

Degradación Fotocatalítica de Diclorvos mediante el uso de Fotocatalizadores del Tipo TiO_2 /zeolitas (ZSM-5, Beta, Y)

Silvina Gómez^{1,*}, Candelaria Leal Marchena^{1,*}, Luis Pizzio^{2,*} y Liliana Pierella^{1,*}

¹ CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional. Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina. (5016) Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No 257. (1900) La Plata, Argentina.

* Conicet (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

* Autor correspondiente. E-mail: sgomez@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumen - La degradación fotocatalítica mediada por materiales semiconductores es una alternativa exitosa y conveniente para el tratamiento de aguas. La forma anatasa del TiO_2 es uno de los catalizadores que exhibe amplias aplicaciones en la degradación de diversos contaminantes orgánicos, ya que es fotocatalíticamente muy activo, pero es difícil y costoso recuperarlo. Con el fin de resolver este problema se estudió la deposición de TiO_2 en soportes zeolíticos para su aplicación en la degradación de diclorvos (DDVP), un pesticida organofosforado soluble en agua que puede causar daños en los organismos acuáticos. El depósito de TiO_2 se realizó por impregnación húmeda sobre zeolitas sintetizadas por el método hidrotérmico (ZSM-5 y Beta) y comerciales (Y). Los materiales así preparados fueron caracterizados por diversas técnicas experimentales y evaluados en las reacciones de fotodegradación de diclorvos, obteniendo buenos resultados para los catalizadores soportados en comparación con la matriz sin carga y el TiO_2 comercial.

Palabras claves: zeolitas ZSM-5, Beta, Y; Diclorvos; Fotocatálisis

Photocatalytic Degradation of Dichlorvos Using Photocatalysts TiO_2 /zeolite Type (ZSM-5, Beta, Y)

Abstract - Photocatalytic degradation using semiconductor materials is a successful alternative and suitable for water treatment. The anatase form of TiO_2 is one of the catalysts that exhibits broad applications in the degradation of various organic pollutants, since it is very photocatalytically active, but is difficult and expensive to recover. In order to solve this problem, we studied the deposition of TiO_2 in zeolitic support for application in the degradation of Dichlorvos (DDVP), an organophosphate pesticide soluble in water which can cause damage to aquatic organisms. TiO_2 deposition was performed by wet impregnation of zeolites synthesized by the hydrothermal method (ZSM-5 and Beta) and commercial (Y). The materials thus prepared were characterized by various experimental techniques and evaluated by the photodegradation reactions of dichlorvos. Good results were obtained for the supported catalysts compared to uncharged matrix and commercial TiO_2 .

Keywords: Zeolites ZSM-5, Beta, Y; Dichlorvos; Photocatalysis

INTRODUCCIÓN

Muchos y variados métodos se han utilizado para tratar de eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales siendo la fotodegradación por radiación UV-Visible el más efectivo; a través de este proceso se

puede mineralizar completamente una gran variedad de productos orgánicos (Mills et al, 1993). Dentro de estas técnicas fotocatalíticas el TiO_2 es el fotocatalizador más empleado. Sin embargo este compuesto no puede ser removido con facilidad de un medio acuoso ya que permanece en suspensión y deben utilizarse equipos de filtración especiales y costosos. Una alternativa al mismo es el uso de TiO_2 inmovilizado sobre un material de soporte. 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 (Oancea y Oncescu, 2008) 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-5, Beta e Y impregnadas con TiO_2 . Los mismos se prepararán con una carga de 20% de dióxido de titanio y se les realizará Difracción de Rayos X (DRX) y Área Superficial por el método BET. Los catalizadores preparados fueron comparados con las zeolitas sin carga de TiO_2 y con el TiO_2 Degussa P25, el cuál es generalmente utilizado como referencia.

EXPERIMENTAL

Síntesis de los catalizadores

Las zeolitas ZSM-5 y Beta se obtuvieron por síntesis hidrotérmica. Se utilizó hidróxido de tetrapropilamonio y de tetraetilamonio como agente plantilla respectivamente. El mismo se desorbió bajo atmósfera de N_2 con un flujo de 20 ml/min desde 110°C 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 zeolita NH_4 -Y fue provista por Aldrich. Para obtener la forma protónica se tomo las zeolitas en forma amonio y se las desorbió bajo atmósfera de N_2 a 500°C, luego se las calcinó en atmósfera oxidante a 500°C. La incorporación del TiO_2 , un 20% p/p en el sólido final, se realizó mediante la técnica de impregnación por vía húmeda en un evaporador rotatorio sobre la expresión protónica de las zeolitas, utilizando tetraisopropóxido de titanio como precursor y etanol como solvente. El sólido resultante se secó a 120°C y finalmente se calcinó a 450°C. La reacción de fotodegradación de las muestras impregnadas se compararon con la matrices sin carga y el TiO_2 Degussa P25 (70% anatasa y 30% rutilo, área superficial de 50m²/g y tamaño de partícula 25 nm) provisto por Degussa Chemical, Alemania.

Caracterización

Los materiales preparados fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X (DRX) de polvo en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5-60^\circ$, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min para la ZSM-5 y entre $2\theta = 5-50^\circ$, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° para Beta e Y.

Área Superficial (BET): se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas usando un equipo Micromeritics PulseChemisorb 2700. Los sólidos se desgasificaron previamente a 100°C durante 2 h.

Actividad Catalítica

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, 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.

Se retiraron alícuotas a determinados intervalos de tiempo de reacción. Las mismas fueron filtradas y luego analizadas por espectroscopia UV-VIS a una longitud de onda de 210 nm (Atiqur Rahman y Muneer, 2005) realizando previamente la curva de calibración correspondiente. El tiempo total de reacción es de 240 minutos y la relación catalizador/solución fue de 250mg/l en todos los casos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

La cristalinidad, evaluada a partir de DRX, es muy alta. Esto nos indica que las severas condiciones de síntesis y tratamientos térmicos no afectan las características estructurales finales del catalizador (Tabla 1).

Catalizador	Cristalinidad (%)	Área superficial (m ² /g)
TiO ₂ /HBeta	99	510
TiO ₂ /HY	94	346
TiO ₂ /HZSM-5	100	342
HBeta	99	585
HY	100	485
HZSM-5	100	355
TiO ₂	100	13

Tabla 1 - Propiedades de los catalizadores

El área superficial (SBET) de los materiales sintetizados fueron determinadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ usando el método Brunauer-Emmett-Teller (Tabla 1). En todos los casos la deposición de TiO₂ en las matrices protónicas produce una disminución de las áreas superficiales. Esto podría deberse a la deposición de partículas TiO₂ en la superficie de las matrices produciendo un bloqueo en los poros (Gomez et al, 2013).

Reacciones de fotodegradación de DDVP

Como se puede observar en la Fig. 1 los materiales zeolíticos sin carga de TiO₂ no presentan degradación significativa. El mayor valor se obtiene para la HBeta. Esto puede deberse a su mayor área superficial respecto a las demás matrices.

Respecto a los materiales soportados, TiO₂/HBeta muestra mayor degradación (cercana al 90%), pudiéndose deber a la misma razón mencionada anteriormente para la matriz sin carga. Si bien el área es menor que la matriz sola debido a la deposición de TiO₂, éste produce un efecto fotocatalítico (generación par hueco-electrón

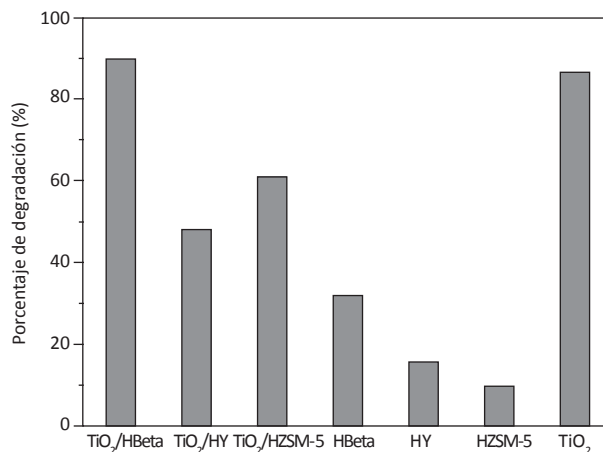


Figura 1 - Porcentaje de degradación a los 240 min de reacción para los distintos catalizadores

por efecto de la luz) que aumenta la ruptura del contaminante. El área de TiO₂/HY disminuye significativamente respecto a las otras dos matrices, pudiéndose deber a la disminución en la cristalinidad. A los 240 minutos de reacción con el TiO₂ comercial se llega a una degradación levemente inferior a la que se logra con el TiO₂/HBeta. A diferencia del comercial éste último puede ser recuperado fácilmente y reutilizado.

CONCLUSIONES

Se puede concluir que los catalizadores TiO₂/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 TiO₂ comercial P25. La ventaja de los catalizadores soportados, en comparación con el comercial, es principalmente su área superficial que, a su vez, hace que sea más fácil de separar y reutilizar.

AGRADECIMIENTOS

Todos los autores del trabajo agradecemos a CONICET.

REFERENCIAS

- Mills, Davies and Worsley, "Water-purification by semiconductor photocatalysis", *Chem. Soc. Rev.*, 22, 417-425 (1993).
- Oancea, Oncescu, "The photocatalytic degradation of dichlorvos under solar irradiation". *J Photoch Photobio A.* 199, 8-13 (2008).
- Atiqur Rahman, Muneer, "Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Desalination* 181, 161-172 (2005).
- Gomez, Leal Marchena, Pizzio, Pierella, "Preparation and characterization of TiO₂/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution". *J Hazard Mater* 258-259, 19-26 (2013).