



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH



Decoloració de tints tèxtils mitjançant partícules metàl·liques de manganès-alumini

Treball de Final de Grau

Grau en Enginyeria de Sistemes Biològics

2017

Autor: Helena Roca Bisbe

Supervisat per: Eloi Pineda

Resum

Context - La contaminació dels efluent d'aigua de la indústria tèxtil és un problema que presenta un notable impacte negatiu en l'ecosistema i que pot causar efectes tòxics perjudicials per la salut dels organismes vius. El mètode de les partícules metàl·liques (PM) és una tecnologia que ha demostrat ésser cost-eficient per degradar compostos orgànics com els tints.

Objectius - En aquest treball s'analitza l'eficàcia i característiques de la decoloració d'aigua com a solvent de diferents tints tèxtils, amb un enllaç azo com a grup cromòfor, utilitzant partícules d'aliatge manganès (Mn)-alumini (Al).

Disseny i mètodes - L'Estudi I, analitza l'eficàcia de la degradació del colorant Orange II amb PM comparant dos aliatges amb proporcions diferents de Mn i Al: $Mn_{50}Al_{50}$ i $Mn_{70}Al_{30}$. S'estudia la cinètica de degradació amb l'espectrofotòmetre comparant cada aliatge en 5 condicions diferents (de temperatures i pHs) amb 3 repeticions de cadascuna. S'analitzen els canvis en el solvent produïts per les PM utilitzant: i) Cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC), ii) Espectrometria de Masses (MS); i, iii) Espectroscòpia d'absorció atòmica de flama (AA). També, s'estudien els canvis en les PM amb microscòpia electrònica d'escombrat i sistema de microanàlisi per raig X (SEM-EDX). L'Estudi II analitza la cinètica de la degradació dels colorants Àcid Black 58 i Orange G amb les partícules $Mn_{70}Al_{30}$, utilitzant la mateixa metodologia emprada en l'Estudi I.

Resultats i discussió - L'aliatge $Mn_{70}Al_{30}$ genera resultats més eficients i amb més reproductibilitat que els assolits amb $Mn_{50}Al_{50}$, probablement degut a l'efecte de passivació de l'Al. L'anàlisi del solvent després de la intervenció identifica components intermedis i dos amines, així com alliberament del ió Mn. L'estudi de les PM identifica colorant en la seva superfície i oxigenació d'Al. L'estudi II demostra eficàcia de la intervenció pel que fa l'Àcid Black 58, però només un efecte decolorant parcial en l'Orange G. L'anàlisi SEM-EDX demostra una forta corrosió a la superfície de les partícules emprades per a decolorar l'Àcid Black 58, junt amb adsorció del colorant.

Conclusions - 1) L'estudi I confirma dades prèvies sobre l'eficàcia de les PM pel tractament d'aigua que conté Orange II com a solut; 2) Demostra una millor cinètica, i menys variabilitat de la decoloració obtinguda amb l'aliatge $Mn_{70}Al_{30}$, en relació a la intervenció alternativa; 3) El mecanisme de decoloració de l'Orange II està clarament relacionat amb el trencament de l'enllaç azo; 4) La intervenció ha estat eficaç per l'Àcid Black 58, però només molt parcialment per l'Orange G; i, finalment, 5) els mecanismes de decoloració de l'Àcid Black 58 només han estat parcialment relacionats amb el trencament de l'enllaç azo.

Resumen

Contexto - La contaminación del agua efluente de la industria textil es un problema relevante con notable impacto negativo en el ecosistema y que puede causar efectos tóxicos en la salud de los organismos vivos. El método de partículas metálicas (PM) es una tecnología que ha demostrado ser coste-eficiente para degradar compuestos orgánicos como los tintes.

Objetivos - La investigación analiza la eficacia y las características de la decoloración del agua como a solvente de diferentes tintes textiles que tienen enlace azo como grupo cromóforo. Para ello, se utilizan PM con una aleación manganeso (Mn) y Aluminio (Al).

Diseño y método - El estudio I analiza la eficacia de la degradación del colorante Orange II comparando dos aleaciones con proporciones diferentes de Mn i Al: Mn₅₀Al₅₀ y Mn₇₀Al₃₀. Se estudia la cinética de la degradación con el espectrofotómetro comparando cada aleación en 5 condiciones diferentes (de temperaturas y pHs) con 3 repeticiones de cada. Se analizan los cambios en el solvente producidos por las PM utilizando: i) Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), ii) Espectrometría de Masas (MS); y, iii) Espectroscopia de absorción atómica de llama (AA). También, se estudian los cambios en las PM con microscopía electrónica de barrido y sistema de microanálisis por rayos X (SEM-EDX). El Estudio II analiza la cinética de la degradación de los colorantes Acido Black 58 y Orange G con las partículas Mn₇₀Al₃₀. Para ello, se utiliza la misma metodología del Estudio I.

Resultados y discusión - La aleación Mn₇₀Al₃₀ genera resultados más eficientes y con más reproducibilidad que los conseguidos con Mn₅₀Al₅₀, probablemente debido al efecto de pasivación del Al. El análisis del solvente después de la intervención identifica componentes intermedios y dos aminas, así como la liberación de ión Mn. El estudio de las PM identifica colorante en su superficie y oxigenación del Al. El estudio II demuestra eficacia de la intervención con el Acido Black 58, pero únicamente un efecto parcial en el Orange G. El análisis SEM-EDX demuestra una fuerte corrosión en la superficie de las PM, junto con la adsorción del colorante en la superficie de las mismas.

Conclusiones - 1) El estudio I confirma datos previos sobre la eficacia de las PM para la decoloración del Orange II; 2) Demuestra una mejor cinética, y menor variabilidad de resultados, con la aleación Mn₇₀Al₃₀, en relación con la intervención alternativa; 3) El mecanismo de decoloración del Orange II está claramente relacionado con la rotura del enlace azo; 4) La intervención ha sido eficaz por el Acido Black 58, pero solo parcialmente para Orange G; y finalmente 5) Los mecanismos de decoloración del Acido Black 58 sólo se explican de forma parcial por rotura del enlace azo.

Abstract

Background - Dye pollution of water outflows in the textile industry has a huge negative impact on the ecosystem with significant toxic effects in the organisms. Water discoloring through the use of metallic particles (PM) constitutes a low-cost method that shows high efficiency.

Objectives - This research analyzed the efficacy and characteristics of PM-mediated water discoloring for different dyes that have an "azo" chemical bound as chromophore group. Discoloration was done using PM made of Manganese (Mn) and Aluminum (Al)

Design and methodology - Study I analyzed efficacy of the PM-mediated degradation of Orange II dye using two alloys with different proportion of Mn and Al: Mn₅₀Al₅₀ and Mn₇₀Al₃₀. The kinetics of the degradation was assessed using a spectrophotometer and comparing the two alloys in 5 different conditions (of temperatures and pH) with 3 replicas of each. Changes in the solvent (water) produced by PM are analyzed with: i) High performance liquid chromatography (HPLC), ii) Mass Spectrometry (MS); and, iii) Atomic Absorption flame spectrometry (AA). Changes in the characteristics of the PM were also studied through Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). Study II analyzed the kinetics of the degradation of both Acid Black 58 and Orange G dyes using Mn₇₀Al₃₀ particles. Methodological aspects were similar to those used in Study I.

Results and discussion - Mn₇₀Al₃₀ showed higher efficacy and reproducibility discoloring Orange II than the alternative intervention (Mn₅₀Al₅₀). These results may be explained by the effect of passivation of the Al surface. The analysis of the solvent after the intervention identified several intermediary components and two amines, as well as liberation of Mn ions. Examination of PM identified dye in the PM surface and oxygenation of Al. Study II showed efficacy of the intervention on Acid Black 58 dye, but only partial discoloration was observed in the solution with Orange G. The SEM-EDX analysis showed big corrosion and adsorption of the colorant in the surface of PM used for discoloration of Acid Black 58.

Conclusions - 1) Study I confirms previous data regarding efficacy of PM for discoloring water solutions containing Orange II as solute; 2) We observed enhanced discoloration with the Mn₇₀Al₃₀ alloy as compared with the alternative intervention; 3) The discoloration mechanism of Orange II seems clearly related with cleavage of the azo bound; 4) We showed efficacy of Acid Black 58 discoloration, but it was only partially seen for Orange G; and, finally, 5) The discoloration mechanisms of Acid Black 58 seem only partially related with cleavage of the azo bound.

Agraïments

Dono les gràcies al meu tutor, Eloi Pineda, per la supervisió i seguiment i a Mitra Aboli per haver-me ensenyat les tècniques per poder realitzar el treball autònomament. A L'ESAB i l'UPC- Besòs per facilitar els equips per a realitzar els estudis i a Lluïsa Escoda per haver cedit les instal·lacions i material de Girona per els anàlisis de l'aigua. Finalment dono les gràcies a la meva família i amics per haver-me donat suport moral al llarg d'aquest trimestre curt, però intens.

Índex

1. Introducció.....	13
1.1 Context actual.....	13
1.2. Colorants	13
1.3 Tractaments per decolorar	17
Tractament amb partícules metàl·liques per degradar l'enllaç azo	17
2. Hipòtesis i objectius	20
3. Materials i mètodes.....	21
3.1 Mostres d'estudi.....	21
Partícules metàl·liques.....	21
Colorants azoics.....	22
3.2 Protocol experimental i dissolucions.....	24
Estudi I.....	24
<i>Tractament de degradació del colorant Orange II</i>	24
<i>Anàlisi de l'aigua decolorada</i>	25
<i>Anàlisi de les partícules MnAl</i>	27
Estudi II.....	27
<i>Tractament de degradació del colorant Acid Black 58 i Orange G</i>	27
<i>Anàlisi de les partícules metàl·liques MnAl</i>	28
3.3. Anàlisi de dades.....	29
4. Resultats i discussió.....	30
4.1. Estudi I.....	30
<i>Tractament de degradació del colorant Orange II</i>	31
<i>Anàlisi de les partícules MnAl:</i>	38
<i>Resum estudi I</i>	43
4.2. Estudi II.....	44
<i>Tractament de degradació del colorant Acid Black 58 :</i>	45
<i>Anàlisi de les partícules metàl·liques MnAl :</i>	48
<i>Tractament de degradació del colorant Orange G:</i>	50
<i>Resum estudi II</i>	53
5. Conclusions	54
6. Bibliografia	55
7. Annexes	57

Índex de figures

Figura 1-1: Divisió de classes de colorants orgànics i inorgànics. Modificació de [1] (pg. 14)

Figura 1-2 : Espectre Electromagnètic on el visible és el rang de longituds d'ona de 400-700 nm (pg. 15)

Figura 1-3: Identificació de la posició del grup cromòfor, auxocrom i cromògens en el colorant 4-Hydroxyazobenzene (pg. 15)

Figura 1-4: Esquema de l'enllaç azo i de les amines aromàtiques amb la presència de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, que afavoreix l'ambient reductor perquè es trenqui l'enllaç i es formin les amines. (pg. 16)

Figura 1-5: Esquema de la degradació de l'enllaç azo del colorant Acid Orange II en una solució usant MVZ de Fe i productes resultants del trencament de l'enllaç junt amb les reaccions dels elements que hi intervenen [2] (pg. 19)

Figura 3-1: Recta de calibratge d'Orange II ($R^2=0,99$, $y=0,055x$) al pic màxim. (pg.25)

Figura 3-2: Cromatògraf líquid d'alta resolució (HPLC). (pg. 26)

Figura 3-3: Espectròmetre de Masses (MS) (pg. 26)

Figura 3-4: Rectes de calibratge de l'Al i Mn per a l'absorció atòmica (pg. 26)

Figura 3 -5: Recta de calibratge d'Acid Black 58 ($R^2=0,99$, $y=0,0021x$) al pic màxim. (pg. 28)

Figura 3 -6: Recta de calibratge d'Orange G ($R^2=0,99$, $y=0,039x$) al pic màxim. (pg. 28)

Figura 3-7: Esquema dels passos generals del disseny experimental i les proves que s'hi realitzen. (pg. 29)

Figura 4-1: Espectre d'absorbància d'una solució amb 40mg/L de colorant Orange II. (pg. 30)

Figura 4-2: Aigua colorada amb 40mg/L d'Orange II (Esquerra) i aigua decolorada un cop tractada amb PM (dreta). (pg. 30)

Figura 4-3: Cinètica de degradació de la solució de 100 mL d'Orange II mitjançant 50 mg de partícules $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ a 25 °C (pg. 31)

Figura 4-4: Cinètica de degradació de la solució de 100 mL d'Orange II mitjançant 50 mg de partícules $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ a 25 °C (pg. 31)

Figura 4-5: Cinètica de la reacció a 25 °C i 45 °C utilitzant 50 mg de PM de $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ per decolorar 100 mL de solució. (pg. 32)

Figura 4-6: Cinètica de la reacció a 25 °C i 45 °C graus utilitzant 50 mg de PM de $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ per decolorar 100 mL de solució (pg. 32)

Figura 4-7: : Cinètica teòrica i mitjana dels experiments amb l'error experimental de les reaccions a pH 4, 7 i 10 utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{70}Al_{30}$ per decolorar 100 mL de solució. (pg. 33)

Figura 4-8: : Cinètica teòrica i mitjana dels experiments amb l'error experimental de les reaccions a pH 4, 7 i 10 utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{50}Al_{50}$ per decolorar 100 mL de solució. (pg. 33)

Figura 4-9: Perfil d'elusió de l'HPLC (a) del blanc, que és aigua destil·lada. (b) de l'Orange II i els espectres de massa del pic "1" del min.9,8- 10 per (c) $\lambda = 483$ nm anió (d) $\lambda = 483$ nm catió. (pg. 34)

Figura 4-10. (a) Perfil d'elusió de l'HPLC de la solució amb Orange II decolorada amb les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) a 25 °C i a longitud d'ona 250nm. (b) Els espectres de massa dels pics 1,3,5,6,7,10 i 12 (enumeració a la part superior esquerra). (pg. 35)

Figura 4-11 Esquema de la degradació d'enllaços azo usant partícules metàl·liques MnAl on hi veiem els productes del tractament de decoloració: el colorant, la fase intermèdia i dues amines. (pg. 36)

Figura 4-12: Quantitat de Mn o Al en ppb que es troben dispersos en l'aigua que ha estat decolorada a $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) i $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) a pH 4 i $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) a pH 4. (pg. 37)

Figura 4-13: Morfologia de la superfície de les PM inicials. Foto realitzada amb un zoom d'enfoc de 4000 SEM-SE. (pg. 38)

Figura 4-14: Morfologia de la superfície de les partícules després de la degradació d'Orange II. Foto realitzada amb un zoom d'enfoc de 4000 SEM-SE. (pg. 38)

Figura 4-15: Imatge del líquid del rentat de partícules amb Aigua i Etanol després d'haver-les assecat quan ja havien fet el tractament de decoloració d'Orange II. (pg. 38)

Figura 4-16: Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h). (a) Zoom de x400 d'una mostra de partícules on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules. (pg. 39)

Figura 4-17: Distribució nominal dels àtoms de l'EDX que es troben a les PM ($Mn_{50}Al_{50}$ (60h)) inicials. (pg. 39)

Figura 4- 18 Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) resultes de la degradació de Orange II a 25 °C. (a) Imatge realitzada a x400 d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules. (pg. 40)

Figura 4- 19: Resum de la distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM ($Mn_{50}Al_{50}$ (60h)), un cop han estat utilitzades (pg. 40)

Figura 4 - 20 : Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) (a) Imatge d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE) amb un zoom de la superfície a analitzar. (b) Mn i Al i C i O a la superfície d'una de les partícules. (pg. 41)

Figura 4-21 : Resum de la distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM ($Mn_{70}Al_{30}$ (60h)), un cop han estat utilitzades. (pg. 41)

Figura 4-22 : Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) resultes de la degradació de Orange II a 25 °C. (a) Imatge realitzada a x400 d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules. (pg. 42)

Figura 4-23 : Resum de la distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM ($Mn_{70}Al_{30}$ (60h)), un cop han estat utilitzades. (pg. 42)

Figura 4-24: Representació de l'interacció entre el colorant i la partícula metàl·lica i les reaccions que en resulten. (pg. 43)

Figura 4-25: Espectre d'absorbància d'una solució amb 150mg/L de colorant Orange G. (pg. 44)

Figura 4-26: Aigua colorada amb 150mg/L d'Àcid Black 58. (pg. 44)

Figura 4-27: Aigua colorada amb 150mg/L d'Àcid Black 58 un cop tractada amb PM ($Mn_{70}Al_{30}$). (pg. 44)

Figura 4-28: Cinètica de degradació de l'Àcid black 58 mitjançant les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 25 °C. (pg. 45)

Figura 4-29: Cinètica de degradació de l'Àcid black 58 mitjançant les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 45 °C. (pg. 45)

Figura 4-30: Cinètica de degradació de l'Àcid black 58 mitjançant 100 mg partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 45)

Figura 4-31: Cinètica de degradació de l'Àcid black 58 mitjançant 500 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 45)

Figura 4-32: Cinètica de degradació de la solució a pH 4 amb Acid black 58 amb les partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 45)

Figura 4-33: Cinètica de degradació de la solució a pH 7 amb Acid black 58 amb partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 45)

Figura 4-34: Cinètica de degradació de la solució a pH 10 amb Acid black 58 amb partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 45)

Figura 4-35: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant PM($Mn_{70}Al_{30}$) amb temps de mòlta mecànica de 30h. (pg. 46)

Figura 4-36: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant PM($Mn_{70}Al_{30}$) amb temps de mòlta mecànica de 60h. (pg 46)

Figura 4-37: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 a pH 4, 7 i 10 mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (pg. 46)

Figura 4-38: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ al llarg de diferents hores de tractament. (pg. 47)

Figura 4-39: Mostra de decoloració després d'un procés de centrifugació durant 10min. On les PM havien estat en contacte durant 2h. (pg. 47)

Figura 4-40: Morfologia de la superfície de les PM. Foto realitzada amb un zoom d'enfoc de 4000 SEM-SE. (pg. 48)

Figura 4-41: Morfologia de la superfície de les PM després de la degradació d'Àcid Black 58. Foto realitzada amb un zoom d'enfoc de 4000 SEM-SE. (pg. 48)

Figura 4-42: Imatge del líquid provinent del rentat de partícules amb aigua i etanol després d'haver-les assecat quan ja havien fet el tractament de decoloració de l'Àcid Black 58. (pg.48)

Figura 4-43 Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) resultes de la degradació de Orange II a 25 °C. (a) Imatge realitzada a x400 d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules. (pg. 49)

Figura 4-44: Resum de la distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM ($Mn_{70}Al_{30}$ (60h)), un cop han estat utilitzades per al tractament de degradació (pg. 49)

Figura 4-45: Espectre d'absorbància d'una solució amb 40mg/L de colorant Orange G. (pg. 50)

Figura 4-46: Cinètica teòrica amb la mitja dels experiments i l'error de les reaccions a 25 °C utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{70}Al_{30}$ per decolorar 100 mL de solució. (pg. 51)

Figura 4-47: Cinètica teòrica amb la mitja dels experiments i l'error de les reaccions a 45 °C utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{70}Al_{30}$ per decolorar 100 mL de solució. (pg. 51)

Figura 4-48: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant 100 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 51)

Figura 4-49: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant 500 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 51)

Figura 4-50: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant 1000 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 51)

Figura 4-51: Cinètica de degradació de la solució a pH 4 amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 52)

Figura 4-52: Cinètica de degradació de la solució a pH 7 amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 52)

Figura 4-53: Cinètica de degradació de la solució a pH 10 amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$. (pg. 52)

Figura 4-54: Cinètica de degradació de la solució d'Orange G mitjançant partícules ($Mn_{70}Al_{30}$) amb un temps de mòlta mecànica de 30h. (pg. 52)

Figura 4-55: Cinètica de degradació de la solució d'Orange G mitjançant partícules ($Mn_{70}Al_{30}$) amb un temps de mòlta mecànica de 60h. (pg. 52)

Figura 4-56: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ al llarg de diferents hores de tractament. (pg. 53)

Índex de taules

Taula 1-1: Alguns grups cromòfors presents en els compostos orgànics. (pg. 15)

Taula 3-1: Característiques del colorant Orange II (pg. 22)

Taula 3-2: Característiques del colorant Àcid Black 58 (pg. 23)

Taula 3-3: Característiques del colorant Orange G (pg. 23)

Símbols i acrònims

Al – Alumini

a.u – Unitats d'absorbància

CI – Índex de color

Csat – Concentració de saturació

ln – Logaritme neperià

MVZ- Metalls de València Zero

Mn – Manganès

mg – Mil·ligrams

ml – Mil·lilitres

nm – Nanòmetres

PM – Partícules metàl·liques

ppb- Parts per bilió

t – Temps

T – Transmittància

t – Temps

τ – Temps característic de la reacció

UV- Ultra Violet

μm - Micròmetres

λ – Longitud d'ona

1. Introducció

En aquesta primera secció es realitzarà una breu explicació sobre la situació actual de les aigües contaminades per colorants i els factors que hi intervenen. S'introduirà el concepte de colorant, com es classifiquen els colorants i el funcionament dels grups de colorants amb enllaç azo. Finalment, s'exposaran els mètodes de decoloració existents i els que estan en fase d'investigació. En aquest últim apartat, analitzarem la tècnica de les partícules metàl·liques, útils per tractar les aigües que contenen colorants azo.

1.1 Context actual

La contaminació dels efluent d'aigua de la indústria tèxtil és un problema que presenta un notable impacte ambiental. Es ben conegut que aquesta indústria utilitza una gran quantitat d'aigua que acumula diferents tipus de productes durant els processos de producció. Entre les diverses substàncies contaminants hi trobem: productes químics alcalins o àcids; colorants; aerosols i components que presenten una elevada demanda química (DQO) i biològica d'oxigen (DBO). La contaminació fa que l'ús d'aquesta aigua industrial només sigui factible si ha estat prèviament tractada de forma adequada [3].

La magnitud de l'impacte ambiental també ve determinat pel gran volum d'aigua que es requereix en cada etapa del procés industrial i la complexitat de la gestió d'aquestes aigües residuals. Per exemple, Xina, que representa el 54% de la indústria tèxtil mundial, allibera anualment 70 mil milions de tones d'aigua provinents d'aquesta activitat industrial, amb una taxa d'increment de l'1% anual durant els últims anys (Wang et al. 2010).

Els colorants contribueixen de forma molt significativa a la contaminació de les aigües residuals de la indústria tèxtil. S'estima que cada any s'alliberen 200 mil tones de material colorant al medi ambient [4]. A més, la complexitat dels tractaments per a la depuració de colorants de les aigües efluent ve determinada per una sèrie de factors característics de la indústria del tèxtil com són: la gran producció, la varietat en la composició, la resistència a la depuració dels colorants utilitzats, l'alt consum d'aigua del procés de producció i, per tant, l'elevada pèrdua de colorants als efluent.

1.2. Colorants

El colorant és una substància que, al ser absorbida per altres materials en què es dispersa o en reaccionar-hi, proporciona un tipus determinat de coloració. A causa de la varietat dels materials a teyir i de la diversitat d'exigències imposades per l'ús final del material que es vol acolorir, en el comerç hi ha molts centenars de colorants diferents. L'aplicació més destacada dels colorants és la tintura dels tèxtils, però també són utilitzats en l'acoloriment del paper, el cuir, els plàstics i els aliments.

Classificació dels colorants: Orgànics i inorgànics

A causa de la diversitat d'aplicacions, trobem en el comerç 10.000 tipus de colorants orgànics i inorgànics i cada any es produeixen 7×10^5 tones de colorants sintètics. Tal com es veu a la figura 1-1, els colorants es classifiquen entre els orgànics i els inorgànics. S'introdueix el concepte pigment on es fa la distinció amb els colorants ja que aquests primers solen ser insolubles en aigua i els colorants són solubles. Malgrat els pigments apareixen en els dos grups, orgànics i inorgànics, a vegades s'adopta el nom genèric de colorant pel orgànics i de pigment pels inorgànics

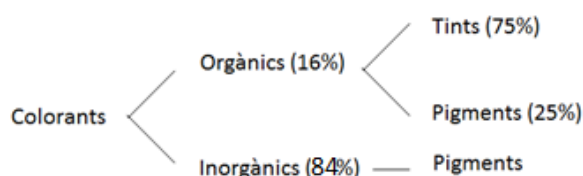


Figura 1-1: Divisió de classes de colorants orgànics i inorgànics. Modificació de [1]



En aquest estudi només tractarem els colorants orgànics, que constitueixen el 16% de tots els colorants. Són molècules que es dissolen en el medi, tendeixen a tenir un color intens, solen ser fàcils de produir, però també tenen poca durabilitat, poca estabilitat en el solvent i tenen facilitat a migrar del teixit.

Classificació dels colorants comercials

A nivell comercial, hi ha un sistema de classificació internacional dels colorants orgànics anomenat *Colour Index (CI)*, que publica la *Society of Dyers and Colourists* des de l'any 1924. En aquest sistema, cada tint té un nom genèric determinat per les seves característiques d'aplicació i una identificació CI basada en l'estructura química. Un exemple seria Àcid Orange 7, CI: 15510. L'objectiu d'aquesta nomenclatura és la identificació unívoca dels colorants orgànics per evitar confusions. De totes maneres, sovint els colorants comercials es classifiquen per altres criteris com són: les propietats que en determinen l'aplicabilitat industrial (solubilitat, afinitat, velocitat de tinció, etc...), o bé, les seves característiques químiques.

Pel que fa a l'estructura química, els colorants es caracteritzen per la natura dels grups cromòfors (*nitro, azo, vinil, etc.*). Aquests grups són la regió de la molècula del colorant responsable del color, que depèn de l'estructura química del grup cromòfor, tal com s'indica a la taula 1.

Taula 1-1: Alguns grups cromòfors presents en els compostos orgànics

Grups Cromòfors	
Grup vinil	C=C
Grup etilè	C≡C
Grup carbonil	C=O
Grup azometina	C=N
Grup azo	N=N
Grup nitro	NO ₂
Grup sulfòxid	S=O
Anthraquinones	
Phthalocyanines	

Els grups *cromòfors* són grups amb enllaços covalents insaturats que, si absorbeixen llum en la regió del visible (400-700 nm), apareixen colorats d'una forma o d'una altra, depenent de les seves propietats electròniques. Quan aquest grup cromòfor es trenca, la molècula perd el color, i l'absorció de la llum canvia i passa de l'espectre visible a l'ultraviolat (UV) o a l'infraroig, zones no visibles de l'espectre electromagnètic, tal com s'indica a la Figura 1-2 [5]. Cal dir que el color que percep l'ull humà és el complementari del que correspon a la banda d'absorció.

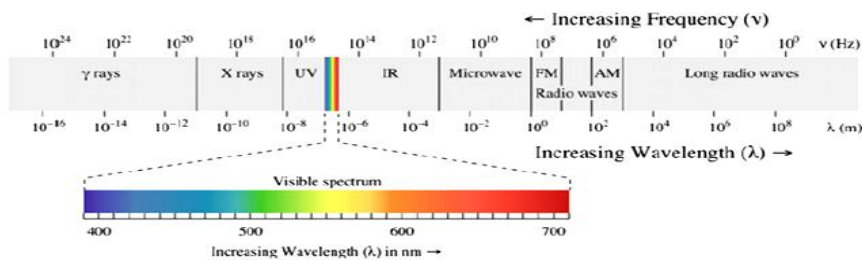


Figura 1-2 : Espectre Electromagnètic on el visible és el rang de longituds d'ona de 400-700 nm

Associats al grup cromòfor hi ha dos altres grups enllaçats que també contribueixen a determinar el color, són els grups *auxocrom* i *cromogen*. El grup auxocrom és el responsable de la fixació a les fibres tèxtils. Fa variar la intensitat de l'absorció màxima (λ_{max}) i alhora desplaça l'absorció cap a les longituds d'ona més llargues. El grup cromogen pot ser colorat degut a la unió amb els altres dos components (Figura 1-3) [1].

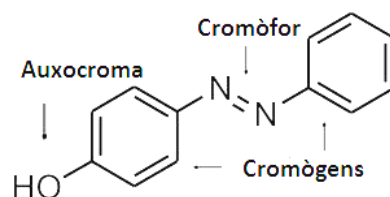


Figura 1-3: Identificació de la posició del grup cromòfor, auxocroma i cromògens en el colorant 4-Hydroxyazobenzene

Els colorants amb enllaç azo

Entre els diferents grups cromòfors, els més destacats són els *grups azo*, caracteritzats per l'enllaç -N=N-. Aquests enllaços es troben en el 70% de les estructures de colorants comercials que es manufacturen al món. Són un dels grups cromòfors més importants i dels més utilitzats en la indústria tèxtil degut a les fàcils condicions de treball (tenyeix a una temperatura de 60 °C amb molta rapidesa). A més, ofereixen un gran rang de colors amb molta intensitat. S'ha observat que les concentracions d'aquests grups de colorants en aigües efluentes de les indústries tèxtils pot arribar a 500 ppm. Cal tenir present que una quantitat molt més petita, de 1ppm, ja és visible a l'aigua [4].

S'han fet estudis d'impacte ambiental d'aquests tipus de colorants i s'ha vist que poden ser perjudicials per la salut i per el medi ambient degut a les grans quantitats d'aigua efluent amb aquests tipus de colorants i a la seva naturalesa química.

L'any 2002, la Unió Europea va prohibir certs compostos azoics. La raó és que en un 5% dels casos la reducció d'aquestes substàncies produeix el seu trencament i genera la producció de substàncies perilloses, anomenades amines aromàtiques (Figura 1-4), que formen part d'un grup de 24 compostos llistats com a carcinògens. Els grups azo també poden causar efectes mutàgens als animals depenent de la concentració i exposició del component [4].

Pel que fa a l'impacte en el medi ambient, un dels principals problemes és la reducció de la llum que incideix en l'aigua degut al l'absorció del color. Això fa que hi hagi un disminució de l'activitat fotosintètica, fet que genera deficiència d'oxigen a l'aigua i altera els cicles biològics de diferents espècies de la biota aquàtica [4].

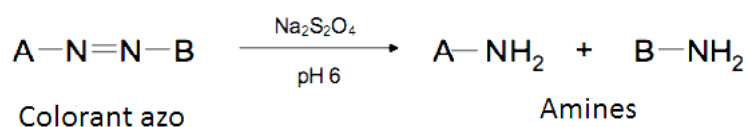


Figura 1-4: Esquema de l'enllaç azo i de les amines aromàtiques amb la presència de Na₂S₂O₄, que afavoreix l'ambient reductor perquè es trenqui l'enllaç i es formin les amines.

No hi ha un consens internacional respecte a la legislació dels límits d'alliberament al medi dels efluentes que contenen compostos azo. Alguns països com USA, Canada, Austràlia i les nacions de la UE són líders en legislació sobre el tema i altres països la copien. Cal esmentar que hi ha països que només indiquen límits de concentració recomanats i no obligats [4].

Els tractaments d'aquests compostos són difícils de regular, ja que, si no hi ha legislació, no es prenen mesures conseqüents. Malgrat tot, existeixen diversos mètodes per degradar el color encara que, degut a la varietat de composicions, no tots els mètodes són eficients per a tots els colorants.

1.3 Tractaments per decolorar

La biodegradabilitat natural dels colorants en sistemes aquàtics és molt lenta, normalment triga 28 dies, però alguns colorants orgànics no aconsegueixen prou biodegradabilitat en aquest interval de temps. Com que el procés natural és lent i hi ha sobre-contaminació existeixen mecanismes que accelerin i catalitzin el procés per combatre el problema[5].

Existeixen diversos mètodes fisicoquímics i biològics per decolorar:

- Els **mètodes físics** inclouen diferents mètodes de precipitació (coagulació, floculació, sedimentació), mètodes d'adsorció amb suports orgànics o inorgànics (carbó actiu, silicagel, fangs actius), filtració, osmosis inversa, etc.
- Els **tractaments químics** són aquells en què s'usen compostos químics que faciliten processos d'oxidació (reacció Fenton, ozó, radiació UV, peroxidasa, compostos amb Cl^+), reducció, intercanvi iònic i neutralització.
- Els **tractaments biològics** dependran sempre de la presència d'oxigen, per tant només podran ser aplicats tractaments aeròbics. Normalment s'apliquen els fangs biològics amb aeració.

Cada colorant té unes característiques concretes i es necessitarà el tractament corresponent perquè degradi més eficaçment en termes de temps. Els tractaments esmentats anteriorment presenten alguns desavantatges i és per això que s'ha seguit investigant amb voluntat de trobar un bon mètode.

Actualment, hi ha nous mètodes que s'estan investigant, més barats i més eficients, per a la decoloració. Exemples d'aquestes tecnologies emergents són: Processos avançats d'oxidació, millora en els processos fisicoquímics, investigació en degradació per fongs i bacteries, tecnologies de coloració sense ús d'aigua, biologia sintètica i degradació amb metalls de valència zero (MVZ).

Aquest últim tractament, denominat també tractament amb partícules metàl·liques (PM) s'ha investigat recentment en colorants orgànics i ha proporcionat molt bons resultats fins al moment, calen més estudis per veure'n els límits.

Tractament amb partícules metàl·liques per degradar l'enllaç azo

El procés de reducció de l'enllaç azo per **metalls de valència zero (MVZ) o partícules metàl·liques (PM)** ha estat molt estudiat per a la remediació mediambiental. S'han utilitzat per al tractament d'aigües i terres contaminades de compostos clorats, nitrats, metalls pesants i fins i tot desoxidació de pesticides i colorants. Entre aquests compostos hi ha la reducció dels colorants azoics, explicats anteriorment.

MVZ es creu que és prometedor degut al baix cost, sobretot pel que fa la despesa energètica, i amb ràpida eficiència i conveniència en l'operació en aplicacions pràctiques de degradació en els casos estudiats [6].

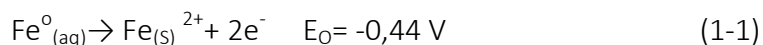
Pel que fa al funcionament d'aquestes partícules, generalment procedeixen a la degradació dels contaminants orgànics a partir de la reducció química. També pot ser que es produeixi adsorció simultàniament o fins i tot precipitació.

Sigui quin sigui el mecanisme de decoloració, hi haurà diversos factors que en determinaran l'eficàcia:

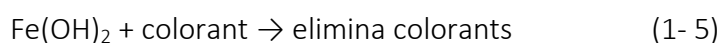
a) En primer lloc, la superfície activa dels MVZ és important, per tant, el principal determinant de l'eficàcia és el procés de preparació d'aquestes partícules. Com més superfície i mobilitat té la partícula, més contacte amb el colorant i, per tant, més reactivitat.

b) En segon lloc, cal una bona reactivitat per part del catalitzador. Es genera una reacció redox en la qual la superfície del metall perd electrons, per tant s'oxida, i trenca l'enllaç azo de la molècula orgànica del colorant la qual es redueix [7]. El temps de la reacció solen variar molt i dependrà dels reactius o els diferents mecanismes que es poden produir i interferir.

La degradació de molècules orgàniques amb metalls de valència zero es produïda per un seguit de reaccions les quals s'explicaran a continuació. Posem com exemple el cas de les MVZ de Fe^0 , que tenen un potencial de reducció elevat (1-1) que permet reduir els enllaços azo de forma eficient gràcies a la facilitat per oxidar-se i cedir electrons, afavorint la reducció de les molècules orgàniques com el colorant.



S'inicia la corrosió del Fe de valència zero, és a dir, la ionització del metall (1-2). Els electrons derivats del metall són capturats per protons generant H_2 (1-3), que amb la presència del metall hidrogenat catalitzador genera hidròxid de Fe (1-4). Aquest reacciona trencant la molècula orgànica que en el nostre cas és el colorant (1-5). També pot ser que els electrons siguin directament donats als grups funcionals dels compostos finals [8].



El mecanisme de degradació de l'enllaç azo a la superfície dels MVZ s'il·lustra a la figura 1-5. Aquest esquema és una representació de la decoloració del colorant Orange II tractat amb partícules de ferro. Veiem el trencament del doble enllaç i les amines com a productes de la reacció després que hagin succeït totes les subreaccions explicades anteriorment.

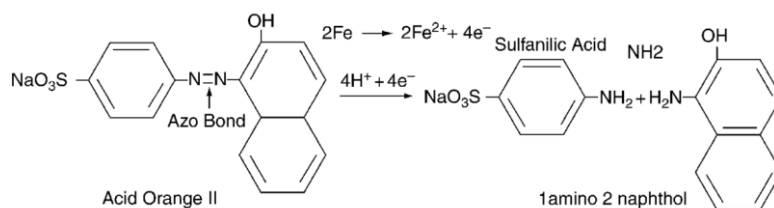


Figura 1-5: Esquema de la degradació de l'enllaç azo del colorant Acid Orange II en una solució usant MVZ de Fe i productes resultants del trencament de l'enllaç junt amb les reaccions dels elements que hi intervenen [2].

Com a metalls zero valents es poden fer servir diferents elements. Els més utilitzats han estat el ferro [9] i el magnesi [10], però també trobem zinc [11], titani [10] o Mn [12] i Al [13], entre d'altres que tinguin alts poders reductors per degradar compostos orgànics.

Hi ha diversos estudis que corroboren la descontaminació dels compostos azo usant partícules metàl·liques. Cal esmentar que hi ha molts experiments realitzats però sovint s'utilitzen variacions dels colorants més comercials o dels que estan demostrats que funcionen millor. Els colorants azo més comunament utilitzats als estudis són Reactive Black 5 [13], Methyl Orange [7], Orange I [14], Orange II [12], Acid Orange 7 [7] tot i que hi ha estudis amb múltiples colorants diferents com Drimarene Red, Remazol Brown, Drimarene Navy, Tartrazine, Direct Blue, Sudan I, Congo Red, Blau de metilè, Amarant, etc.

Tot i que sembla que hi ha molts estudis, encara en calen molts més per comprovar que les PM són eficients per a la majoria de colorants comercials. S'ha de demostrar que és un mètode eficient de forma generalitzada per als colorants azo. Caldrà saber-ne tots els factors minuciosament a partir de la recerca i la validació dels resultats. Abans d'implementar cap tecnologia haurà d'estar molt ben estudiada.

2. Hipòtesis i objectius

En base a la recerca sobre la degradació de l'enllaç azo establim la **hipòtesi general** que és possible decolorar l'aigua contaminada amb tints tèxtils a partir del contacte amb les partícules metàl·liques. Existeixen una gran varietat de partícules metàl·liques que s'han comprovat que funcionen.

L'**objectiu general** del present treball serà estudiar la viabilitat i l'eficiència de degradar l'enllaç azo d'aigua colorada amb un tint tèxtil mitjançant partícules metàl·liques de manganès i alumini (MnAl). Per comprovar-ho durement a terme els següents estudis, en cadascun dels quals ens formularem unes hipòtesis concretes amb els objectius corresponents.

Estudi I:

- **Hipòtesi:** En estudis anteriors s'ha comprovat que la solució amb Orange II es decolora amb èxit mitjançant les partícules metàl·liques MnAl. Se suposa que el procés de decoloració succeeix pel mètode de degradació en el que l'Alumini és l'element determinant de la reacció de degradació de l'enllaç azo, degut a que té més reactivitat.
- **Objectiu:** Es farà un estudi de cinètica per estudiar l'activitat del Manganès (Mn) i l'Alumini (Al) alhora de degradar i això es comprovarà utilitzant partícules MnAl amb proporcions diferents de cada element: partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (70% Mn i 30% Al) i partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (50% Mn i 50% Al), ambdós produïdes amb el mateix procés de mòlta mecànica de 60h. Servirà per fer un anàlisi comparatiu de quines partícules funcionen millor i per tant quin és l'element determinant (Al o Mn). Un cop fet l'estudi, es farà l'anàlisi de l'aigua i de les partícules metàl·liques de cada composició per veure com han interaccionat amb el colorant durant el procés de decoloració.

Estudi II:

- **Hipòtesi:** Vist que les partícules metàl·liques MnAl funcionen pel colorant Orange II, suposem que també són capaces de decolorar, pel mètode de degradació de l'enllaç azo, altres colorants com l'Orange G i l'Acid Black 58.
- **Objectiu:** Es comprovarà, mitjançant estudis cinètics en diferents condicions (Temps, Temperatura, pH, propietats i quantitats de partícules), si les partícules metàl·liques amb composició $Mn_{70}Al_{30}$ són capaces de decolorar i degradar l'enllaç azo en els colorants Orange G i Acid Black 58. En el cas que hi hagi decoloració completa es procedirà a l'anàlisi de les partícules per entendre el mecanisme.

3. Materials i mètodes

En aquesta secció s'explicaran els materials escollits per portar a terme els experiments; el disseny experimental de l'estudi confeccionat per decolorar l'aigua contaminada amb tints tèxtils; les tecnologies utilitzades per a la caracterització de les partícules i les mostres d'aigua amb colorant i la forma d'analitzar i interpretar els resultats.

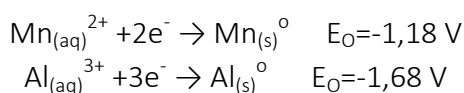
3.1 Mostres d'estudi

Partícules metàl·liques

Les partícules metàl·liques (PM) s'utilitzen per desencadenar la reacció per degradar el grup cromòfor dels colorants escollits. Existeixen molts tipus de PM i encara se n'han d'investigar més per estudiar-ne l'eficiència en aquesta aplicació. Les partícules poden ser d'un sol tipus de metall de valència zero o d'aliatges de diferents elements metàl·lics en proporcions diverses. S'explica a continuació com s'obtenen les PM; on primer es formula la composició d'aquestes i després es procedeix a la producció d'aquestes.

La **composició de les PM** consta de la composició nominal d'aquests aliatges els quals es combinen mitjançant el procediment de soldadura per arc elèctric. En l'experiment s'utilitza l'**aliatge Manganès-Alumini** del qual s'estudien dues proporcions diferents de percentatges realitzats en fracció del pes molar: $Mn_{70}Al_{30}$ (70% Mn i 30% Al) i $Mn_{50}Al_{50}$ (50% Mn i 50% Al).

Els potencials estàndards de reducció del manganès i l'alumini per separat a condicions normals, és a dir a una temperatura de 25 °C / 298.15 K, una pressió de 1 atm / 100 kPa y en una solució aquosa són:



El fet de que hi hagi alts potencials de reducció, com és el cas dels d'aquests dos elements, indica que poden tenir una bona capacitat per decolorar. L'alumini presenta una tendència a oxidar-se més elevada que no pas el manganès.

No només la composició afecta en una millor o pitjor eficiència per degradar cada colorant, també la forma de producció modifica les característiques de la reacció. El mètode de producció inclou diferents factors que són determinants per la forma final de les partícules, com per exemple el temps dels intervals consecutius de mòlta i de refredament de les partícules, entre d'altres.

La **producció de les partícules metàl·liques** consisteix en posar les mostres d'aliatge, de les quals ja s'ha creat la composició, dins d'un molí d'alta energia amb un cilindre de boles d'un material dur (8000M MIXER/MILL) sota una atmosfera d'argó. Es van dissenyar 3 mostres de partícules que van ser respectivament treballades a 20, 30 i 60 hores sense incloure els intervals d'espera (5 min per cada 10 min treballats).

Depenent del temps de treball, la velocitat de la rotació, la quantitat de mostra inicial, el tipus de contenidor i les boles del molí o el temps de repòs entre mòltes, entre d'altres factors, farà variar l'estructura interna de les partícules, és a dir, la fase cristal·lina i la mida dels grans cristal·lins, així com també la mida i la forma exterior de les PM.

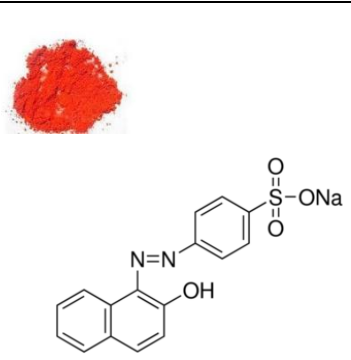
Donem més importància a l'estona que treballa el molí ja que per més hores de treball obtindrem partícules amb més alta superfície específica, i això significa més superfície de contacte entre la pols metàl·lica i el colorant per degradar. Més temps determina també un mida de partícules més petita. Com més petites són les partícules implica que seran més rígides i per tant tindran més impacte al trencar l'enllaç [15].

Colorants azoics

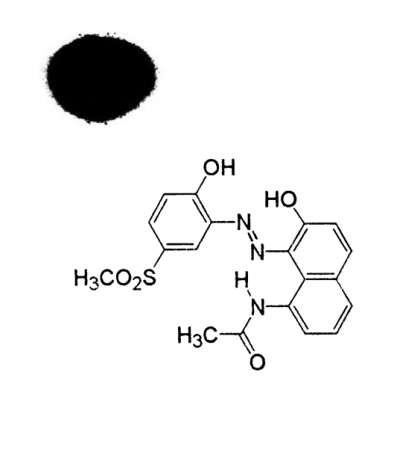
A priori s'han escollit colorants que segons la bibliografia llegida són susceptibles de degradar-se mitjançant tractament amb PM. Els principals criteris de selecció han estat que tinguessin un enllaç azo, que fos un colorant comercial, una longitud d'ona de màxima absorció, que no fos altament tòxic per les condicions de treball i que hi hagués prou bibliografia per comparar els resultats amb altres treballs.

Els colorants utilitzats són Orange II, Orange G i Acid Black 58 i han estat subministrats per Sigma-Aldrich. A les taules que hi ha a continuació es poden veure les propietats més rellevants de cada un dels colorants escollits.


Taula 3-1: Característiques del colorant Orange II

Orange II : 4-(2-Hydroxy-1-naphtylazo)benzenesulfonic acid sodium salt, Acid Orange 7, Acid Orange A, Tropaeolin 000 No. 2, Sodium salt		
	Formula empírica	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ SO ₄ Na
	CAS	633-96-5
	CI	15510
	Pes molecular(g/mol)	350.32
	λ _{max} (nm)	483
	Salut	2
	Inflamabilitat	1
	Reactivitat	0
	Característiques	Single azo, >85% de colorant
	Casa comercial	Sigma Aldrich (195235)

Taula 3-2: Característiques del colorant Àcid Black 58

Acid Black 58: Neutral Grey BL, Acid Grey BLN, Acid Grey GL, Irgalan Grey BL...		
	Formula empírica	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₅ S
	CAS	12218-94-9/71839-85-5
	Cl	12230
	Pes molecular(g/mol)	399,42
	λ _{max} (nm)	689
	Salut	-
	Inflamabilitat	-
	Reactivitat	-
	Característiques	Single azo, metal complex
	Casa comercial	Sigma aldrich (S-467014)

Taula 3-3: Característiques del colorant Orange G

Orange G : 1-Phenylazo-2-naphthol-6,8-disulfonic acid disodium salt, 7-Hydroxy-8-phenylazo-1,3-naphthalenedisulfonic acid disodium salt, Acid Orange 10, Wool Orange 2G		
	Formula empírica	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₇ S ₂ Na ₂
	CAS	1936-15-8
	Cl	16230
	Pes molecular(g/mol)	452,38
	λ _{max} (nm)	478
	Salut	1
	Inflamabilitat	1
	Reactivitat	0
	Característiques	Single azo
	Casa comercial	Sigma aldrich (O3756)

3.2 Protocol experimental i dissolucions

Estudi I

Tractament de degradació del colorant Orange II

Es van utilitzar les partícules $Mn_{70}Al_{30}(60h)$ i $Mn_{50}Al_{50}(60h)$ i es va comparar la cinètica de degradació de l'aigua colorada amb Orange II en diferents condicions.

Primer de tot, es va preparar la **solució amb el colorant Orange II**. I es va utilitzar per a tots els assajos una solució de 40mg de colorant per L d'aigua destil·lada. La quantitat de colorant va ser mesurada en una balança de precisió i barrejada en un matràs aforat d'un litre enrassat amb aigua destil·lada.

En segon lloc, es van preparar les **partícules metàl·liques $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) o $Mn_{50}Al_{50}$ (60h)** i es va mesurar la quantitat desitjada a estudiar en cada assaig, en una balança de precisió. Es van fer assajos tant amb 50 mg com 100 mg de cada un dels aliatges.

Cada assaig de degradació es va realitzar en un vas de precipitat amb 100 mL de solució de colorant de la solució mare. Se li van dipositar les partícules i es va homogeneïtzar la mostra de forma continua a 300 rpm, de manera que hi hagués contacte continu entre colorant i partícules durant la reacció de degradació.

Durant l'assaig es va procedir a **l'anàlisi de l'absorbància**, mitjançant un **Espectrofotòmetre UV-Vis (UV-2600)** situat al Campus Baix Llobregat (UPC). La mesura que fa l'espectrofotòmetre és la transmitància (T). La transmitància (Eq. 3-1) relaciona la quantitat de llum o intensitat transmesa (I_t) a través de la cubeta de l'espectrofotòmetre i la llum emesa o intensitat incident a la mostra (I_0). L'absorbància s'obté a partir de l'equació (3-2) i serà proporcional a la concentració de la molècula que conté el grup cromòfor, i segons la llei de Beer-Lambert serà proporcional a la concentració de la molècula de colorant.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3-1)$$

$$A = -\log(T) \quad (3-2)$$

Per tal de tenir les **mesures de l'absorbància (A)** es va usar el programa UVprobe software per treballar amb l'espectrofotòmetre. Es van configurar els paràmetres de forma que mesurés a un pas de 1 nm de longitud d'ona per cada lectura. Les longituds d'ona (λ) eren entre 200 i 800 nm i per tant vam obtenir gràfiques d'absorbància-visible i longitud d'ona de 601 punts. Abans de cada sessió de les lectures es fa un blanc amb aigua destil·lada per tenir el punt de referència i fer-ne la diferència amb la mesura de les mostres.

Durant els experiments de decoloració es mesurava l'absorbància cada 5min per fer-ne el seguiment, fins que la franja del visible presentava una absorbància aproximadament 0 i, per tant, el color de l'aigua era transparent, o fins que s'estabilitzava la decoloració. Per a cada mesura es va extraure una quantitat de 5 mL, el mínim per omplir la cubeta de l'espectrofotòmetre, filtrant la solució amb un filtre d'un pas de llum de 1,2 µm que retenia les partícules metàl·liques que es trobaven a la dissolució.

Es van fer un mínim de 3 rèpliques dels assajos (Annex 1) per les diferents condicions de temperatura (25 °C i 45 °C), pH (4, 7, 10) i amb un quantitat de partícules de 50 mg per cada grup de partícules Mn₇₀Al₃₀ (60h) i Mn₅₀Al₅₀ (60h). També es van fer assajos en diferents quantitats de partícules per veure quina podia donar una cinètica que permetés estudiar-la. La temperatura es fixava amb una placa calefactora i pel que fa el pH es regulava afegint HCl (1M) per tenir pH 4 i NaOH (1M) per tenir pH 10.

Per a mostrar la coherència dels resultats obtinguts i per tant procedir a l'anàlisi de les dades posteriorment, es va crear la corba de calibratge de l'Orange II per poder relacionar l'absorbància a una determinada longitud d'ona, A(λ), amb la concentració del colorant. Aquestes corbes es van realitzar a partir de les concentracions de les dilucions 1/5, 1/10, 1/20, 1/30 i 1/40 de colorant Orange II i el pic de l'absorbància a 485nm.

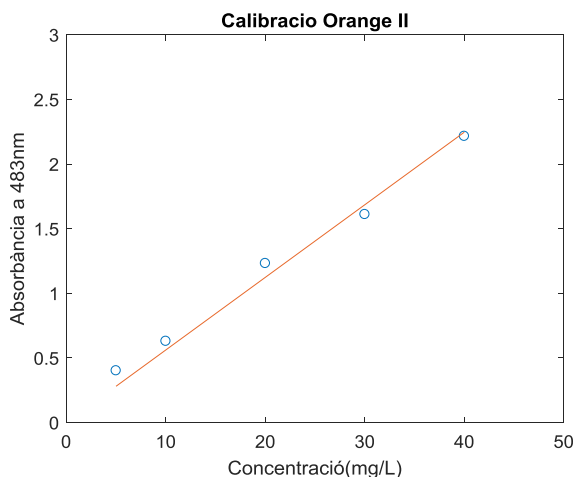


Figura 3-1: Recta de calibratge d'Orange II ($R^2=0,99$, $y=0,055x$) al pic de màxima absorbància.

Anàlisi de l'aigua decolorada

En primer lloc, es va realitzar una cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) a l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona (UdG). Ens va servir per l'anàlisi qualitatiu i quantitatiu del colorant Orange II a la dissolució i dels components intermedis generats. Aquestes tècniques es van utilitzar per analitzar i determinar la distribució de les molècules de la substància en funció de la seva massa i analitzar amb gran precisió la composició dels diferents elements químics i isòtops atòmics en funció de la relació càrrega-massa.

L'estudi de HPLC-MS es va dur a terme amb un equip de cromatografia Beckman Gold. Es van injectar primer de tot 50 µL per el blanc, 20 µL pel colorant Orange II i 50 µL per les mostres degradades, utilitzant la columna Zorbax Eclipse Plus C18, Narrow Bore (2.1x150mm) 5-Micron a 30 °C. Es va utilitzar com a fase mòbil una dissolució d'acetat d'amoni i metanol 90:10 (v/v). La pressió seleccionada era de 400 bars. La velocitat de flux era de 0,5 mL/min amb un temps de parada de 30min. Les cromatografies es van obtenir a unes longituds d'ona de 485 nm pel colorant (la longitud d'ona màxima del colorant) i 250 nm per les mostres degradades, on creiem que es podien trobar els compostos que buscàvem segons la bibliografia llegida [16].

Amb aquests paràmetres establerts es va procedir a avaluar la composició amb l'aigua colorada i l'aigua decolorada amb les partícules $Mn_{70}Al_{30}$, per així poder fer-ne la comparació i veure si hi havia components aromàtics.



Figura 3-2: cromatograf líquid d'alta resolució (HPLC).

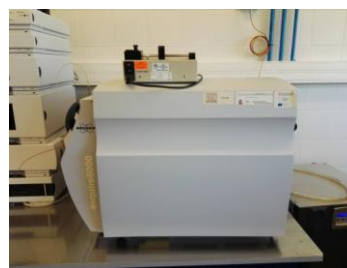


Figura 3-3: Espectrometre de Masses (MS)

En segon lloc, es realitzà **Espectrometria d'absorció atòmica de flama** (A-2000, Hitachi, (UdG) Girona) una tècnica d'anàlisi química que ens va servir per analitzar el contingut de metalls (Mn i Al) que hi havia a l'aigua un cop era decolorada. Aquesta tècnica ens va permetre saber si les partícules metàl·liques es dissolen en el medi aquós durant la decoloració. La mostra analitzada va ser una aigua decolorada mitjançant 100mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) i $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) a pH 4 i $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) a pH 7 La recta de calibratge es mostra a continuació:

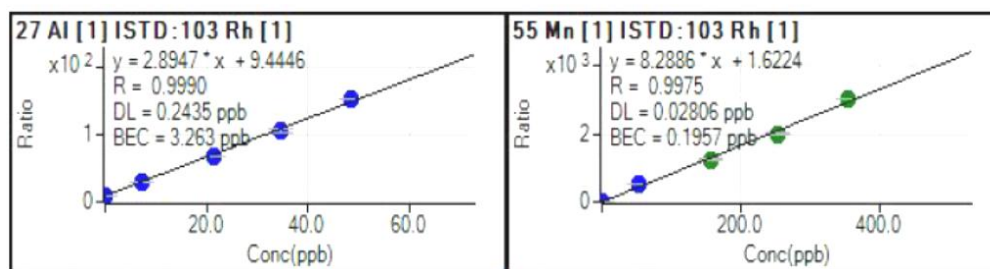


Figura 3-4: Rectes de calibratge de l'Al i Mn per a l'absorció atòmica.

Anàlisi de les partícules MnAl

Es va utilitzar la **microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)** amb anàlisi composicional mitjançant **energia dispersiva de rajos X (EDX)** a l'equip Hitachi TM3030Plus Desktop SEM del Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala del Campus del Besòs (UPC) per analitzar les mostres abans i després del tractament, per veure si hi havia algun canvi morfològic.

La tècnica SEM es basa en fer incidir un feix d'electrons accelerats damunt una àrea de la mostra. Com a resultat d'aquesta interacció, s'obté una imatge topogràfica de la superfície de les mostres i així es pot estudiar la seva morfologia. A més, EDX és capaç de donar un rang molt gran d'informació procedent de la superfície de la mostra, com ara els elements que hi ha i comparar la proporció de Mn i Al.

Per procedir a l'anàlisi es van haver de separar les partícules de la solució degradada i deixar-les assecar a temperatura ambient uns quants dies. Un cop al laboratori del SEM, es van condicionar les partícules i disposar als discs porta-mostres. Un cop preparades les introduïem per analitzar-les i es feia el buit. Les condicions de l'estudi del SEM van ser en mode secundari d'electrons a un voltatge de 15kV i amb un zoom d'enfoc de les partícules x400.

Els anàlisis anteriors es realitzaren per les partícules $Mn_{70}Al_{30}(60h)$ i $Mn_{50}Al_{50}(60h)$, abans i després de la degradació d'Orange II, per veure el canvi. Com anàlisi addicional aquestes PM es van rentar en Etanol i Alcohol per saber si s'havia adherit colorant a la superfície.

Estudi II

Els procediments d'anàlisi són els mateixos que hi ha explicats per l'estudi 1. Només canvien les mostres d'estudi i alguna variació degut a l'obtenció de resultats diferents.

Tractament de degradació del colorant Acid Black 58 i Orange G

Es van utilitzar les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ i es va comparar la cinètica de degradació de l'aigua colorada amb 150 mg/L d'Acid Black 58 en diferents condicions i el mateix es va fer en el cas de l'Orange G on es prepararen dissolucions de 40mg/L. El procediment experimental es va realitzar de la mateixa manera que el de l'Orange II explicat a l'estudi 1. Només en el cas de l'experiment amb Acid Black 58 no es va utilitzar el filtre ja que aquest adsorbia també el colorant.

En aquest darrer cas es va mesurar a diferents condicions com per exemple: diferents quantitats de partícules metàl·liques (50 mg, 100 mg o 500 mg), diferents temperatures (25 °C, 35 °C o 45 °C) i a diferents pH (4, 7 o 10). Es va fer un assaig per cada una de les condicions tal com es pot veure a l'Annex 1.

Per a mostrar la coherència dels resultats obtinguts i poder relacionar l'absorbància amb la concentració del colorant (mg/L), es van crear les corbes de calibratge d'Acid Black 58 i Orange G. Les dilucions preparades van ser per Orange G: 1/5, 1/10, 1/20 i 1/30 i per Acid Black 58: 1/10, 1/75, 1/100, 1/125 i 1/150.

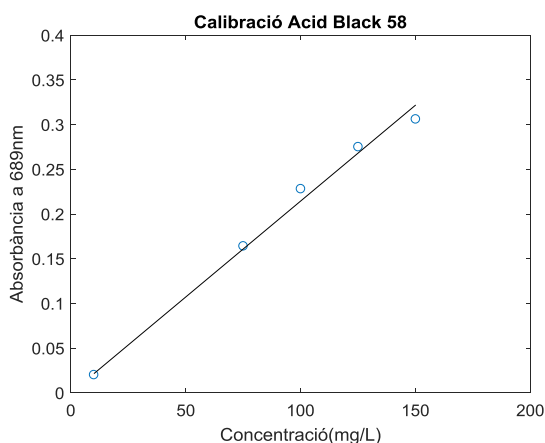


Figura 3 -5: Recta de calibratge d'Acid Black 58 ($R^2=0,99$, $y=0,0021x$) al pic màxim.

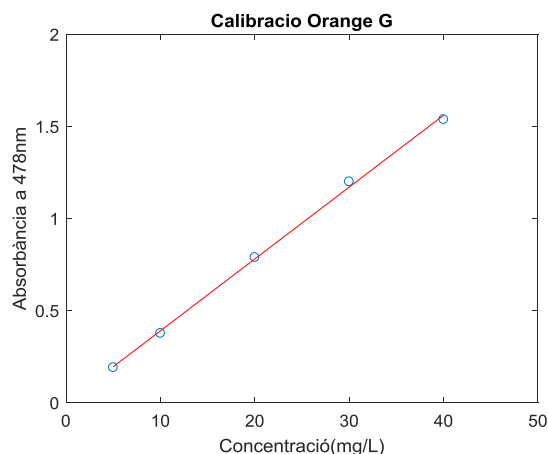


Figura 3 -6: Recta de calibratge d'Orange G ($R^2=0,99$, $y=0,039x$) al pic màxim.

Anàlisi de les partícules metàl·liques MnAl

Degut a que el comportament de decoloració de l'Acid Black 58 no va ser l'esperat es va procedir a l'anàlisi de les partícules. Es van caracteritzar les partícules mitjançant la **microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)** i l'**Energia Dispersiva de Rajos X (EDX)** del Campus Besòs (UPC), per així comparar-les amb la caracterització inicial (partícules abans de degradar). El procediment és el mateix que l'explicat en l'estudi 1.

Les partícules metàl·liques estudiades per SEM van ser: $Mn_{70}Al_{30}(60h)$ (sense rentar), $Mn_{70}Al_{30}(60h)$ (rentades amb H_2O) i $Mn_{70}Al_{30}(60h)$ (rentades amb etanol) per veure si hi havia colorant a la superfície.

Per últim, per comprovar i acabar de comprendre el procediment de decoloració, com a experiment addicional es va fer servir una centrífuga Medifriger BL del Campus Baix Llobregat. El programa utilitzat va ser de 10 min, 3000 rpm a 20 °C.

Hem representat amb la figura 3-7 l'esquema del procediment general dels estudis on a l'Estudi 1 realitzem tots els passos per a l'Orange II i a l'Estudi 2 per a l'Acid Black 58 realitzem els passos 1, 2, 3, 4, 5 i per l'Orange G fem: 1,2 i 3.

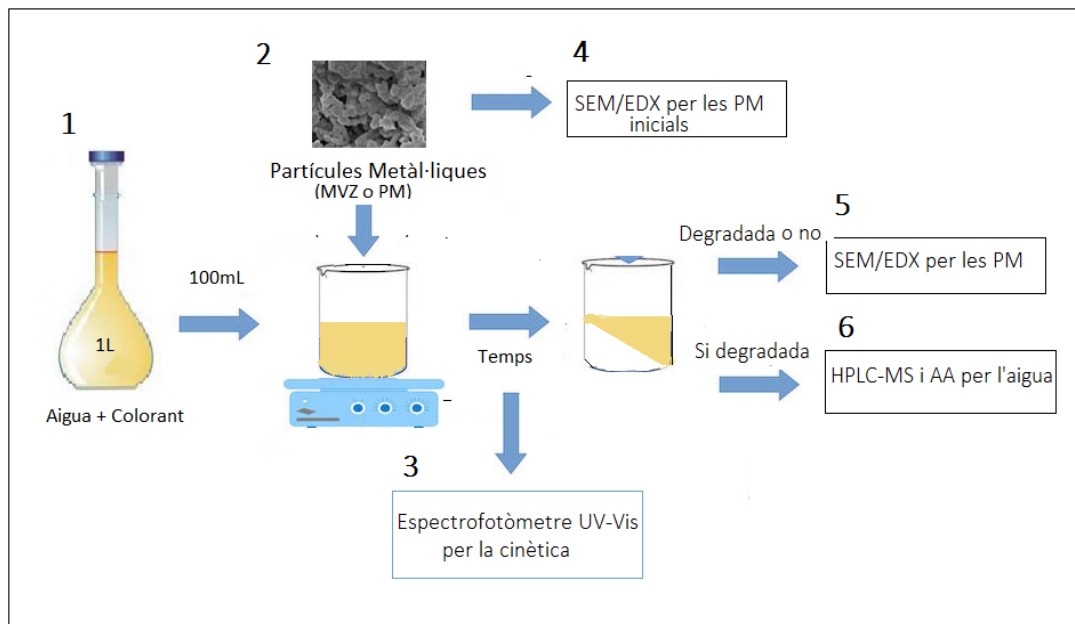


Figura 3-7: Esquema dels passos generals del disseny experimental i les proves que s'hi realitzen.

3.3. Anàlisi de dades

L'estudi de la cinètica de degradació dels colorant Orange II (Estudi 1), Acid Black i Orange G (Estudi 2), ha consistit en l'anàlisi de les dades obtingudes de l'espectrofotòmetre amb els programes *Excel* i *Matlab*.

Un cop processades les dades s'han definit paràmetres cinètics importants per entendre els processos de degradació com ara el temps característic de la reacció (τ). El paràmetre del valor teòric de la concentració de colorant en cada instant s'ha determinat fent un ajust de càlcul de l'error quadràtic entre els valors experimentals i el model teòric de la cinètica (hem considerat que era de primer ordre).

$$C(t) = C_{sat} + C(t_0) \cdot e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (3-3)$$

En l'equació 3-3, $C(t_0)$ és la concentració de colorant inicial, C_{sat} pren el valor de 0 sempre que el procés de decoloració ha estat complert, en cas contrari, pren el valor de saturació que té la mostra al final de l'assaig.

Amb la funció *Solver* de l'*Excel* determinem el valor de τ , aquest valor canviarà en funció de l'assaig i de les condicions en que estem fent el tractament de degradació (pH, temperatura, etc.)

4. Resultats i discussió

4.1. Estudi I

A partir del disseny experimental podem representar la corba de l'absorbància de les condicions basals d'una solució amb colorant *Orange II*. Aquesta corba ens serveix per comprovar l'efecte que tenen les PM. Si aquestes són efectives, l'absorbància al rang visible (380-780 nm) hauria de disminuir fins a ser pròxima a zero, voldria dir que el grup cromòfor (en aquest cas, el grup azo) que dona el color s'està trencant i per tant no es capaç d'absorbir color. Per tant la solució decolora i queda transparent.

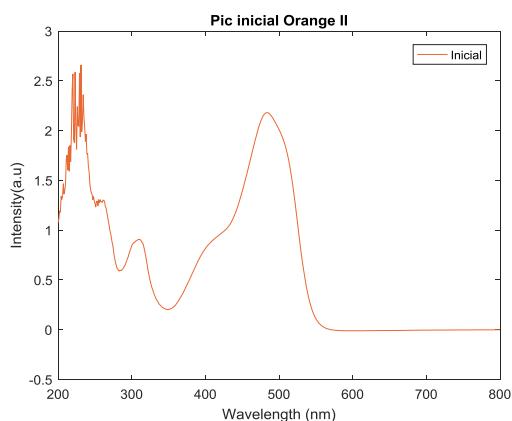


Figura 4-1: Espectre d'absorbància d'una solució amb 40mg/L de colorant orange II.

El perfil que es dibuixa en la figura 4-1 és l'absorbància d'una solució d'*Orange II* i ens mostra que aquest colorant té un pic principal (485 nm) que correspon a l'enllaç azo (N=N) [16] i, segons [17], els altres pics corresponen als grups cromògens: El naftalé (310 nm) i el benzè (230 nm) els quals se'ls hi enllacen els auxocroms (-OH, -SO₃, etc.).

Estudis previs com [12], [16], i d'altres ens han demostrat que aquest colorant és susceptible de decolorar en una solució amb partícules metàl·liques. Queda demostrat el resultat en la figura 4-2 que l'aliatge MnAl funciona. L'actiu principal (Mn o Al) en la reacció i el mecanisme de la reacció seran els objectius principals a determinar d'aquest estudi 1.



Figura 4-2: Aigua colorada amb 40mg/L d'Orange II (Esquerra) i aigua decolorada un cop tractada amb PM (dreta).

Tractament de degradació del colorant Orange II

Pel tractament de la degradació del colorant s'utilitzen PM de diferents proporcions de Mn i Al, concretament: $Mn_{70}Al_{30}$ i $Mn_{50}Al_{50}$, que ens serveixen per comparar els estudis de la cinètica en diferents condicions. Segons els següents resultats es pot interpretar quin dels dos elements interactua més amb el colorant i per tant quin és el que catalitza la reacció de decoloració.

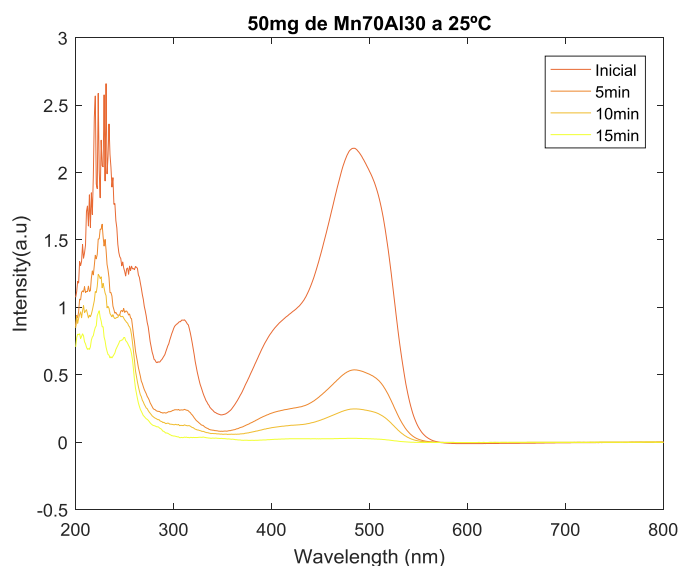


Figura 4-3: Cinètica de degradació de la solució de 100 mL d'Orange II mitjançant 50 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 25 °C.

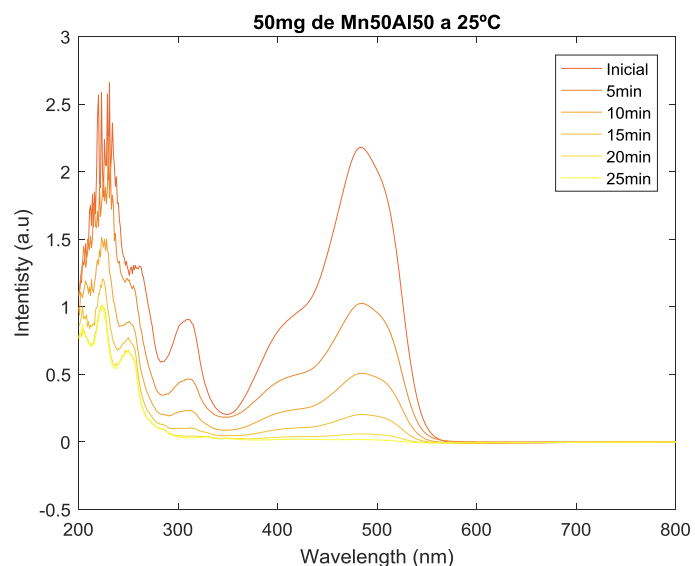


Figura 4-4: Cinètica de degradació de la solució de 100 mL d'Orange II mitjançant 50 mg de partícules $Mn_{50}Al_{50}$ a 25 °C.

L'absorbància al visible i sobretot el pic 485 nm va disminuint degut al trencament de l'enllaç azo (-N=N-) a mesura que es produeix més temps de contacte amb les PM. Es passa d'una absorbància de 2,18 a 0 en menys de 30 min. Es completa la decoloració a 25 °C en els dos casos i molt eficientment en termes de temps. S'aprecia que les partícules amb més proporció de manganès (Fig. 4-3) degraden més ràpidament i que per tant les que tenen més quantitat d'Alumini (Fig. 4-4) degraden més lentament.

Tot i que l'alumini és l'element que té més poder reductor dels dos, aparentment, si hi ha manganès la reacció va més ràpida. L'Alumini és molt propens a quedar protegit per una capa d'òxid la qual no deixa que aquest actuï contra el colorant. Aquest fenomen, que s'anomena passivació, ajuda a què les partícules que tenen menys alumini actuïn millor ja que el procés de passivació de la superfície de les partícules és menys eficient [18]. Aquest fet podria ser una explicació de perquè les partícules amb més quantitat d'alumini són menys eficients.

Ja sabem, per la bibliografia llegida i els assajos fets, que si s'augmenta la quantitat de partícules la decoloració de la solució és més efectiva. La temperatura també influeix a la reacció i generalment com més elevada, més eficient la reacció. Comparem la temperatura ambient i a 45 °C per veure si hi ha algun canvi.

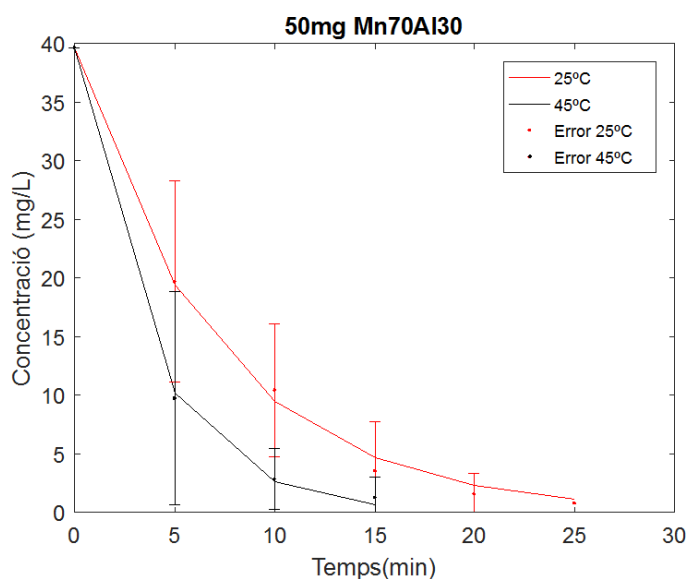


Figura 4-5: Cinètica teòrica amb la mitja dels experiments i l'error de les reaccions a 25 °C utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{70}Al_{30}$ per decolorar 100 mL de solució.

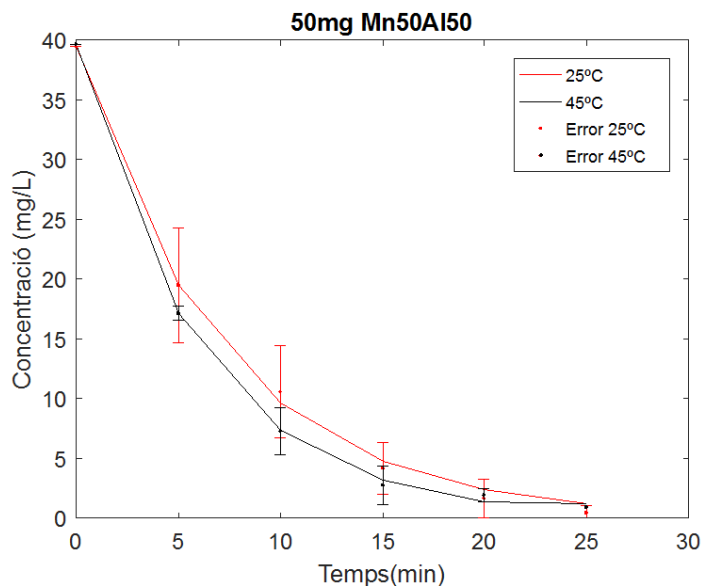


Figura 4-6: Cinètica teòrica amb la mitja dels experiments i l'error de les reaccions a 45 °C utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{70}Al_{30}$ per decolorar 100 mL de solució.

Amb les partícules amb més proporció de Mn (Fig.4-5), la decoloració es produeix més ràpid que en les PM amb menys proporció de Mn (Fig. 4-6). El temps que triga en decolorar a 25 °C és bastant semblant en les dues proporcions, però les partícules amb més Mn, a la majoria d'assajos fets, la reaccions acabaven als 15-20 min, en canvi amb les partícules de $Mn_{50}Al_{50}$ (Fig. 4-6) en la majoria dels assajos la solució és decolorada als 25min. La diferència no és gaire gran en temps absolut, però tenint en compte la rapidesa de la reacció els minuts de diferència és gran en termes relatius. En les partícules de $Mn_{50}Al_{50}$ no es produeix massa diferència en les dues temperatures estudiades, només a 45 °C el pendent de la corba es lleugerament més elevat, però no tant com la diferència observada en el cas de les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$.

Es demostra, com s'ha vist en altres estudis com [19] per Methyl orange o [7] i [20] per l'Orange II que a temperatura més elevada la reacció se sol accelerar. En el cas d'usar les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$, a més temperatura, més ràpid es produeix la reacció de degradació del colorant amb les PM. Amb les PM de $Mn_{50}Al_{50}$ no queda clar.

En el cas del pH també hi ha molta bibliografia on de forma generalitzada s'esmenta que reacció de decoloració sol procedir millor en pH àcid que quan la solució és alcalina.

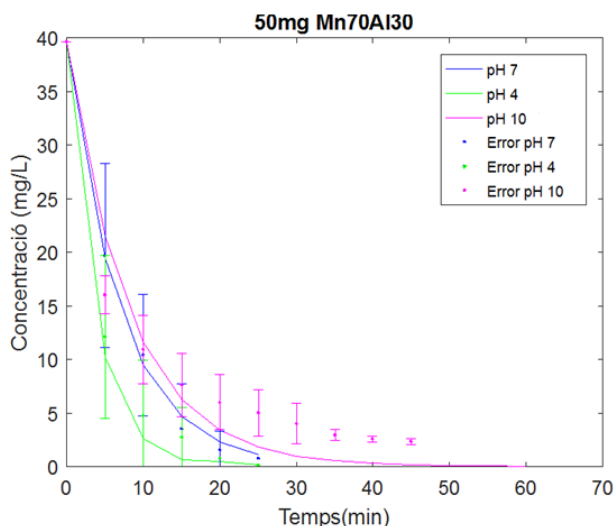


Figura 4-7: Cinètica teòrica i mitjana dels experiments amb l'error de les reaccions a pH 4, 7 i 10 utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{70}Al_{30}$ per decolorar 100 mL de solució.

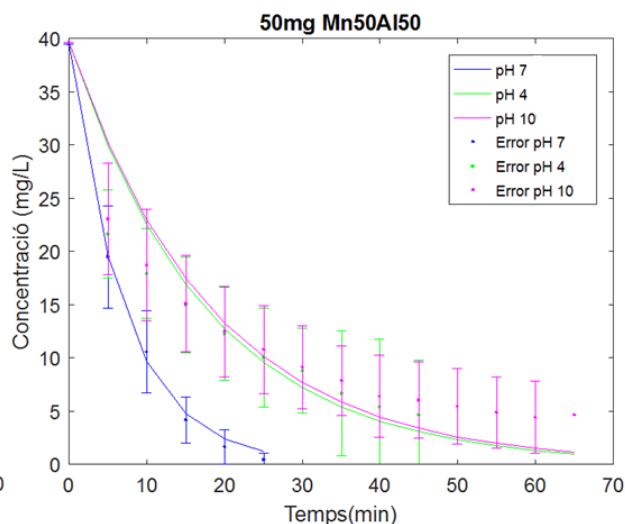


Figura 4-8: Cinètica teòrica i mitjana dels experiments amb l'error de les reaccions a pH 4, 7 i 10 utilitzant 50 mg de PM de $Mn_{50}Al_{50}$ per decolorar 100 mL de solució.

En la figura 4-7, on s'aplica el tractament amb partícules amb més quantitat de manganès, el procés de degradació és més ràpid que quan hi ha més alumini (Fig.4-8).

Cas per cas, en la figura 4-7 la reacció a pH 4 es produeix molt ràpidament, amb 25min aprox. I quan el pH és 10 no hi ha possibilitat d'accelerar la reacció, és per això que arriba als 65 min i tot i així no acaba de decolorar. En canvi, en la Fig. 4-8 es veu com el pH 4 i 10 no arriben mai a 0. Els dos pH alenteixen la reacció i no s'acaba de decolorar. A pH 7 la reacció succeeix més ràpid. Així doncs, el canvi de pH no afavoreix en cap moment la reacció de les partícules $Mn_{50}Al_{50}$.

[6] comprova l'efecte del pH en la reacció de degradació amb PM de Fe en diferents colorants entre els quals hi ha Orange II. Demostra que en pH baixos la reacció es desencadena més ràpidament. I que el fet d'usar HCl per acidificar pot trencar la capa d'òxid que es pot formar al voltant del Fe, netejar la superfície i fer més gran la superfície efectiva. En el cas de les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ al establir la solució a pH 4, al cap de 10 min d'haver iniciat el tractament, el pH pujava i es restablia al pH inicial (6,8). En canvi, es van fer proves preliminars amb un pH més àcid (pH 3) i la decoloració va succeir molt ràpidament i el pH no retornava al pH inicial. El fet que a pH 4 no desencadeni més ràpid la reacció pot ser donat per l'efecte de passivació que, a pH 3, deixi de ser tant efectiu. Això estaria d'acord amb el fet que les partícules que tenen menys Al ($Mn_{70}Al_{30}$) responen bé al pH àcid, indicant que no pateixen tant l'efecte de la passivació.

Anàlisi de l'aigua decolorada

Per entendre el mecanisme de decoloració realitzem la **Cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC)** i **Espectrometria de Masses (MS)** que ens permet fer l'anàlisi del colorant Orange II i de la dissolució dels components intermedis generats un cop tenim la solució de l'Orange II decolorada.

Per entendre els resultats vegem que primer tenim el *blanc* (a) i després observem el pic màxim de l'absorbància del *Colorant Orange II* (b), el qual apareix a 483 nm segons ens deia la literatura [16]. El pic apareix aproximadament als 10 min i se l'anomena pic "1".

En el temps de 10min, trobem que la molècula del colorant té un pes de 326,8 g/mol quan busquem les càrregues negatives(c) i 329,1 g/mol quan ho busquem en càrregues positives (d).

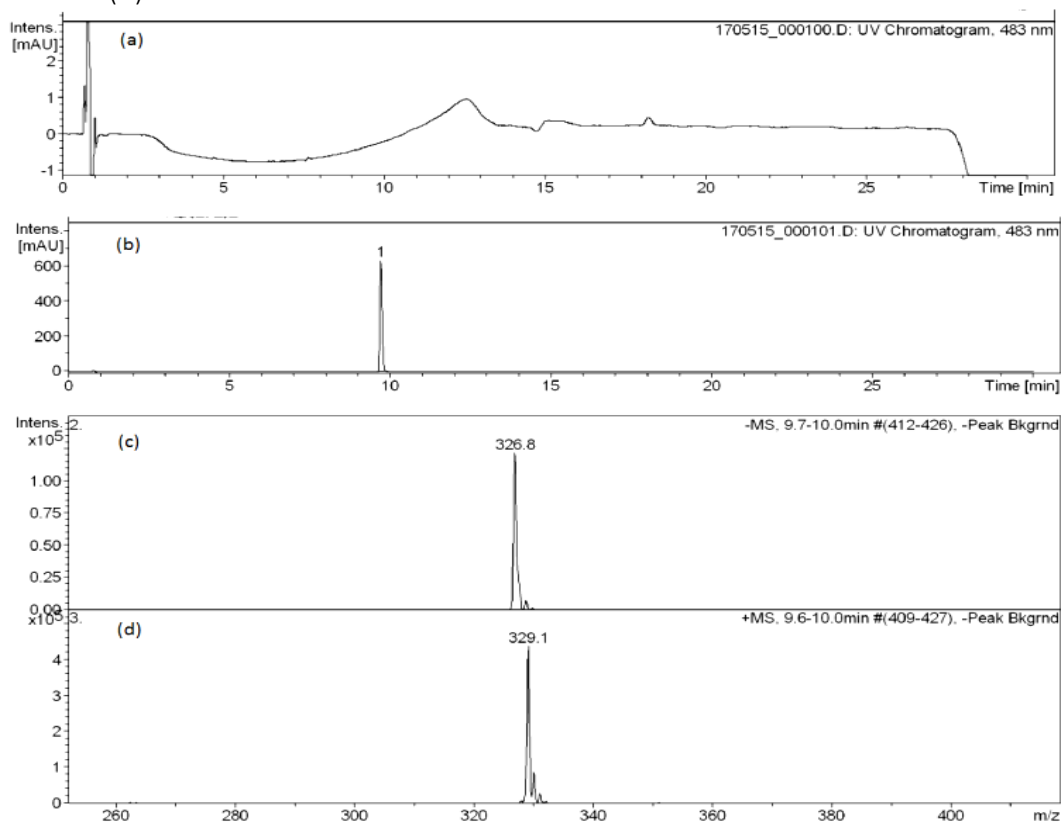


Figura 4-9: Perfil d'elució de l'HPLC (a) del blanc, que és aigua destil·lada. (b) de l'Orange II i els espectres de massa del pic "1" del min.9,8- 10 per (c) $\lambda = 483$ nm anió (d) $\lambda = 483$ nm catió.

Sabem que aquests pesos moleculars corresponen al colorant perquè la molècula del colorant $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$ que té un pes de 350,32 g/mol, quan està en medi aquós perd el sodi (-23 g/mol) i per tant es queda amb un pes molecular de 327,32 g/mol. Aquest pes molecular correspon amb els valors donats tenint en compte que aquests estan observats amb càrregues negatives (326,8 g/mol) i positives (329,1 g/mol).

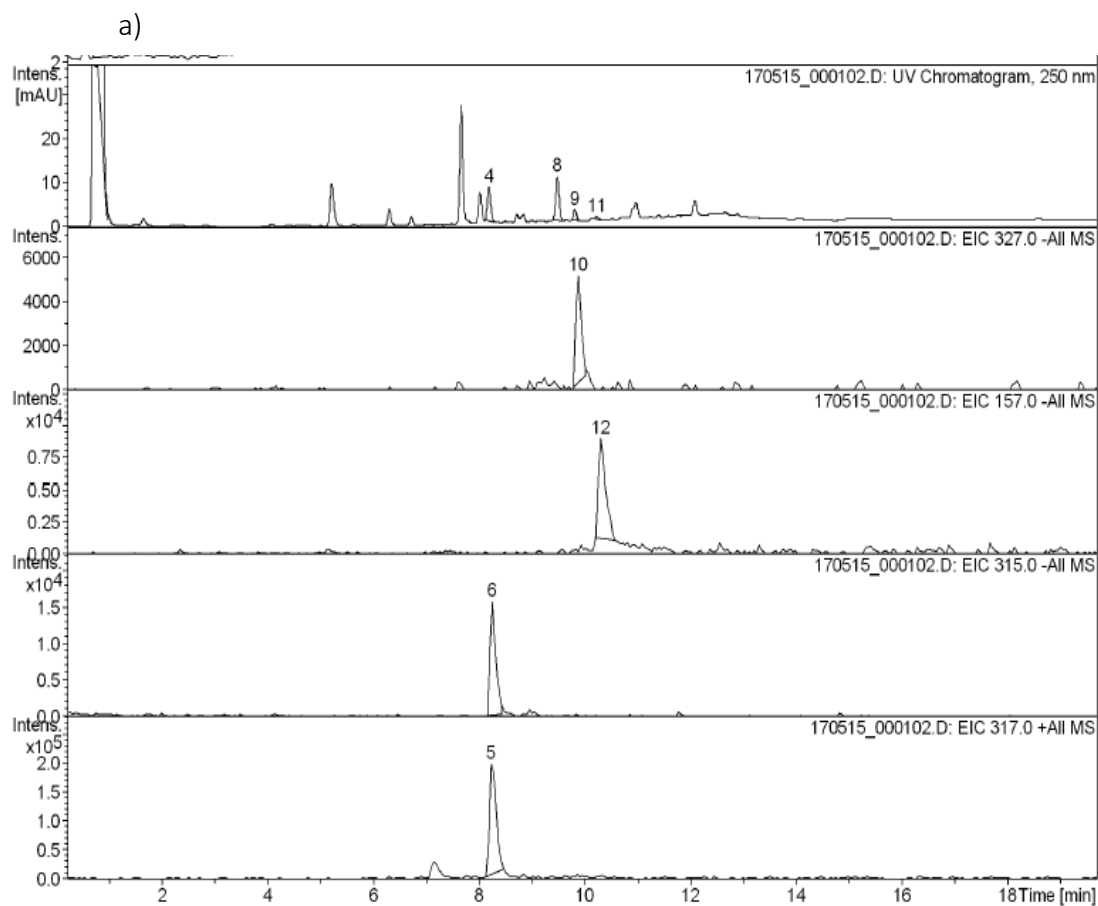
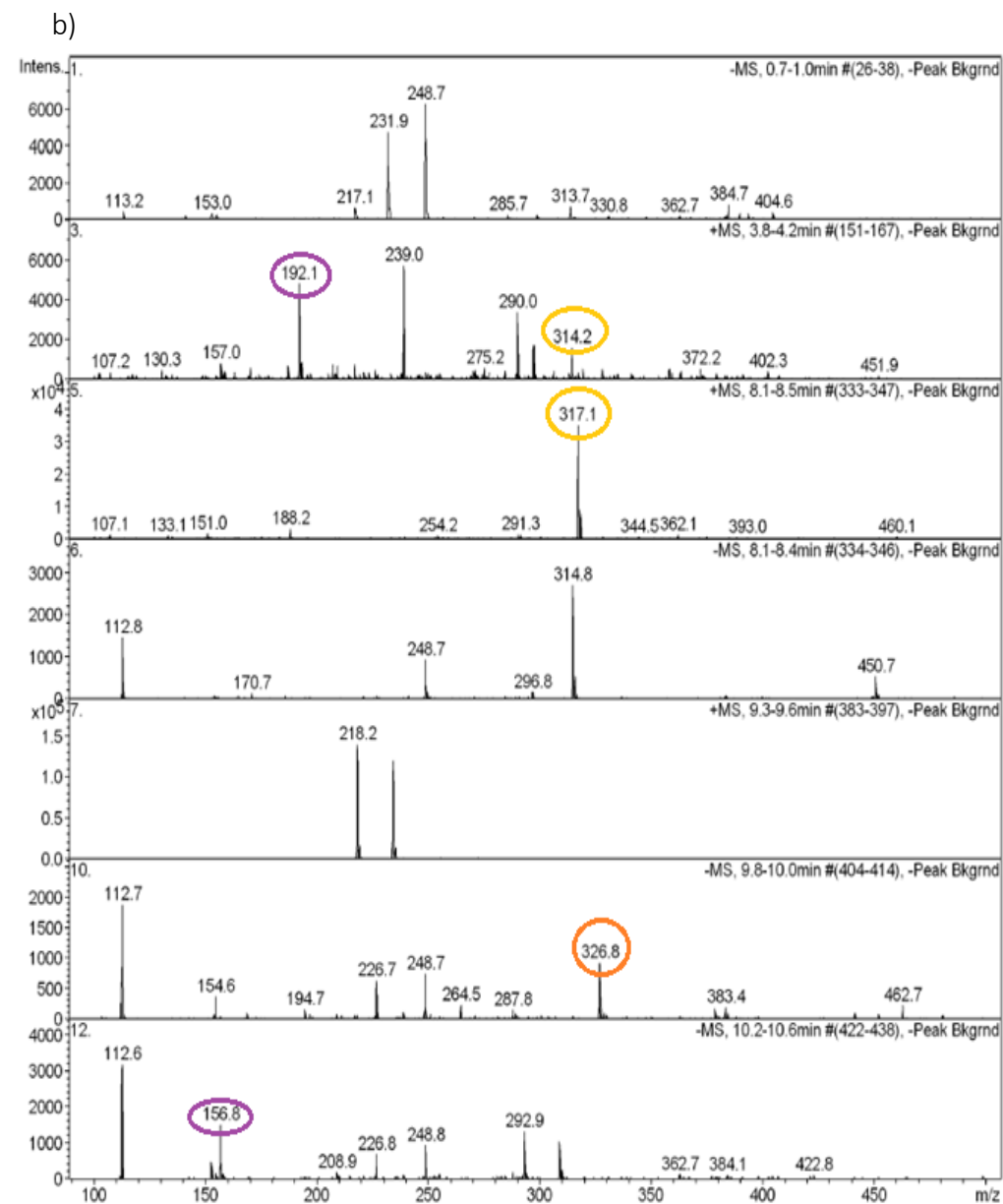


Figura 4 -10 . (a)Perfil d'elusió de l'HPLC de la solució amb Orange II decolorada amb les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) a 25 °C i a longitud d'ona 250nm. (b) Els espectres de massa dels pics 1,3,5,6,7,10 i 12 (enumeració a la part superior esquerra de cada requadre).



En la Figura 4-10 es fa l'anàlisi de l'aigua decolorada on s'hi observen els components de tots els estadis que resulten de la degradació de l'Orange II. Fins i tot hi trobarem restes de colorant, com el que es veu en el pic 10 (min 9.8-10 a l'imatge (a) amb un pes molecular de 326,6 g/mol (-)(b).

Segons l'article [16] i la figura 1- 4., es produeixen dues fases de trencament. En la primera, es mostra el trencament del primer enllaç azo, però la molècula es segueix mantenint unida, es pot veure en el pic 5 i 6 (del min 8.1-8.4) on hi trobem a (b) els pesos moleculars de 314,8(-) i 317,1(+) g/mol. En el segon estadi es produeix el trencament total de l'enllaç, i per tant, apareixen dues amines. Una amina apareix al pic 3 on aquesta presenta un pes de 195 g/mol i coincideix amb el pic de 192g/mol(+). La segona amina amb un pes molecular de 159 g/mols es trobarà al pic 12 (al min 10.2-10.6) amb un pes molecular que es mostrarà a 156,8 g/mol(-). Degut a aquests trencaments la longitud d'ona característica de l'absorbància passa de ser 483 nm degut a l'azo a 191 i 228 nm on hi hem trobat les amines.

Es van fer cromatografies dels altres assajos on l'aigua també s'havia degradat, però en condicions diferents, com per exemple a pH 4 o proporcions de partícules diferents. Els resultats van ser iguals o molt semblants, com es pot comprovar a l'Annex 2.

Considerem que dins del procés de degradació amb les partícules de MnAl es produeix el mateix procediment de trencament de l'enllaç azo que es produeix amb les partícules de Fe, tal i com s'esmenta en l'article [6].

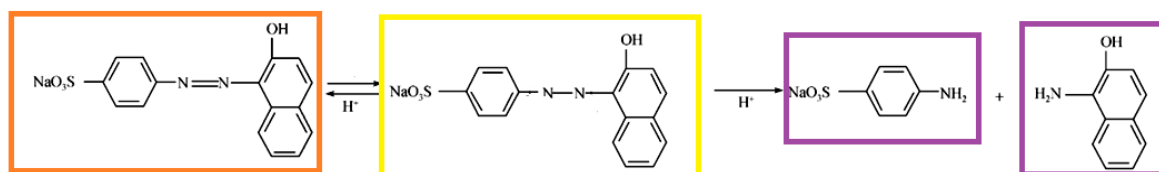


Figura 4-11 Esquema de la degradació d'enllaços azo usant partícules metàl·liques MnAl on hi veiem els productes del tractament de decoloració: el colorant, la fase intermèdia i dues amines.

En la cromatografia (Fig. 4-10) hem pogut observar que es formen aquests tres productes de les etapes de degradació del colorant. Tal i com s'esquemmatitza en la figura 4-11, trobem un producte de transició i els productes de degradació que es creu que són amines aromàtiques, les quals ja estan identificades pel seu pes molecular. Una part del colorant també es restableix degut a una reacció reversible.

No sabem quin és l'element més reactiu, si el manganès o l'alumini. Per una banda la major eficàcia en les partícules amb més proporció de Mn indicaria que aquest element és el que contribueix més a la reacció. Per altra banda, el seu paper podria ser indirecta. Com veurem més endavant el Mn es dissol més fàcilment en l'aigua. Aquest procés podria generar nova superfície lliure de les partícules (no passivada) i permetre que l'Al continués actuant com a element reductor.

Per aprofundir en l'anàlisi de l'aigua es realitza **espectrometria d'absorció atòmica de flama** que ens serveix per avaluar el contingut de metalls (Mn i Al) que hi ha dissolts a l'aigua de resultes del procés de decoloració. Aquests resultats ens ajuden a relacionar la interacció amb el colorant.

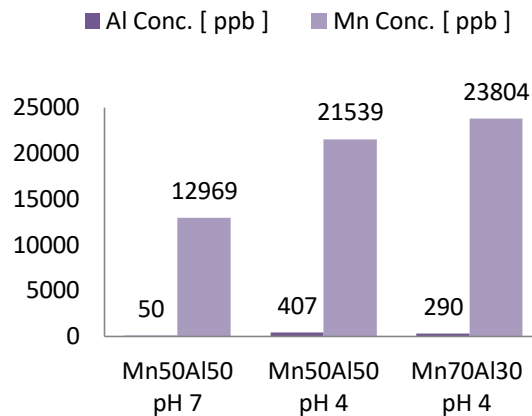


Figura 4-12: Quantitat de Mn o Al en ppb que es troben dispersos en l'aigua que ha estat decolorada a Mn₅₀Al₅₀(60h) i Mn₅₀Al₅₀(60h) a pH 4 i Mn₇₀Al₃₀(60h) a pH 4.

Com observem a la Fig. 4- 12, en tots els casos hi ha més excés de Mn a l'aigua que no pas Al. En el cas on hi ha un medi àcid es produeix més despreniment de Mn i Al que quan estan en medi més bàsic. De totes les maneres, en tots els casos queda més Mn dissolt a l'aigua que no pas Al, tenint en compte que les proporcions inicials d'aquests eren de 1:1. Veiem també que al variar les proporcions dels elements en les partícules no hi ha massa diferència en el comportament.

D'aquests resultats deduïm que el procés de corrosió de les partícules implica una certa dissolució de Mn en l'aigua, això segurament és un dels factors que permet explicar la gran eficiència d'aquestes partícules però pot suposar un problema per a la seva aplicació. Caldria valorar quina seria la quantitat de Mn alliberat dissolt a l'aigua després d'un procés de decoloració amb dimensionat real i comprovar que no supera valor que es puguin considerar perjudicials.

Anàlisi de les partícules MnAl:

Després del tractament de degradació, les partícules pateixen una corrosió producte de la reacció amb el colorant. L'anàlisi amb el SEM ens permet observar a nivell microscòpic el canvi de la morfologia en la superfície de les PM.

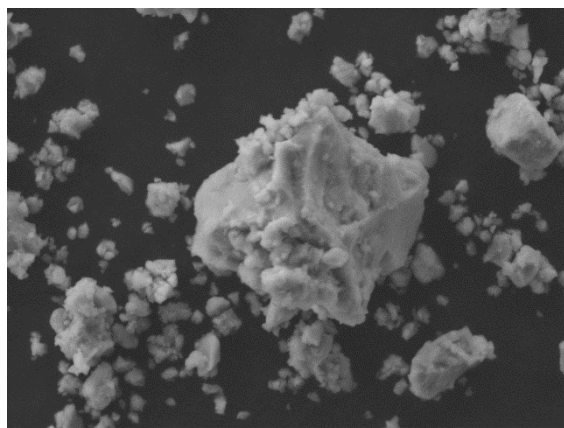


Figura 4- 13: Morfologia de la superfície de les PM inicials. Foto realitzada amb un zoom d'enfoc de 4000 SEM-SE.

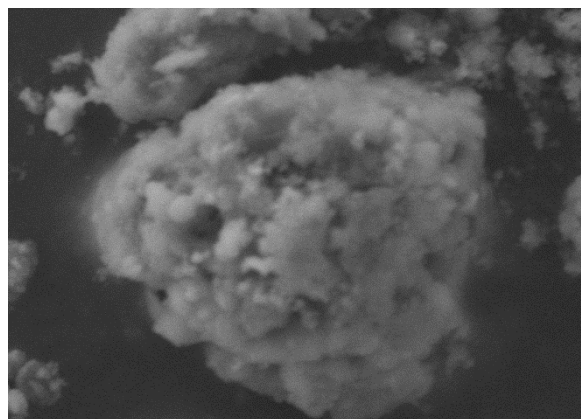


Figura 4- 14: Morfologia de la superfície de les partícules després de la degradació d'Orange II. foto realitzada amb un zoom d'enfoc de 4000 SEM-SE.

Veiem a les partícules inicials (Fig. 4-13) on hi ha diferents mides de PM i que es formen agregacions entre elles, però són fàcilment discernibles. Per altra banda tenim les partícules de la figura 4-14, que són les resultants del tractament de degradació del colorant Orange II. Aquestes tenen una capa al voltant de la superfície que no deixa veure'n el relleu. A partir del rentat d'aquestes partícules veiem si en aquesta capa difusa hi havia colorant, i efectivament n'hi havia tal i com es veu a l'imatge 4-15.



Figura 4-15 : Imatge del líquid del rentat de partícules amb Aigua i Etanol després d'haver-les assecat quan ja havien fet el tractament de decoloració d'Orange II.

Això ens demostra que no només hi ha una decoloració per degradació de l'enllaç azo sinó que també es produeix un fenomen d'adsorció del colorant a les partícules metàl·liques que contribueix a que hi hagi una decoloració més ràpida. Aquest fet també s'esmenta a [21] on Orange II s'adsorbeix en compostos com iron-benzenetricarboxylate (Fe(BTC)).

Mitjançant l'EDX comparem la distribució dels elements Mn i Al en les diferents assajos de les partícules.

En les condicions inicials de les partícules de $Mn_{50}Al_{50}$ a 60h, a la figura 4-16, veiem com les PM tenen mides relativament variables i per tant tindran una distribució de grandària amb alta dispersió.

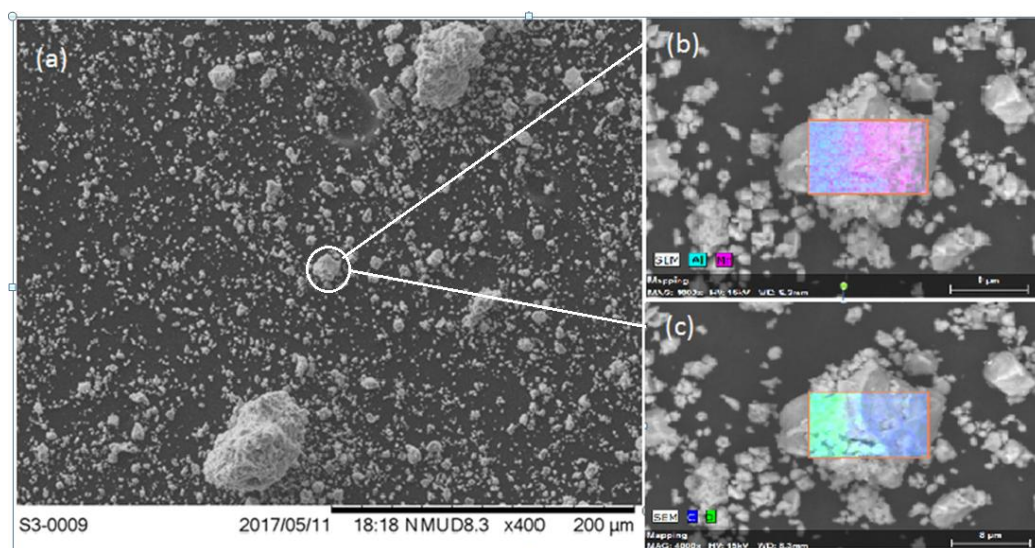


Figura 4-16: Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h). (a) Zoom de x400 d'una mostra de partícules on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules.

Vegem com la distribució del Mn-Al no és del tot homogènia en la imatge (b) de la figura superior. En la imatge (c) es mostra com l'oxigen (verd) es disposa damunt la part que hi ha més alumini (rosa) i el mateix passa amb el carboni (blau) que queda estès en proporció major damunt la part on hi ha més manganès. La distribució dels elements dins les partícules no és homogènia, indicant que no estan formades per una sola fase intermetàlica.

Pel que fa a la composició, veiem en la figura 4-17 que hi ha gairebé una proporció de 1:1 de Mn i Al, cosa que demostra que la proporció de $Mn_{50}Al_{50}$ és factible tenint en compte el marge d'error de precisió de l'EDX utilitzat, que no permet una quantificació precisa sense la utilització de patrons de calibratge adequats. Per contra, hi ha molta quantitat de C comparada amb la de O.

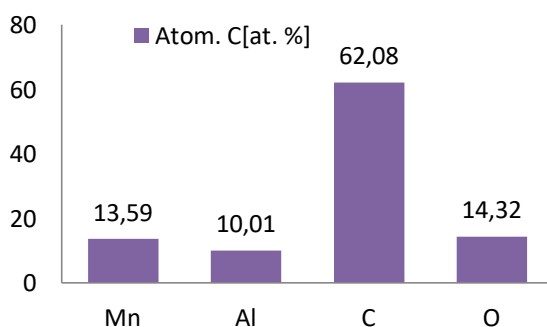


Figura 4-17: Distribució nominal dels àtoms de l'EDX que es troben a les PM ($Mn_{50}Al_{50}$ (60h)) inicials

Procedim a analitzar les condicions finals de les partícules de $Mn_{50}Al_{50}$ a 60h un cop ja han realitzat el procés de decoloració a 25 °C.

Vegem com a la Figura 4-18 (a) hi ha molta diversitat de mides de les partícules, tot i així no és una imatge prou significativa per poder-ne extreure conclusions sobre les mides.

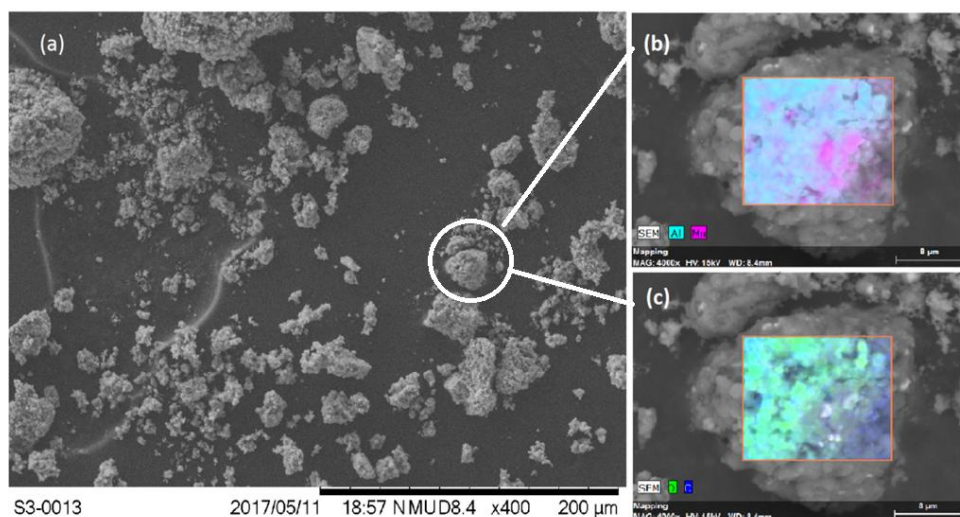


Figura 4- 18 Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) resultes de la degradació de Orange II a 25 °C. (a) Imatge realitzada a x400 d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules.

A la figura 4-18 (b) veiem com el Mn (rosa) i l'Al (blau) estan distribuïts més homogèniament. Vegem que hi ha aparentment molta més quantitat restant d'Al a la PM. Pel que fa l'O (verd) segueix formant-se aquesta capa damunt de l'Al i en canvi el C (blau) està distribuït més homogèniament damunt la PM.

La distribució nominal dels àtoms es mostra a la figura 4-19 on veiem com hi ha quasi bé una proporció de 1:1 de Mn i Al i que ha disminuït a la meitat respecte les concentracions inicials. Comparat amb aquests dos i hi ha molta quantitat de C i O degut al procés de decoloració i a la reacció de les partícules en el medi aquós. Es mostren dos elements nous que són sofre i silici, però en molt poca quantitat.

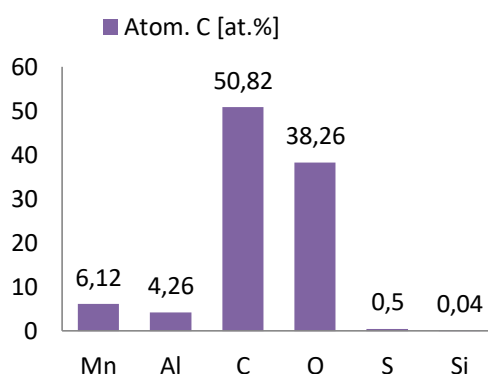


Figura 4- 19: Resum distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM ($Mn_{50}Al_{50}$ (60h)), un cop han estat utilitzades

En segon lloc tenim les condicions inicials de les partícules de $Mn_{70}Al_{30}$ a 60h a la figura 4-20.

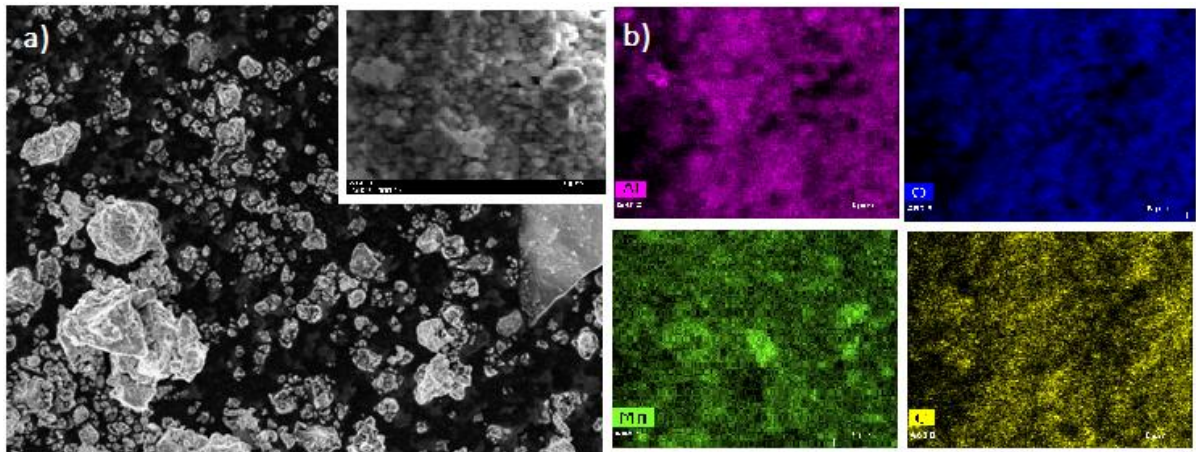


Figura 4 - 20 : Morfologia de la superfície de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) (a) Imatge d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE) amb un zoom de la superfície a analitzar. (b) Mn i Al i C i O a la superfície d'una de les partícules.

A la figura 4-20 (a) es veu com la disposició del Mn és més homogènia que la de l'alumini, també és donat perquè hi ha més Mn i per tant està més estès. L'oxigen queda disposat sobretot damunt d'on hi ha més alumini.

Pel que fa la distribució nominal hi ha una proporció molt més alta de Mn comparada amb la de l'alumini ja que les PM tenen una distribució de 70% de Mn i 30% Al. Pel que fa els altres elements, tenim el doble de proporció de carboni que d'oxigen.

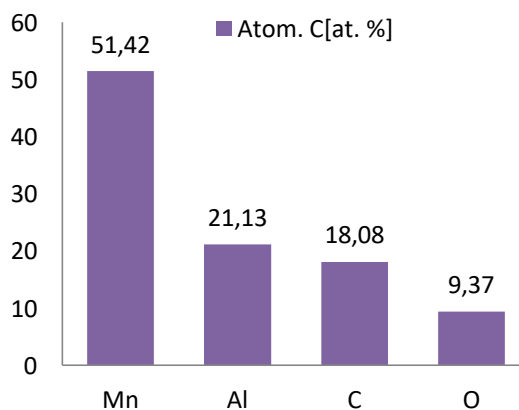


Figura 4-21 : Resum distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM ($Mn_{70}Al_{30}$ (60h)).

Un cop ja han realitzat el procés de decoloració a 25 °C tenim les **condicions finals de les partícules de Mn₇₀Al₃₀ a 60h**. A la figura 4-22 (a) veiem com les PM tenen mides que són relativament variables i per tant tindran una ampla distribució de mides, a més contenen una capa més rugosa a la superfície que podria ser deguda a la corrosió patida durant el procés de decoloració o a colorant adsorbit.

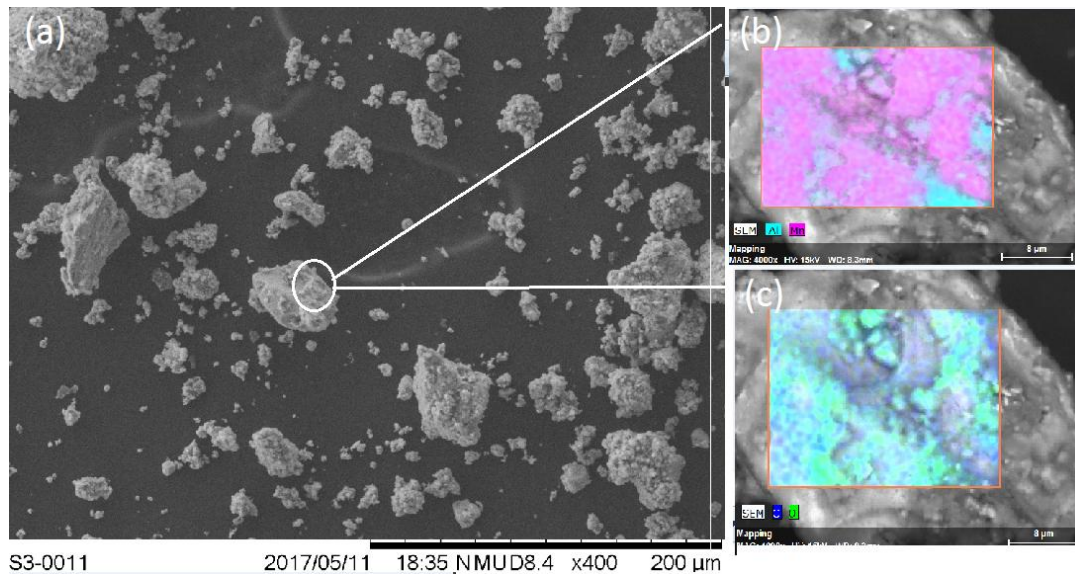


Figura 4-22 : Morfologia de la superfície de les partícules Mn₇₀Al₃₀ (60h) resultes de la degradació de Orange II a 25°C. (a) Imatge realitzada a x400 d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules.

En la figura 4-22 (b) vegem que hi ha aparentment molta més quantitat de Mn restant a la PM. Pel que fa l'O (verd) i C (blau) està distribuït més homogèniament damunt la PM.

La distribució nominal dels àtoms es mostra a la figura 4-23 on vegem com hi ha més proporció de Mn que d'alumini ja que a l'inici n'hi havia més de manganès també. La disminució dels dos elements és semblant, i és deguda a l'augment de C i O detectat en la superfície. Comparat amb les PM inicials ha augmentat notablement la quantitat de carboni i oxigen. Es mostra un element nou que és el sofre. Tot i ser present es mostra en molt poca quantitat, sabem que prové del colorant.

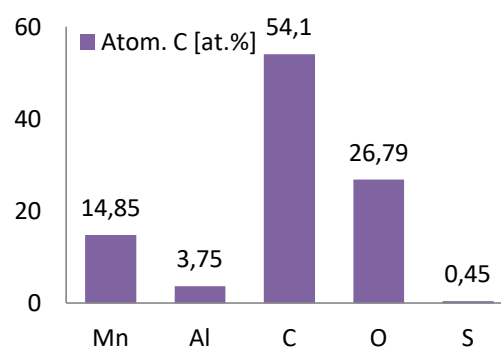


Figura 4-23 : Resum distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM (Mn₇₀Al₃₀ (60h)), un cop han estat utilitzades

Resum estudi I

El resultat principal de l'estudi de cinètica de degradació d'una solució aquosa d'Orange II és que les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ són molt més eficients que les partícules $Mn_{50}Al_{50}$.

Els resultats de l'estudi també ens indiquen que l'increment de la temperatura facilita l'acceleració de la degradació del colorant Orange II. El pH, en canvi, té uns efectes més complexes degut als canvis que es produeixen al variar-lo. Demostrem que l'eficiència de degradació del colorant creix a mesura que disminueix el pH. En aquest sentit, la inactivitat de les PM en condicions alcalines s'explicaria per la formació d'una capa passivant a la seva superfície.

La Figura 4-24 ens indica que la corrosió de les PM induïx una disminució del pH degut a l'augment de protons. Aquest pas és fonamental per a la degradació de l'Orange II. La presència de Mn (que té menys potencial que l'Al) en sistemes de MnAl no només accelera l'evolució de l'hidrogen, sinó que també prevé el desenvolupament d'aquesta capa d'òxid damunt de la superfície de l'alumini. És per això que quan les PM tenen més quantitat d'Al no són capaces d'actuar i menys davant de canvis de pH ja que es produeix aquest efecte de passivació a la superfície.

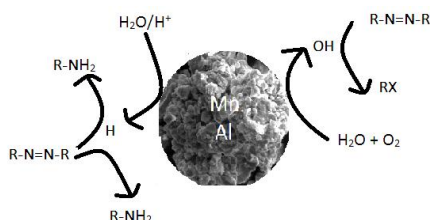


Figura 4-24: Representació de l'intracció entre el colorant i la partícula metàl·lica i les reaccions que en resulten.

La degradació queda comprovada que es desenvolupa a partir del trencament de l'enllaç azo formant dues amines tal i com hem vist a la cromatografia. L'adsorció del colorant a la superfície de les nanopartícules (4-14 i 15) també s'ha observat, i podria ser un procés efectiu ja que augmenta el contacte entre les molècules de colorant i la superfície de les PM. Aquesta formació i transferència és governada per l'adsorció dels ions d'hidrogen de l'aigua [18]

Les partícules metàl·liques, tant de $Mn_{70}Al_{30}$ com de $Mn_{50}Al_{50}$, perden ions metàl·lics per efectes de la corrosió, i queden recobertes per capes de productes de la reacció i la seva corrosió. És per això que amb l'anàlisi final d'EDX hi ha menys quantitat de Mn i Al proporcionalment que a l'inici. Una certa quantitat de ions metàl·lics es desprenen a l'aigua, i tal i com es veu en l'absorció atòmica (Fig. 4-12) aquest efecte és més important per al Mn, que és l'element més actiu. Després del tractament, les partícules passen a tenir una repartició dels elements més homogènia damunt la superfície de les PM i apareix més quantitat d'oxigen per la redox i més carboni i sofre pel colorant.

4.2. Estudi II

En l'estudi 2 analitzarem la degradació d'Acid Black i Orange G a partir de les partícules metàl·liques $Mn_{70}Al_{30}$.

Veiem a continuació a la Fig. 4.25 la corba de l'absorbància d'una solució amb el colorant *Acid Black 58*. En la figura 4-25 es veu com el pic màxim d'absorbància és a 689 nm dins del visible, que és el pic que correspon a l'enllaç azo (N=N).

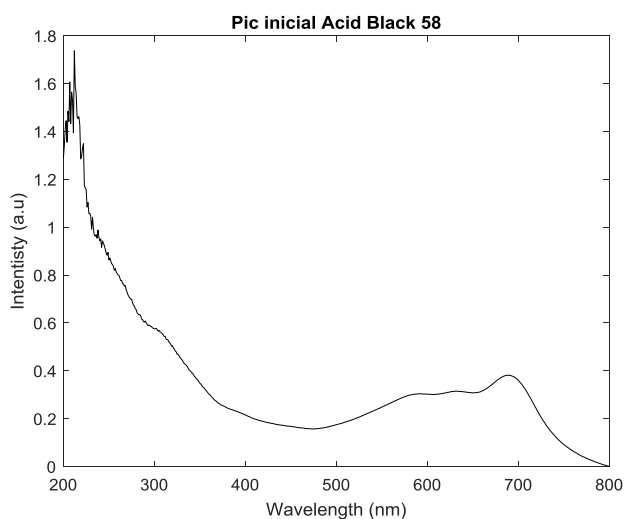


Figura 4-25: Espectre d'absorbància d'una solució amb 150mg/L de colorant orange G

Tenim molt poca informació del colorant Acid Black 58. Com a informació rellevant, per a la decoloració, només sabem que és un colorant que pot formar complexos metàl·lics. No hi ha estudis de decoloració amb aquest colorant i per tant no sabem si funciona el mètode de MVZ.

Tal i com veurem en l'estudi de cinètica que hem portat a terme, l'Acid Black 58 es demostra que és propens a descolorar amb MVZ (Fig.4-27), però no succeeix de la forma més comú de degradació com seria de forma progressiva i amb el trencament de l'enllaç azo. L'aigua es torna transparent un cop les partícules han precipitat.



Figura 4-26: Aigua colorada amb 150mg/L d'Àcid Black 58



Figura 4-27: Aigua colorada amb 150mg/L d'Àcid Black 58 un cop tractada amb PM ($Mn_{70}Al_{30}$)

Tractament de degradació del colorant Acid Black 58 :

Pel tractament de la degradació del colorant s'utilitzen PM de $Mn_{70}Al_{30}$ i $Mn_{50}Al_{50}$, que sabem que han funcionat per altres colorants i per això es vol comprovar si són efectives per aquest. A continuació exposem tots els resultats de cada una de les condicions testades:

- Temperatures (25°C i 45°C)

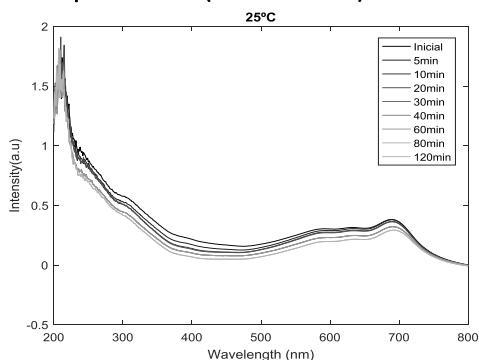


Figura 4-28: Cinètica de degradació de l'Acid black 58 mitjançant les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 25°C

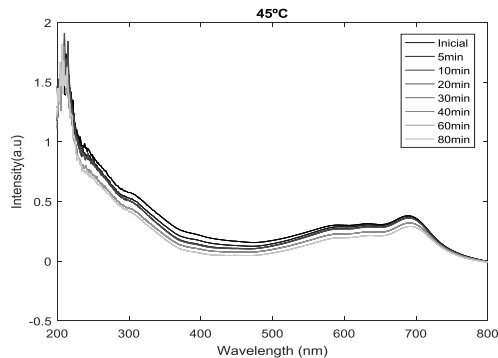


Figura 4-29: Cinètica de degradació de l'Acid black 58 mitjançant les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 45°C

- Quantitat de partícules (100 mg i 500 mg)

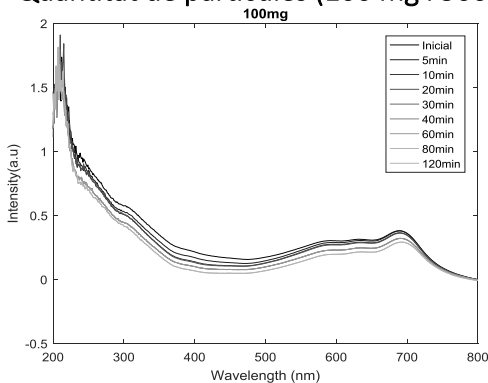


Figura 4-30: Cinètica de degradació de l'Acid black 58 mitjançant 100 mg partícules $Mn_{70}Al_{30}$

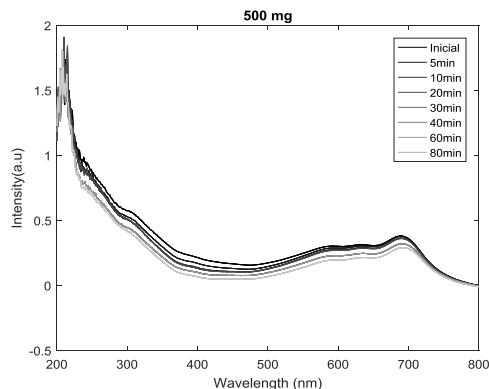


Figura 4-31: Cinètica de degradació de l'Acid black 58 mitjançant 500 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$

- pH (4, 7 i 10)

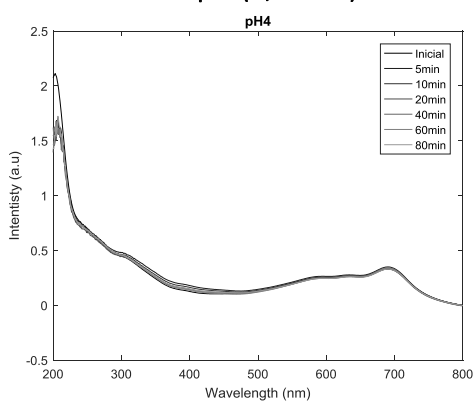


Figura 4-32: Cinètica de degradació de la solució a pH 4 amb Acid black 58 amb les partícules $Mn_{70}Al_{30}$

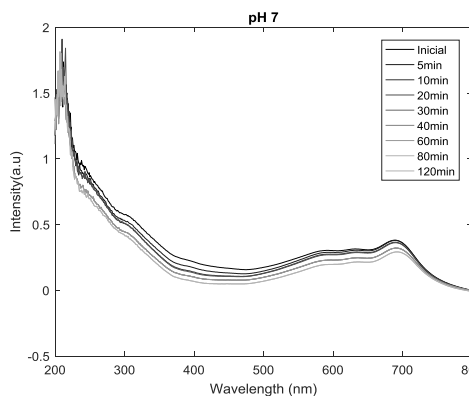


Figura 4-33: Cinètica de degradació de la solució a pH 7 amb Acid black 58 amb partícules $Mn_{70}Al_{30}$

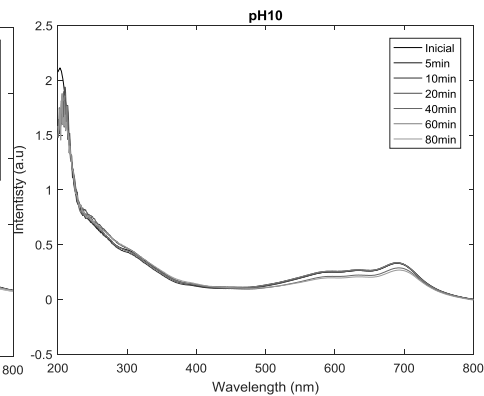


Figura 4-34: Cinètica de degradació de la solució a pH 10 amb Acid black 58 amb partícules $Mn_{70}Al_{30}$

- Hores de mòlta mecànica

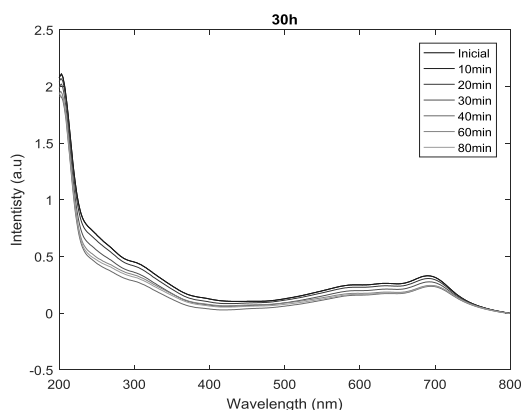


Figura 4-35: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant PM($Mn_{70}Al_{30}$) amb temps de mòlta mecànica de 30h.

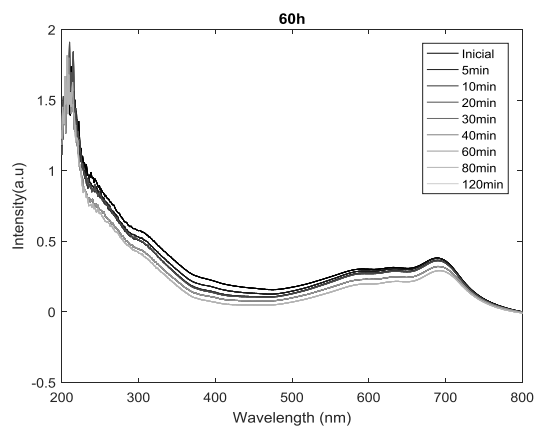


Figura 4-36: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant PM($Mn_{70}Al_{30}$) amb temps de mòlta mecànica de 60h.

- Hores de tractament

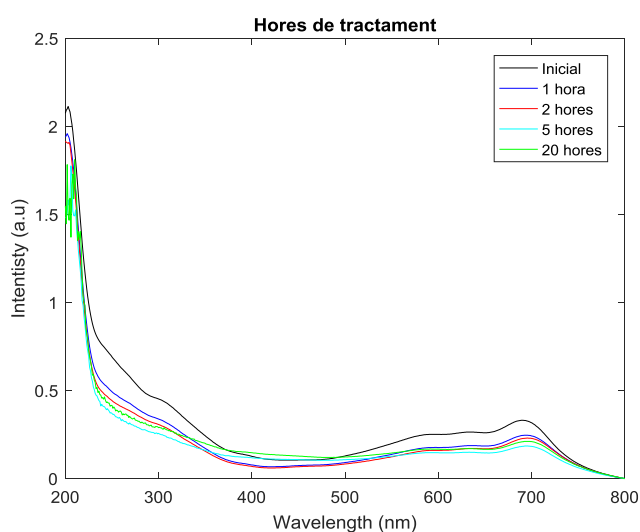


Figura 4-37: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant a pH 4, 7 i 10 partícules $Mn_{70}Al_{30}$

En les Figures (4-28) - (4-37) es compara la cinètica de la degradació d'Acid Black 58 en diferents condicions com ara a diferents temperatures, quantitats de partícules, pH, hores de mòlta mecànica, hores de tractament. La cinètica es manté molt lenta en tots els casos i no hi ha canvis en la intensitat del color de la solució. Es fa un últim estudi en que es deixen en repòs les solucions després d'haver realitzat el tractament damunt la placa calefactors al voltant de dues hores. Els resultats es veuen a continuació a la figura 4-38.

- Hores de repòs post-tractament:

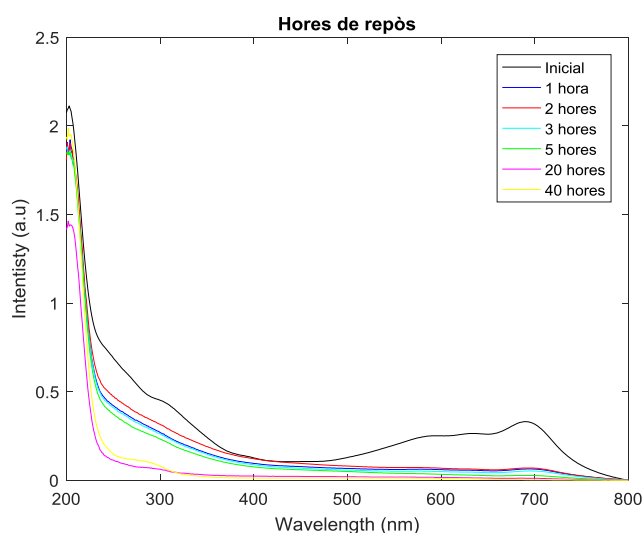


Figura 4-38: Cinètica de degradació de la solució amb Acid black 58 mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ al llarg de diferents hores de tractament.

A priori haguéssim dit que les partícules metàl·liques no decoloraven l'Acid Black 58, però en aquest últim cas (Fig. 4-38) es produeix decoloració al deixar les partícules en repòs. Després d'haver-les fet treballar unes 2h, aquestes precipitaven deixant l'aigua decolorada a mida que anaven precipitant. Al tenir poc pes, la precipitació no és instantània i per això es requereix d'unies 20h de repòs per tal que l'aigua estigui totalment decolorada.

Una explicació plausible és que les partícules adsorbeixen el colorant i per tant només veiem la decoloració un cop aquestes han precipitat. Degut aquesta hipòtesi, que vam suposar mentre fèiem l'estudi, es va voler comprovar si l'aigua quedaria decolorada després d'haver-la posat a la centrífuga (per separar sòlid-líquid) al cap d'haver fet el procés de tractament de degradació amb les partícules durant 2h. El resultat va ser positiu i es pot veure en la següent figura.



Figura 4-39: Mostra decoloració després d'un procés de centrifugació durant 10min. On les PM havien estat en contacte durant 2h.

Anàlisi de les partícules metàl·liques MnAl :

Es mostra en el següent apartat l'estudi de les partícules per comprovar la hipòtesi sorgida dels resultats de l'experiment del tractament i entendre la interacció PM-colorant.

L'anàlisi amb el SEM ens permet observar a nivell microscòpic el canvi de la morfologia en la superfície de les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) utilitzades per degradar l'Àcid Black 58.

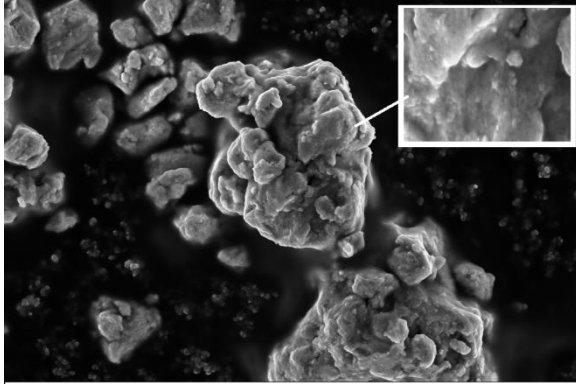


Figura 4-40: Morfologia de la superfície de les PM. Foto realitzada amb 4000 augments (SEM-SE).

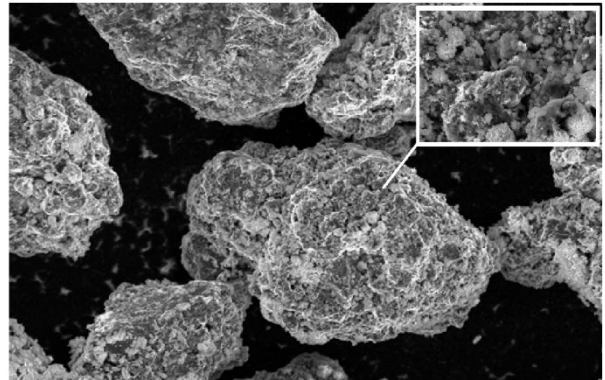


Figura 4-41: Morfologia de la superfície de les PM després de la degradació d'Àcid Black 58. foto realitzada amb 4000 augments (SEM-SE).

Comparant les dues imatges, de les partícules inicials (Fig. 4-40) i les de després del tractament (Fig. 4-41) es veu com en aquestes últimes PM (Fig. 4-41) hi ha una capa al voltant o una gran rugositat que demostra una interacció amb el colorant. Aquesta rugositat és deguda a la corrosió causada durant el tractament i l'adsorció d'aquest a la superfície, la qual cosa es comprova a partir del rentat de partícules que veiem en la figura 4-42.



Figura 4-42: Imatge del líquid provinent del rentat de partícules amb aigua i etanol després d'haver-les assecat quan ja havien fet el tractament de decoloració de l'Àcid Black 58.

Després del rentat de partícules amb aigua i etanol veiem que sí que hi havia colorant ja que l'aigua queda tonyida del color de l'Àcid Black 58 (Fig. 4-42).

En l'EDX comparem la distribució dels elements Mn i Al en les diferents assajos de les partícules.

Com ja s'ha vist en l'estudi 1, es miren les **condicions inicials de les partícules de Mn₇₀Al₃₀ a 60h**. Aquestes ja s'han analitzat i es poden utilitzar per comparar-les. A continuació estudiem **les condicions finals de les partícules de Mn₇₀Al₃₀ a 60h** després del tractament.

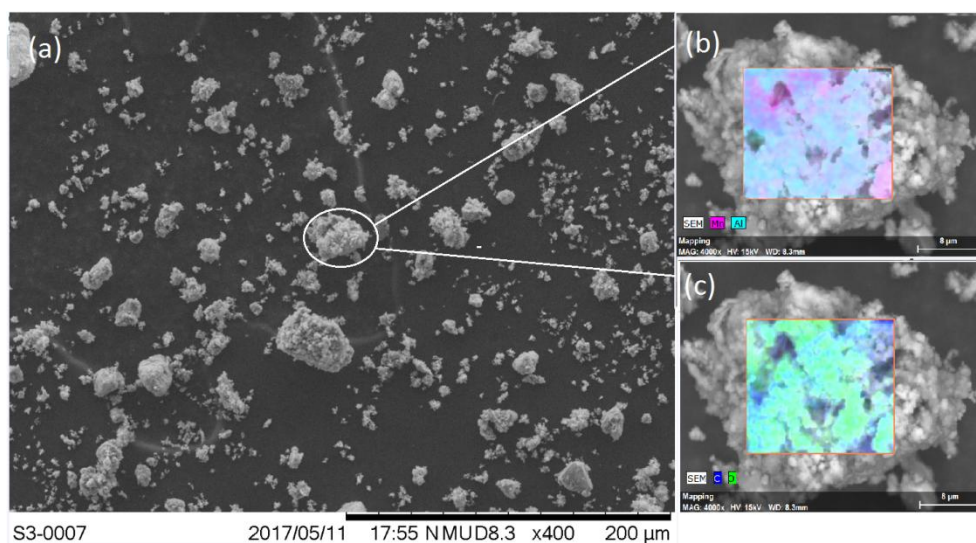


Figura 4-43 Morfologia de la superfície de les partícules Mn₇₀Al₃₀ (60h) resultes de la degradació de Orange II a 25°C. (a) Imatge realitzada a x400 d'una mostra de PM on es poden veure les diferents mides en SEM (SE). Imatge realitzada a x4000 amb combinació de SEM i EDX (BSE) on s'hi representa la distribució de (b) Mn i Al i (c) C i O a la superfície d'una de les partícules.

Tal i com es veu en la Figura 4-43 (b) la distribució de Mn (rosa) i Al (blau) queda bastant homogènia, aparentment sembla que hi hagi més Al, però queda repartit entre el Mn. A la Figura 43-16(c) veiem com l'Oxigen (verd) de nou es disposa en més quantitat damunt de l'Alumini.

A la Figura 4-44 apareixen molts elements perquè es va utilitzar aigua de l'aixeta per a fer l'experiment. La proporció de Mn i Al ha disminuït proporcionalment. El sofre i el silici tornen aparèixer i tots els altres elements com K, Mg, Ca, Na i Cl són propis de l'aigua utilitzada. El carboni i l'oxigen es troben en més abundància degut al tractament.

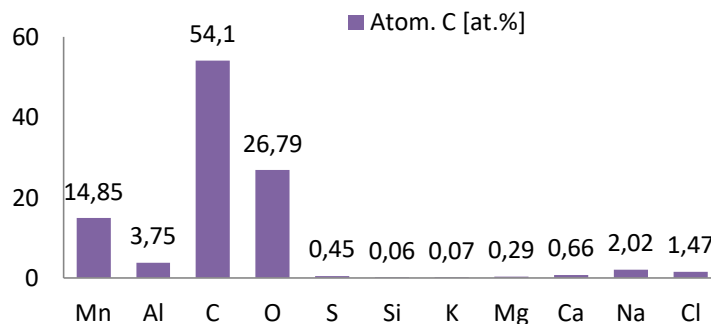


Figura 4-44: Resum distribució nominal dels àtoms que es troben a les PM (Mn₇₀Al₃₀ (60h)), un cop han estat utilitzades per al tractament de degradació

Tractament de degradació del colorant Orange G:

En aquesta part de l'estudi 2 estudiarem la cinètica de degradació del colorant Orange G en una solució aquosa i a partir de les partícules metàl·liques $Mn_{70}Al_{30}$.

En primer lloc, presentem la corba de l'absorbància d'una solució amb el colorant *Orange G*. En la figura 4-45 es veu com el pic màxim d'absorbància és de 478 nm dins del visible, que és el pic que correspon a l'enllaç azo (N=N). Els altres dos pics corresponen als grups cromògens: El naftalé (310 nm) i el benzé (230 nm) els quals se'ls hi enllacen els auxocroms (-OH, -SO₃, etc.) [22].

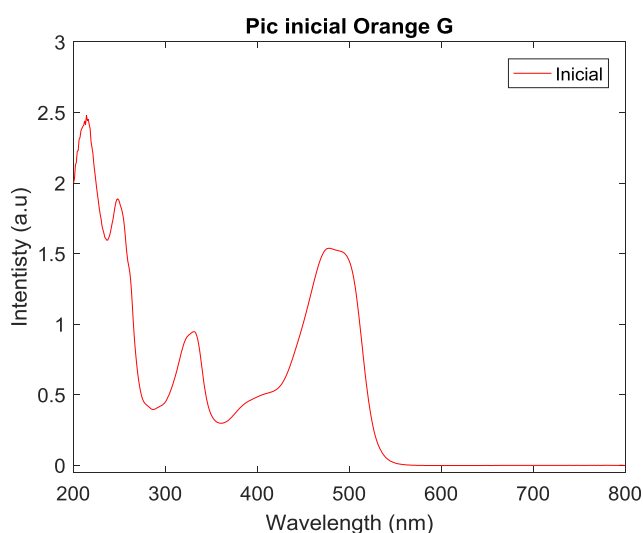


Figura 4-45: Espectre d'absorbància d'una solució amb 40mg/L de colorant orange G

Segons l'estudi de [18], es demostra que hi ha una degradació de reducció del colorant azo Orange G usant nanopartícules bimetàl·liques de Ferro i Níquel en una solució aquosa. En l'estudi es demostra com s'accelera el procés si hi ha pH àcid o s'incrementa el número de partícules metàl·liques. Els productes de la degradació són amines aromàtiques tòxiques: anilina i naftol les quals s'haurien de tractar posteriorment.

Com que hem vist que aquest colorant és possible de ser degradat mitjançant partícules metàl·liques, es comprova si serà possible utilitzar les partícules metàl·liques $Mn_{70}Al_{30}$. De resultes de diversos assajos i experiments en diferents condicions veiem que no es produeix una decoloració completa i que aquestes partícules no són eficients.

- Temperatura

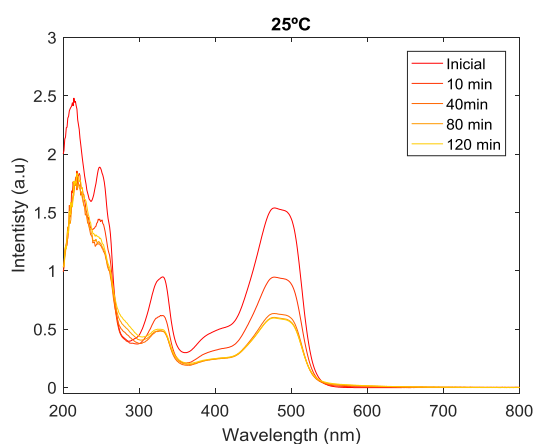


Figura 4-46: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 25°C

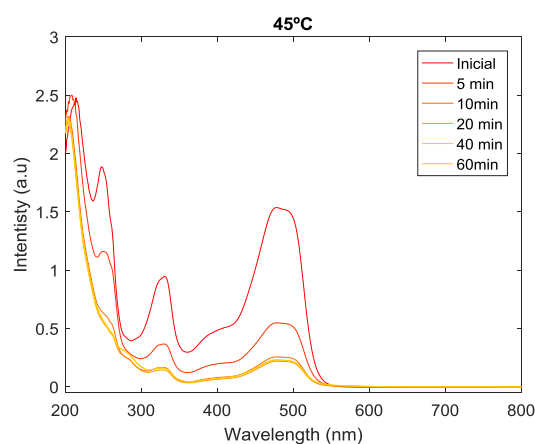


Figura 4-47: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ a 45°C

Amb un increment de temperatura l'eficiència de degradació es més gran. Als 60 min la solució amb temperatura de 45 °C hi ha hagut el doble de degradació que a la solució amb 25 °C. L'efecte de la temperatura influencia, però no determina. La reacció s'atura en un punt i no és possible decolorar del tot.

- Quantitat de partícules

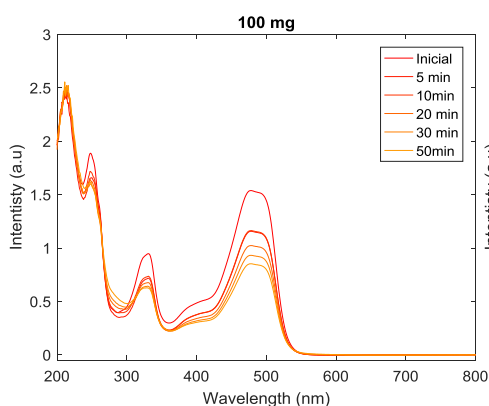


Figura 4-48: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant 100 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$

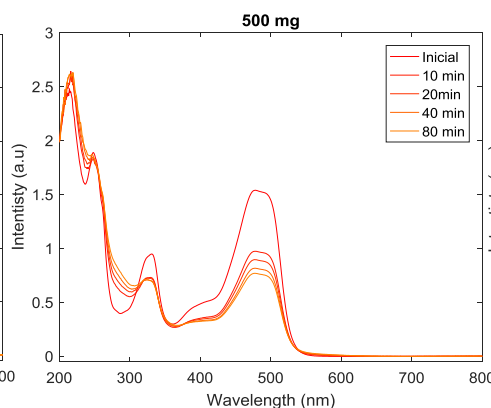


Figura 4-49: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant 500 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$

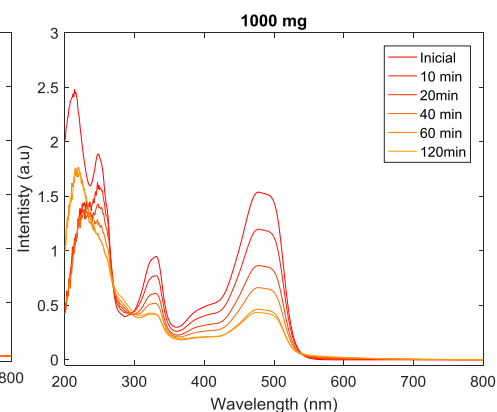


Figura 4-50: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant 1000 mg de partícules $Mn_{70}Al_{30}$

L'increment de les partícules metàl·liques augmenta lleugerament l'eficiència de degradació. El fet d'incrementar la quantitat de PM fa que hi hagi baixades més significatives de la intensitat del color. Als 100 i 500 mg als 40 min la intensitat es troba aproximadament a 0,8 i 0,6 respectivament i en canvi amb 1000 mg està per sota de 0,5 a.u. Un cop més el procés s'estabilitza i es poc eficient.

- pH

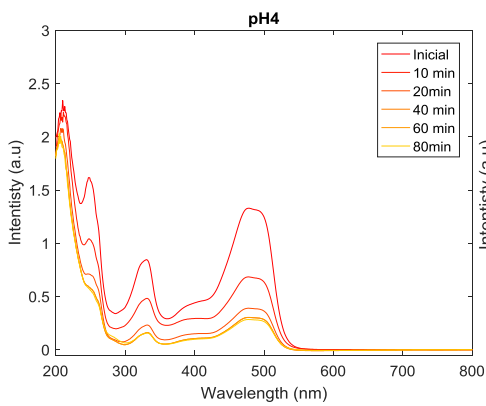


Figura 4-51: Cinètica de degradació de la solució a pH 4 amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$

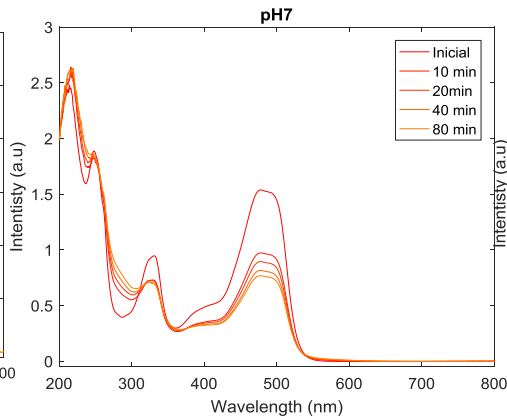


Figura 4-52: Cinètica de degradació de la solució a pH 7 amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$

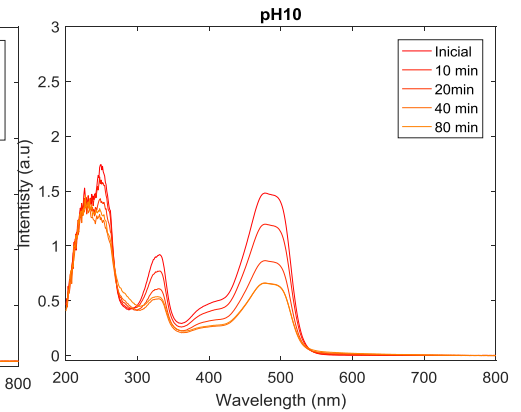


Figura 4-53: Cinètica de degradació de la solució a pH 10 amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$

En els dos casos on es modifica el pH i s'acidifica o s'alcalinitza la reacció es produeix més ràpidament. En el cas del pH 4 la reacció es la més ràpida i es produeix més decoloració. En els tres pH es produeix un alentiment de la reacció i a partir dels 60 min s'atura molt la reacció. L'eficiència de degradació de l'Orange G a diferents valors de pH creix a mida que disminueix el pH [18].

- Hores de mòlta mecànica

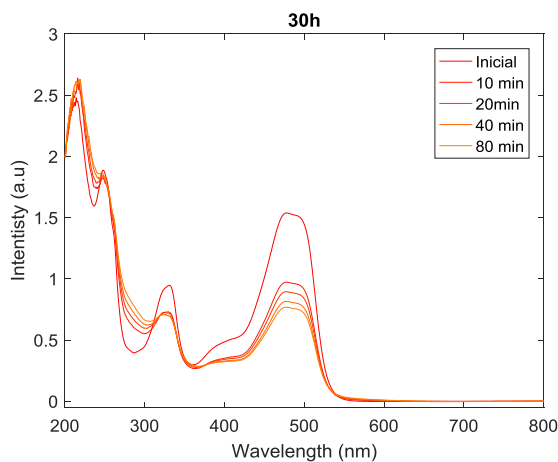


Figura 4-54: Cinètica de degradació de la solució d'Orange G mitjançant partícules ($Mn_{70}Al_{30}$) amb un temps de mòlta mecànica de 30h

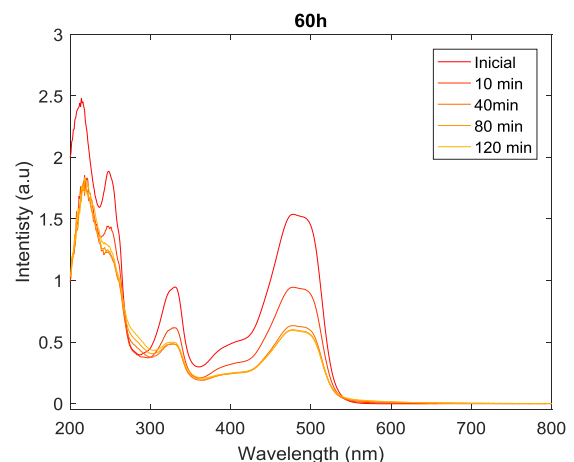


Figura 4-55: Cinètica de degradació de la solució d'Orange G mitjançant partícules ($Mn_{70}Al_{30}$) amb un temps de mòlta mecànica de 60h

Tal i com es pot veure a les imatges, en el cas on les partícules metàl·liques han estat treballant més hores i per tant hi ha més superfície de contacte amb el colorant, trobem que hi ha més degradació.

- Hores de tractament

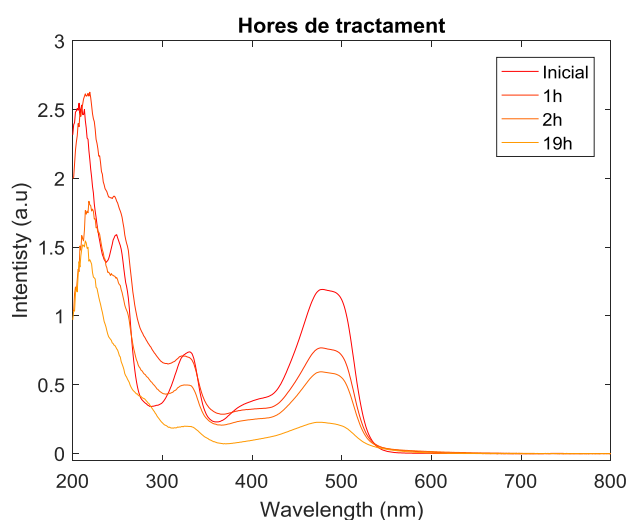


Figura 4-56: Cinètica de degradació de la solució amb Orange G mitjançant partícules $Mn_{70}Al_{30}$ al llarg de diferents hores de tractament.

En cap dels casos es produeix una decoloració completa del colorant. Després de comprovar-ho amb diversos assajos tant de temperatura com de quantitat de partícules i altres, veiem que no es produeix una degradació eficient. Només al cap de 20h continuades de tractament es produeix algun canvi més significatiu, però el procés presenta una cinètica molt lenta.

Resum estudi II

En l'estudi de l'Acid Black 58 hem extret com a principals resultats que és susceptible a ser degradat a partir de les PM de $Mn_{70}Al_{30}$. La decoloració no succeeix a partir de la degradació progressiva de l'enllaç azo sinó que podem observar-ne els efectes un cop han precipitat les PM. Tot i la poca bibliografia que tenim, és un colorant que sabem que pot formar complexes amb metalls i per tant això ens indicaria que té facilitat per adherir-se a les PM. També hi hauria la possibilitat que trenqués la molècula del colorant per un altre lloc que no fos l'enllaç azo, però que al trencar-se precipités quedant decolorada l'aigua. Tot i així, l'anàlisi amb el SEM i l'EDX de les partícules ens indica que hi hagut una forta interacció entre el colorant i les PM i a més el rentat d'aquestes ens corrobora l'adsorció del colorant a la superfície de les PM.

Pel que fa l'Orange G és un colorant que tot i haver-hi diversos estudis de decoloració mitjançant PM no demostra cap signe de decoloració total en cap dels assajos que es van realitzar. Sí que hi ha condicions que afavoreixen notablement la decoloració, però no n'hi ha cap de definitiva ja que el procés s'estabilitza sense completar-se en tots els casos estudiats. El pH àcid i l'increment de temperatura són factors que afavoreixen la reacció.

5. Conclusions

Disposem de diverses solucions tecnològiques per a tractar l'aigua contaminada amb colorants que origina l'indústria tèxtil. L'eficàcia i el cost són factors cabdals per decidir la millor opció. En aquest context, l'ús de partícules metàl·liques s'ha identificat com una opció a tenir en compte en el complex procés de decoloració d'aigües efluentes de les indústries tèxtils.

La recerca ha revisat la literatura sobre la tècnica de PM per a la decoloració d'aigües amb tints tèxtils. En base als resultats obtinguts i la dades de la bibliografia llegida acceptem la hipòtesi general que és possible decolorar l'aigua contaminada amb tints tèxtils a partir del contacte amb les PM. Els dos estudis realitzats ens aporten les conclusions específiques següents:

Pel que fa l'estudi I, confirmem que el colorant Orange II és susceptible d'ésser degradat mitjançant PM amb l'aliatge MnAl. Tot i així, els resultats no confirmen la hipòtesi I que plantejava un paper rellevant de la reducció de l'alumini com a mecanisme central del procés de decoloració de l'Orange II. Hem comprovat utilitzant partícules MnAl, amb proporcions diferents de cada element, que les PM amb més quantitat de Manganès ($Mn_{70}Al_{30}$) són més eficients, i els resultats tenen menys variabilitat, que el tractament amb $Mn_{50}Al_{50}$. La major reactivitat del Mn s'explicaria perquè l'Al queda fàcilment passivat i protegit per una capa d'òxid tal i com s'ha vist en l'anàlisi de les PM efectuat després de la intervenció. A més en l'estudi hem pogut veure que les PM no només trenquen els enllaços azo formant amines sinó que el colorant també queda adsorbit a la seva superfície. Per últim, hem vist que l'aigua un cop s'ha realitzat el tractament conté ions de Mn. La significació d'aquest fenomen s'hauria tenir en compte si es volgués implementar el MnAl com a material de decoloració en aplicacions reals.

El segon estudi, efectuat amb PM $Mn_{70}Al_{30}$, va explorar l'eficàcia de la decoloració d'altres colorants azo com l'Orange G i l'Acid Black 58. Els estudis de cinètica van demostrar l'eficàcia de la intervenció en la decoloració de l'Acid Black 58, però les dades experimentals son indicatives del paper de mecanismes addicionals, a més del trencament de l'enllaç azo, que serien responsables de la decoloració de l'Acid Black 58. L'adsorció del colorant en les PM o el trencament d'altres enllaços químics sembla que hi podrien tenir un paper significatiu. Cal assenyalar que el procediment emprat en l'estudi II va demostrar una eficàcia limitada en la decoloració de l'Orange G, que presentava només una decoloració parcial.

Els nostres resultats donen suport a l'eficàcia del mètode de les PM per a la decoloració d'aigua contaminada amb tints, però cal seguir investigant-ne el comportament amb altres colorants comercials i realitzar-ne més assajos que demostrin la fiabilitat dels resultats obtinguts en aquests estudis. Cal optimitzar la tècnica per entendre millor els mecanismes de degradació i els productes obtinguts en cada cas. Per últim, cal evitar l'alliberament de ions de metalls al medi en concentracions perjudicials i optimitzar el control de les PM durant els processos de decoloració efectuats en l'àmbit industrial.

6. Bibliografia

Recursos Bibliogràfics

- [1] M. S. G. Ahmet Gürses, Metin Açıkyıldız, Kübra Güneş, "Dyes and Pigments : Their Structure and Properties," in *Dyes and Pigments*, 2016.
- [2] T. Bigg and S. J. Judd, "Kinetics of reductive degradation of azo dye by zero-valent iron," vol. 79, no. September, pp. 1–7, 2001.
- [3] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, and Z. Liu, "Textile Dyeing Wastewater Treatment," 2010.
- [4] E. Concerns, "The Environmental, Health and Economic Impacts of Textile Azo Dyes," *House Parliam. Sci. Technol.*, pp. 1–5, 2013.
- [5] Y. M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, "Methods of decoloration of textile wastewaters," *Dye. Pigment.*, vol. 37, no. 4, pp. 335–356, 1998.
- [6] A. Khani, M. R. Sohrabi, M. Khosravi, and M. Davallo, "Decolorization of an Azo Dye from Aqueous Solution by Nano Zero-Valent Iron Immobilized on Perlite in Semi Batch Packed Bed Reactor," *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 21, no. 8A, pp. 2153–2159, 2012.
- [7] Z. Zhao, J. Liu, C. Tai, Q. Zhou, J. Hu, and G. Jiang, "Rapid decolorization of water soluble azo-dyes by nanosized zero-valent iron immobilized on the exchange resin," *Sci. China, Ser. B Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 186–192, 2008.
- [8] E. J. Weber, "Iron-mediated reductive transformations: Investigation of reaction mechanism," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 716–719, 1996.
- [9] A. R. Rahmani, M. Zarrabi, M. R. Samarghandi, A. Afkhami, H. R. Ghaffari, and B. S. Universty, "Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7 by Fenton-Like Mechanism," *Iran. J. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 87–94, 2010.
- [10] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, and L. Qiao, "Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 241–246, 2006.
- [11] J.-Q. Wang, Y.-H. Liu, M.-W. Chen, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, and J. H. Perepezko, "Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders," *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–6, 2012.
- [12] C. López Díaz, "Oxidación del tinte azo Orange II mediante MnP en reactores enzimáticos operados en continuo," p. 300, 2005.
- [13] W. Ben Mbarek, M. Azabou, E. Pineda, N. Fiol, L. Escoda, J. J. Suñol, M. Khitouni, and H. F. Zhang, "Rapid degradation of azo-dye using Mn–Al powders produced by ball-milling," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 21, pp. 12620–12628, 2017.
- [14] M. Hou, F. Li, X. Liu, X. Wang, and H. Wan, "The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 305–314, 2007.

- [15] A. Chaturvedi, R. Yaqub, and I. Baker, "Microstructure and Magnetic Properties of Bulk Nanocrystalline MnAl," *Metals (Basel)*., vol. 4, no. 1, pp. 20–27, 2014.
- [16] J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang, and S. Han, "Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 38, no. 3, pp. 565–571, 1999.
- [17] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation Mechanism of Azo Dye C. I. RG2 by Iron Powder Reduction and Photooxidation in Aqueous Solutions.," *Chemosphere*, vol. 41, pp. 1233–1238, 2000.
- [18] A. D. Bokare, R. C. Chikate, C. V. Rode, and K. M. Paknikar, "Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 3, pp. 270–278, 2008.
- [19] S. Xie, P. Huang, J. J. Kruzic, X. Zeng, and H. Qian, "A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 21947, 2016.
- [20] X. D. Qin, Z. W. Zhu, G. Liu, H. M. Fu, H. W. Zhang, A. M. Wang, H. Li, and H. F. Zhang, "Ultrafast degradation of azo dyes catalyzed by cobalt-based metallic glass," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. December, p. 18226, 2015.
- [21] E. García, R. Medina, M. Lozano, I. Hernández Pérez, M. Valero, and A. Franco, "Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate," *Materials (Basel)*., vol. 7, no. 12, pp. 8037–8057, 2014.
- [22] A. A. Atia, A. M. Donia, and W. A. Al-Amrani, "Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups," *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no. 1, pp. 55–62, 2009.

Recursos web

Sigma Aldrich [<https://www.sigmaaldrich.com>, consultada 10/02/2017]

7. Annexes

Annex 1- Assajos

60h Mn50Al50 Orange II

codi	Condicions	Quantitat mg/100mL	τ (min)	error ²
25C_50mg	25°C	50	6,42	0,07
25C_50mg1	25°C	50		
25C_50mg2	25°C	50		
35C_50mg	35°C	50		
45C_50mg1	45°C	50	5,93	0,00
45C_50mg2	45°C	50		
45C_50mg3	45°C	50		
pH4_50mg1	Ph4	50	17,55	0,59
pH4_50mg2	Ph4	50		
pH4_50mg3	Ph4	50		
Ph10_50mg1	ph10	50	18,25	0,39
Ph10_50mg2	ph10	50		
ph10_50mg3	ph10	50		
25C_100mg	25°C	100		
35C_100mg	35°C	100		
45C_100mg	45°C	100		
pH4_100mg	ph4	100		
pH10_100mg	ph10	100		

60hMn70Al30 Orange II

codi	Condicions	Quantitat mg/100mL	τ (min)	error ²
25C_50mg	25°C	50	6,99	0,01
25C_50mg1	25°C	50		
25C_50mg2	25°C	50		
35C_50mg	35°C	50		
45C_50mg	45°C	50	3,67	0,00
45C_50mg	45°C	50		
45C_50mg	45°C	50		
pH4_50mg	Ph4	50	4,53	0,04
pH4_50mg	Ph4	50		
pH4_50mg	Ph4	50		
Ph10_50mg	ph10	50	8,11	0,27
Ph10_50mg	ph10	50		
ph10_50mg	ph10	50		
25C_100mg	25°C	100		
35C_100mg	35°C	100		
45C_100mg	45°C	100		
pH4_100mg	ph4	100		
pH10_100mg	ph10	100		

Mn70Al30 Orange G

codi	Condicions	Quantitat mg/100mL
500mg60h	25°C	500
500mg30h	25°C	500
500mg60h35°C	35°C	500
500mg60h45°C	45°C	500
500mg60h	60h	500
500mg30h	30h	500
500mg30hpH4	pH4	500
500mg30hpH10	pH10	500
500mg30h	pH7	500
100mg30h	30h	100
1000mg30h	30h	1000

Mn70Al30 Acid Black 58

codi	Condicions	Quantitat mg/100mL
100mgMnAl60h	25°C	1000
100mgMnAl60h	60h	1000
500mg(30h)	30h	500
500mg(30h)	25°C	500
100mg(30h)	25°C	500
100mg(30h)	25°C	500
100mg(30h)	30h	500
100mg(30h)	pH7	500
500mg(30h)45°C	45°C	500
100mg30hpH4	pH4	100
100mg(30h)pH10	pH10	100

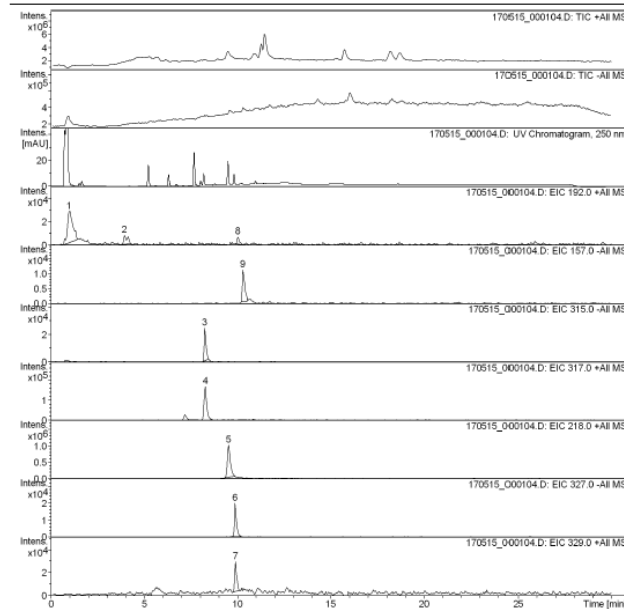
Annex -HPLC

Mn₅₀Al₅₀ pH 4

Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\ANNA_170515\170515_000104.D Acquisition Date 15/05/2017 13:47:28
Method 170515_ORANGE_LLUIISA ESCODA.M Operator UdG
Sample Name Mn50 Al50 pH.4 Instrument esquire8000
Comment

Acquisition Parameter
Ion Source Type ESI Ion Polarity Negative Alternating Ion Polarity on
Mass Range Mode StdNormal Scan Begin 100 m/z Scan End 600 m/z
Capillary Exit -103.0 Volt Skimmer -40.0 Volt Trap Drive 36.1
Accumulation Time 50000 µs Averages 7 Spectra Auto MS/MS off



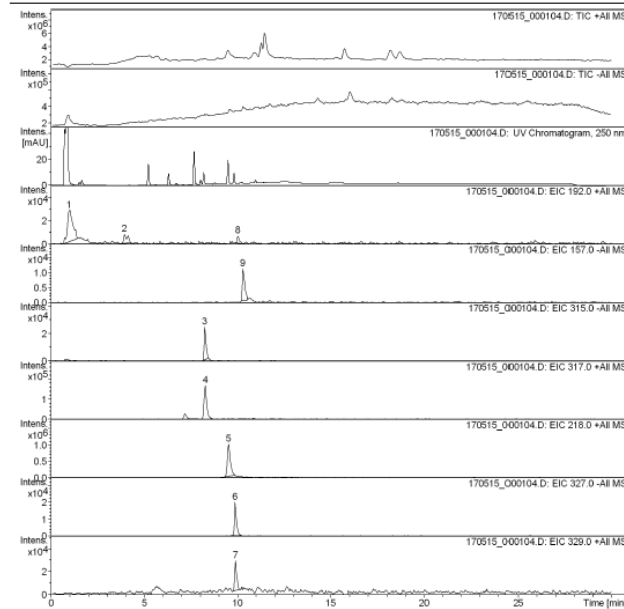
Bruker Compass DataAnalysis 4.0 printed: 15/05/2017 16:12:00 Page 1 of 1

Mn₇₀Al₃₀ pH 4

Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\ANNA_170515\170515_000104.D Acquisition Date 15/05/2017 13:47:28
Method 170515_ORANGE_LLUIISA ESCODA.M Operator UdG
Sample Name Mn50 Al50 pH.4 Instrument esquire8000
Comment

Acquisition Parameter
Ion Source Type ESI Ion Polarity Negative Alternating Ion Polarity on
Mass Range Mode StdNormal Scan Begin 100 m/z Scan End 600 m/z
Capillary Exit -103.0 Volt Skimmer -40.0 Volt Trap Drive 36.1
Accumulation Time 50000 µs Averages 7 Spectra Auto MS/MS off

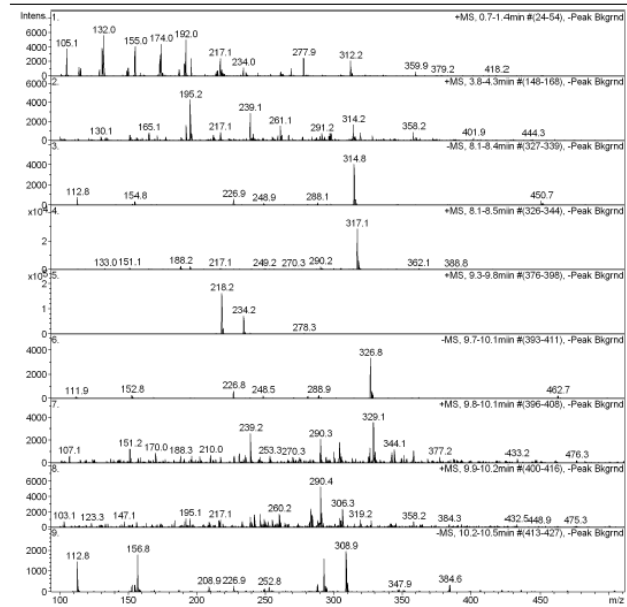


Bruker Compass DataAnalysis 4.0 printed: 15/05/2017 16:12:00 Page 1 of 1

Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\ANNA_170515\170515_000104.D Acquisition Date 15/05/2017 13:47:28
Method 170515_ORANGE_LLUIISA ESCODA.M Operator UdG
Sample Name Mn50 Al50 pH.4 Instrument esquire8000
Comment

Acquisition Parameter
Ion Source Type ESI Ion Polarity Negative Alternating Ion Polarity on
Mass Range Mode StdNormal Scan Begin 100 m/z Scan End 600 m/z
Capillary Exit -103.0 Volt Skimmer -40.0 Volt Trap Drive 36.1
Accumulation Time 50000 µs Averages 7 Spectra Auto MS/MS off

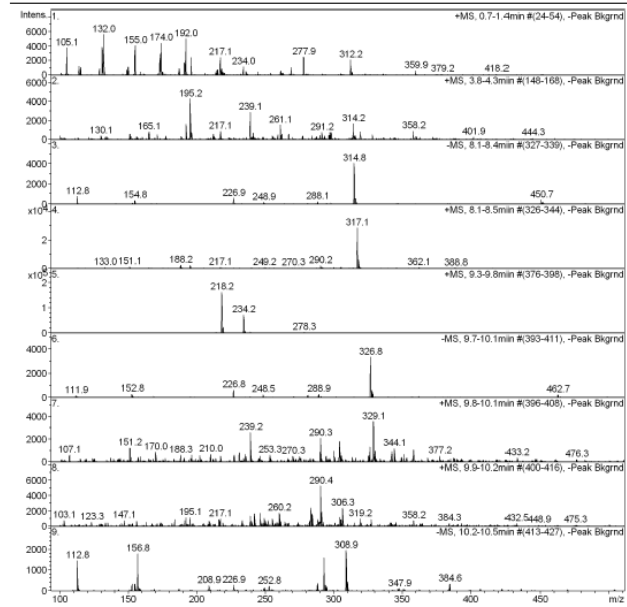


Bruker Compass DataAnalysis 4.0 printed: 15/05/2017 16:13:09 Page 1 of 1

Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\ANNA_170515\170515_000104.D Acquisition Date 15/05/2017 13:47:28
Method 170515_ORANGE_LLUIISA ESCODA.M Operator UdG
Sample Name Mn50 Al50 pH.4 Instrument esquire8000
Comment

Acquisition Parameter
Ion Source Type ESI Ion Polarity Negative Alternating Ion Polarity on
Mass Range Mode StdNormal Scan Begin 100 m/z Scan End 600 m/z
Capillary Exit -103.0 Volt Skimmer -40.0 Volt Trap Drive 36.1
Accumulation Time 50000 µs Averages 7 Spectra Auto MS/MS off



Bruker Compass DataAnalysis 4.0 printed: 15/05/2017 16:13:09 Page 1 of 1

Annex - EDX

Taula 1: Proporcions dels principals elements que apareixen en l'anàlisi EDX en les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h).

Mostra Observada	AN	unn.C [wt.%]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]
Mn	25	68,98	75,09	51,42
C	6	5,3	5,77	18,08
Al	13	13,92	15,16	21,13
O	8	3,66	3,98	9,37
Total		91,87	100	100

Taula 2: Proporcions dels principals elements que apareixen en l'anàlisi EDX en les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h).

Mostra Observada	AN	unn.C [wt.%]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]
Mn	25	44,57	37,49	13,59
C	6	44,51	37,44	62,08
Al	13	16,12	13,56	10,01
O	8	13,68	11,51	14,32
Total		118,88	100	100

Taula 3: Proporcions dels principals elements que apareixen en l'anàlisi EDX en les partícules $Mn_{50}Al_{50}$ (60h) un cop han estat utilitzades

Mostra observada	AN	unn.C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
O	8	43,64	36,2	38,26
C	6	43,51	26,09	50,82
Mn	25	23,98	19,89	6,12
Al	13	8,2	6,8	4,26
S	16	1,15	0,96	0,5
Si	14	0,08	0,06	0,04
Total		120,55	100	100

Taula 4: Proporcions dels principals elements que apareixen en l'anàlisi EDX en les partícules $Mn_{70}Al_{30}$ (60h) un cop han estat utilitzades

Mostra observada	AN	unn.C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
O	8	43,64	36,2	38,26
C	6	43,51	26,09	50,82
Mn	25	23,98	19,89	6,12
Al	13	8,2	6,8	4,26
S	16	1,15	0,96	0,5
Si	14	0,08	0,06	0,04
Total		120,55	100	100