



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Estudio exploratorio de catalizadores de oxidación nanoparticulados de bajo costo para la remoción de colorantes azoicos y antraquinóicos en soluciones modelo y mezclas

López Pugni Gustavo S., Horst Fernanda², Lassalle Verónica², Marchetti Gustavo³, Ferreira María Luján *

¹PLAPIQUI-Universidad Nacional del Sur-CONICET, CCT Bahía Blanca, Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, 8000, Bahía Blanca, R. Argentina *e-mail :mlferreira@plapiqui.edu.ar

²INQUISUR- Universidad Nacional del Sur-CONICET, Avenida Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, R. Argentina

³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"-CINDECA (CONICET-CCT- La Plata-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, calle 47 n° 257, 1900, La Plata, Argentina

Palabras Claves: Fenton, magnetita, ferritas

Resumen

En este trabajo se exploró la actividad en remoción de color de soluciones acuosas de colorantes usando sólidos nanoparticulados: la ferrita Mn-MAG, siendo MAG magnetita, HEM-Mn-MAG (con 0,74 % p/p de Hematin inmovilizado sobre la ferrita por acoplamiento con glutaraldehído) y CITMD5. Éste es un fluido de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de concentración 10 g/L y un tamaño aproximado de partículas de 9 nm. Se utilizaron como colorantes modelo Naranja II (N-II) y Rojo de Alizarina S (o RAS).

Los colorantes tipos azoicos como N-II son más resistentes que los antraquinóicos como el RAS a la remoción oxidativa. CITMD5 fue muy efectivo para remover concentraciones bajas de RAS. Los resultados demostraron la capacidad de HEM-Mn-MAG para decolorar completamente una solución con 62.5 mg/L de N-II a pH 11 mientras que CITMD5 alcanzó la mitad de esa conversión para las mismas condiciones. Los mejores resultados para la eliminación de color en soluciones mezclas de N-II y RAS se obtuvieron con Hem-Mn-MAG. Mn-MAG no es activo para remover N-II.

Abstract

In this work the activity of color removal from aqueous dyed solutions using nanoparticulate solids was explored: the Mn-MAG ferrite, being MAG magnetite, HEM-Mn-MAG (with 0.74% w/w of Hematin immobilized on the ferrite by coupling with glutaraldehyde) and CITMD5. This is a nanoparticle fluid of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) of concentration 10 g/L and an approximate particle size of 9 nm. Orange II (N-II) and Alizarin S (or RAS) were used as colorants.

Azo dyes such as N-II are more resistant than anthraquinones like RAS to oxidative removal. CITMD5 was very effective removing low concentrations of RAS. The results demonstrated the ability of HEM-Mn-MAG to completely decolorize a solution with 62.5 mg /L of N-II at pH 11 while CITMD5 reached half of that conversion for the same conditions. The best results for color removal in solutions mixtures of N-II and RAS were obtained with Hem-Mn-MAG. Mn-MAG is not active to remove N-II.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

La industria textil es una de las mayores industrias a nivel mundial y es una parte importante de la economía de muchos países. En el proceso de fabricación se utiliza un enorme número de productos químicos y se consumen grandes cantidades de agua (alrededor de 200 litros por cada kilogramo de producto), lo que trae aparejado como consecuencia la generación de grandes volúmenes de efluentes de diversa y compleja composición. Debido a estas características, resulta menester el correcto tratamiento de los mismos a fines de liberarlos con el menor riesgo de generar tanto un impacto ambiental como un daño a la salud de los organismos vivos. Respecto a los compuestos utilizados en la etapa de teñido, causantes del cromatismo en los efluentes de este tipo, se ha demostrado que pueden bioacumularse y hasta presentar un potencial riesgo carcinogénico y mutagénico. Luego de la mencionada etapa el efluente cuenta con una alta demanda tanto química como bioquímica de oxígeno a causa de los colorantes (alrededor del 15 % de aquellos utilizados para el proceso de tinción pasan a formar parte del efluente) y auxiliares de teñido, un pH alcalino y temperaturas cercanas a los 30° C, así como una elevada coloración. Cabe mencionar que el efluente generado en ésta etapa representa el 65% del efluente global y los colorantes que más impacto ambiental poseen son aquellos solubles, ya que los insolubles pueden eliminarse fácilmente [1]. Éstos colorantes se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales donde los métodos de tratamiento por excelencia son los biológicos. La utilización de partículas magnéticas a base de óxidos de hierro aplicada a la remediación ambiental es una propuesta de avanzada, considerando la creciente demanda hacia un suministro limitado como lo es el agua limpia, siendo necesario el desarrollo de tecnologías capaces de proporcionar medidas de tratamientos de efluentes mucho más rápidas, limpias y accesibles.

Uno de los procesos de oxidación avanzados que han resurgido en los últimos 5 años son aquellos basados en catalizadores Fenton heterogéneos, magnéticos. Estos catalizadores consisten en un sólido a base de un óxido de hierro magnético en combinación con agua oxigenada como oxidante. En este período también se ha explorado el uso de material nanoparticulado, debido a que estos poseen sus características diferentes al material micro o macroparticulado.

Se supone que la interacción del agua oxigenada con la superficie del sólido cataliza la activación de la misma, mientras que en presencia de un compuesto fenólico, se generan radicales fenóxido. Estos radicales fenóxido pueden reaccionar de distintas maneras: por acoplamiento o por degradación con otros radicales. El mecanismo de reacción se encuentra en estudio, pero se ha establecido que la actividad no proviene del hierro disuelto por el fenómeno conocido como “leaching”, sino que está relacionada a la superficie de los óxidos. El fenómeno de disolución parcial de iones ferroso y férrico tiene lugar dependiendo del pH y la estructura superficial de la nanopartícula [2].

Es por esto que la utilización de sólidos magnéticos a base de hierro como biomiméticos enzimáticos para generar productos de oxidación avanzada capaces de degradar los colorantes sin necesidad de acondicionar el pH como en el caso del reactivo de Fenton, sumado a su capacidad magnética que permite su extracción fácilmente por un imán, así como la posibilidad de ser reutilizados resulta en una atractiva apuesta tecnológica.

Para llevar a cabo el objetivo planteado se decidió utilizar al colorante Rojo de Alizarina S (RAS) como representante de los colorantes antraquinónicos, un sólido amarillento de fórmula molecular $C_{14}H_7NaO_7S$ y peso molecular de 342,26 g, altamente soluble en el agua y con una coloración en función del rango de pH que oscila de amarillo a pH 3,5 a rojo a pH 6,5 y de anaranjado a pH 9,4 a violeta a pH 12 y es ampliamente utilizado y sintetizado mediante la sulfonación de alizarina que es un colorante natural obtenido del arbusto *Rubia tinctorium* [3]. En el caso de los colorantes de tipo azoico los seleccionados fueron Naranja II (N II) y Mordant Orange I (MO-I). El primero de ellos se presenta como un sólido de color anaranjado de fórmula molecular $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ y peso molecular de 350,32 g, soluble en el agua y con una coloración en función del rango de pH que oscila de ámbar a naranja en el

rango de pH 7,4-8,6 y de naranja a rojo en el rango 10,2-11,8 [3]. El Mordant Orange I es un polvo de color ocre y con fórmula molecular $C_{13}H_9N_3O_5$ con un peso molecular de 287,23 g. Es soluble en agua y su coloración varía de amarillo a pH 10 a anaranjado-rojizo a pH 12,1.

Experimental

Reactivos y Métodos

Se utilizó H_2O_2 30 % (m/m), Anedra; buffer pH 7, Cicarelli; buffer pH 9, Biopack; buffer pH 11, Laboratorios Olivieri; ácido sulfúrico 96-97% (p/p), Merck; ácido sulfúrico 98% (p/p), Anedra; solución de glutaraldehído al 25 % (p/v) en agua destilada y agua destilada (AD) (pH 5, determinado mediante papel indicador) obtenida en el laboratorio.

En cuanto a los sólidos utilizados como catalizadores la ferrita Mn-MAG fue sintetizada por Dra. Fernanda Horst [4]. En base a trabajos previos del grupo [5], en este trabajo se inmovilizó hematin o HEM (un biomimético de la enzima peroxidasa y catalasa) en la ferrita Mn-MAG, utilizando glutaraldehído como acoplante. Se generó así el sólido HEM-Mn-MAG (con 0,74 % p/p de HEM). CITMD5 es un fluido de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de concentración 10 g/L y un tamaño aproximado de partículas de 9 nm, proporcionado por el Dr Gustavo Marchetti y preparado según un procedimiento de descomposición térmica de una sal organometálica de Fe. Posteriormente la suspensión de nanopartículas en hexano se trató con ácido cítrico para estabilizarlas en medio acuoso y se empleó en forma comparativa. Se utilizó hematin no soportada como sistema modelo. La figura 1 muestra las estructuras de los 2 colorantes.

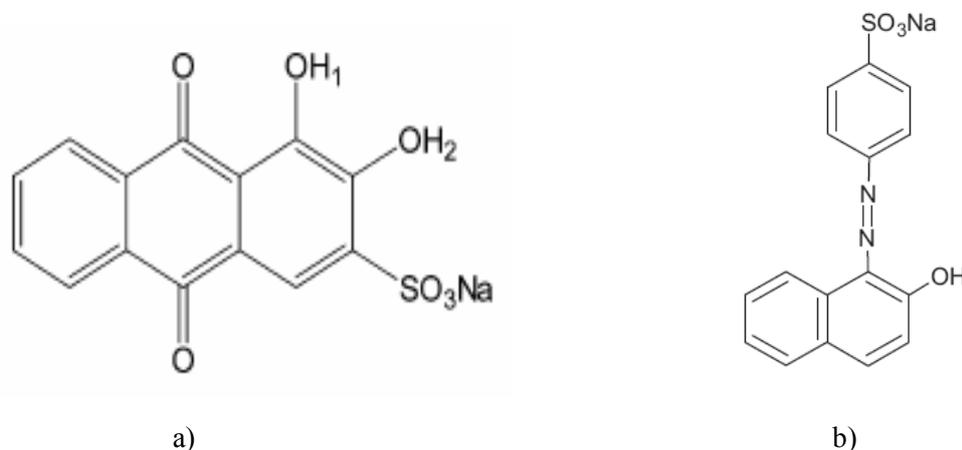


Figura 1-Estructura de a) Rojo de Alizarina S (RAS) y b) Naranja II (N-II)

Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente, en viales de 10 ml y con agitación magnética en una primera instancia. Fue evidente que las partículas magnéticas sufrían una sustancial degradación con el impacto mecánico del imán, por lo que se utilizaron las propiedades magnéticas de las partículas de los sólidos catalíticos, evitando la presencia de la barra agitadora, sometiendo a la solución al efecto de un equipo simple con agitación magnética. Esta modalidad resultó ser exitosa para disminuir sustancialmente la disolución de los sólidos catalíticos y lograr la homogeneidad necesaria en la suspensión.

Las soluciones de trabajo de colorantes se prepararon a partir de la solución madre realizada para la determinación de los espectros preliminares para la calibración correspondiente. El tiempo de reacción en la totalidad de las experiencias fue de 120 minutos. A fines de obtener los resultados se realiza inicialmente una solución de 5 mL de volumen final de la cual se toma una alícuota de un mililitro y de ésta manera los 4 mL restantes se utilizan en la reacción. Además a los 60 y 120 minutos se extraen



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

nuevamente alícuotas de 1 mL. Todas las alícuotas se diluyen a la cuarta parte con el buffer correspondiente y se realizan los espectros UV-Visible utilizando como blanco de reacción el buffer empleado en las reacciones. Las longitudes de onda donde se midió la absorbancia fueron las determinadas en los espectros preliminares. 335 y 520 nm para RAS, 310 y 485 nm para N-II y 375 nm para MO-I.

Las condiciones testeadas fueron

-para RAS, pH 7 y 11, 10 mg de sólido, 0,1 mg de HEM, $[H_2O_2]=20$ u 80 mM, $[RAS]=62,5;125$ y 250 mg/L

-para N-II pH 3, 7,9 y 11, 10 mg de sólido, 0,1 mg de HEM, $[H_2O_2]=20$ u 80 mM, $[N-II]=62,5;125$ y 250 mg/L

Estructuras más complejas como la del Mordant Orange-I, con un grupo nitro en vez de sulfónico y con sustituyentes carboxílico e hidroxilo en para y meta del benceno fueron muy resistentes a la oxidación.

Se realizaron experiencias de reuso (hasta 5 veces) con Mn-MAG en eliminación de 62,5 mg/L y 125 mg/L de RAS.

Se evaluó la performance de todos los sólidos en la eliminación de color en soluciones mezcla de 62.5 mg/L de RAS y 62.5 mg/L de N-II, a pH 11. En estas experiencias se agregó la mitad del sólido a tiempo inicial y luego el resto a los 60 minutos de reacción. Dependiendo de la masa de catalizador utilizada y de la concentración de agua oxigenada se denominan RN y con distintas siglas según corresponda.

Resultados y discusión

-RAS

Los resultados para este colorante se obtuvieron a 520 nm y luego de 120 minutos de reacción (ver Tabla 1).

Tabla 1-Remoción de RAS de sistemas modelo con distintos sólidos magnéticos y hematin

Sólido	Sólido (mg)	$[H_2O_2]$ mM	Buffer pH	RAS (mg/L)	% Conversión
Mn-MAG	10	80	7	62,5	18
	10	80	7	125	32,6
	10	80	7	250	25,1
HEM-Mn-MAG	10	20	11	62,5	36,8
CITMD5	10	20	11	62,5	52,4
	10	20	11	125	59,8
	10	20	11	250	71,9
Hematin	0,1	20	11	62,5	88,6

-N-II

Los resultados para este colorante se presentan en la tabla 2. La longitud de onda seleccionada para los cálculos de conversión fue 485 nm.

Es interesante destacar que para HEM-Mn-MAG el contenido de HEM de 10 mg de sólido es 0,074mg. Al comparar con hematin pura (0,1 mg) HEM en Mn-MAG tiene alta actividad en decolorar una solución de 62.5 mg/L de N-II. Existe un impacto negativo en la conversión al aumentar la concentración de N-II, indicando un potencial efecto inhibitor del colorante a concentraciones altas.

Para HEM-Mn-MAG el contenido de HEM de 10 mg de sólido es 0,074mg. Al comparar con hematin pura (0,1 mg) HEM en Mn-MAG tiene alta actividad en decolorar una solución de 62.5 mg/L de N-II. Existe un impacto negativo en la conversión al aumentar la concentración de N-II, indicando un potencial efecto inhibitor del colorante a concentraciones altas.

Tabla 2-Remoción de N-II con distintos sólidos magnéticos y hematin

Sólido	Sólido (mg)	[H ₂ O ₂], mM	Buffer pH	N-II (mg/L)	% Conversión N-I
Mn-MAG	10	80	7	250	2,0
	10	80	9	62,5	0
	10	80	9	250	2,1
	10	20	3	62,5	0
	10	80	3	62,5	0
HEM-Mn-MAG	10	20	11	62,5	100
	10	20	11	125	41,4
	10	20	11	250	18,8
CITMD5	10	20	11	62,5	26,8
	20	20	11	62,5	16,5
	10	40	11	62,5	38,2
	20	40	11	62,5	37,8
Hematin	0,1	20	11	62,5	95,2

En el caso del CITMD5 el fenómeno de agregación se agrava con el aumento de la concentración de nanopartículas de 10 a 20 mg. El fenómeno de desactivación debido a alta concentración de radicales aumenta al aumentar la concentración del catalizador, generando menor conversión final.

Al evaluar la performance de los catalizadores en mezclas de colorantes, se analizó la disminución de la absorbancia a los 60 minutos y luego se agregó catalizador y H₂O₂ adicional. La alta concentración de colorantes y/o la de H₂O₂ se correlaciona con la generación de radicales que pueden tener efectos negativos en la actividad. El catalizador agregado luego de 60 minutos interactúa con una solución diferente en composición que la solución inicial, aumentando la conversión final. A fines de comparar la eficacia de eliminación de coloración en la mezcla de 62.5 mg/L de RAS y 62.5 mg/L de N-II, a pH 11 y luego de 120 min con HEM-Mn-MAG en distintas condiciones se presentan los resultados considerando disminución de la absorbancia a 260 nm en la Tabla 3.

Tabla 3-Resultados en reducción de color para HEM-Mn-MAG (1) y H₂O₂ (2) en mezclas de RAS y N-II con 62,5 mg/L cada uno y pH 11 a diferentes condiciones A, B-1=10 mg, 2=20 mM C, D-1=20mg, 2=20 mM, E-1=10 mg, 2=40 mM, E-1=10mg, 2=10mM

Condiciones	% reducción Absorbancia 260 nm		mg cat	[H ₂ O ₂], mM	% adición al inicio de sólido y H ₂ O ₂
	60 min	120 min			
A	22,5	25,2	10	20	50
B	32,8	40,4	10	20	75
C	31,5	40,4	20	20	50
E	18,5	35,2	20	20	75
D	26,6	37,1	10	40	75
F	12,7	28,4	10	10	75

La Tabla 4 muestra los resultados para 60 y 120 minutos de reacción.

Tabla 4-Resultados en la remoción de RAS (62.5mg/L), a pH7, con [H₂O₂]=80 mM con 10 mg Mn-MAG.

Tiempo (min)	Conversión utilizando absorbancia a 335 nm					
	Inicial	1er reuso	2do reuso	3er reuso	4to reuso	5to reuso
60	31,1	30	34,5	26,8	27,3	22,5
120	30,6	39,8	50,6	40,5	42,9	39,1

La figura 2 muestra la eficiencia del sistema en eliminación de 62.5 mg/L de RAS.



La Tabla 5 muestra los resultados para similares condiciones pero 125 mg/L de RAS. La figura 2 muestra que Mn-MAG es muy eficiente en la eliminación de 62.5 mg/L de RAS.

Figura 2- Eliminación de 62,5 mg RAS/L con Mn-MAG

Tabla 5- Resultados en la remoción de RAS (125 mg/L), a pH7, con $[H_2O_2]=80$ mM, 10 mg Mn-MAG, pH 7.

Tiempo (min)	Conversión utilizando absorbancia a 335 nm					
	Inicial	1er reuso	2do reuso	3er reuso	4to reuso	5to reuso
60	35,1	30,6	21,6	27,6	19,8	19,3
120	43,7	42,4	35,8	39,1	33,9	33,8

El aumento de conversión de RAS en el tercer reuso se asigna a la activación de la superficie debido al contacto continuado con peróxido de hidrógeno y radicales originados de las reacciones anteriores. Este fenómeno se encuentra en el segundo reuso para 62.5 mg/L de RAS y en el tercer reuso para 125 mg/L de RAS.

Los resultados para primer reuso en las condiciones B (Tabla 3) para mezcla de colorantes mostraron que la conversión disminuyó de 40,4 a 18,6 en las mejores condiciones encontradas. Las experiencias de reutilización de sólidos en los ensayos en las cuales se realizan agregados secuenciales resultan inapropiados y poco reproducibles ya que conllevan la extracción del sólido, su secado, reacondicionamiento, fraccionado y luego reuso, aún cuando la separación es simple.

Al analizar al colorante antraquinónico a concentraciones de 62,5 mg/L resultó de gran eficacia el CITMD5, pudiendo considerarse una buena alternativa frente al hematín soluble y soportado. Otro de los aspectos a destacar es la capacidad de reutilización de Mn-MAG, que no solo se mantuvo prácticamente estable en los resultados obtenidos sino que también aumentó su eficacia respecto a la primera utilización

Los resultados con N-II demostraron la capacidad de Mn-MAG-HEM para decolorar completamente una solución de baja concentración de colorante. Se encontraron resultados comparables con el hematín puro, mientras que CITMD5 solo alcanzó la mitad de la conversión alcanzada por éstos últimos. Este colorante es resistente a la acción de Mn-MAG.

Conclusiones

Los colorantes tipos azoicos como N-II son más resistentes que los antraquinóicos como el RAS a la remoción oxidativa. CITMD5 fue muy efectivo para remover concentraciones bajas de RAS. Los resultados demostraron la capacidad de HEM-Mn-MAG para decolorar completamente una solución con 62.5 mg/L de N-II a pH 11 mientras que CITMD5 alcanzó la mitad de esa conversión para las mismas condiciones. Los mejores resultados para la eliminación de color en soluciones mezclas de N-II y RAS se obtuvieron con Hem-Mn-MAG. Mn-MAG no es activo para remover N-II.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del CONICET y de la ANPCyT.

Referencias

- [1] AE Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, VV Ramakrishnan J Chem Eng Process Technol (JCEPT) 5 (2014) 18 p.
- [2] Haohao Wu, Jun-Jie Yin, Wayne G. Wamerc, Mingyong Zeng, Y. Martin Lo J Jnal Food Drug Anal. 22 (2014) 86e94.
- [3] F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira Applied Catalysis B: Environmental 129 (2013) 264– 272.
- [4] F. Horst, M. Alvarez, Verónica Lassalle, X Simposio Argentino de Polímeros (SAP2013) 28-30 de Agosto de 2013, Buenos Aires, Argentina.
- [5] Tesis Doctorado en Ingeniería Agustina Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, 2015.