

Desarrollo de nanomateriales basados en carbono y óxidos de hierro mesoporosos con propiedades magnéticas avanzadas y fotosensibilidad bajo radiación UVA-Vis.

Development of mesoporous carbon and iron oxide nanomaterials with advanced magnetic properties and photosensitivity under UVA-Vis radiation

Presentación: 4 y 5 de octubre del 2022

Doctorando:

Emiliano Gabriel Fornasin

Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba Universidad Tecnológica Nacional-Argentina

e-mail: efornasin@frc.utn.edu.ar, fornasinemiliano@gmail.com

Directora:

Verónica Elías

Codirectoras:

Natalia Cuello

Griselda Eimer

Resumen

En este plan se propone diseñar, sintetizar y caracterizar nanoestructuras basadas en óxidos de hierro mesoporosos, así como soportes de carbono mesoporoso como nanoreactores para el desarrollo de nanoespecies de hierro, en la búsqueda de sólidos con propiedades magnéticas específicas y fotosensibilidad desplazada hacia la región visible del espectro. Se prevé que sólidos con estas características puedan ser eficazmente aplicados en Procesos Avanzados de Oxidación para degradar contaminantes orgánicos en agua (fármacos o clorofenoles) mediante su activación con radiación UVA-Vis que promueva la generación de radicales oxidantes con una utilización más eficiente de la luz solar. En sentido, existen principalmente dos rutas para sintetizar óxidos no silíceos mesoporosos ordenados: "soft-templating" o moldeado suave y "hard-templating" o moldeado duro. En la ruta de moldeado suave, el proceso de síntesis involucra el uso de surfactantes o co-polímeros de bloque como plantillas blandas, mientras que en la ruta de moldeado duro se usan como plantillas matrices mesoporosas ordenadas. Ambas rutas de síntesis serán aplicadas para la obtención de los materiales.

Palabras clave: Materiales Nano-Estructurados Especies Magnéticas y Fotosensibles Degradación fotocatalítica

Abstract

The aim of this plan is design, synthesize and characterize nanostructures based on mesoporous iron oxides, as well as mesoporous carbon supports which are used as nanoreactors for the development of iron nanospecies, in order to develop solids with specific magnetic properties and photosensitivity displaced towards the visible region of the electromagnetic spectrum. It is expected that solids with these features would be efficient in Advanced Oxidation Processes applied for degradation of organic pollutants in water (drugs or chlorophenols) through their activation with UV_A-Vis radiation which promotes the generation of oxidizing radicals by a more efficient use of sunlight. There are mainly two routes for synthesizing ordered mesoporous non-siliceous oxides: "soft-templating" and "hard-templating". In the soft-templating route, the synthesis process involves the use of surfactants or copolymers as soft templates, while in the hard molding route an ordered mesoporous matrix is used. Both methods will apply for the material's synthesis.

Keywords: Nano-Structured Materials, Magnetic and Photosensitives Species, Photocatalytic Degradation

Introducción

Una de las problemáticas que sigue vigente en nuestra región es la contaminación de los cursos de agua debido a la descarga de efluentes provenientes de diferentes actividades industriales que no son tratados adecuadamente. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) resultan tecnologías alentadoras para el tratamiento de aguas contaminadas con la presencia de sustancias recalcitrantes (Horáková et al., 2014). Todos estos procesos involucran la generación de especies radicalarias de alto poder oxidante que permiten degradar, en algunos casos totalmente, a los contaminantes orgánicos. Dentro de los PAOs de más amplia aplicación para la remediación de aguas contaminadas, la Fotocatálisis Heterogénea ha logrado resultados muy prometedores (Cheng et al., 2018; Soon & Hameed, 2011). Esta tecnología se basa en la activación de un material semiconductor mediante su irradiación con luz de determinada energía. De esta manera se generan pares redox que al reaccionar con sustancias adsorbidas en su superficie (H_2O , O_2) producen los radicales que luego degradan los contaminantes. No obstante, uno de los mayores inconvenientes que presenta este proceso se relaciona con el hecho que los semiconductores, reportados hasta el momento como los más eficientes, deben activarse con luz UV de alta energía haciendo que este tratamiento resulte además de costoso, perjudicial para la vida acuática (Häder et al., 2014). Para superar este inconveniente, se viene trabajando en la modificación de los materiales semiconductores para mejorar su capacidad de absorción de radiación de menor energía (Palanisamy et al., 2013; Yao et al., 2015). En este sentido se ha comenzado a indagar sobre la aplicación de cuplas de óxidos de Fe y otros MT (metales de transición) como catalizadores en procesos de foto-degradación.

Desarrollo

Métodos de síntesis

Los métodos que se aplicarán para la síntesis de los materiales propuestos son: moldeado rígido o "hard templating" y moldeado suave o "soft templating". El moldeado rígido, se basa en utilizar un soporte de sílice mesoporoso ordenado, tal como la matriz de SBA-15 (Elías et al., 2016) como plantilla para replicar su estructura porosa. Mientras que el moldeado suave no requiere el uso de un soporte inorgánico como molde, convirtiéndose en una síntesis directa.

Síntesis de carbón mesoporoso

Los carbonos mesoporosos ordenados con estructura CMK-3 serán sintetizados a través del método de moldeado duro. La matriz SBA-15 (Elías et al., 2016) se suspenderá bajo agitación en una solución de una fuente de carbono hasta saturar sus poros. Luego el material se recuperará por filtración para posteriormente carbonizar el precursor de carbono aplicando un tratamiento térmico adecuado y luego, la matriz silícea se eliminará por disolución en HF o NaOH. Como resultado de este tratamiento se obtendrá el sólido mesoporoso de carbono (Cheng et al., 2018; Ryoo et al., 2004). Con el fin de otorgar sustentabilidad a la síntesis se empleará glicerina como fuente de carbono. Se estudiará el efecto de diferentes variables de síntesis sobre la morfología de la estructura carbonosa, entre ellas: carga de carbono, pH de la solución precursora, tiempo y temperatura de agitación, temperatura y atmósfera del tratamiento térmico. El material de carbono mesoporoso obtenido será utilizado como matriz para el desarrollo de especies de óxido de Fe que le confieran las propiedades magnéticas y catalíticas buscadas (Fe/CMK-3). Para esto se preparará una suspensión del carbono en una solución precursora del metal a incorporar en su estructura, la misma se agitará un tiempo determinado y luego de evaporar el solvente, el material se someterá a calcinación a una temperatura adecuada (Cuello et al., 2016). Se analizará la influencia tanto del grado de carga de metal, como del pH y solvente del medio de impregnación, temperatura, tiempo y atmósfera de calcinación.

Síntesis de óxidos mesoporosos de hierro

Aplicando el método de moldeado rígido, la matriz SBA-15 será impregnada con distintas sales precursoras de hierro, suspendiendo la misma bajo agitación en una solución adecuada de dicho precursor. Posteriormente el material se recuperará por filtración para proceder a su secado y calcinación. Finalmente, la matriz silícea será eliminada por disolución en NaOH o HF (Kamali-Heidari & Kamyabi-Gol, 2019; Sun et al., 2010). Se evaluará la influencia de distintas variables de síntesis sobre la estructura del óxido y sus propiedades magnéticas y catalíticas, a saber: tipo de precursor de Fe, polaridad del solvente de impregnación, carga de Fe, temperatura y tiempo de agitación de la matriz silícea en la solución de Fe, tiempo, temperatura y atmósfera de calcinación.

Asimismo, se indagará en la metodología de síntesis directa de los óxidos mesoporosos, ya que al no requerir el uso de una matriz inorgánica ordenada como molde, se evitará la etapa de la síntesis asociada a su eliminación. El procedimiento a seguir, con este método de moldeado suave, consistirá en agregar un precursor de Fe a una solución de un agente plantilla, previamente disuelto en una solución alcohólica y cuyo pH es ajustado utilizando un ácido inorgánico. Luego de un tiempo de agitación a temperatura ambiente se continuará la agitación a mayores temperaturas. El material obtenido se recuperará por filtración, se lavará, secará y finalmente se someterá a un tratamiento de calcinación.

Aplicando este método se prevé evaluar la influencia sobre las estructuras de los óxidos obtenidos, así como sobre sus propiedades magnéticas y catalíticas, de las siguientes variables de síntesis: tipo de precursor de Fe, tipo de agente moldeante (P123, F127), tipo de solvente, tiempo y temperatura de agitación del gel de síntesis, pH del gel de síntesis, tiempo y tratamiento de calcinación para eliminar el agente moldeante. Asimismo, se evaluará la aplicación de un post-tratamiento térmico analizando la influencia del tiempo, temperatura y atmósfera de calcinación.

Con el fin de optimizar las propiedades magnéticas y catalíticas de los sólidos obtenidos por ambos métodos se evaluará el efecto sinérgico del acoplamiento del Fe con otros MT (Co, Zn, Ce, Ni, Mn, V, Cu).

Caracterización

Las propiedades estructurales, superficiales (Sun et al., 2010), texturales y ópticas de los materiales sintetizados serán caracterizadas empleando diversas técnicas fisicoquímicas. Se utilizará: Difracción de Rayos X (DRX), Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), Fisisorción de N₂ (área específica, volumen y distribución de tamaño de poros), Microscopía de transmisión y de barrido electrónico (TEM/SEM), Microanálisis por sonda de electrones (EPMA), Espectroscopias de fotoelectrón de rayos X (XPS), de Absorción Atómica (AAS), de Absorción Atómica con

Plasma Acoplado (ICP), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) y Mössbauer, Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (MAS-NMR), Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS/XANES/EXAFS), de Infra-Rojo (IR-TF) y análisis termogravimétricos, Reducción Térmica Programada (TPR) en H₂, Adsorción de moléculas sonda seguida por IR-TF.

Respuesta magnética

La respuesta de los materiales sintetizados frente a un campo magnético aplicado (ciclos de histeréresis) se evaluará mediante el uso de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca LakeShore 7300. Se harán mediciones de magnetización en función de la temperatura MPMS XL7 de la marca Quantum Design. La caracterización magnética se complementará mediante un análisis más detallado de las especies de Fe desarrolladas aplicando las espectroscopias de Mossbauer y de resonancia de espín electrónico (EPR).

Evaluación de degradación

Se realizarán ensayos de la actividad catalítica de los materiales sintetizados utilizando reactores equipados con lámparas de luz UV_A-Vis. Estos tests se realizarán preparando soluciones acuosas de los contaminantes (clorofenoles, ibuprofeno y paracetamol) de concentraciones similares a las encontradas en los efluentes. El seguimiento de las reacciones de degradación se llevará a cabo aplicando las siguientes técnicas:

- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)
- Espectroscopía UV-VIS e IR
- Carbono orgánico total
- DQO y DBO

Resultados

Hasta la fecha se ha realizado la síntesis de los silicatos mesoporosos de silíceo, SBA-15, que serán usados como moldes para la síntesis de los óxidos mesoporosos de hierro y carbono por el método de templado rígido. Se comenzó con la etapa de impregnación de estos moldes rígidos con solución de un precursor de hierro, Fe(NO₃)₃·9H₂O. Se está evaluando el efecto de utilizar agua o etilenglicol como solvente sobre las especies metálicas desarrolladas.

Conclusiones

Los materiales mesoporosos sintetizados por los métodos propuestos en este plan, tendrán una gran aplicabilidad en el campo de tratamientos de aguas residuales si se optimizan las metodologías de síntesis para:

- Desarrollar una sensibilidad de los materiales en el campo visible del espectro electromagnético, lo que permitiría un mayor ahorro energético en el proceso de saneamiento, comparado al uso de los materiales semiconductores convencionales que se activan con radiación UV de alta energía.
- Desarrollar un comportamiento magnético adecuado que facilitaría la recuperación y reutilización de los catalizadores, lo cual contribuiría también a la reducción de los costos del tratamiento

Referencias

- Cheng, M., Lai, C., Liu, Y., Zeng, G., Huang, D., Zhang, C., Qin, L., Hu, L., Zhou, C., & Xiong, W. (2018). Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 368, pp. 80–92). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.012>
- Cuello, N. I., Elías, V. R., Winkler, E., Pozo-López, G., Oliva, M. I., & Eimer, G. A. (2016). Magnetic behavior of iron-modified MCM-41 correlated with clustering processes from the wet impregnation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.004>
- Elías, V. R., Ferrero, G. O., Oliveira, R. G., & Eimer, G. A. (2016). Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 218–227. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.001>
- Häder, D.-P., Williamson, C. E., Wängberg, S.-Å., Rautio, M., Rose, K. C., Gao, K., Helbling, E. W., Sinha, R. P., & Worrest, R. (2014). Effects of UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with other environmental factors. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14, 108. <https://doi.org/10.1039/c4pp90035a>
- Horáková, M., Klementová, Š., Kříž, P., Balakrishna, S. K., Špatenka, P., Golovko, O., Hájková, P., & Exnar, P. (2014). The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. *Surface and Coatings Technology*, 241, 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.068>
- Kamali-Heidari, E., & Kamyabi-Gol, A. (2019). Synthesis of mesoporous nickel iron oxide as a new anode material for high performance lithium ion batteries. *Physica B: Condensed Matter*, 570, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.023>
- Palanisamy, B., Babu, C. M., Sundaravel, B., Anandan, S., & Murugesan, V. (2013). Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.060>
- Ryoo, R., & Joo, S. H. (2004). Nanostructured carbon materials synthesized from mesoporous silica crystals by replication. *Studies in surface science*, 148, 241–260. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80200-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80200-3)
- Soon, A. N., & Hameed, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. In *Desalination* (Vol. 269, Issues 1–3, pp. 1–16). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.002>
- Sun, Y., Ji, G., Zheng, M., Chang, X., Li, S., & Zhang, Y. (2010). Synthesis and magnetic properties of crystalline mesoporous CoFe₂O₄ with large specific surface area. *Journal of Materials Chemistry*, 20(5), 945–952. <https://doi.org/10.1039/b919090b>
- Yao, Y., Lu, F., Zhu, Y., Wei, F., Liu, X., Lian, C., & Wang, S. (2015). Magnetic core-shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.046>