

## FORMULARIO DE INSCRIPCIÓN Y PRESENTACIÓN DE RESÚMENES

<b>Universidad:</b>	Universidad Nacional de La Plata
<b>Facultad/Centro/ Instituto:</b>	Facultad de Ciencias Exactas / Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
<b>Título del trabajo</b>	"Síntesis de nanopartículas de óxidos superparamagnéticos de hierro para utilizar en el tratamiento de aguas contaminadas por fenol mediante el proceso Fenton heterogéneo"
<b>Autor/es:</b>	González Forte, Lucía del Sol; Pérez De Berti, Ignacio; Marchetti, Sergio Gustavo; Cagnoli, María Virginia
<b>Nivel de formación del investigador principal</b>	Estudiante (no graduado)
<b>Director/es:</b>	Marchetti, Sergio Gustavo
<b>Núcleo Disciplinario / Comité Académico / Otros Temas:</b>	2-CA Nanociencia y Nanotecnología
<b>Dirección electrónica:</b>	<a href="mailto:lucia.g.forte@gmail.com">lucia.g.forte@gmail.com</a>
<b>Palabras Claves:</b>	nanotecnología, Fenton, nanopartículas magnéticas.  nanotecnologia, Fenton, as nanopartículas magnéticas.
<b>Resumen (máximo : 150 palabras o 1000 caracteres)</b>	<p>Nanopartículas de óxidos de hierro magnético (MNPs), con diámetros nominales de 4 nm han sido sintetizadas exitosamente y utilizadas para purificar soluciones acuosas contaminadas con fenol. Los resultados mostraron que el fenol podría eliminarse fácilmente de la solución bajo condiciones ácidas y neutras en presencia de MNPs y <math>H_2O_2</math>. Las MNPs tienen comportamiento superparamagnético y son fáciles de separar de la solución mediante la aplicación de un campo magnético externo. Cuando las concentraciones de MNPs <math>Fe_3O_4</math> y <math>H_2O_2</math> son del orden de 40-60 mg/100 ml y 1.2 M respectivamente, el fenol puede ser removido por completo después de 6 h de reacción a 318 K, siendo degradado por los radicales hidroxilo libres (<math>\cdot OH</math>) liberados por el <math>H_2O_2</math> en presencia de MNPs como catalizador. Algunos productos intermedios como catecol e hidroquinona se detectaron durante la reacción. Las MNPs mostraron buena estabilidad y reutilización, como así también capacidad de catálisis para eliminar algunos fenoles sustituidos.</p>
<b>AUGM 25 al 27 de octubre de 2011</b>	

## **INTRODUCCION**

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, drogas, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. Estas corrientes son especialmente dañinas, pues repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando a su funcionamiento. Además, si el agua conteniendo fenoles se clora, aumenta su potencial tóxico, ya que se forman clorofenoles, cuyos niveles permitidos son mucho menores, más de un orden de magnitud, que los del fenol.

Cuando el tratamiento biológico es inviable, se han desarrollado una serie de métodos alternativos, usualmente denominados avanzados, para la eliminación de compuestos orgánicos especialmente tóxicos.

Entre los métodos alternativos desarrollados para la eliminación de fenol a partir de aguas residuales se encuentra la adsorción física [1], la oxidación química [2] y la degradación biológica [3]. El reactivo de Fenton, solución de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se utiliza con frecuencia para conducir la oxidación de contaminantes orgánicos [4]. Recientemente se ha descubierto que las nanopartículas ferromagnéticas (MNPS) son intrínsecamente catalizadores activos para reacciones de oxidación similar a la encontrada en peroxidasas naturales [5]. Las propiedades excelentes de estos materiales en comparación con sus homólogos "bulk", proporcionan un futuro muy prometedor para su uso en este campo [6–8].

Además, las MNPs tienen una clara ventaja en comparación con sus análogas basadas en proteínas, ya que son mucho más estables en un amplio rango de temperaturas y en distintos niveles de acidez. Por otra parte, la estabilidad y la reutilización de MNPs permite amplias aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales fenólicos.

## **OBJETIVOS**

El objetivo del presente trabajo, consiste en sintetizar nanopartículas de óxidos superparamagnéticos de hierro para ser utilizadas en el tratamiento de aguas contaminadas por fenol mediante el proceso Fenton heterogéneo.

## MATERIALES Y METODOS

**Síntesis de nanopartículas magnéticas:** La síntesis de nanopartículas de óxidos magnéticos de hierro fue realizada siguiendo la metodología propuesta por Sun y col. [9]. Se preparó una solución de sacarosa (3.33 g en 50 ml de H<sub>2</sub>O). Se agregó 1,53 g de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (ó 0,9 g de FeCl<sub>3</sub>) bajo agitación. Estas cantidades se establecieron con el propósito de obtener un tamaño de nanopartículas de 4 nm. Se agregaron, gota a gota, 4 ml de solución de NH<sub>3</sub> al 25% (p/p) hasta pH=10, momento en el cual se produce la precipitación de todo el Fe como FeO(OH). Se deja en agitación durante 30´ minutos. Se transfiere a un autoclave y se deja durante 48 h a una temperatura entre 453 - 473 K momento en el cual la sacarosa se hidroliza para dar fructosa y glucosa. Esta última se oxida al ácido glucónico y reduce parcialmente el Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup>; aparte ambos, glucosa y ácido glucónico actúan como surfactantes de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se deja enfriar y se centrifuga a 7500 rpm durante 25 min. Se separan las aguas madres color marrón (debido al FeO(OH) que no cristalizó) y se filtra el sólido decantado.

Se lava el sólido 3 veces con H<sub>2</sub>O en buchner, o hasta que no salga mas coloración amarronada. Se seca a 333 K durante una noche, obteniéndose un sólido negro con destellos amarronados.

**Caracterización:** los sólidos fueron caracterizados por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectroscopía Mössbauer (EM).

Los ensayos de TGA se realizaron en un equipo de TGA-DTA-DSC Shimadzu modelo TGA 50.

Los espectros Mössbauer se registraron empleando un espectrómetro convencional con aceleración constante equipado con una fuente de <sup>57</sup>Co (Rh). Para las medidas a temperatura ambiente (298 K), los absorbentes se prepararon para proporcionar una densidad efectiva de hierro natural de 10 mg/cm<sup>2</sup>. Se registraron también varios espectros a bajas temperaturas, hasta 30 K, usando para ello un criógeno de ciclo cerrado de He Displex DE-202. En este caso los absorbentes se prepararon colocando la muestra entre dos hojas de papel de aluminio para asegurar una buena conductividad térmica. La acumulación de los espectros se realizó en un analizador multicanal, desde donde son transferidos a una PC para el tratamiento de datos.

**Reacción Fenton:** se colocaron 10 ml de solución acuosa de fenol 2,60 mM con 50 mg de MNPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en un balón de tres bocas colocado sobre manta calefactora. Se agregaron 10 ml de buffer NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. La solución fue llevada a 318 K, agregándose 4 ml (1,2 M)

de  $H_2O_2$ , de la siguiente manera: 1 ml, a  $t=0$ ; 1 ml, a  $t = 20'$ , el resto 1 ml/h. La reacción fue llevada a cabo isotérmicamente, durante 6 h.

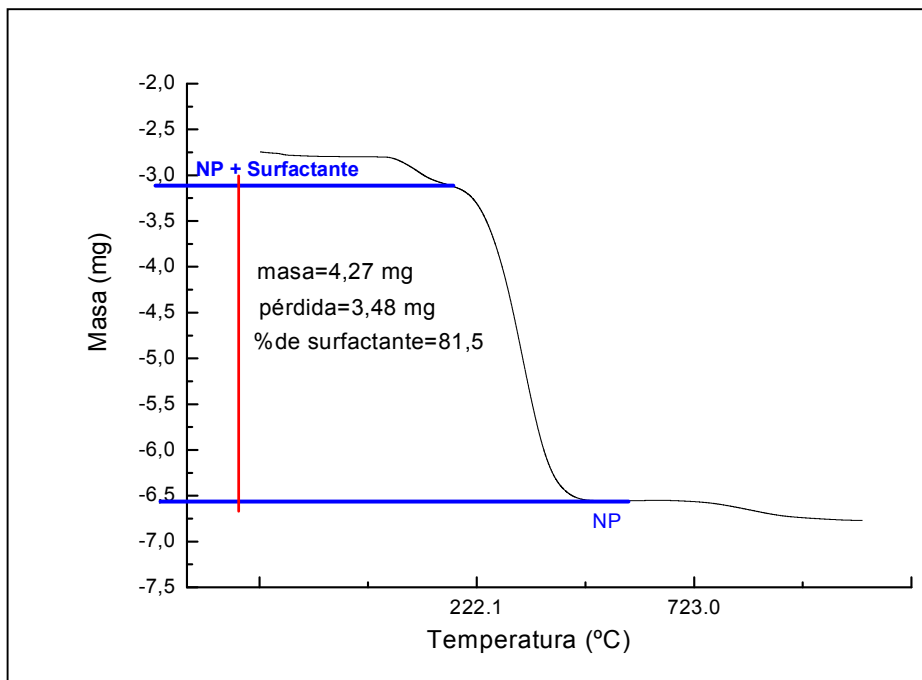
La evolución de la reacción fue llevada a cabo por cromatografía líquida de alta eficacia o high performance liquid chromatography (HPLC), técnica utilizada para separar los componentes de la mezcla de reacción basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

El equipo de HPLC es modelo 500 B marca Konik, equipado con una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 4,6 x 2500 mm, 15  $\mu$ m. En el mismo se inyectaron las muestras que fueron extraídas cada hora del medio de reacción. La corrida cromatográfica se llevo a cabo en una mezcla 72:28 de  $H_2O$ :Aceto Nitrilo con un 1% de Acido Acético para mejorar la separacion de los productos formados.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Análisis Termogravimétrico:** la determinación de la concentración de  $F_3O_4$ , así como el porcentaje de surfactante adherido a la superficie de las MNPs se realizó a través de la técnica de TGA.

En las figura 1 se muestra el termograma de las MNPs.



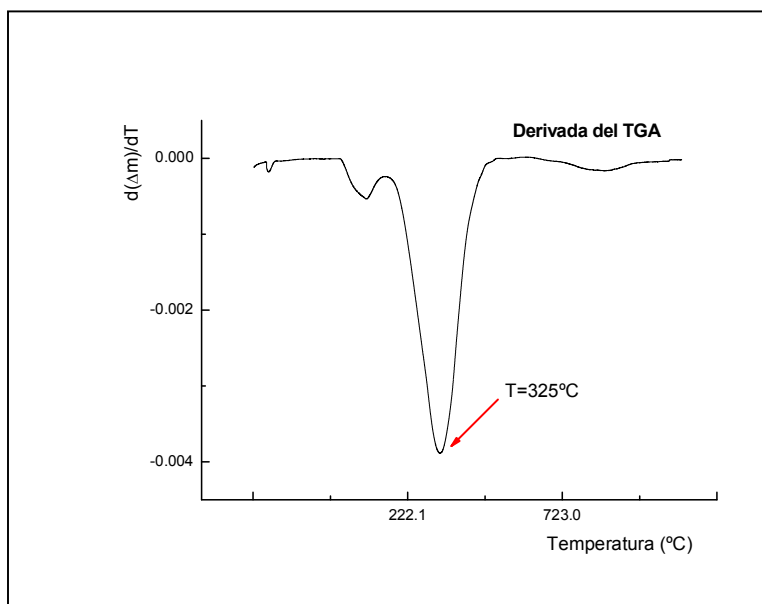
**Figura 1:** Pérdida de masa debido a la evaporación del surfactante

En la tabla 1 se muestran los valores de concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el porcentaje de surfactante que recubre las MNPs, la temperatura a la cual la velocidad de desprendimiento de surfactante (glucosa) es máxima y la temperatura a la cual dicho desprendimiento ha finalizado (Figura 3).

**Tabla 1:** Valores de concentración de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y porcentaje de surfactante obtenidos por TGA,  $T_{vm}$  y  $T_f$ .

Batch	% $\text{Fe}_3\text{O}_4$	% de surfactante desorbido	$T_{vm}$ (K)	$T_f$ (K)
S <sub>2</sub>	19.5	81.5	598	793

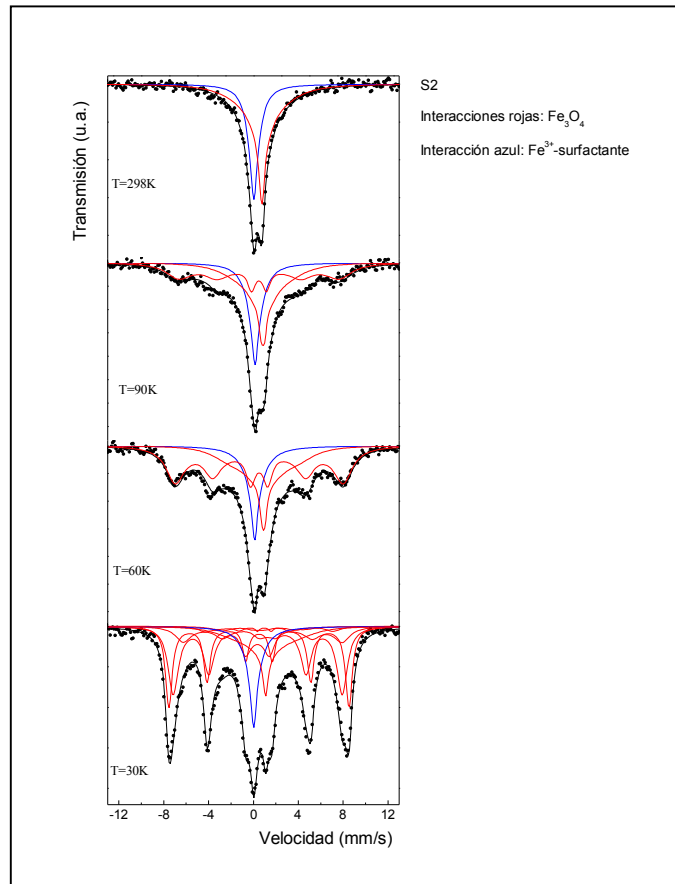
$T_{vm}$ : temperatura a la cual la velocidad de desprendimiento de surfactante es máxima.  
 $T_f$ : temperatura a la cual ha finalizado el desprendimiento del surfactante.



**Figura 2:** Derivada de la pérdida de masa debido a la evaporación de surfactante

**Espectroscopía Mössbauer:** esta técnica permite identificar las especies de Fe y sacar conclusiones acerca de sus propiedades magnéticas y de tamaño. Por este motivo se decidió obtener los espectros Mössbauer de la muestra a distintas temperaturas.

Cuando se analiza el espectro a 298 K se obtiene una señal que permite vislumbrar la existencia de dos señales relajantes una de las cuales se puede asignar (como se describe debajo) a magnetita superparamagnética y la restante a  $\text{Fe}^{3+}$  coordinado con glucosa y/o ácido glucónico que actúan como surfactantes.



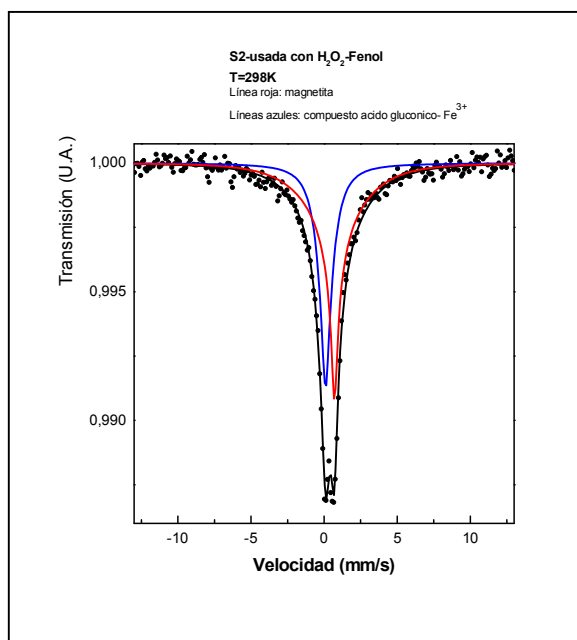
**Figura 3:** espectros Mössbauer de las MNPs a diferentes temperaturas.

Para dilucidar entre estas dos opciones se llevaron a cabo medidas a baja temperatura: 90, 60 y 30 K. Puede observarse (Figura 3) que el comportamiento de la muestra es típico de un sistema con propiedades superparamagnéticas, ya que al disminuir la energía térmica, los procesos de relajación se van “congelando”, las señales comienzan a ensancharse y finalmente se define un sextuplete a 30K.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Berry y col. [10] estudiando un monocristal de magnetita por espectroscopía Mössbauer a 4 K, existen cinco sitios diferentes de Fe en la estructura de la misma: tres sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  y dos sitios de  $\text{Fe}^{2+}$ . Sin embargo, en el presente sistema la situación es mas compleja porque debido al pequeño tamaño de los cristales, a 30 K aún no se ha logrado un bloqueo magnético completo. Así, el espectro a 30 K se ajustó con los cinco sextupletes correspondientes a la magnetita bloqueada, una señal central correspondiente a magnetita relajante y una señal central más intensa que tampoco se ha bloqueado aún, correspondiente a especies de hierro coordinadas con el surfactante (glucosa y/o ácido glucónico).

Observando los espectros obtenidos a 60 y 30 K, puede establecerse que la temperatura de bloqueo del sistema se encuentra comprendida entre estas temperaturas.

Las MNPS pueden ser removidas del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo y luego reutilizarlas en una nueva reacción. Con el propósito de corroborar la inalterabilidad de la estructura de las MNPs, luego del proceso de reacción, se tomó un espectro Mössbauer de las mismas a 298 K (Figura 4). En la figura puede observarse un doblete central, tal como puede verse en el espectro de las MNPs a 298 K (Figura 3), antes de ser usadas en la reacción química.



**Figura 4:** espectro Mössbauer de las MNPs luego de ser usadas en la reacción Fenton.

#### **Reacción Fenton:**

Con el objeto de analizar la influencia de las variables involucradas en el proceso Fenton, sobre la velocidad de descomposición del fenol, se modificó la masa de MNPs incorporadas al medio de reacción, como así también la temperatura de reacción. Puede observarse que para un mismo tiempo de reacción (96 h), un aumento de la masa de MNPs agregada, produce un incremento en la velocidad de desaparición del fenol (reflejado en la variación de la masa con respecto al tiempo, evaluada a  $t = t_0$ ) (Tabla 2)

Puede verse en la Tabla 2 y las Figuras 5 y 6 que incrementando al doble la masa de MNPs incorporadas, la conversión de fenol es prácticamente total en 5 horas de reacción a diferencia de cuando se agregaron 50 mg que fueron 8 horas de reacción.

**Tabla 2:** Masa de Surfactante + MNPs (mg) vs.  $d \text{ masa}/d t |_{t=t_0}$

Masa de Surfactante + MNPs (mg)	$d \text{ masa}/d t  _{t=t_0}$
50	-0.19
100	-0.23

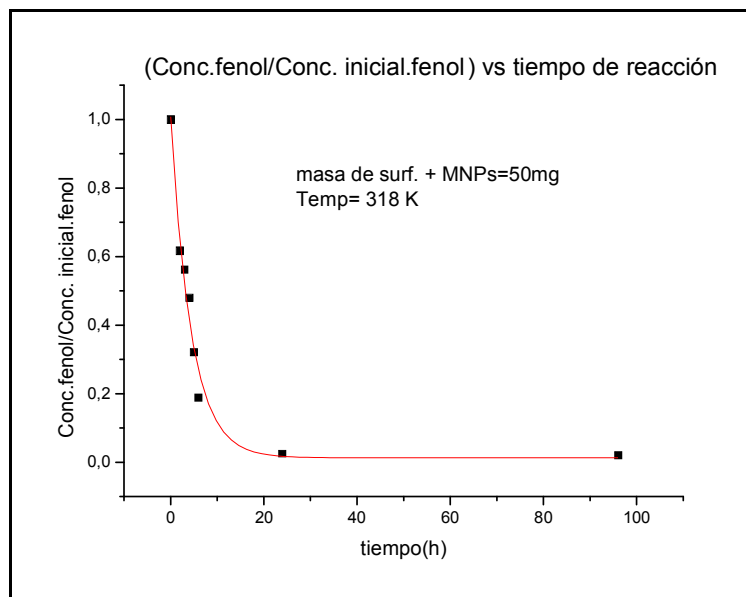
Es sabido que la reacción de oxidación Fenton es endotérmica. Por lo tanto la velocidad de oxidación aumenta con el incremento de la temperatura [11].

A partir del análisis anterior, se decidió aumentar la temperatura de reacción de 318 a 328 K, observando un incremento en la velocidad de descomposición del fenol, (reflejado en la variación de la masa con respecto al tiempo, evaluada a  $t = t_0$ , la cual disminuye aproximadamente un 100 %) (Tabla 3 y Figuras 5 y 7).

Teniendo en cuenta la temperatura de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (valor que no debe superarse) puede concluirse que un incremento en la temperatura de reacción produce conversiones de fenol más elevadas que las obtenidas aumentando al doble la masa de MNPs agregada.

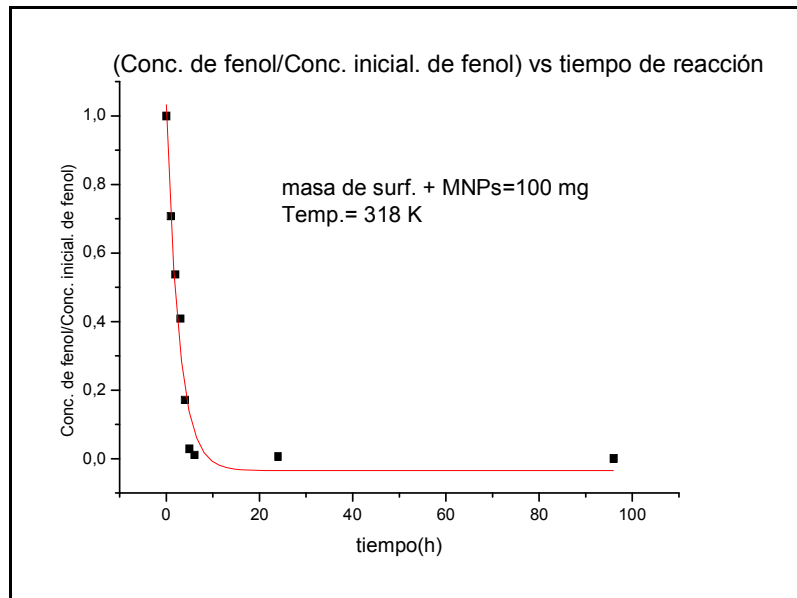
**Tabla 3:** Masa de Surfactante + MNPs (mg) vs.  $d \text{ masa}/d t |_{t=t_0}$

Temperatura de reacción (K)	$d \text{ masa}/d t  _{t=t_0}$
318	-0.19
328	-0.43

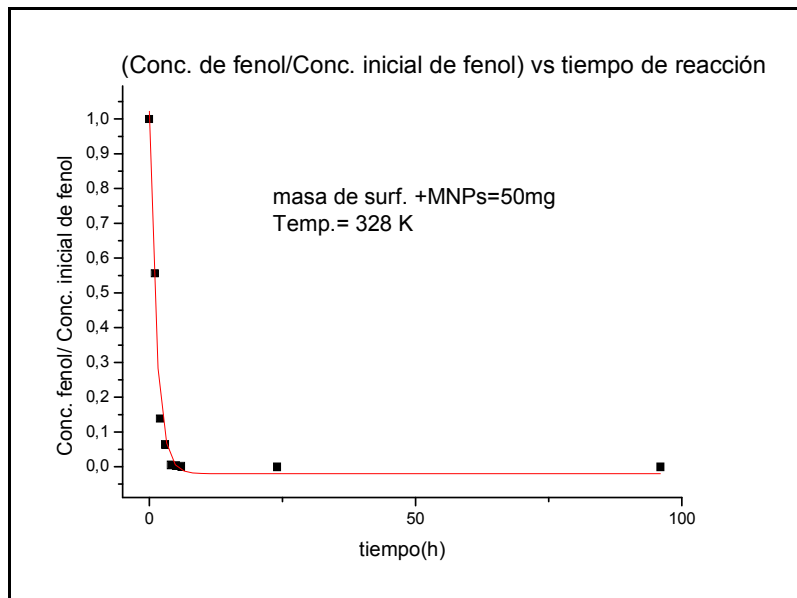


**Figura 5:** Variación de la concentración de fenol respecto a la concentración inicial en función del tiempo de reacción, en las condiciones indicadas en el recuadro.





**Figura 6:** Variación de la concentración de fenol respecto a la concentración inicial en función del tiempo de reacción, en las condiciones indicadas en el recuadro.



**Figura 7:** Variación de la concentración de fenol respecto a la concentración inicial en función del tiempo de reacción, en las condiciones indicadas en el recuadro.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han obtenido nanopartículas de óxidos de hierro magnéticos utilizando una técnica hidrotérmica de una sal inorgánica de hierro en un medio líquido. Empleando esta metodología ha sido posible obtener nanopartículas de muy pequeño tamaño, del orden de los 4 nm.

Utilizando la técnica de TGA se pudo determinar con precisión la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el porcentaje de surfactante, concluyéndose que el mismo se encuentra débilmente adsorbido en la superficie de las MNPs.

Empleando la espectroscopía Mössbauer se ha demostrado que las MNPs están constituidas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Se ha podido establecer que las MNPs poseen un comportamiento superparamagnético con temperaturas de bloqueo del orden de 30-60 K. Además, se pudo determinar que las MNPs no alteran su estructura, pudiéndose utilizar en reiterados procesos Fenton.

Las nanopartículas sintetizadas fueron utilizadas como catalizador para la reacción de Fenton heterogénea, en la eliminación de residuos contaminantes de las aguas. Pudo observarse que un incremento en la temperatura de reacción de 318 K a 328 K produce conversiones de fenol del orden del 100%, valor que no se obtiene aumentando al doble la masa de MNPs agregada.

## REFERENCIAS

- [1] Nevskaja, D.M., Castillejos-Lopez, E., Munoz, V., Guerrero-Ruiz, A. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004) 5786–5796.
- [2] Garcia-Molina, V., Lopez-Arias, M., Florczyk, M., Chamarro, E., Esplugas, S. *Water Res.* 39, (2005) 795–802.
- [3] Jiang, H.L., Tay, J.H., Maszenan, A.M., Tay, S.T. *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006) 6137–6142.
- [4] Tarr, M.A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: environmental and Industrial Applications*. M. Dekker, New York., 2003.
- [5] Gao, L., Zhuang, J., Nie, L., Zhang, J., Zhang, Y., Gu, N., Wang, T., Feng, J., Yang, D., Perrett, S., Yan, X. *Nat. Nano.* 2 (2007) 577–583.
- [6] Niemeyer C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 4128, 2001.
- [7] Hood J. D., Bednarski, M., Frausto, R., Guccione S., Reisfeld, R. A., Xiang, R. and Cheresch, D. A. *Science* 296 (2002) 2404.
- [8] Grainger, D. W. and Okano, T. *Adv. Drug Del. Rev.* 55 (2003) 311
- [9] Sun, X., Zheng, Ch., Zhang, F., Yang, Y., Wu, G., Yu, A., and Guan, N., *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009) 16002–16008.
- [10] Berry, F. J., Skinner, S. and Thomas, M.F., *J. Phys.: Condens Matter*, 10, (1998) 215-220
- [11] Zhang H., Choi H.J., Huang C.. *Journal of Hazardous Materials*, 125, (2005)166-174.