

Ni/MCM-41 y Co/MCM-41 como catalizadores Fenton heterogéneos en la degradación de tartrazina

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

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

*Autor para correspondencia: llp@azc.uam.mx

Recibido:

20/junio/2021

Aceptado:

5/octubre/2021

Palabras clave:

Fenton,
MCM-41,
amarillo-5

Keywords:

Fenton,
MCM-41,
yellow-5

RESUMEN

MCM-41 con Ni y Co soportados (a diferentes relaciones Si/metal) se prepararon con la finalidad de estudiar su efecto en la degradación de tartrazina (Amarillo-5) en solución acuosa con ayuda de peróxido de hidrógeno en un proceso Fenton heterogéneo. Los materiales se sintetizaron por medio del método sol gel agregando el metal desde la génesis de la mesofase del MCM-41; la remoción de la plantilla se llevó a cabo por combustión líquida. Los materiales obtenidos, Ni/MCM-41 y Co/MCM-41, se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico diferencial y fisisorción de nitrógeno. La degradación de Amarillo-5 se monitoreó por absorbancia UV a una $\lambda=428$ nm. El catalizador Co/MCM-41 presentó un rendimiento alrededor del 93% con exceso de H_2O_2 , mientras que el catalizador Ni/MCM-41 llegó apenas al 33.8%. Sin embargo, con cantidades bajas de H_2O_2 , el rendimiento de Co/MCM-41 disminuyó por debajo del 34%.

ABSTRACT

Supported Ni and Co on MCM-41 were synthesized (at different Si/metal ratio) with the aim to study their effect in the degradation of aqueous tartrazine (Yellow-5) using hydrogen peroxide in a heterogeneous Fenton process. The materials were prepared by means of a sol-gel method incorporating the Ni and Co metals since the very genesis of the MCM-41 mesophase. The detemplation of the resulting metal/MCM-41 mesophase was carried out using liquid combustion. The so-obtained solids were characterized by means of different techniques, such as: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential thermogravimetric analysis and nitrogen physisorption. The degradation of Yellow-5 was followed by UV absorbance at $\lambda=428$ nm. The Co/MCM-41 catalyst shows a yield ca. 93% when using H_2O_2 in excess, while the Ni/MCM-41 catalyst reaches only 33.8% conversion at the same conditions of the degradation reaction. Nevertheless, at low H_2O_2 concentrations, the yield of Co/MCM-41 diminishes to ca. 34% conversion.

Introducción

Se ha manifestado un creciente interés en el desarrollo de materiales porosos debido a sus propiedades fisicoquímicas para su aplicación como catalizadores y/o soportes catalíticos (Taguchi et al., 2005). Entre estos, el MCM-41, es considerado un logro en la ingeniería de materiales y ha permitido un enorme progreso en el desarrollo de sólidos mesoporosos (Beck et al., 1992). Su forma hexagonal lo hace el más estable de la familia de tamices moleculares mesoporosos M41S. Los tamices de esta familia 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 (hidróxido sódico o hidróxido de tetrametilamonio), y agua (Kresge et al., 1992). Tradicionalmente la remoción de la plantilla surfactante se lleva a cabo por calcinación, lo que provoca ciertas modificaciones en la estructura de la mesofase. Para evitar estos problemas, se han desarrollado distintos métodos para remover la plantilla surfactante, como la utilización de solventes (Kimura et al., 2007), el tratamiento con ácidos (Yang et al., 2004), o por combustión líquida (López-Pérez et al., 2013).

Los materiales MCM-41 por sí mismos no poseen actividad catalítica, para ello se les incorporan fases activas. Se han realizado esfuerzos por introducir heteroátomos en las estructuras silíceas para modificar la composición de las paredes inorgánicas para la creación de propiedades redox en el material resultante. El modo tradicional de deposición de metales en MCM-41 es por impregnación. La mayor ventaja de éste método es su simplicidad; sin embargo, generalmente resulta en la deposición de una gran cantidad de metal en la superficie del soporte, provocando que los catalizadores heterogéneos resultantes tengan una baja dispersión del componente activo, concentrándose éste en el área externa del soporte más que dentro de los poros (Qiu et al., 2013).

En los últimos años, se han realizado diferentes aportes para degradar materia orgánica recalcitrante que afecta tanto los efluentes superficiales como los subterráneos. Algunos de estos contaminantes son los colorantes artificiales empleados en la industria del papel, textil y alimentaria, entre otras. Las estructuras de los colorantes y sus atributos son complejos y variables, muchos de ellos tienen origen orgánico, son solubles en el agua, tienen alta resistencia a la acción de agentes químicos y baja biodegradabilidad (GilPavas et al., 2012), éstas características han incentivado la búsqueda de alternativas para minimizar el impacto de las actividades que requieren de su uso. Se producen alrededor de 800,000 toneladas de colorantes sintéticos anualmente, de las cuales los colorantes azoicos representan cerca del

50%. Estos colorantes poseen en su estructura química un grupo (-N=N-) conjugado y anillos aromáticos en los extremos, como es el caso de la tartrazina (Banerjee et al., 2017), que puede visualizarse en la figura 1.

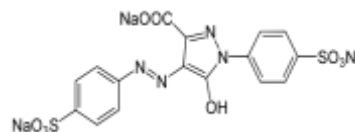


Figura 1. Estructura de la tartrazina (Amarillo-5), colorante azoico (E. GilPavas et al., 2014).

Los métodos empleados para la remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso incluyen procedimientos como la adsorción sobre carbón activado u otro tipo de adsorbentes (El Bakouri et al., 2009), filtración a membrana (Plakas et al., 2012), oxidación húmeda (Bhargava et al., 2006) o métodos biológicos (Hai et al., 2012), los cuales presentan grandes limitaciones puesto que se ven afectados por varios factores como la concentración de los contaminantes, la presencia de compuestos nocivos, y los costos elevados de los procesos en algunos casos (Carriazo et al., 2010).

Recientemente se ha desarrollado la idea de someter los efluentes contaminados a procesos de remoción altamente eficientes, en donde destacan los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) (M. Hartmann et al., 2010). Estos consisten, a grandes rasgos, en procesos que generan bastantes radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), agente altamente oxidante que ataca de manera no selectiva (Babuponnusami et al., 2014), que interaccionan con los compuestos orgánicos del medio para mineralizarlos. Los procesos tipo Fenton han demostrado una alta eficiencia y bajo costo (comparado con otros PAO), estos consisten en el empleo de sales de hierro como catalizador, en presencia de peróxido de hidrógeno, liberando radicales hidroxilo en medio ácido, de manera que la materia orgánica es rápidamente atacada, provocando su descomposición química sustrayendo $-\text{H}$ y adicionando enlaces insaturados $\text{C}=\text{C}$ (GilPavas et al., 2005).

Se han reportado trabajos de catalizadores Fenton heterogéneos de MCM-41 con cobre, obteniendo conversiones grandes aún con pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno (Flores Osorio, 2020).

En el presente trabajo se reporta el estudio de la degradación de tartrazina en medio acuoso utilizando catalizadores heterogéneos de Ni y Co en MCM-41 con H_2O_2 , llevando a cabo un proceso Fenton. Los materiales se obtuvieron por el método sol-gel, incorporando los metales desde la génesis del material y haciendo la remoción del surfactante por combustión líquida.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Incorporación de Ni y Co desde la génesis de MCM-41

Para la síntesis de M/MCM-41 (donde M = Ni o Co) se disolvieron 1.33g de CTAB en 61 g de agua milli-Q bajo agitación suave, posteriormente se añadieron 4.5 mL de una solución de amoníaco 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) y aproximadamente 10 mL de etanol por 5 minutos, para luego verterlo gota a gota en la solución de surfactante-amoníaco. El material condensado se dejó bajo agitación vigorosa durante 40 minutos para completar la reacción de hidrólisis. Con el fin de eliminar el etanol, la solución se calentó a 70°C por 20 minutos en agitación vigorosa. Después, se llevó a cabo un hidrotreamiento a 105°C durante 5 días. El material obtenido se filtró y lavó con suficiente agua desionizada. Finalmente, el material se secó a 90°C durante 12 horas (Kresge et al., 2013).

Remoción de la plantilla surfactante por medio de la química Fenton

Del sólido en polvo M/MCM-41 obtenido, 0.25 g se pusieron en contacto con 25 mL de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% a temperatura ambiente bajo agitación hasta obtener una mezcla homogénea. Una vez controlada la reacción, esta se llevó 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, F se refiere a la química Fenton, y Y es el tiempo total de la remoción de la plantilla en horas.

Caracterización de los materiales

Fisiorción de nitrógeno

Se utilizó un equipo de adsorción de gases automatizado Quantachrome Autosorb. Los materiales fueron desgasificados a 200°C por 24 hrs previo al análisis. De la isoterma de adsorción-desorción obtenida a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (-196°C), se aplicó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para evidenciar el área específica; así como el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para estimar diámetro de poro promedio, distribución de tamaño de poro y volumen de poro.

Difracción de rayos-X

Para poder confirmar que se obtuvo un material mesoestructurado del tipo MCM-41 se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos a bajo y alto ángulo en un difractómetro Philips-XP con una fuente de rayos-X de Cu ($\lambda=1.4518 \text{ \AA}$), en los rangos 1-6° y 4-80° (2 θ), con un tamaño de paso 0.02° y un tiempo de barrido/scan = 0.04 s, a un potencial eléctrico de 45 KV y a una intensidad de corriente de 40 mA.

Microscopía electrónica de barrido

Se llevó a cabo el análisis de composición elemental por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) para determinar la carga del metal correspondiente en cada material, así como para conocer la morfología, topología y tamaño de partícula, en un microscopio electrónico de barrido SUPRA 55PV de la compañía Carl Zeiss, utilizando un detector de electrones retro-dispersados a 8 y 15 kV.

Espectroscopía de infrarrojo acoplada a la Transformada de Fourier

Los análisis de espectroscopía infrarroja (IR) se realizaron en un equipo Varian modelo 3600 FTIR utilizando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) en modo de absorbancia para determinar los grupos funcionales de cada material sintetizado.

Análisis termogravimétrico-diferencial

Los análisis termogravimétricos (ATG) y diferenciales térmicos (ADT) fueron llevados a cabo en un equipo Shimadzu DTG-60, usando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 20 a 800°C. Esta técnica de análisis es útil para cuantificar la cantidad de materia orgánica presente en el catalizador después de la química Fenton, permitiendo determinar el porcentaje de plantilla removida.

Evaluación catalítica

La degradación de tartrazina en medio acuoso se llevó a cabo mediante la química Fenton 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 H₂O₂ al 30% (peróxido en exceso) y 0.1 g 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 fueron centrifugadas antes de ser analizadas por espectroscopía UV (Espectrofotómetro UV-VIS S/M modelo 752) a una $\lambda=428 \text{ nm}$ para determinar el porcentaje de degradación del colorante

(% Conversión). Ante las altas conversiones obtenidas con el material Co/MCM-41/120F24h, con este catalizador se repitieron las pruebas de actividad catalítica disminuyendo la cantidad de peróxido de hidrógeno a 9.8 μL (cantidad estequiométrica). La cinética de la reacción se siguió como se describe arriba.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

Fisiorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales con relación Si/M=120 y remoción del agente estructurante por medio de la química Fenton durante 24 horas se presentan en las figuras 2 y 3. En las mismas figuras se insertaron los diagramas de la distribución de tamaño de poro calculados por el método BJH. Se aprecia en estos últimos diagramas una distribución bimodal de tamaño de poro para los materiales sintetizados.

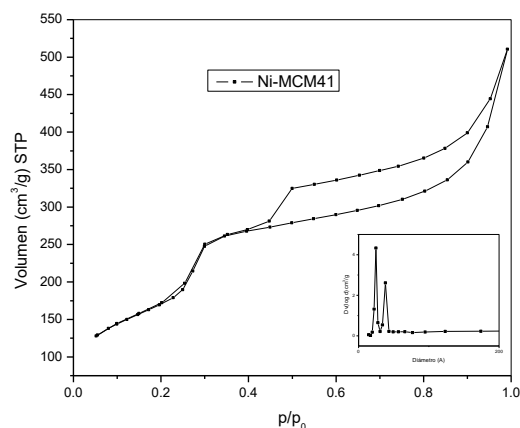


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para Ni/MCM-41/120F24h.

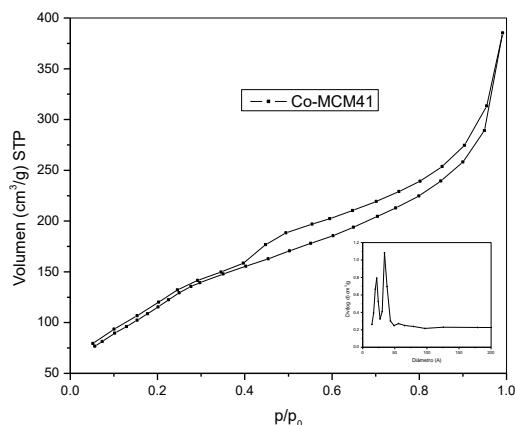


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para Co/MCM-41/120F24h.

Se observa que las isotermas obtenidas son típicas de materiales mesoporosos; ya que se pueden identificar como isotermas del tipo IV clasificadas por la IUPAC, mientras que la condensación capilar va de 0.25-0.3 p/p_0 para Ni/MCM-41/120F24h; en el caso de Co/MCM-41/120F24h aquella va de 0.25-0.4 p/p_0 . Ambas isotermas van acompañadas por un lazo de histeresis al regresar el proceso de adsorción (desorción), el cual cierra a ca. 0.4 p/p_0 . Esto sucede cuando el ancho de los poros excede el tamaño de poro crítico; en el caso del MCM-41, la histeresis empieza a ocurrir para poros más anchos que ~ 4 nm (M. Thommes et al., 2015). Estos lazos de histeresis se asemejan al tipo H5 característico de materiales que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados, lo que además se puede atribuir al posible anclaje de los metales (Co, Ni) 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 (material de referencia). Se aprecia que el área específica y el volumen de poro total disminuyen al incorporar los metales, y que a pesar de utilizar la misma relación Si/M(II) = 120 para los dos metales, el material con cobalto posee un área específica y un volumen de poro considerablemente menor que el material con Ni. Esto se puede atribuir a la naturaleza fisicoquímica de cada uno de los cationes y la manera en cómo se introdujeron 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 ^b (nm)
MCM-41 calcinado ^a	1070	0.85	3.19
Ni/MCM-41/120F24h	632.2	0.792	5.009
Co/MCM-41/120F24h	460.2	0.597	5.193

^a Material de referencia (M. Grün et al., 1999)

^b Calculado por $4V_{\text{total}} / A_{\text{BET}}$.

El diámetro de poro promedio es mayor para los dos casos con respecto al MCM-41 calcinado. Este resultado evidencia la presencia de mesoporos grandes, presumiblemente generados entre las partículas de MCM-41.

Difracción de rayos-X

En la figura 4 se muestra el patrón de DRX de MCM-41 calcinado (referencia), mientras que en la figura 5 se presentan los espectros de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados.

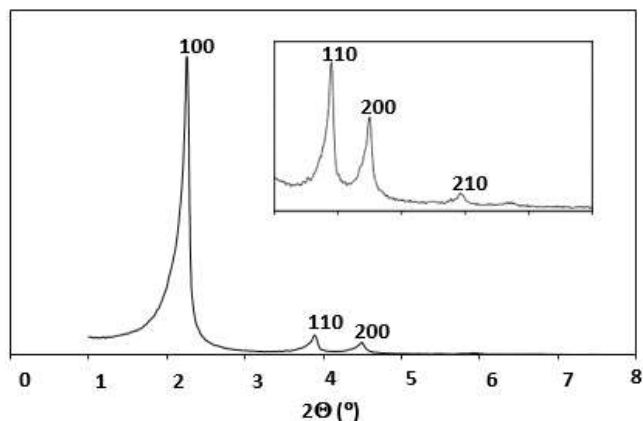


Figura 4. Patrón de DRX característico de MCM-41 a bajo ángulo (V. Meynen et al., 2009).

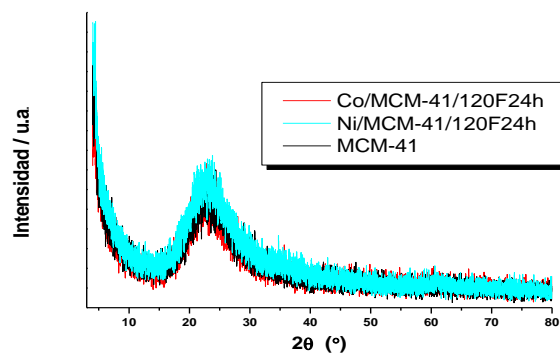


Figura 6. Espectros DRX a alto ángulo de los materiales sintetizados y del material de referencia MCM-41.

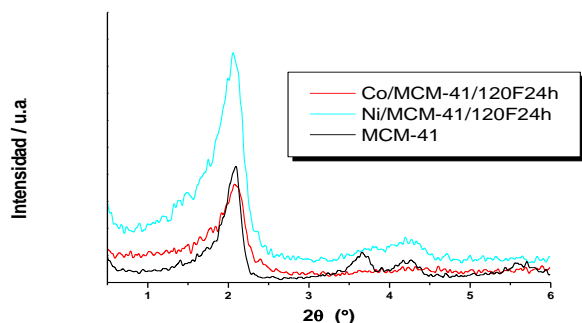


Figura 5. Espectros de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados.

En la figura 5 se puede observar que los materiales sintetizados presentan una difracción principal en aproximadamente $2\theta=2.1^\circ$, seguido de una segunda difracción en $2\theta=3.7^\circ$; similares al patrón de referencia del MCM-41 de la figura 4; siendo estas difracciones correspondientes a los planos 100 y 110, respectivamente. Por lo que se puede decir que ambos materiales presentan ordenamiento similar al patrón de difracción característico de MCM-41.

En la figura 6 se muestran los espectros de DRX a alto ángulo de los materiales sintetizados, incluyendo el material de referencia MCM-41. Se observa una protuberancia alrededor de $2\theta=24^\circ$, que es característica de las sílices amorfas. Por lo que podemos comentar que no hubo lugar a la formación de óxidos metálicos en los materiales al introducir Ni o Co en la estructura de MCM-41.

Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La figura 7 muestra el espectro EDS del MCM-41 puro como referencia. Se observan tres picos principales correspondientes al silicio, oxígeno y carbono, respectivamente, este último probablemente debido a la cinta de carbono donde se coloca la muestra para ser analizada. Aparece, también, un pequeño pico debido a trazas de aluminio.

En los espectros de los materiales sintetizados (Figuras 8 y 9) se pueden observar las mismas señales, exceptuando la correspondiente a Al, que sólo aparece en el espectro del MCM-41 puro, por lo que se podría atribuir la presencia de esta a alguna contaminación por impureza de algùn reactivo en el material resultante.

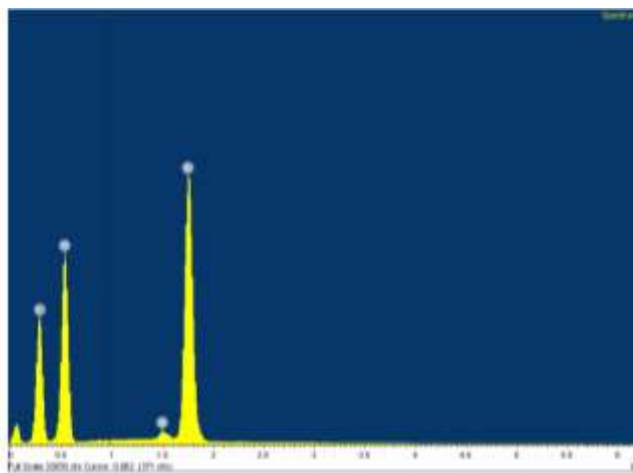


Figura 7. Espectro EDS de MCM-41 puro.

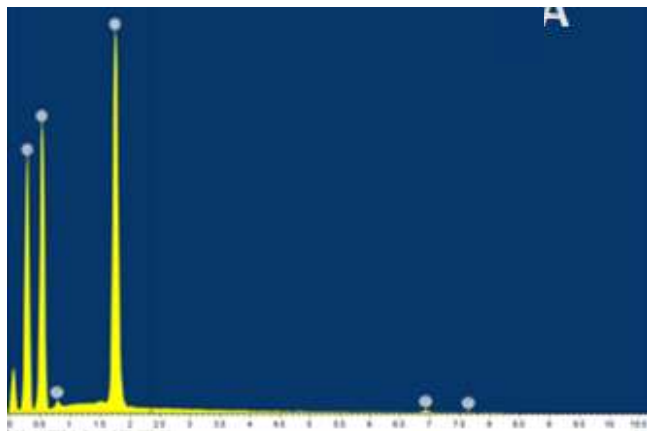


Figura 8. Espectro EDS de Co/MCM-41/120F24h.

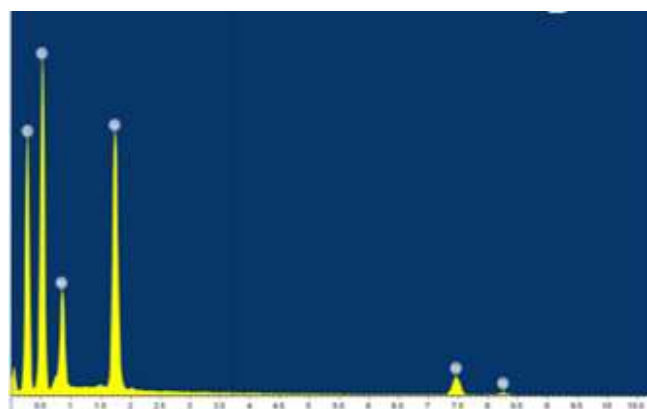


Figura 9. Espectro EDS de Ni/MCM-41/120F24h.

Resalta en las figuras 7-9 un pico pronunciado que indica una gran cantidad de carbono. Como ya se mencionó, este probablemente proviene de la cinta de carbono que se utiliza para colocar la muestra de cada material pues, como indican los análisis de TGA, se logró una remoción de la plantilla orgánica cercana al 90%. Por ello, para determinar los porcentajes de metal presentes en cada material, 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		Co/MCM-41/60F24h		Ni/MCM-41/120F24h	
	W%	Atomic%	W%	Atomic%	W%	Atomic%
O (SiO ₂)	72.06	81.9	73.39	83.34	69.02	83.86
Si (SiO ₂)	27.32	17.69	24.98	16.16	16.28	11.28
Al (Al ₂ O ₃)	0.61	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00
M	0	0	1.63	0.51	14.68	4.86
Total	100	100	100	100	100	100

Microscopía electrónica de barrido

En la figura 10 se presenta una micrografía de MCM-41 puro para observar su morfología y utilizarlo como referencia.

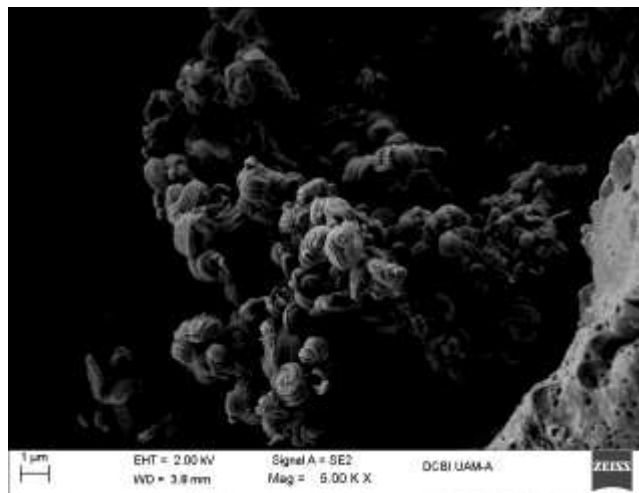


Figura 10. Micrografía de MCM-41 puro.

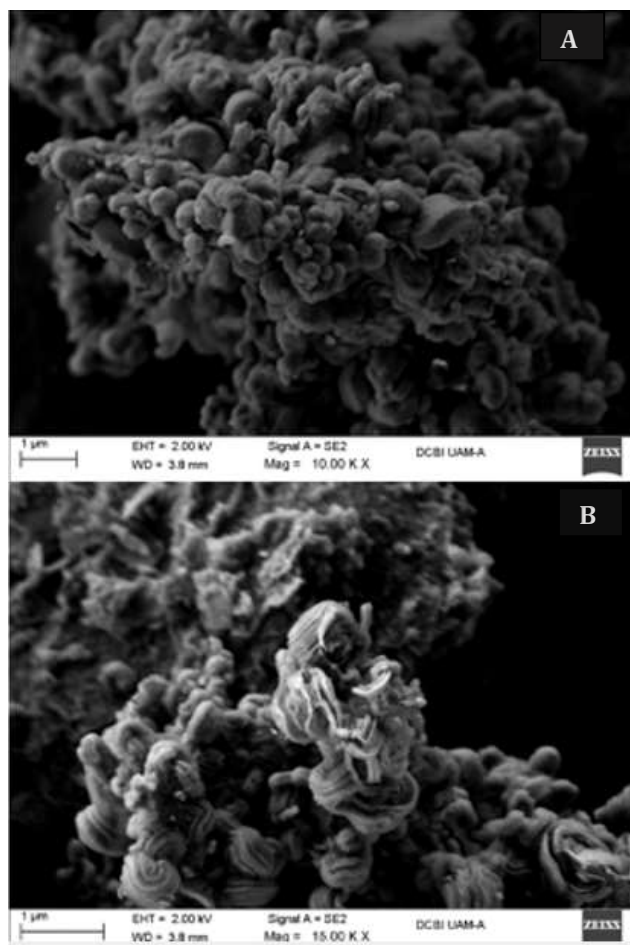


Figura 11. Micrográficas de A) Ni/MCM-41/120F24h y B) Co/MCM-41/120F24h.

La figura 11 presenta las micrografías de los catalizadores sintetizados a diferentes magnificaciones. Se puede apreciar que la topología del MCM-41 en las muestras de los materiales sintetizados es parecida a la Figura 10; las tres micrografías presentan formas de caracoles o rollos. En la figura 11 se pueden apreciar ciertos puntos brillantes en los materiales que evidencian la presencia de los metales depositados, Ni y Co, respectivamente.

Espectroscopía de infrarrojo acoplada a la Transformada de Fourier

En la figura 12 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales Ni/MCM-41 y Co/MCM-41, sintetizados a Si/M(II)=120 con Fenton de 24 horas. Se pueden apreciar las bandas características de las vibraciones de estiramiento del enlace (Si-O-Si) 1050, 805 y 531 cm^{-1} , siendo estas vibraciones muy intensas y características del MCM-41. En la región que va de 2800 a 3100 cm^{-1} no se observan señales, indicativo de la ausencia de enlaces C-H. Este resultado es coherente con los resultados obtenidos en TGA, que señalan la remoción de materia orgánica, como se verá más adelante. Cerca de 3540 cm^{-1} se observa una vibración de poca intensidad que indica la presencia de grupos silanoles $(\text{SiO})_3\text{Si-OH-OH-Si}(\text{SiO})_3$ (Calabro et al., 1996). No fue posible apreciar la incorporación de los metales con esta técnica, lo que se puede atribuir a la baja concentración de los metales y/o al posible traslape con las señales de los siloxanos.

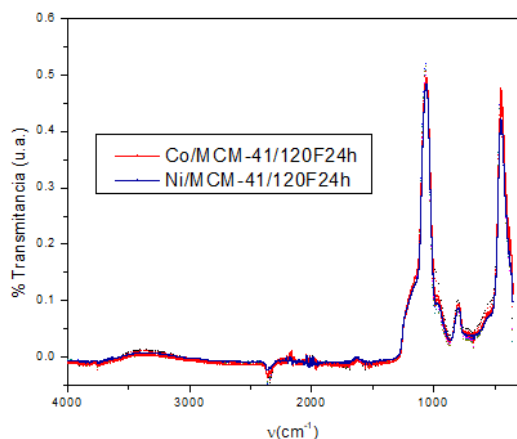


Figura 12. Espectros Infrarrojo de las muestras M/MCM-41 sintetizadas con una relación Si/M= 120 y Fenton de 24 h.

Análisis termogravimétrico-diferencial (ATG-ADT)

En la tabla 3 se resumen los resultados de la remoción del agente estructurante. Se ha dividido en tres zonas la pérdida de peso (%): la primera zona (30 - 150°C) indica la pérdida de peso debida al agua fisisorbida en el

material; la segunda zona (150 - 450°C) es debida a la descomposición de largas cadenas de los compuestos orgánicos; y la tercera zona (450 - 800°C) se atribuye a probables trazas de especies carbónicas y aminas muy estables. Se realizaron los análisis a los materiales sintetizados antes y después de la química Fenton (7 y 24 horas) para remoción de la plantilla.

Tabla 3. Resumen de los resultados de los análisis termogravimétricos de los materiales sintetizados, antes y después de la Química Fenton.

Material	% Peso H ₂ O Fisisorbida (30 - 150 °C)	% Peso Compuestos Orgánicos (150 - 450 °C)	% Peso Trazas especies carbónicas y especies de aminas (450 - 800 °C)	% Peso (150 - 800 °C)
MCM-41	3.51	26.73	3.96	30.69
Ni/MCM-41	4.45	24.58	5.28	29.86
Ni/MCM-41/120F7h	8.34	5.75	5.67	11.42
Ni/MCM-41/120F24h	4.56	3.17	3.55	6.72
Co/MCM-41	3.56	23.64	2.38	26.02
Co/MCM-41/120F7h	10.51	5.61	4.08	9.69
Co/MCM-41/120F24h	9.67	3.91	3.55	7.46

Con los datos obtenidos, se puede decir que se logró una remoción del agente estructurante alrededor del 80% para cada material con Fenton de 24 horas. Sin embargo, si no se toma en cuenta la pérdida de peso de la tercera zona (debida a las trazas de especies carbónicas y especies amínicas), el porcentaje de remoción de la plantilla aumenta alrededor de un 90%.

En las figuras 13 y 14 se muestran los diagramas diferenciales termogravimétricos de los materiales Ni/MCM-41 y Co/MCM-41, respectivamente, antes y después de la reacción Fenton durante 24 horas. Se puede observar de manera gráfica la pérdida significativa de peso que se evidencia con la derivativa obtenida entre 200 y 450°C (Figuras 13A y 14A); mientras que en las figuras 13A' y 14A' disminuye considerablemente ese pico de la derivativa y solamente se observan dos picos pronunciados, lo que indica la remoción casi total del agente estructurante (CTAB) por medio de la química Fenton

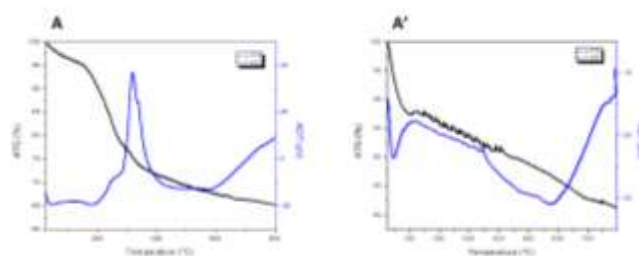


Figura 13. Análisis termogravimétrico y diferencial térmico de A) Ni/MCM-41 y A') Ni/MCM-41/120F24h.

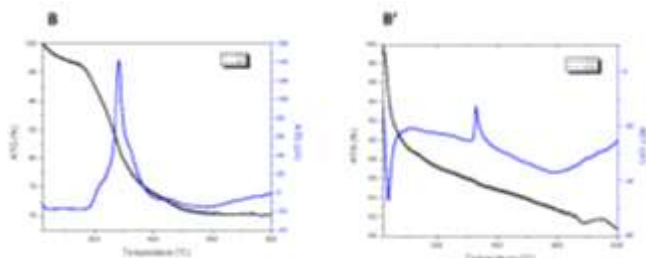
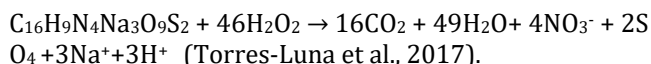


Figura 14. Análisis termogravimétrico y diferencial térmico de B) Co/MCM-41 y B') Co/MCM-41/120F24h.

Evaluación catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados, bajo las mismas condiciones descritas en la metodología, en la degradación catalítica de Amarillo-5 en medio acuoso. Debido a la falta de tiempo, no fue posible realizar análisis de carbono total o DQO para determinar si se llegó a la mineralización del colorante, de manera que solo se pudo evaluar la decoloración de la tartrazina. 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, así como para determinar la acción del peróxido por sí mismo (ver Figura 15).

Suponiendo una degradación completa, la ecuación balanceada de la mineralización de la tartrazina es:



Así, al utilizar 0.3 mL de H₂O₂ para 100mL de una solución acuosa de tartrazina a 10ppm, el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso.

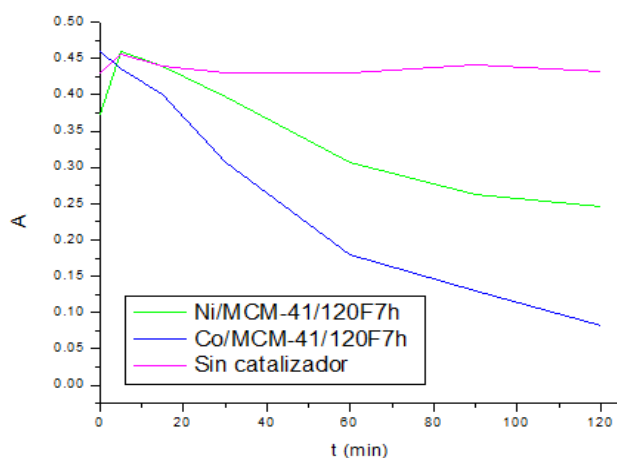


Figura 15. Absorbancias en el UV-Vis del Amarillo-5 a diferentes tiempos de reacción en presencia de peróxido de hidrógeno con y sin catalizador M/MCM-41/120F7h.

En la figura 15 se puede observar que la absorbancia del Amarillo-5 para el testigo (experimento sin catalizador) es máxima y se mantiene constante a través del tiempo. En contraste, el uso del catalizador acelera el proceso, observándose la absorbancia del Amarillo-5 como avanza la reacción con respecto al tiempo, por lo que podemos concluir que el efecto del catalizador es determinante en la degradación del colorante.

En las figuras 16 y 17 se presentan las conversiones del Amarillo-5 en pruebas estándar de los materiales M/MCM-41/120F7h y M/MCM-41/120F24h, es decir, con remoción del agente estructurante mediante química Fenton a 7 y 24 horas, respectivamente.

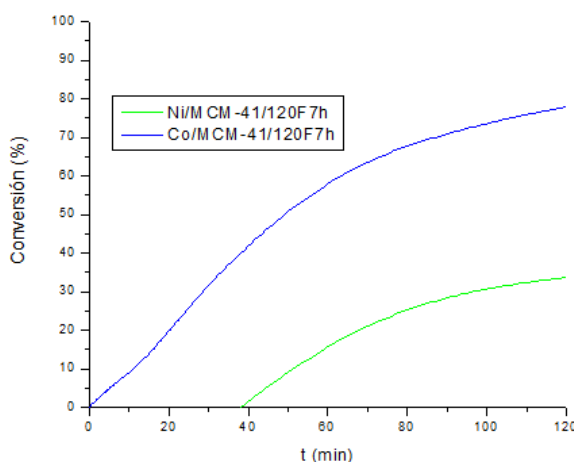


Figura 16. Conversiones del Amarillo-5 usando los materiales M/MCM-41/120F7h.

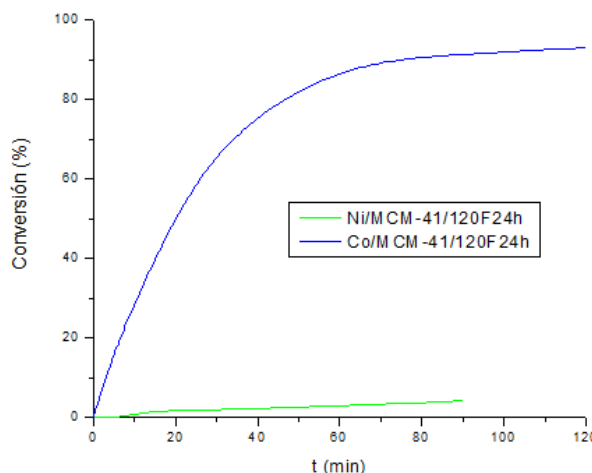


Figura 17. Conversiones del Amarillo-5 usando los materiales M/MCM-41/120F24h.

Se puede apreciar que las curvas de conversión de Amarillo-5 usando los catalizadores con Co soportado,

son las que presentan pendientes más pronunciadas en comparación de aquellas usando catalizadores con Ni soportado (Figuras 16 y 17). Por su parte, el catalizador Ni/MCM-41/120F7h (Figura 16) apenas alcanzó una conversión del 34% al tiempo de reacción establecido (120 minutos), y el catalizador Ni/MCM-41/120F24h presentó una conversión despreciable (Figura 17). Ambos casos indican una pobre actividad catalítica de los materiales con níquel soportado. Por el contrario, los catalizadores con cobalto mostraron una rápida actividad dentro los 60 minutos de reacción de decoloración. Se observa una curva pronunciada del porcentaje de conversión cuando se utiliza el catalizador Co/MCM-41/120F24h, llegando a una conversión considerablemente mayor a los 120 minutos de reacción (93.15%) que aquella obtenida usando Co/MCM-41/120F7h (77.7%).

Variaciones del protocolo de pruebas

Debido a que el catalizador Co/MCM-41/120F24h fue el que presentó una mayor actividad catalítica en las pruebas, se realizaron otros experimentos bajo las mismas condiciones de reacción, pero disminuyendo la cantidad de peróxido de hidrógeno para ajustar este último a la cantidad estequiométrica (9.8 μL de H_2O_2 al 30%). Cabría esperar que las conversiones disminuyeran significativamente respecto a las conversiones obtenidas en las pruebas estándar por la menor cantidad de peróxido utilizada, ya que éste es parte importante del proceso Fenton que se lleva a cabo.

En la figura 18 se puede distinguir muy bien el efecto contrastante cuando se adiciona peróxido de hidrógeno en cantidad estequiométrica o cuando este se encuentra en exceso durante la decoloración de Amarillo-5 por medio del proceso Fenton heterogéneo.

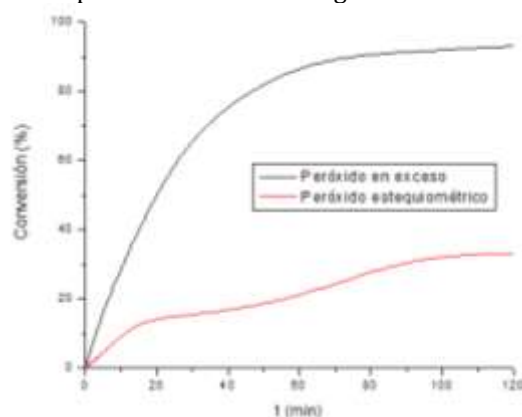


Figura 18. Porcentaje de conversión del Amarillo-5 en presencia de Co/MCM-41/120F24h y a cantidades de H_2O_2 en exceso y estequiométricas, respectivamente.

La figura 18 presenta los resultados de conversión del Amarillo-5 con el catalizador Co/MCM-41/120F24h, en

donde se observa que al haber disminuido la cantidad de H_2O_2 a cantidades estequiométricas, se obtuvo una curva mucho menos pronunciada a los 120 minutos de reacción, bajando el porcentaje de conversión de 93.15% (la cual se alcanzó con peróxido de hidrógeno en exceso) a 33.18%. Considerando estos resultados, la actividad de los catalizadores de cobalto depende en gran medida de la cantidad de H_2O_2 utilizada para lograr altas conversiones a las condiciones de reacción establecidas (Flores Osorio, 2020).

Conclusiones

De los catalizadores heterogéneos estudiados en la degradación de tartrazina en medio acuoso, el más eficiente fue Co/MCM-41/120F24h, obteniendo rendimientos alrededor del 93% a los 120 minutos de reacción mediante un proceso Fenton con peróxido de hidrógeno en exceso; sin embargo, la eficiencia del catalizador se ve drásticamente reducida, a una conversión de tartrazina del 33%, cuando se utilizan cantidades estequiométricas de peróxido de hidrógeno en el proceso. Este último resultado, lo podemos atribuir a que aún queda alrededor del 10-20% de materia orgánica del surfactante que posiblemente en la evaluación catalítica también se esté degradando junto con el colorante, y esto consume cierta cantidad de peróxido de hidrógeno. Por lo que, en estudios posteriores, se debe garantizar que la remoción de la plantilla surfactante sea cerca del 100%. Por otra parte, es de interés determinar la cantidad mínima de peróxido de hidrógeno necesaria para obtener una conversión considerablemente alta, así como optimizar la carga de metal en el catalizador para degradar la mayor cantidad de colorante al menor tiempo posible y hacer de este proceso avanzado de oxidación un proceso sostenible.

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno del Laboratorio de DRX Divisional, UAM-Azc. por gestionar los estudios de DRX.

A la Ing. Georgina Flores Díaz del Departamento de Materiales de la UAM-Azc. por llevar a cabo los ATG-ADT.

Al Ing. Fernando Almanza Hernández del Laboratorio de Microscopía Electrónica Divisional, de la UAM-Azc. por realizar 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.

La Dra. Lidia López Pérez agradece a la Rectoría de la UAM por el apoyo económico otorgado a través del Proyecto 22301055 del programa especial de la Dirección de Apoyo a la Investigación.

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.
- Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian J. Chem.*, 10: 1629-1638.
- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K. D., Chu T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins B., Schlenker J.L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 10834-10843.
- Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K., Akolekar D.B., Grocott S.C. (2006). Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Eng. Chem. Res.*, 45(4): 1221-1258.
- Calabro D.C., Valyocsik E.W., Ryan F.X. (1996). In Situ ATR/FTIR Study of Mesoporous Silicate Syntheses. *Microporous Mater.*, 7(5): 243-259.
- 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.
- El Bakouri H., Usero J., Morillo J., Rojas R., Ouassini A. (2009). Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. *Bioresour. Technol.*, 100(10): 2676-2684.
- 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. Universidad Autónoma Metropolitana, Proyecto de Integración.
- GilPavas E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2014). Degradación y mineralización de tartrazina mediante electro-oxidación. Optimización de las condiciones de operación. *Información Tecnológica*, 25 (4): 718-0764.
- 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 Sci. Technol.*, 65(10): 1795-1800.
- 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/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology. *Comptes Rendus Chimie*. 18(10): 1152-1160.
- 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. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27 (2-3): 207-216.
- Hai F.I., Modin O., Yamamoto K., Fukushi K., Nakajima F., Nghiem L.D. (2012). Pesticide removal by a mixed culture of bacteria and white rot fungi. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43(3): 459-462.
- 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.
- Kimura T., Kato K. (2007). Simple removal of oligomeric surfactants and triblock copolymers from mesostructured precursors of ordered mesoporous aluminum organophosphonates. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101: 207-213.
- 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.
- López-Pérez, L., Ortiz-Iniesta M.J., Zhang Z., Agirrezabal-Telleria I., Santes M., Heeres H.J., Melián-Cabrera I. (2013). Detemplation of soft mesoporous silica nanoparticles with structural preservation. *J. Mater. Chem. A*, 1: 4747-4753.
- Meynen V., Cool P., Vansant E.F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 125(3): 170-223.
- Plakas K.V., Karabelas A.J. (2012). Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. *Desalination*, 287: 255-265.
- Qiu J., Zhuang K., Xu M. Lu, B., Fan Y. (2013). The selective catalytic reduction activity of Cu/MCM-41 catalysts prepared by using the Cu²⁺-MCM-41 mesoporous materials with copper ions in the framework as precursors. *Catal. Commun.*, 31: 1235-1242.
- Taguchi A., Schüth F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77: 1-45.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10): 1052-1069.
- Torres-Luna J.A., Carriazo J.G. (2017). Degradación fotocatalítica del colorante amarillo reactivo 145 empleando estructuras de Fe (III)-TiO₂ sintetizadas del mineral ilmenita. *Rev. Fac. Cienc. Básicas*, 13(1): 42-49.
- Yang C. M., Zibrowius B., Schmidt W., Schüth F. (2004). Stepwise removal of the copolymer template from mesopores and micropores in SBA-15. *Chem. Mater.*, 16: 2918-2925.