

## SÍNTESIS DE COMPOSITOS MAGNÉTICOS UTILIZANDO MATERIALES REGULARES, YERBA MATE GASTADA Y CÁSCARA DE HUEVO. REMOCIÓN DE COLORANTE MODELO Y EVALUACIÓN DE PROTOTIPO DE RECUPERACIÓN

F.C. Urruchua\*, E. De Sousa, H.S. Rabal, M.E. Zelaya Soulé, P. Mendoza Zélis, M.A. Fernández, Pablo Tancredi, M.L. Montes

*CETMIC- CONICET- CCT La Plata, CICBA, Camino Centenario y 506, 1897, M. B. Gonnet, La Plata, Argentina*  
*INEDES, CONICET Oca – Pque. Centenario- CIC- UNLu. UNLu, Dpto. de Ciencias Básicas. Luján, Argentina*  
*IFLP- CONICET- CCT La Plata, 113 y 64, La Plata. Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP 49 y 115*  
*Nanomateriales Funcionales, INTI-Micro y Nanotecnología, Inst. Nac. de Tec. Industrial, San Martín, Buenos Aires*  
\* florcurruchua@gmail.com

Palabras clave: COMPOSITOS MAGNÉTICOS, LANA DE ACERO, RESIDUOS DE YERBA MATE, CÁSCARA DE HUEVO, ADSORCIÓN

### RESUMEN

Se evaluó la obtención y utilización de compositos magnéticos como materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas. Como materiales adsorbentes soporte se emplearon cáscara de huevo molida y biocarbón obtenido a partir de residuos de yerba mate. Para sintetizar las partículas magnéticas mediante co-precipitación se recurrió a materiales comúnmente disponibles, como lana de acero (virulana) y cloruro férrico de ferretería. El material desarrollado sin soporte, y los desarrollados utilizando cáscara de huevo y biocarbón fueron llamados MGN, CH-MGN y BC-MGN, respectivamente.

Las nanopartículas magnéticas resultaron de dimensiones que oscilan entre 10 nm y 40 nm, y se distribuyeron de forma no homogénea en la superficie de los materiales soporte. La magnetización de saturación para MGN, CH-MGN y BC-MGN fue de  $70.2 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $33.4 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$  y  $8.1 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , respectivamente y las distancias mínimas de respuesta apreciable entre los materiales y un imán de neodimio resultaron de 5.0 cm, 3.6 cm y 1.76 cm, respectivamente, indicando su potencial uso en sistemas de tratamiento de agua basados en separación magnética.

El material CH-MGN fue testado para adsorber colorante fucsia básico, y se diseñó un primer prototipo de separación mediante el uso de imanes en laboratorio.

## Introducción

La obtención de composites magnéticos para ser empleados como adsorbentes en sistemas de tratamiento de aguas es un campo en desarrollo. Comúnmente se utilizan materiales adsorbentes sobre los cuales se crece/incorporan materiales magnéticos, principalmente óxidos de hierro, como magnetita o maghemita [1]. Los adsorbentes utilizados por excelencia son arcillas y carbones activados [2], aunque actualmente se buscan materiales alternativos, amigables con el ambiente y que contribuyan a la economía circular, incluyendo residuos. Para crecer los óxidos se utiliza, entre otros, el método de co-precipitación [1], basado en la precipitación de magnetita o maghemita en un medio básico, a partir de soluciones de sales de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

En el presente trabajo se reportan resultados preliminares del desarrollo de composites magnéticos mediante el método de co-precipitación y utilizando materiales comúnmente disponibles, como lana de acero tipo virulana (fuente de  $\text{Fe}^{2+}$ ) y cloruro férrico (fuente de  $\text{Fe}^{3+}$ ). Se seleccionaron dos materiales adsorbentes soporte alternativos: cáscara de huevo (CH) y biocarbón activado obtenido a partir de residuos de yerba mate (BC). Se sintetizó además material magnético en ausencia de soporte (MGN). El material MGN y los composites y fueron caracterizados y el basado en cáscara de huevo fue utilizado para la adsorción de fucsia básico, para luego evaluar su recuperación mediante un sistema de imanes diseñado a escala de laboratorio.

## Experimental

Se utilizó cáscara de huevo de gallina lavada con agua destilada, molida y tamizada (tamiz 80  $\mu\text{m}$ ), llamada CH. Para el desarrollo del biocarbón (BC) se utilizó yerba mate usada y secada al aire. Como fuente de  $\text{Fe}^{2+}$  para utilizar en la síntesis de materiales magnéticos se utilizaron rollitos de virulana, mientras que como fuente de  $\text{Fe}^{3+}$  cloruro férrico que se encuentra disponible en ferreterías. Como medio básico, se utilizó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Para sintetizar los materiales magnéticos mediante el método de co-precipitación se colocaron 0.5 g de virulana en vaso de precipitados, donde se agregaron 4 mL de cloruro férrico y 1.0 mL de agua destilada. La solución resultante fue filtrada, y llevada a volumen final (25 mL) con agua destilada. Posteriormente se incorporaron 12 mL de cloruro férrico, obteniéndose una solución con iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Esta solución fue incorporada por goteo a una suspensión de agua destilada ( $V = 200 \text{ mL}$ ) conteniendo 5.0 g de material adsorbente (CH o BC) y el hidróxido de amonio. El material resultante fue lavado repetidas veces con agua destilada.

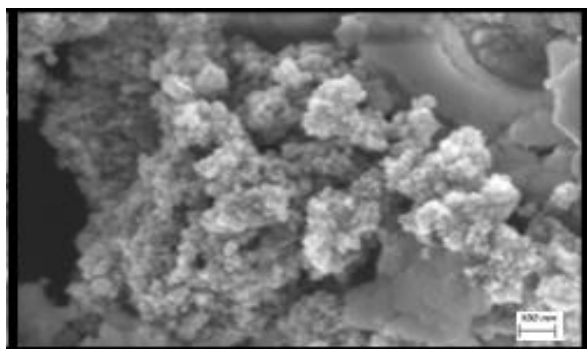


**Figura 1:** Red de imanes.

Los materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (VSM), espectroscopía Mössbauer y medidas de fuerza magnética. Se seleccionó el material CH-MGN para realizar un ensayo de adsorción de colorante y evaluar su posterior recuperación del efluente. Se utilizó 1.0 L de solución de fucsia básico (1.0 mg/L), donde se incorporó 1.0 g de CH-MGN. El sistema se mantuvo en agitación (24 hs) y luego se procedió a la recuperación del material mediante el dispositivo mostrado en la Figura 1, que es una red de imanes de neodimio en soporte plástico implementado

mediante impresión 3D. El dispositivo se introdujo en la solución de forma manual, realizando diez ciclos de inmersión/extracción. Al finalizar cada uno se tomó una alícuota de muestra. Al finalizar, se utilizó un imán mayor por debajo del vaso de precipitados. Con las muestras obtenidas se realizaron medidas UV-VIS (400 – 700 nm) para determinar un índice de transmitancia:  $T = A/A(\text{agua})$ , donde A y A(agua) son las áreas bajo los espectros obtenidos con la muestra y con agua destilada, respectivamente. La solución restante fue utilizada para la cuantificación de la concentración remanente del colorante, la cual fue realizada mediante un detector UV-VIS ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ).

## Resultados y discusión



**Figura 2:** Imágenes SEM de CH-MGN.

En la Figura 2 se muestra como ejemplo la imagen SEM de CH-MGN. Los tamaños de partícula de los óxidos de Fe resultaron ser 10-15 nm para MGN (valor medio de 18.3 nm) 10-41 nm para CH-MGN (valor medio de 20.5 nm) y 6-42 nm para BC-MGN (valor medio de 17.4 nm). Los tres materiales presentaron intervalos y tamaños similares, resultando partículas nanométricas. En los composites, los óxidos de Fe resultaron estar distribuidos de forma no

homogénea sobre la superficie del material base. El espectro FTIR de MGN revela las señales asociadas a interacciones Fe-O ( $579 \text{ cm}^{-1}$  y  $1634 \text{ cm}^{-1}$ ), además de una banda ancha alrededor de  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas a grupos oxidrilos. Un espectro similar se observó para BC-MGN. Por otro lado, en el espectro de CH-MGN se observaron también las bandas asociadas a la calcita ( $1416 \text{ cm}^{-1}$ ,  $873 \text{ cm}^{-1}$  y  $717 \text{ cm}^{-1}$ ). Mediante DRX se observó la formación de magnetita o maghemita,

cuyos patrones de difracción son similares. El ajuste de los espectros Mössbauer indica la formación de ambos óxidos. La magnetización de saturación, obtenida por VSM, para MGN, CH-MGN y BC-MGN fue de  $70.2 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $33.4 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$  y  $8.1 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , respectivamente, indicando la posibilidad de manipular los materiales indirectamente mediante el empleo de imanes. Se determinaron las distancias mínimas de respuesta entre los materiales y un imán de neodimio mediante las medidas de fuerza magnética, resultando de 5.00 cm para MGN, 3.60 cm para CH-MGN y 1.76 cm para BC-MGN, en acuerdo con los valores de  $M_s$ , evidenciando su potencial para uso en sistemas de tratamientos de agua basados en separación mediante adsorbentes magnéticos.

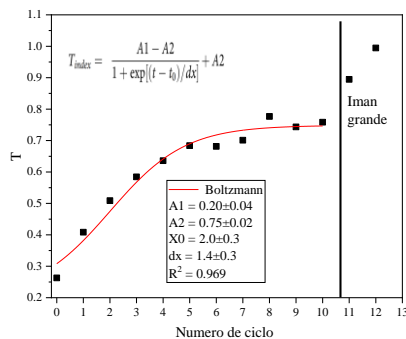


Figura 3: Índice T

La Figura 3 muestra la variación del índice de transmitancia T en función del número de ciclos de inmersión del dispositivo magnético en la solución. La recuperación de CH-MGN no fue completa luego de los 10 ciclos ( $T = 0.75$ ), hecho logrado luego de emplear un imán más potente ubicado debajo del vaso que contenía la suspensión. La determinación de fucsia básico en la suspensión resultó despreciable, indicando una remoción prácticamente completa del colorante.

## Conclusiones

Los resultados preliminares indican que los composites magnéticos obtenidos podrían utilizarse para la remoción de contaminantes y que el sistema de recuperación propuesto, aunque sujeto a mejoras, muestra un gran potencial para el desarrollo de soluciones eficientes y económicas en esta área.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología (ANPCyT—PICT 2018-01536) y al CONICET (PUE 066, PIBBA 0043).

## Referencias

- [1] Rocha, L.S., Pereira, D., Sousa, É., Otero, M., Esteves, V.I., Calisto, V; *Science of The Total Environment* 718 (2020), 137272.
- [2]. Bursztyñ Fuentes, A.L., Barraque, F., Mercader, R.C., Scian, A.N., Montes, M.L.; *Groundwater for Sustainable Development* 14 (2021) 100585.