

Síntesis y desempeño catalítico de sílices mesoporosas renovables para la remoción de contaminantes emergentes en aguas

Synthesis and catalytic performance of renewable mesoporous silicas for the removal of emerging contaminants in water

Doctorando/a:

Sergio Tomas Farias Padilla

<https://orcid.org/0009-0004-7873-4183>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

Centro de Investigación y Tecnológica Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.

tomaspadilla0412@gmail.com

Director/a:

Eliana Gabriela Vaschetto

Codirector/a:

Veronica Rita Elías

Resumen

Debido a la estabilidad de los colorantes industriales, este trabajo evalúa el desempeño de nanomateriales mesoporosos sostenibles en la degradación del Ácido Naranja 7 (AO7) mediante Oxidación Húmeda con Aire (OHA). Los sólidos se sintetizaron por la ruta sol-gel empleando monoestearato de glicerilo (MEG) como plantilla renovable, e incorporando hierro de forma directa ($\text{Si/Fe} = 10$). Los nanomateriales (M-MEG y Fe-(10)-M-MEG) exhibieron un ordenamiento hexagonal mesoporoso bien definido, con áreas específicas de 300-390 m^2/g y diámetros de poro de 10-11 nm. En la degradación de AO7 por OHA, la matriz alcanzó inicialmente una remoción del 65,69% frente al sólido con hierro, 26,57%. No obstante, ensayos bajo flujo de N_2 y análisis FT-IR demostraron que la matriz operaría como un soporte para la adsorción del colorante mediante los silanoles nidos presentes en la estructura, mientras que el sólido con hierro favorecería la degradación hasta un 87% tras 5 semanas, evidenciando un mecanismo diferido mediado por radicales libres. Ambos materiales se posicionan como alternativas sostenibles para optimizar la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en efluentes acuosos.

Palabras clave: nanomateriales mesoporosos renovables; oxidación húmeda con aire; adsorción

Abstract

Due to the stability of industrial dyes, this work evaluates the performance of sustainable mesoporous nanomaterials in the degradation of Orange Acid 7 (AO7) through Wet Oxidation with Air (OHA). The solids were synthesized by the sol-gel route using glyceryl monostearate (MEG) as a renewable template, and incorporating iron directly ($\text{Si/Fe} = 10$). The nanomaterials (M-MEG and Fe-(10)-M-MEG) exhibited a well-defined mesoporous hexagonal arrangement, with specific areas of 300-390 m^2/g and pore diameters of 10-11 nm. In the degradation of AO7 by OHA, the matrix initially achieved a removal of 65.69% compared to the solid with iron, 26.57%. However, tests under N_2 flux and FT-IR analysis demonstrated that the matrix would operate as a support for the adsorption of the dye by the nested silanols present in the structure, while the solid with iron would favor degradation up to 87% after 5 weeks, evidencing a delayed mechanism mediated by free radicals. Both materials are positioned as sustainable alternatives to optimize the elimination of persistent organic contaminants in aqueous effluents.

Keywords: renewable mesoporous nanomaterials; wet oxidation with air; adsorption

Introducción

Las aguas residuales provenientes de la industria textil presentan una alta concentración de tintes orgánicos, especialmente colorantes azoicos, los cuales constituyen una grave amenaza para el medio ambiente debido a su toxicidad y su naturaleza potencialmente carcinógena. En la actualidad, los métodos convencionales de tratamiento resultan insuficientes para abordar esta problemática. Por un lado, las técnicas físico-químicas como la coagulación, precipitación, oxidación y adsorción no destruyen los contaminantes, sino que simplemente los transfieren de una fase a otra. Por otro lado, los tratamientos biológicos tradicionales son ineficaces debido a la compleja estructura molecular y poliaromática de estos tintes, la cual resiste la degradación microbiana. Como consecuencia, el colorante suele quedar retenido en los lodos sin degradarse, lo que genera un problema secundario de contaminación (Liu et al., 2021).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (PAO) son tecnologías desarrolladas en la década de 1980 para el tratamiento de contaminantes tóxicos y persistentes en el agua. Su principal ventaja radica en la generación de radicales libres altamente reactivos, como los radicales hidroxilo, sulfato y superóxido. Estos radicales poseen una gran capacidad de oxidación y una velocidad de reacción rápida, lo que les permite degradar y transformar los contaminantes orgánicos en sustancias inorgánicas inofensivas, como dióxido de carbono y agua. En comparación con las tecnologías de tratamiento tradicionales, los PAO destacan por su mayor capacidad oxidativa, mayor velocidad, condiciones de reacción más moderadas y el beneficio clave de no generar contaminación secundaria (Ong et al., 2012).

Dentro de este grupo, la OHA es una tecnología consolidada para el tratamiento de diversos efluentes industriales, incluyendo pesticidas, colorantes, lodos activos y fenoles. A pesar de su eficiencia, la aplicación a gran escala de la OHA convencional suele verse limitada por los elevados costos operativos y las severas condiciones de reacción, requiriendo típicamente temperaturas superiores a 260 °C y presiones entre 8 y 20 MPa. Para superar estas limitaciones, la oxidación húmeda catalítica (OHCA) ha ganado una atención significativa. La incorporación de catalizadores adecuados disminuye eficazmente la energía de activación del proceso, permitiendo operar bajo condiciones de temperatura y presión notablemente más moderadas (Zhao et al., 2022).

Con el propósito de satisfacer este requerimiento, las sílices mesoporosas han cobrado gran relevancia como soportes debido a su elevada área específica, su estructura porosa y ordenada y su gran volumen de poro, propiedades responsables de su alta capacidad de adsorción incluso para moléculas voluminosas. Mediante la modificación de estas matrices con diferentes metales se han desarrollado catalizadores aptos para múltiples reacciones químicas. Clásicamente, su obtención requiere el uso de agentes plantillas o surfactantes para dirigir la estructura. Sin embargo, estos surfactantes tradicionales resultan costosos, presentan baja biodegradabilidad y suelen exigir el uso de solventes tóxicos, dificultando su aplicación a escala industrial. Por lo tanto, el desarrollo de rutas sintéticas más ecológicas y económicas, basadas en el empleo de agentes plantillas provenientes de recursos renovables y biomasa natural, constituye actualmente un desafío clave en la síntesis de estos nanomateriales (Vaschetto et al., 2023).

Desarrollo

Síntesis: En este estudio, se sintetizaron sílices mesoporosas puras y modificadas con hierro mediante la ruta sol-gel, empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio y monoestearato de glicerilo (MEG) como plantilla estructural renovable. El proceso constó de dos etapas consecutivas. Inicialmente, se promovió el autoensamblado de micelas híbridas entre los silicatos disueltos y el porógeno. Para ello, se preparó una mezcla de la fuente de Si en HCl 2M y, en paralelo, se disolvió el MEG en etanol a 60 °C bajo agitación magnética suave. Posteriormente, la solución ácida de silicatos se vertió sobre la fase alcohólica que contenía el MEG. La segunda etapa consistió en inducir la condensación de la red silícea mediante el agregado de NaF. A continuación, se efectuó la incorporación directa del metal adicionando cloruro férrico (FeCl₃) como precursor de hierro a la mezcla. El gel resultante se transfirió a reactores de teflón con cuerpo metálico para su posterior tratamiento hidrotérmico a tiempo y temperatura controlados. Tras finalizar este período, el sólido se separó por filtración y se secó a 60 °C. Finalmente, el material se sometió a calcinación bajo flujo de aire con una rampa de temperatura programada para remover la plantilla orgánica. Los materiales finales se identificaron como M-MEG (sólido sin el agregado de la fuente del metal) y Fe-(10)-M-MEG.

Evaluación: Los nanomateriales sintetizados fueron evaluados en la degradación del colorante azoico AO7 mediante el proceso de OHCA. Para ello, se montó un sistema que consistió en un reactor de lecho fijo operado a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo un flujo constante de aire, en donde el oxígeno es el agente oxidante. El lecho catalítico se conformó con 0,2 g del nanomaterial, dispuesto en la zona central del reactor y retenido mediante un tapón de lana de vidrio. La alimentación al sistema se realizó empleando una solución de AO7, la cual se introdujo a un caudal constante mediante una bomba de jeringa de desplazamiento positivo (Apema PC11U). El seguimiento del proceso de remoción se efectuó mediante la toma de muestras y posterior análisis de la concentración de AO7 por espectrofotometría UV-Vis a 485 nm.

Resultados

A partir de la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados, se obtuvo información clave sobre su estructura. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales sintetizados se clasificaron como tipo IV, un perfil típico de estructuras mesoporosas, donde los lazos de histéresis exhibieron una marcada inflexión a presiones relativas (P/P^0) de entre 0,7 y 0,9, característica de la condensación capilar dentro de los mesocanales (figura no mostrada). A partir de estas isotermas, la aplicación del método BJH permitió determinar diámetros de poro del orden de los 10-11 nm, mientras que las áreas específicas oscilaron entre 300 y 390 m^2/g (Tabla 1). La mesoporosidad se verificó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se observó un ordenamiento hexagonal de poros con canales longitudinales rectos y paralelos (Figura 1: A1-B1). Por otra parte, la incorporación del metal se constató cuali y cuantitativamente mediante SEM-EDS e ICP, verificando la presencia y distribución del hierro en la estructura. Al respecto, el análisis por espectroscopía FTIR (Figura 1: C1) permitió identificar silanoles vecinales/terminales a 3745 cm^{-1} y silanoles nidos a 3649 cm^{-1} . La disminución de la intensidad en la señal de estos últimos en la muestra de Fe-(10)-M-MEG sugiere que el hierro se anclará preferencialmente en dichos sitios.

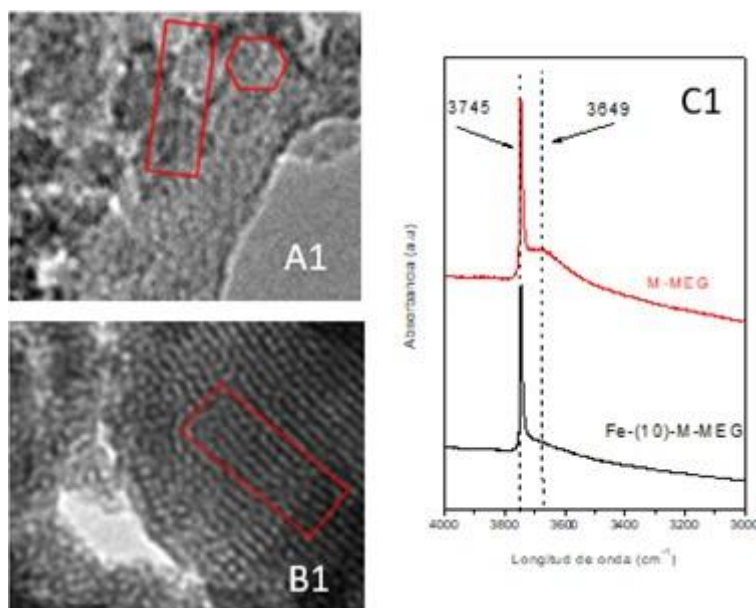


Figura 1. Caracterización de las muestras sintetizadas: micrografías TEM de (A1) M-MEG y (B1) Fe-(10)-M-MEG, y espectros de FTIR en el rango de 3000 a 4000 cm^{-1} (C1).

Finalmente, las mediciones del potencial zeta en función del pH (Fig. 2) revelaron un comportamiento electrocinético similar para ambas muestras, exhibiendo un punto isoeléctrico (PIE) cercano a 3, valor que resulta consistente con los barridos de pH reportados en la literatura para sílices porosas convencionales.

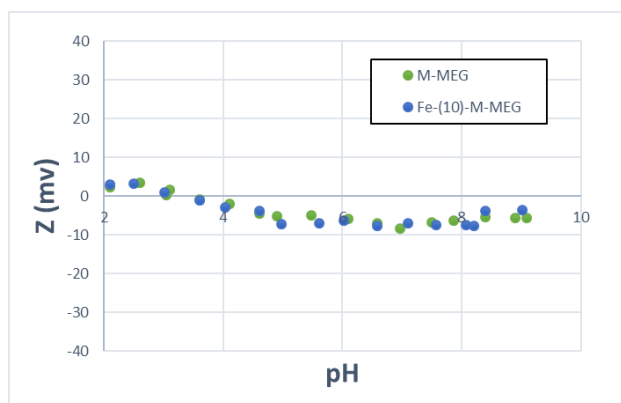


Figura 2. Movilidad Electroforética de los sólidos sintetizados

Se evaluó el desempeño de los sólidos en la eliminación de AO7 por OHCA a condiciones ambientales. En primera instancia, M-MEG demostró una capacidad de remoción superior frente al material con hierro, alcanzándose dicho porcentaje de remoción durante los primeros 15 minutos del proceso. No obstante, al reemplazar la corriente de aire por un flujo de N₂, la remoción de la matriz se elevó significativamente, en tanto que la del sistema Fe-(10)-M-MEG decayó (Tabla 1). Esta tendencia experimental, respaldada por la caracterización FT-IR, indicaría que la matriz pura operaría predominantemente como adsorbente a través de sus silanoles nidos, sitios que en el material modificado se hallan ocupados por el anclaje del metal.

Muestra	Área (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	Remoción de AO7 (%mol) con flujo de aire	Remoción de AO7 (%mol) con flujo de N ₂
M-MEG	300	11,67	60,82	91,05
Fe-(10)-M-MEG	389,06	11,62	45,94	38,08

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los sólidos y valores de remoción del AO7.

Con el propósito de evaluar si la degradación de Fe-(10)-M-MEG era mediada por radicales libres generados por la OHCA, se realizaron ensayos de atrapamiento (*quenching*), los cuales consisten en adicionar un inhibidor específico de radicales. Para ello, se duplicaron los experimentos evaluando tanto el material dopado como la matriz. Tras recolectar las muestras correspondientes, a una serie se le adicionó metanol como inhibidor y la otra se empleó como control sin aditivo. Luego de cinco semanas de almacenamiento, se midió la absorbancia por UV-Vis. Los resultados mostraron que el sistema con Fe-(10)-M-MEG alcanzó un 87% de remoción, mientras que en la matriz el porcentaje permaneció prácticamente constante. La diferencia observada debida al sólido con hierro confirma que su mecanismo está gobernado por una vía catalítica radicalaria, a diferencia de la matriz pura, donde prevalece un fenómeno de adsorción superficial que no se ve afectado por el secuestrante debido a que no se generaron radicales.

Conclusiones

Se logró la síntesis exitosa de sílices mesoporosas a través de la metodología sol-gel empleando un agente plantilla renovable. Las pruebas de remoción de AO7 mediante OHA a condiciones ambientales pusieron de manifiesto la coexistencia de dos vías operativas disímiles: mientras que el soporte puro actúa principalmente por adsorción en los silanoles nidos, la incorporación de especies de hierro activa un proceso de degradación catalítica gobernado por radicales libres. Estos hallazgos validan el potencial de desarrollar materiales ecoamigables y subrayan la relevancia de identificar con precisión los mecanismos de remoción para perfeccionar el diseño de tecnologías destinadas al tratamiento de efluentes acuosos.

Utilización de herramientas IA

Declaró la utilización de la herramienta de inteligencia artificial Gemini, empleada exclusivamente para la corrección gramatical y optimización de la redacción del texto. Confirmó que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Shan, D., Wu, Y., Bai, L., & Wang, B. (2021). Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, Artículo 102122. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102122>
- Ong, S.-A., Ho, L.-N., Wong, Y.-S., Min, O.-M., Lai, L.-S., Khiew, S.-K., & Murali, V. (2012). Photocatalytic mineralization of azo dye Acid Orange 7 under solar light irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 48(1-3), 245–251. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.698820>
- Vaschetto, E. G., Ochoa Rodríguez, P. A., Casuscelli, A. M., Pérez Pariente, J., & Eimer, G. A. (2023). Synthesis of mesoporous silica using a renewable and low-cost template: An eco-friendly approach for clean technologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 360, Artículo 112719. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112719>
- Zhao, J., Wei, Y., Liu, Z., Zhang, L., Cui, Q., & Wang, H. (2022). Study on heterogeneous catalytic wet air oxidation process of high concentration MDEA-containing wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 171, Artículo 108744. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108744>