

## NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECUBIERTAS POR ÁCIDO POLIACRÍLICO ÚTILES COMO CATALIZADORES EN PROCESOS FOTO-FENTON

Laura M. Sanchez<sup>1, \*</sup>, Daniel Actis<sup>2</sup>, Pablo Ochoa Rodríguez<sup>3</sup>, Verónica Elías<sup>3</sup>, Griselda Eimer<sup>3</sup>, Verónica Lassalle<sup>4</sup>, Pedro Mendoza Zélis<sup>2</sup>, Vera A. Alvarez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET - Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP). Av. Colón 10890, Mar del Plata, 7600, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Física de La Plata (IFLP), CONICET-Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). La Plata, 1900, Argentina.

<sup>3</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) (UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP: 5016 Córdoba, Argentina.

<sup>4</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

\*e-mail: lsanchez@mdp.edu.ar

### Introducción

En la actualidad, una de las principales problemáticas que sufre la humanidad es la falta de recursos hídricos, muchas veces asociada a la contaminación de los mismos ya sea por la actividad industrial, agrícola, o el propio crecimiento demográfico. En la bibliografía se encuentran descriptas una gran cantidad de técnicas para revertir su contaminación, incluyendo tratamientos físicos, químicos y biológicos. Muchos de los procedimientos comúnmente empleados para remediar aguas presentan problemas técnicos y son costosos, por lo cual persiste la necesidad de desarrollar tecnologías alternativas de mayor eficiencia y menor costo.

Recientemente se ha incrementado el uso de nanopartículas magnéticas (MNPs) en tecnología e ingeniería asociadas a remediación y tratamiento de aguas. En el presente trabajo se desarrollaron y caracterizaron MNPs basadas en óxidos de hierro recubiertas de ácido poliacrílico (PAA) para ser empleadas como agentes catalíticos en procesos de degradación tipo Foto-Fenton.

### Materiales y métodos

Se prepararon MNPs mediante coprecipitación de sales de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Laboratorios Cicarelli, Argentina) en presencia de PAA (Mw 5000 g/mol, Polysciences). La técnica empleada está basada en estudios previos del grupo de investigación (Sanchez, 2018) y en esta oportunidad se modificaron la base empleada (NaOH en lugar de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y la atmósfera de síntesis (aire ambiente en lugar de atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ ).

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas: identificación de óxidos mediante difracción de rayos X (DRX), análisis de tamaño hidrodinámico y potencial zeta mediante dispersión de luz dinámica (DLS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), composición por TGA, magnetometría SQUID y de muestra vibrante (VSM), entre otras.

En cuanto a la determinación de la actividad de las MNPs como catalizadores en procesos Foto-Fenton,

### Resultados

El análisis de los resultados obtenidos por DRX y TGA muestran que las MNPs preparadas contienen los seis picos de difracción característicos correspondientes a cristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 30.2^\circ, 35.7^\circ, 43.4^\circ, 53.7^\circ, 57.4^\circ, \text{ y } 62.9^\circ$ ) (Lin, 2005), y que el contenido porcentual de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es cercano al 50%. En la Figura 1 puede verse que no hay otras señales de DRX significativas.

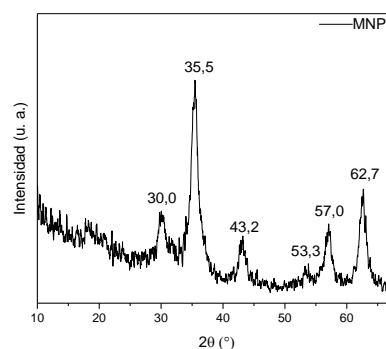


Figura 1. Difractograma de rayos X de las MNPs preparadas.

En las Figuras 2 y 3 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de potencial z y diámetro hidrodinámico. En ambos casos se obtuvieron resultados similares a aquellos alcanzados para sistemas análogos preparados previamente (Sanchez, 2018).

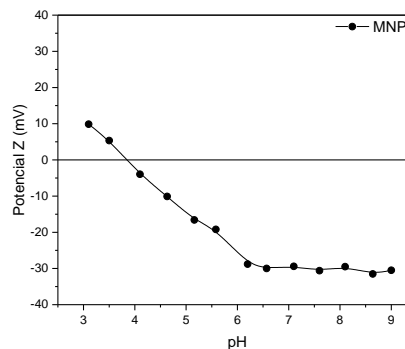
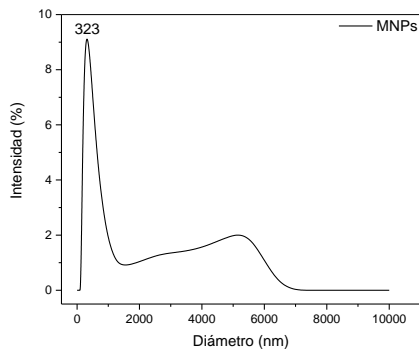


Figura 2. Potencial z de las MNPs preparadas en función del pH del medio.

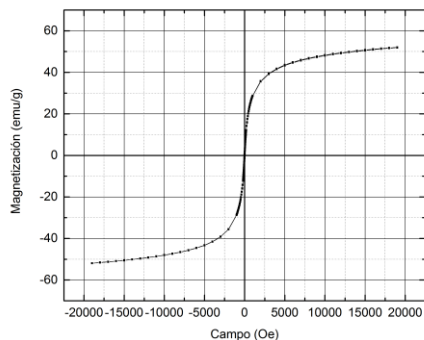
En lo que respecta a la actividad y propiedades magnéticas, los resultados obtenidos demuestran que hay una buena respuesta ante un estímulo magnético (Figura 4), y que la magnetización de saturación es del orden de 50 emu/g (Figura 5).



**Figura 3.** Diámetro hidrodinámico de las MNPs preparadas.

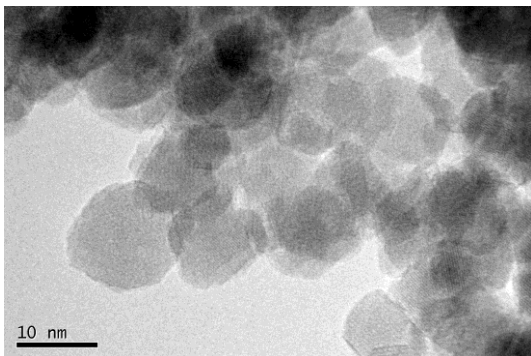


**Figura 4.** Respuesta de las MNPs preparadas ante un estímulo magnético.



**Figura 5.** Magnetización por gramo de óxido en función del campo magnético aplicado a las MNPs preparadas.

Mediante microscopía TEM se obtuvieron imágenes de las MNPs preparadas que permiten observar núcleos de  $Fe_3O_4$  sin aglomeraciones con un tamaño aproximado de 10 nm (Figura 6).



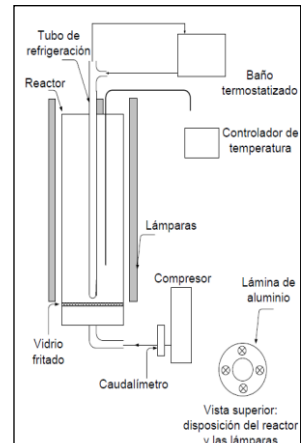
**Figura 6.** Imagen obtenida mediante microscopía TEM de las MNPs preparadas.

En cuanto a la determinación de la actividad de las MNPs como catalizadores en procesos Foto-Fenton, las mismas fueron puestas a prueba en ensayos de degradación del colorante ácido naranja 7 (AO7), contaminante presente en efluentes provenientes de la industria textil. Se determinó la actividad catalítica en base a la comparación de distintas condiciones de reacción. Se realizaron pruebas blanco, con las cuales contrastar luego los resultados conseguidos con las MNPs. En este sentido, para los ensayos con radiación UV-Vis, se utilizó un reactor tubular (Fig. 6) en cuyos laterales se ubican cuatro lámparas UV-Vis (Actinic BL 20 W, Philips) que tienen un espectro de emisión entre 350 nm y 400 nm. El sistema se mantiene con refrigeración, asegurando una temperatura de 20 °C en el medio de reacción. Además, se suministra aire desde la parte inferior del reactor, a los fines de garantizar una adecuada suspensión del catalizador.

Para los ensayos con radiación visible, se utilizó un reactor batch que consiste en un recipiente agitado, rodeado de módulos LED de alta potencia (10 W cada uno) que tienen un espectro comprendido entre los 400 nm y 700 nm. Para hacer llegar aire al seno de la reacción, se utiliza un difusor, y no es necesario refrigerar.

Se evaluó el impacto, en la actividad fotocatalítica de las MNPs, de la ausencia o presencia de  $H_2O_2$ , el tipo de radiación empleado, y el ajuste de pH del medio (acidificación).

En todos los casos, a los fines de garantizar el equilibrio adsorción/desorción previo al comienzo de la reacción, el sistema compuesto por las MNPs y el colorante fue puesto en agitación durante 45 min y en la oscuridad. Antes de dar paso a la radiación, son tomadas muestras de reacción para obtener los datos de concentración inicial ( $C_0$ ), porcentaje de adsorción, y concentración de partida. Luego, se toma muestra a regulares intervalos de tiempo, y el valor de la concentración ( $C$ ) se monitorea midiendo la absorbancia del medio a 485 nm en un espectrofotómetro Persee T7DS. El porcentaje de degradación del contaminante se calcula como  $X = (C_0 - C) * 100 / C_0$ . El grado de mineralización fue determinado a partir de las mediciones TOC de las muestras iniciales y finales. Esto se realizó en un equipo TOC 5050A Shimadzu.



**Figura 6.** Sistema de reacción foto-catalítico empleado para radiación UV-Vis.

Los ensayos de degradación demostraron que los materiales preparados son capaces de catalizar la degradación de AO7 aún en presencia de irradiación tipo LED-Vis (Tabla 1).

**Tabla 1.** Ensayos de degradación de AO7.

Radiación	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (117 µL)	pH (3.5)	MNPs	Resultados	
				Degradación (%)	Observaciones
Uv-Vis	Si	Si	No	55	No mineraliza
LED-Vis	Si	Si	No	0	
Uv-Vis	No	Si	No	17	No mineraliza
Uv-Vis	No	No	Si	0	No hay adsorción
Uv-Vis	Si	No	Si	0	No hay adsorción
No	No	Si	Si	0	No hay adsorción
Uv-Vis	No	Si	Si	0	No hay adsorción
Uv-Vis	Si	Si	Si	67	5% de adsorción
LED-Vis	Si	Si	Si	36	7% de adsorción

## Conclusiones

Se ha logrado preparar con éxito MNPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recubiertas por ácido poliacrílico mediante un procedimiento sencillo y de bajo costo, optimizando una técnica que fue anteriormente expuesta por los autores. Los materiales se caracterizaron mediante diversas técnicas, y se probó su actividad como agentes catalíticos en procesos de degradación tipo Foto-Fenton para tratar contaminantes acuosos (AO7). Los resultados obtenidos son promisorios.

## Referencias

- Lin, C.L.; Lee, C.F.; Chiu, H.Y. (2005). "Preparation and properties of poly(acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid". *J Colloid Interface Sci.* 291, pp. 411-420. doi:10.1016/j.jcis.2005.05.023
- Sanchez, L.M.; Martin D.A.; Alvarez, V.A. y Gonzalez, J.S. (2018). "Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence". *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 543, pp. 28-37. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.01.050

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONICET, ANPCyT, UNMDP, UTN-FRC.