

Tratamiento de aguas contaminadas con Hexaclorociclohexanos (α , β , γ y δ -HCH) con micropartículas de hierro cerovalente

Autores: C.M. Domínguez, S. Rodríguez, D. Lorenzo, A. Santos y A. Romero

Dpto. Ingeniería Química (Facultad de Ciencias Químicas). Universidad Complutense de Madrid. Avenida Complutense s.n. C.P.28040 – Madrid (Madrid)

Contacto: carmdomi@ucm.es

Resumen

Durante la producción de lindano (γ -HCH, pesticida organoclorado de amplio espectro) se generan grandes volúmenes de residuos (los isómeros α -, β - y δ -HCH representan aproximadamente el 85% del producto final). Los HCHs son sustancias neurotóxicas y están clasificados por la EPA y la OMS como potentes carcinógenos y teratógenos. Aunque actualmente su producción y uso están prohibidos, son muchos los vertederos y emplazamientos que continúan contaminados por dichos compuestos. Los bajos límites de tolerancia permitidos para este tipo de pesticidas, han impulsado un creciente interés de la comunidad científica hacia el desarrollo de un método sencillo, económico y rápido para su destrucción.

En este trabajo se ha estudiado la deoloración de HCHs (α -, β -, γ y δ -HCH) mediante el uso de micropartículas de hierro cerovalente. Se ha trabajado con un agua sintética (0.5 mg/L de cada isómero) y se han utilizado 5 tipos de micropartículas comerciales de hierro. Los materiales han sido caracterizados mediante DRX e isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. Los pesticidas (HCHs) han sido identificados y cuantificados mediante GC-MS (SPME). La evolución de la reacción se ha seguido gracias al análisis de muestras por GC-MS (SPME), IC y HPLC, obteniéndose Benceno y Cl como productos finales de la reacción.

Los isómeros muestran distinto comportamiento frente a la deoloración en función de la posición axial de sus cloros. Se ha obtenido el siguiente orden de actividad independientemente del tipo de micropartículas empleadas ($\gamma > \alpha > \beta > \delta$). La actividad exhibida por los distintos hierros ha sido relacionada con la caracterización de estos materiales antes y tras su utilización en la reacción de reducción. Se ha concluido que la reducción de HCHs en presencia de micropartículas de hierro cerovalente representa una tecnología económica y efectiva, ($X_{\text{lindano}} \approx 100\%$) con tiempos de reacción moderados (48 h).

Palabras Clave: deoloración, HCH, lindano, micropartículas de hierro, reducción.

Introducción

El lindano, o γ -Hexaclorociclohexano (γ -HCH) fue sintetizado por primera vez en 1825 por Michael Faraday (Elliott, 2008). Desde entonces y hasta los años 1940 ha sido muy empleado como pesticida de amplio espectro (Chang 2011). De los ocho isómeros existentes, es el único que presenta propiedades insecticidas. Desgraciadamente, durante su producción se genera casi un 85% de residuos, constituidos principalmente por los isómeros α -, β - y δ -HCH. Estos compuestos son considerados Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) y están clasificados por la EPA y la OMS como potentes carcinógenos y teratógenos. Aunque actualmente su producción y uso están prohibidos en la mayor parte del mundo, son muchos los vertederos y emplazamientos que continúan contaminados por dichos compuestos. Los bajos límites de tolerancia permitidos para este tipo de pesticidas han impulsado un creciente interés de la comunidad científica hacia el desarrollo de un método sencillo, económico y rápido para su destrucción.

Hasta ahora se ha estudiado la aplicación de tecnologías convencionales como la coagulación, floculación o la adsorción, en las que sólo se consigue una transferencia de fase del contaminante (Nitoi, 2013). La incineración sólo podría ser empleada para el tratamiento de aguas con elevada concentración en HCHs y en cualquier caso, implica la generación de compuestos de alta toxicidad como dioxinas y furanos (Zinovyev et al., 2004). El principal problema de los procesos biológicos es el tiempo necesario de tratamiento y la especificidad de las bacterias capaces de degradar todos los isómeros HCH. Se ha estudiado también el uso de varios procesos avanzados de oxidación (UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/TiO₂, O₃, Fe²⁺/persulfato etc.) encontrando como principal limitación la generación en muchos casos de triclorobencenos (TCBs), compuestos estables y carcinógenos (Nagpal, 2010). Una alternativa interesante es la reducción mediante el uso de metales cerovalentes, entre los que destaca el hierro por su abundancia y bajo coste (Fu, 2014).

La mayor parte de los estudios de reducción de HCH con hierro cerovalente están centrados en la destrucción de lindano y el empleo de nanopartículas de Fe o de combinaciones de Fe y Pd. Los problemas de estabilidad de las nanopartículas, debidos a la agregación, y el alto coste de los metales nobles, abre la puerta al estudio de micropartículas de hierro.

Materiales y Métodos

Se ha trabajado con aguas sintéticas de HCHs preparadas a partir los compuestos comerciales (Fluka). Se han utilizado 5 tipos de micropartículas de hierro comerciales (mFe-1, mFe-2, mFe-3, mFe-4 and mFe-5). El contenido en hierro, análisis elemental y la presencia de trazas metálicas fueron suministrados por la casa comercial. La estructura porosa de los mismos se ha determinado mediante isotermas de adsorción/desorción de N_2 (Beckman Coulter) y su estructura cristalina mediante DRX (XPERT-MPD).

Los ensayos de deoloración se realizaron en reactores de vidrio en discontinuo a 20 °C, pH=7 y 100 rpm (baño orbital), con una concentración de Fe=5 g/L. Una vez separado el hierro por filtración, las muestras líquidas fueron analizadas a distintos tiempos de reacción mediante GC-MS-SPME (cuantificación de HCHs y posibles clorobenzenos formados), HPLC (Benceno) e IC (Cl⁻).

Resultados y Discusión

Atendiendo a los resultados mostrados en la Figura 1 (evolución temporal de los 4 isómeros estudiados (1-X) en presencia de las distintas micropartículas de hierro), se ha determinado el siguiente orden de actividad: mFe-1 > mFe-3 > mFe-5 > mFe-2 > mFe-4. Teniendo en cuenta la caracterización de dichos materiales, se puede deducir que la reacción de reducción está favorecida a altas S_{BET} , y que la presencia de poros de pequeño tamaño (inaccesibles para los reactivos) y el contenido en oxígeno son perjudiciales para la misma.

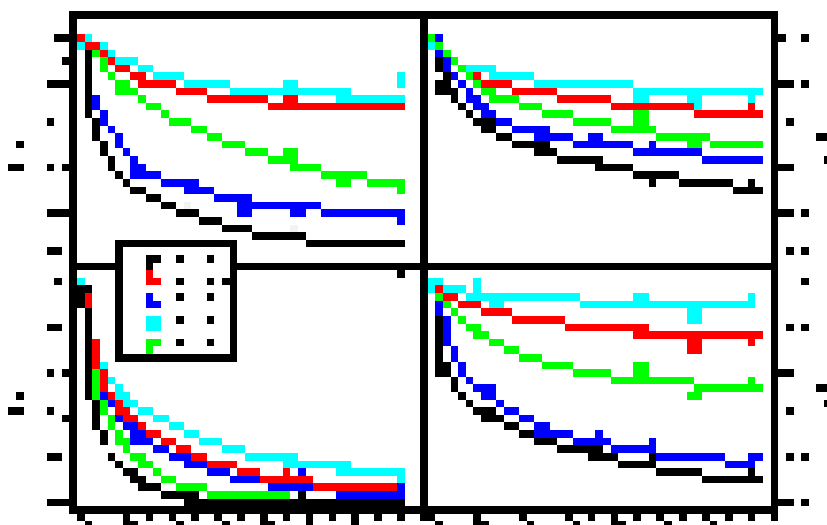


Figura 1. Degradación de α , β , γ y δ -HCH en presencia de diferentes micropartículas de hierro cerivalente ($T=20$ °C, $pH_0=7$, $C_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\text{-HCH}} = 0.5$ mg/L, $C_{Fe}=5$ g/L)

La caracterización de las micropartículas de hierro tras su uso en reacción mostró un importante aumento de la S_{BET} y un oscurecimiento en su coloración, ambos cambios debidos a la formación de óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) sobre su superficie (detectados gracias a DRX).

Por otro lado, independientemente de la fuente de hierro empleado, se obtuvo el siguiente orden de velocidad de deoloración: γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > β -HCH, lo que se justifica atendiendo a la posición de los Cloros.

Cuanto mayor sea el número de Cloros en posición axial (3 para el isómero γ y 0 para el β), más reactiva es la molécula en la reacción de deoloración (Elliot 2008).

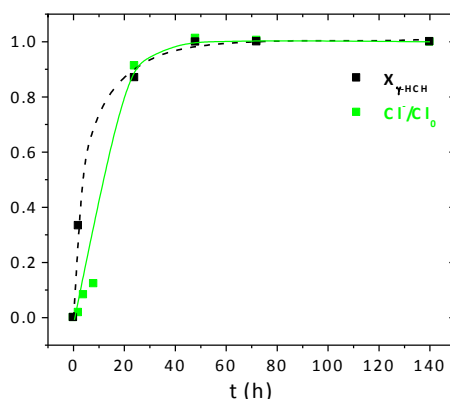


Figura 2. Conversión de γ -HCH y grado de dechloración obtenido en presencia de mFe-1 ($T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0=7$, $C_{\gamma\text{-HCH}} = 6\text{ mg/L}$, $C_{\text{mFe-1}}=5\text{ g/L}$)

Una vez descartada la volatilidad de los compuestos en las condiciones estudiadas ($20\text{ }^\circ\text{C}$, P atm) y la adsorción de HCHs sobre las micropartículas de hierro (no se detectaron HCHs ni compuestos clorados tras someter las micropartículas usadas en reacción a un ensayo de desorción), se llevó a cabo un balance de cloruros (Figura 2). Con el fin de cuantificar con mayor facilidad los productos de reacción, se trató en este caso una disolución acuosa de lindano (el isómero con mayor solubilidad) con una mayor concentración, 6 mg/L.

La coincidencia de las curvas de conversión de lindano y de formación de cloruros (representado como Cl^-/Cl_0) revela que la dechloración de la molécula de lindano es completa (se liberan 6 átomos de cloro por cada molécula de HCH eliminada) y se produce de forma prácticamente simultánea. Este hecho indica que el benceno es el producto final de la degradación de lindano, como se probó de forma experimental.

El pequeño descuadre en el balance de cloro a tiempos cortos de reacción (< 20 horas) es debido a la formación de otros intermedios clorados muy inestables, como el 3,4,5,6-Tetraclorociclohexano (detectado en forma de trazas en nuestro sistema de reacción) y el 3,4-Diclorociclohexadieno. De este modo, se propone el siguiente esquema de reacción simplificado para la dechloración de HCHs sobre micropartículas de hierro cerovalente.

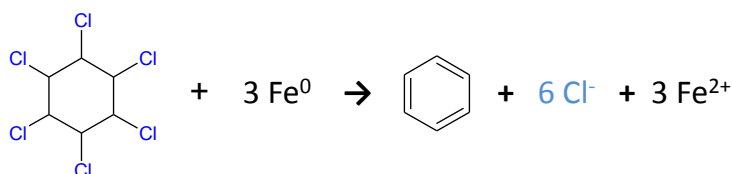


Figura 3. Diagrama esquemático de la reacción de dechloración de HCHs sobre micropartículas de hierro cerovalente

Por último, se comprobó la estabilidad de las micropartículas de hierro, factor clave en la economía del proceso, en tres ciclos de reacción consecutivos de 140 h cada uno, recuperándose el 95% de la masa de hierro empleada al final del tratamiento global.

Conclusiones

Las micropartículas de hierro cerovalente son activas en la reacción de dechloración de HCHs. Entre las micropartículas estudiadas la muestra mFe-1 resultó ser la más activa, manteniendo su actividad en tres ciclos consecutivos de reacción ($X_{\gamma\text{-HCH}}=100\%$, 48h). Tras la reacción de reducción las propiedades físicas de las micropartículas se ven modificadas: la superficie BET aumenta en gran medida, y las muestras adquieren una coloración más oscura, ambos cambios son consecuencia de la aparición de óxidos de hierro sobre la superficie de las micropartículas.

La posición de los cloros determina la reactividad de los isómeros HCH, obteniéndose el siguiente orden de actividad independientemente de las micropartículas empleadas: $\gamma\text{-HCH} > \alpha\text{-HCH} > \delta\text{-HCH} > \beta\text{-HCH}$. La reacción tiene lugar vía dechloración directa, obteniéndose benceno y Cl^- como productos finales de reacción. La reducción de HCHs en presencia de micropartículas de hierro cerovalente ha demostrado ser una tecnología viable, efectiva y económica.

Referencias

1. Chang, C., Lian, F., Zhu, L. 2011. Simultaneous adsorption and degradation of gamma-HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environmental Pollution* 159 (10), 2507-2514.
2. Elliott, D. W., Lien, H., Zhang, W. 2008. Zerovalent iron nanoparticles for treatment of ground water contaminated by Hexachlorocyclohexanes. *Journal of Environmental Quality* 37 (6), 2192-2201.
3. Fu, F., Dionysiou, D. D., Liu, H. 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials* 267, 194-205.
4. Nagpal, V., Bokare, A. D., Chikate, R. C., Rode, C. V., Paknikar, K. M. 2010. Reductive dechlorination of gamma-hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 175 (1-3), 680-687.
5. Nitoi, I., Oncescu, T., Oancea, P. 2013. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (1), 305-309.
6. Zinovyev, S. S., Shinkova, N. A., Perosa, A., Tundo, P. 2004. Dechlorination of lindane in the multiphase catalytic reduction system with Pd/C, Pt/C and Raney-Ni. *Applied Catalysis B-Environmental* 47 (1), 27-36.