

Nanoarcillas magnéticas para ser utilizados en la degradación del colorante Ácido Naranja 7

S. Mendieta^(a), V. Elías^(a), MV, Gerbaldo^(a), N. Cuello^(a), M. Oliva^(b), G. Eimer^(a), M. Crivello^(a).

^(a) Centro de Investigación y Tecnología Química. CITEQ-CONICET-UTN. Universidad Tecnológica Nacional. Regional Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, X5000HU.

^(b) Instituto de Física Enrique Gaviola. IFEG-CONICET-FAMAF. Facultad de Matemática, Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina, X5000HUA.

snmendieta@gmail.com, smendieta@frc.utn.edu.ar

Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), son valiosos materiales del grupo de las nanoarcillas que poseen propiedades características en función de su composición. Dicha familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, presenta la siguiente fórmula general: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} mH_2O]^{x-}$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes de metales di y trivalentes, mientras que A representa el anión, m es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar; x puede variar entre 0,17 y 0,33; dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y naturaleza de los aniones y cationes [1]. Cuando los metales de síntesis utilizados son Mg-Al y el anión de interlámina es el carbonato, se obtiene la Hidrotalcita (HT), el cual es una arcilla presente en la naturaleza. Si otros metales reemplazan total o parcialmente al Mg y/o Al, o se modifica el anión de interlámina se obtienen compuesto con estructura tipo HT. Reemplazar a dichos cationes por especies de Fe, confieren a las nanoarcillas propiedades específicas, como ser el magnetismo. Por otra parte, es conocido que para el tratamiento de aguas contaminadas se han obtenido interesantes resultados aplicando procesos foto-Fenton que se basan en la reacción redox entre las especies de Fe^{2+}/Fe^{3+} y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), con la consecuente generación de radicales libres responsables de la degradación de los compuestos orgánicos [2]. Así, existe una tendencia en el estudio de la inmovilización de las especies de Fe sobre materiales sólidos con el objetivo de desarrollar catalizadores para procesos Fenton en fase heterogénea. En este trabajo se presenta el estudio de nanoarcillas sintetizadas con Mg-Al, sustituidas parcialmente con diferentes relaciones molares de especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Dichos materiales obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Magnetometría de muestra Vibrante (VSM). El material que presentó mejores propiedades estructurales y magnéticas fue evaluado como catalizador en el proceso foto-Fenton de degradación del colorante azoico Ácido Naranja 7 (AO7) utilizando H_2O_2 como oxidante y radiación UV-vis.

Las nanoarcillas de Mg-Al modificadas con especies de Fe, se sintetizaron por el método de coprecipitación a 65°C. La relación de M^{2+}/M^{3+} se mantuvo en 2, y el porcentaje molar teórico de los M^{2+} fue de 70% Mg^{2+} y 30 % Fe^{2+} . El contenido del Fe^{3+} , se varió con respecto al del Al^{3+} con el fin de estudiar su influencia en la estructura y en el magnetismo de los mismos. La síntesis se llevó a cabo a pH $10 \pm 0,2$, con el agregado de NaOH y en atmósfera de N_2 para evitar la oxidación del Fe^{2+} . La fuente de los metales utilizados fue cloruro, el cual resulta como anión de interlámina. Luego de la coprecipitación, se dejó el sólido en agitación durante 2 horas, para mejorar la calidad del sólido. Posteriormente se lavó hasta pH 7, en centrífuga para finalmente secarlo en estufa a 90°C.

Mediante DRX, se observó la fase laminar tipo HT en todas las muestras, advirtiéndose mejoría en dicha estructura en los porcentajes intermedios de 30-40% de Fe^{3+} . En todas las muestras se aprecia la presencia de especies de óxidos de hierro (*), aumentando la calidad de los mismos a medida que se aumenta el contenido de Fe^{3+} . En la muestra con 50% de Fe^{3+} , se observan mayor presencia de picos que representan

la formación de dichos óxidos fuera de la estructura laminar. Los óxidos obtenidos son Fe_2O_3 y la espinela reducida de Fe_3O_4 , ya que se parte de Fe^{2+} . En la muestra con 40% Fe^{3+} , se observa la fase de NaCl, no extraído durante el lavado (Figura 1-I). En cuanto a la respuesta magnética, se observa que con mayor y menor contenido de Fe^{3+} , la muestra presenta comportamiento ferromagnético (Figura 1-II), al igual que la muestra con 20% Fe^{3+} . En cambio, las muestras con contenidos intermedios muestran comportamiento superparamagnético. La muestra con 40% Fe^{3+} , además de presentar dicho comportamiento, también posee mayor momento magnético, lo que indicaría que los óxidos de hierro obtenidos presentan tamaño nanométrico. Conjuntamente, por DRX se observa que dichas partículas se encuentran más dispersas en la estructura laminar, obteniéndose una correcta relación carga Fe^{3+} y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1,33$; favoreciéndose la formación de óxidos nano dispersos. Teniendo en cuenta los parámetros anteriores, se estudió la degradación del colorante AO7, con la muestra con 40% Fe^{3+} . Las reacciones se realizaron aplicando un proceso foto-Fenton utilizando un fotoreactor batch ya descrito [3] monitoreando la concentración de AO7 por espectrofotometría de UV-vis a 485 nm y el consumo de H_2O_2 por titulación iodométrica modificada. Además se evaluó la mineralización del colorante midiendo el Carbono Orgánico Total (COT). Es importante aclarar que la solución inicial de AO7 de 20 ppm de concentración se puso en contacto en la oscuridad durante 45 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del mismo sobre la superficie del catalizador. En este momento se sacó una muestra del reactor la cual se consideró como la muestra inicial y se comenzó a irradiar la solución. En estas condiciones se alcanzó una degradación de AO7 del 82% y al mismo tiempo una elevada mineralización (71% incluyendo la adsorción en la oscuridad), aunque hubo un bajo consumo del oxidante (29%). Esto nos indicaría que probablemente el oxidante no estaría participando activamente en el proceso de degradación. Así, se evaluó el mismo catalizador sin utilizar oxidante ni radiación, alcanzándose valores similares de degradación del colorante (90%) aunque la mineralización disminuyó ligeramente (60%) (Figura 1-III). Estos resultados indican, que si bien las especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} presentes en el material son suficientes para iniciar el proceso de degradación, logrando la decoloración de la solución por ruptura del grupo azo, la presencia tanto de radiación, como de peróxido daría lugar a una mayor generación de radicales libres capaces de continuar el proceso y elevar el porcentaje de la mineralización del colorante.

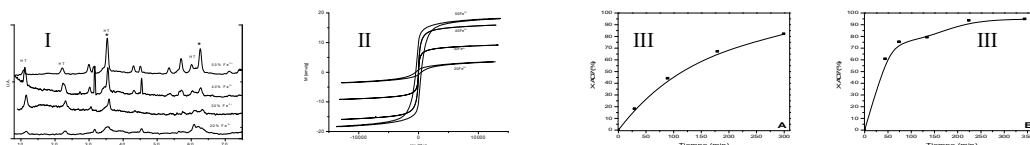


Figura 1. I) Difracción de Rayos X. II) Respuesta Magnética. III) Degradación de AO7 en función del tiempo de irradiación: (A) pH=5, $[\text{AO7}]_0=20$ ppm, $[\text{Cat}]=1$ g/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=75.8$, Radiación=UV-Vis, (B) pH=5, $[\text{AO7}]_0=20$ ppm, $[\text{Cat}]=1$ g/L, sin oxidante ni radiación.

Palabras claves: Nanoarcillas, Magnetismo, Degradación de AO7, Mineralización.

Área de interés: Área 2, Materiales y Manufactura

Tipo de presentación: Oral () Poster (X)

Referencias:

- [1] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Gueho. (2006). Layered Double Hydroxides. *Handbook of Clay Science. Chapter 13.1 Developments in Clay Science, Vol. 1*, 1021-1095.
- [2] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia. (2012). Metal nanoparticles as heterogeneous Fenton catalysts. *Chem. Sus. Chem* 5 46-64.
- [3] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, (2011). On the nature of Cr species on MCM-41 obtained by a one step method and their enhanced photocatalytic performance under visible radiation: New insights by a combined techniques approach. *Appl. Catal. A* 280, 413-414.