

DEGRADACIÓN DE DICLORVOS SOBRE ZEOLITAS ZSM-11 IMPREGNADAS CON TiO₂

S. V. Gomez^{a,1}, C. Leal Marchena^{a,1}, L. R. Pizzio^{b,1} y L. B. Pierella^{a,1}

^aGrupo Zeolitas-CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Regional Córdoba –Universidad Tecnológica Nacional- Córdoba-Argentina.

^bCINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas) -La Plata-Argentina.

¹ CONICET

sgomez@scdt.frc.utn.edu.ar

Introducción

La degradación fotocatalítica mediada por materiales semiconductores es una alternativa exitosa y conveniente para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos [1]. El TiO₂, en su fase anatasa, es uno de los catalizadores que exhibe amplias aplicaciones en la degradación de diversos contaminantes, ya que es altamente fotocatalítico. El inconveniente que presenta, es que la recuperación luego de ser utilizado como catalizador en diversos procesos se hace dificultosa, debido a que es un polvo muy fino. Con el fin de resolver este problema, muchos investigadores han examinado algunos métodos para la fijación de TiO₂ en otros materiales de apoyo. Entre los diferentes soportes, las zeolitas son consideradas aptas para tal fin debido a sus características especiales, tales como alta superficie específica lo que permite una gran adsorción de los sustratos a ser degradados, presencia de cajas y canales que permiten confinar las moléculas de los sustratos, incrementando la actividad fotocatalítica, transparencia a la radiación de longitud de onda mayor a 240 nm permitiendo a la luz incidente alcanzar y excitar al huésped fotoactivo, entre otras.

Los insecticidas organofosforados se utilizan ampliamente provocando una importante amenaza para los ecosistemas y la salud pública. El Diclorvos (DDVP) es un insecticida organofosforado [2], empleado para la protección de cultivos, principalmente en invernaderos, y para el control de parásitos e insectos en los hogares. Debido a su solubilidad en agua, los residuos de insecticidas en las prácticas agrícolas pueden infiltrarse a través del suelo en las aguas superficiales y finalmente causar daño en los organismos acuáticos. Por lo tanto, se hace necesario quitar los residuos de este compuesto tóxico en el agua mediante la elaboración de un método de purificación eficiente y económico.

En el presente trabajo de investigación se degradará el diclorvos mediante fotocatalisis heterogénea utilizando como catalizadores zeolitas del tipo ZSM-11 impregnadas con TiO₂. Se prepararán catalizadores con distintos porcentajes de carga de dióxido de titanio sobre la matriz zeolítica y se caracterizarán por dos técnicas: Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia Infrarroja (IR). Los catalizadores preparados fueron comparados con la zeolita sin carga de TiO₂ y con el TiO₂ Degussa P25, el cuál es generalmente utilizado como referencia.

Experimental

Preparación del catalizador

La zeolita ZSM-11 se obtuvo por síntesis hidrotérmica. Se utilizó hidróxido de tetrabutilamonio como agente plantilla. El mismo se desorbió bajo atmósfera de N₂ con un flujo de 20 ml/min desde 110 a 500 °C a temperatura programada (10°C/min) y luego se calcino en atmósfera estática y oxidante (mufla) a 500 °C durante 12 h para obtener la expresión sódica de las zeolitas.

La forma amonio del catalizador (NH_4 -zeolita) se preparó por intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio 1M a 80°C durante 40 h. La incorporación del TiO_2 se realizó mediante la técnica de impregnación por vía húmeda en un evaporador rotatorio sobre la expresión amónica de la zeolita, utilizando tetraisopropóxido de titanio como precursor y etanol. El sólido resultante se secó a 120°C y finalmente se calcinó a 450°C . Se obtuvieron muestras zeolíticas con cuatro porcentajes de carga: 10, 20, 30 y 50% de TiO_2 . La reacción de fotodegradación de las muestras impregnadas se compararon con la matriz sin carga y el TiO_2 Degussa P25 (70% anatasa y 30 % rutilo, área superficial de $50\text{m}^2/\text{g}$, y tamaño de partícula 25 nm) provisto por Degussa Chemical, Alemania.

Técnicas de caracterización de los materiales catalíticos

Los catalizadores fueron caracterizados por dos técnicas analíticas: Difracción de rayos X y Espectroscopia en la zona del Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractor Phillips PW-1700 equipado con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($1,54\text{\AA}$). Las muestras fueron analizadas en el rango $2\theta = 5 - 60^\circ$ con paso de $0,05^\circ$ y velocidad de paso de 2 s en cada punto. Se obtuvieron espectros de FTIR usando un espectrofotómetro Jasco 5300 en el rango de 1800 a 400 cm^{-1} , empleando pastillas de KBr. Estas dos técnicas se aplicaron para evaluar la cristalinidad de las muestras y observar la presencia de TiO_2 en los distintos porcentajes de carga.

Medidas de actividad fotocatalítica

Los materiales preparados se evaluaron en la degradación de Diclorvos. La evaluación catalítica de las reacciones se efectuó utilizando como fuente luminosa una lámpara de mercurio de 125 W (longitud de onda $\lambda > 360\text{ nm}$), colocada dentro de una camisa de vidrio Pirex termostatzada mediante la circulación de agua, la que se sumerge en la solución del sustrato a degradar, contenida en un reactor discontinuo cilíndrico de Pirex de 400 ml termostatzado, en la cual se mantiene suspendido el catalizador mediante agitación y se burbujea aire en forma continua. [3]

Se retiraron alícuotas a determinados intervalos de tiempo de reacción, las mismas fueron filtradas y luego analizadas por dos métodos: espectroscopia UV-VIS a una longitud de onda de 210 nm [3] y electrodo de cloruros. En ambos métodos fue necesario realizar previamente curvas de calibración para estudiar los valores de las mediciones.

Resultados y discusión

Caracterización del material

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de los materiales preparados. La primera muestra es la zeolita en su forma amónica sin carga de dióxido de titanio, a medida que uno asciende en la figura aumenta la carga del óxido sobre la matriz. Como era de esperar, con el aumento de la carga de TiO_2 aumentan los picos característicos atribuidos a la fase anatasa en $2\theta = 25,4^\circ$, $48,3^\circ$ y $54,98^\circ$, destacando que no hay ninguna señal asignada a la fase rutilo ($2\theta = 27,48^\circ$) [4].

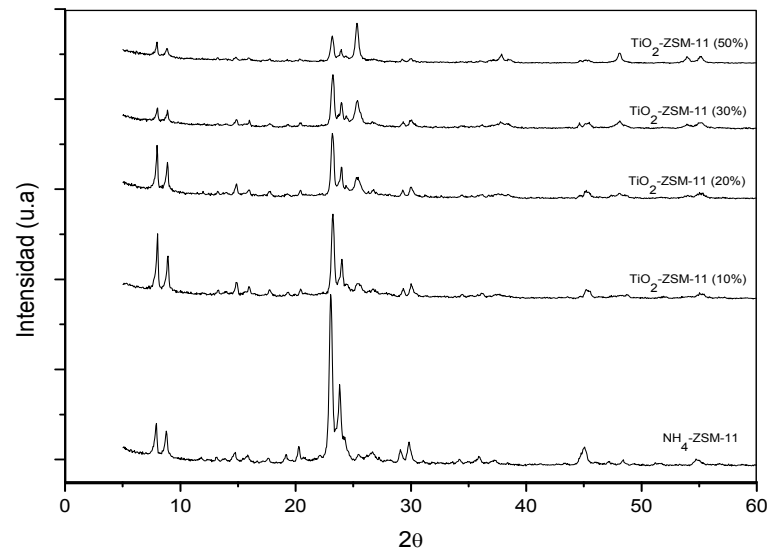


Figura 1: Difracción de rayos X

También se puede observar que el aumento de la carga de óxido de titanio muestra una pequeña disminución en la cristalinidad de la zeolita. Sin embargo, esta disminución puede atribuirse a un efecto de dilución al existir una relación constante entre la carga de óxido de titanio y la reducción de la intensidad máxima del pico de la zeolita.

Los catalizadores soportados se caracterizaron además por espectroscopía infrarroja como se muestra en la Fig. 2. Se puede observar, que todos los materiales preparados presentan vibraciones asignadas a los enlaces internos de la estructura TO_4 tetraédrica ($T = Si$ o Al) que son insensibles a los cambios en la estructura de la zeolita: $1250-950\text{ cm}^{-1}$, $850-700\text{ cm}^{-1}$ y de 500 a 420 cm^{-1} , atribuidos al estiramiento asimétrico, al estiramiento simétrico y la deformación (O-T-O), respectivamente.

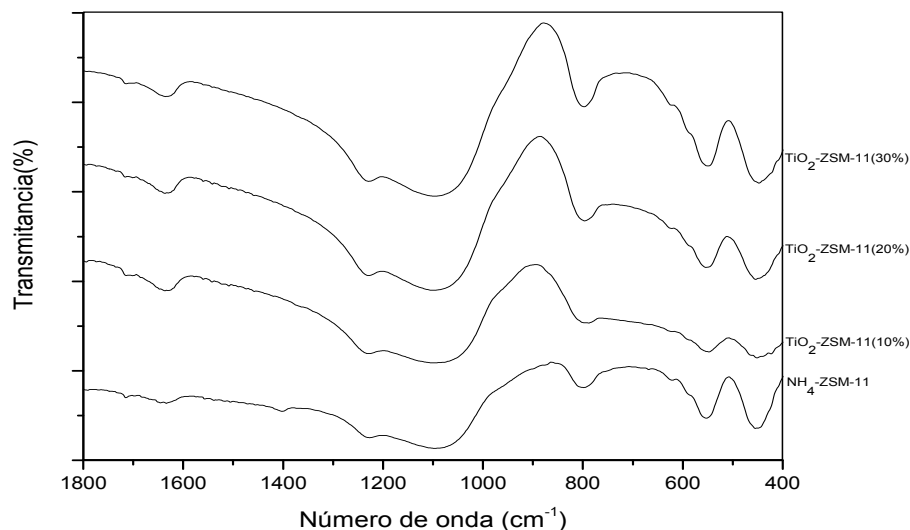


Figura 2: Espectroscopía de Infrarrojo

Por otra parte, las vibraciones asignadas a los enlaces externos de la estructura tetraédrica TO_4 , que son sensibles a los cambios en la estructura, también se observan. Estas vibraciones, en la región entre 650 y 500 cm^{-1} , se atribuyen a los

anillos dobles que constan de cuatro y seis átomos. Una elevación entre 1050 y 950 cm^{-1} es asignado al estiramiento asimétrico de los enlaces T-O-T. Sin embargo, no se detectó la banda en la región cerca de 960 cm^{-1} , que podrían ser asignados a la vibración del estiramiento antisimétrico de los enlaces de Ti-O-Si [5]. Para investigar más a fondo la presencia de estos enlaces deberían realizarse los espectros de reflectancia difusa de las muestras, ya que es más sensible en la detección de información de la superficie.

Resultados de la actividad fotocatalítica

La degradación fotocatalítica de diclorvos se llevó a cabo como se explicó anteriormente. La misma se realizó con los cinco materiales preparados y con el TiO_2 comercial. Se retiraron alícuotas a los: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180 y 240 min de reacción.

Los resultados de dicha medición se observan en la Fig. 3. En la misma puede analizarse que la zeolita $\text{NH}_4\text{-ZSM-11}$ por sí sola no es fotocatalítica, ya que no se observa degradación. Con respecto a las zeolitas modificadas con TiO_2 , se distingue que a medida que aumenta la carga de TiO_2 en la zeolita aumenta la degradación del pesticida. Esto ocurre hasta la zeolita cargada al 30 %, ya que la modificada al 50% muestra menor degradación. Esto puede deberse a dos razones: una menor absorción del insecticida, debido a que el exceso de TiO_2 en la zeolita obstruyó poros, y al efecto de dispersión de la luz.

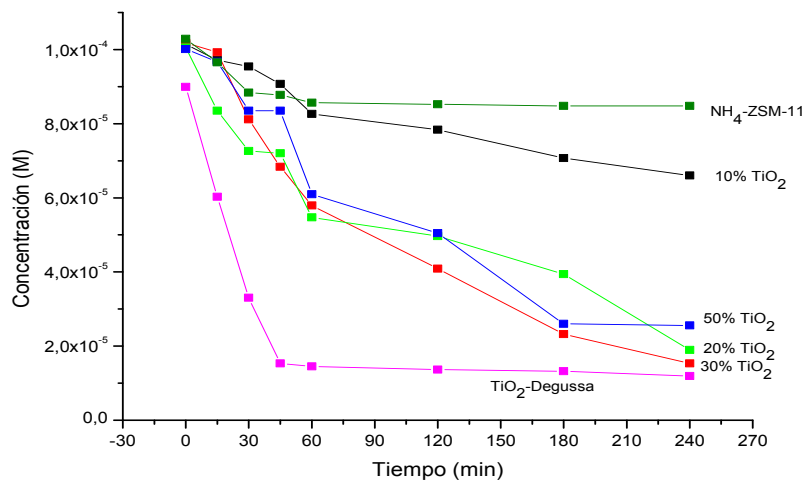


Figura 3: Degradación fotocatalítica del diclorvos (valores del espectrofotómetro UV-VIS)

Por otra parte, la carga excesiva de partículas de TiO_2 hace que se generen pares hueco - electrón más rápidamente, formando más radicales hidroxilos, haciendo posible que la recombinación de éstos sea más rápida, disminuyendo el grado de degradación. Por lo tanto, se debe buscar una carga óptima de TiO_2 en la superficie de la zeolita que no produzca disminución en la degradación, observando en el presente estudio que la misma es de 30%.

El rendimiento del dióxido de titanio comercial P25, que es bien conocido por ser un excelente fotocatalizador, se muestra en la Fig. 3 a los efectos de comparar con los materiales preparados. La eficiencia fotocatalítica de todas las muestras de TiO_2 /zeolita es menor que la de P25, pero se puede observar que al final de la reacción el catalizador impregnado al 30 % muestra valores de degradación

cercanos. Se espera que con tiempos de reacción más prolongados se pudiera llegar a un porcentaje de degradación mayor. Una ventaja del material TiO_2 /zeolita sobre el P25 es que es recuperable y reutilizable.

En la Fig. 4 se muestran los valores de cloruros en ppm medidos con el electrodo selectivo. Los valores obtenidos concuerdan con los resultados anteriores medidos en el espectrofotómetro UV-VIS, a medida que aumenta la carga de TiO_2 los valores de iones aumentan. Esto ocurre, como en el caso anterior, hasta la zeolita cargada al 30%. Se observa que en la reacción con el P25 la eliminación de cloruros es muy rápida llegando a la mineralización completa del pesticida. En el caso de las zeolitas impregnadas el proceso de mineralización es más lento, pero se espera obtener mayores valores de iones cloro con mayores tiempos de reacción.

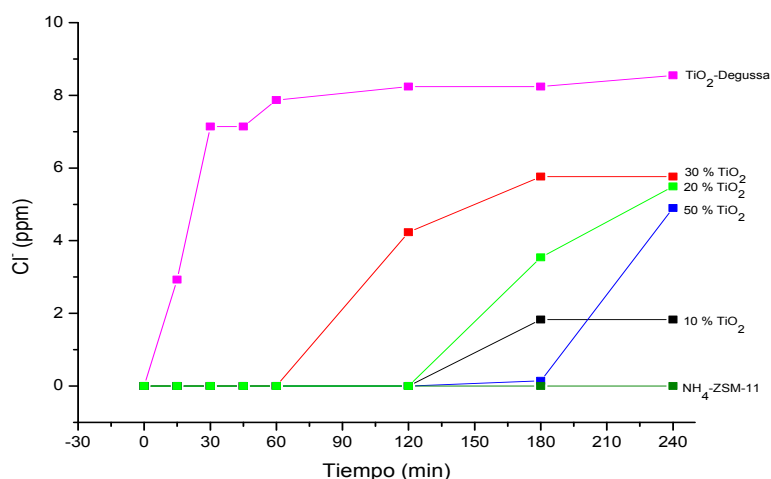


Figura 4: Valores del electrodo de cloruros en la reacción de diclorvos

Conclusiones

Se puede concluir que, los catalizadores TiO_2 /zeolita preparados en este estudio son adecuados para la eliminación de insecticidas organofosforados en aguas, ya que se obtiene un porcentaje de degradación cercano, al final de la reacción, al TiO_2 comercial P25. La ventaja de los catalizadores soportados, en comparación con el comercial, es principalmente su tamaño de cristal que, a su vez, hace que sea más fácil de separar y reutilizar. A medida que aumenta la carga de dióxido de titanio en la zeolita aumenta la degradación, observándose que, de las cargas evaluadas, la que mejor resultados muestra es la del 30%; mientras que la del 50% muestra una menor actividad catalítica. Se espera que con tiempos más prolongados de reacción el catalizador soportado supere la degradación del TiO_2 P25.

Referencias

- [1] Evgenidou E., Konstantinou I., Fytianos K., Albanis T., 2006. *Study of the removal of dichlorvos and dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism*. Journal of Hazardous Materials B137, 1056–1064
- [2] Oancea P., Oncescu T., 2008. *The photocatalytic degradation of dichlorvos under solar irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 199, 8–13
- [3] Atiqur Rahman M., Muneer M., 2005. *Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Desalination 181, 161-172

- [4] Mahalakshmi M., Vishnu Priya S., Banumathi Arabindoo, Palanichamy M., Murugesan V., 2009. *Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H₂ zeolite-supported TiO₂*. Journal of Hazardous Materials 161, 336–343
- [5] Ivan Petkowicz D., Brambilla R., Radtke C., Silva da Silva Zenis C., da Rocha N., B.C. Pergher S., H.Z. dos Santos J., 2009. *Photodegradation of methylene blue by in situ generated titania supported on a NaA zeolite*. Applied Catalysis A: General 357, 125–134.