

# Desarrollo de óxidos de hierro mesoporosos y cuplas Fe/Ni y Fe/Co para la degradación de contaminantes en medio acuoso

Development of mesoporous iron oxides and couplings with Ni and Co for degradation of contaminants in aqueous media.

Presentación: 08/10/2024

Doctorando:

**Emiliano Gabriel FORNASIN**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba Universidad Tecnológica Nacional-Argentina  
e-mail: [efornasin@frc.utn.edu.ar](mailto:efornasin@frc.utn.edu.ar), [fornasinemiliano@gmail.com](mailto:fornasinemiliano@gmail.com)

Directora:

**Verónica Rita ELÍAS**

Codirectoras:

**Natalia Inés CUELLO**

**Griselda Alejandra EIMER**

Colaborador:

**Marcos Iván OLIVA**

Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), FAMAF, UNC, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

## Resumen

En este trabajo se presentan los avances alcanzados en la síntesis y caracterización de nanoestructuras basadas en óxidos de hierro mesoporosos y sus cuplas con Ni y Co, las cuales son diseñadas con el objetivo de conferirles fotoactividad bajo radiación UV<sub>A</sub>-Vis. Se prevé que en estas condiciones los sólidos den lugar a la generación de radicales oxidantes en medio acuoso capaces de degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes. Además, se espera desarrollar propiedades magnéticas adecuadas para facilitar la recuperación y reutilización de los materiales. El método de síntesis seleccionado es el de moldeado duro (*hard-templating*) que consiste en usar una matriz mesoporosa del tipo de la SBA-15 como molde para la formación de la estructura mesoporosa. De esta manera, luego de eliminar selectivamente la matriz se obtiene un sólido que es una réplica inversa del material utilizado como molde. Las propiedades estructurales y ópticas de los óxidos obtenidos se midieron por medio de sortometría, difracción de rayos X (DRX) y UV-Vis DR. Las propiedades magnéticas se midieron con magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Palabras clave: Materiales nano-estructurados, Especies magnéticas y fotosensibles, Degradación fotocatalítica

## Abstract

In this work are shown the advances reached in the synthesis and characterization of nanostructures based on mesoporous iron oxides, as well as their couples with Ni and Co. These nanostructures are designed with the aim of developing adequate photoactivity under UV<sub>A</sub>-Vis radiation to form oxidizing radical species capable of degrading organic pollutants. Moreover, it is expected the development of specific magnetic properties which would facilitate the solids recovery and reuse. Here, the presented method of synthesis is "hard-templating", which involves the use of a mesoporous matrix like SBA-15 as a template to the formation of the mesoporous structure. In this way, after selectively eliminating the template, the obtained solids would show a structure corresponding to the inverse replica of its porous structure. Finally, the structural and optical properties of oxides were determined by N<sub>2</sub> physisorption, x-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DR UV-Vis). The magnetic properties were measured by vibrating sample magnetometry (VSM).

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

## Introducción

La creciente industrialización genera una cantidad masiva de residuos líquidos con sustancias orgánicas nocivas que requieren tratamiento. Gran parte de estos contaminantes orgánicos son fármacos, aditivos de la industria textil, cosméticos y plastificantes que no pueden ser eliminados con tratamientos convencionales, por lo que se viene trabajando la aplicación de nuevos procesos que pueden resultar más eficientes y se conocen como procesos avanzados de oxidación (PAOS), entre los que se encuentran la ozonización, radiación ultravioleta, y los procesos foto-Fenton (Horáková et al., 2014). El problema radica en que la aplicación de estas tecnologías muchas veces resulta inconveniente si se consideran los costos asociados a la recuperación de las fases catalíticas, cuando están en fase homogénea, así como también al uso de radiación UV de alta energía, cuando son fotoactivados. Por esta razón existe el interés en el desarrollo de catalizadores sólidos mesoporosos sensibles a radiación de menor energía (UVA-Vis) que puedan ser sintetizados a partir de fuentes metálicas económicas y que además presenten propiedades magnéticas que faciliten su recuperación para reúso.

## Desarrollo

### Síntesis

El procedimiento (Figura 1) de moldeado duro empleado para la síntesis del óxido de hierro mesoporoso consistió en una impregnación de la matriz de sílice SBA-15, la cual se sintetizó según lo previamente reportado (Elías et al., 2016). La matriz se mantuvo bajo agitación en una solución etanol de la fuente de hierro correspondiente Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O o Fe(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (0,07 M de Fe). Posteriormente se procedió a un secado a 65 °C por 24 h y a una calcinación a 250 °C por 5 h calentando con una rampa de 1 °C/min. Los sólidos obtenidos se sometieron a una segunda impregnación repitiendo las mismas concentraciones de cada precursor en el mismo solvente. No obstante, en este paso se aplicó un diferente proceso de calcinación el cual consistió en 2 etapas continuas: la primera donde se aplicó una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 250 °C y manteniendo esa temperatura por 5 h; seguida de una segunda etapa donde aplicando una rampa de 1 °C/min la temperatura se elevó a 600 °C y se mantuvo la misma por 6 h. Posteriormente para la eliminación del molde silíceo, el material calcinado fue incorporado a una solución 2 M de NaOH y se lo dejó bajo agitación a 55 °C por 24 h. El material obtenido se lavó bajo agitación con solución de alcohol etílico al 48 %v/v por 24 h. Terminado este periodo, se continuó lavando con la misma solución bajo centrifugación hasta alcanzar un pH=7 en el sobrenadante. Finalmente se secó el material obtenido a 65 °C por 24 h. Para la síntesis de los óxidos de hierro en cupla con Co o Ni, se siguieron los mismos pasos, pero se incorporó una cantidad determinada de Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O (0,054 M de Fe) y de Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O o Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (0,027 M) en las etapas de la impregnación. Los materiales sintetizados se nombraron como sigue: MFe (1), MFe (2) MFe/Co (1), MFe/Ni (1) donde 1 indica que se usó Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 2 que se usó Fe(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> como precursores de Fe, Co y Ni simbolizan respectivamente al cobalto o níquel utilizados para formar la cupla correspondiente.

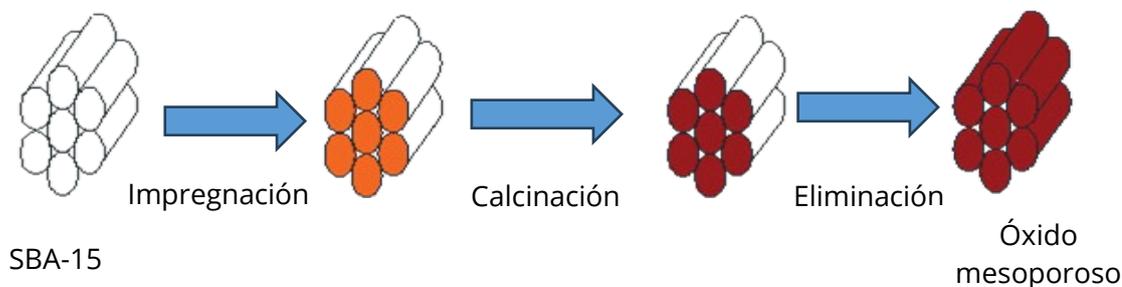


Figura 1: procedimiento

## Caracterizaciones

Los materiales sintetizados se caracterizaron por DRX con un equipo Panalytical X<sup>2</sup>pert Pro. En los patrones de todos los materiales se observan picos que indican la presencia de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Figura 2) (Can et al., 2012). Asimismo, la muestra MFe (2), además de los picos pertenecientes a la fase hematita mencionados, presenta picos a 30 ° y 43 ° que corresponden a la presencia de la fase maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Can et al., 2012) indicando que este material se compone de ambas fases. Los difractogramas de los materiales MFe/Co (1) y MFe/Ni (1), presentan picos correspondientes a las fases de ferrita espinela de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Sun et al., 2010) y ferrita espinela de níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Kamali-Heidari y Kamyabi-Gol, 2019).

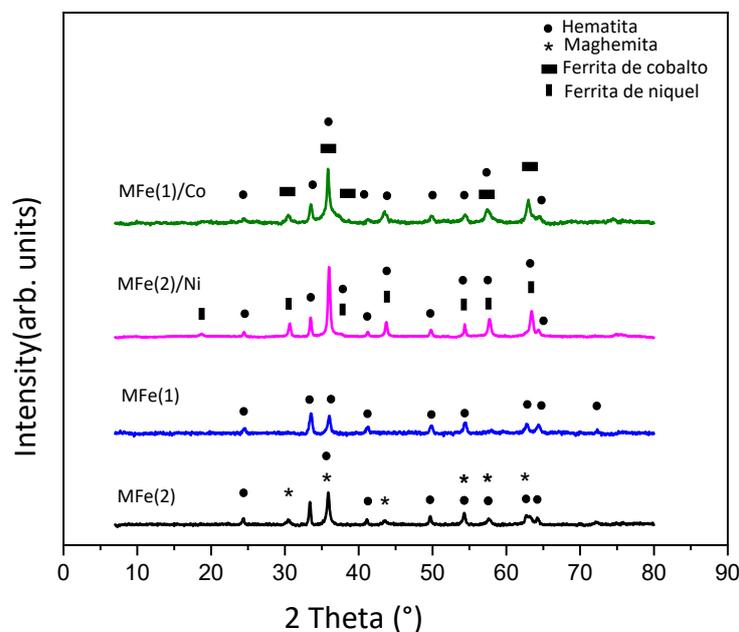


Figura 2: Difractogramas DRX (A) Óxidos mesoporosos de hierro (B) Cuplas

Utilizando un equipo VSM LakeShore 7300, se determinaron las curvas de magnetización de los óxidos de hierro sintetizados con los 2 precursores del metal (Figura 3A), donde se observa en ambas baja coercitividad (alrededor de  $H_c \approx 7 \cdot 10^{-4}$  T) pudiendo considerarse que se encuentran en régimen superparamagnético. Por su parte, las curvas de magnetización de los materiales muestran que la muestra MFe (2) presenta el mayor momento de saturación ( $M_s \approx 28,62$  Am<sup>2</sup>/Kg) y MFe (1) el menor ( $M_s \approx 2,58$  Am<sup>2</sup>/Kg). Estos resultados pueden ser consecuencia de la presencia de la fase maghemita evidenciado en el análisis DRX del primer sólido. Aunque el hierro tiene propiedades ferromagnéticas, las diferentes estructuras cristalinas de los óxidos de hierro presentan distintas características magnéticas. Así, la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta comportamiento ferrimagnético mientras que  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a sus diferentes ordenamientos estructurales, exhibe un comportamiento antiferromagnético cantedo (Randrianantoandro et al., 2001). A diferencia de las muestras MFe (1) y MFe (2), las cuplas MFe/Co (1) y MFe/Ni (1) (Figura 3B) presentan mayores valores de coercitividad y de momento de saturación ( $H_c \approx 7 \cdot 10^{-2}$  T y  $M_s \approx 32$  Am<sup>2</sup>/Kg).

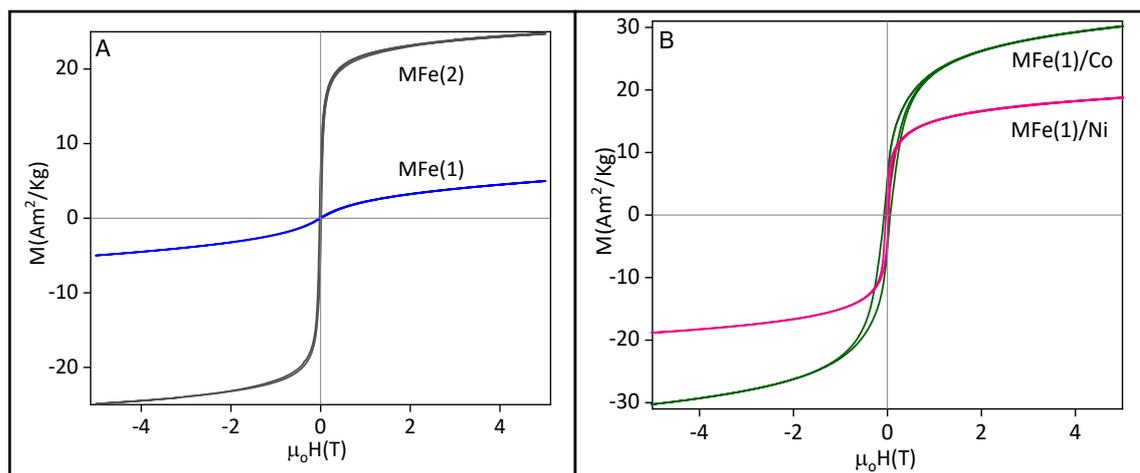


Figura 3: Curvas de magnetización de (A) Óxidos mesoporosos de hierro y (B) Cuplas.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se determinaron con un sortómetro ASAP 2020 plus. En todos los casos son del tipo IV que corresponde a materiales mesoporosos (Figura 4) (Thommes et al., 2015). Los óxidos sintetizados además de presentar un ciclo de histéresis H3 y mesoporos con diámetros de 6 a 15 nm (Tabla 1). En los espectros de reflectancia difusa (UV-Vis DR) de los sólidos (Figura 5), obtenidos usando un espectrómetro Jasco V650, hay gran absorbancia en las longitudes de onda entre 315-400 nm (UV<sub>A</sub>) y 400-700 nm (luz visible).

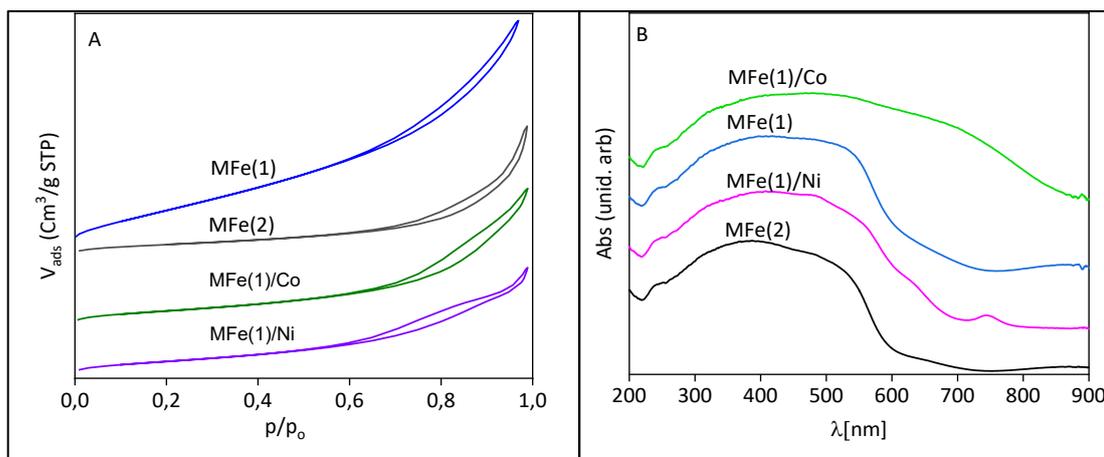


Figura 4: (A) Isothermas de adsorción de los óxidos (B) Espectros UV-Vis RD

Muestra	Área BET m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poros BJH [nm]
MFe (1)	236,8	6,8
MFe (2)	80,2	14,7
MFe/Co (1)	109,1	10,8
MFe/Ni (1)	106,4	8,7

Tabla 1: Parámetros texturales de los materiales sintetizados

## Ensayos fotocatalíticos

La actividad catalítica de los sólidos mesoporosos sintetizados se evaluó en la fotodegradación del 2-clorofenol (2-CF) utilizando un reactor equipado con 4 módulos LED de 10 W cada uno, emisores de luz visible de longitud de onda comprendida en el rango de 400-650 nm. Se empleó una solución de 100 ml de 2-CF 20 ppm y 1 g/l de catalizador. Previamente, el material y la solución de 2-CF estuvieron en contacto durante 45 min en condiciones de oscuridad, para asegurar que se alcance el equilibrio de adsorción-desorción. Se consideró como concentración inicial la correspondiente al momento en que efectivamente se la solución fue irradiada con la luz proveniente de los módulos LED. Se tomaron muestras del medio de reacción a lo largo del proceso y el tiempo total de la reacción fue de 3h. El seguimiento de la concentración de 2-CF en el medio de la reacción se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El porcentaje de degradación que mostraron los materiales (Tabla 2) está comprendido en un rango de 60-70%, siendo el mayor aquel alcanzado con la cupla con cobalto (Figura 6).

Material	MFe(1)	MFe(1)	MFe(1)/Co	MFe(1)/Ni
Degradación [%]	61,3	65,8	69,1	55,8

Tabla 2: porcentajes de degradación 2-CP

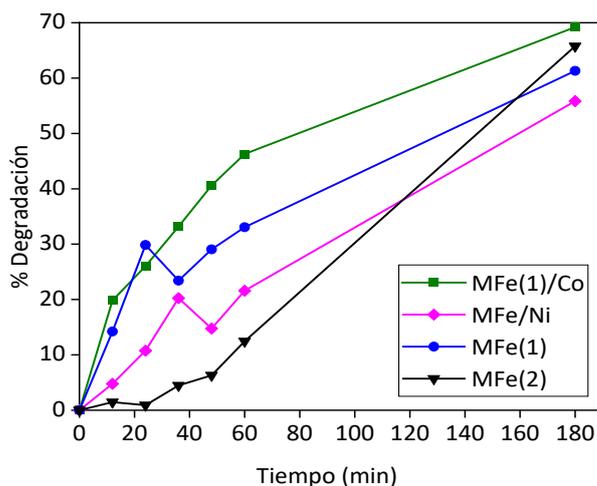


Figura 5: seguimiento de la degradación del 2-CF con el tiempo de la reacción

## Conclusiones

Se sintetizaron con éxito óxidos mesoporos de hierro y sus cuplas con cobalto y níquel. En las muestras MFe (1) y MFe (2), el tipo de precursor usado influyó en la formación de las fases finales del óxido de hierro obtenido, resultando en diferente comportamiento magnético. En las muestras MFe/Co (1) y MFe/Ni (1), además de presentar la fase de hematita, presentaron las fases de las ferritas espinelas de cobalto y níquel lo que dio por resultado un mayor momento magnético y coercitividad. Los materiales presentaron actividad catalítica en la degradación del 2-CF cuando se utiliza radiación correspondiente al espectro visible. Esta actividad fotocatalítica sumada al comportamiento magnético, los hace materiales de gran interés.

## Referencias

- Can, M. M., Coşkun, M., Firat, T. (2012). A comparative study of nanosized iron oxide particles; Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), using ferromagnetic resonance. *Journal of Alloys and Compounds*, 542, 241–247. Doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.091
- Elías, V. R., Ferrero, G. O., Oliveira, R. G., y Eimer, G. A. (2016). Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 218–227. Doi: 10.1016/j.micromeso.2016.09.001
- Horáková, M., Klementová, Š., Kříž, P., Balakrishna, S. K., Špatenka, P., Golovko, O., Hájková, P., y Exnar, P. (2014). The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. *Surface and Coatings Technology*, 241, 154–158. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.068
- Kamali-Heidari, E., y 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. Doi: 10.1016/j.physb.2019.06.023
- Randrianantoandro, N., Mercier, A. M., Hervieu, M., y Grenèche, J. M. (2001). Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling. *Materials Letters*, 47(3), 150–158. Doi: 10.1016/S0167-577X(00)00227-5
- Sun, Y., Ji, G., Zheng, M., Chang, X., Li, S., & Zhang, Y. (2010). Synthesis and magnetic properties of crystalline mesoporous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with large specific surface area. *Journal of Materials Chemistry*, 20(5), 945–952. Doi: 10.1039/b919090b
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. Doi: 10.1515/pac-2014-1117