

EFECTO DEL NÍQUEL EN LA REMOCIÓN DE NARANJA II POR OXIDACIÓN CATALÍTICA

C. Saux⁽¹⁾, A. Vinuesa⁽¹⁾, L. Bonetto⁽¹⁾, L. Pierella⁽¹⁾ y J. García Rodríguez⁽²⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)

Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja
Argentina, (5016) Córdoba, Argentina

⁽²⁾ Dpto. Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de
Madrid

Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España

E-mail: csaux@frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La expansión urbana y la intensificación agrícola han venido incrementado en los últimos años la presión sobre los recursos hídricos. Considerando el riesgo elevado de estrés hídrico que sufren muchos países por esta causa, es necesario encontrar soluciones a esta problemática. Junto con el ahorro y la mejora en la gestión, la reutilización de agua tratada es la forma más sostenible de afrontar este problema. Sin embargo, los diversos escenarios de reutilización chocan con el impacto potencial de los contaminantes no eliminados, a veces en concentraciones muy bajas, pero cuyo efecto a largo plazo sobre la salud y sobre el equilibrio de los ecosistemas se desconoce.

Dentro de los contaminantes que suelen afectar la calidad del agua, los colorantes orgánicos sintéticos, que están dominando el mercado mundial con producciones anuales que superan las 7.10^5 ton, no pueden dejar de ser considerados. Son empleados en diversos productos de consumo masivo, desde textiles hasta alimenticios. Por estas causas se encuentran posteriormente presentes en los ríos o cuencas acuíferas próximas a las industrias que los emplean causando una seria contaminación (Sultan, 2018).

El 50% de los colorantes que se comercializan en la actualidad corresponde a los denominados colorantes azoicos que contienen el enlace $-N=N-$. Estos colorantes son no-biodegradables, tóxicos y alteran la transparencia del agua, aún en concentraciones muy bajas (1 ppm/L), limitando la penetración de la luz solar fundamental para los procesos de fotosíntesis acuática (Chen et al., 2018).

En este marco se evaluó el tratamiento de Naranja II, colorante aniónico ampliamente utilizado a nivel mundial y cuya presencia ha sido detectada en aguas, por falta de un tratamiento adecuado. La propuesta consistió en una oxidación catalítica empleando aire como oxidante. Para asegurar mejores resultados se evaluaron zeolitas Y comerciales modificadas por la incorporación de níquel como catalizadores de esta reacción. Las zeolitas Y son aluminosilicatos cristalinos de estructura porosa organizada y elevada área superficial ($> 650 \text{ m}^2/\text{g}$).

MÉTODOS

Los materiales sólidos empleados como catalizadores heterogéneos para las reacciones de oxidación evaluadas fueron preparados a partir de una zeolita Y comercial (Aldrich). Para la incorporación de níquel en la matriz zeolítica se partió de la forma amónica de la misma (NH_4Y) empleando el método de impregnación por vía húmeda. En todos los casos se empleó cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disuelto en agua y se varió su concentración en función del contenido metálico a incorporar: 3, 6 y 10% p/p de níquel ($\text{Ni}(x)\text{Y}$, en donde x indica el contenido del metal). El procedimiento se realizó a 80°C en evaporador rotatorio operando a vacío hasta sequedad. Finalmente las muestras fueron secadas a 110°C , desorbidas a 500°C en corriente de N_2 y luego calcinadas en atmósfera oxidante por 10 h a la misma temperatura.

Los materiales así preparados fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm entre $2\theta = 5-60^\circ$, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min. El área superficial de los materiales se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N_2 a 77 K .

En cuanto a la evaluación catalítica de estos materiales para la remoción del Naranja II, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor autoclave con control de presión, temperatura y agitación, empleando aire como oxidante. La evolución de la reacción se determinó por espectroscopia UV-Vis y TOC, tomando muestras en forma periódica y previa separación del catalizador suspendido en la solución por filtración.

RESULTADOS

En la Fig. 1 se pueden observar los difractogramas correspondientes a las muestras NiY y HY en donde se observan claramente las señales características de la matriz ($2\theta = 10.09, 11.91, 15.71, 18.61, 20.41, 23.71, 27.07$ y 31.43 grados). Cabe mencionar que dichas señales aparecen

inalterables luego de la incorporación del níquel. Sólo en el caso de la muestra con mayor contenido se evidencia una disminución considerable de la intensidad de la señal a 10 grados. En cuanto a las señales propias del NiO, sólo son apreciables en el caso de Ni(10)Y y Ni(6)Y. La ausencia de estas señales en el caso de la muestra al Ni(3)Y puede deberse a que el óxido se encuentre bien disperso sobre la matriz.

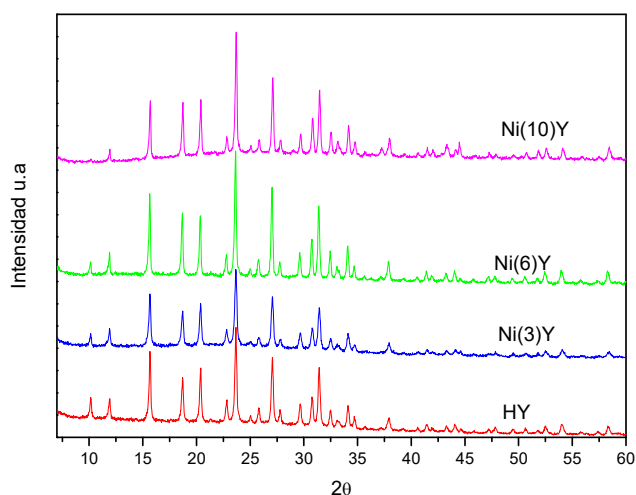


Fig. 1. Patrones de DRX de los materiales catalíticos evaluados.

En cuanto al estudio de la remoción del Naranja II, en una primera instancia se realizaron reacciones no catalizadas para evaluar su degradación en las condiciones adoptadas (Temperatura: 150 °C, Presión de aire: 30 Bar, Velocidad de Agitación: 500 rpm, Concentración inicial: 100 mg/L, Volumen de reacción: 100 mL). Sin embargo, transcurridos los 120 min de reacción en estas condiciones, tan sólo se logró un 18% de reducción de concentración (Figura 2).

Cuando la reacción fue catalizada mediante el agregado de 100 mg de catalizador se observó un notable incremento en la remoción del colorante. Para el caso de la muestra con menor contenido de níquel, al finalizar la reacción se alcanzó un 30 % de degradación. Sin embargo, en la medida que se aumentó el contenido metálico en la matriz, la actividad continuó elevándose. En el caso de Ni(10)Y, a partir de los 90 min de reacción se obtuvo un 77% de remoción.

En cuanto a las determinaciones del carbono orgánico total (TOC) que se presentan en la Tabla 1, la reacción no catalizada sólo redujo un 7% de la medición inicial, transcurridos 120 min de la reacción. Mientras que en el caso de las reacciones catalizadas, los resultados indican un comportamiento similar al observado por espectroscopía UV-Vis para la desaparición del color. Las determinaciones de TOC para la reacción catalizada por Ni(3)Y indicaron una reducción del 8%, semejante al de la reacción no catalítica. Sin embargo a medida que el contenido metálico

se incrementó en el soporte, se llegó a mineralizar el contaminante en un 68%. Estos resultados son muy auspiciosos por la capacidad de degradar esta molécula, sin generar metabolitos que pudiesen ser tóxicos.

Tabla 1. Remoción de Naranja II por oxidación con aire*

	C/C ₀	TOC/TOC ₀
Sin Catalizar	80	93
Ni(3)Y	71	92
Ni(6)Y	50	50
Ni(10)Y	23	32

*Valores porcentuales obtenidos a los 120 min de reacción

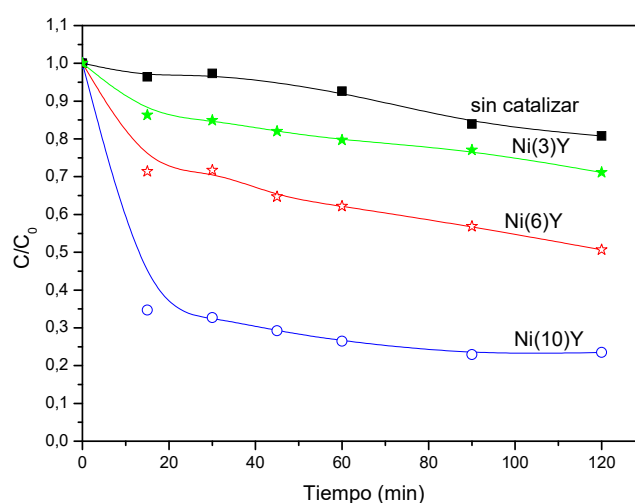


Fig. 2. Degradación oxidativa del Naranja II en función del tiempo de reacción.

CONCLUSIONES

A través de una oxidación catalizada por zeolitas Y modificadas con níquel fue posible degradar y mineralizar el colorante azoico Naranja II. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador con mayor contenido de níquel. Alcanzando a los 120 min de reacción una degradación próxima al 80% y una mineralización del 70%.

REFERENCIAS

- Sultan, M., Javeed, A., Uroos, M., Imran, M., Jubeen, F., Nouren, S., Saleem, N., Bibi, I., Masood, R., Ahmed, W., "Linear and crosslinked Polyurethanes based catalysts for reduction of methylene blue", *J. Hazard. Mater.*, **344**, 210–219 (2018).
- Chen, H., Motuzas, J., Martens, W., Diniz da Costa, J., "Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite", *Appl. Catal. B*, **221**, 691–700 (2018).