

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON FERRITAS MIXTAS PARA REMEDIACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

M.F. Ramírez Ayala^{1,*}, M.A. Camacho González¹, L.E Hernández Cruz²
A. M. Bolarín Miró², F. Sánchez De Jesús²

¹División de Procesos Industriales, Área Nanotecnología Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México - Pachuca Km 37.5, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México, C.P. 55740, MÉXICO.

²Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca - Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, MÉXICO.

*Autor de correspondencia: mariafernandara@outlook.es

RESUMEN

El desarrollo de diferentes tecnologías para la remediación y detoxificación de cuerpos de agua contaminada, se han incrementado recientemente en respuesta a los inconvenientes que presentan los actuales procesos de tratamiento: largos tiempos de operación, elevado número de operaciones unitarias, así como elevados costos en el tratamiento de desechos. Los procesos avanzados de oxidación fotoquímica, han tenido mucho auge en el tratamiento de aguas residuales; la absorción de fotones de luz (visible o UV) con energía equivalente o superior a la energía de banda prohibida de un material fotocatalizador (receptor de energía), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, desencadenando la formación de radicales superóxido y oxhidrilo, con elevado poder oxidativo para degradar contaminantes orgánicos hasta CO₂ y H₂O. Las ferritas mixtas de Zn²⁺/Cu²⁺ (Zn_{1-x}Cu_xFe₂O₄) obtenidas por el método hidrotermal, se emplearon como material fotocatalizador en la reducción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. Las diferentes proporciones estequiométricas de los iones Cu y Zn influyeron en el tamaño y morfología de las partículas sintetizadas que se relaciona directamente con sus propiedades ópticas y por lo tanto en el efecto fotocatalítico y bactericida reportado en este trabajo.

Palabras Clave: Contaminación, Hidrotermal, Fotocatalizador, Ferritas, Fotocátalisis.

1. INTRODUCCIÓN

La implementación de procesos y sistemas sustentables es un objetivo primordial que persiguen las ciencias y tecnologías desarrolladas en los últimos años. La nanotecnología implementa nuevos materiales o mejora la microestructura de éstos a escala cuasiatómica, dando lugar a un nuevo campo de investigación multidisciplinar donde concurren la física del estado sólido, la química, la ciencia de materiales y en algunos casos, la biología [1]. En el área ambiental, la nanotecnología ejecuta el principio fundamental de sustentabilidad de todos sus sistemas y procesos para revertir y/o evitar el deterioro ambiental de nuestro planeta.

La contaminación a nivel mundial es un problema que, en la actualidad, a todos preocupa e involucra. El agua es uno de los recursos naturales que los seres vivos necesitan para sobrevivir y también de los más contaminados. Se considera que la fuente más importante de

contaminación del agua es la falta de gestión y tratamientos adecuados de los residuos humanos, industriales y agrícolas [2].

Se presenta la síntesis de nanopartículas de ferritas mixtas de Zn^{2+}/Cu^{2+} por el método hidrotermal y su empleo como fotocatalizadores para reducir la concentración de dos contaminantes de aguas residuales de tipo emergente: azul de metileno y fenol. El efecto combinado de ambos iones en las nanoferritas, favoreció una eficiente absorción de fotones de luz (visible y/o UV) con energía suficiente para promover pares hueco-electrón dando lugar a la formación de especies transitorias de alto poder oxidante como los radicales hidroxilo ($\bullet OH$), y superóxido ($\bullet O_2^-$) capaces de degradar contaminantes orgánicos por reacciones sucesivas de oxidación-reducción. La inhibición del crecimiento de cultivos de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* en placa observada alrededor de discos de celulosa mojados con suspensiones de nanoferritas a diferentes concentraciones, demostró susceptibilidad moderada de estos microorganismos en presencia de las nanoferritas mixtas sintetizadas.

En el contexto ambiental, se subraya la importancia de dilucidar en trabajos futuros, las propiedades magnéticas que presentan las nanoferritas mixtas de Zn^{2+}/Cu^{2+} , ya que representará un valor agregado en el tratamiento de aguas por fotocatalisis heterogénea por su fácil recuperación con un electroimán, reduciéndose los costos totales del proceso, así como el tiempo total de recuperación de la calidad del agua tratada.

2. MARCO TEÓRICO

Las aguas contaminadas pueden ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, etc.) [3]. Sin embargo, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley, cuando el contaminante es de tipo emergente, como colorantes y medicamentos, recurriendo a los procesos avanzados de oxidación, PAO's [4]. Estos procesos en general, hacen posible la completa mineralización de contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones, a diferencia de las tecnologías convencionales de tratamiento de agua, que no logran eliminarlos en su totalidad [5]. La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación y una de las áreas de investigación más exitosa y activa; se basa en el empleo de materiales semiconductores, entre los cuales se puede mencionar al TiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 [6], así como óxidos bimetálicos de éstos, para mejorar su eficiencia fotocatalítica [7]; que, al absorber fotones con energía igual o mayor a la energía de su banda prohibida, promueve la formación de pares hueco-electrón, h^+e^- , que dan lugar a especies transitorias de alto poder oxidante como los radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y superóxido ($\bullet O_2^-$), capaces de degradar contaminantes de origen orgánico presentes en hasta 1 – 10 ppm. (Figura 1).

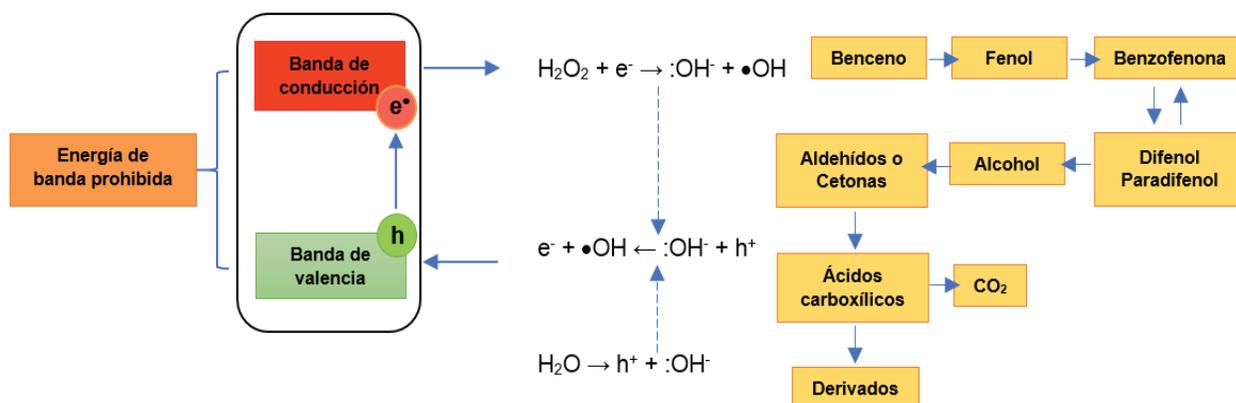


Figura 1. Descripción del proceso fotocatalítico en la superficie del catalizador y la degradación de contaminantes orgánicos.

La actividad bactericida de las nanopartículas, se explica por la relativa facilidad con la que atraviesan los nanoporos de la membrana celular de microorganismos patógenos; el estrés oxidativo que genera la elevada concentración de los radicales superóxido y oxhidrilo en el citoplasma celular durante la fotoactivación, aunado a la inhibición de actividades enzimáticas celulares debida a la interacción de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} con las proteínas que contienen azufre, convergen en la muerte celular, principalmente de microorganismos patógenos para el ser humano como: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* [8], por mencionar solo algunos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de nanopartículas de ferritas mixtas de Zn^{2+}/Cu^{2+} ($Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$)

Se prepararon soluciones 0.5 M de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y de $ZnCl_2$ respectivamente y se mezclaron en proporciones molares adecuadas ($x=0,25$, $0,50$ y $0,75$) se agitó la mezcla durante 30 minutos, manteniendo en todo momento una agitación constante, se adicionó por goteo una solución 2M de NaOH hasta ajustar el pH a un valor de 11. El precipitado (gel amorfo) se lavó con agua, esta operación se repitió por lo menos tres veces. Se agregó el precipitado a 35 mL de una solución 2 M de NaOH y se llevó a proceso hidrotermal a $170^\circ C$ por 12 horas. Pasado el tiempo, se recuperó el precipitado, se lavó por triplicado y se secó en un horno a $120^\circ C$ por 8 horas. Las ferritas obtenidas se caracterizaron por espectroscopia infrarroja por la transformada de fourier, FT-IR; asociando la energía de absorción correspondiente a la transición vibracional de los enlaces característicos; por difracción de rayos X, DRX; la estructura y/o fase cristalina. Las propiedades ópticas se dilucidaron por espectroscopia ultravioleta visible, UV-Vis y por microscopia electrónica de barrido, MEB; se determinó el tamaño y morfología.

Prueba de degradación de fenol y azul de metileno

Las condiciones experimentales del tanque de prueba para la degradación fotocatalítica consistió de un volumen de 200 mL de solución de contaminante/ H_2O_2 en proporción 1/32 (w/w), esta solución se dispersó ultrasónicamente por 15 minutos a 40 kHz. Dentro de la cámara, la solución se agitó vigorosamente durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio absorción-desorción antes de la irradiación, posteriormente el tanque se expuso a luz visible para la iniciación de la reacción.

Aproximadamente 2 mL de muestra se colectaron cada 0.5 h para el análisis, cada muestra se filtró para eliminar los posibles sólidos (incluidas ferritas). Durante el curso de la reacción para el fenol y degradación del azul de metileno se midió a 270 nm (fenol) y 664 nm (azul de metileno) en el espectro UV-Vis. Se repitió la experimentación hasta completar 4-6 h de irradiación o hasta que ya no se observaran cambios significativos en la banda de absorción característica.

Determinación de sensibilidad bacteriana a las nanoferritas (Método de difusión)

Se vació el caldo de cultivo estéril templado previamente preparado en cada caja hasta el 50% de su volumen, se generó la gelificación del medio de cultivo. Se colocaron 0.5 mL de un cultivo estandarizado de *Escherichia coli* y *Stapylococcus aureus* y se expandió con un asa acodada, se dejaron reposar las placas durante 10 minutos para permitir que el cultivo se absorbiera. Con pinzas estériles se colocó al centro de cada caja sembrada, un disco de papel filtro de 1 cm de diámetro mojado de la solución de nano ferrita de concentración conocida, se aseguró su adherencia al medio de cultivo. Se incubaron las cajas a $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 18 - 24 h. La sensibilidad bacteriana a las ferritas se midió por los diferentes niveles de la zona de inhibición. Se trabajó un blanco de agar para utilizarse como control negativo.

3. RESULTADOS

Caracterización de las nanopartículas de ferrita mixta de $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$

Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

La caracterización por espectroscopía IR, se realizó con la finalidad de demostrar la presencia de los enlaces característicos de la ferrita (Fe_2O_4), Figura 2.

Generalmente las bandas presentes a 3000 y 2331 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones del enlace O-H que indican la presencia de agua en la estructura de la ferrita [9], mientras que la banda a 1340 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones asimétricas del grupo Cl^{-1} . La banda a 546 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones intrínsecas de los iones metálicos unidos al oxígeno Zn-O, Cu-O y Fe-O en configuración octaédrica, indicando la formación de la estructura espinela [10].

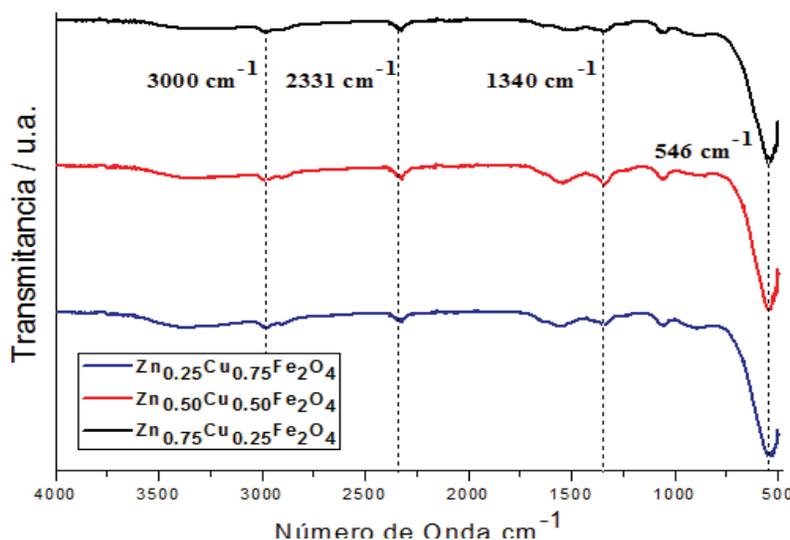


Figura 2. Espectros infrarrojos de ferritas mixtas de $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ sintetizadas por el método hidrotérmal.

Difracción de Rayos X

La estructura cristalina espinela inversa de $Zn_{0.25}Cu_{0.75}Fe_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ y $Zn_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$ se confirmó comparando los difractogramas de las ferritas mixtas obtenidas por el método hidrotérmal, con respecto al patrón reportado en la carta 01-087-2335 [11]. El método de refinamiento de Rietveld no se empleó en este trabajo.

En la Figura 3 se muestran los difractogramas para las tres muestras; en general, se observan patrones bien definidos y de mediana intensidad, indicando cristalinidad evidente. La reflexión más fuerte se presenta en el plano (311), lo que denota la fase espinela; los picos indexados a (400), (422), (511) y (440) son planos característicos de una celda unitaria cúbica, lo cual corresponde a una estructura cúbica de tipo espinela [12]. Se observan ligeros desplazamientos a la derecha debido al cambio en el parámetro de red en consecuencia de las proporciones estequiométricas de los iones dopantes.

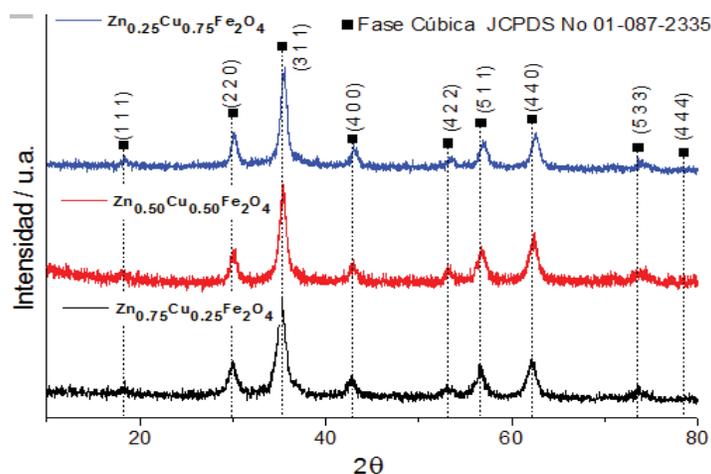


Figura 3. Difractogramas de ferritas mixtas de Zn^{2+}/Cu^{2+} sintetizadas por el método hidrotérmal.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 4 se observa la morfología y tamaño de las ferritas mixtas en las tres proporciones estequiométricas de los iones dopantes de las ferritas sintetizadas, las condiciones de estudio fueron: alto vacío y haz de electrones acelerado con energía de excitación de 5 Kv.

Para la muestra (a), se observó una morfología tipo aguja con un diámetro entre 30 y 60 nm. Mientras que para la muestra (b) se presentó también morfología tipo aguja, sin embargo, la evidente aglomeración, no permitió identificar con claridad el tamaño promedio. Y para la muestra (c), se mostró una elevada aglomeración del orden de 20 a 50 μm .

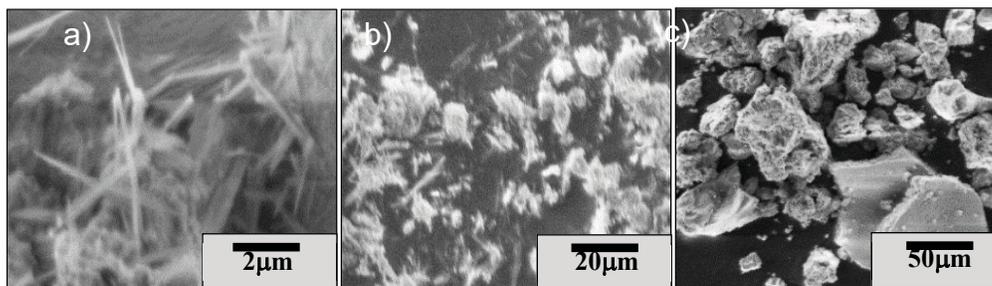


Figura 4. Micrografías de partículas de ferritas mixtas de Zn^{2+}/Cu^{2+} ; a) $Zn_{0.25}Cu_{0.75}Fe_2O_4$, X7000, b) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, X800 y c) $Zn_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$, X440.

Espectroscopia Ultravioleta Visible

Para caracterizar las propiedades ópticas de las 3 muestras sintetizadas se empleó espectroscopia UV-Vis mostrado en la Figura 5. Cuando $x=0.25$ y 0.50 , la longitud de máxima operación de estos catalizadores es de 240-265 nm; para la ferrita cuya proporción en x es 0.75 el intervalo de máxima absorción es de 350 a 460 nm.

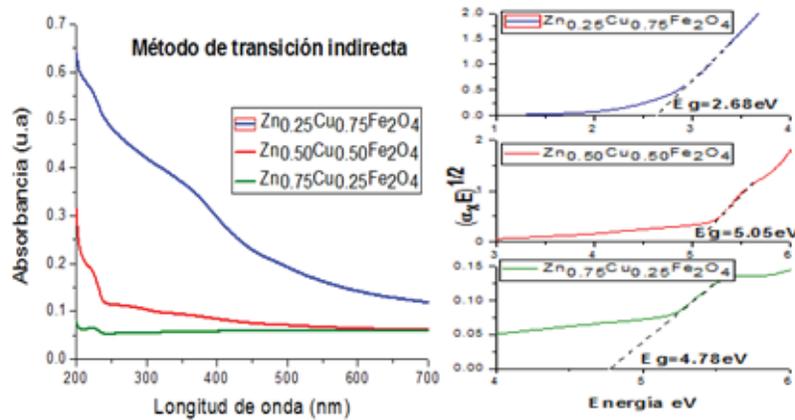


Figura 5. Determinación de la energía de banda prohibida por el método de transición indirecta.

Este comportamiento observado en la Figura 5 se debe a la proporción estequiométrica de los iones dopantes, los cuales inducen modificaciones a nivel estructural y/o electrónico en el semiconductor. Sin embargo, el catalizador que nos permitió obtener mejores resultados fue $\text{Zn}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, debido a su BandGap de 2.68 eV [13].

Eficiencia fotocatalítica

En las pruebas fotocatalíticas, se observó que a mayor concentración de fotocatalizador hay mayor actividad catalítica (Figura 6a), también se observó que a bajas concentraciones del contaminante la eficiencia de la catálisis es elevada, en ambos casos se deduce que a mayor concentración del catalizador se incrementa la cantidad de sitios activos, por el contrario, al aumentar la concentración del contaminante la eficiencia catalítica disminuye (Figura 6b), esto debido a que el contaminante satura la superficie activa del catalizador y el equilibrio adsorción-desorción no se establece inmediatamente. Para el fenol (Figura 6d), que es una molécula de menor complejidad y menor peso molecular que el azul de metileno (Figura 6c), la actividad fotocatalítica es mayor, cercana al 100% y la degradación se da en periodos de tiempo más cortos empleando las tres diferentes muestras de fotocatalizadores.

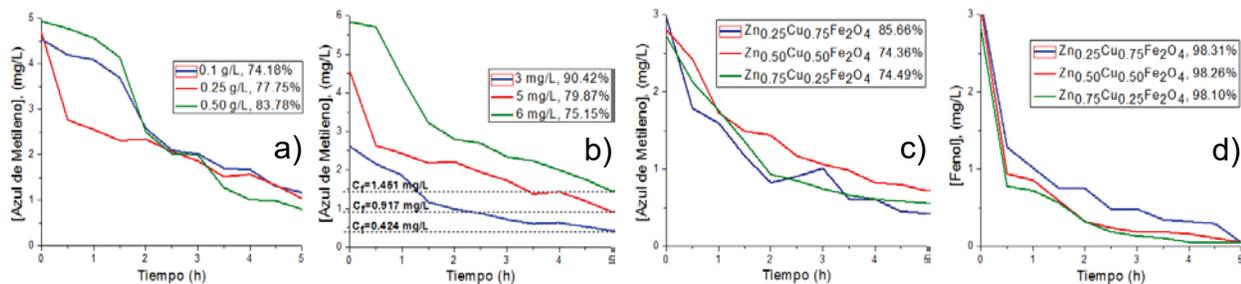


Figura 5. Fotocatálisis heterogénea. Efecto de: a) Concentración del fotocatalizador, b) Concentración del contaminante, c) y d) Tipo de contaminante y fotocatalizador.

Eficiencia bactericida

La eficiencia bactericida de las ferritas sintetizadas, se evaluó con *Escherichia coli* ATCC 25922 (gramnegativo) y *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (grampositivo), mostrado en la Figura 7. Tanto *E. coli* como *S. aureus* presentaron una elevada inhibición a una concentración de 7.5 mg/mL; dicha inhibición se mantiene para *E. coli*, hasta una concentración de 0.029 mg/mL para las muestras (a) y (b) y de 0.059 para la muestra (c). Sin embargo, *S. aureus* presenta un mayor efecto inhibitorio por la muestra (c) (0.029 mg/mL) y un menor efecto inhibitorio por (0.234 mg/mL). En términos generales las muestras (a) y (c) inhiben el crecimiento de ambos microorganismos a concentraciones menores que 0.029 mg/mL.

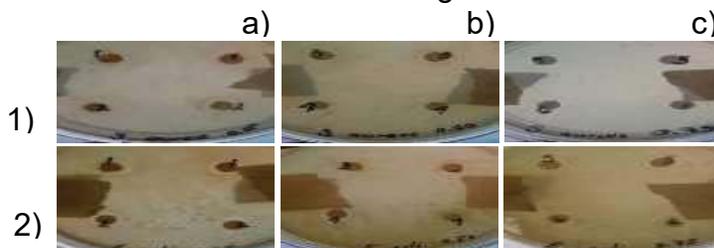


Figura 7. Estudio del efecto bactericida de las ferritas mixtas de Zn^{2+}/Cu^{2+} . Método de difusión en disco. 1) *Staphylococcus aureus*, 2) *Escherichia coli*; en ambos casos a), b) y c) corresponden a las ferritas $Zn_{0.25}Cu_{0.75}Fe_2O_4$, $Zn_{0.50}Cu_{0.50}Fe_2O_4$ y $Zn_{0.75}Cu_{0.25}Fe_2O_4$.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas de caracterización empleadas confirman que los parámetros utilizados en la síntesis de ferritas mixtas ($Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ con $x=0.75, 0.50$ y 0.25) por la técnica hidrotérmica, empleando cloruros de los iones metálicos como precursores, fueron adecuados para obtener partículas de morfología tipo aguja y tamaño nanométrico, sin impurezas y con la estructura cristalina deseada para fotocatalisis, fase espinela. El análisis MEB evidenció que la proporción estequiométrica de los iones dopantes interviene directamente en el tamaño de partícula y en consecuencia en el valor de la energía de banda prohibida, necesaria para establecer las condiciones para realizar el estudio fotocatalítico de las ferritas mixtas. Las ferritas mixtas sintetizadas muestran un elevado poder fotocatalítico cuando el sistema es agitado por aireación ascendente, esto debido a la transferencia de materia del seno del líquido a las burbujas de aire en ascenso, que desplazaron la reacción de degradación a la producción de CO_2 . La eficiencia de degradación está determinada por la naturaleza del contaminante, moléculas de menor complejidad estructural y menor peso molecular serán eficientemente eliminadas durante el proceso fotoquímico. La cinética de la reacción fotoquímica de degradación para los contaminantes de estudio, fue de primer orden con respecto a la concentración inicial del contaminante. La eficiencia bactericida que presentaron los microorganismos de estudio a las ferritas mixtas sintetizadas quedó demostrada, el crecimiento bacteriano de ambos microorganismos fue totalmente inhibido a una concentración de 0.029 mg/mL para las 3 muestras de ferritas mixtas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Tecnológica de Tecámac; la oportunidad de trabajar en sus instalaciones en la elaboración de este Proyecto, dentro de la División de Procesos Industriales (DPI), Área Nanotecnología. También a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) cuya colaboración dio soporte con las técnicas de caracterización reportadas en este trabajo. A la Dra. Leticia

Esperanza Hernández Cruz; Profesora-Investigadora de la UAEH y a la Maestra Mónica Araceli Camacho González; Profesora de asignatura de la UTTEC por la oportunidad de recurrir a sus habilidades y conocimientos científicos y su guía durante todo el desarrollo de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. F. Garcés Giraldo , E. A. Mejía Franco y J. J. Santamaría Arango. *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1-1(2004) 83-92.
- [2] ONU, «Organización Mundial de las Naciones Unidas,» [En línea]. Available: <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/quality.shtml>. [Último acceso: 27 Junio 2018].
- [3] S. E. Manahan, *Introducción a la Química Ambiental*, 1 ed., México, Reverte, S.A, (2006) 145-200.
- [4] X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litter. *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes* (2001) 3-26.
- [5] E. G. Pavas, *Revista Universidad Eafit*, vol. 38, nº 127, (2012) 59-64.
- [6] E. García López, A. Di Paola, G. Marci y L. Palmisano, *Journal of Hazardous Materials*, 1 (2011) 3-29.
- [7] J. Zhang, M. Matsuoka,, J. S. Lee y S. Chen, *International Journal of Photoenergy*, 12 (2011) 1-4.
- [8] W. Jiang, H. Mashayekhi y B. Xing, *Enviromental & Pollution*, 5-157 (2009) 1619-1625.
- [9] J. López, F. J. Espinoza Beltran, G. Zambrano, M. E. Gómez y P. Prieto, *Revista mexicana de física*, 58-4 (2012). 293-300.
- [10] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu y J. Meng, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112- 36 (2008) 11292–11297.
- [11] H. Score, «Base de datos High Score; Difractogramas» (2010).
- [12] M. Shahid, S. U. Shahid y F. Mohammad, *Journal of Cleaner Production*, 53-1(2013) 310-331.
- [13] M. I. Espitia Cabrera, M. Ortiz Gutierrez, F. J. Espinoza Beltrán, J. Mostaghimi, E. Barajas Ledesma, M. L. García Benjume y M. E. Contreras García, *Materials Science and Engineering B*, 174 (2010) 71-73.
- [14] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu y J. Meng, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112-36 (2008) 11292-11297.