

Degradación de agroquímicos mediante la reacción foto-Fenton heterogénea empleando nanoestructuras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

T. B. Benzaquén^a, E. R. Encina^b, G. O. Ferrero^a, O. M. Alfano^c y G. A. Eimer^a

^aCITeQ (UTN-CONICET), Córdoba, Argentina. tbenzaquen@frc.utn.edu.ar

^bINFIQC (UNC-CONICET), Córdoba, Argentina

^cINTEC (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.

Resumen

En la actualidad, los agroquímicos se han convertido en los productos químicos industriales de mayor demanda en el mercado nacional. Si bien estas sustancias han evolucionado, siguen generando riesgo para la salud del hombre y del ecosistema. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación, basados en la generación de radicales hidroxilos altamente reactivos, son una propuesta de tratamiento muy alentadora. Dentro de estos, la reacción de Fenton es bien conocida por su capacidad para degradar compuestos orgánicos tóxicos disueltos en agua. Este proceso en fase heterogénea emplea H_2O_2 y un sólido contenedor/portador de Fe para la destrucción de contaminantes. Este tipo de reacciones es particularmente atractiva ya que la irradiación UV-Vis acelerará la generación de los $\cdot\text{OH}$ (proceso foto-Fenton), ofreciendo la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente primaria de energía. En la última década han sido investigados numerosos catalizadores heterogéneos para su utilización en los procesos Fenton y foto-Fenton heterogéneos. Hoy en día, los esfuerzos para producir fotocatalizadores que operen eficientemente bajo luz visible han dado lugar a una serie de nuevos materiales. En este sentido, nanoestructuras compuestas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) están recibiendo gran atención por su capacidad para fotocatalizar diversas reacciones químicas. Además, estos materiales son sumamente atractivos desde el punto de vista de su posterior extracción y recuperación, debido a sus propiedades ferrimagnéticas.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanoestructuras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de distinto tamaño. Posteriormente, estos materiales fueron probados con éxito en la reacción de degradación de atrazina con el proceso foto-Fenton heterogéneo, utilizando un fotorreactor rodeado de lámparas UV-visible, a temperatura ambiente y con un pH cercano al neutro.

Palabras claves: Herbicidas, Procesos Avanzados de Oxidación, Nanoestructuras.

Introducción

Argentina se destaca en el mundo por su actividad agrícola, apareciendo la provincia de Córdoba como una de las principales productoras de cereales y oleaginosas, lo cual conlleva una demanda intensiva de agroquímicos¹. Estos compuestos son uno de los principales agentes que han permitido alcanzar los actuales rendimientos de la economía local y nacional. Sin embargo, estas sustancias continúan produciendo contaminación en suelos y aguas, generando riesgo para la salud del hombre y del ecosistema.

Se sabe que los agroquímicos, en su gran mayoría, están formados por moléculas orgánicas muy complejas, que son difícilmente biodegradables debido a su tamaño, a la carencia de sitios reactivos y al grado elevado de toxicidad; por lo que los

tratamientos convencionales por sí solos no resultan de utilidad. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), basados en la generación de especies químicas altamente reactivas ($\cdot\text{OH}$), aparecen como una alternativa de degradación muy prometedora². Dentro de los PAOs, el proceso foto-Fenton es uno de los procesos más utilizados debido a su capacidad para lograr la mineralización completa de los contaminantes². Éste, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectivo y puede emplearse para tratar una gran variedad de contaminantes³, además de que presenta la posibilidad de utilización de radiación solar como fuente de energía, lo que le otorga un importante y significativo valor económico-ambiental⁴. Este proceso, puede llevarse a cabo en medio homogéneo o heterogéneo. En el proceso foto-Fenton Heterogéneo, se emplea un sólido contenedor/portador del hierro. Muchos catalizadores heterogéneos tipo Fenton o foto-Fenton han sido estudiados para tratar contaminantes orgánicos en medio acuoso. En este sentido, nanoestructuras compuestas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) están recibiendo gran atención. Estas nanopartículas de óxido de hierro, debido a su gran área superficial y propiedades magnéticas únicas, tienen una amplia gama de usos potenciales en aplicaciones biomédicas (administración de fármacos⁵ y biosensores⁶), para eliminación de iones metálicos⁷ o para fotocatalizar diversas reacciones químicas⁸. Tales características las hacen sumamente aptas para su uso en la degradación de contaminantes ya que pueden permitir una buena dispersión de la fase activa. Además, éstos materiales son sumamente atractivos desde el punto de vista de su posterior extracción y recuperación, debido a sus propiedades ferrimagnéticas. Recientemente, Ferroudjet al. (2013)⁹ reportaron el uso de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizador magnético en un proceso Fenton heterogéneo para la eliminación de diversos contaminantes en agua.

Un tratamiento químico de esta naturaleza, por lo tanto, puede originar la ruptura de estos compuestos orgánicos recalcitrantes en fragmentos más pequeños, menos tóxicos y más biodegradables, posibilitando así un posterior tratamiento biológico.

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Sin embargo, éste proceso puede adolecer de algunos inconvenientes tales como el alto consumo de peróxido de hidrógeno o las condiciones de reacción fuertemente ácidas (que llevan a la necesidad de una neutralización posterior), o la imposibilidad de regenerar el catalizador, entre otras. Parte de estos inconvenientes se buscan evitar mediante el empleo de estos catalizadores heterogéneos, los cuales pueden minimizar la concentración de iones en el efluente, trabajar bajo condiciones medias de pH, separarse del medio por métodos magnéticos y reutilizarse posteriormente.

En este trabajo se desarrollaron catalizadores nanoestructurados compuestos de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para su aplicación en la degradación de atrazina (ATZ) mediante el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo.

Materiales y métodos

Síntesis

La preparación de nanoestructuras compuestas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se efectuó implementado una metodología sintética simple. En dicho método, una solución de FeSO_4 0,1 M es agregada a una solución de NaOH 0,2 M, produciendo la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. El mezclado de las soluciones se efectuó de dos modos

diferentes. En un modo (M1), el mezclado fue promovido empleando un agitador magnético, mientras que en el otro modo (M2), se empleó un agitador vertical durante 30 s para mezclar y homogeneizar las soluciones de partida. Luego, la mezcla es calentada a 80 °C y agitada mecánicamente durante una hora observándose al cabo de dicho tiempo la formación de un precipitado negro. Posteriormente, el polvo obtenido del material precipitado es colocado en un horno a 250 °C durante 5 horas.

Caracterización

Las partículas fueron depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂ y analizadas mediante SEM usando un instrumento Sigma, Carl Zeiss. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos empleando un instrumento PANalytical X-Pert Pro usando una radiación Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å). Los difractogramas fueron obtenidos de polvos de las partículas en el intervalo 20-80°.

Dispositivo experimental

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de la atrazina fue un fotorreactor isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato, rodeado por 4 lámparas tubulares UVvis (Actinic BL 20 W, philips) que actúan como fuente de radiación. Las mismas se encuentran colocadas de manera simétrica alrededor del reactor y emiten en un espectro continuo entre 350 y 400 nm y dos bandas a 404 y 438 nm. Por el espacio anular circula una suspensión acuosa de ATZ (en concentraciones de 30 ppm) que contiene una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentraciones de 1 g L⁻¹. El dispositivo experimental incluye en el fondo del reactor una pieza de vidrio sinterizado la cual permite la introducción de aire al sistema de reacción, el cual mantiene el catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta un tubo de vidrio borosilicato colocado en el centro del reactor que permite la circulación de agua de refrigeración (20 °C).

Determinaciones analíticas

Las muestras de reacción fueron filtradas para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 mL/min) en un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18; la composición de la fase móvil empleada fue Acetonitrilo/Agua (60:40), con detección a una longitud de onda de 221 nm; (ii) de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm¹⁰; y (iii) de Fe en solución, para controlar la existencia o no de lixiviado, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm.¹¹

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X del precipitado negro obtenido acorde al M1. Dicho patrón se corresponde claramente con el patrón de difracción estándar de la fase Fe₃O₄. El tratamiento térmico aplicado al polvo de Fe₃O₄ produce su transformación en la fase γ -Fe₂O₃, lo cual es evidenciado por la observación de cambio de color desde el negro, propio de la Fe₃O₄, al rojo ladrillo, característico de γ -Fe₂O₃.¹²

Para caracterizar las distribuciones de forma y de tamaño de las nanoestructuras preparadas se empleó microscopía SEM. El panel a de la Figura 2 muestra una imagen SEM ilustrativa de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas según el M1, donde puede apreciarse que las mismas tienen forma aproximadamente esférica. Además, el análisis estadístico de dichas imágenes revela que la distribución de tamaño de las nanoestructuras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas mediante la metodología descrita está centrada en 80 nm como lo indica el histograma que se muestra en el panel b (Fig. 2). En adelante, las partículas obtenidas por el M1 son denominadas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$. No obstante, cuando se emplea el M2 para mezclar las soluciones de partida, la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas al final del proceso se desplaza hacia menores valores y está centrada en 50 nm, de acuerdo al histograma que se muestra en el panel d (Fig. 2). En adelante, las partículas obtenidas por el M2 son denominadas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-50}$.

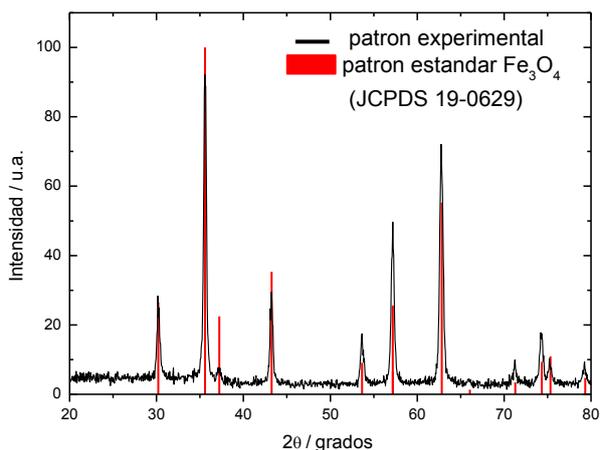


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X del polvo obtenido del material precipitado negro, junto con el patrón de difracción estándar de la fase Fe_3O_4 .

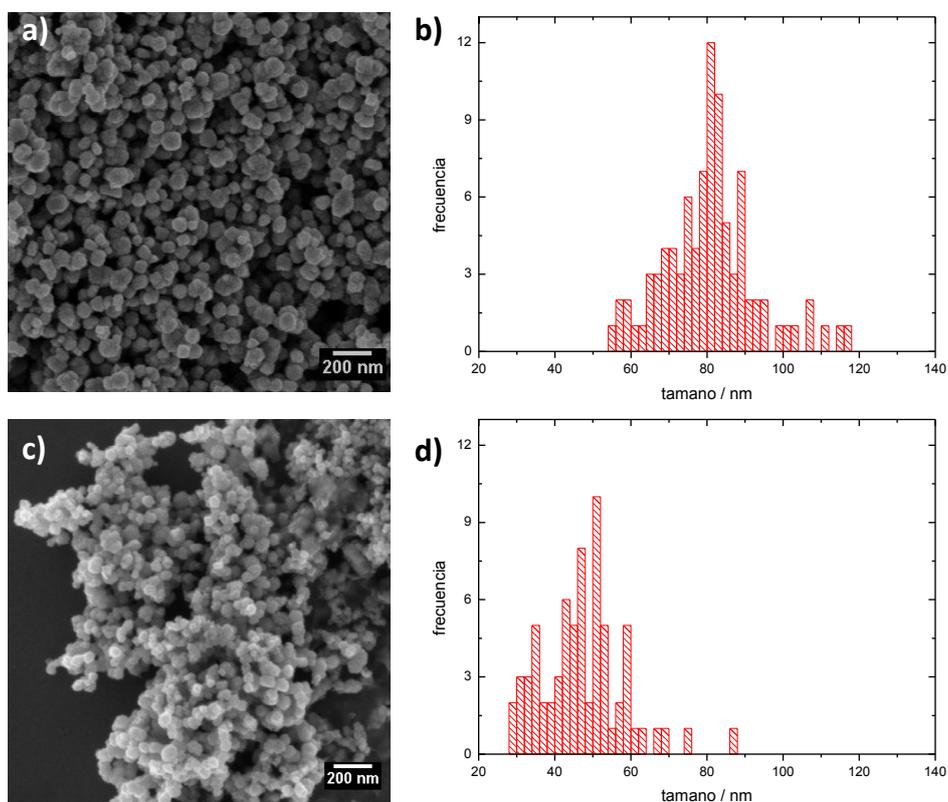


Figura 2. Imágenes SEM ilustrativas de nanopartículas de a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$ y c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-50}$, junto con sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño, b) y d) respectivamente.

Degradación del contaminante

En la Figura 3 se muestra la evolución de la concentración relativa de atrazina en función del tiempo para corridas realizadas utilizando las nanopartículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-50}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$, para iguales condiciones de operación (relación de concentración inicial de peróxido de hidrógeno/atrazina (R)=175 y concentración inicial de catalizador, $C^0_{\text{Cat}}=1\text{g/L}$).

Bajo las condiciones de operación adoptadas, se puede observar que la reacción foto-Fenton heterogénea con las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en ambos casos presenta una alta conversión del contaminante, revelando degradaciones de aproximadamente un 90% del contaminante en 180 min de reacción. No obstante, se puede observar que una reducción del “tamaño” del catalizador sintetizado produjo una leve reducción en la actividad catalítica del material.

Cabe mencionar que previo a cada reacción se buscó alcanzar el equilibrio de adsorción de contaminante sobre el material. Esto se llevó a poniendo en contacto la cantidad deseada de catalizador con la solución de atrazina bajo agitación, flujo de aire y oscuridad. En ambos casos, a los 60 min se logró alcanzar el equilibrio, presentando un mayor porcentaje de adsorción las pruebas realizadas con el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-50}$. En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de adsorción obtenidos luego del período mencionado.

Además, en todos los casos se estudió el posible “leaching” de hierro, luego de finalizada la reacción, mediante un análisis de hierro total en solución. Como se puede ver también en la Tabla 1, los resultados obtenidos en ambos casos arrojaron valores menores a 1 ppm. Por lo que, teniendo en cuenta tanto que se trabajó a pH neutro como que el lixiviado de Fe obtenido al finalizar la reacción no fue elevado, se puede descartar que la degradación obtenida sea gracias a la presencia de la reacción foto-Fenton en fase homogénea.

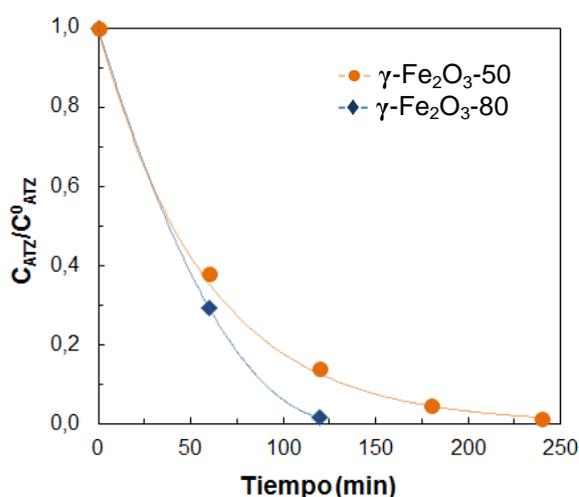


Figura 3. Concentración relativa de ATZ en función del tiempo para la reacción foto-Fenton Heterogéneas con nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tabla 1. Resultados complementarios de los ensayos realizados

Muestra	Adsorción (%)	Leaching de Fe (mg L^{-1})
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-50}$	45	< 0.80
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$	38	< 0.75

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron exitosamente nanoestructuras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de distinto tamaño, las cuales que fueron evaluadas posteriormente en la degradación de un herbicida comercial.

El alto rendimiento obtenido de estos materiales indica que este proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se puede emplear eficazmente para tratar aguas residuales que contengan contaminantes, como la atrazina.

Actualmente se encuentra en estudio la influencia de las distintas variables de reacción sobre la eficiencia del proceso; además de la estabilidad y re-utilización de los catalizadores en función a sus propiedades físicas y de las condiciones de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRC), la Universidad Nacional del Litoral (UNL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo financiero.

Referencias

1. El uso de la tierra en Argentina, Junio de 2012. Disponible en internet en: www.bolsacba.com.ar/files/C2108.pdf - Capítulo 21.
2. Pignatello J.J., (1992). Environ. Sci. Technol, 26, 944-951.
3. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. . Crit. Rev. Env.Sc. and Tech. 36 (2006),1-84.
4. Blanco J. y Malato S., ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
5. Gomez-Lopera, S.A; Plaza R.C; Delgado, A.V. J. ColloidInterf. Sci. 2001, 240(1), 40-47.
6. Lai, G-S.; Zhang, H-L.; Han, D-Y. Sensors Actuat B-Chem, 2008, 129, 497-503.
7. Takafuji, M.; Ide, S.; Ihara, H.; Xu, Z. Chem. Mater., 2004, 16, 1977-1983.
8. Himanshu Gupta, Rahul Kumar, Hyun-Sung Park & Byong-Hun Jeon. Pages 21-27 2016.
9. Ferroudj N, Nzimoto J, Davidson A, Talbot D, Briot E, Dupuis V, Bée A, Medjram MS, Abramson S. Applied Catalysis B: Environmental 136:9-18, 2013.
10. Allen A.O., Hochanadel J.A., Ghormley J.A., Davis T.W.. (1952) Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and γ -Radiation. Journal of Physical Chemistry, 56 (5), 575–586.
11. APHA,AWWA,WEF. Standard Methods for the examination of Water and Waste Water. (1995) 19h Ed
12. Cornell R. M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH:Weinheim, 1996.