

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORBENTE DE GEL DE SÍLICE DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO, EN AZUL DE METILENO Y PARAQUAT DERIVADO DEL SECTOR TEXTIL Y AGRÍCOLA.

EVALUATION OF THE ADSORBENT CAPACITY OF SILICA GEL DOPED WITH IRON NANOPARTICLES, IN METHYLENE BLUE AND PARAQUAT DERIVED FROM THE TEXTILE AND AGRICULTURAL SECTOR.

Quirino Martínez-García, Judith Prieto-Méndez*, Eliazar Aquino-Torres, Yolanda Marmolejo-Santillán, Francisco Prieto-García

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Agronomía, Instituto de Ciencias Agropecuarias, C.P. 43600,
Tulancingo de Bravo, Hidalgo, México. Tfno: +52 771 72000 Ext. 2430. *Judith Prieto-Méndez, e.mail: jprieto@uaeh.edu.mx

Recibido: 19/Feb/20 – Revisado: 20/Feb/20 -- Aceptado: 9/Mar/20 - DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/ES9680>

TO CITE THIS ARTICLE:

MARTINEZ-GARCIA, Quirino, PRIETO-MENDEZ, Judith, AQUINO-TORRES, Eliazar et al. EVALUATION OF THE ADSORBENT CAPACITY OF SILICA GEL DOPED WITH IRON NANOPARTICLES, IN METHYLENE BLUE AND PARAQUAT DERIVED FROM THE TEXTILE AND AGRICULTURAL SECTOR. DYNA Energía y Sostenibilidad, Enero-Diciembre 2020, vol. 9, no. 1, [11 p.]. DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/ES9680>

ABSTRACT:

The objective of this work was to evaluate the capacity as nano-adsorbent of NFe, synthesized by green synthesis, supported on silica (SGNFe) and without supporting, for the elimination of methylene blue dye (MB) in water and the toxic herbicide Paraquat, in contaminated water. The NFe by green synthesis from eucalyptus extract, did not result in an absolute reducing effect as expected, which would allow obtaining the NFe only in zero valence. Only a partial reduction of Fe²⁺ was obtained, which was denoted by the presence of Fe⁰ in the XRD and a partial oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ observed by the presence of the magnetite phase. If the presence of almost spherical NFe was corroborated by the analysis and distribution of particle size and corroborated by scanning electron microscopy (SEM). The NFe obtained and the doped silica gel (SGNFe), as well as the silica (SG) used as a precursor, showed negative charges in semi-colloidal suspensions, checked by zeta potential (pZ) and electrophoretic mobility. The SG, NFe and SGNFe in this study report cationic dye adsorption efficiencies MB between 98-99% as well as adsorption capacities (qt) between 24.5-24.8 mg/g. However, the percentages of efficiency in the adsorption of the cationic herbicide Paraquat in water, oscillated with efficiencies between 81-98% and presented a very low adsorption capacity (qt) very low, between 0.53-0.89 mg/g. It is important to continue this line of research, seeking to improve and/or optimize the synthesis conditions to increase the values of qt

Keywords: Nanoparticles, adsorption capacity, paraquat, eucalyptus, efficiency.

RESUMEN:

El objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad como nano-adsorbente de NFe, sintetizado por síntesis verde, apoyado en sílice (SGNFe) y sin apoyar, para la eliminación del tinte azul de metileno (MB) en el agua y el herbicida tóxico Paraquat, en agua contaminada. El NFe por síntesis verde del extracto de eucalipto, no resultó en un efecto reductor absoluto como se esperaba, lo que permitiría obtener el NFe sólo en valencia cero. Sólo se obtuvo una reducción parcial de Fe²⁺, que se denotó por la presencia de Fe⁰ en el XRD y una oxidación parcial de Fe²⁺ a Fe³⁺ observada por la presencia de la fase de magnetita. Si la presencia de NFe casi esférico fue corroborada por el análisis y distribución del tamaño de las partículas y corroborada por microscopía electrónica de barrido (SEM). El NFe obtenido y el gel de sílice dopada (SGNFe), así como la sílice (SG) utilizado como precursor, mostraron cargas negativas en suspensiones semicaloridales, comprobados por potencial zeta (pZ) y movilidad electroforética. El SG, NFe y SGNFe en este estudio reportan adsorción de tinte catiónico eficiencias MB entre 98-99%, así como capacidades de adsorción (qt) entre 24.5-24.8 mg/g. Sin embargo, los porcentajes de eficiencia en la adsorción del herbicida catiónico Paraquat en agua, oscilaron con eficiencias entre 81-98% y presentaron una capacidad de adsorción muy baja (qt) muy baja, entre 0.53-0.89 mg/g. Es importante continuar con esta línea de investigación, buscando mejorar y/o optimizar las condiciones de síntesis para aumentar los valores de qt

Palabras clave: Nanopartículas, capacidad de adsorción, paraquat, eucalipto, eficiencia.

1. - INTRODUCCION

La investigación y desarrollo de la nanotecnología (NT) para remediar o mejorar el medio ambiente está creciendo porque se considera que estas tecnologías emergentes son una opción para enfrentar la contaminación y descontaminar el agua, el suelo y el aire [1]. El interés científico por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas (NPs) se debe a que tienen una mayor relación superficie-volumen y por tanto una mayor superficie de contacto con el medio, lo que las convierte en excelentes antibacterianos, sensores, catalizadores, entre otros, más atractivo para la explotación en múltiples sectores [2] - [4]. Actualmente, se estudia el efecto de los NP de micronutrientes como Fe y Zn en plantas; Se ha informado que las NP pueden ser beneficiosas para el suministro de moléculas biológicas en las células vegetales, la germinación de semillas y el crecimiento de las plantas, así como la mejora de la aplicación de herbicidas [5]-[6].

Sin embargo, el desarrollo de NT tiene que ir acompañado de estudios de toxicidad que permitan conocer los efectos que van a tener estos NP, tanto en la salud humana como en el medio ambiente, ya que actualmente no existe una legislación específica sobre NT y nanomateriales (NM), aunque están dentro de la definición de "sustancia" incluida en el Reglamento Europeo de Sustancias Químicas (REACH) [7].

Dentro de la NT ha surgido la síntesis verde de NPs, utilizando extractos vegetales [8] que reemplazan a los agentes reductores químicos como el borohidruro de sodio para obtener las denominadas NPs verdes (Green nanoparticle). Uno de los extractos que está teniendo más relevancia es el té de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), esta especie perteneciente a la familia Myrtaceae crece en diferentes partes del mundo y entre sus diferentes aplicaciones destaca su actividad medicinal y terapéutica; Las hojas de esta planta contienen compuestos orgánicos polifenólicos que se caracterizan por tener en su estructura uno o varios anillos aromáticos con uno o más grupos hidroxilo que forman parte del sistema de defensa de la planta [9].

En el sector agrícola, el uso de NT está teniendo un impacto muy importante en el tratamiento de los efectos del suelo y la degradación ambiental provocada por los contaminantes. El uso de la NT ha comenzado a ser una alternativa para la reducción de estos impactos, y la mejora en el sector agrícola con el uso de fertilizantes nanométricos más eficientes y efectivos, reduciendo así la gran pérdida por lixiviación; así como el uso de agroquímicos nanoencapsulados y nanoportadores sintetizados, hechos de sílice que permiten la liberación lenta de plaguicidas tóxicos con el fin de reducir su impacto en el medio ambiente, haciéndolos más eficientes y selectivos durante su aplicación.

También es importante destacar que el NT puede ser de gran utilidad en el tratamiento de agua residual y se ha utilizado para su depuración, desinfección y descontaminación, con el fin de reducir la cantidad de sustancias tóxicas que pueden ser descartadas, en ríos o causando daños a superficies del suelo. Es por ello que es importante buscar alternativas sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas con productos fitosanitarios, colorantes, entre otros, mediante el uso de NT sintetizadas de manera amigable con el medio ambiente con extractos de plantas como el eucalipto (*Eucalyptus globulus*) utilizado como reductor. agentes para la síntesis de nanopartículas [8], conocidas como NP verdes (GNFe), estas se apoyan en gel de sílice (gel de sílice dopado con nanopartículas de hierro, SGNFe), empaquetados en un sistema de paso de agua contaminada con un caudal variable. Evaluar la capacidad como nanoadsorbentes de NP de hierro, sintetizadas por síntesis verde, soportadas sobre sílice (SGNFe) y sin soporte (NFe), para la eliminación de colorante (azul de metileno) en agua y de Paraquat (herbicida de amplio espectro). en agua contaminada, ha sido el objetivo de este trabajo.

2. - MATERIAL & MÉTODOS

La preparación del extracto de té verde se llevó a cabo utilizando *Eucalypto* hojas (*Eucalyptus globulus*), que se recogieron frescos, lavados con agua desionizada y secados a 25 °C [8]. Se tomaron 60 g de hojas por cada litro de agua, calentadas durante 1 hora sin que superen los 80°C.

Eucalypto es un género que agrupa especies forestales nativas de Australia, representadas por alrededor de 700 especies. Este género de árboles altos se cultiva en todo el mundo por el valor de su madera y su potencial en el desarrollo de medicamentos y perfumes. Los compuestos biosintetizados por los miembros de esta especie ejercen un efecto alopatático sobre el ecosistema vegetal, inhibiendo el crecimiento de especies competidoras, debido a la producción de varios aleloquímicos: p-menthane-3,8-diols, eucaliptina, β-sitosterol y triterpenoides [10]. Además, numerosos artículos científicos presentan evidencia sobre el efecto antifúngico de los extractos vegetales y aceites esenciales de especies de eucaliptos [11]. *Eucalypto* aceite esencial tiene un amplio espectro de actividades biológicas, incluyendo antimicrobianos, antifúngicos, insecticidas, repelentes, herbicidas, acaricidas y nematocida [11]-[12].

Se llevó a cabo la preparación de la solución acuosa de FeSO₄·7H₂O, 0.1 M, utilizada para la síntesis de NFe. La síntesis se realizó utilizando extracto de las hojas de *Eucalyptus globulus*, según Wang et al. (2014) [8]. Sin embargo, la mayoría de los estudios han

utilizado hojas de té verde y hasta la fecha sólo hay un conocimiento limitado sobre el uso de otros materiales naturales con altos niveles de antioxidantes, aunque recientemente se ha determinado la capacidad antioxidante de varias hojas de árboles para evaluar su viabilidad [14]. Para la síntesis, al extracto verde se le añadió la solución 0.1M de FeSO₄, en una proporción de 300 mL de solución FeSO₄.7H₂O a 150 mL de té verde a temperatura ambiente, mantenido en agitación ultrasónica durante 30 min. El cambio a una coloración negra aparentemente es indicativo de la reducción de Fe²⁺. Al cabo de 30 min se filtró al vacío y se enjuagó con etanol; el sólido se secó al vacío a 50°C durante 12 horas, para su uso posterior.

Para el SGNFe, junto con la síntesis de la NFe, se utilizaron 3 g de sílice que se añadieron en un vaso de precipitados y más tarde se añadieron las soluciones de sulfato ferroso más extracto de eucalipto en una proporción de 2:1, y llevado a agitación ultrasónica 30 minutos. Al final de este tiempo, se filtró al vacío y se enjuagó con alcohol etílico durante el proceso de filtración.

La distribución y análisis de tamaños de partículas se analizó mediante un analizador de rayos láser, modelo LS13-320 de Beckman Coulter; donde se comprobó el tamaño nanométrico de las partículas de hierro sintetizadas con dopaje de sílice y sin ella.

De forma análoga, el potencial Zeta (Zp), la movilidad electroforética (EM) y la conductividad eléctrica (CE) se midieron a las materias primas utilizadas y al producto SGNFe. Se llevó a cabo en un equipo de nanoserie Zeta-Sizer, de Malvern, lo que permite realizar estas tres mediciones simultáneamente. El Zp se utiliza para cuantificar el potencial eléctrico de la superficie de una partícula sólida [15]. Cada partícula coloidal contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostáticas entre coloides vecinos. Si la carga es lo suficientemente alta, los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. El EM es un caso particular de la velocidad de migración de un ion, cuando se aplica un campo eléctrico de 1 V/cm. Su signo es igual al signo de la carga de partículas. La velocidad de migración electroforética depende de la densidad de carga de la molécula (relación carga/peso), la tensión aplicada y la porosidad del gel de electroforesis [16].

Del mismo modo, las fases presentes en los productos fueron determinadas por difracción de rayos X (XRay) en equipos XRay, modelo INEL, con fuente Cu-K de alta potencia (0,154 nm) a 40 kV/40 mA. Microscopía electrónica de barrido (SEM) en un dispositivo de firma JEOL, modelo JSM-820. Los análisis de espectrofotometría infrarroja (FTIR) se realizaron utilizando un instrumento NICOLET, modelo Protege 460 Magna, en un rango de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

Se preparó una solución de 1000 mg/L de azul metileno (MB), se añadió 1 ml de solución NaOH de 0,1 M para garantizar un pH aproximado de 8,0, en el que el color azul de la estructura catiónica del MB [19]. A partir de la solución estándar, se preparó una curva de calibración con concentraciones entre 0-100 mg/L. Para la determinación del tiempo óptimo de contacto, se añadieron muestras de 0,2 g de gel de sílice (SG) y NFe, como materias primas utilizadas y del producto sintetizado SGNFe, con los tamaños de partícula preponderante, a 50 ml de una solución de MB con concentración inicial de 50 mg/L a pH a 8 y a temperatura ambiente. La mezcla se movió a 200 rpm y las muestras se tomaron a 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 y 120 min, la absorbancia se midió en un espectrofotómetro Genesys 10T Vis a una longitud de onda de 640 nm [20, 21].

La eficiencia de eliminación de MB (% E) por procesos de adsorción; de los experimentos por lotes se calculó utilizando la ecuación:

$$\%E = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde C₀ es la concentración inicial de MB (mg/L), y C_t es la concentración de MB (mg/L) en el tiempo de contacto t (min).

La cantidad de capacidad adsorbida MB (qt, en mg/g) en el momento t (min) para cada experimento se calculó mediante la ecuación:

$$qt = \left(\frac{C_0 - C_t}{W} \right) * V \quad (2)$$

Cuando qt es la cantidad de MB adsorbido (mg/L) en el adsorbente probado en el momento t (min), C₀ y C_t son los mismos que los anteriores, V es el volumen experimental de la solución (en litros) y W es el peso del material adsorbente utilizado (en gramos) [20-23].

Para la determinación del paraquat en el agua, se llevó a cabo mediante una prueba colorimétrica mediante espectrofotometría UV-Visible, utilizando glucosa como reactivo reductor. Formas complejas de color azul; dicho complejo de color se evidencia después de la incubación en un baño de agua a 70 oC; las diferencias entre las tonalidades dependen de la concentración de paraquat siguiendo el método de investigación reportado por Rai y Jain [24], Alza y los colaboradores [25] y Todorov [26]. Las lecturas se hicieron a una longitud de onda de 600 nm donde el complejo de color tiene la máxima absorción.

El LD50 de Paraquat en humanos es de aproximadamente 3 a 5 mg/kg que se traduce a sólo 10 a 15 ml en una solución del 20%. A los efectos de este trabajo de investigación, la curva de calibración de paraquat se construyó en un rango de concentración muy inferior al LD50, por lo tanto, se prepararon soluciones acuosas entre 0-2 mg/L (ppm).

Para el uso de la SGNFe, se embalaron en una columna, donde se permitió el paso de agua contaminada con Paraquat a una velocidad de 10 ml/min, que fue bombeada por bomba peristáltica. La Figura 1 muestra un esquema utilizado. Cada 10 minutos se tomaba una muestra de efluente (equivalente a 100 ml de líquido) y se determinaba la concentración de paraquat. El cálculo de la eficacia se hizo mediante la expresión:

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{C_f}{C_i} * 100 \quad (3)$$

Donde C_i es la concentración inicial de paraquat y C_t es la concentración final de paraquat

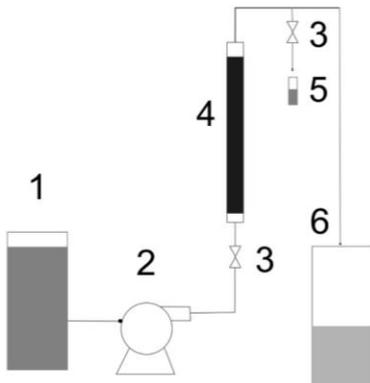


Figura 1. Diagrama del sistema experimental que constituye el biofiltro: (1) Tanque de alimentación con la solución contaminada, (2) Bomba peristáltica con regulación de caudal, (3) Válvula, (4) Biofiltro, (5) Sitio para muestras de admisión y (6) Depósito del efluente de salida.

3. - RESULTADOS

Se llevaron a cabo los análisis de la distribución y el tamaño de las partículas de las materias primas por separado y del producto sintetizado. La Figura 2 muestra la distribución de sílice (SG). Se puede observar un tamaño predominante de 72.9 μm (moda); se observa la presencia de una determinada distribución de partículas de tamaño nanométrica entre 40 y 300 nm, En la figura 3 se muestra la distribución y los tamaños de las partículas NFe y SGNFe, aquí observamos que la fracción mayoritaria para NFe es de tamaño nanométrico que varían en tamaños de 30 y 1000 nm, con un valor preponderante de 170 nm, para SGNFe, era la misma que la del gel de sílice (72.9 μm).

En relación al producto obtenido SGNFe, se puede observar en la figura 3 el tamaño preponderante, fue el mismo que el del gel de sílice (72,9 μm). Los resultados así obtenidos muestran que SGNFe a no se puede sintetizar en tamaños nanométricos y que prevalecen el tamaño y distribución de la materia prima (SG). Por otro lado, los tamaños nanométricos que se lograron en la síntesis de NFe no se corresponden totalmente con los tamaños reportados por Wang y colaboradores (2014) [8]. Estos autores indican que se obtuvieron tamaños de 20-80 nm. En este estudio, se lograron tamaños con mayor heterogeneidad (30 a 1000 nm). Esto está de acuerdo con los señalados por Chen y colaboradores [27], quienes aseguran que en este tipo de síntesis los NFe obtenidos son más heterogéneos en sus distribuciones de tamaño que los logrados utilizando reductores químicos como el borohidruro de sodio.

En el extracto de hojas de eucalipto, realmente tienes una mezcla de diferentes componentes naturales, con diferentes capacidades de reducción. Es posible considerar que los polifenoles o sustancias antioxidantes presentes en las hojas de eucalipto probablemente juegan un papel crucial en el control de la agregación de NPs y mejorar su dispersión actuando como un agente de cubierta. *Eucalipto* hojas con alta capacidad antioxidante y alto contenido fenólico [14] y [17] podría ser un candidato adecuado que también se puede utilizar para sintetizar varias nanopartículas metálicas.

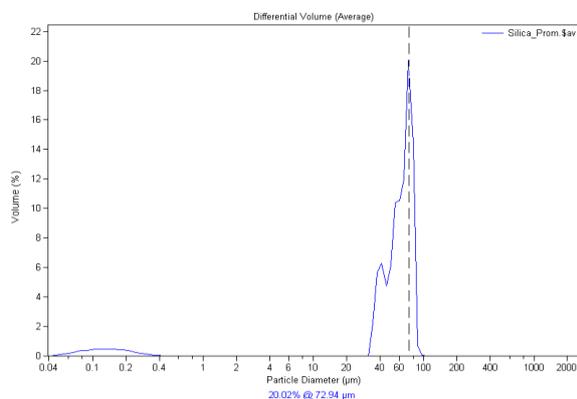


Figure 2. Análisis y distribución de tamaño de partículas de gel de sílice

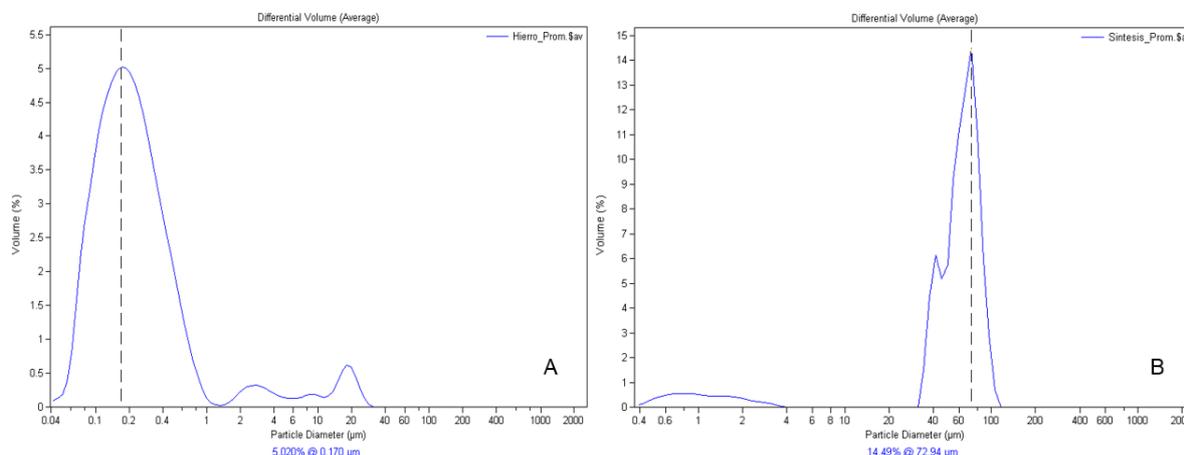


Figure 3. Análisis y distribución del tamaño de partícula, A. NFe, B. SGNFe.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de pZ, ME y EC. Se observa que en los tres casos (materias primas y producto dopado), los valores de Zp son negativos lo que confirma la opción para que puedan ser utilizados en la adsorción de colorantes catiónicos como el azul de metileno (MB) y el paraquat en agua contaminada.

		Zp	Mov	Cond
		mV	µmcm/Vs	mS/cm
SG	Mean	-6.64	-0.520	0.025
	RSD %	2.70	2.670	0.456
NFe	Mean	-5.12	-0.402	0.013
	RSD %	2.55	2.550	0.450
SGNFe	Mean	-5.76	-0.452	0.015
	RSD %	3.68	3.66	1.73

Tabla 1. Resultados de potencial zeta, movilidad electroforética y conductividad eléctrica de SG, NFe Y SGNFe.

Los resultados obtenidos a partir de valores pZ son negativos, para SG (-6.64), NFe (-5.12) y SGNFe (-5.76), confirma que se pueden utilizar en la adsorción de tintes catiónicos como el azul de metileno (MB) y Paraquat en agua contaminada.

Como se indica, el instrumento permite medir simultáneamente el ME de las partículas, que se expresa en micras/segundo por voltio/centímetros y EC. El primer término, simplemente representa la velocidad de las partículas para SG (-0.520), NFe (-0.402) y SGNFe (-0.452), mientras que el segundo, es una expresión de la fuerza eléctrica del campo [16]. También corrobora lo esperado para el ME con un signo negativo y, a su vez, los valores bajos de las CE SG (0,025); NFe (0.013) y SGNFe (0.015).

El XRD muestra en la figura 4, se corrobora el carácter amorfo del SG utilizado como materia prima, se observan además las partículas NFe y SGNFe, donde se puede observar que no se logró el efecto reductor absoluto del té verde de eucalipto, ya que solo se muestra una ligera reducción de Fe^{2+} a Fe^0 , que solo se ve como una impureza en el espectro XRD donde la fase mayoritaria es la magnetita (Fe_3O_4). Es decir, se produce simultáneamente una ligera reducción y una oxidación parcial de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Sólo la presencia de $\alpha-Fe^0$ aproximadamente 45° de 2θ nos da evidencia del efecto reductor.

Estos resultados permiten garantizar que se hayan obtenido nanopartículas magnéticas (magnetita como fase cristalina principal) funcionalizadas (MNPF). El MNPF ha sido sintetizado en los últimos tiempos, como adsorbentes de nueva generación; son ampliamente utilizados en los procesos de tratamiento para problemas ambientales debido a sus propiedades físicas y químicas únicas [28-31]. Muestran una excelente eficiencia en la eliminación de pesticidas, antibióticos y metales tóxicos, presentes en las aguas residuales agrícolas debido al hecho de que varios grupos funcionales específicos anclan la superficie del MNPF [31-33].

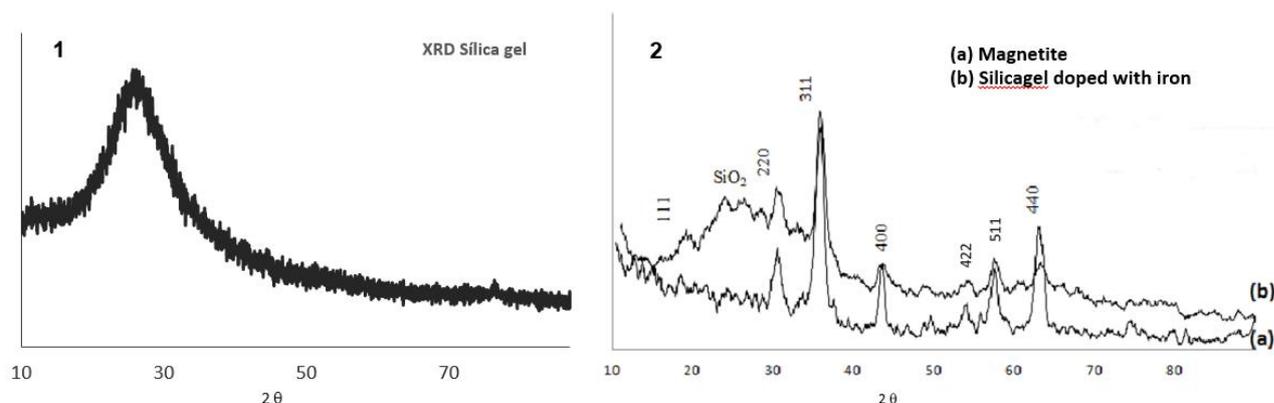


Figura 4. Difracción de rayos X; 1. SG, 2. NFe y SGNFe

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) se muestran en la Figura 5 para SG(A), NFe(B) y SGNFe (C).

La Figura 5A muestra el tamaño de partícula promedio de más de $20\ \mu m$ que corresponde al resultado dado en la Figura 2 ($30-100\ \mu m$). La Figura 5B muestra los tamaños de la partícula de NFe, en la que es mayoritariamente menor de $1\ \mu m$ como también se muestra en la Figura 3. Finalmente, en la Figura 5C, muestra la morfología del SGNFe, con predominio de la mayoría de las partículas de sílice; NFe puede verse en las imágenes con forma esférica y depositada sobre sílice (ver detalles en la figura 5C). Algunos estudios publicados muestran NFe con tamaños similares entre 100 y $1000\ \mu m$ [8] y también partículas de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

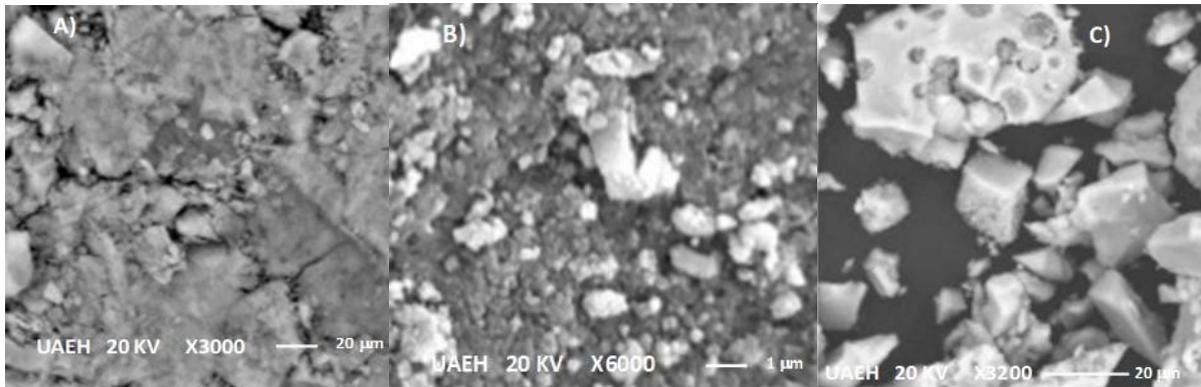


Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de SG(A), NFe (B), SGNFe (C).

En la figura 6 se pueden señalar los tres espectros FTIR superpuestos; para SG, en color línea roja y NFe, en color de línea verde y SGNFe, color de línea azul. Como la teoría predice, la interacción de la radiación infrarroja con las ferritas causa transiciones de energía que son características de este tipo de óxidos.

Coincidiendo con los resultados obtenidos del XRD, donde se encontró la fase mayoritaria de los parches de hierro correspondientes a la magnetita, pudimos confirmar la presencia de estos óxidos, lo que corrobora que se produjo oxidación parcial. Las ferritas cristalizan en una estructura de espinela inversa. Estas estructuras presentan vibraciones que dan adsorción en el infrarrojo, como las bandas que se producen entre $630\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ (ν^1) y $525\text{-}390\text{ cm}^{-1}$ (ν^2), que se observan en la figura 6. El modo de vibración que aparece a la energía más alta corresponde a los cationes que están en coordinación octábrica con oxígenos, ya que están sujetos a una mayor rigidez de la red cristalina que los cationes ubicados en el entorno tetraédrico. Estos resultados corresponden a los reportados en algunas referencias [8], [34-35], que corresponden a las vibraciones Fe-O. Esto corrobora la presencia de la fase de magnetita mayoritaria encontrada por XRD. Como se ve en la figura 6, la intensidad de la banda de absorción amplia a 3440 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento O-H [36]. Está presente en los tres productos.

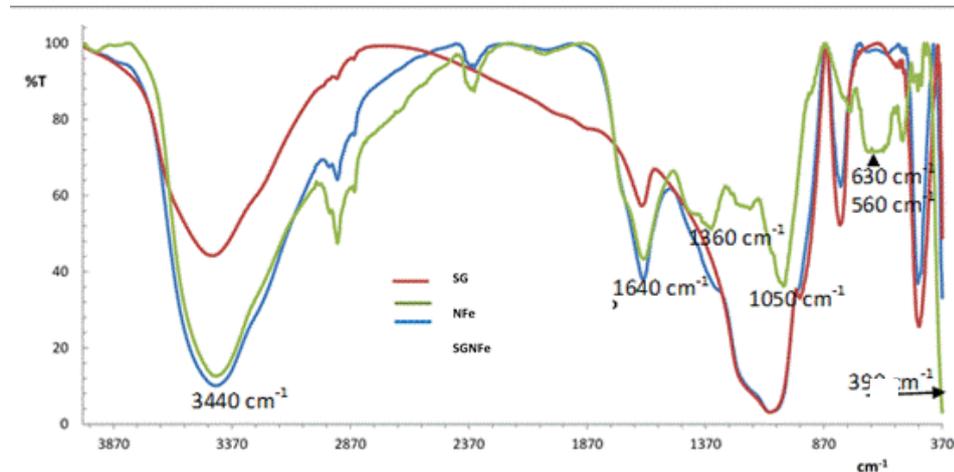


Figura 6. Espectro FTIR de SG, NFe y SGNFe.

Con respecto a las bandas que se pueden atribuir a los compuestos fenólicos, el espectro FTIR del extracto de hoja de eucalipto, las bandas se muestran a 1640 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento del anillo aromático C a C, a 1050 cm^{-1} para la vibración elástica NC de aminas alifáticas y 1360 cm^{-1} para la vibración de estiramiento NC para aminas aromáticas, respectivamente; estos resultados corresponden a los identificados por otros autores [8], [37].

Los resultados de la curva de calibración para las mediciones de adsorción MB mostraron una buena correlación lineal (r^2 0,9968) para absorbancias entre 0,00 y 1,24. Estos datos corresponden a los comunicados por otros autores [23], [38-40]. La degradación del tinte MB se llevó a cabo entre 0-120 minutos, a partir de una concentración inicial medida de 50,08 mg/L. La disolución de MB en el tiempo y sin adsorbente se tomó como un control. Los resultados obtenidos en todos los casos se muestran en la Figura 7.

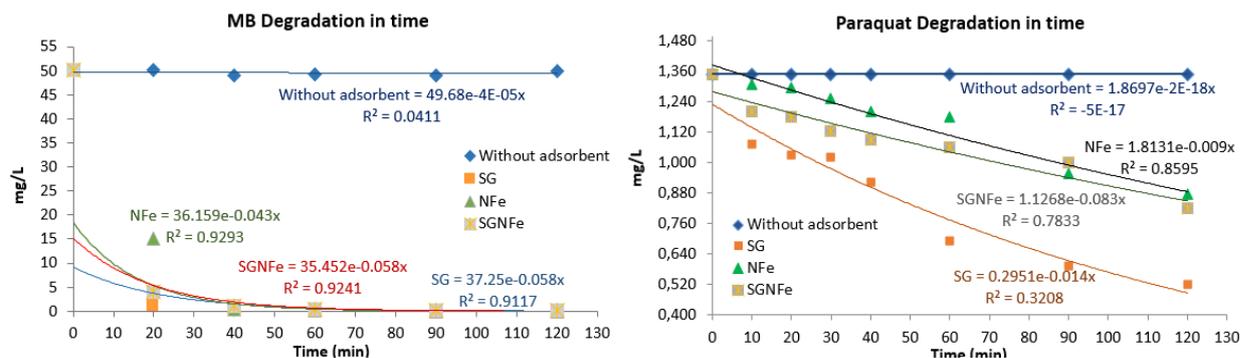


Figura 7. Curvas de eliminación de MB para con y sin adsorbente.

Se aprecia que sin adsorbente, la solución MB mantiene su concentración en función de la intensidad del color y se comporta linealmente. Para los diferentes adsorbentes se puede observar que tienen un comportamiento similar. El SG por sí solo mostró su gran capacidad adsorbente; Por otro lado, el NFe, muestra de la misma manera una buena capacidad de adsorción aunque con una tendencia menos marcada en el tiempo. Las partículas SGNFe se comportaban de forma similar a SG, lo que corrobora la capacidad del adsorbente. Con las tres regresiones adsorbentes (r^2) de ecuaciones exponenciales inversas entre 0,91-0,93.

La curva de calibración para la determinación de Paraquat en agua presentó una regresión de r^2 a 0,9912. Se ha notificado la síntesis de NFe magnético para la eliminación de arsénico [42] y en la fabricación de electrodos combinados con carbón activado [43]. Sin embargo, en los procesos de descontaminación de herbicidas en el agua, no se ha encontrado nada reportado hasta la fecha. A partir de los resultados de la adsorción de Paraquat en agua, se sabe que en gel de sílice (SG), son satisfactorios [44]. Por esta razón, SG fue probado, NFe y SGNFe. Se llevó a cabo durante 120 minutos desde una solución de Paraquat en agua de 1,35 mg/L. Como se observó, se corrobora que la adsorción fue mayor en SG; el peor comportamiento como adsorbente, ocurre con el NFe y con SGNFe, el comportamiento fue similar al NFe.

Evaluando los porcentajes de eficiencia de eliminación a los 60 minutos, el tiempo que se consideró óptimo para alcanzar la máxima adsorción, y a partir de la solución de concentración inicial de 50,08 mg/L, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 2.

	% Eficiencia de eliminación a 60 minutos			Capacidad de adsorción
	Co	Ct	%Ef	qt (mg/g.min)
Sg	50.08	0.400	99.20	0.21a
Nfe	50.08	1.085	97.83	0.20a
SGNFe	50.08	0.500	99.00	0.21a

Tabla 2. Eficiencia de eliminación (%) de MB por SG, NFe y SGNFe.

Se aprecian eficiencias de adsorción superiores al 97%, lo que corresponde a la reportada por otros autores con adsorbente similar [23]. Del mismo modo, la capacidad de adsorción (qt) expresada en mg/g corresponde a lo que Albis et al. informan. (2017 y 2018) cuando se utiliza cáscara de yuca (*Manihot esculenta*), modificado con ácido fosfórico y con ácido oxálico respectivamente. En estos estudios, notificaron valores entre 24.87-79.98 mg/g. Se ha informado del uso de NFe, sintetizado por síntesis verde; Han servido como catalizador de tipo Fenton para la adsorción de tintes catiónicos como el azul de metileno (MB) y los tintes aniónicos

como la metil naranja (MO). La eliminación casi completa de ambos tintes se logró en 200 y 350 minutos para MB y MO, respectivamente. Se observó una eliminación de casi 100% MB y MO a una concentración inicial de tinte de 10 mg/L y 100 mg/L [41]. Estos mismos autores informan que al sintetizar nanopartículas utilizando agentes reductores como el borohidruro de sodio (método tradicional), se obtuvieron menores eficiencias de reducción de color para MB y MO.

Al evaluar los porcentajes de eficiencia de eliminación a 120 minutos, el tiempo que se consideró mejor para alcanzar la máxima adsorción de paraquat, a partir de la solución de concentración inicial de 1,35 mg / L, los resultados se muestran en la Tabla 3. Se observa que los porcentajes de eficiencia son menores que en la adsorción de tintes como MB (entre el 35-61%). NFe mostró sólo 35% de eficiencia. Los valores de la capacidad de adsorción (qt) de Paraquat en SG, NFe y SGNFe se encontró que eran extremadamente bajas (0,2-0,4 mg / g) en comparación con otros adsorbentes reportados como zeolitas naturales (tipo de mortmorillonita) que presentaban valores de qt En el orden de 35-40 mg / g [45], que está entre 100-170 veces menos.

	% Eficiencia de eliminación a 60 minutos			Capacidad de adsorción
	Co	Ct	%Ef	qt (mg/g.min)
Sg	1.35	0.522	61.33	0.414b
Nfe	1.35	0.874	35.26	0.238a
SGNFe	1.35	0.820	39.26	0.265a

Tabla 3. Eficiencia de eliminación (%) de Paraquat, por SG, NFe y SGNFe

4. - CONCLUSIONES

Se necesitan más estudios para explorar el uso de diferentes productos naturales para: desarrollar opciones de síntesis más verde; y en segundo lugar, desarrollar una mejor comprensión del proceso de producción y aplicación.

Las nanopartículas de hierro sintetizadas (NFe) por medio de síntesis verde a partir de extracto de eucalipto, no dieron lugar a un efecto reductor absoluto como se esperaba, o como algunas referencias indican, que permitió obtener nanopartículas de hierro sólo en valencia cero. Fue más bien una reducción parcial de Fe^{2+} que fue denotado por la presencia de Fe^0 en difracción de rayos X (RDX) y una oxidación parcial de Fe^{2+} a Fe^{3+} observada por la presencia de la fase de magnetita en XRD. Sin embargo, si la presencia de nanopartículas casi esféricas fue corroborada por el análisis y distribución del tamaño de partícula y corroborada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las nanopartículas (NFe) obtenidas y el gel de sílice dopado (SGNFe), así como la sílice (SG) utilizada como precursora o materia prima, mostraron cargas negativas en sus suspensiones semicaloridas, y verificadas por el potencial zeta (Zp) y la movilidad electroforética (EM). Por estas razones, se consideró que los productos sintetizados serían válidos como adsorbentes de cargas positivas o grupos funcionales catiónicos, como algunos tintes como MB y algunos productos fitosanitarios como herbicidas del tipo Paraquat.

El SG utilizado como materia prima y el NFe y SGNFe sintetizados en este informe de estudio periodificación de adsorción de tinte catiónicos eficiencias MB entre 98-99%, así como capacidades de adsorción (qt) entre 24,5-24,8 mg/g. Sin embargo, los porcentajes de eficiencia en la adsorción del herbicida catiónico Paraquat en agua, oscilaron con eficiencias entre 35-61% y mostraron una capacidad de adsorción muy baja (qt), entre 0.2-0.4 mg/g, de 60-100 veces menor que con el tinte MB.

Es importante continuar con esta línea de investigación, buscando mejorar y/o optimizar las condiciones de síntesis para aumentar los valores de qt.

REFERENCIAS

1. EPA. US Environmental Protection Agency. (2014). Drinking water contaminants - standards and regulations; [consultado 2019 mar 14]. <https://www.epa.gov/ground-waterand-drinking-water/table-regulated-drinking-watercontaminants#Inorganic>.
2. Mosquera E., Rosas, N., Debut, A., Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio. revista politecnica , 1-5.
3. Muthukrishnan, S., S. Bhakya , T. S. Kumar and M. V. Rao (2015). Biosynthesis, characterization and antibacterial effect of plant-mediated silver nanoparticles using Ceropogia thwaitesii–An endemic species. Ind Crops Prod 63: 119-124.
4. Bhavika, T. and Paras. T. (2017). Green synthesis of Zero valent iron nanoparticles from Coriandrum Sativum and its application in reduction chemical oxygen demand and biological oxygen demand in waste water. South-Asian Journal of Multidisciplinary Studies: 132-139.

5. Méndez-Argüello, B., Vera-Reyes, I., Mendoza-Mendoza, E., García-Cerda, L. A., Puente-Urbina, L. A., Lira-Saldivar, R. (2016). Growth promotion of *Capsicum annum* plants by zinc oxide nanoparticles. *Nova Scientia*, N°17 Vol. 8 (2). pp: 140-156
6. Lira, R. H., Méndez, B. (2016). Efecto de nanopartículas metálicas y derivadas del carbón en la fisiología de semillas. Capítulo de libro. ISBN- 978-607-7692-36-2
7. Avalos, A., & Morales, p. (2013). Nanopartículas de plata aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Complutense de Ciencias Veterinarias*, 1-23.
8. Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Sci. Total Environ.* 466-467.
9. Quiñones, M., Miguel, M., Aleixandre, A. (2012). Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutr Hosp.*; 27(1):76-89.
10. Jabeen, K., Javaid, A. (2008). Antifungal activity of aqueous and organic solvent extracts of allelopathic trees against *Ascochyta rabiei*. *Allelopathy Journal* 22 (1): 231-237.
11. Cazar, M. E., Villena, P., Parra, J., Espinoza, V., Larriva, G., Caldas, A. (2014). Eficacia de extracto etanólico de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) en el control de *Alternaria* sp. en cultivos de col y patata. *MASKANA*, Vol. 5, No. 1, 33-4.
12. Batish, D., P. Harminder, K. Ravinder, K. Shalinder, (2008). Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. *For. Ecol. Manage.*, 256(12), 2166-2174.
13. Bajwa AA. (2014). Sustainable weed management in conservation agriculture. *Crop Prot.* 65:105-113.
14. Machado S, Pinto SL, Grosso JP, Nouws HPA, Albergaria JT, Delerue-Matos C. (2013). Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci Total Environ*; 445-446:1-8.
15. Li, H., Foston, M. B., Kumar, R., Samuel, R., Gao, X., Hu, F., Ragauskas, A. J., Wyman, C. E. (2010). Chemical composition and characterization of cellulose for Agave as a fast-growing, drought-tolerant biofuels feedstock. *RSC Advances*, 2: 4951-4958.
16. Rouessac, F. (2003) *Análisis Químico: Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas*. España, McGraw Hill. Págs. 121-133
17. Santos SAO, Villaverde JJ, Freire CSR, Domingues MRM, Neto CP, Silvestre AJD. (2012). Phenolic composition and antioxidant activity of *Eucalyptus grandis*, *E. urograndis* (*E. grandis* × *E. urophylla*) and *E. maidenii* bark extracts. *Ind Crop Prod.*;39:120-7.
18. Malvern Instrument, Inc. (2009). *Setasizer Nano Essentials*. Ed. Malver Inst. Catálogo Zeta-Sizer. Mano382, Issue 5.0. Worcestershire, WR14, United Kingdom.
19. Contreras, R. E., Hernández, I., González, R. O., García, A., Arriaga, M. (2013). Remoción de metileno azul en medio acuoso por uso de bagasa de caña de azúcar y rastrojo de maíz modificado con SO₄²⁻ y PO₄³⁻ iones. *Av. cien. ing.*: 4(1), 29-37.
20. Ramírez, A. P., Giraldo, S., Flórez, E., Acelas, N. (2016). Preparation of activated carbon from palm oil wastes and their application for methylene blue removal. *Revista Colombiana de Química*, 46 (1): 33-41
21. Pathania, D., Sharma, S., Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: S1445-S1451.
22. Albis, A., López, A. J., Romero, M. C. (2017). Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva*, Vol 15, N° 2, 60-73.
23. Albis Arrieta A, Llanos Reales H, Galeano Gil J, García Moreno D. (2018). Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada químicamente con ácido oxálico. *Rev. Ion.* 31(2):99-110. doi:10.18273/revion.v31n2-2018007
24. Rai KR, Jain P. (2016). Chronic lymphocytic leukemia (CLL) —Then and now. *Am J Hematol*; 91:330-340.
25. Alza-Camacho, W. R., García-Colmenares, J. M., Chaparro-Acuña, S. P. (2016). Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales. *Corpoica Cienc Tecnol Agropecuaria, Mosquera (Colombia)*, 17(3): 331-345, ISSN 0122-8706.
26. Todorov, T (2018). Neurotoxicidad del Paraquat. *Revista Médica Sinergia* Vol.3 Num:2, pp: 3 - 6 ISSN:2215-4523.
27. Chen Z, Wang T, Jin X, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. (2013). Multifunctional kaolinite supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*; 398:59-66.
28. Mahnaz Mahdavi, Farideh Namvar, Mansor Bin Ahmad, and Rosfarizan Mohamad. (2013). Green Biosynthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles Using Seaweed (*Sargassum muticum*) Aqueous Extract. *Molecules*, 18, 5954-5964; doi:10.3390/molecules18055954
29. Makarov, V. V., S. S. Makarova, A. J. Love, O. V. Sinityna, A. O. Dudnik, I. V. Yaminsky, M. E. Taliensky and N. O. Kalinina (2014). Biosynthesis of stable iron oxide nano particles in aqueous extracts of *Hordeum vulgare* and *Rumex acetosa* plants. *Langmuir* 30: 5982-5988.
30. Fan L, Song J, Bai W, Wang S, Zeng M, Li X, Zhou Y, Li H, Lu H (2016). Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil. *Environ Res.* 145:18-25.
31. Jabasingh A. S., Ravi, A., Yimman, A. (2017). Magnetic hetero-structures as prospective sorbents to aid arsenic elimination from life water streams. *WAT SCI*. Vol. 51, 1-20.
32. Wang, S.; Wu, J.; Yang, H.; Liu, X.; Huang, Q. & Lu, Z. (2017). Antibacterial activity and mechanism of Ag/ZnO nanocomposite against anaerobic oral pathogen *Streptococcus mutans*. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 28(1):23.
33. Urrejola, M. C., Soto, L. V., Zumarán, C. C., Peñalosa, J. P., Álvarez, B., Fuentevilla, I., Haida, Z. S. (2018). Sistemas de Nanopartículas Poliméricas I: de Biotecnología y Monitoreo de Glucosa en Diabetes a Bioimagen, Nano-Oncología, Terapia Génica, Ingeniería de Tejidos/Regeneración a Nano-Odontología. *Int. J. Morphol.*, 36(4):1490-1499.
34. Gómez Roca, A. (2008). Preparación de Nanopartículas Magnéticas Uniformes y de Alta Cristalinidad para Biomedicina, Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2008.
35. Marques, G. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni. Tesis Doctoral. Universidad de los Andes, Venezuela.

36. Kumar KM, Mandal BK, Kumar KS, Reddy PS, Sreedhar B. (2013). Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using Terminalia chebula aqueous extract. Spectrochim Acta Part A;102:128–33.
37. Das RK, Borthakur BB, Bora U. (2010). Green synthesis of gold nanoparticles using ethanolic leaf extract of Centella asiatica. Mater; 64:1445–7.
38. Yang, Sheng-Tao, et al. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide, Journal of Colloid and Interface Science, 359, 24-29.
39. Pilamonta, J. V. Mejoramiento del carbón activado contaminado en el tratamiento del agua potable. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Central de Ecuador
40. Angulo, M. E.; Castellar, O. G.; Charris, F.D.; Zambrano, A. A. (2013). Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica 16(1):263-271.
41. Shahwan T, Sirriah SA, Nairat M, Boyacı E, Eroglu AE, Scott TB, et al. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. Chem Eng J;172:258–66.
42. Monarrez, B. E. (2011). Síntesis y caracterización de nanopartículas con propiedades magnéticas sintetizadas por AACVD y su aplicación en la remoción de arsénico en el agua de consumo humano. Tesis Doctoral. CINVESTAV. Centro de investigación en materiales avanzados, S. C.
43. Bañuelos J. A. (2015). Tratamiento de agua contaminada mediante el uso de un electrodo tridimensional de carbón activado y/o modificado con hierro acoplado a un proceso Fenton electroquímico. Tesis Doctoral. CIDETEQ. Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica.
44. Maldonado, F. X. (2015). Estudio comparativo de adsorción de Paraquat sobre diferentes adsorbentes como carbón activado y aluminosilicatos de origen natural. Tesis Doctoral. Universidad San Francisco de Quito. Ecuador..
45. Pérez, L. V. (2017). Estudio de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas en la remoción de nitrofenoles y clorofenoles. Tesis de Maestría. Pontificia Universidad Católica del Perú.