

Degradación de contaminantes emergentes presentes en efluentes acuosos, empleando catalizadores tipo ferritas

Degradation of emerging pollutants present in aqueous effluents using ferrite type catalysts

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

Ing. María Verónica Gerbaldo

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN – CONICET)

mgerbaldo@frc.utn.edu.ar

Director/es:

Directora: Dra. Mónica E. Crivello

Co-directoras: Dra. Silvia N. Mendieta, Dra. Verónica R. Elías

Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos tipo ferrita siguiendo el método de Pechini modificado. Se obtuvieron cuatro series variando el catión +2: Co, Cu, Zn y Ni y su temperatura de calcinación (600°C, 800°C y 1000°C).

Se caracterizaron las estructuras de los mismos por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa se calcularon las energías de corte. Exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C, todos los materiales serían potencialmente activos en procesos fotocatalíticos empleando radiación visible, ya que su energía de corte es inferior a 3 eV. Las propiedades magnéticas se evaluaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante. En general las muestras presentaron buenas propiedades magnéticas. El aumento de la temperatura de calcinación mejora la magnetización de saturación de las muestras con Cu mientras que, en las series de Co, Ni y Zn disminuye. El campo coercitivo de las ferritas de Co y Cu disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación, en cambio en las ferritas de Zn se observó un leve aumento. Las ferritas de Ni no mostraron variaciones significativas, pudiéndose encontrar en un régimen superparamagnético.

Se evaluaron catalíticamente las ferritas de Co y Zn calcinadas a 800°C en procesos foto-Fenton heterogéneo para la degradación de diclofenac sódico. Se obtuvo una degradación del 100% del contaminante con ambos materiales en los primeros 15 minutos de fotoreacción empleando una lámpara UV-germicida de 8W y H₂O₂. Utilizando la ferrita de Co, se logró una mineralización del 86% del carbono orgánico total en 4 horas de fotoreacción.

Palabras claves: Ferritas, Foto-degradación, Contaminantes Emergentes, Diclofenac sódico.

Abstract

Oxides like ferrites were synthesized by Pechini method modified. Four series were obtained, one for each metal: Co, Cu, Zn and Ni varying the calcination temperature (600°C, 800°C and 1000°C).

The structures were characterized by X ray diffraction and scanning electron microscopy. The band gap energy was calculated by the UV-vis spectra with diffuse reflectance. Except the highest calcined temperature Zn ferrite, may be possible to activate the samples with visible light in photocatalytic processes due to their band gap energy are low than 3 eV. Magnetic properties were evaluated by vibrant sample magnetometer. If the calcination temperature increases, the magnetic saturation increases in Cu ferrites. Although, in Co, Ni and Zn ferrites its decreases. The coercivity in Co and Cu ferrites decreases as the calcination temperature increases while in Zn ferrites increases. Ni ferrites do not show significant variations they could be in a superparamagnetic state.

Co and Zn ferrites calcined at 800°C were evaluated as a catalyst in Photo-Fenton heterogeneous process to sodium diclofenac degradation. Both materials degraded 100% of pollutant in first 15 minutes of the photoreaction using UV-germicide lamp and H₂O₂. Co ferrite mineralised the 86% of total organic carbon in 4 hours of photoreaction.

Keywords: Ferrites, Photo-degradation, Emerging pollutants, Sodium diclofenac.

Introducción

El propósito principal de la tesis doctoral es la degradación de contaminantes emergentes (CE) presentes en efluentes acuosos mediante procesos de catálisis heterogénea. Para ello, se emplearán técnicas de oxidación avanzada tales como la tecnología foto-Fenton heterogénea y procesos catalíticos de oxidación húmedos.

Desde hace algunos años se habla de los CE, los mismos son sustancias químicas sintéticas o de origen natural que comúnmente no se encuentran monitoreadas ni reguladas, pero pueden causar efectos adversos para la ecología y la salud humana. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos de distinto origen y naturaleza química, como fármacos, productos de higiene personal, productos de uso industrial, entre otros. [1]. De todos los CE, los que probablemente producen mayor preocupación son los fármacos, por lo que su estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente o la Comisión Europea. El problema radica en que la mayoría de los fármacos están diseñados de manera tal que mantengan su estructura química y sean lo suficientemente estables para realizar su trabajo terapéutico; pero esta propiedad les permite permanecer en el ambiente durante largos períodos de tiempo [2]. Además, se consideran compuestos orgánicos refractarios porque poseen una degradación biológica muy lenta o tienden a resistir tratamientos convencionales, sin lograr la descomposición de los mismos. Así, dentro de las tecnologías que pueden ser empleadas para el tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes orgánicos, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han surgido como una tecnología prometedora en el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos refractarios [3].

El diclofenac sódico pertenece al grupo de los CE, proviene de la industria farmacéutica, es empleado como analgésico y antiinflamatorio. Se utiliza ampliamente para una gran variedad de tratamientos como dolor menstrual, la rigidez causada por la artritis y gota, o el dolor post quirúrgico y post parto. Si bien los niveles de detección encontrados en medios acuosos raramente exceden los $\mu\text{g/L}$, su presencia en concentraciones tanto bajas como altas puede causar consecuencias toxicológicas nocivas afectando, generalmente, la biota acuática [4, 5].

Las ferritas tienen una estructura de espinela, compuesta de óxidos dobles de elementos metálicos con la siguiente relación química: $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3$. La fórmula general corresponde a AB_2O_4 , siendo A un metal con estado de oxidación +2, tal como los metales de transición, y B un elemento con estado de oxidación +3 [6]. Presentan diversos usos en función de sus propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. Su empleo como catalizadores se encuentra en recientes estudios debido al excelente desempeño en reacciones de síntesis y procesos oxidativos como la deshidrogenación de hidrocarburos, la descomposición de alcoholes, de peróxido de hidrógeno o la reducción de dióxido de carbono entre las principales. La actividad catalítica de estos materiales depende de la naturaleza de los cationes presentes en los óxidos y la distribución de las cargas en la estructura [7]. Estos compuestos pueden obtenerse por diversos métodos: sol-gel, coprecipitación, procesos hidrotérmicos o el método de combustión. El proceso sol-gel también conocido como método de los precursores poliméricos fue desarrollado por Pechini en 1967 y, frente a los otros métodos de síntesis presenta la ventaja que permite obtener óxidos complejos y estequiometrías controlables a menores tiempos de calcinación [8]. Estas estructuras tienen propiedades semiconductoras, absorben fotones a longitudes de onda inferiores a su energía de corte (EC). La EC es la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Dicha excitación produce la formación de un par electrón-hueco en el material. La magnitud de la energía de corte de cada material determina la longitud de onda con la que debe ser irradiado para lograr su activación. La posibilidad de emplear energía solar para excitar el material ocurre cuando la energía de corte del mismo es inferior a 3eV. [9]. Una de las características más importantes en la evaluación de un catalizador para su aplicación industrial es su capacidad para recuperarse eficientemente después de la reacción. La característica magnética inherente de estos materiales permite una separación simple y eficiente de la mezcla de reacción, minimizando así los procedimientos de tratamiento requeridos.

En el presente trabajo se presentan los resultados de la síntesis de cuatro series de ferritas con diferentes metales divalentes sintetizadas por el método Pechini con modificaciones en los tiempos y temperaturas de síntesis y calcinación. Cada serie se compone de óxidos de igual catión A^{+2} (Co, Cu, Ni y Zn) y calcinados a diferentes temperaturas (600°C, 800°C y 1000°C) con el objeto de evaluar cómo varían las propiedades de los sólidos. Dichos materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría UV-vis con reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido (SEM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Posteriormente, los catalizadores de Co y Zn calcinados a 800°C fueron evaluados en la degradación de diclofenac sódico mediante un proceso foto-Fenton heterogéneo empleando radiación Uv-germicida y H_2O_2 .

Resultados

Síntesis de materiales

Los materiales se sintetizaron por el proceso sol-gel mediante el método de Pechini modificado. Las fuentes de metales empleadas (Fe, Zn, Ni, Co y Cu) fueron sales de nitratos hidratados ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para la formación del éster. Los metales se

colocaron en relación molar $A^{+2}:B^{+3}$ 2:1, manteniendo el Fe como metal trivalente; por otro lado, la relación ácido: alcohol utilizada fue 1:4.

La síntesis se llevó a cabo disolviendo ácido cítrico en 50mL de agua destilada a 60°C con agitación. A la misma se le adicionó la sal de hierro. Una vez disueltos todos los componentes, se agregó la solución del metal divalente disuelto en 50mL de agua destilada. Se mantuvo en agitación durante 2 horas en sistema con reflujo a 60°C. Pasado este tiempo se agregó el etilenglicol. Inmediatamente después, se elevó la temperatura del sistema a 300°C. Al comenzar la ebullición, se quitó el sistema de reflujo, formándose un gel en el proceso. El mismo se calcinó en mufla a 450°C durante 2 horas, obteniéndose una espuma sólida que fue molida en mortero hasta lograr un polvo fino. Dicho polvo fue nuevamente calcinado durante 6 horas a 600°C, 800°C y 1000°C para cada uno de los metales empleados.

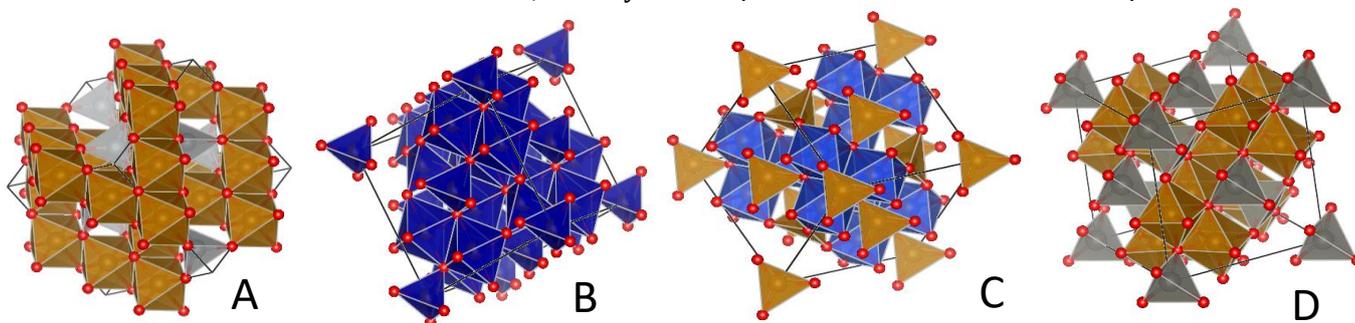


Figura 1. Estructuras. (A) $NiFe_2O_4$; (B) $CoFe_2O_4$; (C) $CuFe_2O_4$; (D) $ZnFe_2O_4$.

Caracterización

Difracción de Rayos X

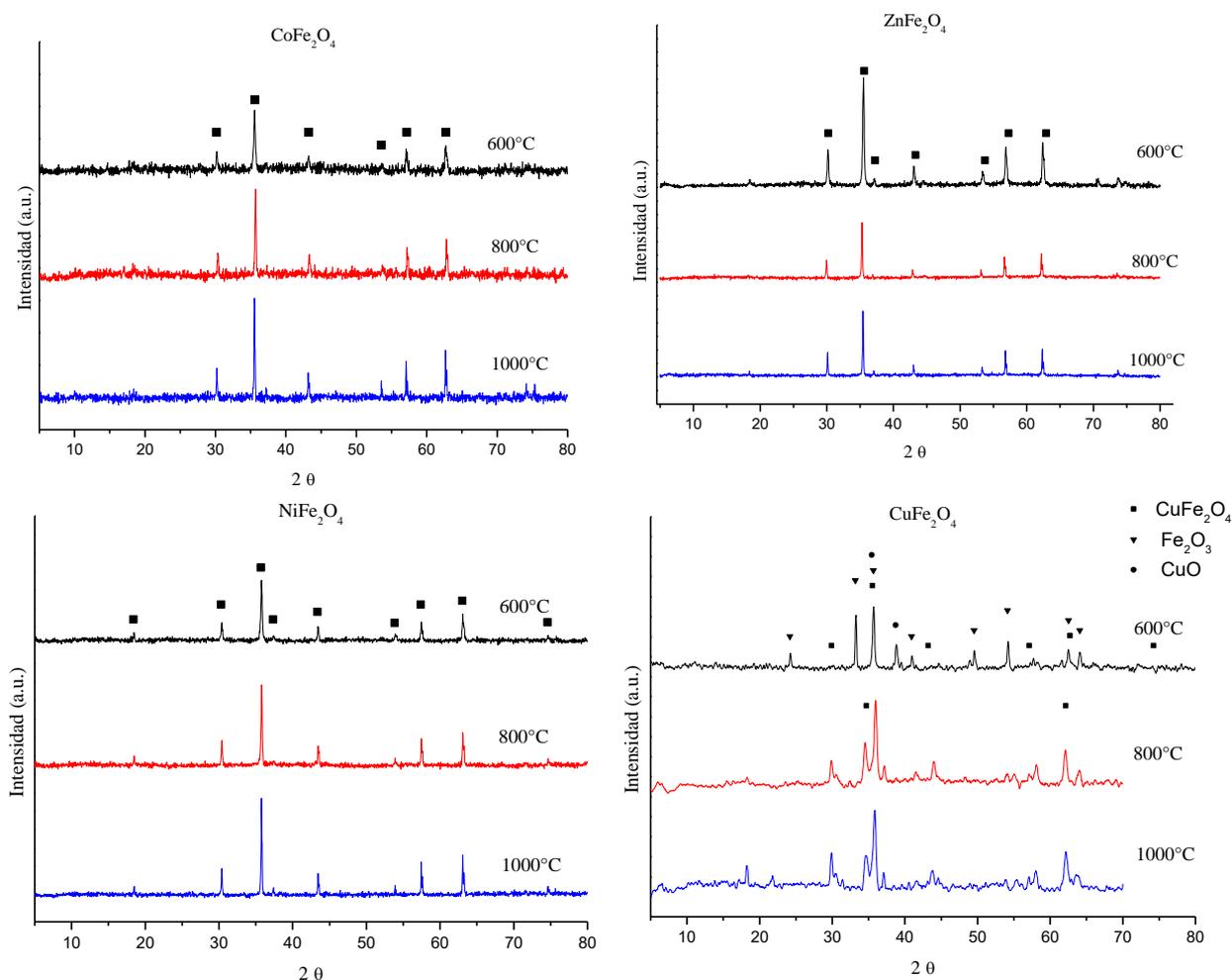


Figura 2. Patrones DRX de las ferritas obtenidas. (■) espinelas (AB_2O_4); (▼) Fe_2O_3 , (●) CuO .

Por medio de DRX se analizó la estructura de los materiales obtenidos en un equipo X'Pert Pro-PANalytical, con irradiación $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54\text{\AA}$; en el rango 2θ de 4° a 80°. En la Figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a cada serie de ferritas. Las posiciones de los picos se contrastaron con la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). El patrón correspondiente a la estructura tipo espinela genérica (AB_2O_4) se encuentra

demarcada con el símbolo (■), coincidiendo con las siguientes ferritas sintetizadas: $ZnFe_2O_4$ (01-073-1963), $CoFe_2O_4$ (00-002-1045), $NiFe_2O_4$ (01-086-2267), $CuFe_2O_4$ (00-003-0870). En la muestra que contiene Cu calcinada a 600°C se observaron, aparte de la fase espinela, las fases Fe_2O_3 (▼) (01-079-0007), y CuO (●) (00-041-025). En todos los materiales sintetizados, salvo aquellas que contienen Cu, mejora la cristalinidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

UV-Vis con reflectancia difusa

Tabla 1: Energías de Band Gap

Serie	T cal (°C)	EC (eV)
$ZnFe_2O_4$	600°C	1,93
	800°C	1,95
	1000°C	3,15
$CuFe_2O_4$	600°C	1,55
	800°C	1,02
	1000°C	0,62
$CoFe_2O_4$	600°C	1,89
	800°C	1,08
	1000°C	0,83
$NiFe_2O_4$	600°C	1,55
	800°C	1,45
	1000°C	1,56

La EC de los materiales fue calculada con el espectro UV-visible con reflectancia difusa, los mismos se realizaron en un espectrómetro Jasco UV-visible V-650. Los valores fueron obtenidos de la gráfica de $(h\nu * KM)^2$ vs $(h\nu)$ [9]. En las ferritas sintetizadas con zinc, la EC aumenta al incrementarse la temperatura de calcinación, indicando que dichos materiales deberán ser irradiados con una energía de mayor longitud de onda para lograr excitar sus electrones. En la serie de níquel se observa que la temperatura de calcinación no afecta a dicho parámetro. Finalmente, la energía de corte de las espinelas de cobre y cobalto disminuye cuando son calcinadas a mayor temperatura. Exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C, se observa que todos los materiales podrían ser excitados mediante luz visible siendo capaces de actuar como fotocatalizadores ya que poseen una EC inferior a 3eV [9].

Magnetometría de muestra vibrante

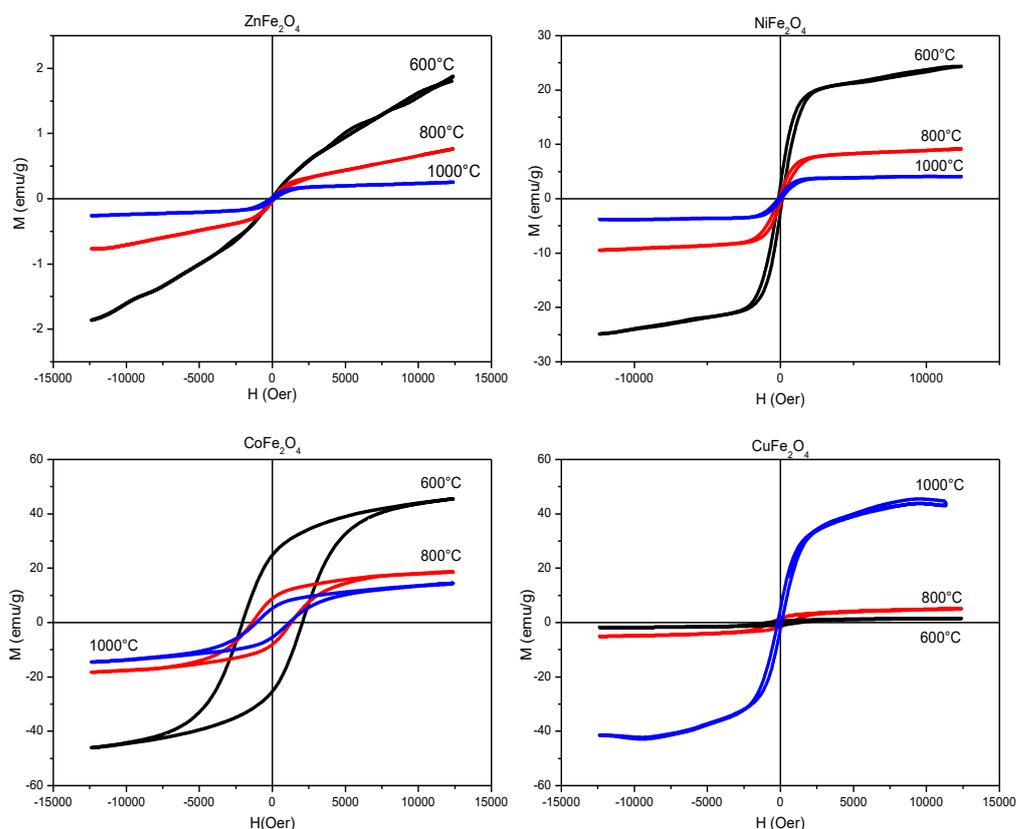


Figura 3. VSM de las síntesis realizadas.

Las propiedades magnéticas se evaluaron en un equipo LakeShore 7300, a temperatura ambiente, el cual aplica un campo magnético máximo de 1,3 T. En la Figura 3 se muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para las muestras sintetizadas. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, la magnetización de saturación de la serie de Cu aumenta mientras que, en las series de Co, Ni y Zn disminuye. La ferrita de Zn calcinada a 600°C exhibe un comportamiento predominantemente paramagnético mostrando una

coercitividad despreciable y ausencia de saturación; mientras que el comportamiento predominante del material calcinado a 1000°C es ferromagnético.

El campo coercitivo en las ferritas de Co y Cu disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación de las muestras. En cambio, las ferritas de Zn presentan un pequeño aumento debido a que sería un material ferromagnético. Los materiales con Ni no se presentaron variaciones significativas; podrían encontrarse en régimen superparamagnético.

Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes SEM, mostradas en la Figura 4, fueron tomadas en un equipo Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv. Las muestras fueron metalizadas con oro. Todos los materiales presentaron una morfología aglomerada tipo esponja, con huecos y espacios vacíos, propio de la combustión generada en el método de síntesis. Además, es posible observar una mayor formación micro estructural en las ferritas sintetizadas con Cu y Zn.

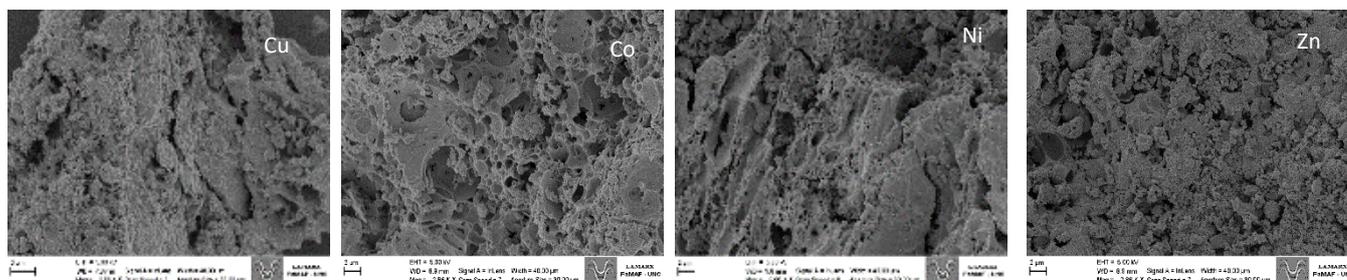


Figura 4. Imágenes SEM de las ferritas calcinadas a 600°C.

Evaluación de Catalizadores: degradación de Diclofenac Sódico

En esta instancia se evaluaron las ferritas de Co y Zn calcinadas a 800°C en un proceso foto-Fenton heterogéneo. El sistema de reacción consiste en un reactor de doble tubo de 500 mL de capacidad. Por el tubo interior se aloja la fuente de radiación, una lámpara Uv-visible germicida de 8W de potencia. Por el ánulo circula el medio reaccionante. La solución es recirculada mediante una bomba peristáltica Longer Pump, con motor YT600-1J y cabezal desmontable YZ35-13 con el objeto de reducir las zonas muertas y refrigerar el sistema. Para esto, el sistema cuenta con un refrigerante tubular (Figura 5).

La reacción se compone de un período de adsorción y otro de fotoreacción. Durante el primer período se ponen en contacto la solución de contaminante (40 ppm de diclofenac en agua destilada) y el catalizador en una concentración de 0.2 g/L. Esta solución se mantiene en agitación al abrigo de la luz durante 60 minutos. Durante este período, se toma una muestra al inicio (M0) y una al final (M60). Completado el tiempo de agitación, se pasa la solución al sistema de reacción. Inmediatamente se agrega el volumen de oxidante (0.3 mL), se enciende la lámpara y comienza el período de fotoreacción. Durante esta etapa se toma una muestra al inicio (M0 luz) y luego se toman alícuotas cada 30 o 60 minutos. A todas las muestras se les mide pH y concentración de contaminante. Además, entre el inicio y fin de la reacción, se monitorea el consumo de H₂O₂ y la mineralización del carbono orgánico total (TOC). Finalmente, el catalizador es recuperado del medio de reacción mediante un proceso de filtración.

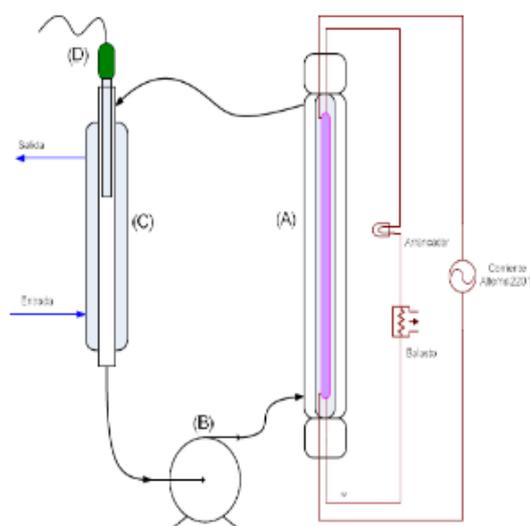


Figura 5. Sistema de reacción. (A) Fotoreactor; (B) Bomba peristáltica; (C) Refrigerante; (D) Toma de muestra y control de pH.

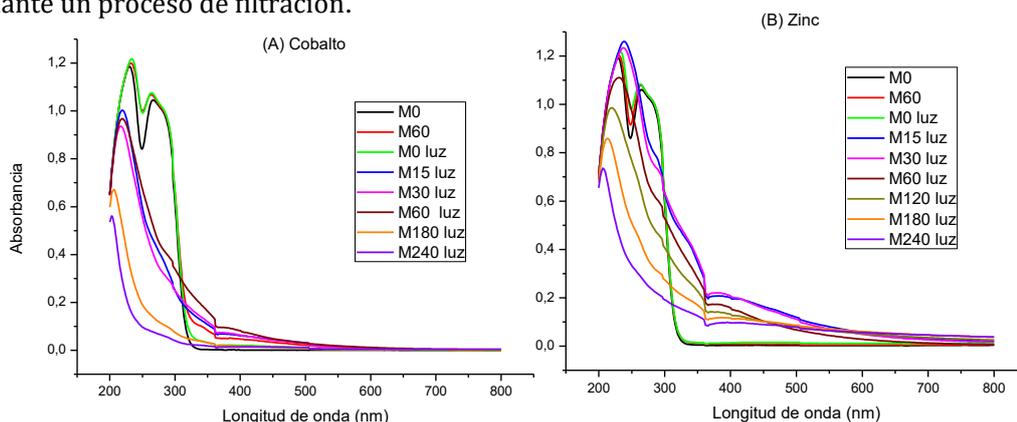


Figura 6. Resultados de las reacciones de degradación: (A) Cobalto, (B) Zinc.

Tabla 2: Carbono Orgánico Total (ppm)

Catalizador	M0	M240luz
ZnFe ₂ O ₄	27,89	6
CoFe ₂ O ₄	27,7	3,9

En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para la degradación de diclofenac sódico. Como se puede observar, la molécula es completamente degradada en los primeros 15 minutos de fotoreacción ya que la banda observada entre 260 y 280 nm desaparece.

Tabla 3: H₂O₂ (ppm)

Catalizador	M0luz	M240 luz
ZnFe ₂ O ₄	146,24	19,40
CoFe ₂ O ₄	185,82	17

El H₂O₂ se consumió en un 91% para la reacción con la ferrita de Co y un 86% con la ferrita de Zn (Tabla 3). El catalizador de Co logró una mineralización del 86% en 4 horas de fotoreacción en las condiciones antes mencionadas.

Conclusiones

Se sintetizaron ferritas de Co, Cu, Ni y Zn por el método de Pechini con modificaciones. Se obtuvieron cuatro series de óxidos, variando la temperatura de calcinación para cada catión divalente (600°C, 800°C y 1000°C).

Los materiales fueron caracterizados por DRX encontrándose, en todos los casos, la estructura de espinela típica de las ferritas. La serie de Cu presentó, a 600°C, las fases Fe₂O₃ y CuO segregada de la estructura espinela.

La energía de corte indica que todos los materiales podrían ser activados mediante radiación visible ya que su EC es menor a 3 eV; exceptuando la ferrita de Zn calcinada a 1000°C que supera dicho valor. Los materiales sintetizados serían potencialmente activos en procesos fotocatalíticos.

Las espinelas sintetizadas presentaron buenas propiedades magnéticas, excepto el material de Zn a 600°C, la cual mejora con el aumento de la temperatura de calcinación. Las ferritas de Co y Cu manifiestan una disminución del campo coercitivo a medida que aumenta la temperatura de calcinación, en cambio en las de Zn, se observa un leve aumento. Por otra parte, los materiales de Ni no presentaron variaciones significativas por lo que podrían encontrarse en un régimen superparamagnético. Dicha propiedad será de gran utilidad en la separación del medio de reacción al emplear los materiales como catalizadores.

Se evaluaron catalíticamente las ferritas de Co y Zn calcinadas a 800°C en un proceso foto-Fenton heterogéneo bajo radiación UV-germicida con una lámpara de 8W y H₂O₂ en la degradación de diclofenac sódico. Ambos materiales lograron el 100% de degradación en los primeros 15 minutos de fotoreacción. Empleando la ferrita de Co se logró un 86% de mineralización del TOC en 4 horas de fotoreacción.

Referencias

- [1] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. Ploeg, S. Zee, C y Ritsema C. J. (2015). Emerging pollutants in the Environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57-65. doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002
- [2] P. Roberts y K. Thomas. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sc Total Environ*, 356, 143– 153. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.04.031
- [3] Pignatello, J.J., Oliveros, E. and Mackay, A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
- [4] H. Bagheria, A. Afkhamib y A. Noroozic. (2016). Removal of Pharmaceutical Compounds from Hospital Wastewaters Using Nanomaterials: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 3 1-18. doi: 10.22036/abcr.2016.12655
- [5] K. Kummerer. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* 45, 957-969. doi: 10.1016/s0045-6535(01)00144-8
- [6] C. Estrada-Moreno, F. Caballero-Briones, C. Guarneros-Aguilar y M. Pacio-Castillo (2017). Síntesis por el método Pechini y caracterización estructural, óptica y termoeléctrica de CuAlO₂. *Superficies y Vacío*, 30(3) 40-45.
- [7] L. Ma, R. Wu, H. Liu, W. Xu, L. Chen y S. Chen. (2011). *Solid State Science*, 13(12) 2172-2176.
- [8] M. H. Cotillo, G. Picasso y R. Sun-Kou. (2017). Catalizadores basados en Ni_xFe_{1-x}O₄ para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. *Soc. Quím. Perú*, 83(1), 91-105.
- [9] A.B. Murphy. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1326–1337. doi: 10.1016/j.solmat.2007.05.005.