

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE FOTOCATALIZADORES OBTENIDOS POR INMOVILIZACIÓN DEL ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO EN ZEOLITAS Y

C. Leal Marchena^{a,c}, S. Gomez^{a,c}, L. B. Pierella^{a,c} y L. R. Pizzio^{b,c}

^a CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química/Grupo Zeolitas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina)

^b CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco", Universidad Nacional de La Plata, CCT-CONICET La Plata, Argentina)

^c CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina)
cleal@scdt.frc.utn.edu.ar

Introducción

En las últimas décadas la degradación de sustancias tóxicas en aguas residuales se ha convertido en un importante reto, ya que, debido al incremento de su producción y a su carácter biorecalcitrante, hace que los microorganismos comúnmente utilizados en los sistemas biológicos para su depuración no puedan degradarlos.

Uno de los tipos de contaminantes más extendidos son los colorantes de tipo azódicos presentes en aguas residuales de la industria textil, los cuales pueden en muchos casos unirse a cuerpos acuosos subterráneos o superficiales. Los colorantes empleados en la industria textil, tienen gran persistencia en el ambiente, y los métodos de eliminación clásicos no son enteramente útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotobiosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada. Ante esta problemática, la fotocatalisis heterogénea surge como una tecnología promisoría para la remoción de sustancias biorecalcitrantes.

Los heteropoliácidos con estructura de Keggin poseen propiedades que son de gran utilidad y valor para la catálisis heterogénea. Muchos de éstos poseen características fotocatalíticas similares a los fotocatalizadores semiconductores; esto es, pueden ser fotoexcitados, tomar electrones del sustrato a degradar, reoxidarse por un aceptor electrónico y volver al estado inicial, para poder ser fotoexcitado nuevamente. El ácido tungstofosfórico (TPA) es un heteropolicompuesto que posee acidez Brønsted superior a la de los ácidos sólidos convencionales, es un conocido catalizador ácido y de oxidación, en el cual las propiedades redox y ácido-base pueden adecuarse con el agregado o modificación de los heteroátomos, y es el más utilizado [1, 2].

La principal desventaja que presentan los heteropoliácidos es su baja estabilidad térmica, lo que resulta en una mayor degradación de la estructura principal acompañada de un deterioro de la selectividad y disminución de la actividad catalítica; presentan además elevada solubilidad en agua y solventes orgánicos oxigenados, lo que dificulta su posterior recuperación y reutilización; otra desventaja es su baja superficie específica de área.

Para solucionar estas desventajas, disminuir la solubilidad en agua y solventes orgánicos oxigenados, aumentar la superficie específica y permitir la reutilización de estos catalizadores, muchos investigadores los depositan sobre sólidos tales como: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MCM-41 o zeolitas, entre otros [3, 4, 5], logrando además un incremento en la estabilidad térmica del material soportado.

Las zeolitas ofrecen gran área superficial, estructura porosa única, gran estabilidad térmica, mecánica y química, y han sido poco utilizadas para este fin.

Por lo anteriormente mencionado, se ha encarado un estudio sistemático del efecto de la impregnación de TPA sobre la matriz zeolítica NH₄Y; y la evaluación catalítica de material resultante, en la fotodegradación del colorante azódico naranja de metilo (MO).

Sección experimental

Preparación de catalizadores

La zeolita NH₄-Y (estructura Faujasita) fue provista por Aldrich. La incorporación del 30%p/p de TPA (H₃PW₁₂O₄₀.23H₂O, Fluka, p.a.) se realizó por impregnación por vía húmeda utilizando agua destilada en un evaporador rotatorio.

Caracterización de catalizadores

Los materiales catalíticos se caracterizaron por:

Difracción de rayos X (XRD) de polvo en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0,15418 nm, barriendo entre 2 θ = 5-50°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2° por min.

Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300, utilizando la técnica de pastillas al 0,05% de material zeolítico en KBr en la región de absorción de la red (400-1400 cm⁻¹).

Resonancia Magnética Nuclear (NMR ³¹P), en un equipo BRUKER AVANCE II, frecuencia de ³¹P 121Mhz, frecuencia de protones 300,13 MHz

Evaluación Catalítica

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales en la fotodegradación de MO [8*10⁻⁶M], empleando un reactor discontinuo de 500mL termostatzado, con agitación magnética y burbujeo de aire en forma continua. Se utilizó como fuente luminosa una lámpara de mercurio de alto vacío de 125W (Figura 1). Se trabajó con 0,1g de catalizador por litro de solución a 20°C. La reacción se realizó durante 240min, extrayendo muestras a distintos tiempos de reacción y el análisis de la decoloración se siguió por espectroscopía UV-Visible.

Previamente a la evaluación catalítica se realizaron ensayos de adsorción de MO sobre los materiales catalíticos; estos ensayos se realizaron en ausencia de fuente luminosa, manteniendo el catalizador suspendido mediante agitación magnética durante 24h, y extrayendo a diferentes tiempos de contacto.

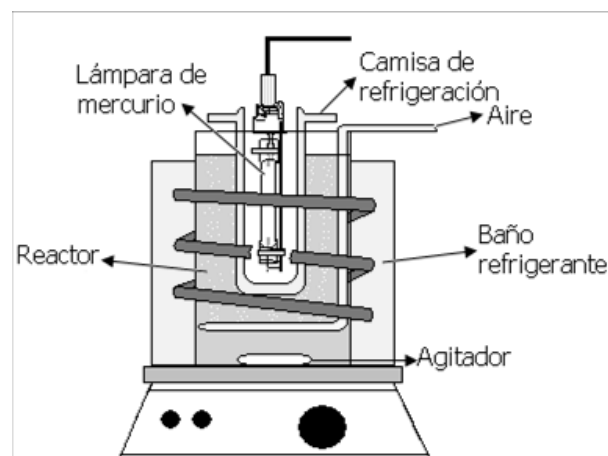


Figura 1. Sistema de reacción.

Resultados y Discusión

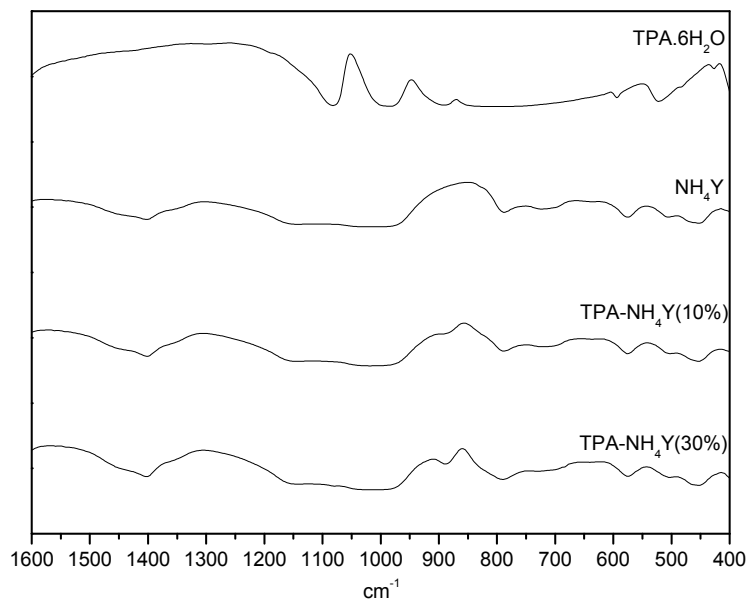


Figura 2. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier

En los espectros de FTIR de las muestras TPA-NH₄Y (10%p/p, 30% p/p) (Figura 2) se encuentran presentes las señales en la zona de huella dactilar (400-600cm⁻¹), características de la matriz zeolítica. El espectro de FTIR del TPA másico (TPA.6H₂O) presenta bandas características a 1081, 982, 888, 793, 595 y 524 cm⁻¹. Las primeras cinco son asignadas a los estiramientos P-O_a, W-O_d, W-O_b-W, W-O_c-W y a la deformación O_a-P-O_a, respectivamente del anión [PW₁₂O₄₀]³⁻. Los subíndices corresponden a oxígenos uniendo W y P (a), o uniendo diferentes octaedros WO₆ que comparten vértices (b) o bordes (c) y oxígenos terminales (d) unidos sólo a un átomo de W [6]. En los espectros de las muestras impregnadas se aprecia un aumento creciente de la intensidad de las bandas a 796 y 891cm⁻¹, asignadas respectivamente a los estiramientos W-O_b-W y W-O_d, del anión [PW₁₂O₄₀]³⁻, a medida que aumenta el porcentaje incorporado de TPA sobre la matriz. Lo que confirma la presencia del [PW₁₂O₄₀]³⁻. Desafortunadamente, las otras bandas características del TPA se ocultan bajo las fuertes señales de la zeolita; esto nos impide también determinar si se generan las especies lacunares, cuyas bandas características se ubican a 1100, 1046, 958, 904, 812 y 742 cm⁻¹, como resultado de la transformación del anión Keggin durante la impregnación sobre la zeolita. Mediante Resonancia Magnética Nuclear (NMR ³¹P) se pudo establecer que [PW₁₂O₄₀]³⁻ es la especie mayoritaria y se encuentra acompañado por la especie dimérica [P₂W₂₁O₇₁]⁶⁻. Comprobándose la no formación de la especie lacunar [PW₁₁O₃₉]⁷⁻.

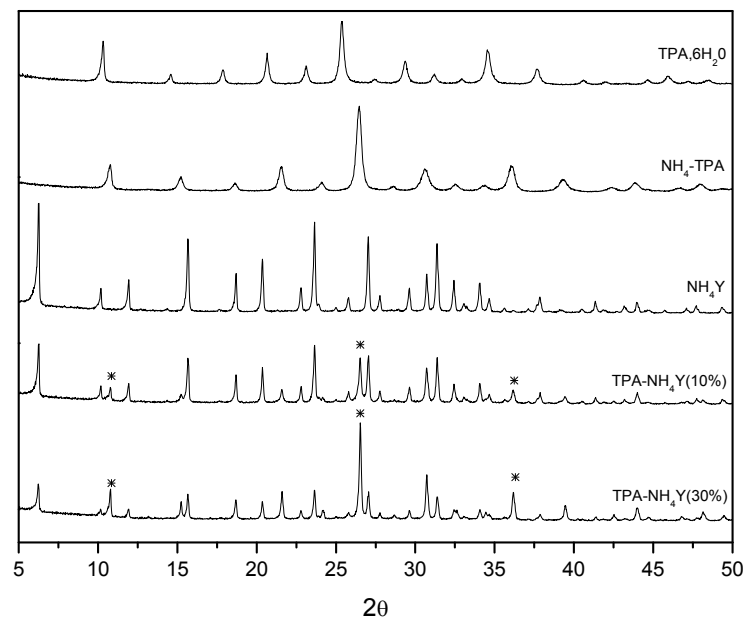


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X.

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de XRD de la zeolita NH_4Y , de las muestras TPA- NH_4Y (10%p/p, 30%p/p) y la sal $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (NH_4 -TPA). Para las muestras impregnadas con diferentes porcentajes de TPA, se observan los picos característicos de las zeolitas, cuya intensidad ha disminuido levemente. No resulta apreciable la presencia de una meseta en la línea de base, característica de la pérdida total cristalinidad, lo que indicaría que no hubo pérdida significativa de cristalinidad del material durante la impregnación, a pesar de la elevada acidez característica del TPA. Por otra parte, para este mismo par de muestras, se observa la aparición de un nuevo conjunto de picos a $2\theta = 10,7^\circ$, $26,4^\circ$ y 36° (*), los cuales no pueden asignarse al TPA. Los mismos coinciden con los que presenta la sal $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 3). Dicha sal podría generarse durante la impregnación del heteropoliácido, como resultado de la interacción de los iones $(\text{NH}_4)^+$ presentes en la zeolita con el anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

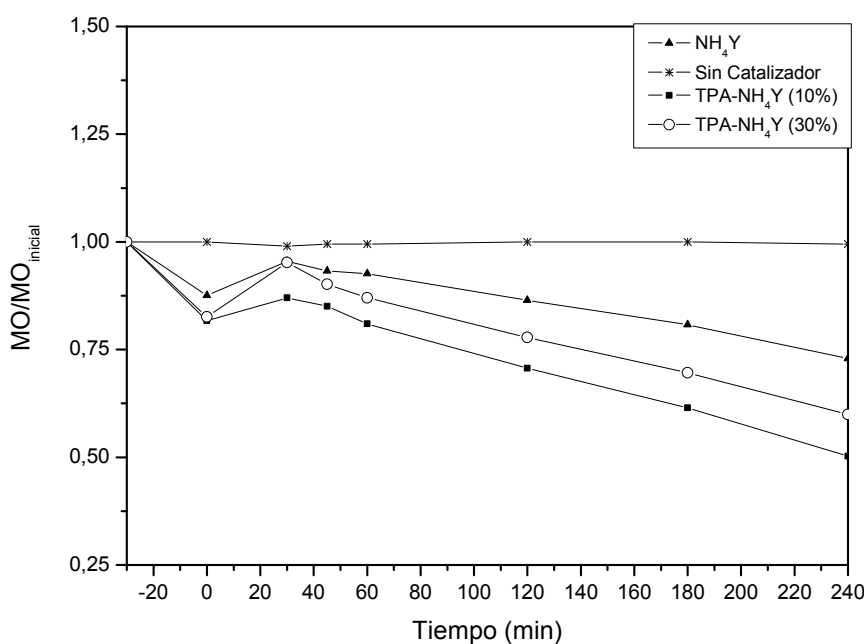


Figura 4. Degradación de naranja de metilo.

Las medidas de actividad catalítica muestran para los ensayos de adsorción en oscuridad durante 24h realizados tanto sobre la matriz como sobre las muestras obtenidas luego de la impregnación de la matriz con el ácido, que los equilibrios de adsorción-desorción se alcanzan para tiempos de contactos menores a 30 minutos. En la Figura 4 se observa la ausencia de degradación de MO sin la presencia de catalizador. La matriz catalítica sin impregnar presenta cierta actividad catalítica; esto se debe a que la superficie y estructura principal de la zeolita posee propiedades de intercambio iónico, las cuales podrían utilizarse en el diseño de sistemas fotocatalíticos eficientes. La incorporación de cantidades crecientes de TPA conduce a un incremento de la actividad catalítica de los materiales sintetizados, en un 30% para la incorporación del 10%p/p de TPA y un 16% para 30%p/p de TPA.

Conclusión

A partir de los resultados de los ensayos estructurales se encontró que la matriz zeolítica no pierde su estructura, ni cristalinidad como consecuencia de la incorporación de TPA.

La impregnación de TPA sobre la zeolita NH₄-Y, permite obtener materiales reutilizables, no solubles en solventes orgánicos polares o agua, y con buena actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes del tipo azóico.

5. Referencias

- [1] Brückman, K., Haber, J., 1992. *Advances in Catalysts Design*. pp 111-140.
- [2] Kozhevnikov, I.V., 1995. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37(2), 311.
- [3] Anandan, S., Ryu, S. Y., Cho, W., Yoon, M., 2003. *Molecular Catalysis A*. pp. 201-208.
- [4] Pizzio, L.R., Cáceres, C.V., Blanco, M.N., 1998. *Applied Catalysis A*. pp 283-294.
- [5] Pamin, K., Kubacka, A., Olejniczak, Z., Haber, J., Sulikowski, B., 2000. *Applied Catalysis A*. pp. 137-146.
- [6] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., Franck, R., 1976. *Spectrochim. Acta* 32A 587.