

Microesferas de carbono recubiertas con manganeso aplicadas al proceso Electro-Fenton como catalizador bifuncional

Edgar Fajardo-Puerto¹, Abdelhakim Elmouwahidi¹, María Pérez-Cadenas², Esther Bailón-García¹, Agustín F. Pérez-Cadenas¹, Francisco Carrasco-Marín¹

¹Grupo de Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente-Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España.

²Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Av. De Esparta s/n, Las Rozas de Madrid (Madrid), 28232, España.

edgarf1994@correo.ugr.es

Palabras clave: xerogel, Electro-Fenton, ORR, bifuncional.

Introducción

En el proceso electro Fenton (EF) diferente al Fenton tradicional, se genera in situ el H₂O₂ (mediante ORR 2 electrones) el cual reacciona con el catalizador Fenton para generar los radicales •OH necesarios para la mineralización de los contaminantes [1]. Sin embargo, algunas limitantes a superar siguen siendo los problemas asociados a la reacción Fenton tradicional, por lo que recientemente se ha planteado la posibilidad de catalizadores bifuncionales capaces de generar y activar el H₂O₂ a •OH [1]. Los materiales de carbono han sido usados como excelentes catalizadores ORR 2 electrones, sin embargo, no son óptimos para activar el H₂O₂. Algunos óxidos de manganeso han demostrado capacidad de disociar el H₂O₂ a •OH, por lo que en este trabajo se planteó el uso de microesferas de carbono dopadas con diferentes porcentajes de manganeso (90, 20 y 10%) como catalizador bifuncional en electro Fenton.

Experimental

Las esferas de xerogel fueron sintetizadas mediante emulsión inversa, usando resorcinol, formaldehído y disolventes de distinta polaridad (El Mn se adicionó empleando KMnO₄ disuelto en H₂SO₄). Transcurrido el tiempo de reacción las muestras fueron puestas en acetona, secadas y carbonizadas. Las muestras fueron etiquetadas como Esf_C para 100% carbono, Esf_Mn para 100% manganeso y CXMnY, siendo X es el porcentaje de carbono y Y el de manganeso. Los materiales fueron caracterizados mediante voltametría cíclica (CV) y voltametría lineal de barrido (LSV). El cálculo del número de electrones y selectividad de H₂O₂ fueron determinados a partir de los datos obtenidos con un electrodo de disco anillo giratorio (RRDE). Las pruebas de EF fueron llevadas a cabo en una celda de vidrio de 100 mL, con electrodo de referencia de Ag/AgCl y usando como contraelectrodo un hilo de platino. Las condiciones de operación fueron de pH 6.5 con una concentración inicial de tetraciclina (TC) de 30 ppm, voltaje de -0.6V y burbujeo constante de O₂.

Resultado y discusión

La Figura 1A) y 1B) muestran el número de electrones transferidos (n) y la selectividad hacia H₂O₂ de cada muestra. Donde se evidencia el efecto del manganeso que cataliza la reacción elevando el número de electrones transferidos, a la vez que disminuye la selectividad hacia la producción de H₂O₂. Cabe resaltar que la muestra C90Mn10 muestra un valor promedio de n = 3 en el rango de potenciales evaluados, lo cual podría sugerir la reducción del oxígeno a través una vía que implicara 3 electrones, y por tanto que se generasen directamente los radicales •OH; mecanismo no descartable presente, en mayor o menor medida, con el resto de catalizadores con Mn.

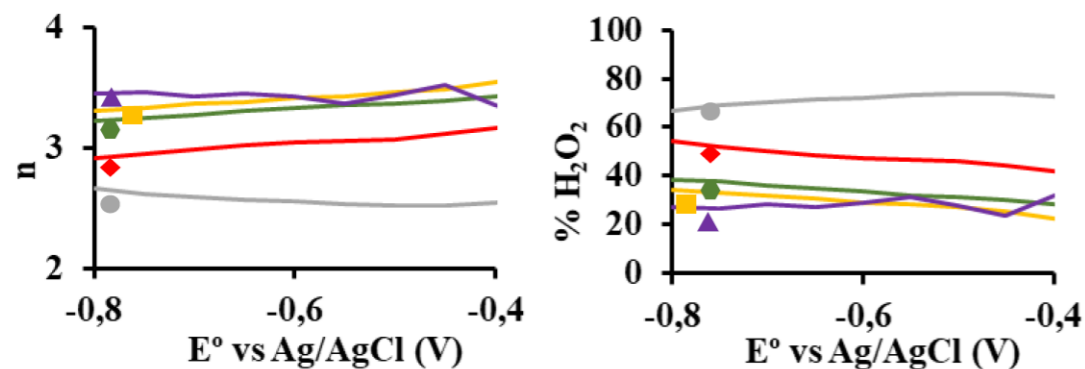


Figura 1. A) Numero de electrones transferidos, B) Selectividad hacia H₂O₂, de Esf_C, Esf_Mn, C90Mn10, C80Mn20 y C10Mn90.

La Figura 2 muestra la degradación de tetraciclina mediante EF utilizando como catalizador la muestra C10Mn90. Se realizó un ensayo en ausencia de O₂ (burbujeando solo N₂) para esclarecer si la degradación se debía a la propia ORR, o por otros fenómenos asociados al catalizador y/o el voltaje aplicado a la solución. Como se observa claramente, la mayor degradación fue obtenida en condiciones de burbujeo de O₂, mientras que, en ausencia de este, se obtuvo una actividad muy similar a la usada con un electrodo de grafito también en burbujeo de oxígeno, y por tanto sin catalizador metálico.

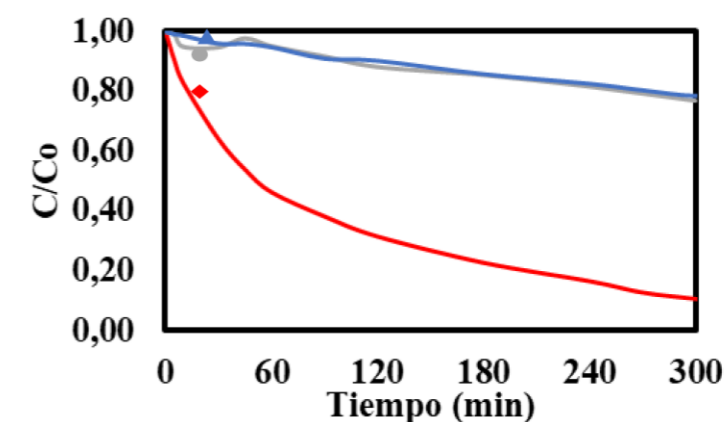


Figura 1. Degradación de TC mediante electro-Fenton catalizada por: ●Grafito en O₂, ▲C90Mn10 en N₂, ◆C90Mn10 en O₂

Conclusiones

Se han desarrollado catalizadores electro-Fenton bifuncionales basados en esferas de manganeso y carbono con alta actividad para la degradación de tetraciclina. El aumento del contenido en Mn incrementa el número de electrones transferidos detectados, modificando el mecanismo de reducción de oxígeno, no siendo descartable una vía directa de generación de radicales hidroxilo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00.

Referencias

^[1] E. Fajardo-Puerto, A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín. From Fenton and ORR 2e⁻-Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. Catalysts, 2023; 13: 674.