



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I

# ***Eliminación de colorantes mediante a utilización de nanopartículas***

***Eliminación de colorantes mediante la utilización de nanopartículas  
Removal of dyes using nanoparticles***

Memoria do Traballo de Fin de Grao  
Grao en Química  
A Coruña, Xullo de 2016

**Directores: Pilar Rodríguez Barro e José Luis Barriada Pereira**  
**Autora: Cristina Velo Facal**



PILAR RODRIGUEZ BARRO, Profesora Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña e JOSÉ LUÍS BARRIADA PEREIRA, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña

CERTIFICAN

que o presente traballo de fin de Grao titulado *“Eliminación de colorantes mediante a utilización de nanopartículas.”*, foi realizado por Cristina Velo Facal no Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, e, como directores do mesmo, autorizan a súa presentación como Traballo de fin de Grao a fin de que poida ser xulgada polo tribunal correspondente.

E para que así conste, expídese a presente na Coruña, de Xullo do 2016

Fdo. Pilar Rodríguez Barro

Fdo. José Luís Barriada Pereira



# ÍNDICE

1. Obxectivos.....	3
2. Cronograma.....	7
3. Resumo.....	11
4. Introducción.....	17
4.1. Azul de bromotimol.....	18
4.2. Métodos de eliminación de colorantes.....	19
4.2.1.- Oxidación polo reactivo de Fenton.....	21
4.3. Magnetita como fonte de Fe no estudo Fenton.....	23
4.4. Síntese de magnetita.....	24
4.5. A velocidade de reacción: Cinética química.....	25
4.6. Dependencia das constantes de velocidade ca temperatura.....	28
5. Parte experimental.....	31
5.1. Adsorción.....	31
5.2. Disolución do colorante.....	31
5.3. Influencia do pH no espectro do azul de bromotimol.....	32
5.4. Recta de calibrado do azul de bromotimol.....	33
5.5. Síntese de nanopartículas de ferro.....	34
5.6. Estudo cinético.....	35
6. Resultados.....	39
6.1. Nanopartículas magnéticas e caracterización das mesmas.....	39
6.2. Estudio da dependencia da concentración de $H_2O_2$ .....	42
6.3. Estudio da dependencia da temperatura.....	44
6.4. Estudio da dependencia da cantidade de magnetita.....	45
6.5. Estudio da dependencia das concentracións iniciais de azul de bromotimol.....	47
7. Conclusións.....	51
8. Bibliografía.....	57



# **1. Obxectivos**





## 1. Obxectivos

O principal obxectivo deste traballo de fin de grado é a eliminación de colorantes (concretamente do azul de bromotimol) mediante a utilización de nanopartículas de ferro facendo uso dunha reacción tipo Fenton. Para iso, propuxéronse os seguintes obxectivos:

- Síntese de nanopartículas magnéticas de ferro (magnetita).
- Estudo cinético da dependencia da concentración de peróxido de hidróxeno.
- Estudo cinético da dependencia da temperatura á que se realice o proceso.
- Estudo cinético da dependencia da masa de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- Estudo cinético da dependencia da concentración inicial de azul de bromotimol.

Mediante os anteriores obxectivos preténdese establecer as condicións óptimas ás que levar a cabo o proceso Fenton, podendo diminuír o tempo total da reacción máis de catro horas.



## **2. Cronograma**



## 2. Cronograma

Traballo realizado	XANEIRO	FEBREIRO					MARZO		
	25-31	1-7	8-14	15-21	22-28	29-6	7-13	14-20	
Búsqueda Bibliográfica									
Síntese de magnetita									
Probas con distintos disolventes, variando pHs, utilizando tampóns									

Traballo realizado	ABRIL					MAIO				XUÑO E XULLO
	29-3	4-10	11-17	18-24	25-1	2-8	9-15	16-22		
Calibrado, varrido espectral										
Cinética variando $[ABT]_0$ (24h)										
Cinética variando $[H_2O_2]_0$										
Cinética a diferentes temperaturas										
Cinética variando a masa de $Fe_3O_4$										
Cinética variando $[ABT]_0$ (8h)										
Tratamento de resultados										



## **3. Resumo**





### 3. Resumo

O control da contaminación das augas acadou nos últimos anos unha importancia cada vez maior. O vertido de compostos orgánicos ao medio constitúe unha fonte de contaminación moi importante. Entre estes compostos orgánicos atópanse os colorantes, que poden xerar graves problemas para os ecosistemas das augas residuais, mesmo se están presentes en concentracións moi baixas. Mediante a realización deste traballo preténdense eliminar estes compostos realizando un proceso oxidativo Fenton.

Primeiro, sintetizouse magnetita, que se utilizou como fonte de ferro no proceso Fenton. Para caracterizar este material, utilizáronse microscopía electrónica de varrido, microscopía electrónica de transmisión e difracción de raios X.

Logo realizáronse distintas experiencias para obter as condicións óptimas cinéticas, entre as que se atopan o estudo da cantidade máxima de peróxido de hidróxeno (xa que cando o  $H_2O_2$  se atopa en exceso, prodúcense reaccións de inhibición), o estudo da cantidade máxima de magnetita (para optimizar a cantidade de magnetita), o estudo da dependencia da temperatura (analizouse o efecto da temperatura sobre a constante de velocidade, o que permitiu a obtención da enerxía de activación e do factor pre-expoñencial), e o estudo da dependencia da concentración inicial (que se realiza para comprobar se efectivamente se estaba traballando en condicións de pseudo-orde un).

## Resumen

El control de la contaminación del agua ha alcanzado en los últimos años una importancia cada vez mayor. El vertido de compuestos orgánicos al medio constituye una fuente de contaminación muy importante. Entre estos compuestos orgánicos se encuentran los colorantes, que pueden generar graves problemas para los ecosistemas de las aguas residuales, incluso si están presentes en concentraciones muy bajas. Mediante la realización de este trabajo se pretende eliminar estos compuestos realizando un proceso oxidativo Fenton.

Primero, se sintetizó magnetita, que se utilizó como fuente de hierro en el proceso Fenton. Para caracterizar este material, se utilizó microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

Luego, se realizaron distintas experiencias para obtener las condiciones óptimas cinéticas, entre las que se encuentran el estudio de la cantidad máxima de peróxido de hidrógeno (ya que cuando el  $H_2O_2$  se encuentra en exceso, se producen reacciones de inhibición), el estudio de la cantidad máxima de magnetita (para optimizar la cantidad de magnetita), el estudio sobre la dependencia de la temperatura (se analizó el efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad, lo que permitió la obtención de la energía de activación y del factor pre-exponencial) y el estudio de la dependencia de la concentración inicial (que se realiza para comprobar si efectivamente se estaba trabajando en condiciones de pseudo-primer orden).

## Summary

Control of water pollution has reached an increasing importance in recent years. The spill of organic compounds into the environment is a very important source of pollution. Dyes are included in these organic compounds, and they can cause serious problems for ecosystems wastewater, even if they are present at very low concentrations. In this work the removal of one of these compounds performing an oxidative Fenton process has been studied.

First, magnetite was synthesized. Then, it was used as the iron source in the Fenton process. In order to characterize this material, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X ray diffraction were used.

Then, several experiments were carried out to obtain optimum kinetics conditions. Between those, the study of the maximum amount of hydrogen peroxide (when  $H_2O_2$  is in excess, inhibition reactions occur), the study of the maximum amount of magnetite (to optimize the amount of magnetite), the study of temperature (the effect of temperature on the rate constant was analyzed, which allowed us to obtain the activation energy and the pre-exponential factor) and the study of the dependence of the initial concentration (which is done to see if it was working effectively in conditions of pseudo-first order).



## **4. Introducción**



## 4. Introducción

Ao longo da historia, unha ampla variedade de compostos orgánicos foron introducidos ao medio ambiente como efluentes de algunhas industrias como a téxtil, papeleira, peleteira, cosmética, e máis recentemente na industria fotovoltaica, baterías e en diodos de emisión lumínica. Estes tipos de compostos, a día de hoxe, representan unha contribución á contaminación medioambiental moi importante.

Entre estes compostos orgánicos, atópanse os colorantes, que poden xerar graves problemas para os ecosistemas das augas residuais. Isto ocorre xa que nas actividades anteriormente descritas, xéranse cantidades considerables de residuos con cor. A presenza de cantidades moi pequenas de colorantes en auga (menor de 1 ppm para algúns colorantes) pódese observar con claridade e resulta un factor indesexable no que a contaminación se refire.

Existen ao redor de 100000 colorantes dispoñibles, e prodúcense máis de  $7 \cdot 10^5$  toneladas por ano [1]. Debido á súa boa solubilidade en xeral, os colorantes sintéticos son contaminantes acuosos moi comúns e atópanse con moita frecuencia en cantidades traza nas augas residuais industriais. Isto supón un problema, debido a que o 2% dos colorantes que se producen son vertidos directamente aos efluentes naturais. Debido ás restricións cada vez máis rigorosas sobre o contido orgánico en efluentes industriais, é necesaria a eliminación de colorantes das augas residuais antes de que estas sexan vertidas aos efluentes naturais. Moitos destes colorantes tamén son tóxicos e incluso canceríxenos[2], e isto supón un gran perigo para os organismos acuáticos. Ademais, estes colorantes reducen a penetración da luz na auga, polo que os organismos fotosintéticos non poden levar a cabo a fotosíntese. Sen embargo, este tipo de augas residuais que conteñen colorantes son moi difíciles de tratar, xa que os colorantes son moléculas orgánicas recalcitrantes, resistentes á dixestión aerobia e estables fronte a luz, calor e axentes oxidantes [3].

Co fin de eliminar estes colorantes, utilízanse distintos métodos como a biosorción, a fotodegradación, coagulación, oxidación electroquímica, ozonación e a osmose inversa. Nalgúns casos, os métodos de tratamento convencional como procesos biolóxicos, non son efectivos debido á natureza recalcitrante dos contaminantes presentes, polo que os procesos de oxidación son unha boa opción para degradar os compostos orgánicos presentes. Coas técnicas de oxidación, pódense conseguir altas eficacias de degradación. Sen embargo a carga de contaminación, ás limitacións dos procesos e as condicións de operación son factores clave a ser considerados durante a selección do proceso de oxidación máis apropiado para a degradación dun composto en particular. Entre estas técnicas oxidativas, atópase o proceso

Fenton, no que nos centraremos máis adiante. Este proceso supón unha boa alternativa para a eliminación destes compostos [4].

Outro proceso moi utilizado é a adsorción (mediante a utilización de adsorbentes), xa que este método proporciona efluentes tratados de grande calidade. É un método efectivo, eficiente e económico para a descontaminación de augas e tamén para a separación con propósitos analíticos. Os adsorbentes poden ter orixe mineral, orgánica ou biolóxica, sendo comúns adsorbentes como materiais derivados de carbono, biomateriais, nanopartículas, nanocompostos, materiais arxilosos, follas e cinzas [5].

#### 4.1. Azul de bromotimol

Entre os colorantes anteriormente mencionados, atópase o azul de bromotimol (ABT), que será o colorante obxecto de estudo deste traballo. Trátase dun colorante sulfonftaleínico que presenta halocromismo (é dicir, sensibilidade a cambios de pH). Este tipo de colorantes (sulfonftaleínicos), non só son sensibles ao pH, senón que tamén poden ser utilizados como sensores para detectar pesticidas, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> [6].

Trátase dun colorante moi aplicado en tecidos fisiolóxicos para trazar a interacción dos lípidos cas proteínas. Tamén se aplica nos campos da biomedicina, bioloxía e enxeñaría química. Este colorante tamén se utiliza como un indicador ácido-base, tendo un pK<sub>a</sub> de 7.1 (medido cunha forza iónica de 0.1) [7]. O seu intervalo de viraxe sitúase entre 6.0 e 7.6, adquirindo unha cor amarela por debaixo de pH=6.0, unha cor azul intenso por encima de pH=7.6 e unha tonalidade verdosa entre estes dous. O equilibrio ácido base experimentado por este composto aparece representado na figura 1.

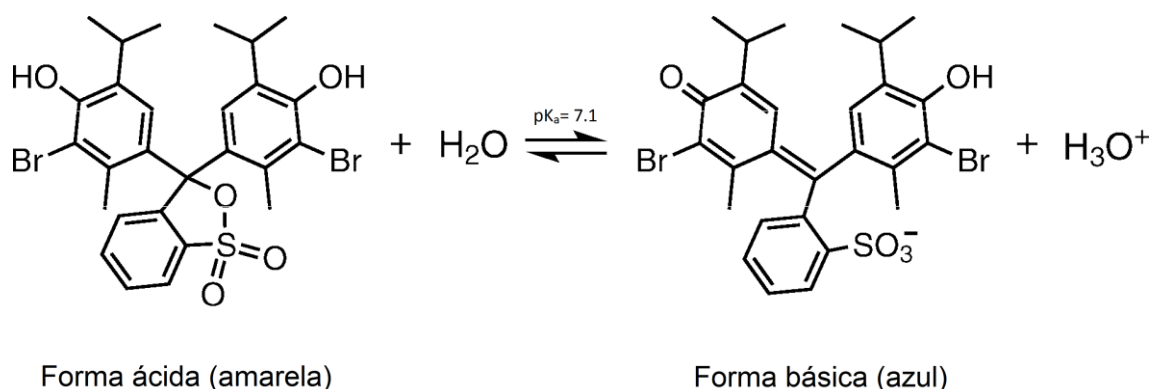


Figura 1. Estrutura do azul de bromotimol e equilibrio ácido-base.

Debido a que presenta estas dúas cores, no seu espectro de absorción, van discernirse dous máximos: Un a 623nm e outro a 430nm[8].



#### 4.2. Métodos de eliminación de colorantes

Nos últimos anos, debido ao desenvolvemento de actividades industriais, puxéronse de manifesto os efectos prexudiciais dos colorantes liberados de forma incontrolada ao medio ambiente. Isto supuxo que os fabricantes de colorantes, usuarios e gobernos estean tomando medidas substanciais para tratar as augas residuais que conteñen estes colorantes antes de que estas entren en contacto coa natureza [9].

Para lograr o tratamento das augas residuais contaminadas séguese unha metodoloxía común, onde primeiro se someten a un pretratamento (neutralización, homoxeneización), logo realízase un tratamento primario (onde ás augas residuais se lle eliminan de forma directa os contaminantes máis sinxelos de eliminar, como por exemplo sólidos en suspensión, que poden ser retirados por separacións físicas e químicas para logo poder ser tratados como sólidos concentrados). Despois lévase a cabo un tratamento secundario (que adoita levar asociados tratamentos con microorganismos). Por último, o terceiro paso é un tratamento físico-químico (adsorción, intercambio iónico, arrastre con aire ou con vapor, oxidación química, separacións por membrana). Estes últimos son máis caros que os tratamentos biolóxicos, e utilízanse principalmente para a eliminación de contaminantes que non se poden eliminar mediante ditos métodos.

As augas residuais con contido en colorantes trátanse dun xeito similar, sen embargo, non hai unha metodoloxía estándar para tratar a todos os tipos de augas residuais con contido en colorantes. As metodoloxías que xeralmente se adoptan para tratar as augas con colorantes clasifícanse en catro categorías: físicas, química, biolóxicas e finalmente un grupo onde se engloban as acústicas, as radiacións e os procesos eléctricos.

Dentro destes os procesos máis importantes son:

-Sedimentación: É unha das formas básicas de tratamento primario máis importante. Hai unha gran variedade de compostos para favorecer a sedimentación dos materiais incluíndo fluoculantes químicos, sedimentadores e clarificadores

-Filtración: Utilízase tanto con auga potable como en tratamentos de augas residuais, nos que se inclúen microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración e osmose inversa. A microfiltración non se utiliza moito en augas residuais debido ao seu grande tamaño de poro. A ultrafiltración e a nanofiltración son técnicas efectivas para a eliminación de todas as clases de residuos de colorantes. As moléculas de colorante causan frecuentes entupimentos dos poros das membranas, o que fai que estes sistemas de separación teñan un uso limitado para o

tratamento de efluentes téxtiles. Por outra parte, a osmose inversa é un proceso efectivo decolorante e desalinizante capaz de actuar sobre diversos residuos de colorantes. É un método moi utilizado para a reciclaxe das augas residuais, debido á súa eficacia.

-Tratamento Químico de augas residuais de colorantes con un axente coagulante ou fluoculante. É unha das formas máis robustas de eliminar a cor. O proceso implica a adición de uns axentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ...) que inducen a fluoculación, ca subsecuente eliminación dos colorantes presentes no medio. Este proceso non é bo para colorantes solubles e os resultados con colorantes azo, reactivos, ácidos e especialmente básicos tampouco é bo. Si que é axeitado para a eliminación de colorantes sulfurados, dispersos e os coñecidos como colorantes á tina.

-Método electroquímico: Trátase dun tratamento terciario, que tamén se utiliza para a eliminación da cor. A decoloración pode ser alcanzada tanto con electro-oxidación con ánodos non solubles ou por electro-coagulación utilizando materiais consumibles. A principal desvantaxe deste método é o custe enerxético e a produción de lodo, así como a contaminación que produce.

-Tratamento biolóxico: Unha gran cantidade de especies son usadas para a decoloración e mineralización de distintos colorantes. As súas principais vantaxes son que se trata dunha técnica barata e que os produtos finais da mineralización completa non son tóxicos. Este proceso pode ter lugar tanto de forma aerobia como anaerobia, así como combinando ambas nun sistema aerobio-anaerobio.

-Adsorción: É un proceso que a parte de ser utilizado para a eliminación de colorantes, tamén ten a súa aplicación no tratamento de augas residuais. O termo adsorción refírese a un proceso onde un material se concentra na superficie dun sólido. A sustancia que se concentra sobre a superficie do sólido coñécese como adsorbato e o sólido no que ocorre a adsorción denomínase adsorbente. É habitual diferenciar entre dous tipos de adsorción. Se a atracción existente entre a superficie sólida e as moléculas adsorbidas posúe natureza física coñécese como fisicoadsorción. Xeralmente na adsorción física, as forzas atractivas entre as moléculas adsorbidas e a superficie son forzas de Van der Waals. Estas, son forzas débiles por natureza, e poden dar lugar a unha desorción posteriormente. Por outra parte, se as forzas atractivas son debidas a enlaces químicos, o proceso de adsorción coñécese como quimisorción. En vista da grande forza de enlace na quimisorción, é difícil eliminar as especies quimisorbidas da superficie dos sólidos. E este tipo de adsorción adoita ter lugar por procesos irreversibles.

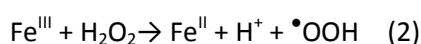
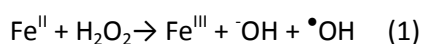
Este proceso supón unha alternativa moi atractiva para o tratamento de augas contaminadas, especialmente se os adsorbentes son baratos e non requiren un pretratamento previo antes da súa aplicación. As técnicas adsortivas utilízanse para eliminar certos tipos de contaminantes das augas que non se ven afectadas polos tratamentos biolóxicos tradicionais anteriormente tratados. A adsorción resulta unha técnica moi superior a outras debido á súa flexibilidade, simplicidade do deseño, custe inicial, insensibilidade fronte a contaminantes tóxicos e de fácil operación. A adsorción tampouco produce substancias prexudiciais. Os factores que van influír sobre a eficacia da adsorción inclúen o adsorbato, a interacción co adsorbente, a área superficial do adsorbente, a proporción entre adsorbente e adsorbato, o tamaño de partícula do adsorbente, a temperatura, o pH e o tempo de contacto [10].

-Oxidación: Trátase dun método onde as augas residuais son tratadas mediante a utilización dun axente oxidante. Xeralmente realízase de dúas formas diferentes, mediante oxidación química ou a través de oxidación asistida por UV utilizando cloro, peróxido de hidróxeno, reactivo de Fenton (explicado máis detidamente posteriormente), ozono ou permanganato potásico. Utilízanse para degradar parcial ou totalmente os colorantes. Unha oxidación completa do colorante pode teoricamente reducir as moléculas do composto a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

-Métodos de oxidación avanzada: Son uns procesos que relacionan o uso simultáneo de máis de un proceso de oxidación, cando tan só un sistema de oxidación non é suficiente para a descomposición total dos colorantes. Entre as técnicas utilizadas atópanse a oxidación con reactivo Fenton, ultravioleta (UV), fotólise, e sonólise (ultrasons). Esta metodoloxía foi a que se seguiu para a eliminación do azul de bromotimol, xa que este colorante é unha molécula que tan só pode ser oxidada realizando reaccións radicalarias. O seguimento da reacción pode efectuarse mediante a utilización de espectroscopía UV-Vis, xa que a súa concentración vai ser dependente da absorción no rango visible [11].

#### 4.2.1.- Oxidación polo reactivo de Fenton

Neste traballo de fin de grado a degradación do azul de bromotimol realizouse por unha oxidación tipo Fenton. Neste tipo de oxidacións, o radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que é unha especie moi reactiva, é xerado en disolución acuosa pola coñecida como reacción de Fenton ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  en disolución acuosa participan nun conxunto de reaccións que dan lugar á formación deste radical):



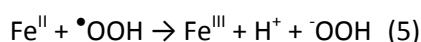
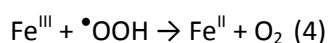
A segunda reacción, cerra o ciclo dos radicais hidroxilo. Estas reaccións (1 e 2), móstrannos que os ións ferrosos inician a reacción cara a produción dos radicais hidroperoxilo e hidroxilos, onde estes últimos, máis tarde reaccionarán cos contaminantes orgánicos, dirixíndoos deste xeito cara a súa degradación. A sustentabilidade do ciclo de xeración de hidroxilos representado nas reaccións 1 e 2, vai depender da dispoñibilidade de ións ferroso. Neste sentido, a acidez é un factor crucial na oxidación tipo Fenton. En solución ácida, a superficie do óxido de ferro corróese, producindo ións ferrosos, os que van a xerar os radicais  $\bullet\text{OH}$ . Estes radicais van atacar á molécula de colorante, que pode estar en disolución ou na superficie do catalizador. A velocidade de adsorción pode ser un factor controlador da reacción de oxidación catalítica. Neste sentido, a área superficial e a actividade superficial do catalizador de Fenton é crucial.

Finalmente, o radical  $\bullet\text{OH}$  xerado na reacción 1, pode reaccionar co peróxido de hidróxeno (utilizado como axente oxidante) que está en exceso seguindo esta reacción:



Deste xeito, a actividade do radical  $\bullet\text{OH}$  vaise ver diminuída ao consumirse durante esta reacción[12].

De acordo con Xue *et al* [13] os radicais hidroperoxilo xerados son menos reactivos, e por iso non contribúen a oxidación do colorante. Aínda así, estes radicais xogan un importante papel no ciclo redox do  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en fase acuosa e poden chegar a xerar osíxeno como subproduto, aínda que as reaccións que teñen lugar entre os radicais hidroperoxilo e a superficie do ion ferro mineral non están claras (reaccións 4 e 5).



O proceso de formación de radicais hidroxilo está estreitamente relacionado coa cristalinidade, o contido en ferro e o estado de oxidación, os cales son considerados factores importantes á hora de determinar a actividade do óxido de ferro usado como un catalizador tipo Fenton [14].

Esta reacción pode oxidar moléculas orgánicas a un pH próximo ao pH neutro, a diferenza do reactivo de Fenton tradicional, onde o pH tiña que ser menor de 4. Deste xeito, poderíase en principio nalgúns casos evitar a acidificación inicial [13].

### 4.3. Magnetita como fonte de Fe no estudo Fenton

As nanopartículas son materiais cun tamaño no que polo menos unha das súas dimensións está comprendida entre 1 e 100nm. O seu pequeno tamaño proporcionalles unha área superficial maior que as formas máis voluminosas do mesmo material e propiedades distintas tanto físicas como químicas (como por exemplo, puntos de fusión baixos, propiedades ópticas específicas, forzas mecánicas, e magnetizacións específicas), propiedades que poden facelas atractivas en varias aplicacións industriais. Estas propiedades especiais estimularon o crecemento da nanociencia, así como a aplicación das nanopartículas nunha ampla variedade de campos, como a biomedicina, cosméticos, electrónica, alimentación, análises medioambientais, etc [15].

O ferro é un elemento altamente reactivo, polo tanto existe en estados de oxidación variables, o que permite coordinalo con outros elementos. Os óxidos de ferro máis comúns que existen na natureza son magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). As características fisicoquímicas destes óxidos fan que sexan máis ou menos favorables fronte as reaccións oxidativas. A súa actividade vaise ver influenciada pola área superficial, polo tamaño ou volume de poro e pola estrutura cristalina [16].

Unha das principais vantaxes dos óxidos de ferro é que permiten a separación magnética do resto de compoñentes do sistema, mediante a aplicación dun campo magnético externo.

A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é unha das nanopartículas de ferro máis utilizadas debido ás propiedades únicas debido á presenza de dous catións:  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na súa estrutura cristalina. Presenta estrutura espinela inversa onde os catións  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan tanto ocros octaédricos como tetraédricos, e os catións  $\text{Fe}^{2+}$  están presentes tan só en ocros octaédricos (tal e como se pode observar na figura 2b). A hematita presenta estrutura corindón mentres que a maghemita presenta unha estrutura espinela con defectos. A magnetita presenta o magnetismo máis elevado de todos os metais de transición[17].

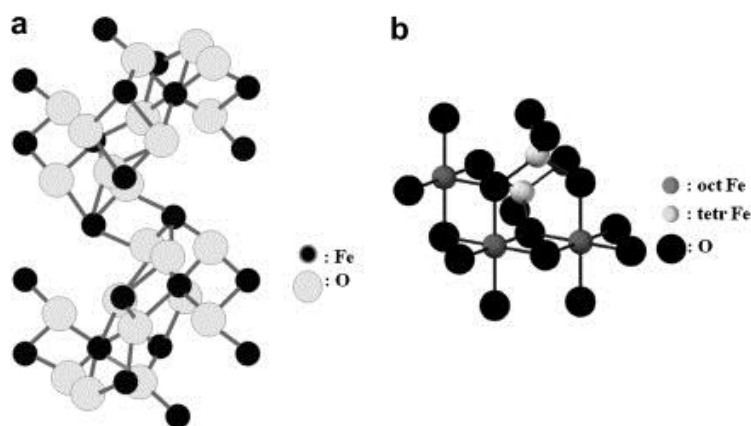
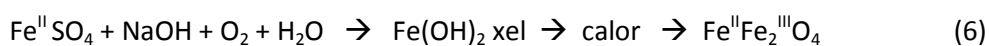


Figura 2: Estruturas da (a) hematita e da (b) magnetita

Neste traballo utilízase a magnetita no proceso Fenton, co fin de degradar o colorante utilizado, azul de bromotimol, seguindo as reaccións 1 e 2 anteriormente expostas, que promoven a degradación do colorante debido aos radicais  $\bullet\text{OH}$  xerados.

#### 4.4. Síntese de magnetita

Cando se engaden alícuotas de NaOH sobre unha disolución ferrosa, en ausencia dun axente oxidante, os ións  $\text{OH}^-$  únense aos ións  $\text{Fe}^{2+}$  dando lugar a un xel de hidróxido de ferro,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Non obstante, cando os ións  $\text{Fe}^{2+}$  proceden dunha disolución de sulfato ferroso, e a disolución é aireada por axitación, isto asegura unha oxidación parcial dos ións  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , e a mestura pasa a adquirir unha cor verde escuro. Despois de quentar coa finalidade de oxidar os óxidos de hidroxosulfatos (precipitado de cor verde), obtense un precipitado negro, denso e magnético. Trátase da magnetita. Todos estes pasos aparecen reflectidos na reacción 6:



As reaccións químicas que teñen lugar (oxidación parcial dos ións  $\text{Fe}^{2+}$  e precipitación) vense afectadas pola cantidade de ións  $\text{OH}^-$  presentes no medio, a velocidade de axitación da disolución, o radio do  $\text{Fe}^{2+}/\text{OH}^-$ , a temperatura de axitación e o tempo de axitación. Estas variables deben ser controladas, doutro xeito poderíanse formar outros óxidos de ferro[18].

#### 4.5. A velocidade de reacción: Cinética química

A cinética química, tamén denominada cinética de reaccións, é o estudo das velocidades e mecanismos das reaccións químicas. As aplicacións das cinéticas de reacción son moi abundantes. Na síntese industrial de compostos, as velocidades de reacción son tan importantes como as constantes de equilibrio [19].

A cinética dunha reacción química é polo xeral un proceso moi complexo que pode integrar un elevado número de etapas. Cando se estuda a velocidade dunha reacción química, polo xeral inténtase illar a etapa fundamental que controla a velocidade da reacción global, simplificándoa o máximo posible. Entre as etapas elementais máis sinxelas que se poden estudar, caben destacar as cinéticas de primeira e segunda orde.

Consideramos a reacción  $A \rightarrow P$ . No caso de que a reacción sexa de primeira orde, a ecuación de velocidade é a seguinte:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (7)$$

Se a reacción é de segunda orde con respecto a un dos reactivos, a ecuación de velocidade é a seguinte:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (8)$$

Tamén se pode dar o caso dunha reacción cuxo orde total sexa dous (orde un con respecto a cada un dos reactivos):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (9)$$

A ecuación 7 pode ser resolta por integración entre os límites temporais cero e un tempo  $t$ , e entre os límites de concentración  $[A]$  e  $[A]_0$ , obtendo a ecuación integrada correspondente (ecuación 10) ou a súa forma logarítmica (ecuación 11):

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (10)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (11)$$

Para unha reacción de pseudo-orde un, vanse aplicar os mesmos métodos de análise. Considerase a reacción  $A + B \rightarrow P$ . A velocidade da reacción vai depender das concentracións de distintas substancias. E seguirase polo tanto a ecuación 9.

Cando se traballa en condicións de pseudo-orde un, unha das concentracións vai ser moi alta comparada coa concentración dos outros reactivos. Nesta situación, dita concentración permanece practicamente constante durante o transcurso da reacción ( $[B] \gg [A]$ ). Tendo en conta que só unha concentración varía, a orde efectiva cinética reduce a orde de reacción respecto unha substancia (ecuación 12). Este é o que se coñece como método de illamento, e na constante de velocidade englobase a concentración do reactivo que se atope en exceso e a constante de velocidade real (ecuación 13):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A] \quad (12)$$

$$k' = k \cdot [B]_0 \quad (13)$$

Integrando a ecuación 12, e tendo en conta que nos atopamos perante unha reacción de pseudo-orde 1 obtense:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k't \quad (14)$$

Para o seguimento da reacción, realizouse unha medida dunha magnitude física proporcional á concentración, neste caso a absorbancia. Atendendo ao anteriormente explicado realizáronse as seguintes suposicións:

1.- Para un tempo igual a cero,  $[A]_0 = a$ , e a  $[P]_0 = 0$ , e entón séguese esta ecuación:

$$A_0 = \varepsilon_A \cdot l \cdot [A]_0 = \varepsilon_A \cdot l \cdot a \quad (15)$$

Onde  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinción molar e  $l$  é a distancia percorrida polo haz de luz.

2.- Para un tempo  $t$ , a absorbancia vai depender tanto das concentracións de A(reactivo) como das de P(producto), posto que ambas especies están presentes en disolución, seguindo por conseguinte a ecuación 16.

$$A = \varepsilon_A \cdot l \cdot [A] + \varepsilon_P \cdot l \cdot [P] = \varepsilon_A \cdot l \cdot (a - x) + \varepsilon_P \cdot l \cdot x \quad (16)$$

Onde  $x$  é a cantidade de reactivo que desaparece na reacción ou a cantidade de produto que se forma.

3.- Para un tempo igual a infinito,  $[A] = 0$ , e a  $[P] = a$ , e entón séguese esta ecuación:

$$A_\infty = \varepsilon_P \cdot l \cdot [P]_\infty = \varepsilon_P \cdot l \cdot a \quad (17)$$



Tendo en conta as suposicións realizadas, e combinando as expresións 15, 16 e 17, chégase ás seguintes expresións:

$$A_0 - A_\infty = \varepsilon_A \cdot l \cdot a - \varepsilon_P \cdot l \cdot a = (\varepsilon_A - \varepsilon_P) \cdot l \cdot a \quad (18)$$

$$\frac{A_0 - A_\infty}{(\varepsilon_A - \varepsilon_P)l} = a \quad (19)$$

$$A_T - A_\infty = \varepsilon_A \cdot l \cdot (a - x) - \varepsilon_P \cdot l \cdot x + \varepsilon_P \cdot l \cdot a = (\varepsilon_A - \varepsilon_P) \cdot l \cdot (a - x) \quad (20)$$

$$\frac{A_T - A_\infty}{(\varepsilon_A - \varepsilon_P)l} = a - x \quad (21)$$

Tendo en conta que  $[A]_0 = a$  e que  $[A] = a - x$  e substituíndo ditos valores na ecuación 14, obtense:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \ln \frac{a-x}{a} = -k't \quad (22)$$

Substituíndo as igualdades obtidas nas ecuacións 19 e 21:

$$\ln \frac{\frac{A_T - A_\infty}{(\varepsilon_A - \varepsilon_P)l}}{\frac{A_0 - A_\infty}{(\varepsilon_A - \varepsilon_P)l}} = -k't \quad (23)$$

Simplificando e aplicando expoñenciais, chégase ás ecuacións 24 e 25 respectivamente:

$$\ln \frac{A_T - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -k't \quad (24)$$

$$\frac{A_T - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = e^{-k't} \quad (25)$$

Reordenando a expresión 25, obtense a ecuación de axuste que se empregou para analizar os resultados obtidos no presente traballo:

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \cdot e^{-k't} \quad (26)$$

Grazas á ecuación 26 xa non é necesaria a utilización das concentracións, xa que se pode traballar con valores de absorbancia directamente[20].

#### 4.6. Dependencia das constantes de velocidade ca temperatura

As constantes de velocidade dependen en gran medida da temperatura, e polo común increméntanse de xeito importante co aumento da mesma. Unha regra aproximada válida para moitas reaccións en disolución é que próximos á temperatura ambiente, a constante de velocidade duplícase ou triplicase por cada incremento de 10°C de temperatura.

En 1889, Arrhenius advertiu que os datos de  $k(T)$  de moitas reaccións se axustaban á ecuación:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (27)$$

Onde  $A$  e  $E_a$  son constantes características da reacción e  $R$  é a constante dos gases ideais.  $E_a$  é a enerxía de activación de Arrhenius e  $A$  é o factor pre-exponencial. Tomando logaritmos, obtense a seguinte expresión:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (28)$$

Polo que representando o logaritmo da constante de velocidade fronte á inversa da temperatura pódese obter o factor pre-exponencial e a enerxía de activación da reacción que teña lugar [19].

## **5. Parte experimental**



## 5. Parte experimental

### 5.1. Adsorción

Inicialmente, intentouse avaliar a adsorción con magnetita como un método para a eliminación de azul de bromotimol da disolución. As primeiras probas realizadas a baixas concentracións, suxerían que a eliminación podía realizarse mediante o emprego desta metodoloxía. Non obstante, os experimentos realizados a concentracións superiores, proporcionaron resultados anómalos que obrigaron a cuestionar os resultados obtidos ata ese momento. Un estudo coidadoso do procedemento permitiu identificar que o que realmente estaba sucedendo e que a altas concentracións e nas condicións de pH nas que se traballou (a adsorción era maior canto menor era o pH) producíase a precipitación do azul de bromotimol. Esta precipitación non se pode observar directamente nos estudos de adsorción xa que a magnetita é de cor negra, e debido a isto o precipitado do azul de bromotimol era moi difícil de distinguir.

Por esta razón, logo de intentar realizar un estudo de adsorción, decidiuse realizar un estudo do proceso Fenton coa finalidade de avaliar a capacidade da magnetita de eliminación do azul de bromotimol en presenza de  $H_2O_2$ .

### 5.2. Disolución do colorante

A solubilidade do azul de bromotimol (PANREAC) en auga é moi limitada. Esta vese mellorada se se preparan disolucións alcohólicas, especialmente cando se preparan disolucións de concentracións elevadas. Probáronse distintas mesturas de disolventes orgánicos con auga. O metanol (PANREAC) resultou non ser un disolvente axeitado xa que co paso do tempo e a concentracións elevadas, o colorante acababa precipitando coma no caso da auga. Tendo en conta a información bibliográfica ao respecto [8], un dos xeitos de disolver este colorante é nunha disolución de auga e etanol (PANREAC, 96% v/v) en proporción 60:5, e comprobouse que si que era posible a preparación de disolucións estables, de pH ácido utilizando este alcohol.

A opción final pola que nos decantamos foi a utilización de 1-propanol (PANREAC 99.5% PS) en auga en proporción (1:10) verificándose que esta disolución a pH ácido mantense estable co tempo.

### 5.3. Influencia do pH no espectro do azul de bromotimol.

Como xa se indicou con anterioridade, o espectro do azul de bromotimol vai ser moi dependente do pH no que nos atopemos. Sabemos que por debaixo de  $\text{pH}=6$ , presentará unha cor (amarela) e por encima de 7.6 outra(azul). Dado que se realizou un seguimento da concentración de azul de bromotimol por medidas espectrofotométricas, é indispensable establecer un pH de medida, igual para todas elas, de xeito que se siga perfectamente a concentración dunha das especies. Tendo en conta o anteriormente mencionado intervalo de viraxe do azul de bromotimol, optouse pola utilización dunha mestura tamponada ou disolución tampón. Neste caso usouse unha solución amortiguadora de Ácido acético(PANREAC) e acetato sódico(PANREAC) disoltos en auga, nunha proporción 10:1 ( $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1\text{M}$  e  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0.01\text{M}$ ). Unha vez engadida unha cantidade fixa de tampón para todos os casos o pH experimental obtido era de 3.76, sendo o  $\text{pK}_a$  atopado nas fontes bibliográficas de 4.76 ( $K_a=1,75\cdot 10^{-5}$ )[21]. A este pH, a forma do colorante ca que se está traballando é a forma ácida ou protonada, que presenta cor amarela.

Realizouse un varrido espectral (espectrofotómetro CARY 100BIO-Varian) a este pH (figura 3), e comprobouse que se atopaba o máximo de absorbancia a 432nm. Este valor atópase moi próximo ao atopado na bibliografía (Takada *et al* [8] 430nm, Hoag *et al* [22] 431nm e Klotz *et al* [7] 453nm).

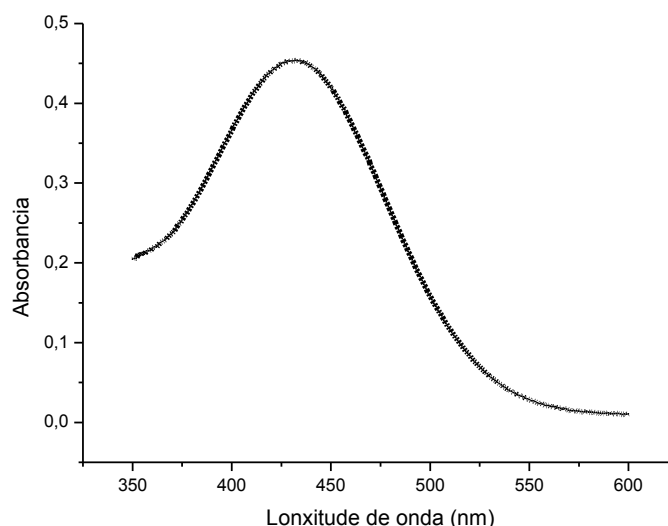


Figura 3. Espectro de absorción do azul de bromotimol (21.28mg/L) entre 350 e 600nm a un  $\text{pH}\approx 3.76$

#### 5.4. Recta de calibrado do azul de bromotimol

Para coñecer a concentración do colorante utilizáronse medidas espectrofotométricas, baseadas na medida de absorbancia. Para isto, débese seleccionar unha lonxitude de onda, que coincida co máximo de absorbancia no espectro de absorción do azul de bromotimol, xa que ese máximo é a zona onde se vai obter unha maior sensibilidade e van a ser menos frecuentes as desviacións da Lei de Beer.

A utilización da ecuación 26, implica que a concentración da especie que se vai seguir debe cumprir a lei de Lambert-Beer. Deste xeito, púidose traballar con medidas de absorbancia. Para comprobar isto realizouse a seguinte recta de axuste dos datos experimentais do azul de bromotimol:

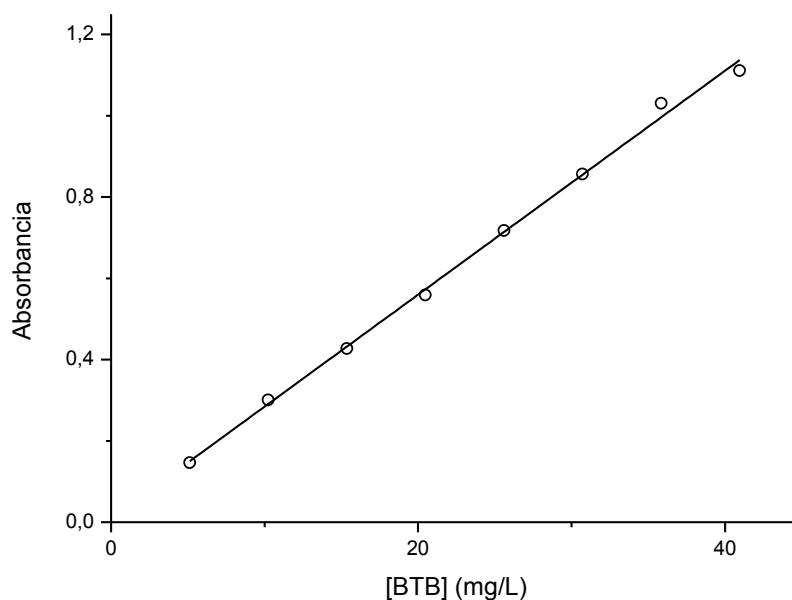


Figura 4. Recta de calibrado azul de bromotimol,  $\lambda=432\text{nm}$

A recta de calibrado obtívose medindo as absorbancias de oito disolucións, cuxas concentracións se atopaban comprendidas entre 5.12mg/L e 40.96mg/L. A ecuación da recta obtida cos datos experimentais é a seguinte:  $Abs=(0.0279\pm 0.0003)[ABT]$ . Como se pode observar, o comportamento lineal é bo, aínda a concentracións altas onde as absorbancias superan o valor de un.

### 5.5. Síntese de nanopartículas de ferro.

Hoxe en día hai diversas formas de sintetizar nanopartículas de óxidos de ferro, que poden ser utilizados como adsorbentes nalgúns casos, ou formando parte do reactivo de Fenton noutros.

Como consecuencia de que as nanopartículas de ferro sexan de pequeno tamaño, van presentar grandes áreas superficiais e alta reactividade superficial, entre outras propiedades. Existen distintos modos de preparación de nanopartículas de óxidos de ferro de tamaño moi reducido. É de gran interese a síntese de nanopartículas de óxidos de ferro que presenten propiedades magnéticas. Isto é moi importante nos estudos que se levaron a cabo xa que debido a esta propiedade púidose separar as nanopartículas facilmente unha vez foron utilizadas. Doutro xeito sería moi complicada a súa separación debido a que se trata dun material particulado e finamente dividido.

A síntese tradicional utilizada foi a presentada por Yamaura e Fungaro[18] onde as partículas de magnetita foron obtidas por un método de precipitación e oxidación parcial dos ións Fe(II). Para isto, mesturouse unha disolución de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (PANREAC) (0.0651M) con alícuotas de 250  $\mu\text{L}$  de NaOH (PANREAC) (2.5M) cada 30s, con axitación orbital (Elmi-Shaker Dos-26M) a 160rpm ata acadar un pH=11. Na figura 5, móstrase o montaxe realizado. Unha vez alcanzado dito pH axitouuse durante 10 minutos. Logo, a mestura quentouse coa axuda dun baño de auga a ebulición durante 75 minutos, onde se completou a formación dun precipitado negro, o cal foi lavado varias veces ata acadar un pH neutro. Unha vez se obtivo o precipitado, deixouse secar nunha estufa (MEMMERT) durante 8 horas a 80°C, ate a completa eliminación da auga.



Figura 5. Montaxe realizado para a obtención da magnetita



### 5.6. Estudo cinético

Coa finalidade de coñecer o tempo que tarda a disolución de azul de bromotimol en degradarse case por completo por un proceso tipo Fenton con utilización de magnetita como fonte de ferro, realizouse un estudo cinético.

A magnetita é un material que se atopa finamente dividido e a súa separación é difícil. Non obstante mediante a aplicación dun campo magnético externo (separación por magnetización) e unha posterior centrifugación, a obtención dunha alícuota de medida onde non estea presente este óxido de ferro resultou satisfactoria.

En primeiro lugar, fíxose un estudo da dependencia da concentración de  $H_2O_2$  (PANREAC, 33% w/w). Mediante este estudo, pretendíase coñecer cal é a mínima cantidade de  $H_2O_2$  coa que se pode eliminar a máxima cantidade de azul de bromotimol. Para isto mantivéronse as proporcións de todos os reactivos excepto as do peróxido de hidróxeno, xa que o único que se pretendía coñecer era como afectaba a variación da súa concentración á eliminación do colorante. Deste xeito, nun matraz Erlenmeyer engadiuse unha cantidade constante de magnetita (0.125g aproximadamente) e 50mL dunha disolución que contiña 20mL de disolución de azul de bromotimol(1000mg/L), 2mL de tampón acético/acetato, e unha cantidade de peróxido distinta e coñecida en cada matraz. Os matraces axitáronse nun axitador orbital (Edmund Bühler KS15) a 250rpm.

Logo realizouse un estudo da dependencia da temperatura. Estudouse como varía a velocidade de reacción a medida que se varía a temperatura. Grazas a isto púidose obter a enerxía de activación da reacción que ten lugar. Para isto utilizáronse celdas termostataadas. Mantivéronse as proporcións de todos os reactivos, e o único que variou foi a temperatura da celda, coa finalidade de coñecer como afecta a temperatura á velocidade de desaparición do colorante. As celdas termostataadas (termostato PSelecta frigiterm) mantivéronse en axitación orbital (Elmi-Shaker Dos-26M) a 200rpm.

Posteriormente levouse a cabo unha serie de experiencias onde se estudou o efecto sobre a constante de velocidade cando se varía a cantidade de magnetita. Despois de estudar o efecto que produce a temperatura sobre os tempos de reacción, o estudo da dependencia da cantidade de magnetita sobre a velocidade da reacción realizouse a unha temperatura superior á temperatura ambiente, xa que se comprobou que nestas condicións a reacción tiña lugar a unhas velocidades máis elevadas e por tanto permitía seguir o estudo durante períodos máis curtos de tempo e non períodos superiores a 5 horas. Para isto utilizáronse celdas

termostatadas. Deste xeito, mantivéronse constantes as proporcións de todos os reactivos (respecto aos estudos anteriores) excepto a da magnetita. As celdas mantivéronse en axitación orbital a 250rpm.

Finalmente tamén se realizou un estudo cinético para comprobar a que a constante de velocidade de degradación do colorante non se vía influenciada polas concentracións iniciais do mesmo (segundo as condicións de pseudo-orde un). Para isto, coma no caso anterior utilizouse unha celda termostatada co fin de acadar unha temperatura constante e realizar o estudo nun tempo de catro horas. Mantivéronse constantes as proporcións de todos os reactivos e traballouse con disolucións de azul de bromotimol de distintas concentracións. As celdas mantivéronse en axitación grazas a un axitador orbital a 250rpm, coma no caso anterior.



Figura 6. Montaxe utilizado para realizar as experiencias a temperatura constante.

## **6. Resultados**



## 6. Resultados

### 6.1. Nanopartículas magnéticas e caracterización das mesmas

A magnetita foi sintetizada seguindo o procedemento anteriormente descrito. Para obter o sólido que se presenta na figura 7, é necesario facer unha separación da disolución sobrenadante. Dita separación realizouse por magnetización (como xa foi comentado con anterioridade). Deste xeito púidose separar o sólido cunha mínima cantidade de disolución, facilitando así o secado posterior na estufa.



Figura 7. Fotografía da magnetita seca obtida

Para a caracterización deste material utilizáronse distintas técnicas como a microscopía electrónica de varrido, a microscopía electrónica de transmisión e a difracción de raios X. Os resultados das dúas primeiras poden verse nas figuras 8 e 9, mentres que na figura 10 se representa o patrón de difracción de raios X.

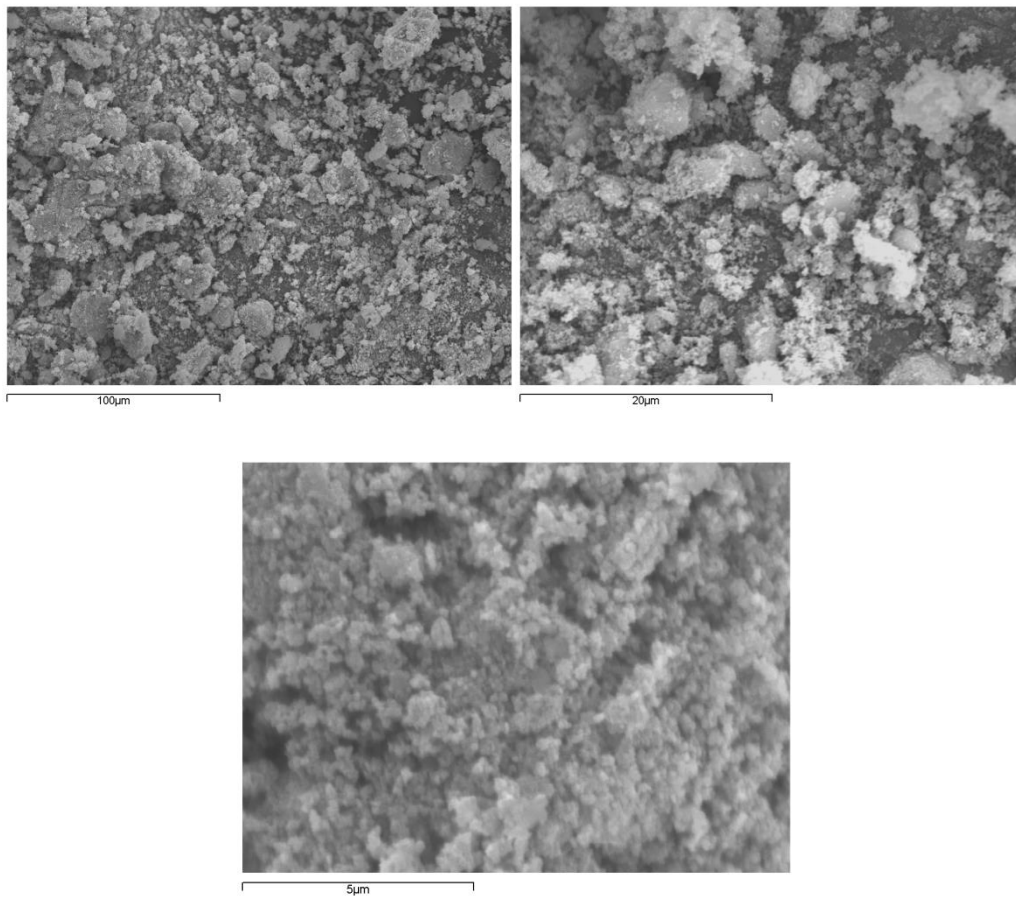


Figura 8. Imaxes obtidas por microscopía electrónica de varrido

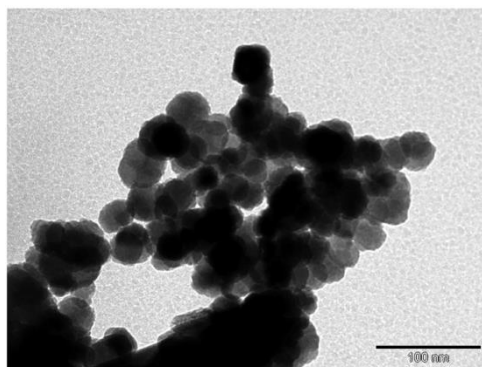


Figura 9. Imaxe obtidas por microscopía electrónica de transmisión

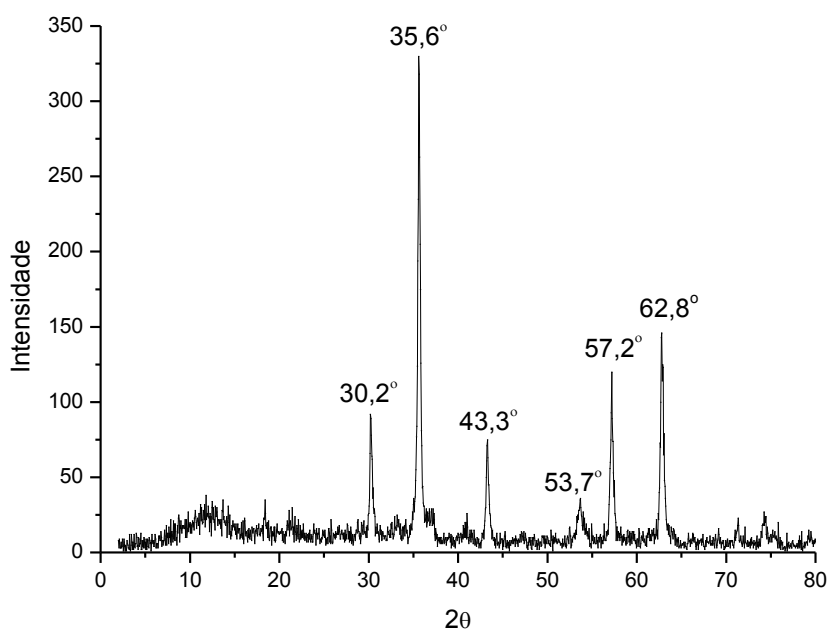


Figura 10. Patrón de difracción de raios X do material sintetizado.

Tal e como se pode comprobar nas figuras 8 e 9, tendo en conta a escala que inclúe adxunta, as partículas obtidas presentan un tamaño nanométrico. Na figura 8 (microscopía electrónica de varrido) pódese observar que as partículas utilizadas están formadas por agrupacións de partículas máis pequenas. A partir destas partículas preparouse unha suspensión en auga que tras pasar por ultrasóns foi utilizada para obter a imaxe por microscopía electrónica de transmisión (figura 9), que mostra claramente partículas individuais de tamaño claramente inferior aos 30nm.

Na figura 10, pódese observar un patrón de difracción de raios X. A difracción de raios X é unha técnica moi útil para a identificación de varios tipos de óxidos de ferro. Sen embargo, a diferenciación da magnetita e maghemita mediante a técnica de difracción de raios X é complexa xa que ambas fases posúen a mesma estrutura espinela e parámetros de celda moi semellantes, e polo tanto, a partir destes resultados non é posible coñecer con exactitude se temos magnetita ou maghemita. Posiblemente haxa unha mestura das dúas, pero os estudos Fenton indicaron que sí debe haber ferro II e polo tanto magnetita [23].

Na seguinte táboa preséntanse os sinais correspondentes ao traballo da Yamaura e Fungaro[18] xunto coas sinais que aparecen no patrón de difracción de raios X (Figura 10) das nanopartículas de ferro sintetizadas neste traballo. Pódese apreciar que non hai moita

diferenza entre ambas, xa que os sinais son practicamente coincidentes, polo que se pode concluír que neste caso obtívose magnetita.

Plano (hkl)	Sinal da referencia ( $2\theta$ )	Sinal patrón de difracción( $2\theta$ )
311	35,42°	35,60°
440	62,51°	62,8°
511	56,94°	57,2°
220	30,10°	30,2°
400	43,05°	43,3°
422	53,39°	53,7°

Táboa 1. Sinais obtidos no difractograma de raios X e a súa comparación coas obtidas por Yamaura e Fungaro

### 6.2. Estudio da dependencia da concentración de $H_2O_2$ .

Como xa se mencionou con anterioridade, realizouse un estudo da dependencia da concentración de  $H_2O_2$ . Para iso todas as concentracións dos reactivos permaneceron constantes excepto a do peróxido de hidróxeno. O seguimento da reacción levouse a cabo durante 8 horas e media.

$[H_2O_2]/M$	$k/h^{-1}$	$m_{magnetita}/g$
$4,85 \cdot 10^{-2}$	$0,30 \pm 0,04$	0,1251
$9,71 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \pm 0,09$	0,1254
0.19	$0,40 \pm 0,07$	0,1254
0.39	$0,39 \pm 0,07$	0,1253
0.97	$0,32 \pm 0,03$	0,1256
1,94	$0,25 \pm 0,03$	0,1255

Táboa 2. Estudio cinético da dependencia da concentración de  $H_2O_2$  respecto á concentración total de azul de bromotimol

As anteriores constantes de velocidade foron obtidas por medio dun axuste non lineal dos datos de absorbancia en función do tempo. A continuación móstrase unha representación gráfica de ditos datos axustados a dito modelo non lineal (ecuación 26):



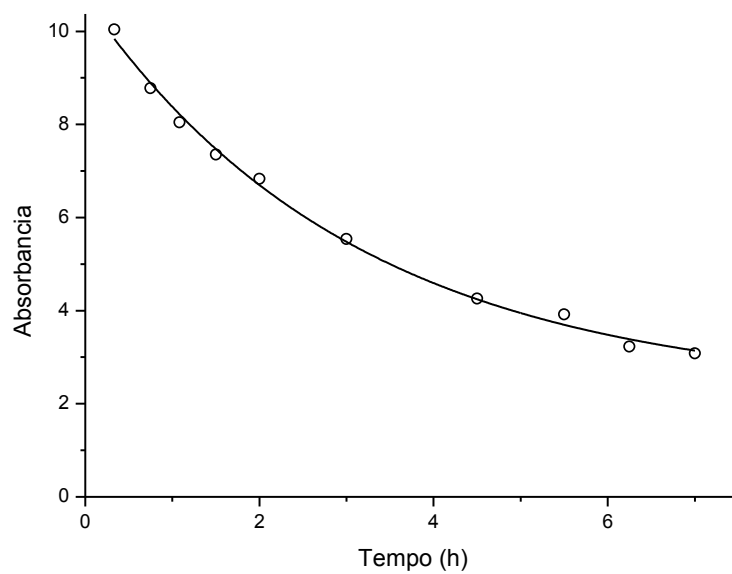


Figura 11: Estudo cinético da eliminación do azul de bromotimol coa reacción tipo Fenton para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.97\text{M}$  e  $[\text{ABT}]_0= 6.42\cdot 10^{-4}\text{M}$

Os resultados da táboa 2 aparecen reflectidos na seguinte gráfica:

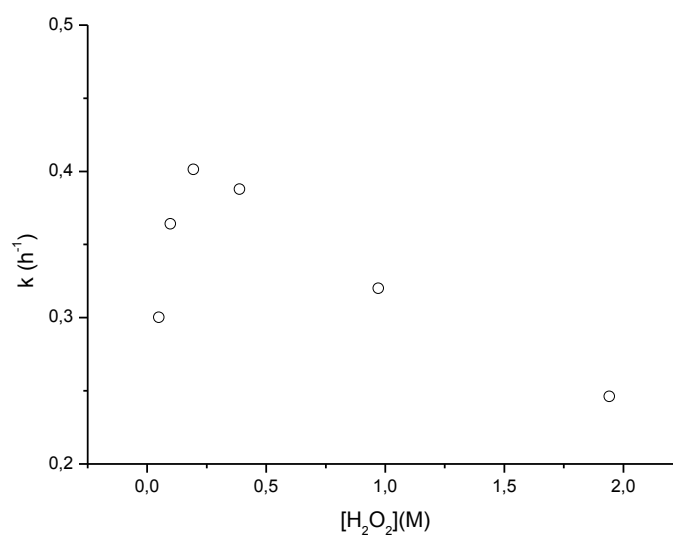


Figura 12: Representación gráfica da constante de velocidade fronte á concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $[\text{ABT}]_0= 6.42\cdot 10^{-4}\text{M}$

Tal e como se pode apreciar na figura 12, a constante de velocidade aumenta ata un máximo e logo diminúe a medida que aumenta a concentración de peróxido de hidróxeno. Como foi explicado con anterioridade un exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode dar lugar a reaccións de autoinhibición pola reacción 3. Como podemos observar na figura 12, a constante de velocidade vai aumentando ata chegar a ese máximo ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.19\text{M}$ ). Por encima desa concentración, a reacción de inhibición na que o propio peróxido de hidróxeno reacciona cos radicais hidroxilos formando radicais hidroperoxilo e por conseguinte consumindo a principal especie oxidante xerada, ten lugar. Consecuentemente, para obter unha eliminación máxima do colorante durante o proceso Fenton, a concentración óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  á que se debe realizar o experimento é de  $0.19\text{M}$ .

### 6.3. Estudo da dependencia da temperatura.

Como xa foi explicado, a temperatura é un factor moi importante cando se está a falar da velocidade de reacción. O estudo realizouse mantendo todas as proporcións de reactivos constantes e cambiando tan só a temperatura. O control cinético deste estudo realizouse en períodos de tempo comprendidos entre 4 e 9 horas. Para este caso concreto, os datos de temperaturas e das constantes de velocidade obtidas a esas temperaturas foron os seguintes:

T(°C)	T(K)	k/h <sup>-1</sup>
15,2	288,35	0,22±0,05
19,8	292,95	0,28±0,07
25,1	298,25	0,35±0,05
29,8	302,95	0,42±0,04
39,9	313,05	0,70±0,07
35,1	308,25	0,56±0,02

Táboa 3: Estudo da variación de k en función da temperatura.

Segundo o anteriormente explicado no apartado 4.6 estes datos axustáronse á ecuación de Arrhenius, como xa foi explicado en dita sección. A representación gráfica dos datos da táboa 3 axustados á ecuación de Arrhenius (o logaritmo da constante de velocidade fronte ao inverso da temperatura) móstrase na figura 13.

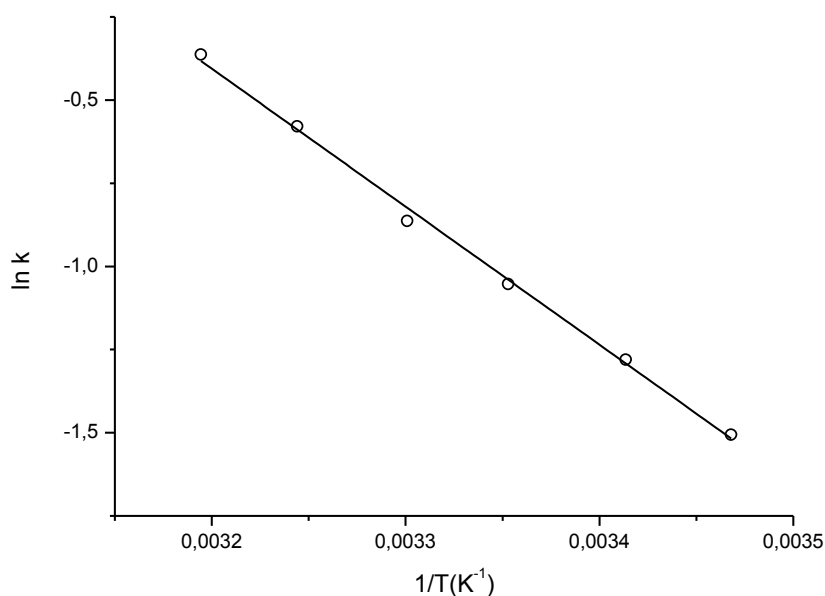


Figura 13: Representación gráfica do logaritmo da constante de velocidade fronte á inversa da temperatura

$$\ln k = (-4148.4 \pm 106.7) \frac{1}{T} + (12.9 \pm 0.4)$$

$$R^2 = 0.9967$$

Atendendo aos datos de axuste, considérase que a dependencia lineal dos parámetros representados é moi boa, xa que os erros do axuste e os datos da regresión son aceptables.

Segundo o explicado con anterioridade, a pendente da gráfica correspóndese co valor de  $-\frac{E_a}{R}$ . Substituíndo o valor de R, obtemos o valor da enerxía de activación, que foi de 34kJ/mol. Así mesmo, pódese calcular o factor pre-exponencial A, que foi igual a 388093.

Tal e como se esperaba, a ecuación de Arrhenius séguese neste caso. Xeralmente, esta ecuación adoita cumprirse en case todas as reaccións homoxéneas e na maioría das relacións complexas, como é o caso da reacción ca que se está a traballar[19].

#### 6.4. Estudo da dependencia da cantidade de magnetita.

A cantidade de magnetita é un factor crucial á hora de determinar a velocidade de reacción do proceso de degradación do azul de bromotimol polo proceso tipo Fenton.

A medida que se aumenta a cantidade de magnetita, aumentase a cantidade de Fe que vai a intervir no proceso Fenton. Isto significa, que se temos unha cantidade moi grande de ferro, este reaccionará moito máis rapidamente coa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que haxa no medio. Como xa se comentou,

a reacción de degradación do azul de bromotimol vai ser catalizada polo  $\text{Fe}^{2+}$ , de forma que este se rexenera (reacción 2), polo que non vai ser necesario engadir cantidades moi grandes. Para a realización de dito estudo, todas as concentracións dos reactivos permanecerán constantes excepto a da magnetita. Realizáronse 5 experiencias onde a cantidade de magnetita variou entre 0,0156g e 0,2504g. As masas pesadas atópanse reflectidas na táboa 4. O estudo cinético realizouse nun período de 5 horas.

$m_{\text{magnetita}} \text{ (g)}$	$k/\text{h}^{-1}$
0,0156	$0,015 \pm 0,007$
0,0312	$0,123 \pm 0,005$
0,0627	$0,31 \pm 0,05$
0,125	$0,42 \pm 0,04$
0,2504	$0,47 \pm 0,03$

Táboa 4: Estudo da variación da constante de velocidade en función da cantidade de magnetita

E representando os datos da táboa 4 obtense a seguinte representación gráfica:

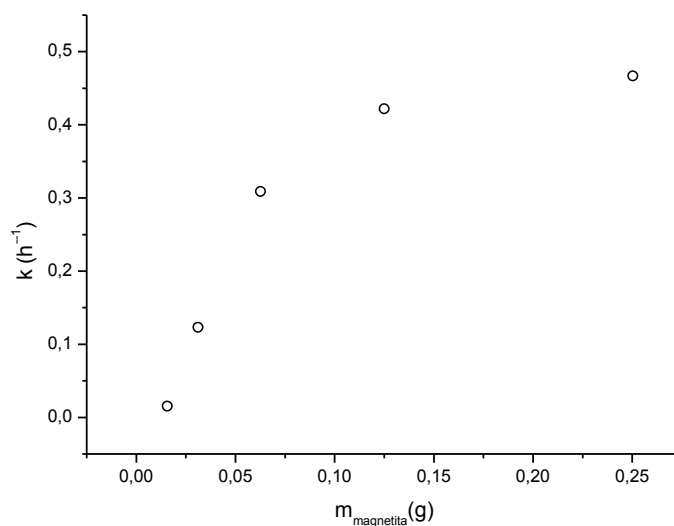


Figura 14: Representación gráfica da constante de velocidade fronte á masa de magnetita utilizada

Na figura 14, pódese observar que a cantidade de magnetita vai ter un efecto moi importante sobre a eliminación do azul de bromotimol. Como se pode ver, a concentracións moi baixas, a constante de velocidade é pequena e polo tanto, a velocidade de reacción tamén o será. A medida que aumentamos a cantidade de magnetita, aumentará tamén a constante de

velocidade e por conseguinte a velocidade de reacción. Non obstante a partir de 0.125g de magnetita, o valor da constante de velocidade case non variou. Coa finalidade de optimizar o consumo de magnetita, escolleuse utilizar dita cantidade, xa que a velocidade de reacción non se vai ver afectada de forma considerable.

#### 6.5. Estudo da dependencia das concentracións iniciais de azul de bromotimol.

De acordo co modelo de pseudo-orde un, a constante de velocidade da degradación do azul de bromotimol non debe verse influenciada polas concentracións iniciais do mesmo. Para comprobar que estamos nesas condicións realizouse un estudo da dependencia da concentración do colorante.

Para a realización deste estudo, todas as concentracións dos reactivos permanecerán constantes excepto a do azul de bromotimol. A cantidade de magnetita permaneceu constante (0.125 aproximadamente). O volume de tampón utilizado tamén é constante (2mL) e o volume final de disolución foi de 50mL. Leváronse a cabo 4 experiencias, onde a concentración de azul de bromotimol era variable e as distintas concentracións aparecen representadas na táboa 5. O seguimento cinético destas reaccións levouse a cabo en 4 horas.

[ABT] (mg/L)	k/ h <sup>-1</sup>
100,68	0,47±0,14
199,84	0,47±0,14
399,68	0,42±0,04
805,44	0,42±0,05

Táboa 5: Estudo da variación da constante de velocidade en función da concentración de azul de bromotimol

Á vista dos datos da táboa 5, e tendo en conta os erros do axuste, pódese ver que o valor da constante de velocidade non variou considerablemente, independentemente da concentración inicial de azul de bromotimol que se empregue (0,45h<sup>-1</sup>).

Por isto, conclúese que cando se varía a concentración inicial de azul de bromotimol, a constante de velocidade non varía, polo que o noso estudo si que se axusta ao modelo cinético de pseudo-orde un respecto á concentración do colorante.



## **7. Conclusiones**





## 7. Conclusións

A partir dos resultados anteriormente descritos chégouse ás seguintes conclusións:

- Pódense sintetizar nanopartículas magnéticas de magnetita (da orde de 30nm de diámetro) eficientemente e con rendementos moi satisfactorios, que poden ser utilizadas no proceso Fenton como fonte de ferro. Ademais, grazas ao seu magnetismo, estas partículas pódense separar con facilidade mediante a aplicación de un campo magnético externo.
- A adsorción do azul de bromotimol non é favorable nas condicións nas que se traballaron, debido a que se produce a precipitación do colorante.
- O proceso Fenton resultou ser un proceso moi favorable para a eliminación do azul de bromotimol, podendo conseguir a eliminación total do colorante nun período de tempo menor de 20 horas.
- Nas condicións de traballo a concentración óptima de peróxido de hidróxeno foi de 0.19M. A concentracións superiores observase unha diminución da constante de velocidade debido ás reaccións de autoinhibición.
- Para a reacción de eliminación do azul de bromotimol, axustáronse os datos experimentais á ecuación de Arrhenius. Deste xeito puidéronse coñecer os valores da enerxía de activación(34kJ/mol) e do factor pre-exponencial(388093).
- Tamén se observou que a partir dunha masa de magnetita superior a 0,125g(en 100mL de disolución), o aumento experimentado a masas inferiores na constate de velocidade non ten lugar, e esta practicamente se mantén constante a masas superiores.
- Comprobouse que a reacción de eliminación do azul de bromotimol por acción dos radicais hidroxilo xerados dirante a reacción Fenton, transcorre en condicións de pseudo-orde un, obténdose a mesma constante de velocidade ( $0,45h^{-1}$ ) para todas as concentracións do azul de bromotimol

## Conclusiones

A partir de los resultados anteriormente descritos se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se puede sintetizar nanopartículas magnéticas de magnetita (del orden de 30nm de diámetro) eficientemente y con rendimientos muy satisfactorios, que pueden ser utilizadas en el proceso Fenton como fuente de hierro. Además, gracias a su magnetismo, estas partículas se pueden separar con facilidad mediante la aplicación de un campo magnético externo.
- La adsorción del azul de bromotimol no es favorable en las condiciones en las que se ha trabajado, debido a que se produce la precipitación del colorante.
- El proceso Fenton resultó ser un proceso muy favorable para la eliminación del azul de bromotimol, pudiendo conseguir la eliminación total del colorante en un periodo de tiempo menor de 20 horas.
- En las condiciones de trabajo, la concentración óptima de peróxido de hidrógeno fue de 0.19M. A concentraciones superiores se observa una disminución de la constante de velocidad debido a las reacciones de autoinhibición.
- Para la reacción de eliminación del azul de bromotimol, se ajustaron los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius. De esta forma se pudieron conocer los valores de la energía de activación (34kJ/mol) y del factor pre-exponencial (388093).
- También se observó que a partir de una masa de magnetita superior a 0,125g (en 100mL de disolución), el aumento experimentado a masas inferiores en la constante de velocidad no tiene lugar, y ésta prácticamente se mantiene constante a masas superiores.
- Se comprobó que la reacción de eliminación del azul de bromotimol por acción de los radicales hidroxilo generados durante la reacción Fenton, transcurre en condiciones de pseudo-primer orden, obteniéndose la misma constante de velocidad ( $0,45h^{-1}$ ) para todas las concentraciones del azul de bromotimol.

## Conclusions

From the results described above the following conclusions are reached:

- Magnetic magnetite nanoparticles can be synthesized (of the order of 30 nm in diameter) efficiently and with satisfactory yields, which can be used in the Fenton process as a source of iron. Furthermore, thanks to its magnetism, those particles can be separated easily by applying an external magnetic field.
- The adsorption of bromothymol blue is not favorable in the conditions in which it was worked, due to the precipitation of the dye.
- The Fenton process turned out to be very favorable for removing bromothymol blue. The total elimination of the dye can be achieved in a period of time smaller than 20 hours.
- In the working conditions used, the optimal concentration of hydrogen peroxide was 0.19M. At higher concentrations it was observed a decrease in the rate constant due to autoinhibition reactions.
- For the elimination reaction of bromothymol blue, the experimental data were fitted to the Arrhenius equation. In this way, the values of activation energy (34kJ / mol) and the pre-exponential factor (388093) can be known.
- It was also observed from a mass of magnetite of 0.125 g (in a 100 mL solution), the increase of the rate constant experienced at lower mass quantities does not take place, and this remains nearly constant at higher masses.
- It was proved that the elimination reaction of bromothymol blue by the action of hydroxyl radicals generated in Fenton reaction, takes place in terms of pseudo-first order, obtaining the same rate constant ( $0.45\text{h}^{-1}$ ) for all the bromothymol blue concentrations.



## **8. Bibliografía**



## 8. Bibliografía

1. Robinson, T., G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, 2001. **77**(3): p. 247-255.
2. Nohynek, G.J., R. Fautz, F. Benech-Kieffer, and H. Toutain, *Toxicity and human health risk of hair dyes*. Food and Chemical Toxicology, 2004. **42**(4): p. 517-543.
3. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
4. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 557-572.
5. Crini, G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*. Progress in Polymer Science, 2005. **30**(1): p. 38-70.
6. De Meyer, T., K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, and K. De Clerck, *Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes*. Dyes and Pigments, 2014. **102**: p. 241-250.
7. Klotz, E., R. Doyle, E. Gross, and B. Mattson, *The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue: A General Chemistry Laboratory Experiment Using Spectroscopy*. Journal of Chemical Education, 2011. **88**(5): p. 637-639.
8. Takada, T., K. Uchino, T. Suda, A. Nakagawa, and A. Nobuta, *Photometric Characteristics of Aqueous Solutions and Polymer Films Containing Bromothymol Blue/Diphenyliodonium Salts Applied for UV Monitoring*. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2015. **13**: p. 15-18.
9. Gupta, V.K. and Suhas, *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*. Journal of Environmental Management, 2009. **90**(8): p. 2313-2342.
10. Yagub, M.T., T.K. Sen, S. Afroze, and H.M. Ang, *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. **209**: p. 172-184.
11. Njagi, E.C., H. Huang, L. Stafford, H. Genuino, H.M. Galindo, J.B. Collins, G.E. Hoag, and S.L. Suib, *Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts*. Langmuir, 2011. **27**(1): p. 264-271.
12. Bergendahl, J.A. and T.P. Thies, *Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron*. Water Research, 2004. **38**(2): p. 327-334.
13. Xue, X., K. Hanna, and N. Deng, *Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(1): p. 407-414.
14. Shahwan, T., S. Abu Sirriah, M. Nairat, E. Boyacı, A.E. Eroğlu, T.B. Scott, and K.R. Hallam, *Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(1): p. 258-266.
15. Hosokawa, M., K. Nogi, M. Naito, and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*. 1<sup>a</sup> ed.: Elsevier.
16. Rahim Pouran, S., A.A. Abdul Raman, and W.M.A. Wan Daud, *Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions*. Journal of Cleaner Production, 2014. **64**: p. 24-35.
17. Teja, A.S. and P.-Y. Koh, *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2009. **55**(1-2): p. 22-45.

18. Yamaura, M. and D.A. Fungaro, *Synthesis and characterization of magnetic absorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash*. Journal of Materials Science, 2013. **48**: p. 5093-5101.
19. Levine, I.N., *Principios de fisicoquímica*. 6ª ed. 2014: Mc Graw Hill.
20. Espenson, J.H., *Chemical kinetics and reaction mechanisms*. 1981: McGraw-Hill.
21. Christian, G.D., *Química Analítica*. 6ª ed. 2009: Mc Graw Hill.
22. Hoag, G.E., J.B. Collins, J.L. Holcomb, J.R. Hoag, M.N. Nadagouda, and R.S. Varma, *Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(45): p. 8671-8677.
23. Kim, W., C.-Y. Suh, S.-W. Cho, K.-M. Roh, H. Kwon, K. Song, and I.-J. Shon, *A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique*. Talanta, 2012. **94**: p. 348-352.