

# MCM-41 con Fe y Cu como catalizadores heterogéneos Fenton en la degradación de Amarillo 5 en medio acuoso

Flores Osorio Claudia, López Martínez Marco Antonio\*, López Pérez Lidia

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

\*Autor para correspondencia: malm@azc.uam.mx

## Recibido:

29/Febrero/2020

## Aceptado:

27/octubre/2020

## Palabras clave:

Fenton,  
MCM-41,  
tartrazina

## Keywords:

Fenton,  
MCM-41,  
tartrazine

## RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el efecto catalítico de los materiales Fe/MCM-41 y Cu-MCM-41 en la degradación de Amarillo-5 (tartrazina) en medio acuoso con la ayuda de peróxido de hidrógeno realizando un proceso Fenton heterogéneo, siguiendo la degradación del colorante por medio de su absorbancia UV a una  $\lambda=428$  nm. Para ello se sintetizaron catalizadores MCM-41 con Fe o Cu en su estructura por el método sol gel agregando el metal desde la génesis del material y removiendo la plantilla mediante una combustión líquida. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y fisiorción de nitrógeno. El catalizador Cu/MCM-41 presentó un rendimiento mayor al 80% en la degradación del colorante, incluso a bajas concentraciones de  $H_2O_2$  y en menos de 120 minutos, mientras que el catalizador Fe/MCM-41 tuvo conversiones menores del 10% aún con exceso de peróxido.

## ABSTRACT

The aim of this work was to elucidate the catalytic properties of Fe/MCM-41 and Cu-MCM-41 in the degradation of aqueous Yellow-5 (tartrazine) by means of a Fenton heterogeneous process using hydrogen peroxide as a source of free radicals. The degradation of the dye was followed by UV spectroscopy at  $\lambda=428$  nm. The catalysts based on MCM-41, containing either copper or iron, were obtained by sol-gel, incorporating the metals during the formation of the MCM-41 mesophase. The surfactant template was removed using a liquid combustion approach. The resulting catalysts were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen physisorption. The catalytic degradation of the dye was higher than 80% at 120 minutes using the Cu/MCM-41 catalyst, even at low concentrations of  $H_2O_2$ , while the Fe/MCM-41 catalyst showed conversions of less than 10% using  $H_2O_2$  in excess.

## Introducción

La degradación de contaminantes recalcitrantes en agua es un gran reto para la comunidad científica debido a las nuevas demandas por procesos y actividades más amigables con el medio ambiente. Los colorantes artificiales empleados en la industria (alimentaria, textil, etc.), poseen estructuras complejas y variables, la mayoría tienen origen orgánico, son solubles en el agua, tienen alta resistencia química y baja biodegradabilidad (GilPavas et al., 2012) características que los hacen recalcitrantes, como los colorantes azoicos (colorantes que presentan el grupo (-N=N-) conjugado y anillos aromáticos en los extremos) que representan cerca del 50% de los colorantes producidos mundialmente. Esto, sumado a que las operaciones industriales de coloración exigen gran cantidad de agua (Robinson et al., 2001), han incentivado un gran interés por buscar alternativas para minimizar el impacto de las actividades que requieren el uso de colorantes.

Los métodos tradicionales para la remoción de contaminantes orgánicos en agua presentan grandes limitaciones al estar afectados por factores como la concentración de los contaminantes, la presencia de compuestos nocivos para microorganismos degradadores, y los costos elevados de los procesos, en algunos casos (Carriazo et al., 2010). En la búsqueda de alternativas, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) han destacado por ser altamente eficientes (Hartmann et al., 2010). Estos consisten, en procesos que generan bastantes radicales hidroxilos que interactúan con los compuestos orgánicos del medio para mineralizarlos. El agente oxidante es el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente oxidante, que ataca de manera no selectiva (Babuponnusami et al., 2014). Entre estos, los procesos Fenton son de especial interés ya que han demostrado una alta eficiencia y bajo costo (comparado con otros PAO). Éste consiste en el empleo de sales de hierro, como catalizador, en presencia de peróxido de hidrógeno, liberando radicales hidroxilo en medio ácido, atacando rápidamente a la materia orgánica, provocando su descomposición química (GilPavas et al., 2005). Este mecanismo se puede visualizar en la Figura 1 (constantes cinéticas en  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , excepto en la reacción 5) (Cañizares et al., 2009).

La dificultad de separar un catalizador homogéneo de los productos de reacción ha hecho que los catalizadores heterogéneos se presenten como una mejor opción, incentivando el interés en desarrollar este tipo de alternativas. Los materiales mesoporosos forman una nueva generación de materiales caracterizados por presentar poros uniformes, alta área específica, amplio volumen de poro y diversidad de opciones en cuanto a su

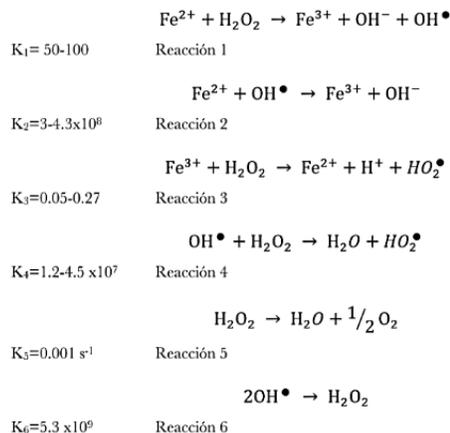


Figura 1. Mecanismo Fenton (P. Cañizares et al., 2009).

composición química. De estos materiales, el MCM-41 (del inglés "Mobil Composition of Matter No. 41"), es considerado un logro en la ingeniería de materiales y ha permitido un gran progreso en el desarrollo de nuevos sólidos mesoporosos (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992). El MCM-41 pertenece a la familia de mesoporosos M41S, los cuales se sintetizan, en términos generales, a partir de la combinación de las cantidades apropiadas de una fuente de silicio, un haluro de alquiltrimetilamonio como surfactante, una base y agua. Ésta se envejece a  $100^\circ\text{C}$  por lapsos de 24 a 144 horas (proceso hidrotérmico), dando lugar a la formación de un precipitado sólido con estructura mesoporosa y constituido por una mezcla orgánica-inorgánica (mesofase). Una vez filtrado, lavado y secado, el sólido obtenido se calcina para eliminar el surfactante. El ordenamiento del material silicio depende de la concentración de surfactante, a bajas concentraciones la forma más estable es la hexagonal obteniéndose MCM-41 (Kresge et al., 1992).

Se ha realizado un gran esfuerzo por introducir heteroátomos en las estructuras silíceas para modificar la composición de las paredes inorgánicas con el fin de crear propiedades redox en el material resultante (Taguchi et al., 2005). El modo tradicional de deposición de metales en MCM-41 es por impregnación, pese a su simplicidad, generalmente resulta en una baja dispersión del componente activo, lo que disminuye su capacidad catalítica (Qiu et al., 2013).

El presente trabajo estudió la degradación de tartrazina (amarillo-5), colorante azoico recalcitrante muy utilizado en las industrias textil y alimentaria que se ha señalado como responsable de afectaciones como reacciones alérgicas, asma, cáncer, trastornos de conducta, etc. (Gupta et al., 2006; Sasaki et al., 2002), utilizando catalizadores heterogéneos de Cu y Fe, aprovechando la sinergia entre las partículas metálicas con las propiedades del MCM-41. Con la metodología de



síntesis propuesta se lograron obtener catalizadores heterogéneos, incorporando los metales desde la génesis del material y haciendo la remoción del surfactante por combustión líquida.

## Metodología

### Síntesis de catalizadores

#### *Incorporación de metales desde la génesis del MCM-41*

La síntesis de los materiales M(II)/MCM-41 se llevó a cabo disolviendo 1.33g de CTAB en 61 g de agua milli-Q bajo agitación suave, posteriormente se añadieron 4.5 mL de una solución de amoniaco al 28%, la fuente de silicio, TEOS, se dejó en agitación con la sal precursora del metal a incorporar con relación molar Si/M=120 (con hierro también se probó la relación Si/Fe=60) y aproximadamente 10 mL de etanol por 5 minutos, para luego verterlo gota a gota en la solución de surfactante-amoniaco. El material condensado se dejó bajo agitación vigorosa durante 40 minutos para completar la reacción de hidrólisis. Con el fin de eliminar el etanol, el material se dejó en agitación vigorosa a 70°C por 20 minutos. Después, se llevó a cabo un hidrotatamiento a 105°C durante 5 días.

El material obtenido se filtró y lavó con suficiente agua desionizada. Finalmente, se secó a 90°C durante 12 horas (Taguchi et al., 2005; Kresge et al., 2013).

#### *Remoción de la plantilla surfactante por medio de la química Fenton*

Del material sólido en polvo M(II)/MCM-41 obtenido, 0.25g fueron puestos en contacto con 25 mL de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% a temperatura ambiente con agitación hasta obtener una mezcla homogénea. Una vez controlada la reacción se llevó la reacción a 70°C durante 7 y 24 horas con agitación constante. Posteriormente, para separar el sólido del medio acuoso, se centrifugó, decantó y secó a 70°C por 12 horas.

Los materiales así obtenidos se etiquetaron de la siguiente forma: M/MCM-41/XFYh, donde M es el metal correspondiente; X es la relación Si/M en la génesis del material y FYh es el tiempo total de la reacción Fenton.

### Caracterización de los materiales

#### *Difracción de rayos-X*

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) a bajo y alto ángulo para determinar las principales difracciones del material mesoestructurado y así confirmar que se obtuvo un material MCM-41.

#### *Fisisorción de nitrógeno*

Para determinar las propiedades texturales como área específica (BET), diámetro de poro promedio, distribución de tamaño de poro (BJH) y volumen de poro; así como determinar el tipo de isoterma de adsorción-desorción.

#### *Microscopía electrónica de barrido*

Técnica de análisis elemental que permite conocer la morfología, topología y tamaño de partícula del material. También se realizó el análisis elemental por medio de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) para cuantificar y verificar la carga del metal de interés. La captura de microscopías, así como el análisis elemental por EDS del material Al-SBA-15 se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55PV de la compañía Carl Zeiss de México. Se utilizó un detector de electrones retro-dispersados a 8 y 15 kV.

#### *Análisis termogravimétrico-diferencial*

Técnica empleada para determinar la cantidad de materia orgánica presente en el catalizador después de la química Fenton (porcentaje de plantilla removida).

#### *Espectroscopía de infrarrojo acoplada a la Transformada de Fourier*

Para determinar los grupos funcionales de cada material sintetizado, empleando el modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés).

#### *Evaluación catalítica*

La degradación de tartrazina en medio acuoso por medio de la química Fenton se llevó a cabo de la siguiente manera: a una solución acuosa (100 mL) con una concentración de tartrazina de 10 ppm, se le agregó, 0.3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido en exceso) y 0.1g de catalizador. La reacción se mantuvo a 70°C con agitación moderada y se tomaron alícuotas a los 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (Espectrofotómetro UV-VIS S/M modelo 752) a una  $\lambda=428$  nm (para poder hacer la lectura de las absorbancias, las muestras fueron centrifugadas antes de pasar al espectrofotómetro) para estimar el porcentaje de degradación de colorante (%Conv.).

#### *Variaciones del protocolo de pruebas*

Ante las altas conversiones de los materiales con Cu. Se repitió con estos catalizadores, las pruebas de actividad catalítica variando la cantidad de peróxido de hidrógeno a 9.8  $\mu$ L (cantidad estequiométrica). El seguimiento de la reacción y lectura de absorbancias se llevaron a cabo de la misma manera que en las pruebas anteriores.

## Resultados y discusión

### Caracterización de materiales

#### Difracción de rayos-X

##### a) Bajo ángulo

La figura 2 muestra el patrón de DRX del MCM-41 (Meynen et al., 2009) como referencia. En la figura 3 se presentan los espectros de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados con una relación Si/M(II) = 120. La remoción del agente estructurante se realizó por medio de la química Fenton durante 24 horas.

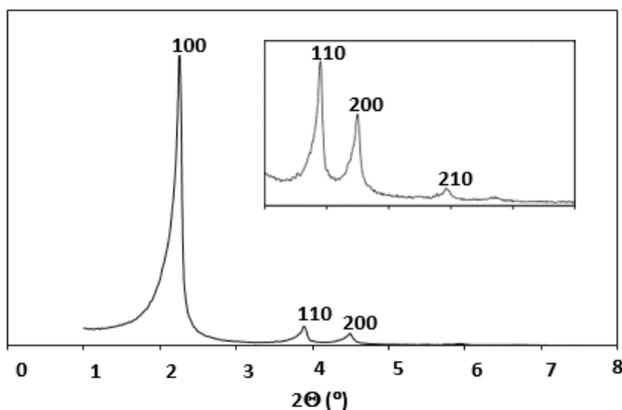


Figura 2. Patrón de DRX de MCM-41 bajo ángulo (V. Meynen et al. 2009).

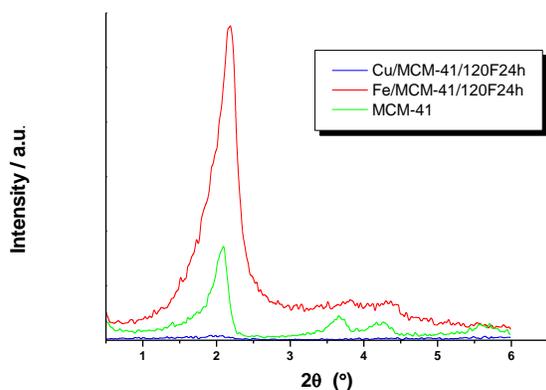


Figura 3. Patrón de DRX de materiales sintetizados a bajo ángulo.

De estos resultados se puede observar que los materiales sintetizados presentan la difracción principal aproximadamente en  $2\theta=2.1^\circ$ , seguido de la segunda difracción en  $2\theta=3.7^\circ$ ; similares al patrón de referencia del MCM-41 de la Figura 2; correspondientes a los planos 100 y 110, respectivamente. El material Fe/MCM-

41/120F24h presenta un buen ordenamiento al ser comparados con el patrón de difracción del MCM-41. El material Cu/MCM-41/120F24h no presentó las difracciones características ya que la primera difracción es casi imperceptible (ver Figura 3), esto se puede atribuir a una falla en el difractómetro, ya que éste resultado no concuerda con los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno que nos indica que efectivamente tenemos un material mesoporo, como se explicará en dicha sección. Los resultados de DRX a alto ángulo indican la formación de alguna fase cristalina, como se verá en el siguiente punto.

##### b) Alto ángulo

En la figura 4 se muestran los espectros de DRX a alto ángulo de todos los materiales sintetizados, incluyendo la sílice MCM-41. Se observa que aparece una protuberancia alrededor de  $2\theta=24^\circ$ , que es característica de las sílices amorfas. Por lo que podemos comentar que no se formaron óxidos mixtos o sal de roca en dichos materiales, al introducir los metales correspondientes.

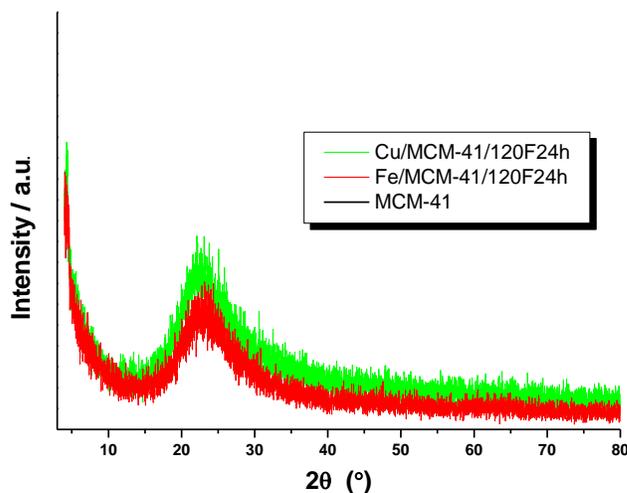


Figura 4. Patrón de DRX de materiales sintetizados a alto ángulo.

#### Fisisorción de nitrógeno

En la figuras 5 y 6 se presentan las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas por el método BET a la temperatura del nitrógeno líquido,  $-196^\circ\text{C}$ , de los materiales sintetizados con una relación Si/M(II) = 120 y remoción del agente estructurante por medio de la química Fenton durante 24 horas. En estas mismas figuras se insertó el diagrama de la distribución de tamaño de poro calculada por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Estos diagramas de distribución de tamaño de poro muestran una distribución bimodal para los materiales sintetizados.

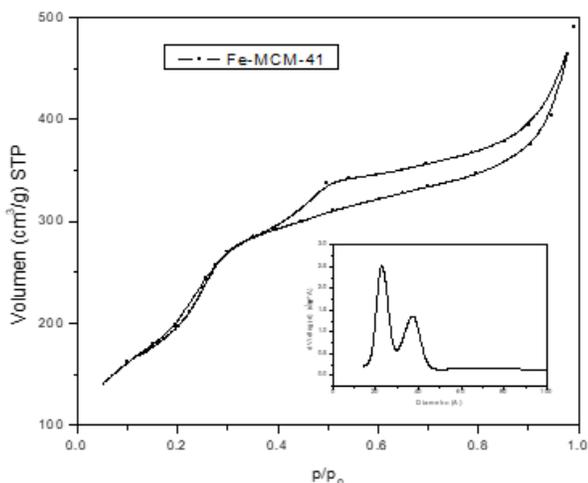


Figura 5. Isothermas de fisisorción de nitrógeno obtenidas por el método BET de Fe/MCM-41/120F24h.

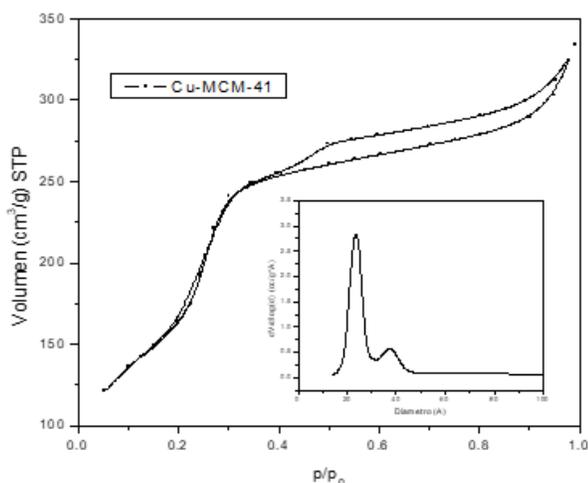


Figura 6. Isothermas de fisisorción de nitrógeno obtenidas por el método BET de Cu/MCM-41/120F24h.

Se puede observar que las isothermas obtenidas son típicas de materiales mesoporosos; ya que son isothermas del tipo IV clasificadas por la IUPAC, donde la condensación capilar va acompañada por un lazo de histéresis. Esto sucede cuando el ancho de los poros excede un tamaño de poro crítico, que para el caso del MCM-41, la histéresis empieza a ocurrir para poros más anchos que  $\sim 4$  nm (Thommes et al., 2015). Estos lazos de histéresis tienen una forma similar al tipo H5 característico de materiales que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados. Este resultado lo podemos atribuir al posible anclado de los metales (Fe, Cu) en la boca de los poros del MCM-41.

En la Tabla 1 se presenta el resumen de las propiedades texturales de los materiales sintetizados y de MCM-41. En dicha tabla se puede observar que el área específica

disminuye al incorporar los metales; a pesar de utilizar la misma relación  $Si/M(II) = 120$  para los dos metales. Esto puede ser atribuible a la naturaleza química de cada uno de los cationes y la manera de cómo se hayan introducido en la mesoestructura.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	Área BET ( $m^2/g$ )	Volumen de Poro Total ( $cm^3/g$ )	Diámetro de Poro Promedio <sup>b</sup> (nm)
MCM-41 calcinado <sup>a</sup>	1070	0.85	3.19
Fe/MCM-41/120F24h	716.4	0.76	4.244
Cu/MCM-41/120F24h	592.2	0.518	3.499

<sup>a</sup> Material de referencia (M. Grün et al. 1999).  
<sup>b</sup> Calculado por  $4V_{total} / A_{BET}$ .

El volumen de poro total decrece conforme decrece el área específica. Mientras que el diámetro de poro promedio aumentó para los dos casos con respecto al MCM-41 calcinado. Estos resultados están en correlación con los lazos de histéresis que presentan las isothermas de fisisorción de nitrógeno de estos materiales como se explicó anteriormente.

### Microscopía electrónica de barrido

En la figura 7 se observa una micrografía del MCM-41 puro para utilizarlo como material de referencia y observar su morfología.

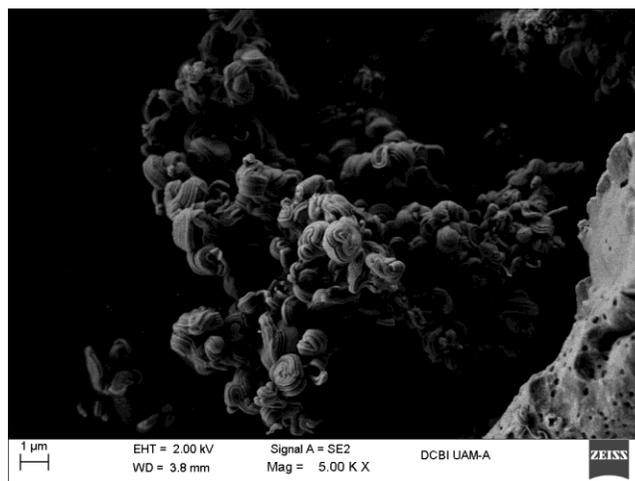


Figura 7. Micrografía del MCM-41 antes de soportar los metales.

La Figuras 8 presenta las micrografías de los catalizadores sintetizados a diferentes magnificaciones. Se puede observar que la topología del MCM-41 en las muestras de los materiales sintetizados es similar a la figura 7, presentan formas de caracol o materiales en forma de rollos. En la figura 8 se pueden apreciar unos

puntos brillantes que indican la presencia de los metales depositados, Fe y Cu, respectivamente.

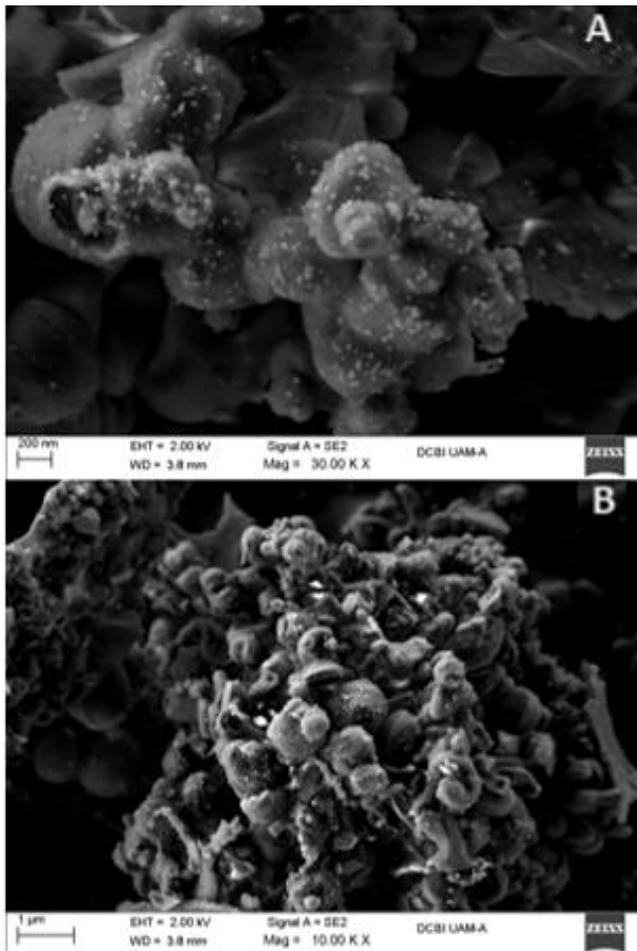


Figura 8. Micrografía de A) Fe/MCM-41/120F24h B) Cu/MCM-41/120F24h.

### Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La figura 9 muestra el espectro EDS del MCM-41 sin ningún metal como referencia. Se observan tres picos principales correspondientes al silicio, oxígeno y carbono debido a la cinta de carbono donde se coloca la muestra para ser analizada. Adicionalmente, aparece un pequeño pico debido a trazas de aluminio.

En los espectros de los materiales sintetizados (Figuras 10 y 11) también se pueden observar estos picos, exceptuando el correspondiente a  $Al_2O_3$ , que sólo es presente en el espectro del MCM-41 puro, por lo que se podría atribuir la presencia de esta a alguna contaminación del material.

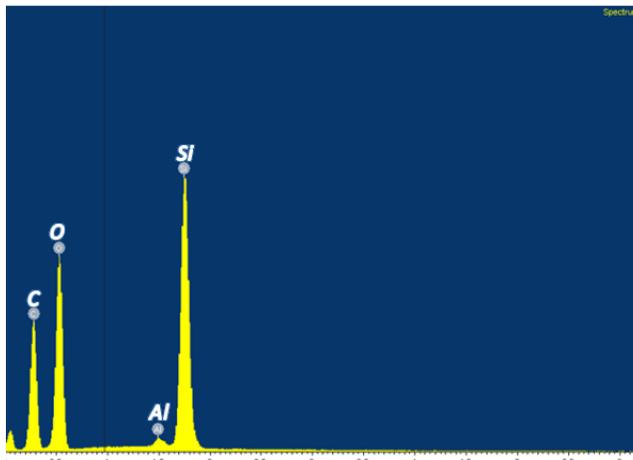


Figura 9. Espectro EDS de MCM-41 puro.

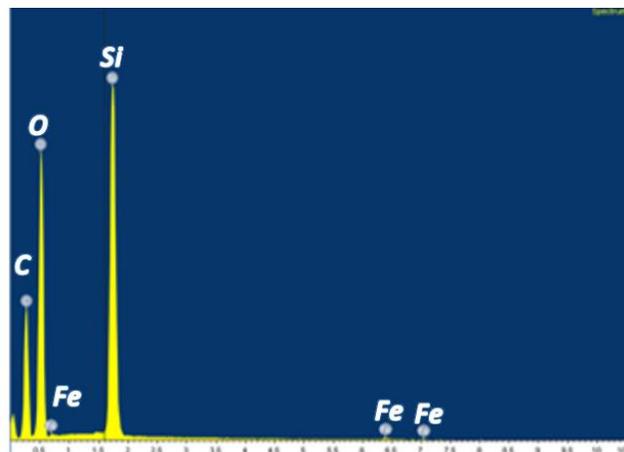


Figura 10. Espectro EDS de Fe/MCM-41/120F24h.

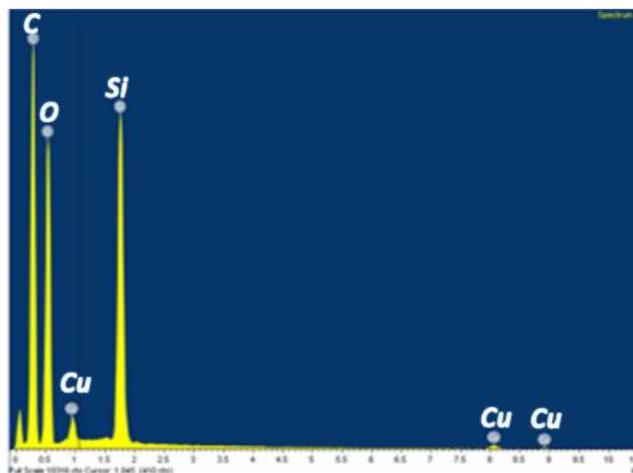


Figura 11. Espectro EDS de Cu/MCM-41/120F24h.

La gran cantidad de carbono que también aparece en los resultados de las figuras 10 y 11 seguramente proviene de la cinta de carbono que se utiliza para colocar la muestra de cada material pues, como mostraron los análisis de TGA, se logró una remoción de la plantilla orgánica del 90%, por lo tanto, para determinar los porcentajes de metal, se despreció la cantidad de carbono detectado. La Tabla 2 presenta un resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 2.** Porcentaje, peso y Atómico de los elementos presentes en los catalizadores.

Elemento	MCM-41		Fe/MCM-41/60F24h		Cu/MCM-41/120F24h	
	Peso%	Atomic%	Peso%	Atomic%	Peso%	Atomic%
O (SiO <sub>2</sub> )	72.06	81.9	72.58	82.52	75.39	85.7
Si (SiO <sub>2</sub> )	27.32	17.69	26.57	17.22	20.06	12.99
Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.61	0.41	0	0	0	0
M <sup>a</sup>	0	0	0.84	0.27	4.57	1.31
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

<sup>a</sup> Referente al material depositado en cada catalizador (Fe o Cu)

No se pudo hacer una comparación directa debido a que se realizaron los análisis a los catalizadores con proporción de metal: Fe/Si= 60 y Cu/Si=120. Con esto en consideración, aún se puede apreciar que el Fe se incorporó notablemente menos que el Cu.

#### Análisis termogravimétrico-diferencial (ATG-ADT)

En la Tabla 3 se resumen los resultados de la remoción del agente estructurante, donde se ha dividido en tres zonas la pérdida de peso (%). La primera zona (30 - 150°C) se refiere a la pérdida de peso debida al agua fisisorbida en el material; la segunda zona (150 - 450°C) es debida a la descomposición de las largas cadenas de los compuestos orgánicos; y una tercera zona (450 - 800°C) que se atribuye a probables trazas de especies carbónicas y especies de aminas muy estables, por lo que se requiere de mucho mayor temperatura para poder remover estas trazas del material [4]. Se realizaron los análisis a los materiales sintetizados antes y después de la química Fenton (7 y 24 horas) para remoción de plantilla.

Observando los datos, se puede decir que se logró remover el agente estructurante alrededor del 80% para cada uno de los materiales con Fenton de 24 horas. Pero si no se toma en cuenta la pérdida de peso debida a las trazas de especies carbónicas y especies amínicas, el porcentaje de remoción de la plantilla aumenta alrededor de un 90%.

**Tabla 3.** Resumen de los resultados de los análisis ATG.

Material	% Peso zona 1 <sup>a</sup>	% Peso zona 2 <sup>b</sup>	% Peso zona 3 <sup>c</sup>	% Peso (150-800 °C)
<b>MCM-41</b>	3.51	26.73	3.96	30.69
<b>Fe/MCM-41/60F7h</b>	1.26	2.37	3.73	6.1
<b>Fe/MCM-41/60F24h</b>	6.3	3.19	1.01	4.2
<b>Fe/MCM-41/120F7h</b>	3.55	1.13	2.75	3.88
<b>Fe/MCM-41/120F24h</b>	5.29	2.72	2	4.72
<b>Cu/MCM-41</b>	2.89	24.16	2.36	26.52
<b>Cu/MCM-41/120F7h</b>	11.19	5.42	5.58	11
<b>Cu/MCM-41/120F24h</b>	5.73	2.69	2.95	5.64

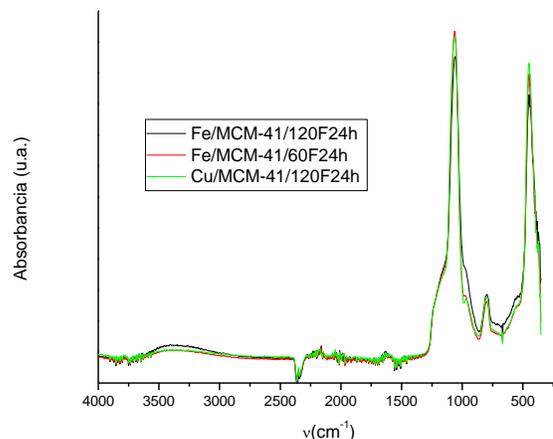
<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O Fisisorbida (30-150 °C)

<sup>b</sup> Compuestos Orgánicos (150-450 °C)

<sup>c</sup> Trazas especies carbónicas y especies amínicas (450-800 °C)

#### Espectroscopía de infrarrojo acoplada a la Transformada de Fourier

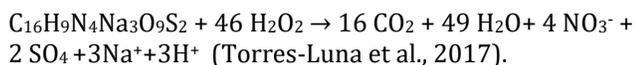
En la figura 12 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales Fe/MCM-41 y Cu/MCM-41, sintetizados a Si/M(II)=120 y Fenton de 24 horas. En estos espectros se aprecian las bandas características de las vibraciones estiramiento del enlace (Si-O-Si) en 1050, 805 y 531 cm<sup>-1</sup>, siendo estas vibraciones muy intensas y características del MCM-41. En la región de 2800-3100 cm<sup>-1</sup> no se observan señales; que de otra manera serían indicativo de la presencia de enlaces C-H. Este resultado está en correlación con los resultados TGA que indican la remoción de materia orgánica. Finalmente, alrededor de 3540 cm<sup>-1</sup> se observa una vibración de menor intensidad, la cual indica la presencia de grupos silanoles (SiO)<sub>3</sub>Si-OH-OH-Si (SiO)<sub>3</sub> (Calabro et al., 1996). Mediante esta técnica no se logró evidenciar la incorporación de los metales, lo que puede atribuirse a la baja concentración de los metales y/o el posible traslape con las señales de los siloxanos.



**Figura 12.** Espectros Infrarrojo de las muestras M(II)/MCM-41 sintetizadas con una relación Si/M(II) = 120 y Fenton de 24 h.

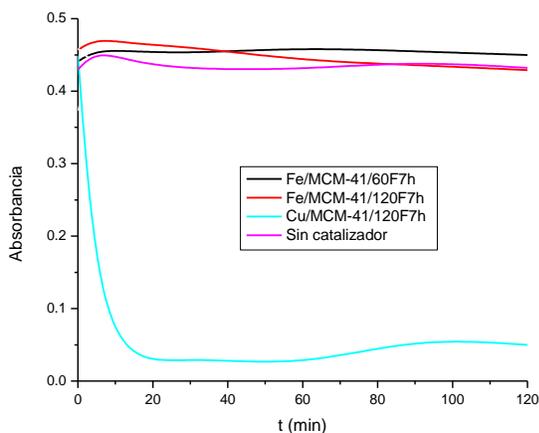
### Evaluación catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados a las mismas condiciones en la degradación catalítica de Amarillo 5 en medio acuoso. Es importante aclarar que, debido a la falta de tiempo, no se pudieron realizar análisis de carbono total o DQO para saber si se llegó a la mineralización del colorante; por lo que de momento nos referiremos a una decoloración. También se llevó a cabo un experimento sin catalizador (testigo) para observar la sinergia entre el peróxido de hidrógeno y los catalizadores en la decoloración del Amarillo-5 (Fig. 13). Las condiciones de estos experimentos fueron las siguientes: 100 mL de solución de Amarillo-5 a 10 ppm, bajo agitación moderada a 70°C, 9.8 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% y 0.1 g. de catalizador. Cabe señalar que, asumiendo una degradación completa, la ecuación balanceada de la degradación de la tartrazina es:



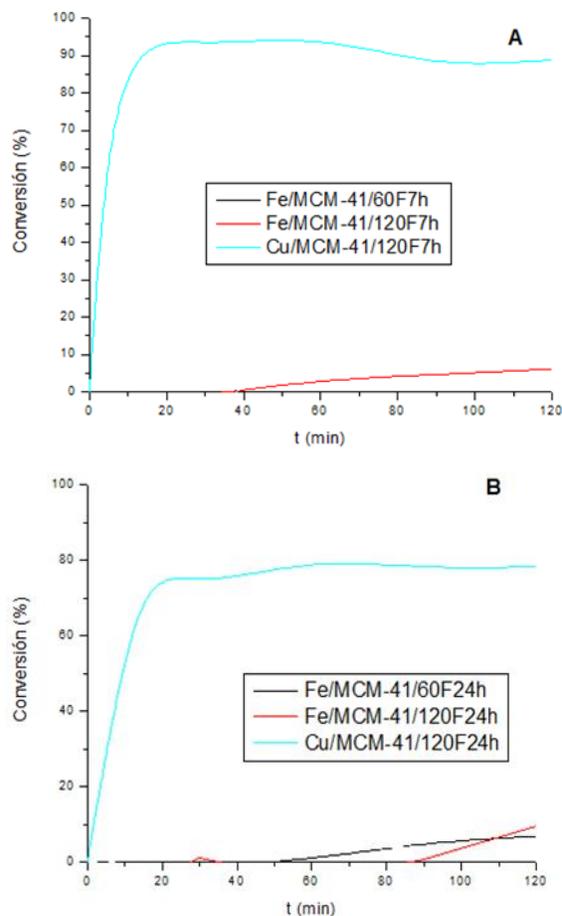
Por lo que en estos experimentos al utilizar 0.3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para 100 mL se una solución acuosa de tartrazina a 10ppm, el peróxido de hidrógeno se encontraba en exceso.

En la figura 13 se observa que la absorbancia tanto para el testigo, es decir, sin catalizador y Fe/MCM-41/60F7h, son las máximas y se mantienen constantes a través del tiempo. Por tanto, el efecto del catalizador, así como su composición, son importantes. No se logró decolorar el Amarillo-5 empleando un material preparado con Si/M(II)=60 comparado con los sintetizados con Si/M(II)=120. Por lo tanto, para los estudios de la siguiente sección ya no se reportan resultados de materiales preparados con Si/M(II)=60.



**Figura 13.** Comparativa de las Absorbancias en el UV-Vis del Amarillo-5 a diferentes tiempos de reacción en presencia de Fe/MCM-41/60F7h, M(II)/MCM-41/120F7h y sin catalizador como testigo.

En la figura 14 se presentan las conversiones del Amarillo-5 en pruebas estándar de los materiales Fe/MCM-41/60 y M(II)/MCM-41/120, con remoción del agente estructurante mediante Fenton a 7 y 24 horas.



**Figura 14.** Conversiones del Amarillo-5 en pruebas de los materiales Fe/MCM-41/60 y M(II)/MCM-41/120, cuya remoción de plantilla se llevó a cabo por Fenton durante **A)** 7 horas y **B)** 24 horas.

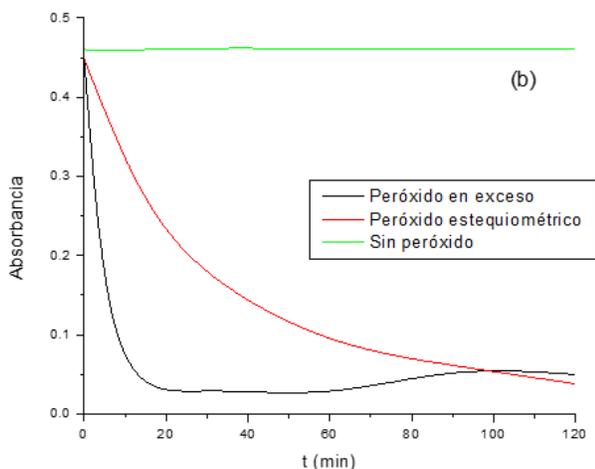
Se puede apreciar que las curvas de conversión de Amarillo-5 de los catalizadores con Cu, son las que presentan pendientes pronunciadas, dejando a las curvas de los catalizadores con Fe muy por debajo de ellas. Desafortunadamente, para los materiales preparados con Fe se observó una pobre actividad catalítica. Por su parte, los catalizadores con cobre mostraron una rápida actividad dentro los primeros minutos. Se observa una curva pronunciada en el catalizador Cu/MCM-41/120F7h, llegando a una conversión del 95% a los 15 minutos, pero al pasar el tiempo, se mantuvo más o menos constante hasta llegar a una conversión del 88.86% a las dos horas. En el caso de la actividad catalítica del Cu/MCM-41/120F24h, también se observa que después de los 15 minutos, disminuye la conversión y al paso del tiempo se mantiene constante, llegando a

una conversión alrededor del 80% a las dos horas de reacción. De esta manera, los catalizadores Cu/MCM-41/120F24h y Cu/MCM-41/120F7h fueron los que dieron las más altas conversiones a los 120 minutos: 78.25% y 88.86% respectivamente.

### Variaciones del protocolo de pruebas

Ya que los catalizadores con Cu presentaron altas conversiones en las pruebas, se realizaron otros experimentos bajo las mismas condiciones, pero con la cantidad estequiométrica de peróxido (9.8  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%). Debido a que se disminuyó la cantidad de peróxido; y éste es parte importante del proceso Fenton que se lleva a cabo para decolorar al Amarillo-5; se esperaba que las conversiones disminuyeran considerablemente respecto a las conversiones obtenidas en las pruebas estándar.

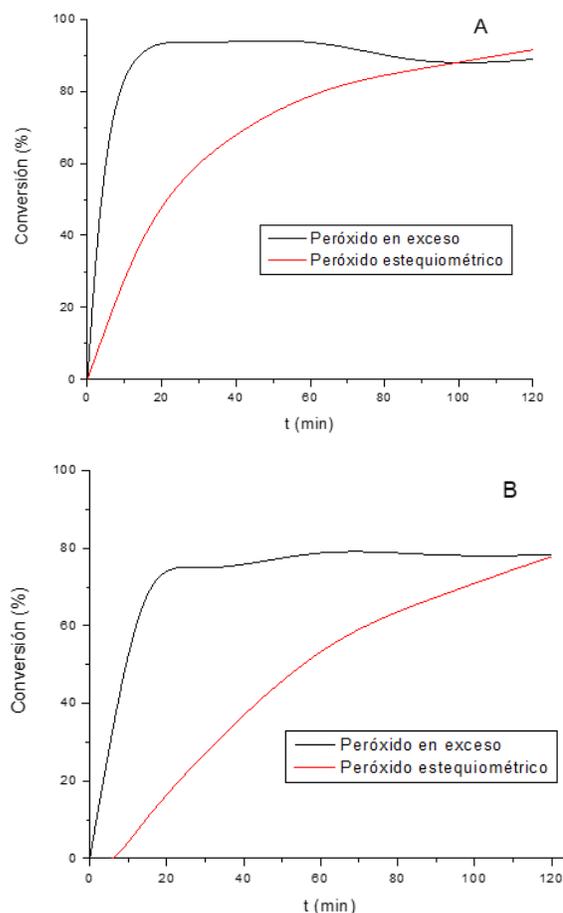
Con el fin de determinar si la decoloración se debía a que se llevó a cabo un proceso Fenton o a una adsorción del colorante en el material mesoporoso, se realizó un experimento con las mismas condiciones descritas, pero sin peróxido (testigo), utilizando el catalizador Cu/MCM-41/120F7h, que fue el que alcanzó mayor conversión. En la figura 15 se puede observar que el catalizador por sí mismo no presentó actividad alguna y no hubo adsorción de Amarillo-5 en el material ya que la absorbancia se mantiene constante. Por el contrario, cuando se adiciona peróxido en cantidad estequiométrica o en exceso, se distingue muy bien el efecto.



**Figura 15.** Absorbancias en el UV-Vis del Amarillo-5 a diferentes tiempos de reacción en presencia de Cu/MCM-41/120F7h y cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en exceso, estequiométrica y sin peróxido (testigo).

Por su parte, en la figura 16 se aprecia que los catalizadores con cobre presentaron prácticamente la misma conversión en ambos casos a los 120 minutos: Cu/MCM-41/120F7h pasando de 88.86 al 91.51% y Cu/MCM-41/120F24h pasando de 78.25 a 77.84%,

porcentajes con peróxido en exceso y en cantidad estequiométrica respectivamente. Se observa que, al no tener peróxido en exceso, la curva es menos pronunciada pero su crecimiento más constante hasta llegar ambas curvas en algún punto a cruzarse. En otras palabras, al paso del tiempo, aunque se tenga  $\text{H}_2\text{O}_2$  en exceso o en cantidad estequiométrica, para estos dos catalizadores de cobre se llega a alcanzar conversiones similares. Considerando estos resultados, los catalizadores de cobre no requieren de altas cantidades de peróxido de hidrógeno para mantener su eficiencia (C. Flores Osorio, 2020).



**Figura 16.** Conversión del Amarillo-5 en pruebas a condiciones óptimas del **A)** Cu/MCM-41/120F7h y **B)** Cu/MCM-41/120F24h con cantidad estequiométrica vs en exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Conclusión

La metodología propuesta para la síntesis de los materiales Cu/MCM-41 y Fe/MCM-41 permitió una buena incorporación y dispersión de los metales, preservando la mesoestructura del MCM-41. El catalizador Cu/MCM-41 fue altamente eficiente en la decoloración de tartrazina, obteniendo rendimientos alrededor del 90% mediante el proceso Fenton aún con

cantidades estequiométricas de peróxido de hidrógeno y permitiendo suponer que con cantidades más bajas de peróxido todavía se podrían obtener rendimientos altos. En contraparte, el catalizador Fe/MCM-41 no presentó los rendimientos esperados. Por lo anterior, el protocolo desarrollado empleando el material Cu/MCM-41/120F7h es una opción viable y amigable con el medio ambiente para la degradación del amarillo-5; por lo que también recomendamos utilizar este protocolo para degradar otras moléculas recalcitrantes. El trabajo futuro consistirá en la recuperación de los catalizadores y determinar su potencial de re-uso y sintetizar MCM-41 bi o tri metálicos, pues se han reportado mejoras de rendimiento, gracias a la sinergia entre los distintos metales, al funcionalizar zeolitas e hidrotalcitas con más de un metal.

### Agradecimientos

Al Laboratorio de DRX divisional, UAM-Azc., por los estudios de DRX. Al Ing. Almanza del Laboratorio de Microscopía Electrónica divisional, UAM-Azc., por la realización de los análisis MEB-EDS. Al Dr. José Gonzalo Hernández Cortez, Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos del IMP, por la realización de los análisis de propiedades texturales.

### Referencias

Babuponnusami A., Muthukumar K. (2014). *A review on Fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment*, *J. Environ. Chem. Eng.* 2(1),557-572.

Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., ..., Schlenker J.L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843.

Calabro D.C., Valyocsik E.W., Ryan F.X. (1996). In Situ ATR/FTIR Study of Mesoporous Silicate Syntheses, *Microporous Materials*, 7, Issues 5, 243-259.

Cañizares P., Hernández-Ortega M., Rodrigo M., Barrera-Díaz, C.E., Roa Morales G., Sáez C. (2009). A comparison between conductive-diamond electrochemical oxidation and other advanced oxidation processes for the treatment of synthetic melanoidins. *J. Hazard Mater.* 164(1), 120-125.

Carriazo J.G., Moreno-Forero M., Molina R.A., Moreno S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis, *Appl. Clay Sci.* 50(3), 401-408.

Flores Osorio C. (2020). Incorporación de Fe, Cu, Ni y Co en MCM-41 durante la remoción del surfactante para su aplicación en la degradación catalítica de Amarillo-5 en medio acuoso, Proyecto de Integración.

GilPavas E., Gómez C.M., Rynkowski J.M., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2005). Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology, *Comptes Rendus Chimie*, 18(10), 1152-1160.

GilPavas E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2012). Decolorization and mineralization of diarylide yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the response surface methodology as the optimization tool, *Water Science & Technology*, 65(10), 1795-1800.

Grün M., Unger K. K., Matsumoto A. Tsutsumi K. (1999). Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2-3),207-216.

Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Mittal J. (2006). Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, brilliant blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya, *J. Colloid Interface Sci.* 293, 16-26.

Hartmann M., Kullmanna S., Kellerb H. (2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, *J. Mat. Chem.* 20, (41), 9002-9017.

Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, 710-712.

Kresge C.T., Roth W.J. (2013). The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3663-3670.

Meynen V., Cool P., Vansant E.F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(3), 170-223.

Qiu J., Zhuang K., Lu M., Xu B., Fan Y. (2013). The selective catalytic reduction activity of Cu/MCM-41 catalysts prepared by using the Cu<sup>2+</sup>-MCM-41 mesoporous materials with copper ions in the framework as precursors, *Catal. Commun.*, 31, 1235-1242.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.

Sasaki Y.U.F., Kawaguchi S., Kamaya A., Ohshita M., Kabasawa K., Iwama K., Taniguchi K., Tsuda S. (2002). The comet assay with 8 mouse organs, results with 39 currently used food additives, *Mutat. Res.*, 519, 103-119.

Torres-Luna J.A., Carriazo J.G. (2017). Degradación fotocatalítica del colorante amarillo reactivo 145 empleando estructuras de Fe(III)-TiO<sub>2</sub> sintetizadas del mineral ilmenita, *Rev. Fac. Cienc. Básicas* Vol. 13, Issue 1, 42-49.