

Sección: Química Ambiental

SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE AZUL DE PRUSIA SOBRE CARBÓN ACTIVADO PARA LA OXIDACIÓN FENTON DE ORANGE G

L. I. Doumic*, G. Salierno**, M.A. Ayude*, P. M. Haure*, M. C. Cassanello**

* Catalizadores y Superficies. INTEMA. Facultad de Ingeniería. J.B. Justo 4302. 7600 Mar del Plata.

** Dep. Industrias/PINMATE, UBA, FCEyN, Int. Güiraldes 2620, C1428BGA Buenos Aires, Argentina. E-mail: miryan@di.fcen.uba.ar

INTRODUCCIÓN

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo costo y toxicidad de las sales ferrosas y a que el H_2O_2 es sencillo de manejar y su exceso se descompone en productos inocuos. Sin embargo, la necesidad de eliminar el hierro añadido, implica etapas adicionales, incrementando el costo. Esta desventaja puede evitarse empleando catalizadores heterogéneos en los que la fase activa (usualmente hierro) es soportada sobre materiales porosos (alumina, carbon activado, etc).

En esta contribución se reporta el desarrollo de catalizadores, basados en la deposición de nanopartículas de azul de Prusia (PBNP) sobre carbón activado granular (GAC), para llevar a cabo la oxidación Fenton heterogénea de Orange G (OG). Se analizó el efecto del método de preparación y del contenido de hierro de los catalizadores en la decoloración y mineralización del colorante a 298 y 323K y se realizaron estudios de estabilidad.

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores:

I) Preparación de Nanopartículas de Azul de Prusia(PBNP) en solución y posterior adsorción de dichas partículas sobre el carbón activado granular(GAC) utilizado como soporte(**ex-situ**). Se analizó el efecto de agregar el agente reductor en forma lenta (según sugiere Zhongju Song y col., 2010) o brusca.

* $FeCl_3(0.1M)+K_3[Fe(CN)_6](0.2M)$ Agregado lento de $H_2O_2(0.01M) \rightarrow GAC-PBNP1$

* $FeCl_3(0.1M)+K_3[Fe(CN)_6](0.2M)$ Agregado brusco de $H_2O_2(0.01M) \rightarrow GAC-PBNP2$

II) Inducción de la precipitación de PBNP a partir de $K_3[Fe(CN)_6](0.001M)$ por 0.5h+ $FeCl_3(0.02M)$ utilizando el GAC como agente oxidante, dadas sus características reductoras(**in-situ**). Se estudió si influye realizar:

*Impregnación sucesiva y simultánea de las dos soluciones $\rightarrow GAC-PBNP3$

*Impregnación sucesiva por separado de las dos soluciones $\rightarrow GAC-PBNP4$

Caracterización de catalizadores: Se examinó la superficie de los catalizadores por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se determinó la concentración superficial y la distribución de Fe en superficie mediante Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS). La concentración total de hierro se determinó por un método colorimétrico luego de extraer el metal de las muestras por digestión por vía húmeda ácida oxidativa en caliente.

Ensayos de reacción: Los experimentos se realizaron en un reactor batch agitado colocando el catalizador en una canasta de vidrio para evitar su abrasión. Las reacciones se llevaron cabo durante 5h utilizando 175ml de solución acuosa 0.23mM de OG, 2.5g/l de catalizador y una única dosis de H_2O_2 de 16mM, a pH=3, con

burbujeo de aire a 298 y 323K. Durante los ensayos se determinó el contenido de Carbono Orgánico Total (COT), la absorbancia a 492nm, la concentración de H₂O₂, el pH, espectros UV-vis y se midió el Fe total lixiviado al final de la reacción.

RESULTADOS

Ensayos de caracterización: Se obtuvieron mayores %Fe por adsorción de PBNP preparadas en solución con agregado brusco del reductor y al inducir la precipitación directamente con el GAC.

Tabla 1: Contenido de hierro total (% de masa seca de catalizador)

Catalizador	%Fe
GAC-PBNP1	0.2
GAC-PBNP2	0.9
GAC-PBNP3	1.5
GAC-PBNP4	1.4

A partir de estos resultados se continuaron los estudios utilizando los catalizadores con mayor contenido de Fe obtenido en cada uno de los métodos de preparación: GAC-PBNP2 y GAC-PBNP3.

Resultados de SEM y EDS para el GAC-PBNP2 indican que la formación «ex-situ» de PBNP conduce a aglomeración de las partículas y las mismas se adsorben sobre la superficie del GAC en una capa rugosa semi-continua, con alto contenido de Fe. La distribución de tamaños de partícula es heterogénea con diámetros superiores a 100 nm. Por contraposición, resultados obtenidos con GAC-PBNP3 muestran que la formación «in-situ» de PBNP conduce a mayor dispersión de las partículas e inhibe su aglomeración. La distribución de tamaños es más heterogénea, observándose algunas partículas muy pequeñas. El contenido superficial de Fe es mucho menor y la distribución de Fe parece ser homogénea.

Ensayos de actividad: Los resultados se resumen en la Tabla 2. El soporte GAC decolora un 98% la solución inicial en 5h a 323K. Los espectros UV-vis (no mostrados) indican que es un proceso de adsorción sin generación de productos intermedios ya que al alcanzar decoloración completa desaparecen todos los picos. En cambio, al utilizar los catalizadores con H₂O₂ y OG, la decoloración total se alcanza en 3h a 323K. El catalizador más activo en términos de decoloración es el GAC-PBNP3. En este caso, en los espectros UV-vis luego de 3h se registra un pico en 200 nm relacionado con los productos intermedios de reacción.

Además, se observa que la disminución de COT con reacción es menor que con el GAC, probablemente debido a la mayor tendencia a adsorberse del colorante respecto de los productos de reacción formados, tal como se determinó en experimentos adicionales.

La pérdida de Fe por lixiviado luego de 5h en ningún caso superó el 5%.

Efecto de la temperatura: Como se muestra en la Tabla 2, al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de decoloración debido a la mayor velocidad de descomposición de H₂O₂ a 323K. Sin embargo, el COT residual es mayor a 323K ya que, en general, la adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones activados disminuye a mayores temperaturas.

Tabla 2: Resultados de ensayos de reacción a 300min

Catalizador	T(K)	%H ₂ O ₂	%decolorización	%COT
GAC	298	36	60	65
	323	66	98	64
GAC-PBNP2	298	56	78	60
	323	93	100	57
GAC-PBNP3	298	55	85	53
	323	91	100	48

Ensayos de estabilidad: Se analizó el comportamiento de la reacción/adsorción utilizando el catalizador GAC-PBNP2 y el GAC durante 20 y 10 h respectivamente en ciclos de 5h de duración. En cada ciclo se contactó al sólido con solución fresca de reactivos. El soporte se saturó rápidamente y en el segundo ciclo no se logró decoloración total. Con el GAC-PBNP2, la decoloración se mantuvo constante luego de 20h de reacción, pero se observó una disminución de COT del 37%, directamente relacionada con la menor capacidad del catalizador de adsorber los intermediarios. Actualmente se continúa trabajando en ensayos de estabilidad con el GAC-PBNP3.

REFERENCIAS

Zhongju Song, Ruo Yuan, Yaqing Chai, Bing Yin, Ping Fu, Jinfen Wang. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1778–1784