

Formación de radicales OH para la degradación catalítica de rojo Congo disuelto en aguas residuales

Sara Argote Fuentes¹, Esthela Ramos Ramírez², Rossy Feria Reyes², Norma Leticia Gutiérrez Ortega³, Francisco Javier Tzompantzi Morales⁴

¹ *División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto, México.
sg.argotefuentes@ugto.mx*

² *Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto, México.*

³ *Departamento de Ingeniería Civil y ambiental, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto, México.*

⁴ *Departamento de Química, Ecocatal, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Ciudad de México, México.*

Resumen

Con la finalidad de obtener materiales potencialmente útiles como catalizadores para la eliminación de compuestos tóxicos presentes en las aguas residuales, y contribuir a la remediación ambiental de los sistemas acuosos; en este trabajo se presenta la síntesis de materiales tipo hidrotalcita por el método de coprecipitación a partir de sales de magnesio y aluminio en medio básico. Los materiales obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente para la determinación de sus propiedades estructurales, texturales y térmicas. La evaluación de la capacidad catalítica de los materiales se probó en la fotodegradación del colorante rojo Congo de soluciones acuosas. Donde se obtuvieron degradaciones del colorante del 100% de soluciones concentradas a 400ppm, equivalente a más de 2g de colorante rojo Congo por gramo de catalizador, en un tiempo de reacción de 360 minutos; demostrando así el potencial que tienen dichos materiales para descontaminar aguas residuales contaminadas con colorantes.

Palabras clave: Hidrotalcita, Coprecipitación, degradación, Catalizador.

Introducción

Los colorantes disueltos en agua se han convertido en una problemática ambiental y han recibido una amplia atención; debido a que son contaminantes que afectan la estética de los cuerpos hídricos, así como las actividades fotoquímicas de los sistemas acuáticos, pues reducen la penetración de la luz; tienden a ser recalcitrantes, no biodegradables y resisten oxidantes y otras condiciones ambientales debido a sus complejas estructuras aromáticas. [1] Se ha informado que varios colorantes, de uso común son cancerígenos y mutagénicos para humanos y organismos acuáticos; por lo que su eliminación de las aguas residuales es de suma importancia. [2]

En el estudio e investigación de materiales eficientes para remover colorantes, existe una familia de arcillas aniónicas que pueden sintetizarse a nivel laboratorio

de manera fácil y económica conocidas también como materiales tipo hidrotalcita (HT) o como hidróxidos dobles laminares. [3]

Las hidrotalcitas han atraído interés en la comunidad científica, debido a sus diferentes aplicaciones y a sus propiedades como lo son su capacidad de regeneración, capacidad de intercambio aniónico, alta área específica, estabilidad térmica, entre otras; lo que los hace selectivos de compuestos orgánicos. [4]

Los materiales tipo HT, son compuestos de capas inorgánicas con estructura laminar, Se caracterizan químicamente por la fórmula general como $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} es un metal divalente ($M^{2+}=Mg^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) y M^{3+} son cationes bivalentes con los cuales se estructuran redes octaédricas con carga residual positiva ($M^{3+}=Al^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.), A^{n-} son aniones que se alojan en el espacio interlaminar para compensar la carga residual de las láminas (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , etc) y m es la cantidad de moléculas de agua. [5]

El colorante Rojo Congo (RC), es un colorante diazo-aniónico, el cual es considerado una molécula estable y compleja lo cual dificulta su biodegradación y le confiere la característica de contaminante persistente.

Los efluentes que contienen el colorante RC provienen de las industrias textiles, de plásticos, pinturas e imprentas, entre otras; las cuales se caracterizan por que en sus procesos el colorante presenta una alta tasa de desperdicio. Este colorante no puede eliminarse de manera efectiva a través de tratamiento fisicoquímicos y bioquímicos convencionales, además de afectar la estética, la transparencia y la solubilidad de oxígeno en los cuerpos de agua, se ha reportado como altamente tóxico para los seres vivos por causar carcinogénesis, mutagénesis, daños respiratorios, alergias y problemas durante el embarazo. [6]

Metodología

Obtención de materiales adsorbentes tipo hidrotalcita: Los materiales tipo hidrotalcita se sintetizaron por el método de coprecipitación a partir de nitrato de magnesio $[Mg (NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, nitrato de aluminio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ y carbonato (Na_2CO_3) en medio básico a pH de 11.5, a partir de las cantidades estequiométricas de $Mg/Al = 1$. La hidrotalcita sintetizada se secó en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h y posteriormente, una porción se calcino en una mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Los sólidos obtenidos fueron molidos en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula fino, y se etiquetaron como HT-1 a la hidrotalcita fresca y HT-2 a la hidrotalcita calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$, para su posterior caracterización.

Caracterización estructural, textural, morfológica y térmica: Las propiedades estructurales y texturales de los HDL Mg/ Al se investigaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), adsorción/desorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDS) y análisis termogravimétrico. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron de un difractómetro de polvos INEL equinox acoplado a un ánodo de cobre usando una fuente de radiación monocromatizada de $CuK\alpha$, cuya longitud de onda (λ) de 1.5418 \AA , en un rango de 5° a 90° (2θ), con tamaño de paso de 0.02° , y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$. Los espectros infrarrojos (FTIR) se realizaron en un equipo Spectrum 100 FTIR

Spectrometer en el rango espectral de $400\text{-}4500\text{cm}^{-1}$. Las muestras fueron preparadas mezclando el HDL-Mg-Al con KBr en una relación 1:100. El área específica y la porosidad se midieron en un equipo Micromeritics automatizado TriStar II Plus, las muestras se desgasificaron a 110°C durante 3 horas en una atmósfera de helio antes de la medición. Empleando la teoría BET se determinaron las propiedades texturales de área específica, tamaño de poro y diámetro de poro, así como las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La morfología se analizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM 6010/ LV a un voltaje de aceleración de 20 Kv, y composición elemental con una microsonda en un equipo EDS modelo JEOL Inca Energy 250 EDS System LK-IE250 de Oxford, con un detector de silicio para elementos ligeros y resolución de 138eV . El análisis térmico (ATG) se llevó a cabo en un Termo analizador TA instruments, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire a una velocidad de $100\text{mL}/\text{min}$ y utilizando α -alúmina como estándar de referencia.

Evaluación de la capacidad catalítica de las hidrotalcitas activadas: Para la realización de las corridas de fotocatalisis se utilizaron 200 mL de solución a una concentración de $400\text{mg}/\text{L}$ de RC, con 200mg de HT-2. Se utilizó un sistema cerrado aislado de la luz, que consta de una plancha de agitación, un contenedor de vidrio, lámpara Uv-visible, un sistema de burbujeo, un soporte universal y unas pinzas.

Resultados y discusión

Caracterización de las Hidrotalcitas

El difractograma de rayos X obtenido de la HT-1 de relación $\text{Mg}/\text{Al}=1$ fresca se muestra en la Figura 1. Se puede identificar que la estructura es cristalina identificada como material tipo hidrotalcita, al mostrar picos característicos de la HT con índices de Miller (003), (006), (009), (012), (015), (018), (110) y (113) (Tarjeta JCPDS 22 0700), con simetría romboédrica; se pueden identificar trazas de la fase cristalina tipo brucita (**001) (tarjeta JCPDS 7-239) y fases del compuesto Bohemita u óxido de aluminio hidratado (*, *120, *022) (tarjeta JCPDS 1-1283). Para la muestra HT-2 se observa que la HT sintetizada ha evolucionado estructuralmente al tratarse térmicamente a 400°C , pudiéndose identificar una mezcla de fase cristalinas y amorfas. La fase cristalina del tipo periclasa con los picos característicos del MgO (JCPDS 4-0829) con el índice (111) en 35.48° , el índice (200) en 44.40° y el índice (220) en aproximadamente 63.04° , lo que indica que el sólido ha perdido cristalinidad debido al tratamiento térmico. Adicionalmente se observa una fase dispersa amorfa del tipo espinela magnesio aluminio MgAl_2O_4 (**111, **311, **440) (JCPDS espinela de magnesio y aluminio 21-1152), lo cual implicaría que se comienza a rehidratar el sólido gracias a su efecto memoria. Se muestra el espectro de Difracción de rayos X De loa hidrotalcita calcinada a 400°C posterior del proceso de fotocatalisis (HT-RC), pudiéndose observar que el material calcinado a 400°C conformado por una mezcla de óxidos mixtos y simples de Mg-Al, regeneró su estructura original tipo hidrotalcita, debido a su efecto memoria, tras la calcinación cuando estos entran en contacto con disoluciones que contienen aniones, como es el caso de las disoluciones de RC, de modo que el material

emplearía la molécula aniónica del colorante para reconstruir la estructura doble laminar original.

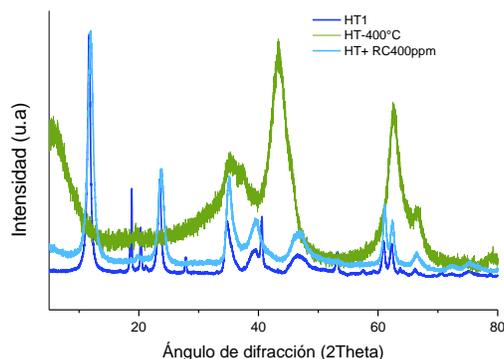


Figura 1. Diffractograma de las hidrotalcitas HT1, HT-2 y HT-RC

Como se puede observar, el patrón del material posterior a la adsorción es el mismo que el de la hidrotalcita fresca, incluso con una mayor pureza al no observarse fases segregadas de $Mg(OH)_2$ o $Al(OH)_3$, además de que al no observarse un desplazamiento en el ángulo 2θ en el pico máximo de reflexión, se confirma que no se aumenta el espacio interlaminar del material por la presencia del RC, indicando que el colorante no se aloja en el espacio interlaminar.

En la Figura 2 se muestran los espectros infrarrojos (IR) de las muestras HT-1, HT-2 y HT-RC, observándose los grupos funcionales característicos del material adsorbente, que favorecen la adsorción del rojo Congo sobre la hidrotalcita.

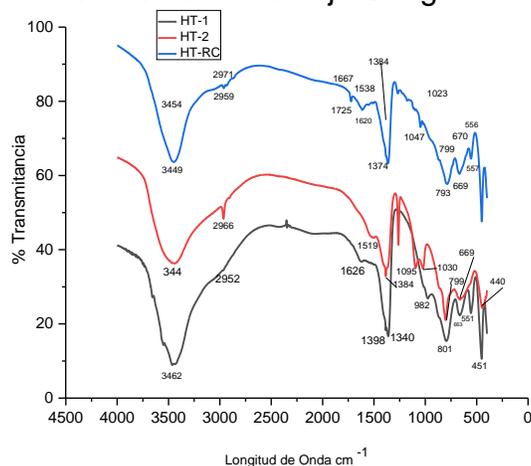


Figura 2. Espectros FTIR de las muestras de HT-1, HT-2 y HT-RC

En los espectros infrarrojos de HT-1 y HT-2 se observan las señales características de los estiramientos de los grupos O-H con la banda centrada ancha en los 3462 cm^{-1} , atribuidas a la capa tipo brucita, la banda en 1398 cm^{-1} está asociada a la frecuencia de deformación angular del grupo H-OH del agua situada en la capa interlaminar de la estructura de la HT. El pico en 1340 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración del ion carbonato interlaminar y las bandas entre 400 y 800 cm^{-1} son asignadas a los estiramientos de los óxidos metálicos Al-O y Mg-O.

En el espectro obtenido de la HT-RC, además de las señales antes mencionadas de las hidrotalcitas, éste es caracterizado por las bandas 1725 cm^{-1} correspondiente a la presencia de enlaces dobles en los grupos diazo $-N=N-$ del RC, 1047 cm^{-1} se

atribuye a la frecuencia de vibración del enlace C-N y a 793 cm^{-1} para la vibración de alargamiento del grupo SO^{3-} .

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos HT-1 y HT-2 se presentan en las Figura 3. La hidrotalcita fresca (HT-1) y calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (HT-2) presentan isothermas tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAQ y presenta un lazo de histéresis del tipo H_3 , lo que confirma la existencia de agregados de partículas laminares que a su vez origina poros en forma de grietas o fisuras.

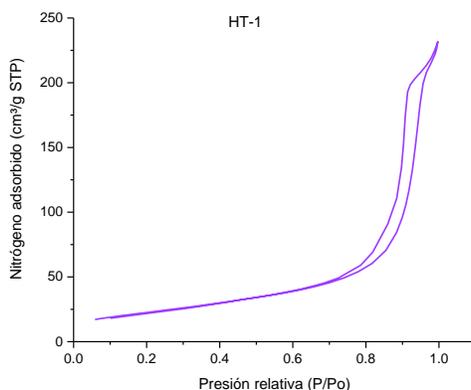


Figura 3. Espectros UV-visible del colorante rojo Congo a diferentes concentraciones

En la tabla 1 se presentan los valores del área específica, volumen de poro y diámetro de poro de la HT-1 y HT-2, donde se observa que la muestra HT-2 tiene una mayor área específica ($133.50\text{ m}^2/\text{g}$) que la muestra HT-1 ($105.12\text{ m}^2/\text{g}$), con lo cual se puede confirmar que la estructura laminar no ha colapsado a pesar de la evolución térmica de las fases cristalinas, con lo cual se conserva la porosidad, incluso aumentando ligeramente el volumen de poro y conservando una buena distribución en el tamaño de poro.

Tabla 1. Resultados del análisis de Fisorción de N_2 (BET).

Muestra	Área específica (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
HT-1	105.12	0.197	7.60
HT-2	133.50	0.250	7.87

En la Figura 4. (Izq) Se presenta la micrografía del sólido HT-1, por Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDS), la cual muestra que este material presenta una morfología de agregados regulares y homogéneos, con una estructura laminar formada por agregados de láminas planas; la agregación de las láminas es la que provoca que la porosidad de estos materiales, principalmente se atribuye a huecos intersticiales mesoporos.

En la Figura4. (Derecha) se muestra la micrografía del sólido HT-2, donde se observa la evolución de las partículas de estos materiales en función de la temperatura de calcinación; cuando las HT se llevan hasta una temperatura de calcinación de $400\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar la eliminación de los aniones carbonato e hidroxilo

durante la descomposición de los sólidos lo que supone la formación de canales, responsables del aumento del área específica.

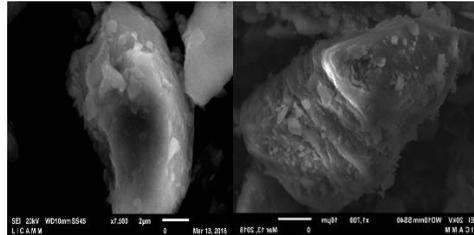


Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra HT-1 y HT-2.

En el termograma del material sintetizado fresco (HT-1), mostrado en la Figura 5, se distinguen los principales cambios que el material exhibe por el efecto del incremento de temperatura. El aumento de temperatura desde 21 °C hasta aproximadamente 180 °C de la curva del ATD corresponde a la reacción endotérmica que se atribuye a la eliminación del agua fisisorbida en la superficie del sólido y del agua interlamilar sin destrucción de la estructura. En la curva ATG se presenta una pérdida de 7.5% de la masa total inicial de la muestra. La segunda reacción endotérmica centrada a 275 °C se atribuye a la descomposición de los aniones carbonato CO_3^{2-} eliminados en forma de dióxido de carbono y la deshidroxilación parcial de los grupos hidroxilo, que corresponde en la curva ATG en el rango de 180 a 370 °C presentando una pérdida de masa de 26.57%. En el rango de 370 a 850 °C se pierde un 15% del peso, atribuido a la eliminación de los grupos hidroxilo remanentes. Los sólidos son estables hasta 500 °C donde finalmente su estructura laminar colapsa y se forma la espinela del óxido mixto Mg/Al y la periclasa. La pérdida de masa total aproximadamente fue de 50%.

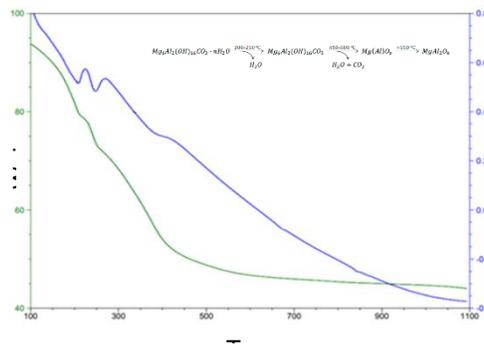


Figura 5. Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra HT-1

Capacidad catalítica de las hidrotalcitas activadas para degradar el colorante rojo Congo

La curva de calibración para el rojo Congo se realizó por cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC) en un rango de concentración de 0.5 hasta 50 mg L⁻¹.

En la Figura 6. se presenta la correlación lineal de la curva de calibración por cromatografía de líquidos del rojo Congo en concentraciones que van desde 0.5 hasta 40 mg L⁻¹ con una correlación lineal de 0.9965.

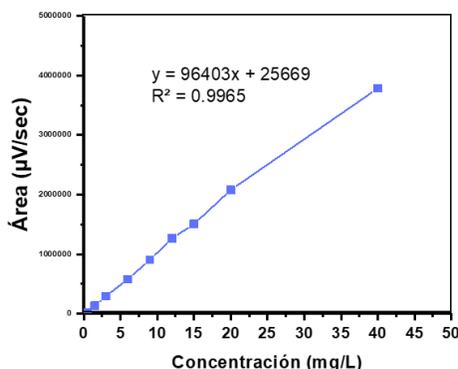


Figura 6. Correlación lineal de la curva de calibración por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) del colorante sintético grado industrial rojo Congo a concentraciones de 0.5 mg/L hasta 50 mg/L.

Prueba de fotólisis: Los resultados obtenidos del análisis por HPLC de la prueba de fotólisis se muestran en la Figura 7 (a). Donde se observa una disminución de la concentración de colorante rojo Congo hasta 200 mg/L en un la primera hora de reacción, tras 1,5 h más de reacción se llega una concentración de 150 mg/L la cual se mantiene constante; la degradación alcanzada en esta prueba se atribuye a que los fotones de luz y el O₂ son capaces de romper el enlace N=N presente en la molécula del colorante rojo Congo por un mecanismo de radicales libres. En la Figura 7 (b). se muestra el cromatograma de la prueba de fotólisis del colorante donde se observa en el tiempo de elución de 1,8 minutos la señal correspondiente al colorante rojo Congo, se observa que la unidad de absorbancia de la concentración del colorante disminuye con respecto al tiempo de reacción. En el análisis por cromatografía se puede observar que no existe la generación de subproductos durante el proceso de fotólisis.

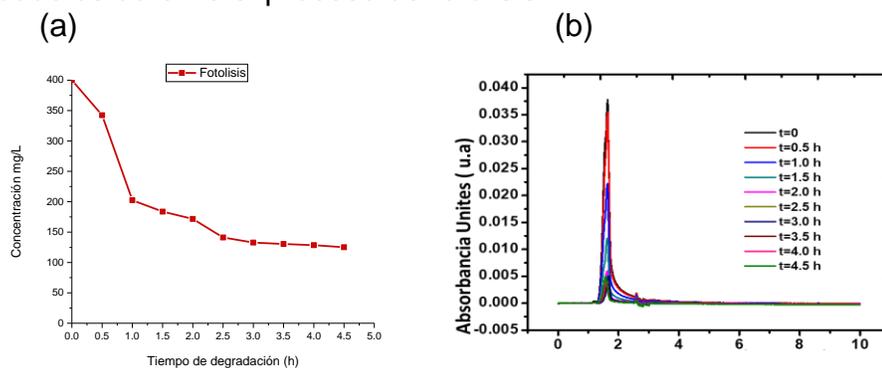


Figura 7. Análisis por HPLC de la prueba de fotólisis

Prueba de fotocatalísis: Los resultados obtenidos para la degradación catalítica del colorante se muestran en la Figura 8 (a). En la cual se observa para 1 h de reacción una disminución en la concentración hasta 200 mg/L y tras 3 h de la prueba se alcanza una degradación del 93% de la concentración inicial, lo que supone una concentración final de 26.9 mg/L. En la figura 8 (b). se presenta el cromatograma del análisis por HPLC, donde se observa a 1,5 minutos la señal que corresponde a los radicales hidroxilos presentes en la solución, se observa un incremento de la generación de los radicales libres con respecto al tiempo de tratamiento. En 1,8 minutos la señal corresponde al colorante rojo Congo y se puede observar que la

unidad de absorbancia de la concentración del colorante disminuye con respecto al tiempo de tratamiento. También se puede observar que no existe la generación de subproductos de degradación durante el proceso de fotocatalisis.

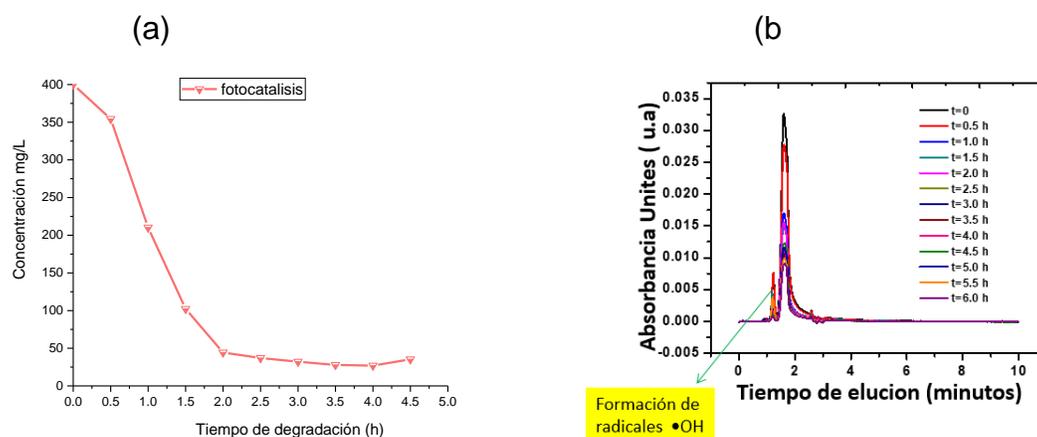


Figura 8. Análisis por HPLC de la prueba de fotocatalisis

Conclusiones

Las Hidrotalcitas Mg/Al=1, sintetizados por coprecipitación fueron capaces de foto activarse con 2.56 eV a una longitud de onda de 365 nm y una potencia de 4W, confiriéndole propiedades semiconductoras y que, contenido en solución acuosa en presencia de luz UV, produjo los radicales $\bullet\text{OH}$ los cuales promovieron la fotodegradación del colorante RC a una concentración de 400 ppm, obteniéndose un descenso de decoloración del 97.90 % de la concentración inicial del RC.

Los resultados en el presente trabajo ponen de manifiesto la versatilidad de las Hidrotalcitas Mg/Al=1 activados a 400°C, para ser empleados como fotocatalizadores debido a que mantienen sus propiedades fisicoquímicas identificadas como su mesoporosidad, cristalinidad y estabilidad térmica, las cuales hacen que sean catalizadores que puedan potencializar el proceso de fotocatalisis para la descontaminación de los efluentes acuosos con colorantes de origen industrial, en particular del rojo Congo.

Referencias

- Ali, N., Said, A., Ali, F., Raziq, F., Ali, Z., Bilal, M., ... Iqbal, H. M. N. (2020). Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye from Aqueous Environment Using Cobalt Ferrite Nanostructures: Development, Characterization, and Photocatalytic Performance. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4410-8>
- Arellano, U., Wang, J. A., Chen, L. F., Asomoza, M., Guzmán, A., Solís, S., ... Noreña, L. E. (2020). Transition metal oxides dispersed on Ti-MCM-41 hybrid core-shell catalysts for the photocatalytic degradation of Congo red colorant. *Catalysis Today*, 349, 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.017>
- Lei, C., Zhu, X., Zhu, B., Jiang, C., Le, Y., & Yu, J. (2017). Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr(VI) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 801–811.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.070>
- Li, Z., Zhang, X., Lin, J., Han, S., & Lei, L. (2010). Azo dye treatment with simultaneous electricity production in an anaerobic-aerobic sequential reactor and microbial fuel cell coupled system. *Bioresource Technology*, *101*(12), 4440–4445.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.114>
- Loo, W. W., Pang, Y. L., Wong, K. H., Lim, S., & Mah, S. K. (2018). Adsorption-photocatalysis of organic dyes using empty fruit bunch activated carbon-metal oxide photocatalyst. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 458). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/458/1/012042>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, *139*, 118–131.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.042>
- Rajeswari, A., Jackcina Stobel Christy, E., & Pius, A. (2018). New insight of hybrid membrane to degrade Congo red and Reactive yellow under sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *179*, 7–17.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.12.024>
- Ramos-Ramírez, E., Gutiérrez-Ortega, N., Tzompantzi, F., Gómez, C. M., Del Angel, G., Herrera-Pérez, G., ... Tzompantzi-Flores, C. (2018). Activated Hydrotalcites Obtained by Coprecipitation as Photocatalysts for the Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2018*.
<https://doi.org/10.1155/2018/8267631>
- Saritha, B., Chockalingam, M. P., & Aswathy, M. (2019). Degradation of anionic dye using Fe/TiO₂ composite by photocatalysis. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, *8*(9 Special), 788–791.
<https://doi.org/10.35940/ijitee.I3162.0789S319>
- Shan, R. ran, Yan, L. guo, Yang, Y. ming, Yang, K., Yu, S. jun, Yu, H. qin, ... Du, B. (2015). Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 561–568.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.019>
- Van Hung, N., Nguyet, B. T. M., Nghi, N. H., & Khieu, D. Q. (2020). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Using ZnO/Longan Seed Activated Carbon Under Visible-Light Region. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01734-z>