

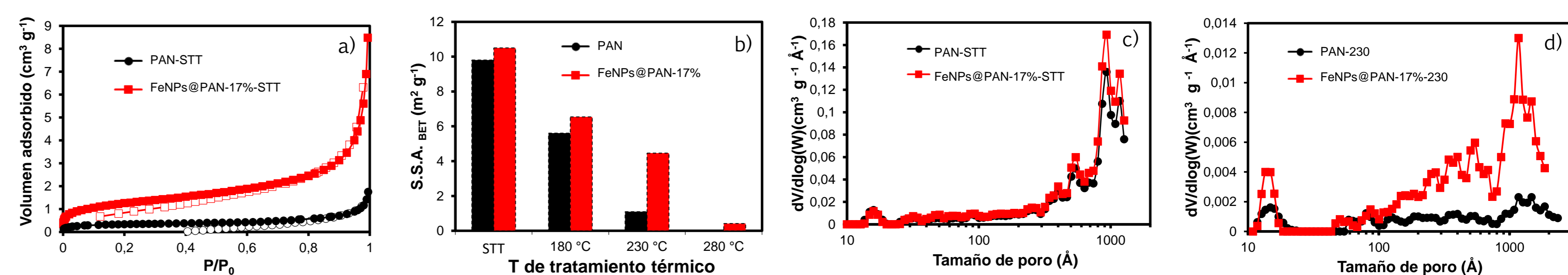
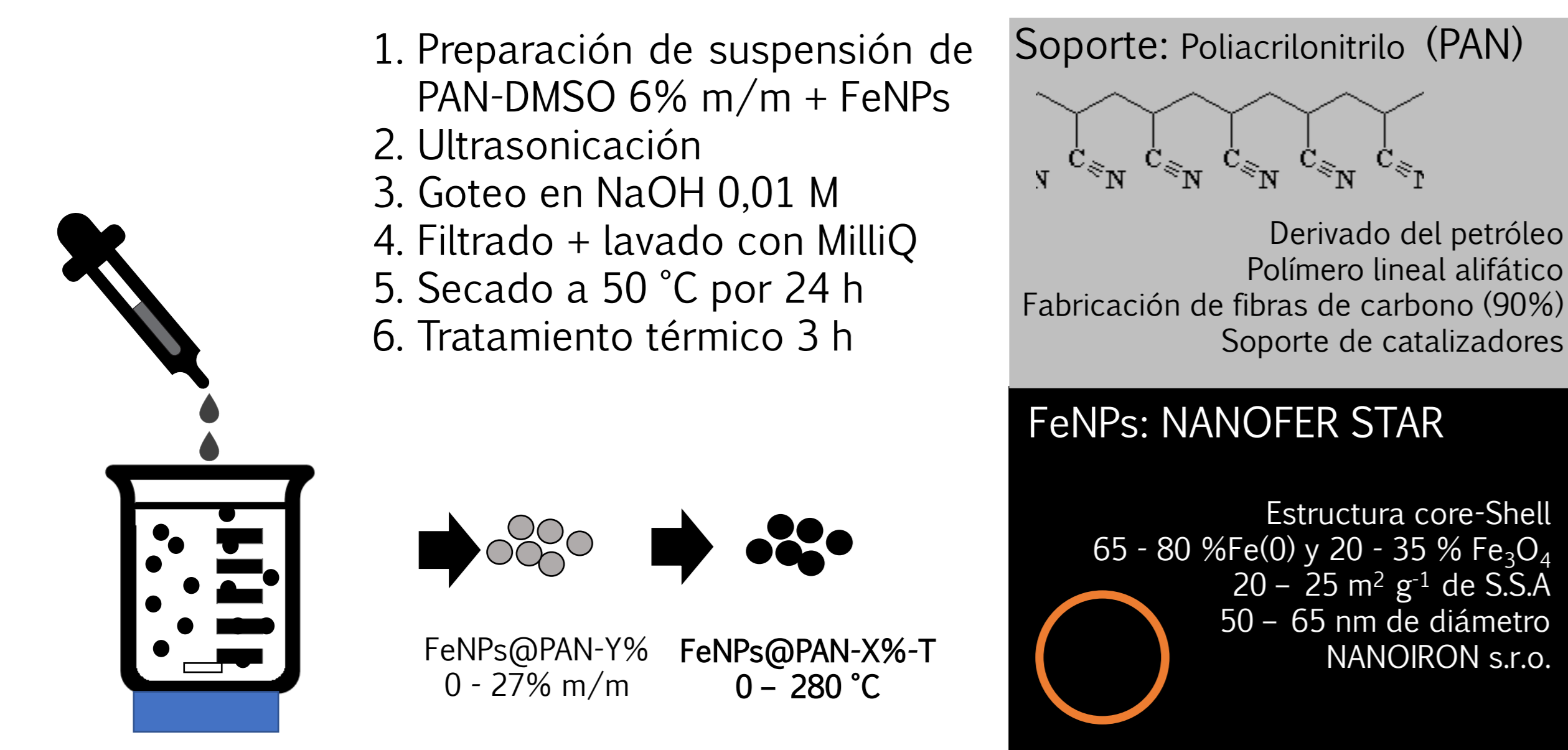
XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUIMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

MORFOLOGÍA, ESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE INMOVILIZADAS EN ESFERAS DE POLIACRILONITRILO

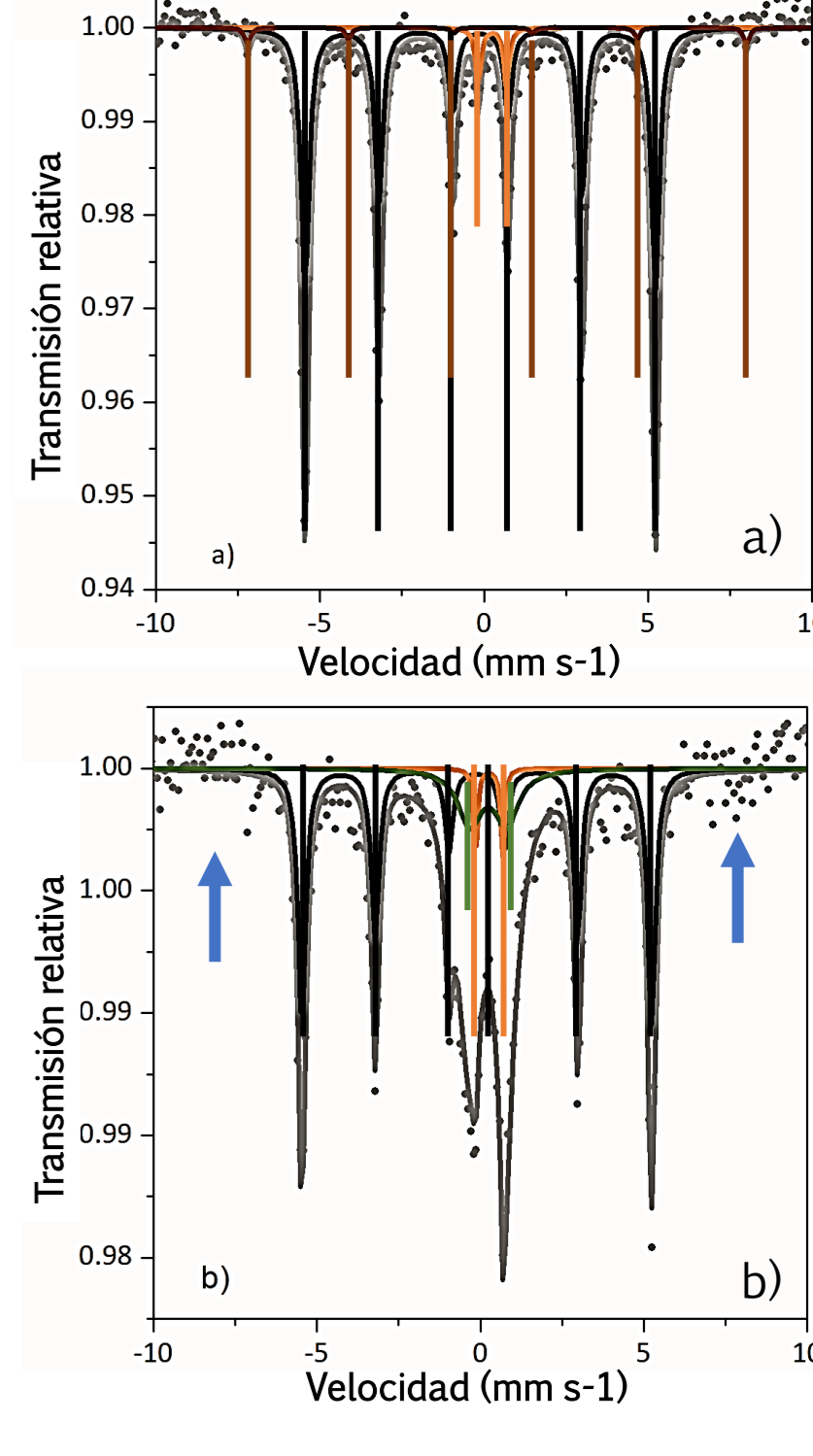
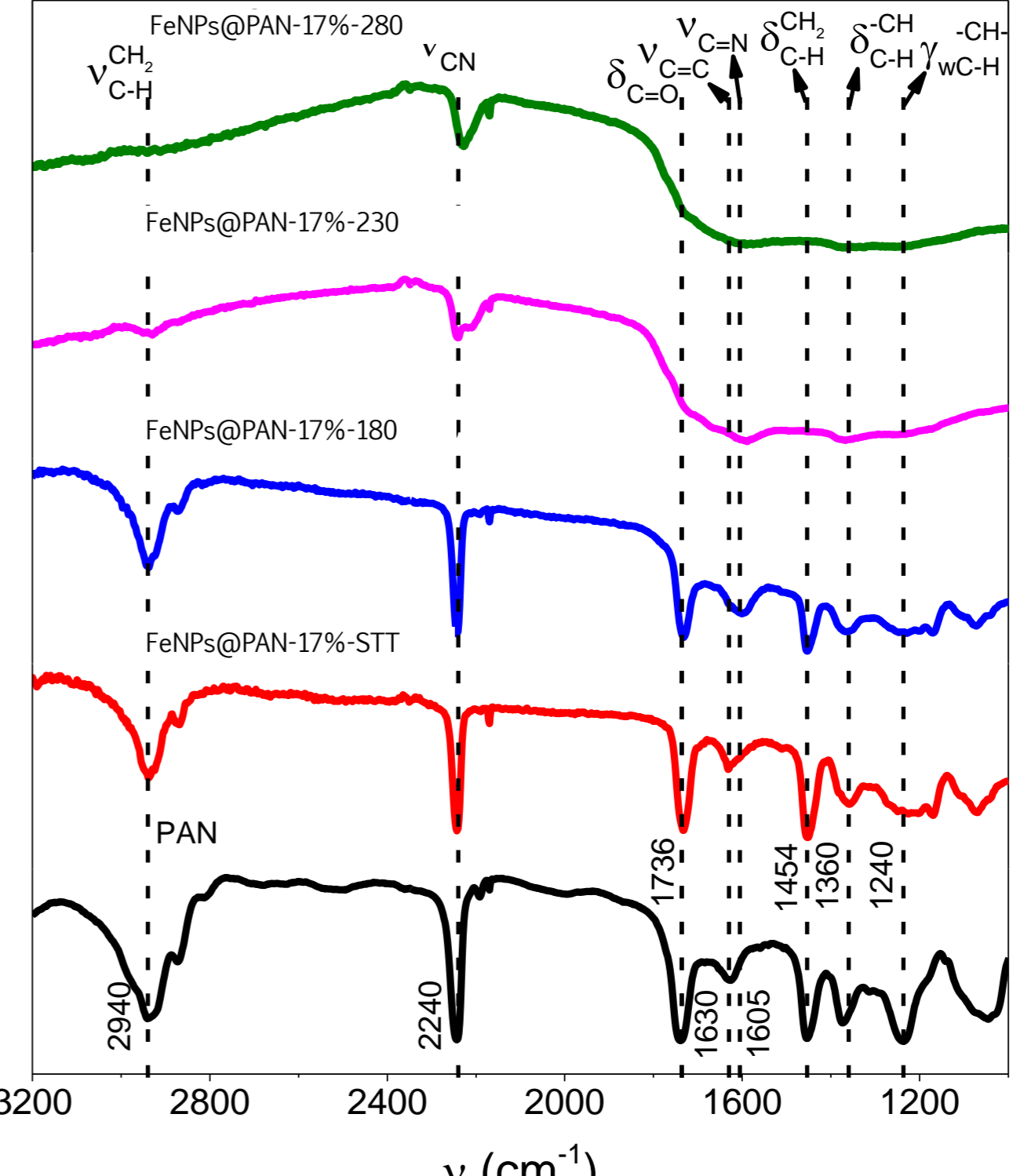
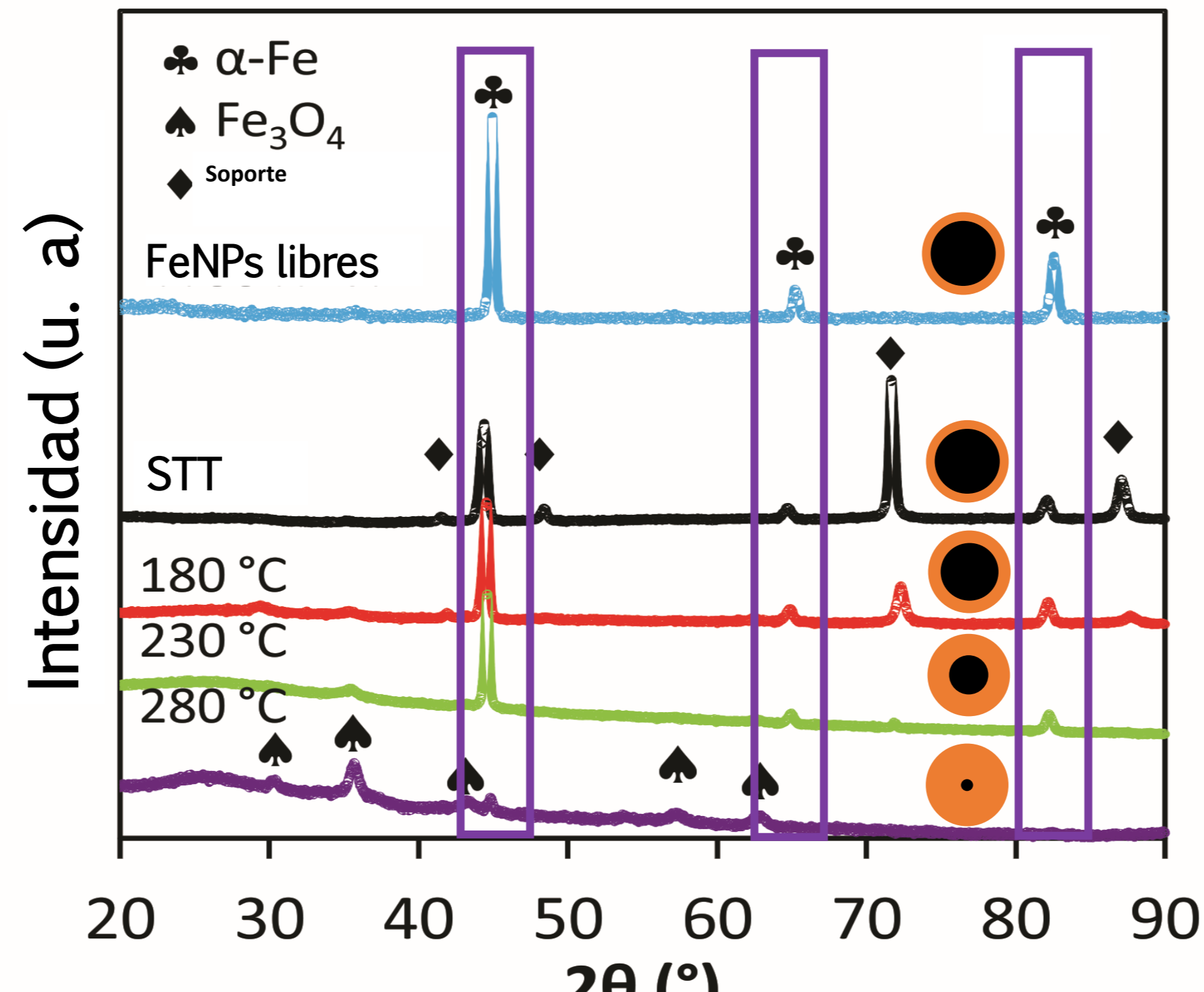
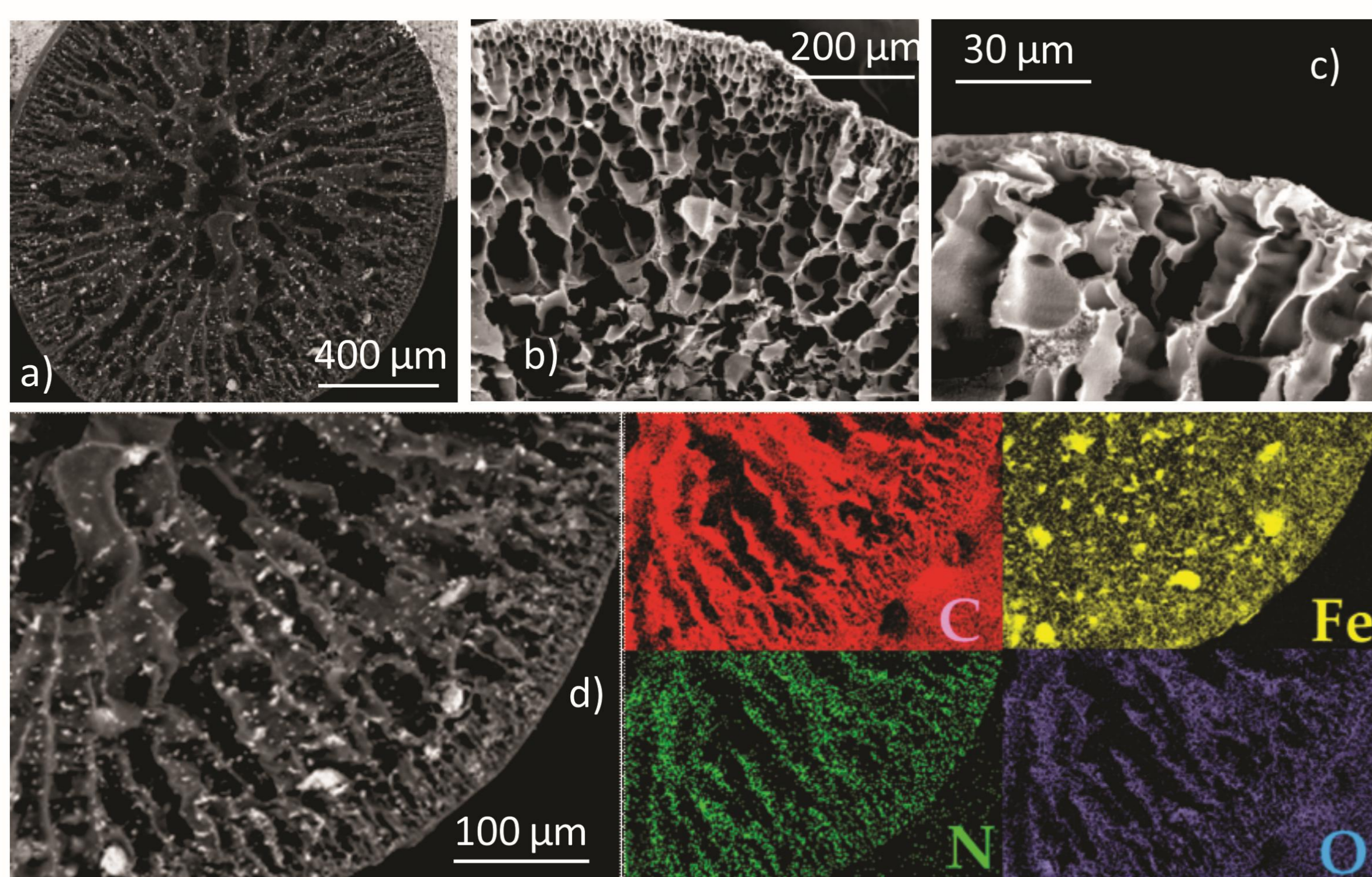
V. N. Montesinos^{1,2}, C. P. Ramos^{3,4}, A. L. Larralde⁵, and N. Quici^{3,2}

¹DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina.
²Centro Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina.
³Departamento de Física de la Materia Condensada, GlyA, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina.
⁴INN, CNEA-CONICET, Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
⁵Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ECUY-UNSAM, Martín de Irigoyen 3100, San Martín, 1650, Buenos Aires, Argentina.
^{*}vnmontesinos@gmail.com

La inmovilización de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) en soportes poliméricos es una estrategia promisoriosa para su uso en la remoción de contaminantes acuosos a través de sistemas de lecho fijo. En el presente trabajo se mostrará la caracterización de nanocompuestos (NCs) de FeNPs inmovilizadas en poliacrilonitrilo (PAN)¹. Se analizarán tanto la morfología, estructura, composición y propiedades magnéticas del material de soporte como de las nanopartículas encapsuladas. Finalmente se analizará el potencial de las propiedades magnéticas de los NCs para el monitoreo de su reactividad *in operando*.

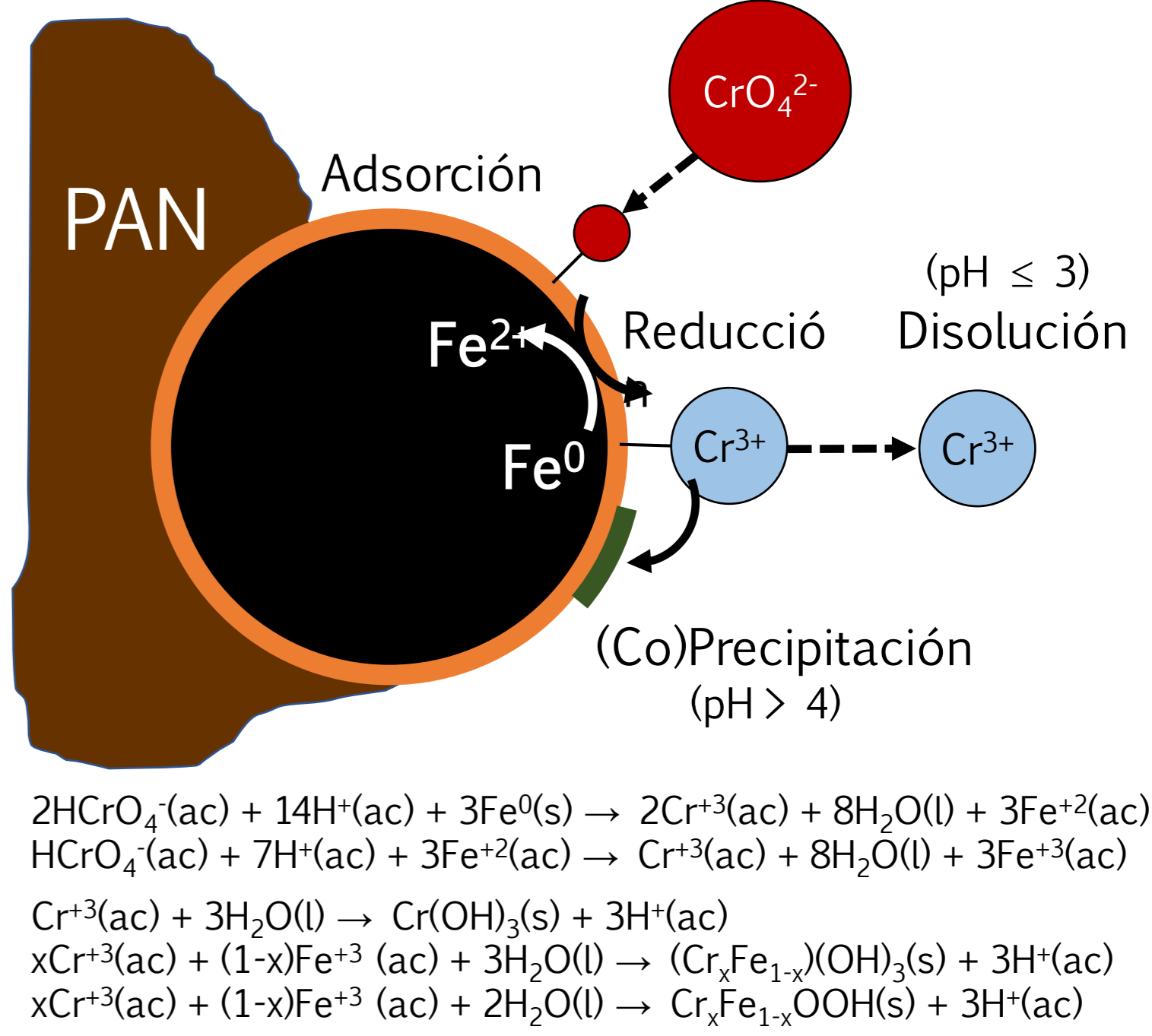
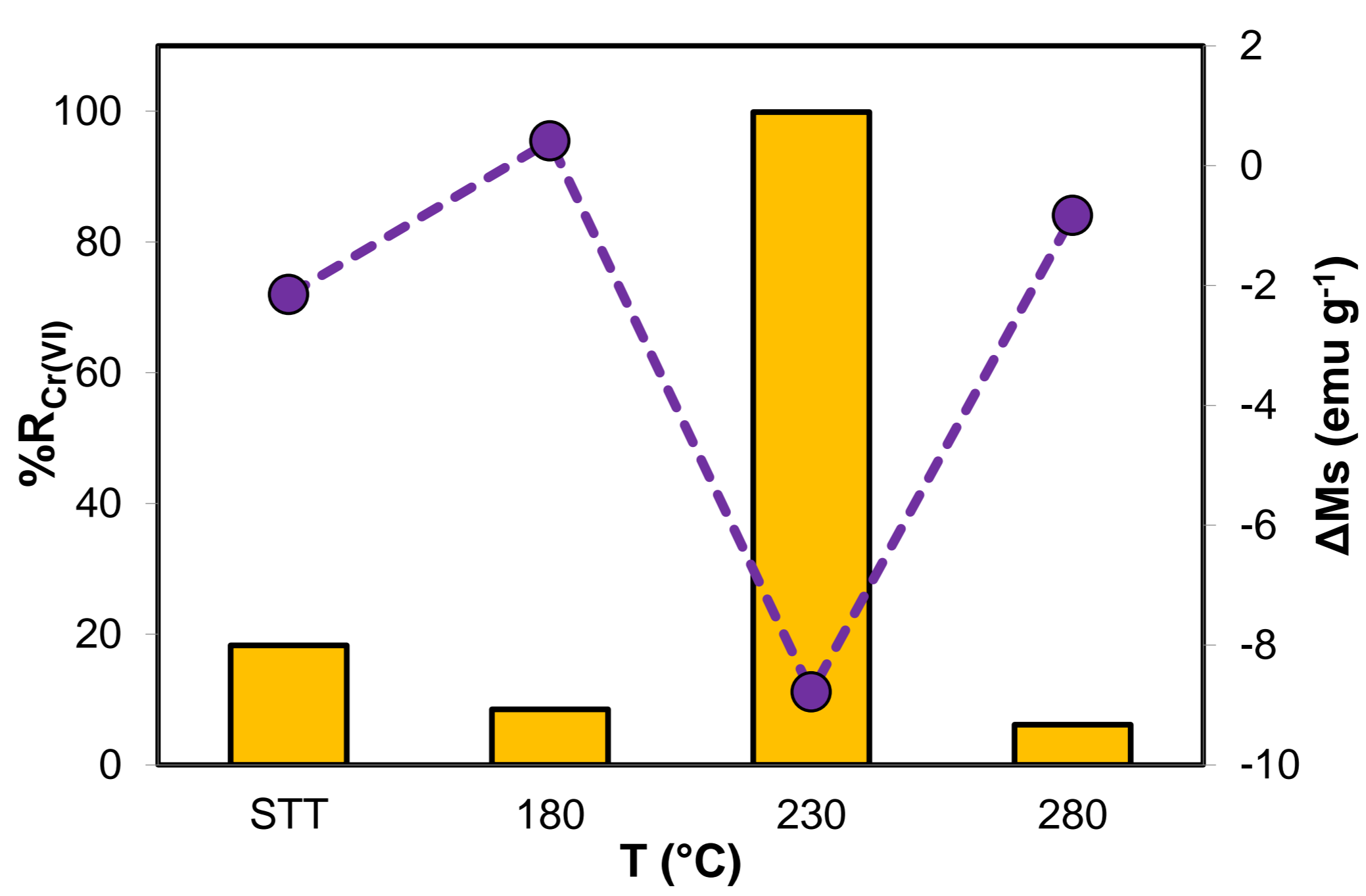
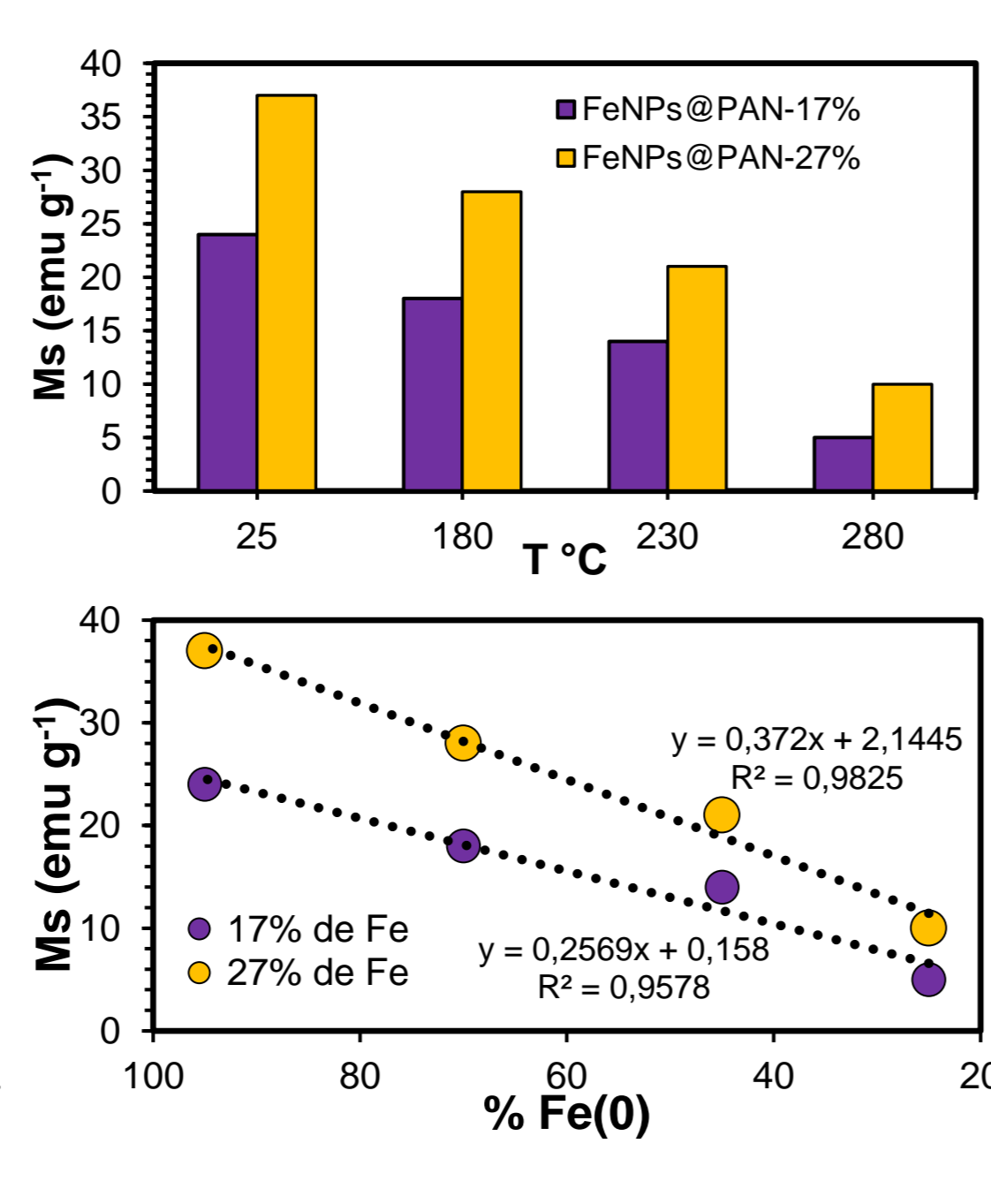
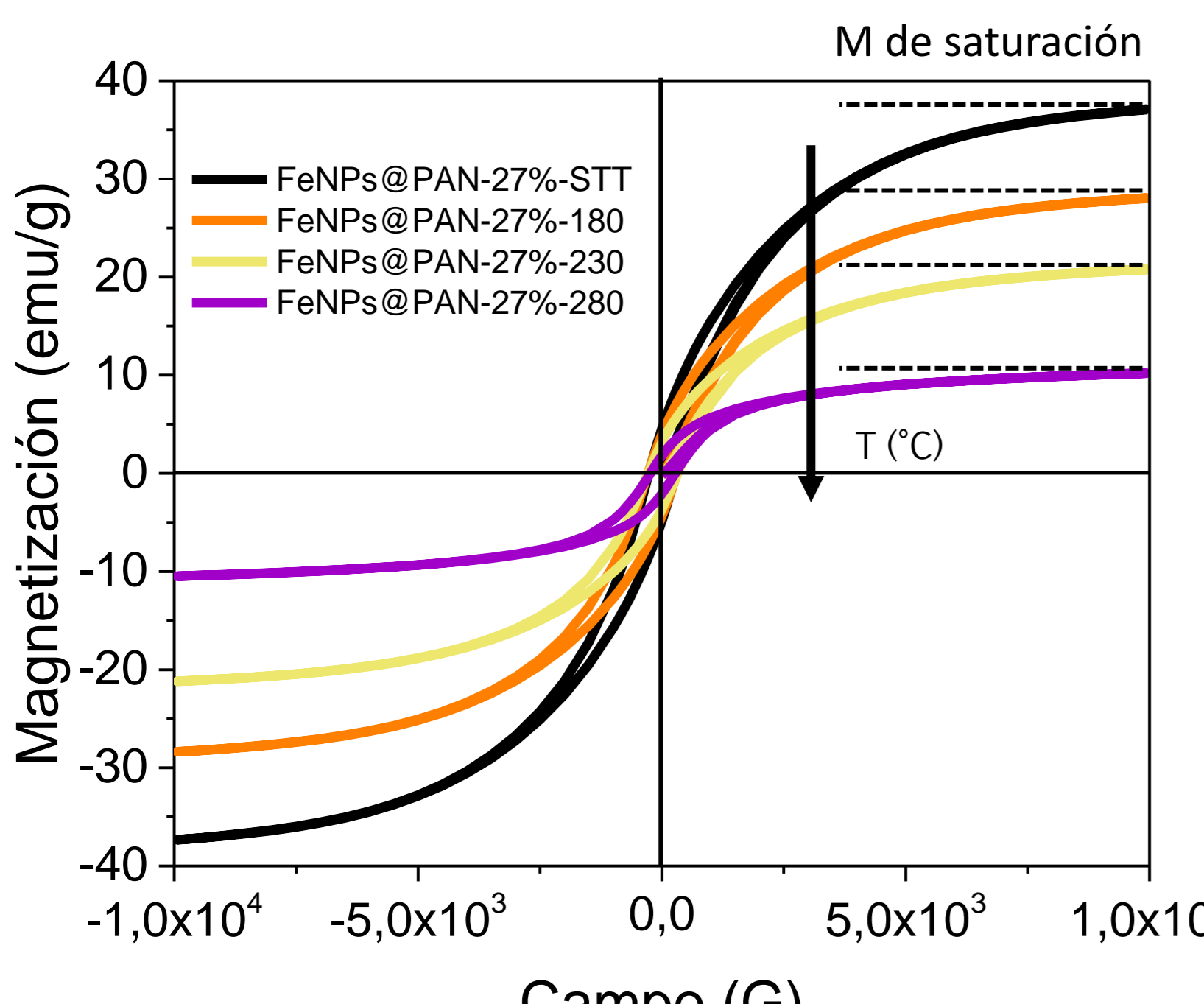


• Curvas de adsorción-desorción tipo II para PAN y NCs: estructura macroporosa.
• S.S.A disminuye con T de tratamiento térmico por contracción de las esferas.
• Las FeNPs previenen la disminución de la SSA: la disminución del SSA es mayor para esferas de PAN puro.
• Se identifican tres regiones con tamaño de poro diferenciado: 10-20 Å, 50-750 Å y 750-1100 Å.
• La intensidad de las curvas es mayor en presencia de FeNPs.
• A mayor T de tratamiento térmico mayor diferencia de intensidad.
(Nano + micro+ macro) porosidad = Esferas jerárquicamente porosas



- Esferas milimétricas (1-3 mm)
- Estructura interna microporosa acanalada
- C, N y O distribuidos homogéneamente en el soporte
- FeNPs distribuidas aleatoriamente en aglomerados micrométricos irregulares
- α-Fe es la fase dominante hasta 230 °C
- A T > 230 °C las FeNPs se oxidan casi completamente formando magnetita y/o maghemita.
- Indicaría un ensanchamiento de la capa de óxidos externa.
- T ≥ 180 °C: débiles señales de C=C y C=N; formación de éteres tensionados, carbonilos y nitrilos en aire: CICLACIÓN. Mayor resistencia mecánica.
- T ≥ 230 °C cae intensidad de C≡N, C=O y alifáticos
- Al aumentar T, se ensancha el pico de 2240 cm⁻¹ indicando enlace con Fe(II) o Fe(III); no ocurre con PAN puro.
- FeNPs: 90% Fe(0) + Fe₃O₄ no estequiométrica + Óxido de Fe(III) superparamagnético
- FeNPs@PAN-17%-230: 50% Fe(0) + β-FeOOH + Fe₃O₄ y/o γ-Fe₂O₃

Nanocompuestos: porosidad jerárquica + Conservación de α-Fe + mejora de resistencia mecánica + interacción nanopartícula soporte



Curvas de histéresis medidas por VSM para FeNPs@PAN-27%-Y

a) Ms vs T de tratamiento térmico; b) Ms vs %Fe(0). Valores de %Fe(0) tomados de Kašlík *et al.*,² 2018, CEJ

Porcentaje de remoción de Cr(VI) (%R_{Cr(VI)}) y variación de Ms luego de reacción con Cr(VI) (ΔMs) vs T de tratamiento térmico para FeNPs@PAN-27%. Condiciones: [Cr(VI)]₀ = 65 μM, pH 3, 25 °C, tiempo de reacción = 4 h; m_{esferas} = 0,18 g

- Disminución de la magnetización de saturación (Ms) y susceptibilidad (no se muestra) con la temperatura de tratamiento térmico.
- Disminución de Ms con T de tratamiento térmico. Correlaciona con menor proporción de Fe(0).
- 230 °C: máxima capacidad de remoción (100%)
- > 230 °C: ausencia de Fe⁰
- < 230 °C: 1) elevada hidrofobicidad impide el mojado de los poros; 2) mayor extensión de capa de óxidos en "shell", mayor concentración de defectos, mayor reactividad.
- A mayor remoción de Cr(VI), mayor consumo de Fe(0) y mayor disminución de Ms

¿Es posible monitorear la reactividad de las FeNPs inmovilizadas por medio de mediciones magnéticas externas?

- Se consiguió la síntesis reproducible y caracterización de nanocompuestos de FeNPs@PAN con diferente carga de FeNPs y a diferente T de tratamiento térmico.
- Las esferas de FeNPs@PAN mostraron buena capacidad de remoción de Cr(VI) en agua a pH ácido
- Se encontró una fuerte correlación entre disminución de Fe(0) y reactividad ante Cr(VI), lo que permitiría el monitoreo externo *in operando* de dicha reacción

¹S. J. Tesh and T. B. Scott, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6056.
²J. Kašlík, J. Kolařík, J. Filip, I. Medřík, O. Tomanec, M. Petr, O. Malina, R. Zbořil and P. G. Tratnyek, *Chem. Eng. J.*, 2018, **354**, 335.

Lxs autorxs agradecen a las instituciones de filiación, al FONCyT y al FONARSEC por el financiamiento necesario para el desarrollo de este trabajo.