

# Síntesis Económica De Fe-Silicalita Para La Remoción De Fenoles

## Economic Synthesis Of Fe-Silicalite For Phenol Removal

Presentación: 8-9/10/2024

### Doctorando:

**María del Rosario BIANGARDI**

CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco", CONICET, UNLP, CIC) - Argentina.  
CITEMA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales, UTN-FRLP, CIC) - Argentina.  
[rosariobiangardi@gmail.com](mailto:rosariobiangardi@gmail.com)

### Directora:

**Andrea M. PEREYRA**

### Codirector:

**M. Sergio MORENO**

### Resumen

La Fe-silicalita es una clase de zeolita en la que el catión Fe ocupa sitios con coordinación tetraédrica, sustituyendo isomórficamente al Si<sup>4+</sup>. Se ha propuesto que la actividad de este material estaría fuertemente relacionada con el Fe estructural y también con las especies de hierro que se generan luego del tratamiento térmico post-síntesis. Este material muestra actividad catalítica y también se ha utilizado en la eliminación de compuestos orgánicos en aguas contaminadas. Para esta última aplicación, el desafío se centra en obtener materiales económicos que mantengan una alta eficiencia en la remoción de contaminantes y sean fácilmente regenerables para su reutilización continua, garantizando así un tratamiento de agua sostenible y rentable.

En este contexto, el objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar una Fe-silicalita de bajo costo para su uso en la remoción de fenoles en medio acuoso. El material obtenido se comparó con una Fe-silicalita tradicional, sintetizada a partir de un precursor de silicio de grado analítico.

El material se obtuvo a través de un proceso hidrotermal, utilizando una solución de silicato de sodio industrial prepolimerizado como fuente de silicio. Luego se realizó un tratamiento térmico para la remoción del agente plantilla. Los difractogramas de Rayos X permitieron confirmar que el material sintetizado corresponde a una estructura MFI. El Fe en la estructura se corroboró por la presencia de la banda correspondiente a los enlaces Fe-Si-O en el espectro de FT-IR. Las imágenes de HRTEM mostraron cristales de hábito prismático. El área BET evidenció un valor de 356,41 m<sup>2</sup>/g.

Esta zeolita de producción económica demostró una capacidad superior para la remoción de fenoles en medio acuoso. Esto evidencia un doble beneficio: es un material de bajo costo y además podría ser más efectivo para la remoción de compuestos orgánicos contaminantes.

Palabras clave: Fe-Silicalita, Precursor de silicio prepolimerizado, Fenoles

### Abstract

Fe-silicalite is a class of zeolite in which the Fe cation occupies sites with tetrahedral coordination, isomorphically replacing Si<sup>4+</sup>. It has been proposed that the activity of this material would be strongly related to the structural Fe and also to the iron species generated after the post-synthesis thermal treatment. This material shows catalytic activity and has also been used in the removal of organic compounds in contaminated waters. For this last application, the challenge is to obtain inexpensive materials that maintain high efficiency

in the removal of contaminants and are easily regenerable for continuous reuse, thus ensuring sustainable and cost-effective water treatment.

In this context, the objective of this work was to obtain and characterize a low-cost Fe-silicalite for use in the removal of phenols in aqueous media. The material obtained was compared with a traditional Fe-silicalite, synthesized from an analytical grade silicon precursor.

The material was obtained through a hydrothermal process, using a prepolymerized industrial sodium silicate solution as a silicon source. A thermal treatment was then performed to remove the template agent. X-ray diffractograms confirmed that the synthesized material corresponds to an MFI structure. The Fe in the structure was corroborated by the presence of the band corresponding to the Fe-Si-O bonds in the FT-IR spectrum. HRTEM images showed prismatic habit crystals. The BET area showed a surface area of 356.41 m<sup>2</sup>/g.

This economically produced zeolite demonstrated a superior capacity for the removal of phenols in aqueous media. This shows a double benefit: it is a low-cost material and it could also be more effective for the removal of contaminating organic compounds.

Keywords: Fe-Silicalite, Prepolymerized industrial sodium silicate solution, Phenols

## Introducción

La Fe-silicalita es una clase de zeolita en la que el catión del metal de transición ocupa sitios con coordinación tetraédrica. La incorporación de ion férrico se produce durante la síntesis a través de la sustitución isomórfica de una fracción minoritaria de Si<sup>4+</sup> por Fe<sup>3+</sup> en la estructura MFI (Movil Five), alcanzando un porcentaje de ocupación en la red cristalina del 4%. Este material muestra actividad catalítica en una serie de procesos entre los que pueden mencionarse reacciones de isomerización, deshidrogenación, reducción de NO<sub>x</sub>, etc. (Bordiga et al., 1996); (Sashkina et al., 2016). También se ha utilizado en la eliminación de compuestos orgánicos como propanol, butanol, fenol, pentano y hexano, en aguas contaminadas. Se ha propuesto que la actividad de este material estaría fuertemente relacionada con las especies de hierro que se generan luego del tratamiento térmico post-síntesis y que se disponen fuera de la estructura en forma de nanopartículas y como clusters dentro de los canales.

Los fenoles son sustancias orgánicas utilizadas ampliamente como desinfectantes, antisépticos, antifúngicos y bactericidas, la exposición en la piel puede causar grandes quemaduras, daños al hígado, orina de color oscuro, latidos cardíacos irregulares e incluso la muerte. La ingestión de fenol concentrado puede producir quemaduras internas. En el ambiente, generalmente presenta un tiempo de residencia corto, entre 2 a 5 días en suelos y hasta una semana en aguas; suelen ser resistentes a la biodegradación; liberaciones prolongadas y en concentraciones grandes puede requerir mayor tiempo para su eliminación.

Las técnicas químicas utilizadas para la eliminación de fenoles son procesos catalíticos como electro-Fenton (Zhang et al., 2024); dearomatización (Stünkel et al., 2023), entre otros. También son eliminados por adsorción mediante el uso de nanopartículas de óxidos de Fe, estructuras metal-orgánicas (MOFs), adsorbentes poliméricos modificados y residuos agrícolas como biocarbones (Emenike et al., 2022).

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de dos zeolitas: una Fe-Silicalita económica, utilizando una solución de silicato de sodio prepolimerizado de calidad industrial y una Fe-silicalita tradicional con metasilicato de sodio como precursor de silicio. La cantidad de hierro incorporada en el material se determinó por AAs. El material fue caracterizado por técnicas de DRX, HRTEM y FT-IR. El área superficial se obtuvo a través de ensayos de adsorción de N<sub>2</sub>. Las zeolitas con Fe fueron evaluadas en la remoción de fenoles.

## Desarrollo

### Síntesis de Fe-Silicalita de bajo costo (FeSI)

Para la síntesis de Fe-silicalita se utilizaron los siguientes reactivos: Solución comercial de silicato de Sodio ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3/1$  % p/p, Mejorsil), Sulfato de hierro (III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Anedra reactivo analítico), Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr 98%, Aldrich p.a.), Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Baker), agua deionizada. Además, se sintetizó una Fe-silicalita utilizando metasilicato de sodio (FeSA) con el fin de comparar propiedades.

Las muestras se prepararon según el método general descrito por Brükner et al. (1992). Primero se disolvió  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua deionizada. Posteriormente, se adicionó lentamente la solución de silicato de sodio industrial agitando hasta disolución completa. Finalmente, a la mezcla anterior se le añadió el agente director de la estructura (TPABr). Después de una vigorosa agitación, la mezcla se colocó en un reactor Parr a  $170^\circ\text{C}$  durante 72 h a presión autógena. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua y se secó sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Para la eliminación del agente inductor de la porosidad, la muestra se calcinó a  $650^\circ\text{C}$  durante 4 horas en presencia de aire con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Los difractogramas de rayos-X se adquirieron mediante un difractor Panalytical Empyrean utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) en un intervalo de  $2\theta = 3-50^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$ .

En los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se utilizó un microscopio Tecnai F20 G<sup>2</sup>, el cual tiene acoplado un espectrómetro de pérdida de energía de electrones Quantum ER.

La cuantificación de Fe en el material se realizó mediante espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian modelo AA240 llama aire-acetileno.

En los estudios mediante espectroscopía infrarroja se utilizó el método de Reflectancia Total Atenuada FT-IR (ATR), los espectros se adquirieron mediante un FT-IR Shimadzu modelo IRAffinity-1.

Para la determinación del área superficial se utilizó un sortómetro Micromeritics, Modelo ASP 2010 N.

La determinación por UV-visible se realizó en un equipo Shimadzu modelo UV-1800.

## Ensayos de remoción de fenoles

Se realizó la cuantificación de fenoles por el método colorimétrico con 4-aminoantipirina, según la técnica propuesta en “métodos estandarizados para la examinación de agua y aguas subterráneas” (Baird Rodger B. et al., 2017). Esta consiste en la realización de una curva de calibración en el UV-Visible a los 510 nm, a partir de soluciones de fenol a las que se le agregan una solución de ferricianuro de potasio  $\text{K}_3(\text{CN})_6$  y 4-aminoantipirina. La solución Buffer se preparó con hidróxido de amonio 25% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y tartrato doble de sodio y potasio. Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a pH básico, y en presencia de ferricianuro potásico, se forma un compuesto coloreado de antipirina.

Para el ensayo se utilizó 1 g/L de Fe-silicalita y 50 ml de soluciones de 40, 60 y 80 mg/L de fenol. Las muestras fueron colocadas en un baño termostático a  $30^\circ\text{C}$ . Se tomaron los valores de adsorción en el equilibrio, teniendo en cuenta que, según las estimaciones cinéticas, éste se alcanza a los 7 días.

## Resultados

En los difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados (Fig. 1) se observaron únicamente las reflexiones de la estructura MFI, corroborando que se logró obtener la Fe-silicalita a partir de un silicato prepolimerizado de bajo costo. En la Fig. 1 se indican los índices de Miller de algunas de las reflexiones más intensas.

Los resultados de espectrometría de Absorción Atómica mostraron que el contenido de Fe fue 3,4% en la FeSI p/p y 7,1% p/p en la FeSA

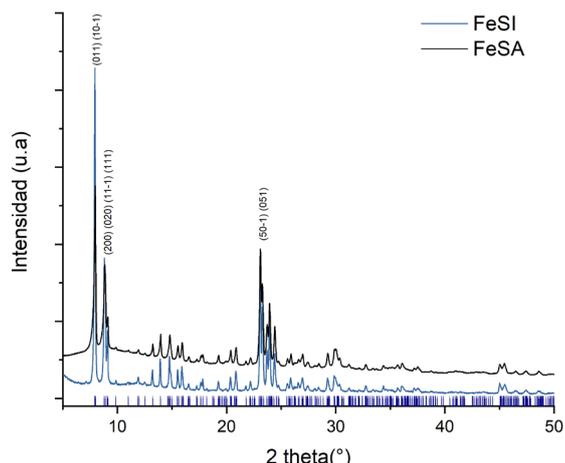


Figura 1: Difractogramas de FeSI y FeSA. Las líneas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones calculadas.

Las imágenes de SEM (Fig. 2) mostraron aglomerados con una morfología globular para ambos materiales. Se observó que en la FeSI los cristales tienen un hábito prismático, con caras facetadas. El tamaño promedio máximo es de  $1,7 \times 0,9 \mu\text{m}$ . Se observó que algunos cristales presentan maclas de intercrecimiento. En la FeSA se observó que los aglomerados están constituidos por cristales de morfología laminar, cuyo tamaño promedio es  $1,2 \times 0,4 \mu\text{m}$ .

Las imágenes de HRTEM para la FeSI mostraron que el material estaba constituido por cristales de diferentes dimensiones (Fig. 3 inferior izquierda), algunos presentando un hábito prismático (Fig. 3 inferior derecha). Esta amplitud de tamaño cristalino no se evidenció en las imágenes de SEM. Los tamaños de cristal oscilan entre un máximo de  $1,2 \times 0,8 \mu\text{m}$  y un mínimo de  $0,04 \times 0,02 \mu\text{m}$ . Para la FeSA se observó, una morfología laminar y un tamaño de cristal máximo de  $0,8 \times 0,4 \mu\text{m}$ .

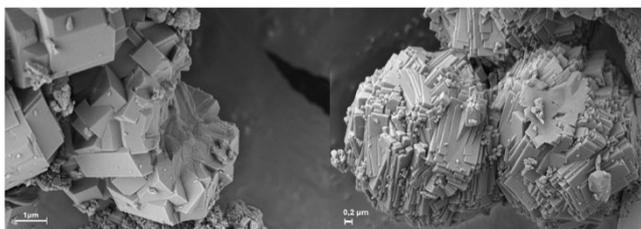


Figura 2: Imágenes de SEM de FeSI (izquierda) y FeSA (derecha)

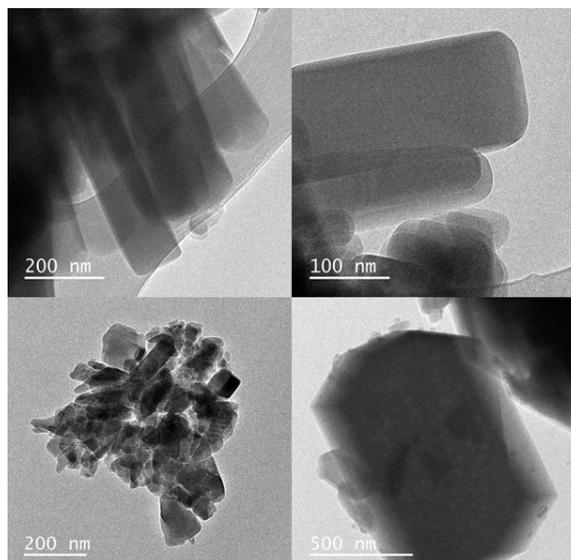


Figura 3: Imágenes de HRTEM de FeSA (arriba) y FeSI (abajo)

En lo referente al área superficial, la FeSI presentó un área BET de 356.41 m<sup>2</sup>/g y para la FeSA fue 222,28 m<sup>2</sup>/g. Ambas se encuentran en el rango típico de este tipo de material.

El análisis Infrarrojo mediante FT-IR (ATR), permitió detectar la presencia de hierro estructural (Fe<sup>+3</sup>) dentro de la Fe-Silicalita (Fig. 4), manifestado en la detección de las bandas en la zona de los 650 cm<sup>-1</sup> que refleja la unión Si-O-Fe, según (Ratnasamy, et al., 1991). Además, a los 1638 cm<sup>-1</sup> se observan los enlaces vinculados a la tensión de Si-OH y Fe-OH. En el rango de los 1300- 700 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda de estiramiento del enlace Si-O vinculadas a las unidades tetraédricas de [SiO<sub>4</sub>], dentro de este intervalo se puede distinguir modos vibracionales asimétricos entre los 1300-1000 cm<sup>-1</sup> y simétricos en el rango 800-700 cm<sup>-1</sup>. La banda observada en 1006 cm<sup>-1</sup> se vincula a unidades O<sub>3</sub>SiO, las cuales rodean centros de Fe<sup>+3</sup> (Brückner et al., 1992). Esto confirma la presencia de uniones Si-O-Si de coordinación tetraédrica, esperada para este material.

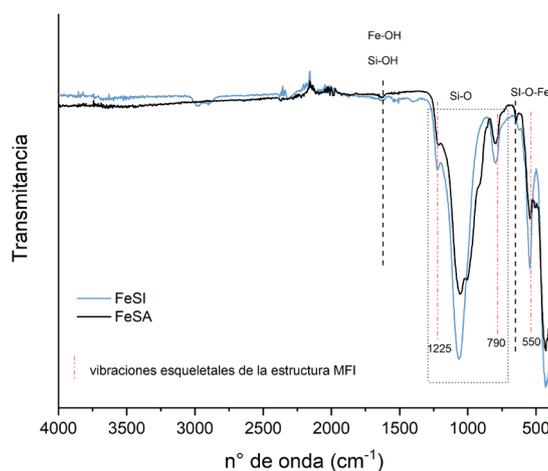


Figura 4: FT-IR comparativo de FeSI y FeSA

La FeSI presenta una remoción de fenoles mayor respecto a la FeSA, esto podría estar vinculado al área superficial más grande que presenta la zeolita de silicato industrial respecto a su equivalente. La mayor diferencia entre ambas se evidencia a la concentración inicial de 40 mg/L de fenol (Fig. 5), donde el porcentaje retenido por la FeSI fue de 46,89% y 14.84% para la FeSA.

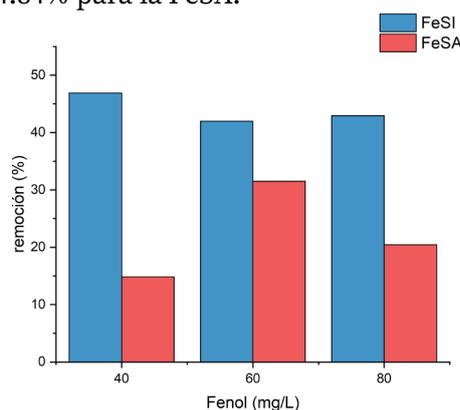


Figura 5: porcentaje de fenoles retenidos con FeSI y FeSA

## Conclusiones

Se logró sintetizar la Fe-silicalita utilizando como fuente de silicio una solución de calidad industrial de silicato prepolimerizado. Se comprobó la presencia de hierro estructural, que es el factor clave para asegurar la actividad del material. En comparación con su homóloga sintetizada a partir de metasilicato de sodio de grado analítico, se obtuvieron cristales de mayor tamaño con una morfología diferente y mayor área superficial. También mostró una mayor eficiencia en la remoción de fenoles, que puede atribuirse a estas características estructurales, morfológicas y de química superficial distintivas.

Este material obtenido a partir de una ruta más económica puede ser prometedor en aplicaciones a gran escala en el tratamiento de aguas contaminadas donde el costo del adsorbente es un factor limitante.

## Referencias

- Asgari, G., Mohammadi, A. S., Ebrahimi, A. y Hosseinzadeh, E. (2012). Adsorption of phenol from aqueous solution by modified zeolite with FeCl<sub>3</sub>. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 1, 7. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.107915>
- Rice E.W., Baird R.B. y Eaton A.D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23 RD). American Public Health Association. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G., Tozzola, G. y Vlaic, G. (1996). Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods. In *Journal of Catalysis*. 158
- Brückner, A., Lück, R., Wieker, W., Fahlke, B. y Mehner, H. (1992). E.p.r. study on the incorporation of Fe(III) ions in ZSM-5 zeolites in dependence on the preparation conditions. *Zeolites*, 12, 380–385.
- Emenike, E. C., Ogunniyi, S., Ighalo, J. O., Iwuozor, K. O., Okoro, H. K. y Adeniyi, A. G. (2022). Delonix regia biochar potential in removing phenol from industrial wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101195>
- Ratnasamy, P. (1991). Ferrisilicate analogs of zeolites. *Catalysis Today*. 9, 329-416.
- Sashkina, K. A., Polukhin, A. V., Labko, V. S., Ayupov, A. B., Lysikov, A. I., y Parkhomchuk, E. V. (2016). Fe-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.038>
- Stünkel, T., Siebold, K., Okumatsu, D., Murata, K., Ruyet, L., Daniliuc, C. G. y Gilmour, R. (2023). para-Selective dearomatization of phenols by I(i)/I(iii) catalysis-based fluorination. *Chemical Science*, 14, 13574–13580. <https://doi.org/10.1039/d3sc05952a>
- Zhang, P., Meng, X., Luo, X., Wang, J., Feng, J., Ma, Y., Li, K., Liu, Y. y Ji, L. (2024). Enhanced heterogeneous Electro-Fenton catalysis using CNT/MoS<sub>2</sub>/FeCo-LDH cathode membranes for efficient phenol removal from wastewater. *International Journal of Electrochemical Science*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.10063>