

# SÍNTESIS Y EMPLEO DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO INMOVILIZADAS EN QUITOSANO PARA REMOCIÓN DE Cr(VI) EN AGUA

Ignacio D. Rychluk<sup>1, 2</sup>, Víctor N. Montesinos<sup>2, 3</sup> y Natalia Quici<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Sabato, CNEA-UNSAM, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina

<sup>2</sup>DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina

<sup>3</sup>Centro Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina

danielrychluk@gmail.com

## Introducción

La inmovilización de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) es una vía para facilitar su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos en sistemas de flujo continuo, evitando costosos procesos de separación del sólido post-tratamiento<sup>1</sup>. En este trabajo, se sintetizaron nanocompuestos (NCs) de FeNPs inmovilizadas en quitosano (QS) que fueran mecánicamente resistentes y preservaran la reactividad de las FeNPs, evaluada por remoción de Cr(VI) en agua.

## Síntesis de NCs

### FeNPs - Biogel de quitosano

[QS] = 20 g L<sup>-1</sup>  
[FeNPs] = 10 g L<sup>-1</sup>  
[CMC] = 4 g L<sup>-1</sup>

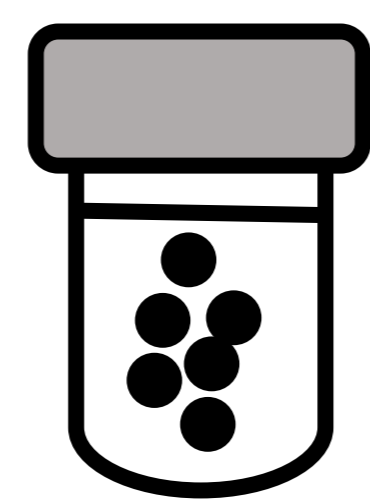
Se hizo uso diferenciado de QS de peso molecular medio (QSM) y alto (QSA).

NaOH 20 g L<sup>-1</sup>  
(desoxigenada)



Agitación 24 h + lavado

Conservación en agua milliQ desoxigenada

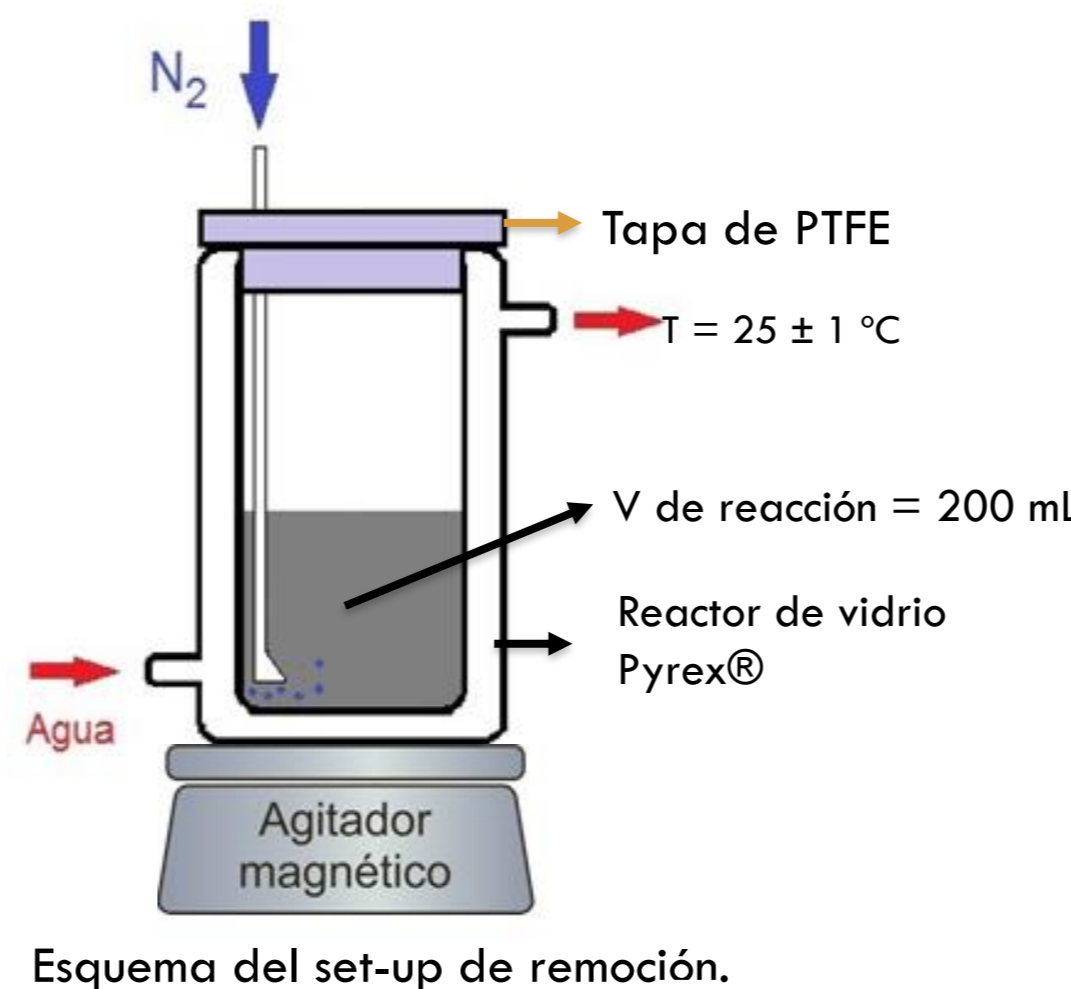


Características de las FeNPs comerciales usadas en la síntesis de NCs<sup>2</sup>

FeNPs	Presentación	Composición	Tamaño (nm)	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	%Fe <sup>0</sup> s
NSTAR	Polvo	Fe(0) ≥ 65-80% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ≤ 20-35%	50-65	20-25	84
N25	Suspensión acuosa (pH 11, 240 g L <sup>-1</sup> )	Fe(0) = 80-85% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 15-20%	40-65	25	89

<sup>2</sup>Determinado por desplazamiento de H<sub>2</sub>

## Set-up experimental de remoción de Cr(VI)



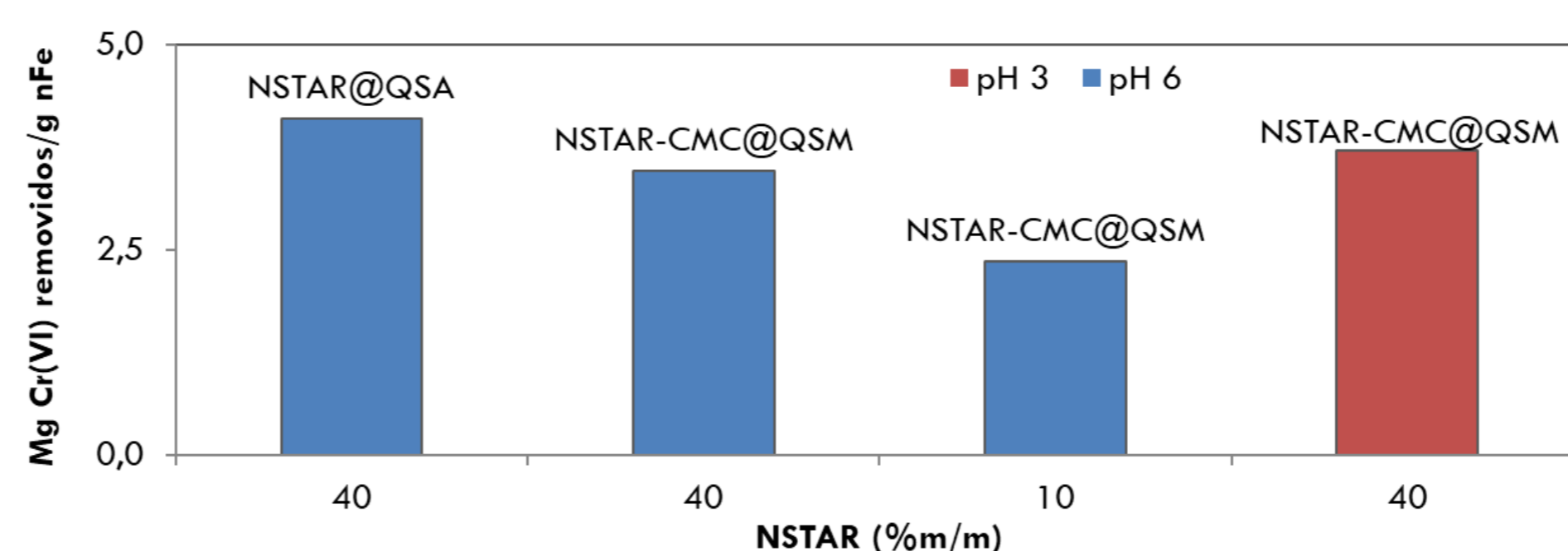
Esquema del set-up de remoción.

- Preparación de solución de Cr(VI) 65 μM ajustando su pH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH 0,5 M.
- Incorporación de los NCs al reactor encamisado.
- Monitoreo continuo de temperatura (T) y pH.
- Toma de muestras a tiempos regulares para determinación de Cr(VI).

### Condiciones iniciales

Relación molar Fe:Cr	55
[Cr(VI)] <sub>0</sub>	65 μM
pH	3 o 6 (inicial)
Tiempo	120 min
Material de remoción	NCs de NSTAR en QSM y QSA.

## Eficiencias de remoción de Cr(VI)

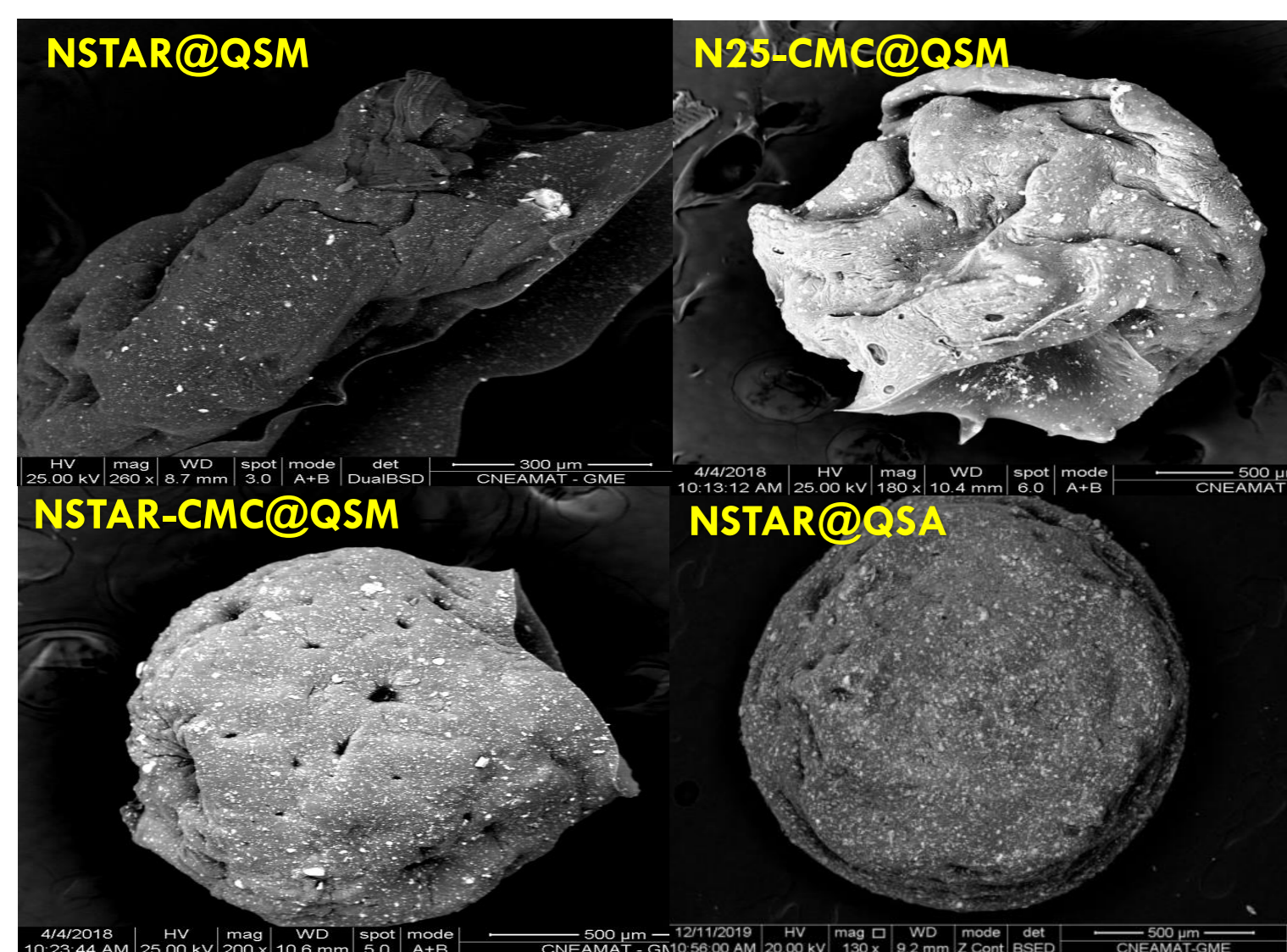


Eficiencias de remoción de Cr(VI) obtenidas con NSTAR@QSA-40, NSTAR-CMC@QSM-40 y NSTAR-CMC@QSM-10 a distintos pHs.

- La mayor eficiencia de remoción de Cr(VI) se obtuvo con NSTAR@QSA-40 a pH 6.
- El aumento en la carga de FeNPs en los NCs mejoró la eficiencia de remoción de Cr(VI).
- El agregado de CMC no mejoró la eficiencia de remoción de Cr(VI).
- Queda pendiente comparar la eficiencia con esferas blancas de QSM y QSA sin FeNPs.

## Caracterización de NCs

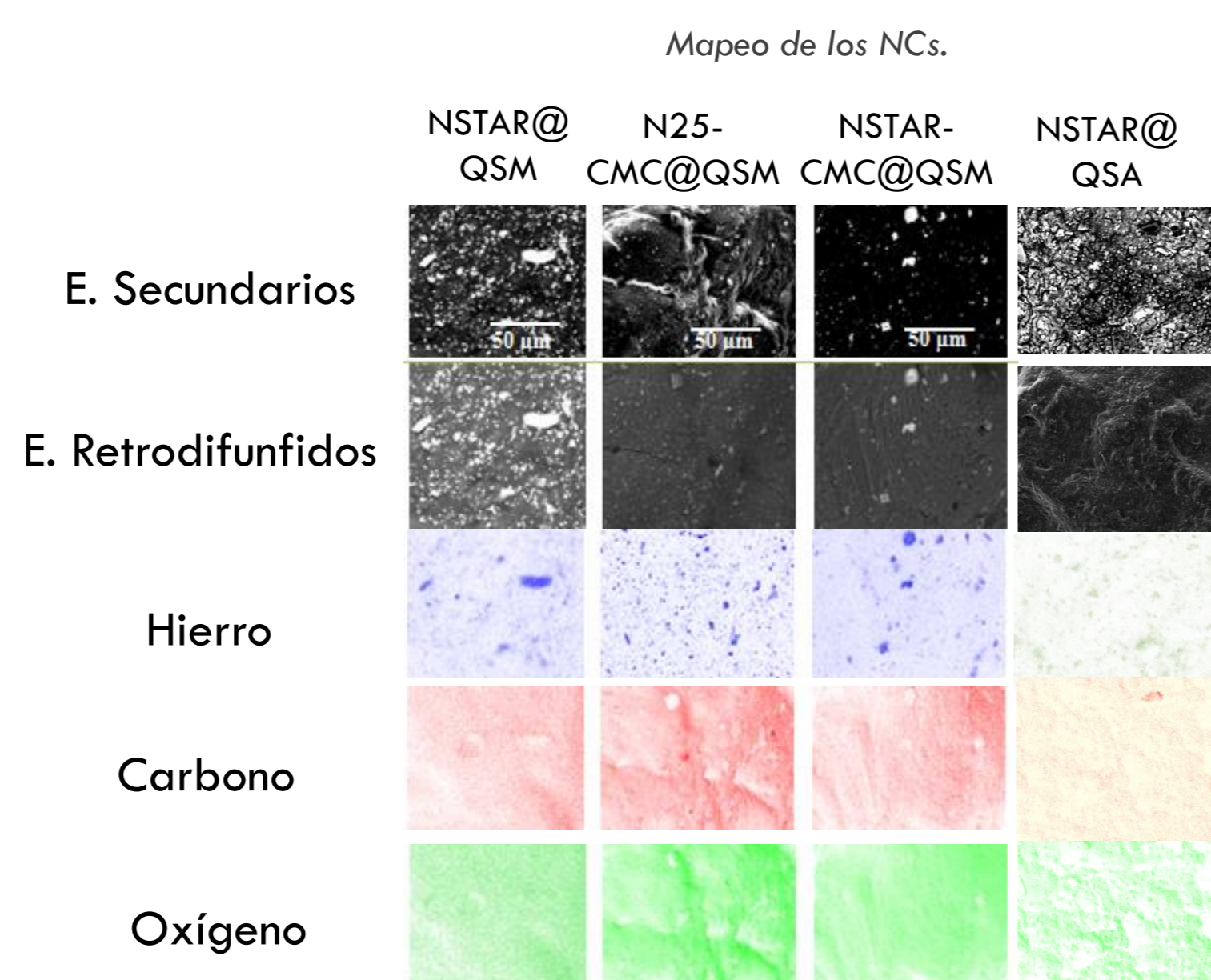
### SEM-EDS



Imágenes por SEM de los NCs sintetizados.

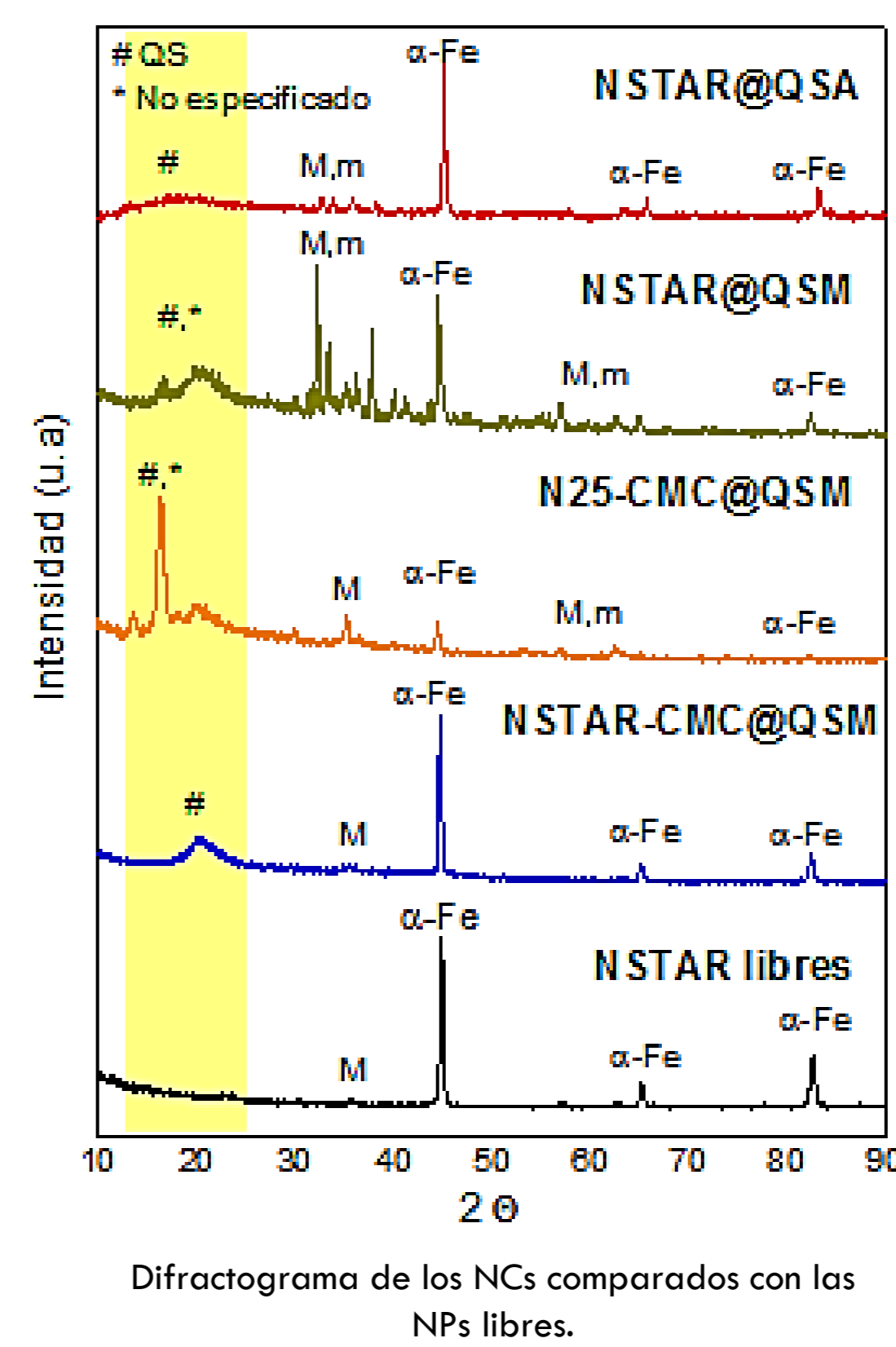
- Esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de FeNPs aleatoriamente distribuidos.
- 97% de agua. m/m (determinado por diferencias de pesadas).

### Mapeo por SEM



- C y O homogéneamente distribuidos. Corresponden al QS y el CMC, mayoritariamente
- Fe, mejor resolución para NSTAR-CMC@QS. Sugiere mayor conductividad eléctrica. Menor grado de oxidación
- Los NCs sintetizados a partir de QSM-CMC y QSA mostraron una mayor dispersión de brillo de electrones secundarios en su superficie atribuible a una mejor distribución de las FeNPs, comparados con los sintetizados únicamente a partir de QSM.

### DRX



Difractograma de los NCs comparados con las NPs libres.

**NSTAR libres:** se presenta mayoritariamente la fase α-Fe, junto con un pico menor que corresponde a magnetita.

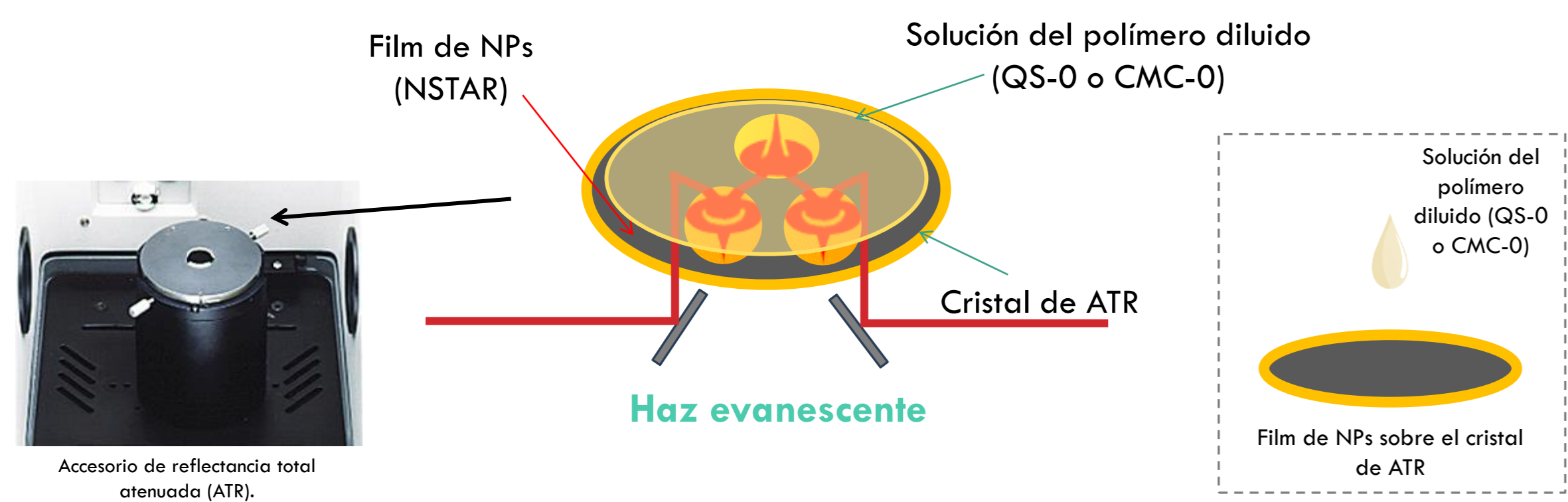
**NSTAR-CMC@QSM y NSTAR@QSA:** la fase α-Fe aparece como dominante.

**NSTAR@QSM y N25-CMC@QSM:** se observan picos característicos de fases oxidadas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y/o γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita), de mayor intensidad.

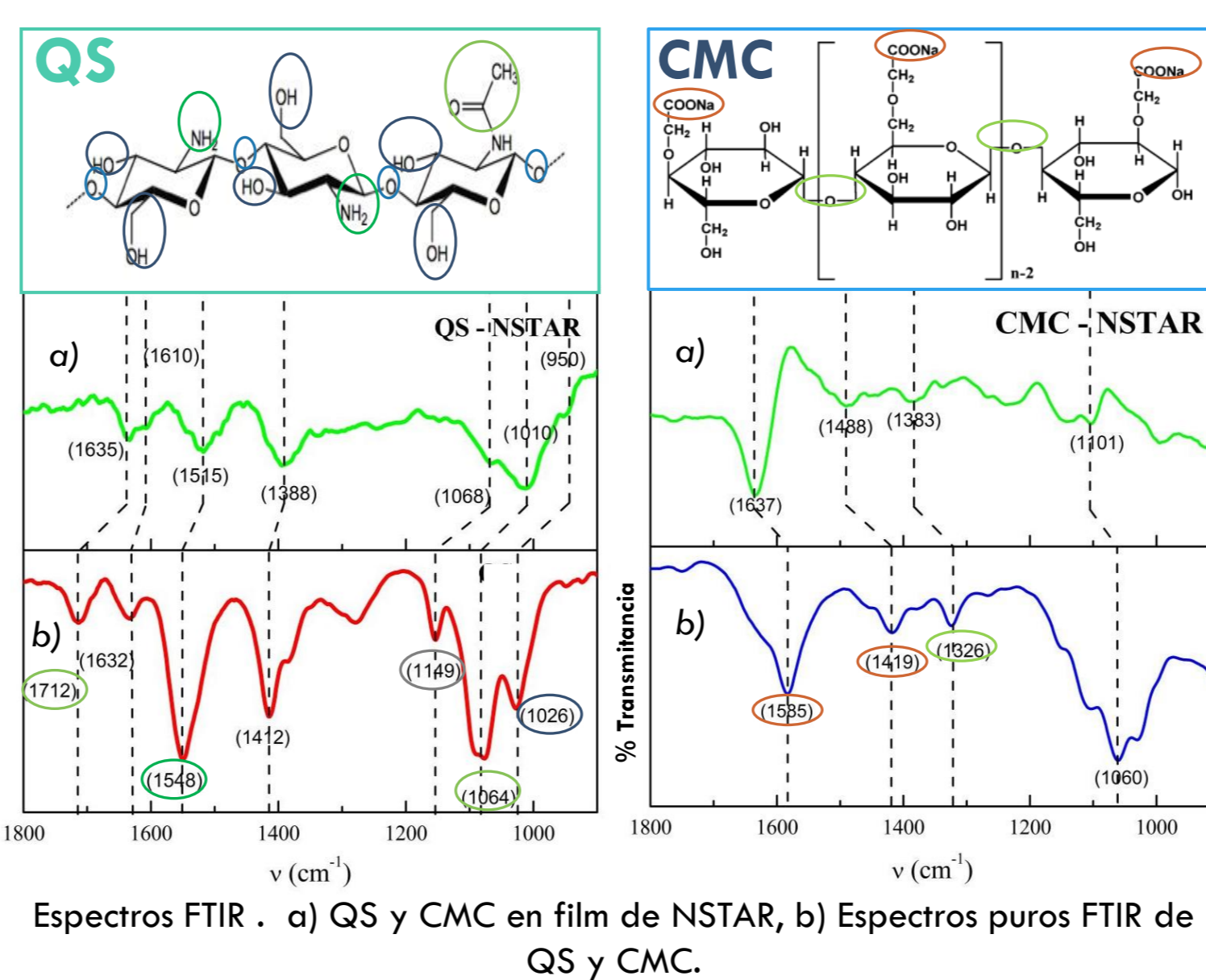
En los NCs se observa la presencia de un pico ancho a 20° atribuible a la fase orgánica del soporte (QS), junto con otros picos no asignados.

## FTIR-ATR

- Se utilizó para estudiar la interacción superficial entre los polímeros (QS y CMC) y las FeNPs (NSTAR).



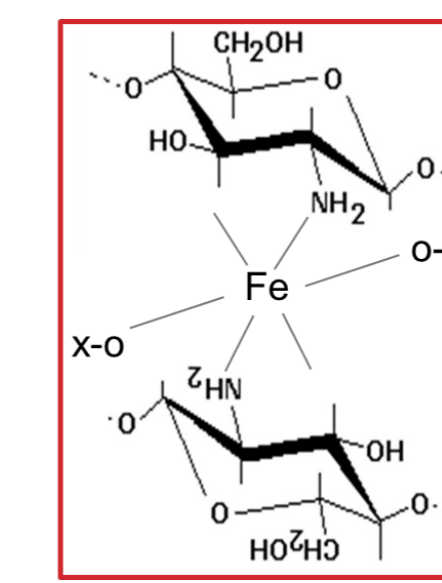
- Se midió el espectro de los polímeros diluidos (QS-0 o CMC-0) sobre el film de FeNPs (NSTAR).



Espectros FTIR. a) QS y CMC en film de NSTAR, b) Espectros puros FTIR de QS y CMC.

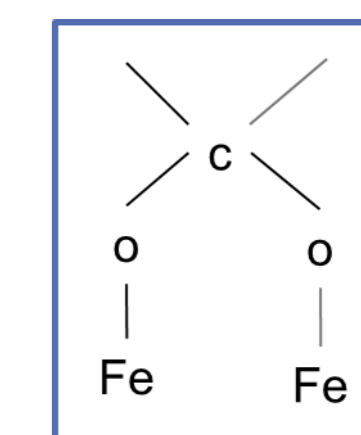
- En presencia de FeNPs se observan corrimientos en las bandas correspondientes a los grupos O-H, C-N y N-H del QS y CO<sub>2</sub> de CMC, indicando un fuerte anclaje superficial de ambos sobre la superficie de las FeNPs.
- Tanto el espectro del QS puro como el de CMC puro coinciden con lo reportado en bibliografía.

### Complejo hexacoordinado de Fe(II)-QS



Consistente con lo reportado por Bathia y col.<sup>3</sup>

### Complejo bidentado de Fe-COO<sup>-</sup> (CMC)



Como referencia de Jones y col.<sup>4</sup>

## Conclusiones

El uso de QSA permitió obtener esferas mecánicamente estables y capaces de preservar la fase α-Fe como mayoritaria sin la necesidad de incorporar CMC, mejorando la capacidad de remoción de Cr(VI).

## Bibliografía

- Tesh, S. J. y Scott, T. B. Adv. Mater., Vol. 26, 6056–6068, 2014.
- Nanoiron CZ, <http://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles>, 2018.

## Agradecimientos

A las instituciones de filiación de los autores y al FONCYT y al FONARSEC por el financiamiento necesario para el desarrollo de este trabajo (PICT 2013—2450 y FITS N° 01/2013).