

SÍNTESIS DE BIOCOPPOSITOS MAGNETICOS DE BAJO COSTO. ADSORCION DE CONTAMINANTES.

F.C. Urruchua*, E. Zelaya Soule, M. Jaworski, M.A. Fernandez, M.L. Montes

CETMIC- CONICET- CCT La Plata, CICBA, Camino Centenario y 506, 1897, M. B. Gonnet, La Plata, Argentina

INEDES, CONICET Oca – Pque. Centenario- CIC- UNLu. UNLu, Dpto. de Ciencias Básicas. Luján, Argentina

CINDECA, CCT-CONICET La Plata, Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina

IFLP- CONICET- CCT La Plata, 113 y 64, La Plata. Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP 49 y 115

** florcurruchua@gmail.com*

Palabras clave: RESIDUO DE YERBA MATE, BIOCARBONES, COPPOSITOS MAGNETICOS, CONTAMINANTES EMERGENTES, COLORANTES

RESUMEN

La obtención de carbones de fuentes alternativas como materiales adsorbentes se encuentra en auge. En este trabajo, se llevó a cabo la pirolisis de yerba mate usada para obtener biocarbón (BC), sobre el cual se sintetizaron óxidos de Fe magnéticos mediante oxidación alcalina de Fe^{+2} en presencia de nitratos obteniendo el compuesto BC-OA. Para mejorar la capacidad de adsorción frente a contaminantes emergentes, se realizó una activación alcalina con KOH sobre BC (BC*), buscando favorecer el aumento de la superficie de adsorción. Además, sobre BC* se sintetizaron óxidos de Fe magnéticos mediante el método de impregnación pirolisis. Se caracterizaron los mismos por superficie de N₂ (BET), magnetización de saturación (M_s) y microscopía electrónica (SEM). Sobre los 4 materiales obtenidos se evaluó la adsorción de 5 contaminantes (2 emergentes y 3 colorantes). Los materiales activados presentaron mayores áreas superficiales. La M_s fue de $9.4 \pm 0.3 Am^2/kg$ y de $3.99 \pm 0.03 Am^2/kg$ para el compuesto BC-OA y BC*-IP, respectivamente.

Se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 85 % para los colorantes, y nulos para los contaminantes emergentes sobre los materiales sin activar. Luego de la activación, los porcentajes de adsorción de contaminantes emergentes mejoraron notablemente siendo mayores a un 96 %.

Introducción

Los carbones han mostrado buena capacidad de sorción para una amplia gama de contaminantes. Han sido objeto de gran atención por parte de los investigadores que trabajan en el tratamiento de aguas, debido a la simplicidad y bajo costo. La obtención de carbones a partir de residuos lignocelulosicos (biocarbones) presenta la ventaja de que pueden sintetizarse materiales con capacidades de adsorción relativamente altas, reduciendo la cantidad de residuos en sitios de disposición final y dándoles un valor agregado, promoviendo la reutilización y su reciclado [1].

Con el fin de mejorar la potencialidad de estos materiales carbonosos y superar algunas de sus limitaciones, en particular la ineficiente separación de las formulaciones en polvo del agua tratada, se ha explorado la incorporación de nanopartículas magnéticas mediante diversas metodologías.

En este trabajo se presentan resultados de adsorción de contaminantes emergentes (paracetamol-PAR y drospironona-DRO) y colorantes (azul de metileno-AM, cristal violeta-CV y fucsia básico-FB) sobre distintos compositos (magnéticos y/o activados) obtenidos a partir del biocarbón generado por pirolisis del residuo de yerba mate.

Experimental

El biocarbón (BC) se obtuvo a partir de la pirolisis del residuo de yerba mate secado a temperatura ambiente, en atmósfera reducida de O_2 , con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniéndose por 1 hs a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el composito magnético obtenido por oxidación alcalina en presencia de nitratos (BC-OA), se dispersaron 2.5 g de BC en 425 mL de agua destilada. A continuación, se añadieron 25 mL de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,3 M) a la suspensión, que se agitó continuamente durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 25 mL de KOH (1.25 M) y 25 mL de KNO_3 (0.49 M) y se elevó la temperatura a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Tras enfriar a temperatura ambiente, el material resultante se separó de la solución acuosa utilizando un imán de neodimio. El compuesto se lavó con agua destilada tres veces y se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

El biocarbón activado (BC*) se obtuvo a partir del contacto entre 10 g de BC y 10 mL de una solución de KOH (50 % p/p) durante 24 hs a 80°C con un posterior tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Se separó una porción de BC* sobre la cual se sintetizaron óxidos de hierro por el método de impregnación-pirólisis (BC*-IP) [4]. Sobre una suspensión de 2.5 g de BC* en agua destilada, se añadió una solución de $FeCl_3$ 0.15 M (50 mL volumen final), que se mantuvo en agitación durante 30 min, con posterior secado a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 hs y calcinado en mufla en atmósfera reductora a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 hs, con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), isotermas

de adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y espectroscopia Mössbauer.

Para la preparación de las soluciones de PAR y colorantes, se utilizaron reactivos de grado analítico disueltos en agua destilada. Para la solución madre de 150 mg/L de DRO, se disolvieron 3 píldoras anticonceptivas trituradas que contenían 3 mg de DRO cada una, en 60 mL de metanol. La suspensión se sonicó durante 25 minutos y luego se centrifugó a 12000 rpm durante 15 minutos para aislar la solución de los excipientes. Finalmente, se preparó la solución utilizada en el ensayo, con una relación agua/metanol 60:40.

Los experimentos de sorción se realizaron por duplicado en condiciones Batch, utilizando una relación sólido/líquido de 1 g/L y considerando un tiempo de contacto de 24 hs. La concentración inicial utilizada para los contaminantes emergentes fue de 60 mg/L, con pH natural de las soluciones (6.5), y 15 mg/L para colorantes, con pH ajustado a 6.5 con HCl para CV y FB y con NaOH para AM. La concentración remanente de sorbato fue cuantificada a través de un espectrofotómetro UV-VIS.

Resultados y discusión

A través de las imágenes SEM se pudo observar que los óxidos de Fe están distribuidos de forma no homogénea sobre la superficie de los compositos magnéticos y se evidenció un mayor número de nanopartículas sobre BC-OA, siendo acorde a la mayor respuesta magnética que la misma presentó ante un imán de neodimio y que se condice con la magnetización de saturación (M_s) 9.4±0.3 Am²/kg, mayor que la obtenida para BC*-IP, 3.99±0.02 Am²/kg.

Mediante DRX, se observó la presencia de magnetita o maghemita sobre BC-OA, cuyos patrones de difracción son similares y la formación de hematita sobre BC*-IP. El ajuste de los espectros Mössbauer revelan la presencia conjunta de magnetita y maghemita en BC-OA y la de magnetita y hematita en BC*-IP.

Los resultados de los ensayos de sorción indican que los materiales sintetizados fueron capaces de absorber los contaminantes considerados, pero con una eficiencia variable.

El BC no fue capaz de sorber PAR ni DRO, relacionado con su baja área superficial (2 m²/g). Sin embargo, los tres colorantes, si se absorbieron en BC (< 56 %), aunque en menor medida que en BC-OA. Dado que estos tintes son moléculas catiónicas, el principal mecanismo de sorción podría ser la interacción electrostática entre el contaminante cargado positivamente y el material adsorbente cargado negativamente, con la posibilidad de que las interacciones π-π también desempeñen un rol relevante.

La sorción de los colorantes sobre BC-OA fue superior al valor alcanzado por BC, con buenos porcentajes de remoción (> 86 %). El aumento del área BET (11 m²/g) o la presencia de óxidos

de Fe produjeron cambios en la interacción entre los colorantes y los materiales. Este hecho no afectó considerablemente la interacción con DRO y PAR, obteniendo bajos valores de remoción nulos. Por ello, se sintetizaron los compositos activados que presentaron altos porcentajes de sorción, mayores al 96% en todos los casos. Estas mejoras en el proceso de remoción se deben al aumento en las áreas superficiales de ambos materiales con valores de $913 \text{ m}^2/\text{g} \pm 15$ y $842 \text{ m}^2/\text{g} \pm 13$, respectivamente. La disminución en el área de BC*-IP podría estar asociada al crecimiento de los óxidos de hierro sobre la superficie del biocarbón activado.

Conclusiones

Los compositos obtenidos a partir de yerba mate usada y el método de crecimiento de óxidos de Fe por oxidación alcalina en presencia de nitratos, presentaron buena respuesta magnética pero relativamente bajos porcentajes de remoción de los contaminantes emergentes considerados.

La activación del carbón generó una mejora significativa en la capacidad de adsorción de los compuestos frente a los contaminantes emergentes, pero dificulta la formación de óxidos de hierro magnéticos.

Los estudios siguen en pos de sintetizar un material con la capacidad de remoción de los compositos basados en biocarbón activados, pero con mejores respuestas magnéticas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología (ANPCyT—PICT 2018-01536) y al CONICET (PUE 066, PIBBA 0043).

Referencias

- [1] Karunanayake, A.G., Navarathna, C.M., Gunatilake, S.R., Crowley, M., Anderson, R., Mohan, D., Perez, F., Pittman, C.U., Mlsna, T., 2019. Fe 3 O 4 Nanoparticles Dispersed on Douglas Fir Biochar for Phosphate Sorption. ACS Appl. NanoMater. 2, 3467–3479.
- [2]. Bartokova, H., Mashlan, M., Medrik, I., Jancik, D., Zboril, R., 2007. Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract. Chem. Pap. 61, 413–416. <https://doi.org/10.2478/s11696-007-0057-9>
- [3]. Gomez Delgado E., Cukierman A. L., Bonelli P.R.. Desarrollo de adsorbente para captura de CO2 a partir de un residuo agroindustrial. Acta de la XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 4, pp. 09.19-09.28 (2016).
- [4]. Gao F., Xu Z., Dai Y.. Removal of tetracycline from wastewater using magnetic biochar: A comparative study of performance based on the preparation method. Environmental Technology & -Innovation 24 (2021).