

Funcionalización de bio-carbones activados para ser utilizados en degradaciones foto-Fenton de colorantes orgánicos

Vinuesa, Ariel J.; Fermanelli, Carla S.; Renzini, María S.; Saux Clara

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ UTN-CONICET), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Lopez esquina Cruz Roja, 5000, Córdoba, Argentina. avinuesa@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: biomasa residual, bio-carbones activados, catálisis, foto-Fenton, naranja de metilo.

Resumen

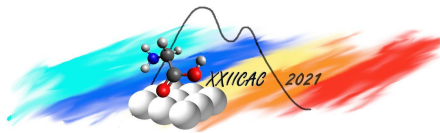
A partir de cáscara de maní, desecho de la industria agrícola local, se obtuvieron bio-carbones activados que resultaron soportes adecuados para especies de hierro. Estos materiales fueron evaluados como catalizadores en reacciones foto-Fenton para degradación de Naranja de Metilo.

Los soportes y los composites fueron caracterizados fisicoquímicamente por diversas técnicas para un mejor conocimiento de los mismos, encontrando una buena interacción entre la fase activa y el soporte. Posteriormente fueron evaluados en un sistema batch equipado con lámpara de Hg en donde los catalizadores presentaron un buen desempeño en la degradación del colorante orgánico. De aquel con mayor actividad (CA-FeWI) se probó el reuso, evidenciando una leve pérdida en la capacidad fotodegradativa que se asociaría a lixiviación de hierro.

Abstract

Activated bio-chars were obtained from peanut shells, a waste from the local agricultural industry, which were suitable supports for iron species. These materials were evaluated as catalysts in photo-Fenton reactions for Methyl Orange degradation on aqueous solutions.

Supports and composites were physicochemically characterized by various techniques for better knowledge, finding a good interaction between the active phase and the support. Subsequently, they were evaluated in a batch system equipped with a Hg lamp where the catalysts showed good performance in the organic colorant degradation. Reuse was evaluated for the catalyst with the highest activity (CA-FeWI), showing a slight loss in photodegradation capacity. This behavior could be associated with iron leaching.



Introducción

De los múltiples contaminantes que pueden encontrarse en los cursos acuáticos, los colorantes son de origen antropogénico y su presencia está asociada a los efluentes de las industrias textiles, de papel, cuero, plásticos, entre otras. Este tipo de impurezas reducen la penetración de la luz en los ecosistemas acuáticos y pueden llegar a afectar la calidad del agua de consumo humano [1]. Particularmente, el naranja de metilo (ácido 4-(((4-Dimetilamino)fenil)azo)benzenosulfónico) es un colorante azoico, empleado en preparaciones farmacéuticas, teñido de telas y plásticos, etc. [2]. Por sus características ha sido categorizado como un compuesto de toxicidad aguda en la clasificación del GHS (Globally Harmonised System). Los colorantes de tipo azoico tienen una producción mundial aproximada de 70.000 tn/año [3] y presentan una gran dificultad para su remoción por los métodos convencionales, tales como floculación, sedimentación o adsorción, debido a su compleja estructura y elevada estabilidad [4]. Además, estos métodos transfieren la presencia de estos contaminantes de una fase a otra, sin eliminar su riesgo potencial, por lo que deben evaluarse otras alternativas más eficientes [5].

Frente a esta situación, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se presentan como alternativas más seguras y eficientes de tratamiento [6]. Dentro de las mismas, la fotocatalisis heterogénea surge como una alternativa promisoriosa en cuanto a su capacidad de degradar completamente los contaminantes acuáticos [7].

Dentro de los potenciales catalizadores para este tipo de reacciones que involucran el empleo de luz los nanocristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentan la ventaja de poder diseñarse de modo de potenciar su actividad [8]. Sin embargo, considerando la necesidad de una fácil recuperación del medio de reacción se evaluaron bio-carbones activados como soportes. Estos materiales se obtuvieron a partir de un desecho agroindustrial (cáscara de maní) de alta generación en la región centro de nuestro país. De esta manera se estarían empleando materiales de fuentes renovables y residuales para el tratamiento de contaminantes acuáticos.

Experimental

Síntesis de los carbones activados y su modificación.

Para la obtención de los bio-carbones se partió de cáscara de maní (residuo del proceso productivo) provista por la empresa Lorenzati Ruetsch y Cia. de la provincia de Córdoba. Dicha cáscara fue sometida a un proceso térmico de pirólisis. El mismo se llevó a cabo en un reactor de vidrio tubular de lecho fijo, el cual se colocó en un horno eléctrico a 500 °C durante 10 minutos. Para asegurar la inercia de la atmósfera de reacción se empleó N_2 como gas de arrastre cuyo caudal se reguló por un controlador de flujo másico.

La activación de los bio-carbones se realizó siguiendo el protocolo publicado por Fu [9], debido a su simpleza y efectividad. En primera instancia se realizó una mezcla mecánica de hidróxido de potasio (Strem Chemicals, 85%) y bio-carbón en una proporción de 3:1 en peso, respectivamente. Dicha mezcla se colocó en un reactor de cuarzo de 1 cm de diámetro y 35 cm de largo y se colocó en un horno con controlador de temperatura bajo atmósfera de N_2 (flujo = 20 ml/min) regulada por un controlador de flujo másico “El-Flow Base” marca Bronkhorst. El tratamiento térmico consistió en un calentamiento con una velocidad de 20 °C/min hasta 550°C por un plazo de 3 horas. Los carbones obtenidos en este proceso luego se lavaron con agua destilada hasta pH = 7 y secaron en estufa a 120 °C hasta peso constante. Este material se empleó como soporte y se denominó CA.

Con el fin de generar sitios de anclaje en CA para poder incorporar las nanopartículas de hematita, se realizó una activación de la superficie con ácido. Se utilizó ácido nítrico (Biopack 65% p.a. A.C.S.) a 80°C durante 20 horas con agitación magnética. Luego se separó al ácido mediante centrifugación y

el material fue lavado con agua Milli Q hasta pH neutro. Finalmente se secó en estufa a 110°C durante una noche. Este material se llamó CAN.

Para la síntesis de las nanopartículas de α -Fe₂O₃ (H) se siguió el protocolo reportado por [8]. Dicho procedimiento permite la obtención de dodecaedros truncados de α -Fe₂O₃. Se trata de una síntesis hidrotérmica de un gel con una composición final 5,2 mM de FeCl₃·7H₂O (97%, Anhedra); 0,07 M de NaOH (97%, Cicarelli) y 0,63 M de Ácido Acético (99,7%, Biopack) a la cual se le incorporaron 0,6 g de CAN. La mezcla se llevó a estufa a 180°C durante 8 horas en un autoclave recubierto con teflón. El material obtenido se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se separó por centrifugación. El precipitado se secó en una estufa a 110°C y se denominó CAN-FeH.

Finalmente, se realizó una impregnación húmeda usando el mismo FeCl₃ como precursor de hierro y CA como soporte. La incorporación fue de un 6% en peso. El FeCl₃·7H₂O fue disuelto en 20 ml de agua Milli Q y luego se incorporó CA y se mantuvo en agitación durante 20 min. El material se colocó en un secador rotatorio a 80°C hasta eliminar el solvente y luego en estufa a 110°C durante una noche. Por último se realizó un tratamiento térmico en mufla a 300°C durante 2 h con una rampa de 20°C/min. Este material se denominó CA-FeWI.

Reacciones de Fotodegradación

El sistema de reacción consistió en un fotorreactor anular de vidrio Pyrex, agitado magnéticamente, con una lámpara de mercurio 125 W de alta presión. Para este estudio se partió de una solución 8.10⁻⁶ M de naranja de metilo (Fluka). Se consideró como tiempo inicial de reacción al momento en el que se incorporó el catalizador (200 mg), junto con la lámpara y 50 μ l de H₂O₂ (Cicarelli, 100 vol, 30%). El volumen de solución empleado fue de 400 ml y la duración de los experimentos fue de 4 h.

En forma periódica se tomaron muestras de la solución las cuales fueron filtradas, para separar el catalizador, y analizadas en un Espectrofotómetro UV-Vis marca Persee T7DS realizando un barrido entre 200 y 600 nm. Además, se realizó un seguimiento de los cambios de pH y temperatura.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales

Se analizaron los espectros de FT-IR obtenidos de las muestras CA, CAN, CAN-FeH y CA-FeWI (Figura 1). Las señales observadas entre 3200 y 3600 cm⁻¹ son adjudicables a vibraciones de grupos

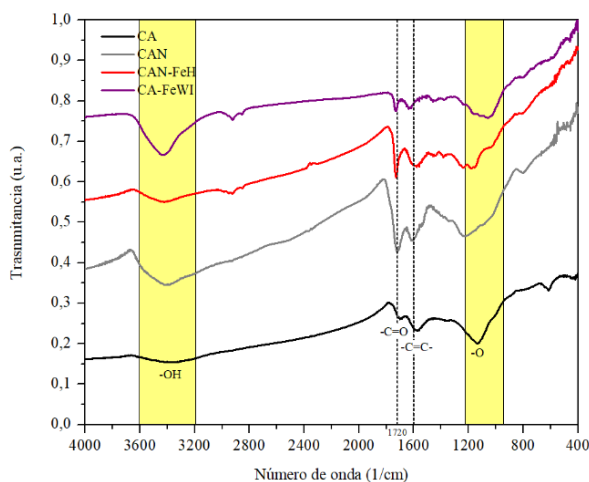


Figura 1. Espectros FT-IR de CA; CAN; CAN-FeH y CA-FeWI

OH. Las contribuciones provenientes de señales de menos energía corresponden a uniones puente de hidrógeno, probablemente incrementadas por absorción de humedad. Mientras que las señales correspondientes a mayores número de onda pueden ser asignadas a grupos -OH no unidos en alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos [10]. El incremento en estas señales es notable en CAN, evidenciando la creación de terminales -OH en CA luego del tratamiento con ácido nítrico. Estos sitios son los que se espera que sirvan de anclaje para las nanopartículas y su intensidad disminuye, en consecuencia, luego de la incorporación de Fe en CAN-FeH. La incorporación de Fe por impregnación húmeda en CA generó terminales -OH que se evidencian

en el espectro de CA-FeWI alrededor de los 3450 cm^{-1} .

Común en los cuatro materiales es la señal detectada alrededor de los 1700 cm^{-1} y es característica del grupo C=O en diferentes entornos [10,11]. La banda alrededor de 1600 cm^{-1} es asignada a enlaces olefinicos conjugados C=C que evidencia la presencia de una fracción gráfica dentro de los materiales. Los movimientos de flexión en el plano de los enlaces C-H aromáticos dan numerosas señales entre 1225 y 950 cm^{-1} y pueden ser evidenciadas en CA, con un pico centrado en 1125 cm^{-1} . Sin embargo, esta banda pierde intensidad y su piso se desplaza levemente a 1227 cm^{-1} en CAN. Esta nueva señal puede ser asociada a éteres aromáticos y estiramientos de -O arílicos creados luego del tratamiento con ácido nítrico.

La medición de área superficial de las matrices carbonáceas a través del método de BET arrojó valores de 638 y $482\text{ m}^2/\text{g}$ para CA y CAN, respectivamente. La disminución en el valor puede deberse a la destrucción parcial de cavidades del material que pueden observarse en las imágenes de SEM (Figura 2).

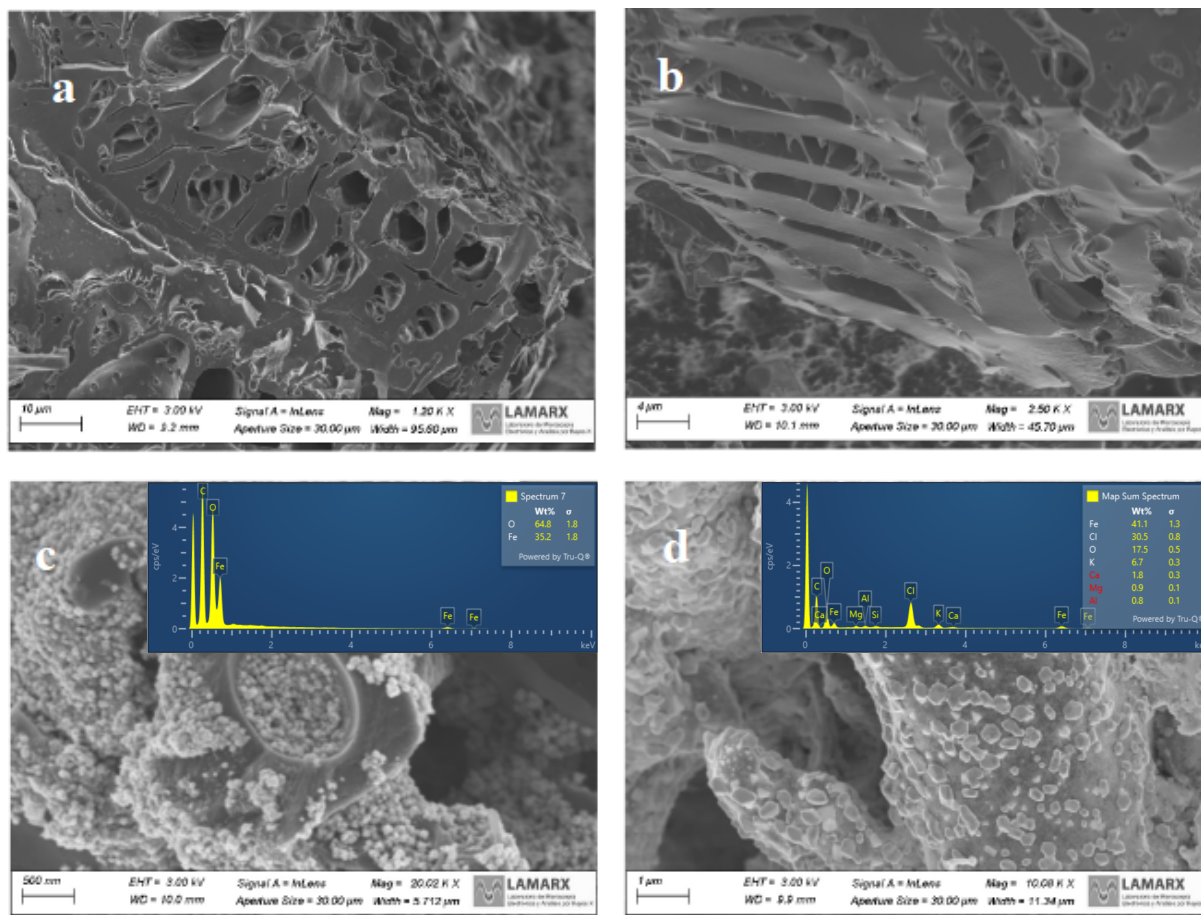


Figura 2. Imágenes SEM de: a) CA; b) CAN; c) CAN-FeH y d) CA-FeWI.

Las imágenes de SEM de CA (Figura 2.a) evidencian una superficie tortuosa con una gran cantidad de canales y poros que son responsables de la elevada área superficial. En la imagen correspondiente a CAN (Figura 2.b) podemos observar una sección de canales desprovistos de una pared. Esto es probablemente causado por la agresividad del tratamiento ácido. En las imágenes de CAN-FeH (Figura 2.c) se pueden distinguir áreas densamente cubiertas por las nanopartículas de hæmatita y

algunas más descubiertas. Principalmente se las ve sobre curvaturas o poros en la superficie. Este comportamiento hace pensar que a pesar del tratamiento de oxidación de la superficie del carbón, la interacción de las nanopartículas con la superficie es muy débil, mostrando un anclaje más físico/mecánico que químico. Los cristales en CA-FeWI (Figura 2.d) se ven en cambio mucho más uniformemente distribuidos. Se realizó un análisis de mapeo elemental EDS en los catalizadores con Fe incorporado. Se detectaron las señales de Fe, pero en CA-FeWI también se detectó una gran cantidad de Cl el cual seguramente proviene de la sal precursora. El análisis elemental realizado con un equipo ICP-OPTIMA 2100.DV.Perkin Elmer determinó que el contenido de Fe en CA-FeWI es del 5,5% y 3,8% en CAN-FeH.

Actividad catalítica

En primera instancia se analizó la capacidad de adsorción de las matrices carbonáceas CA y CAN. El tratamiento ácido volvería más afín al material con respecto al NM, llegando a adsorber alrededor del 60% de la concentración inicial al cabo de 4 h, en comparación con casi un 40% que se obtuvo con CA. Bajo estas condiciones de reacción, el NM es completamente fotoestable, presentando decoloración nula luego de 4 h de irradiación. En la prueba de fotólisis con la adición de 50 μl de H_2O_2 se observó una decoloración del 35%. Las reacciones foto-Fenton obtuvieron los mejores resultados de decoloración al cabo de 4 horas. La velocidad de degradación de CA-FeWI fue muy superior a la del resto. En una hora logró decolorar completamente la solución de NM. El pH inicial de la solución de NM ronda los 5,7. Durante la reacción con CA-FeWI, la acidificación del medio de reacción fue súbita y muy notable, llegando y estabilizándose en 3,5 a los 5 min de reacción. Si bien la degradación produce ácidos que pueden bajar el pH, un descenso de este tipo puede ser interpretado como una señal de lixiviación del metal. Para corroborar esta situación, el material fue recuperado y reutilizado en un nuevo ciclo de reacción. Se observó una disminución de la actividad, con un comportamiento similar al de CAN-FeH, cuyo contenido de hierro es menor.

Conclusiones

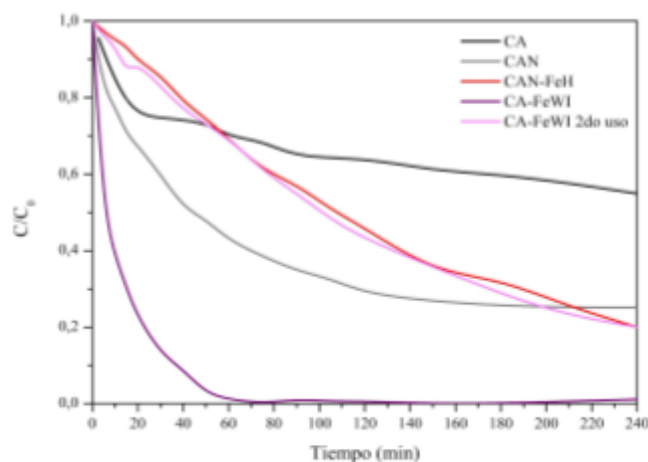
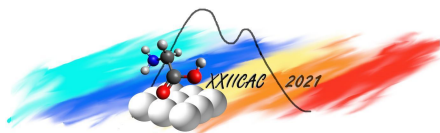


Figura 3. Efecto de catalizador en la fotodegradación de naranja de metilo

Se obtuvieron materiales con buena capacidad catalítica para fotodegradar naranja de metilo (colorante azoico) en solución acuosa a partir de carbones activados obtenidos de fuentes renovables. Las interacciones entre la fase activa y los soportes carbonosos pueden ser mejoradas, tal como se puede ver en la distribución de las nanopartículas de Hæmatita en CAN-FeH o la lixiviación en CA-FeWI. El material obtenido por impregnación húmeda mostró los mejores resultados, decoloró completamente la solución inicial en un primer uso y casi el 80% en un segundo uso al cabo de 4 horas.



Agradecimientos

Los autores desean agradecer a CONICET (PIP 11220200103249CO) y a la Universidad Tecnológica Nacional (PID MAUTNCO0006562).

Referencias

- [1]. Fradj AB, Boubakri A, Hafiane A, Hamouda SB. Removal of azoic dyes from aqueous solutions by chitosan enhanced ultrafiltration. *Results in Chemistry*. 2020;2: 100017.
- [2]. Velusamy K, Periyasamy S, Kumar PS, C. FC, Jayaraj T, Gokulakrishnan M, et al. Transformation of aqueous methyl orange to green metabolites using bacterial strains isolated from textile industry effluent. *Environmental Technology & Innovation*. 2022;25: 102126.
- [3]. Mousavi SM, Mahjoub AR, Abazari R. Facile green fabrication of nanostructural Ni-doped ZnO hollow sphere as an advanced photocatalytic material for dye degradation. *J Mol Liq*. 2017;242: 512–519.
- [4]. Azam A, Hamid A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Orange 7 by UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater*. 2006;133: 167–171.
- [5]. Ghoreishian SM, Badii K, Norouzi M, Rashidi A, Montazer M, Sadeghi M, et al. Decolorization and mineralization of an azo reactive dye using loaded nano-photocatalysts on spacer fabric: Kinetic study and operational factors. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014;45: 2436–2446.
- [6]. Maroudas A, Pandis PK, Chatzopoulou A, Davellas L-R, Sourkouni G, Argiris C. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. *Ultrason Sonochem*. 2021;71: 105367.
- [7]. Mancuso A, Sacco O, Sannino D, Pragliola S, Vaiano V. Enhanced visible-light-driven photodegradation of Acid Orange 7 azo dye in aqueous solution using Fe-N co-doped TiO₂. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13: 8347–8360.
- [8]. Zhao Y, Pan F, Li H, Niu T, Xu G, Chen W. Facile synthesis of uniform α -Fe₂O₃ crystals and their facet-dependent catalytic performance in the photo-Fenton reaction. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain*. 2013;1: 7242–7246.
- [9]. Fu Y, Shen Y, Zhang Z, Ge X, Chen M. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. *Sci Total Environ*. 2019;646: 1567–1577.
- [10]. Gomez-Serrano V, Pastor-Villegas J, Perez-Florindo A, Duran-Valle C, Valenzuela-Calahorra C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1996;36: 71–80.
- [11]. Zhou J-H, Sui Z-J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y-C, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon N Y*. 2007;45: 785–796.