



XXI CAC

X MercoCat

SANTA FE - ARGENTINA

18 - 20 SEPTIEMBRE 2019



Oxidación catalítica heterogénea de azul de metileno

Toranzo Pablo¹, Prieto Micaela¹, Entelman Valeria¹, Avila Ana³, Tonetto Gabriela^{1,2,*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina

² Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina

³ Centro Científico Tecnológico – CONICET, Bahía Blanca, Argentina

*gtonetto@plapiqui.edu.ar

Palabras Claves: oxidación avanzada, efluente, niobia, azul de metileno, lixiviación

Resumen

En el presente trabajo se estudió la degradación de azul de metileno (AM) utilizando como oxidante peróxido de hidrogeno, catalizado por oxido de niobio V. Se investigó el efecto del pH, transferencia de masa, tratamiento previo y reúso del catalizador, concentración de contaminante y lixiviación de Nb. Se buscaron las concentraciones óptimas de reactivo y catalizador, siendo estas de 1.5% y 0.05% m/m, respectivamente.

El catalizador y reactivo aplicados en condiciones óptimas produjeron un alto porcentaje de degradación del AM en todos los ensayos realizados, mostrando la alta reactividad del proceso propuesto. Se observó que los procesos de tratamiento previo y reúso del catalizador aumentan la reactividad del catalizador siendo un resultado importante para su aplicación.

Abstract

The aim of this work was to investigate the degradation of blue of methylene (AM) using hydrogen peroxide as the oxidant agent and niobium pentoxide V as the catalyst. The effects of pH, mass transfer, pre-treatment, reutilization of catalyst, concentration of contaminant and the lixiviation of Nb were also studied. The optimum concentrations of reactive and catalyst were found, being 1.5% v/v y 0.05% m/m respectively.

Reactive and catalyst applied in the optimum concentrations showed a high percent of degradation of AM in all the experiments realized. It was observed that the previous treatment and the reutilization of the catalyst increased the reactivity of the catalyst.



Introducción

La industria textil genera aguas residuales con grandes concentraciones de colorantes. Esto representa un problema ya que cuando los colorantes ingresan a los medios acuosos impiden el paso de la luz, provocando una disminución en las concentraciones de oxígeno debido a que la fotosíntesis se ve afectada. Además, estos contaminantes generan efectos adversos aún en concentraciones muy bajas, por lo que los tratamientos de este tipo de efluente deben presentar un alto grado de eficiencia.

Los procesos actuales utilizados para el tratamiento de aguas residuales son: filtración, ultrafiltración, decantación, coagulación, floculación, adsorción, biodegradación y procesos de oxidación avanzada, entre otros.

Los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales poseen una alta reactividad atacando las moléculas orgánicas y produciendo la degradación de las mismas. Existen diversas formas de producir esos radicales, tales como técnicas químicas, electroquímicas o fotoquímicas. Esos radicales también se pueden generar mediante la interacción del H_2O_2 con un catalizador.

La niobia (Nb_2O_5) es un compuesto inorgánico insoluble e incoloro. Se ha demostrado que este compuesto es un importante reactivo para las reacciones catalíticas, sin embargo, el uso de óxidos de niobio como catalizadores para la oxidación avanzada de contaminantes orgánicos en medios acuosos, no ha sido desarrollado en gran medida [1].

En el presente trabajo se ha estudiado la reactividad de este catalizador en presencia de H_2O_2 para la degradación de azul de metileno en soluciones acuosas. Se analizarán las variables operativas tales como pH, concentración de azul de metileno, de catalizador, de H_2O_2 , tratamiento previo de Nb_2O_5 con H_2O_2 , su reúso y lixiviación de especies activas. Este trabajo fue realizado por estudiantes de ingeniería de cuarto año de la Universidad Nacional del Sur, en el marco de un seminario de ingeniería ambiental.

Experimental

Los ensayos se realizaron en un reactor barch de vidrio de 250 ml. El tiempo de reacción estudiado fue de 2 h, a temperatura ambiente. El catalizador empleado fue niobia (Nb_2O_5) HY 340 suministrada por CBMM, en presencia de peróxido de hidrógeno Sanadrog 10 Vol.

Para seguir el avance de la reacción en el tiempo se evaluó la degradación o conversión (X) de azul de metileno, la cual se define en función de la concentración del contaminante en la mezcla:

$$X = \frac{[AM]_0 - [AM]}{[AM]_0} \times 100 \quad (1)$$

La concentración inicial de AM ($[AM]_0$) estudiada fue 15 y 30 ppm (volumen de reacción: 200ml). La velocidad de agitación se varió entre 150-1100 rpm. Para el estudio de la carga óptima de catalizador se utilizaron concentraciones que variaron entre 0.05% y 0.5% con 5% de H_2O_2 . Una vez definido lo anterior, la concentración de peróxido de hidrógeno fue variada entre 1.5% y 5%.

Para investigar el efecto del pH, se realizó la reacción con las concentraciones de Nb_2O_5 y H_2O_2 óptimas, a pH 5 y 3. También se analizó el tratamiento previo del catalizador, por contacto con H_2O_2 durante 40 min, lavado con agua destilada y posterior secado.

Por último, se investigó el fenómeno de lixiviación con 0.01% de Nb_2O_5 y 5% de H_2O_2 como condiciones iniciales. Para realizar este estudio se llevaron a cabo 2 ensayos: en el Test 1, se agitó por 2 h una mezcla de agua con H_2O_2 y Nb_2O_5 , se retiró el sólido (dos etapas de centrifugación/filtración)



y se calentó el líquido para descomponer el H_2O_2 remanente. A la solución resultante se le incorporó H_2O_2 (5%) y AM hasta alcanzar 15 ppm, dejando reaccionar. En el Test 2, se realizó el mismo procedimiento previo, sin el agregado del peróxido y, en consecuencia, sin calentamiento. Luego se realizó la reacción en las condiciones planteadas.

La determinación de la concentración de AM se realizó utilizando un espectrofotómetro (T60 UV-Visible Spectrophotometer), previo centrifugado de las muestras.

Resultados y discusión

Se presentarán a continuación los resultados correspondientes a cada una de las variables estudiadas. Los ensayos se hicieron con el reactor cubierto y descubierto, sin observarse diferencias significativas, por lo que se concluye que la luz del laboratorio no afecta la reacción. Se analizó el efecto oxidante del H_2O_2 (5%) en ausencia de catalizador, y no se observó degradación del AM (15 ppm).

Efecto de la carga de catalizador

En la Fig. 1a se presenta la degradación de AM en función de la concentración de catalizador. Puede verse que, a partir de concentraciones de 0.05%, la X aumenta marcadamente con respecto a las concentraciones inferiores. Las X para las concentraciones de niobia de 0.5 y 0.1% son levemente mayores, pero la cantidad de catalizador implicado y las conversiones obtenidas hacen que se elija trabajar con 0.05% de niobia en este estudio.

Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

En la Fig. 1b se muestra la X de AM para concentraciones de H_2O_2 en el rango de 1.5 a 5%. Puede observarse que la X es muy semejante, por lo tanto, la concentración elegida es la menor.

Las condiciones de operación óptimas encontradas para niobia en la remoción de azul de metileno son muy convenientes cuando se las compara con los resultados reportados en la bibliografía [4].

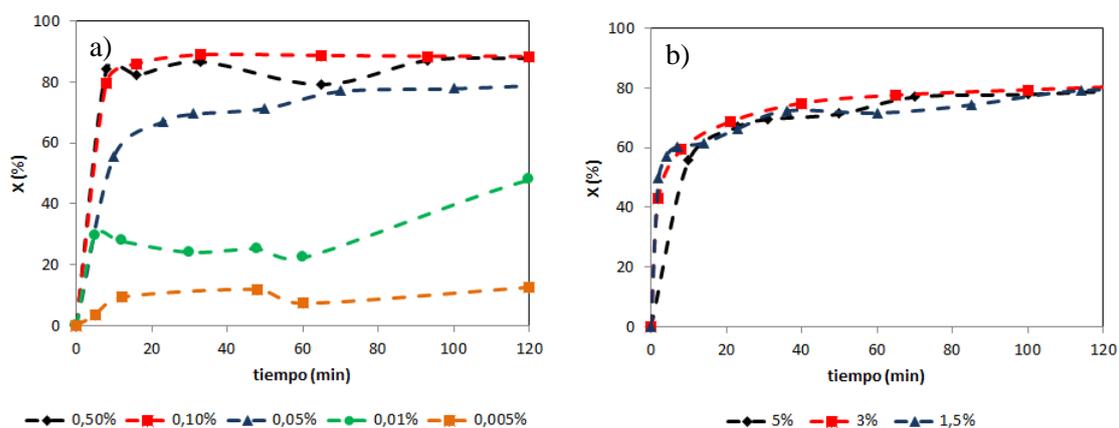


Figura 1. Degradación de AM en función del tiempo: a) efecto de la carga de catalizador, con $[\text{H}_2\text{O}_2]=5\%$, b) efecto de la concentración de H_2O_2 , con $[\text{Nb}_2\text{O}_5]=0.05\%$. $[\text{AM}] = 15$ ppm.



Efecto del pH

En la Fig. 2a se presenta el efecto del pH inicial de la solución en la X de AM. Los ensayos se realizaron con las mejores condiciones experimentales previamente encontradas: 1.5% de H₂O₂ y 0.05% de niobia. Se observa a pH 3 una marcada disminución de la actividad, siendo conveniente trabajar a pH 5.

Transferencia de masa externa e interna

La degradación de AM fue realizada con distintas velocidades de agitación, a fin de analizar la posible existencia de resistencia a la transferencia de masa externa. En la Fig. 2b se muestra la X de AM (luego de 2h de reacción) para velocidades de reacción en el rango 150-1100 rpm. Como se observa, la X alcanza un valor constante a velocidades de agitación mayores a 400 rpm. Debido a que todos los ensayos se realizaron a mayores velocidades (700rpm), se descarta en los resultados la posible influencia de este fenómeno.

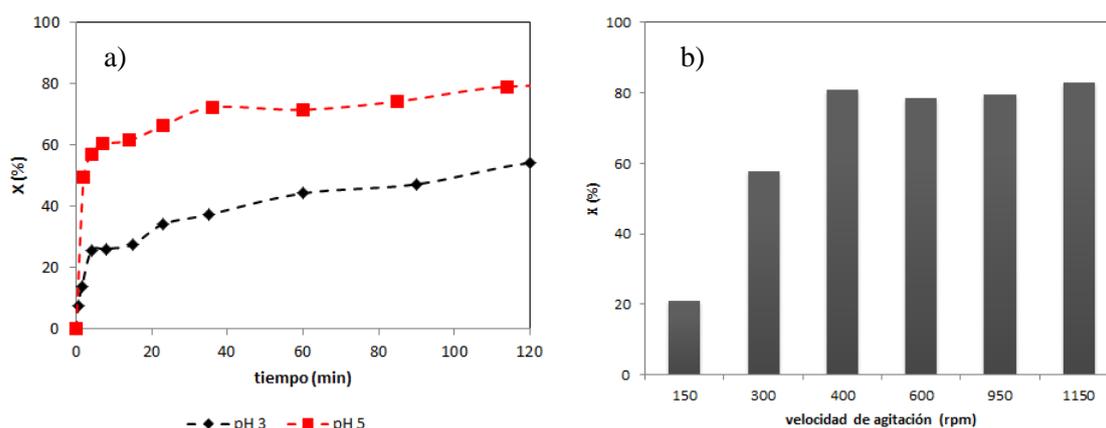


Figura 2. Degradación de azul de metileno: a) efecto del pH inicial, b) X de AM (luego de 2 h de reacción) para diferentes velocidades de agitación. Condiciones experimentales: [AM] = 15 ppm, [Nb₂O₅] = 0.05%, [H₂O₂] = 1.5%.

Mediante el criterio de Weisz-Prater [2] se evaluó la posible existencia de resistencia a la transferencia de masa interna:

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(obs) \rho_c R^2}{D_e [AM]} \quad (2) \quad D_e = \frac{D_{AB} \varepsilon}{\tau} \quad (3)$$

donde $-r'_A(obs)$ es la velocidad de reacción inicial ($3.27 \cdot 10^{-8} \text{ mol/g} \cdot \text{s}$), la concentración de AM es 0.059 mol/m^3 , D_{AB} es el coeficiente de difusión molecular de AM en agua ($4.75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), D_e es el coeficiente de difusión efectivo, τ es la tortuosidad ($3 \text{ m}_{\text{poros}}/\text{m}_{\text{part}}$) [3], ε es la porosidad ($0.483 \text{ m}^3_{\text{poros}}/\text{m}^3_{\text{part}}$), ρ_c es la densidad del sólido ($4.47 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$) y R es el radio de la partícula de catalizador ($8.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

El C_{WP} indica que las limitaciones de transferencia de masa interna de una reacción de cinética desconocida es insignificante cuando se verifica $C_{WP} \ll 1$. El cálculo de C_{WP} proporciona un valor de



2.3 a tiempo inicial y de 0.4 a tiempos mayores a 20 min (con $-r'_A(obs) = 6.51 * 10^{-9} mol/g * s$). De esta manera se concluye que en los primeros momentos de reacción el efecto de la difusión interna es importante. Sin embargo, al avanzar la reacción este fenómeno va disminuyendo: consecuencia de que se reduce la velocidad de reacción, como es de esperarse, pero también debido a un posible efecto de adsorción inicial del AM. Se observó que al comenzar la reacción, el catalizador se tiñe de color azul, por adsorción del AM, y con el avance del tiempo, se va decolorando. El efecto de adsorción podría generar una velocidad de reacción *ficticia* mayor a la real e influir en los resultados anteriores.

Tratamiento previo y reúso del catalizador

El pretratamiento del catalizador consistió en contactar el sólido con H_2O_2 según Oliveira et al [3]. Al igual que en el mencionado trabajo, la Fig. 3a muestra que el pretratamiento aumenta la reactividad del catalizador.

La Fig. 3b muestra la X de AM cuando el catalizador es usado consecutivamente en dos ensayos. Puede observarse que el reúso de niobia influye positivamente a la conversión. El catalizador reusado es aún más eficiente que el pretratado. El reúso del sólido podría asemejarse a un tratamiento previo más prolongado, lo que activaría en mayor medida el catalizador evaluado. La X de AM obtenida para ambos procesos a tiempo final fue de 84%.

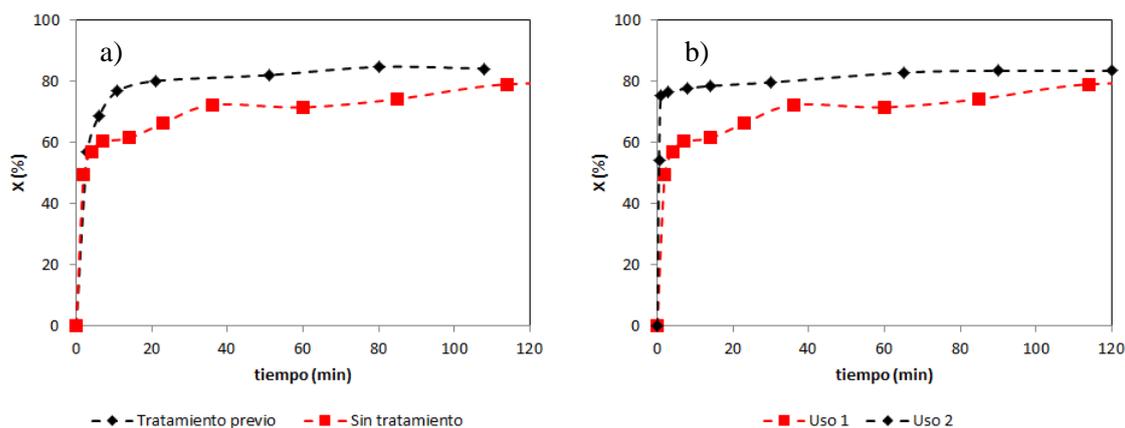


Figura 3. Degradación de AM: a) ensayo con tratamiento previo de niobia en contacto con H_2O_2 , b) ensayo con niobia reusada. Condiciones experimentales: $[AM] = 15$ ppm, $[Nb_2O_5] = 0.05\%$, $[H_2O_2] = 1.5\%$.

Efecto de la concentración de AM

Se realizaron ensayos con una concentración inicial de AM mayor (35 ppm). En la Fig. 4a se muestra la evolución de la X del AM con concentraciones de 15 y 35 ppm, siendo la conversión final de 79% y 91%, respectivamente, lo que corresponde a concentraciones finales de 2.6 y 3.5 ppm. Se encuentra que el proceso no sólo mantuvo su efectividad, sino que presentó una mayor actividad catalítica en el período de reacción estudiado.

Estudio de lixiviación

La lixiviación de especies activas se estudió según lo descrito en la sección experimental y los resultados se presentan en la Fig. 4b. Puede observarse que la X de AM para el Test 1 es de 10% y para el Test 2 de 4%. Cuando la reacción se realizó con el catalizador heterogéneo, bajo las mismas condiciones operacionales, la X fue 48%. Cabe aclarar que se usó una concentración de H_2O_2 de 5%, a



fin de maximizar el efecto. De esta manera se deduce que existe lixiviación de especies activas de niobio, pero el efecto de la degradación de contaminante no está dado en mayor parte por este fenómeno, sino por la actividad del catalizador heterogéneo.

Es interesante destacar la lixiviación de las especies se ve incrementada por la acción del H_2O_2 en contacto con el sólido.

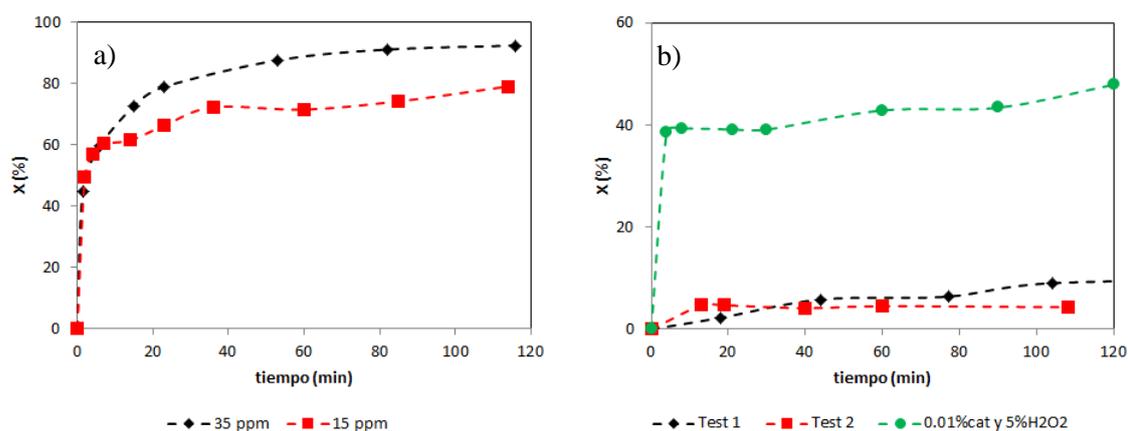


Figura 4. Degradación de AM: a) efecto de la concentración inicial de AM, condiciones de reacción: $[Nb_2O_5] = 0.05\%$, $[H_2O_2] = 1.5\%$; b) estudio de la lixiviación de especies activas, condiciones experimentales: $[AM] = 15$ ppm, $[Nb_2O_5] = 0.05\%$, $[H_2O_2] = 5\%$.

Conclusiones

El óxido de niobio V presenta propiedades catalíticas muy buenas para la descomposición del azul de metileno: es un sólido insoluble en agua, de bajo costo, con alta actividad catalítica y puede ser reutilizado. De esta forma, la niobia podría ser una alternativa viable en la industria textil para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes.

Referencias

- [1] L. Oliveira, T. Ramalho, M. Goncalves, M. Goncalves, F. Cereda, K. Carvalho, M. Nazarro, K. Sapag; Chem. Phys. Lett. 446 (2007) 133-137.
- [2] H. Scott Fogler. Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition.
- [3] N. Miložič, M. Lubej, U. Novak, P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl; Chem. Biochem. Eng. Q., 28 (2014) 215–223.
- [4] M. Khaksar, M. Amini, D. Boghaei; J. Exp. Nanosci. 10 (2015) 1256-1268.