

PROPUESTA DE PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN PARA DOCTORADO

Nombre del proyecto:

***Degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos halogenados usando
óxidos de metal soportados en SBA-15 y MCM-41.***

Nombre del aspirante:

Ing. Esteban Montiel Palacios.

Nombre del tutor:

Dr. Raúl Suárez Parra.

Ing. Esteban Montiel Palacios

DR. RAÚL SUAREZ PARRA

1. OBJETIVO GENERAL

Degradar compuestos aromáticos halogenados con energía solar (luz visible y ultravioleta) y óxidos de metal (MeO_x) soportados en SBA-15 y MCM-41.

1.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ♠ Síntesis y caracterización (XRD, XRF, FTIR, Raman, BET y SEM) de los materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41
- ♠ Síntesis y caracterización (TEM Y SEM) de suspensiones de óxidos de metal (Mn, Fe, Co y Ni).
- ♠ Síntesis y caracterización (XRD, XRF, FTIR, Raman, BET y SEM) de óxidos de metal soportados en SBA-15 y MCM-41.
- ♠ Determinación de las condiciones óptimas de degradación de contaminantes aromáticos halogenados con óxidos de metal soportados en materiales mesoporosos de SBA-15 y MCM-41
- ♠ Monitoreo de la reacción por espectroscopía (UV-VIS y FTIR), DQO y COT.
- ♠ Identificación de intermediarios durante la degradación de compuestos aromáticos halogenados.

2. HIPÓTESIS

La fotocatalisis heterogénea utilizando semiconductores (nanopartículas de óxidos de metal soportados en SBA-15 y MCM-41) y luz (en el rango UV-VIS) degrada compuestos aromáticos halogenados.

3. METAS

- ♦ Obtener un procedimiento para la degradación total (o parcial) de compuestos aromáticos halogenados, utilizando energía solar y semiconductores (nanopartículas de óxidos de metal) soportados en materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41.
- ♦ Participación en 2 congresos relacionados con la prevención y tratamiento de la contaminación en agua y con la fotocatalisis (luz UV-VIS y óxidos de metal soportados en materiales mesoporosos) como una tecnología viable para la eliminación de contaminantes aromáticos halogenados de los efluentes industriales.
- ♦ Publicación de 1 artículo internacional haciendo referencia a la degradación de contaminantes aromáticos halogenados mediante fotocatalisis heterogénea (utilizando óxidos de metal (Mn, Fe, Co y Ni) soportados en materiales mesoporosos y energía solar).

4. ANTECEDENTES

Durante la última década la remoción de compuestos aromáticos halogenados en aguas residuales ha cobrado mayor importancia debido a su toxicidad y a su conducta refractaria a tratamientos biológicos convencionales así como a sus efectos cancerígenos en el ser humano ^[6].

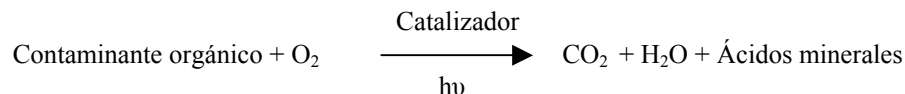
Los compuestos aromáticos halogenados son productos químicos que contienen uno o más átomos de un halógeno (flúor, cloro, bromo, yodo) y uno o más anillos de benceno. Entre éstos destacan:

Clorobenceno (y derivados como el diclorobenceno; el m-diclorobenceno; el p-diclorobenceno; el 1,2,3-triclorobenceno; el 1,3,5-triclorobenceno; el hexaclorobenceno). Los diclorobencenos, especialmente el isómero p-, se usan como fumigantes, insecticidas y desinfectantes. El 1,2,3-triclorobenceno y el 1,3,5-triclorobenceno se utilizan como medios de transferencia térmica, líquidos para transformadores y disolventes. El hexaclorobenceno se utiliza como fungicida y es un producto químico intermedio para la producción de colorantes. También es la materia prima para la producción de caucho sintético, un plastificante para el cloruro de polivinilo.

Las tecnologías tradicionales que se utilizan para la separación de éste tipo de compuestos del agua están basadas en procesos como adsorción en carbón activado y coagulación química ^[15]. Como es de esperar éstas sólo transfieren los contaminantes de la fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste. En lo que respecta a los procesos de oxidación tradicionales, éstos pueden crear productos intermediarios que presentan una toxicidad igual o mayor que la del compuesto inicial.

En estos casos se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (TOA, POA). Los POA se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) ^[1,6,9,10]. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

La fotocatálisis heterogénea es un POA que permite la degradación, e incluso, la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente ^[7,8,9]:



Esta tecnología se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV y/o visible) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor).

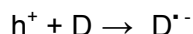
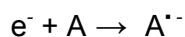
La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un

electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda ^[7, 8, 10, 11]:



Ecuación 1 Generación del Par Electrón Hueco.

Tal como se muestra en la figura 1, los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, (especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente). Los electrones reducen a un aceptor de electrones A, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada) tal como muestra el camino a. Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie D donadora de electrones, de manera que esta especie se oxida (camino b). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH^- adsorbidos, generando radicales $HO^\cdot$ y/o otros radicales.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos c y d, respectivamente).

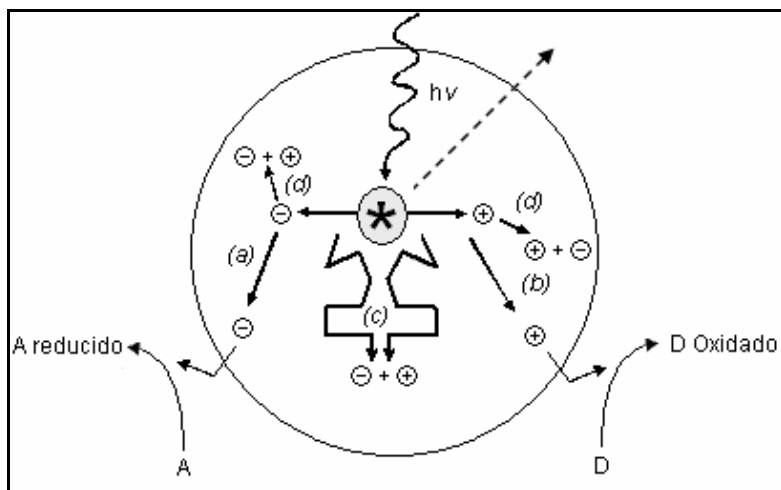


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación.

En los reactores fotocatalíticos estos óxidos de metal (catalizador) se pueden emplear en forma soportada o no soportada.

El uso del catalizador en suspensión implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador, en el proceso de descontaminación, con costos de operación adicionales ^[6]. La etapa de separación puede eliminarse utilizando éste soportado sobre sustratos fijos.

Cuando se utilizan fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- Una gran área superficial expuesta a la solución a tratar.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- Debe conseguirse una buena adherencia del catalizador al soporte.
- Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del semiconductor como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.

Los materiales mesoporosos tales como el MCM-41 y el SBA-15 han atraído gran atención debido a sus grandes áreas superficiales y a sus sistemas de poros altamente ordenados. Estas características facilitan la inclusión de especies dentro de sus mesoporos.

La SBA-15 es una sílice mesoporosa altamente ordenada que se ha reportado como una matriz prometedora debido a su estabilidad mecánica, termal y química. Posee arreglos hexagonales de poros uniformes (4-30 nm), gran área superficial (600-1000 m²/g), y elevado volumen de poro (0.6 – 1.3 cm³/g). Además el grosor de sus paredes incrementa la estabilidad de estas estructuras ^[2, 3, 4].

El SBA-15 contiene una apreciable cantidad de microporos y pequeños mesoporos, que conectan a los mesoporos más grandes del material. Esta doble porosidad hace del SBA-15 un candidato superior para aplicaciones de adsorción y catálisis ^[5].

La MCM-41 posee un arreglo hexagonal, exhibe mesoporos regulares entre aproximadamente 1.5 y 10 nm, muy alta área superficial (generalmente 1000–1200 m²/g) y alta estabilidad termal. El grosor de sus paredes es de aproximadamente 1 nm ^[13,14].

5. JUSTIFICACIÓN

La fotocatalisis heterogénea (empleando catalizadores soportados en materiales mesoporosos) puede ser una alternativa nueva y prometedora para solucionar problemas medioambientales causados por contaminantes orgánicos recalcitrantes, como es el caso de los aromáticos halogenados.

Los óxidos de metal son materiales económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además la mayoría de estos semiconductores puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la

radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual hace posible el aprovechamiento de la luz solar ^[12].

Las nanopartículas de óxidos de metal soportadas en SBA-15 y MCM-41 presentan una gran área de contacto con la solución contaminada evitando, además, los costos que implican la separación y recuperación del catalizador (cuando éste no está soportado).

6. INFRAESTRUCTURA REQUERIDA

Todos los reactivos, materiales, equipo y software requerido se encuentran disponibles en:

- Las instalaciones del Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México, CIE-UNAM, donde se encuentran disponibles espectrofotómetro para medir absorbancia en el rango UV-VIS; equipo para realizar análisis de DQO, COT, XRD, XRF, BET y FTIR.
- En instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, UAM-A se podrá tener acceso a análisis Raman y MFA
- En colaboración con el Dr. Vicente Garibay del Instituto Mexicano del Petróleo, IMP y del Dr. José Javier Castro del Instituto Politécnico Nacional (IPN), se tendrá acceso a los equipos para realizar análisis TEM.
- En colaboración con el Dr. Alvaro Sampieri del IIM-UNAM podremos hacer análisis de SEM.
- Estableceremos también colaboración y aprovecharemos la infraestructura disponible en el proyecto PUNTA.

7. RESULTADOS ESPERADOS

- Establecer un sistema de tratamiento fotocatalítico (energía solar y semiconductores soportados en SBA-15 y MCM-41) que permita la degradación de compuestos aromáticos halogenados.
- Mineralización del contaminante para evitar la formación de compuestos intermediarios, más tóxicos, que el contaminante inicial.
- Participación, al menos, en dos congresos,
- Publicación, al menos, de un artículo.

8. CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

Para cumplir con los objetivos planteados, se proponen desarrollar las siguientes actividades:

ACTIVIDAD	mes 1-3	mes 4-6	mes 7-9	Un año
Investigación Bibliográfica.	XXX	XXX	XXX	XXX
Elaboración de Curvas de Calibración.	XXX	XXX		
Síntesis de Fotocatalizadores: óxidos de metal soportados en SBA-15 y MCM-41		XXX	XXX	XXX

Caracterización de los fotocatalizadores por XRD, XRF, FTIR, Raman, BET, TEM y SEM		XXX	XXX	XXX
Entrega de Informe		XXX		XXX

ACTIVIDAD	mes 13-15	mes 16-18	mes 19-21	2 años
Investigación Bibliográfica.	XXX	XXX	XXX	XXX
Evaluación de parámetros catalíticos	XXX	XXX		
Determinación de condiciones óptimas de operación		XXX	XXX	
Estudios de Mecanismos de Reacción		XXX	XXX	
Estudio Cinético			XXX	XXX
Entrega de informe		XXX		XXX

ACTIVIDAD	Mes 25-27	Mes 28-30	Mes 31-33	3 años
Investigación Bibliográfica.	XXX	XXX	XXX	XXX
Establecer proceso de tratamiento	XXX	XXX	XXX	XXX
Elaboración de tesis e inicio de trámites administrativos	XXX	XXX	XXX	XXX
Entrega de informe		XXX		XXX

9. METODOLOGÍA

La elección entre los distintos métodos de tratamiento, se hace tomando criterios económicos, la calidad del agua a tratar y calidad al final del proceso. En el presente trabajo se proponen las siguientes actividades:

1. Síntesis de materiales y su caracterización:

o Estructuras mesoporosas SBA-15 y MCM-41

Se prepararán estructuras mesoporosas de SBA-15 y MCM-41 utilizando TEOS (tetraetoxisilano) y agentes tensoactivos para obtener la estructura deseada. Se buscará la manera de incorporar a la estructura de estas matrices impurezas de cationes (Mn, Fe, Co y Ni).

o Nanopartículas de óxidos de metal,

Se prepararán suspensiones de óxidos de metal mezclando una sal del metal (Mn, Fe, Co y Ni,) diluida con peróxido de hidrógeno.

o Incorporación de nanopartículas de óxidos de metal dentro de los mesoporos de las matrices SBA-15 y MCM-41.

Se incorporarán las nanopartículas de óxido de metal, dentro de los mesoporos de la SBA-15 y MCM-41, por formación in-situ o evaporación de las suspensiones de éstos.

Se usarán las técnicas de TEM, SEM, XRD, XRF, FTIR, RAMAN y BET para caracterización antes y después de agregar los óxidos de metal en el material mesoporoso.

Información proporcionada por las técnicas de caracterización:

- o El BET se aplica para conocer el área superficial y volumen de poros obtenidos en los materiales mesoporosos de SBA-15 y MCM-41 con y sin incorporación de óxidos de metal.
- o La microscopia de transmisión de electrones, TEM, nos da información sobre el tamaño de las nanopartículas.
- o La fluorescencia de rayos X, XRF, se utiliza para determinar la composición química de los materiales sintetizados.
- o La difracción de rayos X, XRD, se utiliza para identificar cualitativamente la composición de una muestra cristalina.
- o La espectroscopia Raman es una fuente de información útil para establecer la composición química y estructural de casi cualquier compuesto orgánico y/o inorgánico.
- o La espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier, FTIR, nos sirve para identificar los grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos
- o La microscopia electrónica de barrido, SEM, nos da información sobre la morfología de partículas y películas delgadas.
- o La microscopía de fuerza atómica, MFA, se utiliza para medir el tamaño de cristales y la rugosidad de las superficies.

2. Demostración de sus capacidades catalíticas (degradación de compuestos aromáticos halogenados)

Estudio de las condiciones óptimas para degradar los compuestos aromáticos halogenados con:

- o Catalizador ($\text{MeO}_x\text{-SBA-15}$ y $\text{MeO}_x\text{-MCM-41}$), concentración de agente oxidante (H_2O_2), pH, temperatura, concentración de contaminante
- o Seguimiento del proceso

Los análisis para el monitoreo del proceso de degradación de los contaminantes aromáticos halogenados serán:

Análisis de espectroscopia (UV-Visible y FTIR) principalmente tienen la finalidad de seguir el comportamiento de la degradación del contaminante en función del tiempo y su identificación en longitudes de onda específicas.

Se realizarán también análisis de COT, para saber el grado de mineralización del contaminante. Los análisis de DQO y COT son los más importantes desde el punto de vista ambiental éstos nos dan la información de la calidad del agua al final del tratamiento.

Se realizará el reporte final de resultados:

- o Comparación de resultados, $\text{MeO}_x\text{-SBA-15}$ y $\text{MeO}_x\text{-MCM-41}$
- o Proponer un esquema de tratamiento.

10. DIRECTOR DE TESIS Y TUTORES

Los tutores elegidos en común acuerdo con el director de tesis son

1. Dr. Raúl Suárez Parra (tutor principal)
2. Dr. Alvaro Sampieri Croda del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

Colaborará en la preparación de las matrices SBA-15 y MCM-41 y su caracterización por SEM.

3. Dra. Marina E. Rincón González del Centro de investigación en energía de la UNAM, CIE-UNAM.

Apoyará en los aspectos físico-químicos de los procesos fotocatalíticos de la degradación.

4. Dr. Isaías Hernández Pérez, de la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, UAM-A

Apoyará en el análisis de resultados del proceso catalítico y su impacto ambiental y caracterización de los catalizadores por espectroscopía Raman, MFA y análisis de superficies BET.

5. Dr. Erick R. Bándala González. .

Apoyará en el análisis de resultados del proceso catalítico y su impacto ambiental.

11. BIBLIOGRAFIA

[1]. Doménech X. *et al*, (2001) "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", CYTED, Capítulo 1, 3-26.

[2]. Gu Ch. *et al*, (2004), "Doping of europium in the pores of surface-modified SBA-15", Applied Surface Science, 237, 387-392.

[3]. Can M. *et al*, (2005), "Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts", Turk J. Phys., 29, 287-293.

[4]. Sayari A. y Yang Y., (2005), "SBA-15 templated mesoporous carbon: new insights into the SBA-15 pore structure", Chem. Mater., 17, 6108-6113.

[5]. Stevens W. *et al*, (2006) "Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials", J. Phys. Chem. B, 110, 9183-9187.

[6]. Martínez F. *et al*, (2005), "Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst", Applied Catalysis B: Environmental, 60, 181-190.

[7]. Peiró A. M., (2003), "Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en Química Verde:- Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos- Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves", Tesis de doctorado en Química, Universitat Autònoma de Barcelona.

- [8]. Mills A. et al, (1993), "Water purification by semiconductor photocatalysis", Chemical Society Reviews, 417-425.
- [9]. Goswami D., (1997), "A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes", Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 119, 101-107.
- [10]. Litter M., (1999), "Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems", Applied Catalysis B: Environmental, 23, 89-114.
- [11]. Romero M. et al, (1999), "Solar Photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives", Solar Energy, Vol. 66, No. 2, 169-182.
- [12]. Bandala E., (2004), "Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en la fotocatálisis de plaguicidas", Tesis de doctorado en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [13]. Sawant K. y Lobo R., (2002), "Imprinting of the surface of mesoporous silicates using organic structure directing agents", Studies in Surface Science and Catalysis, 141, 53-60.
- [14]. Yuan Z. et al, (2002), "Comprehensive characterization of iron oxide containing mesoporous molecular sieve MCM-41", Studies in Surface Science and Catalysis, 141, 403-410.
- [15]. Tchobanoglous G. y Burton F., (1996), "Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización", Edit. McGraw-Hill, Tercera Edición, Vol. I y II, México.