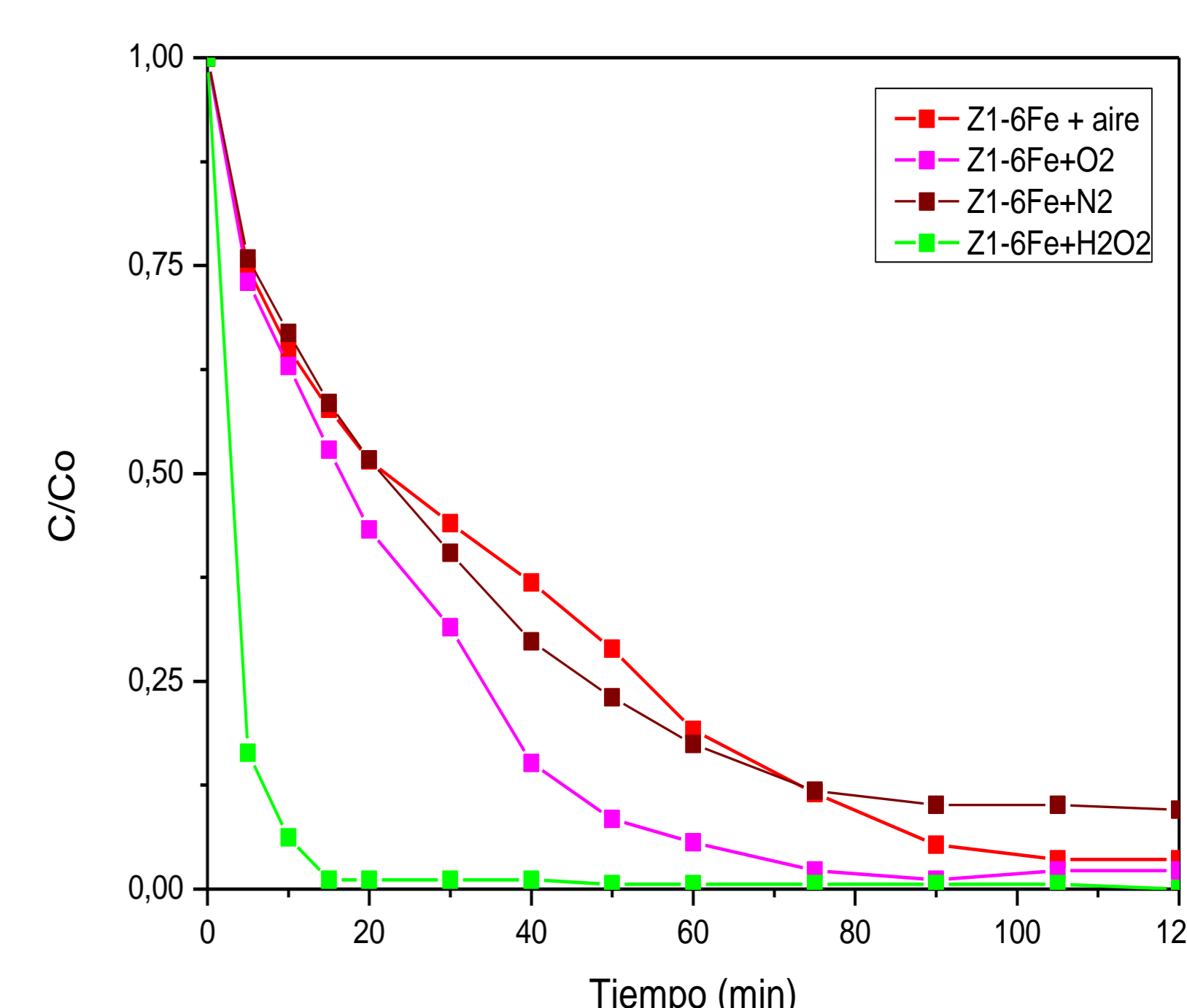


Figura 3: Degradación de NM con Z1-6Fe bajo flujo de aire, O₂, N₂ y H₂O₂.

Conclusiones:

- El catalizador obtenido con el soporte de clinoptilolita fue más activo frente a la degradación de NM.
- Las especies formadas en cada caso difieren y pueden ser en parte responsables de la diferencia en actividad.
- Tanto Z1-6Fe como Z1-10Fe decoloraron las soluciones completamente, sin embargo Z1-10Fe perdió parte de su fase activa.
- La actividad del catalizador puede ser modulada mediante cambios en las condiciones de reacción, ya sea burbujeando gases oxígeno o con el agregado de peróxido de hidrógeno.