

# Arcillas pilareadas como fotocatalizadores en la degradación de Imazalil

Sofía S. Zacur Vercellone<sup>1</sup>, Elsa M. Farfán Torres<sup>1</sup>, Edgardo L. Sham<sup>1</sup>.

(1) *Instituto de Investigación para la Industria Química (INIQUI), Universidad Nacional de Salta.*

*sofiazacur@gmail.com*

**RESUMEN:** Se estudió dos arcillas pilareadas con TiO<sub>2</sub> sintetizadas con ácidos diferentes como posibles fotocatalizadores en la reacción de degradación de Imazalil, un fungicida sistémico altamente contaminante en aguas. Este compuesto es utilizado esta región del NOA en el cultivo de cítricos. Se realizó una caracterización del material mediante estudios de adsorción de N<sub>2</sub>, XRD, IR y análisis químico y se estudió su comportamiento fotocatalítico con Imazalil. En ambos casos se obtuvo un material mesoporoso de gran superficie específica con una fase de titania (anatasa) altamente dispersa. La arcilla pilareada con HNO<sub>3</sub> posee mayor eficiencia en la adsorción/degradación de imazalil que la correspondiente arcilla pilareada con CH<sub>3</sub>COOH con lo que podría tener mayor potencialidad de aplicación en procesos de tratamiento de degradación de este pesticida en aguas.

## 1 INTRODUCCIÓN

Las arcillas son minerales que pueden ser modificados con el fin de otorgarles determinadas propiedades para ser utilizados en aplicaciones específicas (Zhou, 2010). La introducción de cationes orgánicos o inorgánicos en minerales laminados como la montmorillonita se ha desarrollado para preparar varios materiales porosos llamados pilareados. Las arcillas de este modo pilareadas comúnmente se las denomina PILCs (Pillared Interlayer Clays)

Típicamente las TiO<sub>2</sub>-PILCs (arcillas pilareadas con TiO<sub>2</sub>) se obtienen mediante el agregado de un sol de TiO<sub>2</sub> preparado en condiciones ácidas a una suspensión de arcilla purificada.

Las TiO<sub>2</sub>-PILCs han sido utilizadas para catalizar reacciones de degradación de contaminantes orgánicos en agua (Ooka, 2003; OoKa, 2004; Kun, 2006; Liu, 2007; Liu, 2009; Damardji 2009; Abdennouri, 2011).

El Imazalil (Fig.1) es un fungicida sistémico inhibidor de la biosíntesis del ergosterol. Controla un amplio espectro de enfermedades producidas por hongos en frutos, vegetales y plantas ornamentales. También es efectivo para el tratamiento de semillas. El Imazalil posee un espectro de aplicación más amplio que el tiabendazol y es activo frente a cepas resistentes a este tipo de compuestos.

En la región del NOA es utilizado como fungicida en la etapa de empaquetamiento de frutas como la naranja.

El Imazalil es considerado un posible compuesto carcinogénico según la Agencia de Protección Ambiental U.S. EPA. (Hazime, 2012). Es altamente persistente en el suelo. Se estima que un valor representativo de la vida media de esta sustancia en la mayoría de los suelos es de 150 días. Así mismo es moderadamente soluble en agua (Hazime, 2012). La contaminación de aguas con este tipo de fungicida postcosecha produce un gran daño ambiental y sanitario debido a la bioacumulación y toxicidad de este compuesto.

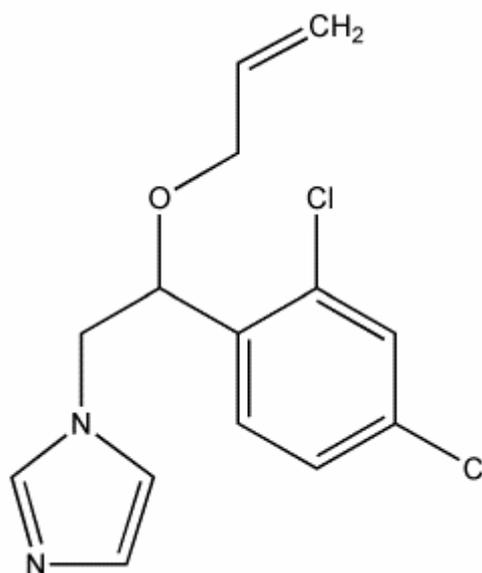


Figura 1. Estructura del Imazalil

Como consecuencia de lo ante dicho es importante el desarrollo de métodos tratamiento para la remoción de este contaminante en el agua. El objetivo del presente trabajo es estudiar fotocatalizadores basados en arcillas pilareadas con  $\text{TiO}_2$  (sintetizadas con dos ácidos diferentes) y su posible aplicación en la degradación de Imazalil.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Síntesis de arcillas pilareadas

La arcilla de partida (2MG) proviene de la mina Dos Marías, Chubut. Argentina. Corresponde a la variedad denominada gris, cuya capacidad de intercambio catiónico (CIC) es 93,97 meq/100g. Se purificó separando la fracción menor que  $2\mu\text{m}$  y homoionizándola con sodio según procedimientos estandarizados.

El tetraisopropóxido de Titanio (IV) al 97% fue adquirido de Aldrich Chemical Company, Inc. El ácido nítrico y el ácido acético utilizados son de Cicarelli.

#### 2.1.1 Preparación de la solución de pilareado

La solución de pilareado se preparó agregando a una solución de  $\text{HNO}_3$  5M, una cantidad determinada de solución de tetraisopropóxido de Ti (IV) 1M disuelta en isopropanol de modo de obtener una relación molar  $\text{HNO}_3/\text{Ti} = 4$ . La preparación es la misma para el caso del ácido acético variando la relación molar a  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ti} = 10$ .

#### 2.1.2 Preparación de arcillas pilareadas con $\text{TiO}_2$

Las arcillas pilareadas con  $\text{TiO}_2$  (2MG- $\text{TiO}_2$ ) se sintetizaron agregando la solución de pilareado muy lentamente a una suspensión de 2MG-purificada al 1% m/v bajo agitación con una relación de 15 mmol Ti/ g de arcilla. La mezcla se mantuvo en agitación a  $40^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El sólido resultante se lavó por centrifugación con agua destilada y posteriormente se secó por liofilización y se calcinó a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Las arcillas preparadas según este procedimiento se las denominará 2MG- $\text{TiO}_2$   $\text{HNO}_3$  y 2MG- $\text{TiO}_2$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  correspondientes según se utilice una solución de pilareado preparada con  $\text{HNO}_3$  o  $\text{CH}_3\text{COOH}$  respectivamente.

Tabla 2. Adsorción de  $\text{N}_2$

Muestra	Superficie BET ( $\text{m}_2/\text{g}$ )	$V_m$ ( $\text{cm}_3/\text{g}$ )	VTP ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$w_p$ (Å)	$S_{\text{EXT}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
2MG- $\text{TiO}_2$ $\text{HNO}_3$	263	60,35	0,264	30,6	62
2MG- $\text{TiO}_2$ $\text{CH}_3\text{COOH}$	202	46,45	0,322	45,1	100

### 2.2 Caracterización de arcillas pilareadas

Se cuantificó la cantidad de titania presente en cada muestra mediante análisis químico, por determinación colorimétrica de titanio en la muestra disgregada (Sandell, 1950). Las muestras también fueron analizadas por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractor RIGAKU DENKI D-Max IIC con una emisión Cu-KL de 40V y por espectrometría infrarroja en un espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier Spectrum GX Perkin Elmer, en pastillas con KBr, entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Se realizaron isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  en un Sortómetro Micrometrics ASAP 2020.

### 2.3 Ensayos fotocatalíticos

Los ensayos fotocatalíticos fueron realizados utilizando una disolución acuosa de Imazalil de 25 ppm de concentración, en la cual se suspende el fotocatalizador con una dosificación de 2,5 g/L. El fotoreactor utilizado, es de geometría cilíndrica, construido en material de cuarzo, el cual es agitado mediante una barra magnética.

El reactor es iluminado lateralmente con una lámpara policromática con máximos de radiación en la zona UV.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización del fotocatalizador

En la Tabla 1 se detalla el contenido de titania de cada muestra.

Tabla1. Contenido de titania

Arcilla	% Ti en la arcilla	% $\text{TiO}_2$ en la arcilla
2MG- $\text{TiO}_2$ $\text{HNO}_3$	13,2	22,1
2MG- $\text{TiO}_2$ $\text{CH}_3\text{COOH}$	15,3	25,6

Los resultados de la caracterización realizada mediante adsorción de  $\text{N}_2$  se resumen en la Tabla 2. En la Fig. 2 se presentan las isothermas de adsorción (línea continua) – desorción (línea punteada) de  $\text{N}_2$  para las muestras de arcillas pilareadas. Éstas pueden asemejarse a isothermas tipo IV según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, las cuales son

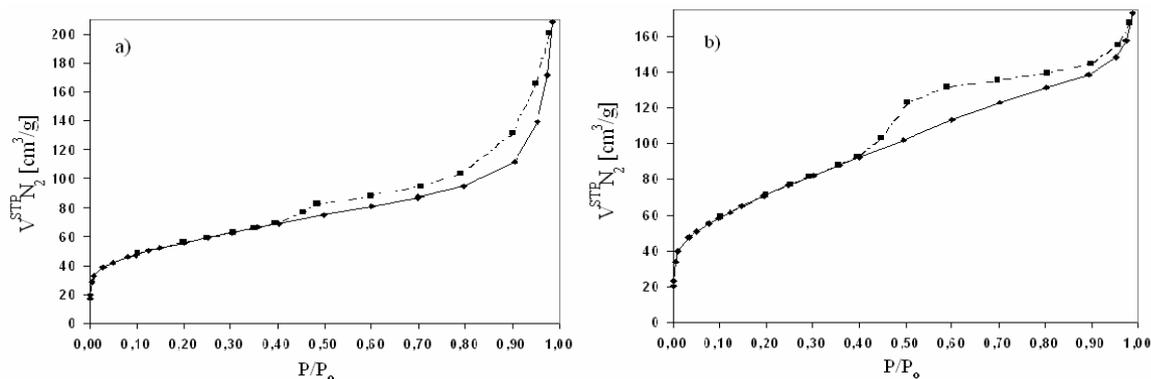


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción. a) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH. b) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>

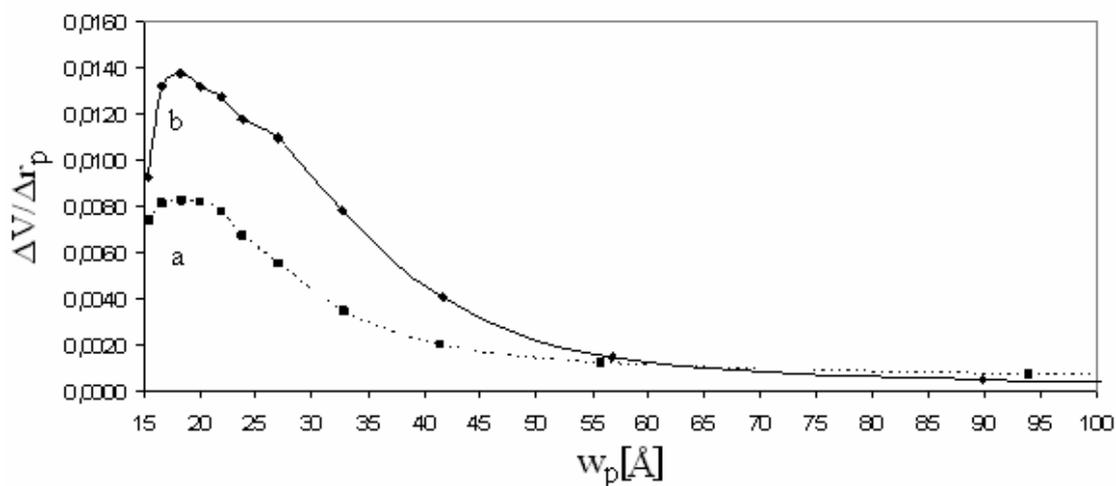


Figura 3. Distribución de tamaño de poro. a) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH. b) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>

características de materiales mesoporosos. Los ciclos de histéresis que se observan pueden asemejarse a ciclos del tipo B que caracterizan a poros formados por dos láminas paralelas (tipo slit).

La superficie específica de los sólidos es determinada mediante la ecuación BET.  $V_m$  representa el volumen de la monocapa. El volumen total de poros (VTP) se determina mediante la ecuación de Gurvitch.

Aplicando la ecuación de Harkins-Jura-Boer (ecuación para estimar el espesor estadístico  $t$ ) se determina que el volumen de microporos es cercano a 0 cm<sup>3</sup>/g, por lo que se deduce que el volumen de mesoporos es igual al volumen total de poros presentes en las arcillas pilareadas. La superficie externa  $S_{EXT}$  también es determinada mediante el uso de esta ecuación.

La distribución de poros (graficada en la Fig.3) es calculada considerando poros tipo slit. Con esta

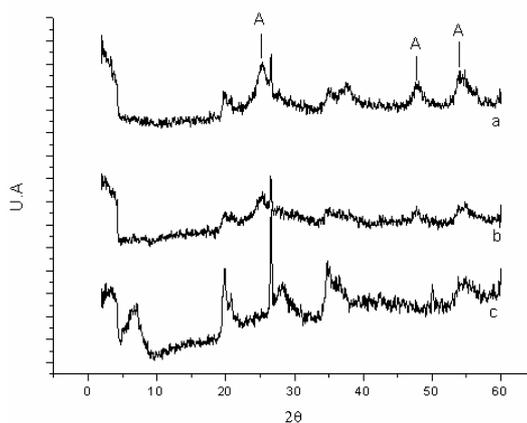


Figura 4. Espectros de Difracción de Rayos X. a) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>. b) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH. c) 2MG purificada.

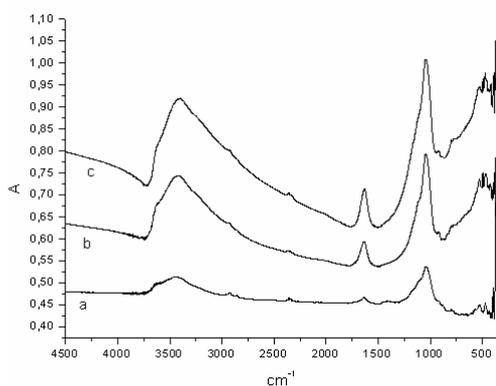


Figura 5. Espectros IR. a) 2MG purificada. b) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>. c) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH

misma consideración se calcula el ancho de poro promedio  $w_p$ .

Puede observarse que la muestra sintetizada con HNO<sub>3</sub> (2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>) posee un menor contenido de titania y una mayor área superficial. En este sólido el volumen total de poros, la superficie externa y el ancho de poro también es menor que para la arcilla pilareada sintetizada con ácido acético.

En la Fig.4 se presentan los difractogramas de las arcillas pilareadas y de la arcilla de partida. Puede observarse la baja cristalinidad de las arcillas pilareadas que indican la formación de una fase de titania altamente dispersa. Esta titania poco cristalina se encuentra como anatasa confirmada por la presencia de las líneas de difracción a 25,2 de 2 $\theta$  y 48,0 de 2 $\theta$ . La línea de

difracción a 6,99° de 2 $\theta$  solo es apreciable para la arcilla de partida (Fig.4 (c)). La ausencia de esta línea en las otras muestras indica que el proceso de intercalación produce estructuras del tipo delaminadas.

En la Fig. 5 se presentan los espectros IR de los sólidos. Se observa una banda a 3420 cm<sup>-1</sup> correspondiente al pico de -OH. Durante el pilareado esta banda se ensancha debido a la introducción de nuevos grupos -OH de los pilares (Kurian, 2003). El pico a 1630 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de deformación del agua. Puede observarse la disminución de la intensidad relativa de los picos a 3419 cm<sup>-1</sup> y 1630 cm<sup>-1</sup> respecto al pico a 1040 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento asimétrico SiO<sub>2</sub> de la arcilla.

Esta disminución puede deberse a la deshidroxilación y deshidratación que ocurre durante el proceso de pilareado, ya que por el proceso de pilareado se reemplazan grandes cantidades de cationes interlaminares que generalmente existen como complejos hidratados. Así mismo las arcillas pilareadas poseen una menor cantidad de agua adsorbida/coordinada debido a su menor capacidad de hinchamiento (Ouidri, 2009). Este efecto se intensifica para la arcilla pilareada 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH.

Las bandas entre 526 cm<sup>-1</sup> y 471 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de deformación del enlace Si-O. La banda encontrada aproximadamente a 420cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Ti-O en las arcillas pilareadas (Liu, 2007)

### 3.2 Ensayos fotocatalíticos

En la Fig. 6 se presenta la variación del

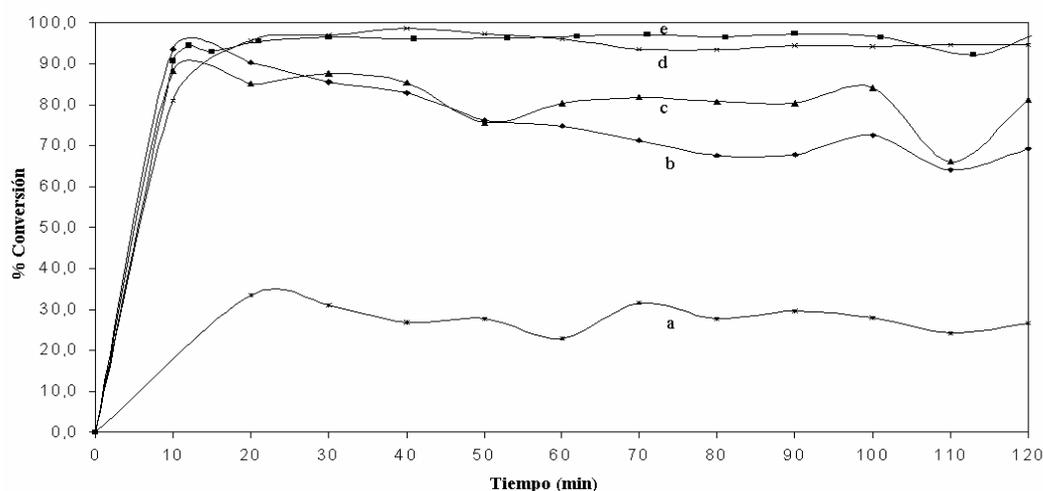


Figura 6. Ensayos fotocatalíticos. a) Fotólisis de Imazalil. b) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub> en presencia de luz. c) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH en presencia de luz. d) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH en la oscuridad. e) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub> en la oscuridad

porcentaje de Conversión de imazalil en función del tiempo, en presencia y ausencia de luz para las arcillas pilareadas. En la misma figura se muestra el ensayo de degradación del pesticida en presencia de luz sin fotocatalizador, para evaluar la degradación del mismo por fotólisis. En esta figura puede verificarse que en ausencia de luz el imazalil se absorbe casi totalmente en los catalizadores, lo que se traduce en una conversión aparente del 100%. Cuando estos se someten a la radiación UV, el porcentaje de conversión pareciera disminuir. Este comportamiento puede explicarse si se tiene en cuenta que los productos de degradación del imazalil tienen máximos de adsorción a la misma longitud de onda que el pesticida de partida. Estos productos de degradación son fácilmente desorbidos del catalizador ya que la temperatura de la solución de reacción se eleva durante el proceso de fotodegradación desde 20°C hasta 32°C.

En la Fig 7 se presenta el porcentaje de conversión de imazalil para cada muestra restando la fracción convertida por la fotólisis del pesticida sin catalizador.

Como puede observarse en la Fig 6 el equilibrio de adsorción se alcanza a un tiempo de entre 10 y 20 minutos. Los resultados presentados en la Fig. 7 muestran que el catalizador preparado con ácido nítrico presenta, a igual tiempo, mayor conversión que el sintetizado con ácido acético.

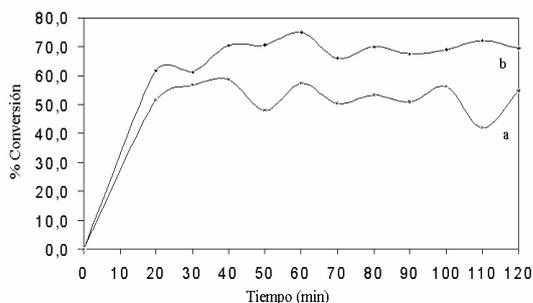


Figura 7. % de Conversión vs tiempo. a) 2MG-TiO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH b) 2MG-TiO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>

#### 4 CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos arcillas pilareadas con dos ácidos de hidrólisis diferentes. Se determinó que se obtuvo un material mesoporoso de gran superficie específica con una fase de titania (anatasa) altamente dispersa en ambos casos. La arcilla pilareada con HNO<sub>3</sub> posee mayor

eficiencia en la adsorción/degradación de imazalil que la correspondiente arcilla pilareada con CH<sub>3</sub>COOH con lo que podría tener mayor potencialidad de aplicación en procesos de tratamiento de degradación de este pesticida en aguas.

#### 5 REFERENCIAS

- Abdennouri M., M. Baálala, A. Galadi, M. El Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq, A. Boussaoud & N. Barka, Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.005.
- Damardji B., H. Khalaf, L. Duclaux & B. David, Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II: Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science*, 45, 98-104, 2009.
- Hazime R., C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber & J. M. Chovelon, Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> and influence of alcohols on the degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, 90–99, 2012.
- Kun R., K. Mogyorósi & I. Dékány, Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*, 32, 99-110, 2006.
- Kurian M. & S. Sugunan, Liquid phase benzoylation of o-xylene over pillared clays, *Indian Journal of Chemistry*, 42A, 2480-2486, 2003.
- Liu J., X. Li, S. Zuo & Y. Yu, Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO<sub>2</sub> nanoparticles/ montmorillonite composites, *Applied Clay Science*, 37, 275-280, 2007.
- Liu J., M. Dong, S. Zuo & Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite and photocatalytic activity, *Applied Clay Science*, 43, 156-159, 2009.
- Ooka C., H. Yoshida, M. Horio, K. Suzuki & T. Hattori, Adsorptive and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 313-321, 2003.
- Ooka C., H. Yoshida, K. Suzuki & T. Hattori, Highly hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, 143-150, 2004.
- Ouidri S. & H. Kha, Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub>-pillared clays, *Journal of*

*Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207, 268–273, 2009.

Sandell E.B, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1950.

Zhou C.H., Emerging trends and challenges in synthetic clay-based materials and layered double hydroxides, *Applied Clay Science* , 48, 1-4, 2010.