

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA

**“NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO: APLICACIONES EN
REMEDIACIÓN DE AGUA Y SU IMPACTO EN EL CRECIMIENTO DE
MAÍZ”**

T E S I S

Que presenta

NICOLAZA PARIONA MENDOZA

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

Director de la Tesis: Arturo Isaías Martínez Enríquez

México, D.F.

Diciembre de 2015

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico a mi madre Marta, de quien aprendí que a pesar de situaciones difíciles uno no debe rendirse para alcanzar los objetivos trazados y sobre todo cumplir sus sueños.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero ofrecer mi sincero aprecio y gratitud a mi Director de tesis, el Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez, quien con su apoyo incondicional, su constante y valiosa orientación y sobre todo su infinita paciencia y confianza supo guiarme en mis estudios del Doctorado.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología “CONACYT” por darme la oportunidad de ser becario durante la realización de este proyecto.

Al Cinvestav- Unidad Saltillo, a Socorro y Sergio por los apoyos técnicos en el desarrollo de la tesis.

A los Doctores Jaime Santoyo, Yasuhiro Matsumoto, Carlos Rodríguez y a la Doctora Josefina Barrera por todas sus observaciones y recomendaciones proporcionadas durante la revisión de este trabajo.

A la Dra, Francisca Ramírez y la Tec. Leticia de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro del estado de Coahuila, quienes me apoyaron con el procesamiento de las muestras biológicas y me permitieron usar instalaciones de su laboratorio para desarrollar parte del trabajo de tesis.

Al Instituto de Ecología A.C. de Xalapa, que me permitieron culminar los últimos detalles experimentales de la tesis.

Agradecer todos mis compañeros y amigos que me apoyaron incondicionalmente durante mi estancia en Saltillo.

Y Finalmente quiero agradecer a mis padres y hermanos, que a pesar de la distancia es invaluable el apoyo que me brindan y me motivan seguir adelante.

ÍNDICE

RESUMEN	iv
ABSTRACT.....	v
CAPÍTULO I.	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo general	3
1.3 Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO II. GENERALIDADES	5
2.1 Nanopartículas.....	5
2.2 Nanopartículas de óxidos de hierro	6
2.2.1 Ferrihidrita de dos-líneas	8
2.2.2 Transformación de la ferrihidrita de 2-líneas	11
2.2.3 Hematita.....	12
2.2.4 Propiedades superficiales de los óxidos de hierro	14
2.2.5 Punto de carga cero en óxidos de hierro.....	16
2.3. Adsorción en nanopartículas de óxido de hierro	18
2.3.2 Adsorción de arsénico por nanopartículas de óxidos de hierro	19
2.4. Actividad catalítica tipo peroxidasa en nanopartículas de óxidos de hierro	25
2.4.1 Proceso Fenton.....	26
2.4.2 Proceso tipo-Fenton	28
2.5 Estudio del sistema nanopartículas de óxidos de hierro/plantas	31
2.5.1 El hierro en los seres vivos	31
2.5.2 Fitoferritina.....	32
2.5.3 Efecto de las nanopartículas de óxidos de hierro sintéticas en plantas.....	35

CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRIHIDRITA, NANOCOMPOSITOS FERRIHIDRITA/HEMATITA Y HEMATITA.....	38
3.1 Introducción	38
3.2 Metodología	39
3.2.1 Síntesis.....	39
3.2.2 Caracterización	40
3.3 Resultados y discusión	41
3.3.1 Difracción de Rayos X.....	41
3.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión	42
3.3.3 Propiedades magnéticas.....	51
3.3.4 Análisis de distribución de tamaño en suspensiones de NPs.....	52
3.3.5 Conclusiones.....	54
CAPÍTULO IV. APLICACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE FERRIHIDRITA/HEMATITA EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA	55
4.1 Introducción	55
4.2 Metodología	56
4.3 Resultados y discusión	58
4.3.1 Cinética de adsorción.....	58
4.3.2 Isotermas de adsorción	60
4.3.3 Conclusiones.....	66
CAPÍTULO V. ACTIVIDAD CATALÍTICA TIPO PEROXIDASA DE NANOPARTICULAS DE FERRIHIDRITA Y HEMATITA	67
5.1 Introducción	67
5.2 Métodos experimentales.....	68

5.2.1 Evaluación de la actividad tipo peroxidasa de las NPs de hematita y ferrohídríta	68
5.3 Resultados y discusión	69
5.3.1 Actividad catalítica tipo-peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihídrita	69
5.3.2. Efecto de los parámetros importantes en la oxidación de AM	72
5.3.3 Cinética del estado estacionario.....	80
5.4 Conclusiones	82
CAPÍTULO VI. EFECTO DE LAS NANOPARTICULAS DE FERRIHÍDRITA Y HEMATITA EN LA GERMINACIÓN Y CRECIMIENTO TEMPRANO DE MAÍZ	84
6.1 Introducción	84
6.2 Métodos experimentales.....	86
6.2.1 Germinación y crecimiento temprano del maíz.....	86
6.2.2 Evidencia de la absorción y traslado de las NPs de hematita y ferrihídrita en plántulas de maíz	87
6.2.3 Análisis estadístico	88
6.3 Resultados y discusión	89
6.3.1 Germinación y crecimiento de plántulas de maíz.....	89
6.3.2 Evidencia de la absorción y traslado de las NPs de óxidos de hierro en tallos de maíz	96
6.4 Conclusiones	100
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	101
BIBLIOGRAFÍA	102

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó una rica variedad de nanocompuestos (NCs) ferrihidrita/hematita con tamaño, composición y propiedades específicas. Mediante observaciones por microscopía electrónica de transmisión, se encontró que los NCs consisten de grupos de nanopartículas (NPs) fuertemente agregados de manera similar a un "budín de pasas", donde NPs de hematita "pasas" están rodeadas por la ferrihidrita "budín". La capacidad de adsorción de As(III) y As(V) depende de la composición de los NCs y el tamaño de NPs de hematita. Se encontró que los NCs de ferrihidrita/hematita adsorben As(III) más rápido que las NPs de ferrihidrita. Respecto a la propiedades catalíticas tipo peroxidasa, se encontró que las NPs de hematita oxidaron el 100% de azul de metileno después de 3 horas a pH 8, lo cual sugiere que estas NPs pueden ser aplicadas en el tratamientos de aguas residuales sin ajustar el pH, lo que hace que el costo sea mucho menor a los tratamientos clásicos tipo Fenton. Finalmente, dada la aplicación ambiental de las NPs de óxido de hierro, en este trabajo se estudiaron los efectos de las NPs de ferrihidrita y hematita en la germinación y crecimiento de maíz. Los experimentos de germinación y crecimiento del maíz se realizaron con tratamientos de NPs hematita y ferrihidrita en diferentes concentraciones (1, 2, 4, y 6 g/L). Los resultados muestran que no existen indicadores de toxicidad o estrés en plántulas de maíz. En contraste, los tratamientos con NPs aumentaron el crecimiento del maíz y el contenido de clorofila, a excepción de las NPs de hematita en concentraciones de 6 g/L, donde se encontraron efectos no significativos. La absorción de NPs de ferrihidrita y hematita en el tallo de la plántula de maíz se demostró mediante microscopía confocal.

ABSTRACT

A rich variety of ferrihydrite/hematite nanocomposites (NCs) with specific size, composition and properties were obtained in transformation reactions of 2-line ferrihydrite. Transmission electron microscopy (TEM) observations showed that the NCs consist of clusters of strongly aggregated nanoparticles (NPs) similarly to a “plum pudding”, where hematite NPs "raisins" are surrounded by ferrihydrite "pudding". The arsenic adsorption of the NCs for As(III) and As(V) removal, depends on the NCs composition and the size of hematite NPs. It was found that adequate ferrihydrite/hematite NCs adsorb As(III) faster than ferrihydrite. Otherwise, for As(V), the adsorption exhibited by NCs is slower than for pure ferrihydrite. Regarding to the peroxidase-like properties, it was found that hematite NPs oxidized 100% of the methylene blue after 3 hours at pH 8, suggesting that these NPs may be applied in wastewater treatment without pH adjustments, which make it cheaper than the classic Fenton treatments. Finally, given the environmental application of these NPs, the effects of ferrihydrite and hematite NPs on the germination and growth of maize was studied. The germination and growth of maize was done with treatments at different concentrations of hematite and ferrihydrite, namely 1, 2, 4, and 6 g/L. Biological indicators of toxicity or stress in maize seedlings were not observed in treatments with engineered hematite and ferrihydrite NPs. In contrast, the NPs treatments increased the growth of maize and the chlorophyll content, except for hematite NPs at 6 g/L, where non-significant effects were found. The translocation of engineered ferrihydrite and hematite NPs in maize stems was demonstrated using confocal laser scanning microscopy.

CAPÍTULO I.

1.1 Introducción

Durante las últimas décadas, se han encontrado altas concentraciones de arsénico en agua de consumo humano, esto es un grave problema de salud pública a nivel mundial. Por ejemplo, en el norte de México, en particular los estados de Chihuahua, Coahuila y Durango poseen altas concentraciones de arsénico (de 10 a 700 $\mu\text{g/L}$) en aguas subterráneas (Camacho et al., 2011). Así mismo, la industria textil contribuye de manera importante a la contaminación del agua. México es uno de los mayores productores de mezclilla en el mundo, dos de las fábricas más grandes se encuentran en Aguascalientes y Querétaro (Brigden et al., 2012). Durante el proceso de teñido y lavado de textiles, estas industrias generan una amplia gama de sustancias peligrosas en sus aguas residuales (Brigden et al., 2012). De lo anterior, la necesidad de implementar nuevos métodos para el tratamiento del agua potable y agua residual para la eliminación del arsénico y colorantes es cada vez es más grande. Los métodos existentes por lo general tienen inconvenientes, tal como la eliminación incompleta de contaminantes y el requerimiento de pretratamientos, los cuales elevan los costos del proceso.

Dada esta problemática, existe la necesidad de encontrar métodos altamente eficaces, cuyo costo sea accesible para descontaminar agua potable y aguas residuales industriales. Las NPs de óxidos de hierro han llamado la atención por sus aplicaciones potenciales en remediación de aguas contaminadas con metales pesados y sustancias orgánicas. Además, el bajo costo de las NPs de óxidos de hierro hace que estos nanomateriales sean considerados para el tratamiento de agua a gran escala. Sin embargo, dada las aplicaciones ambientales de las NPs de óxidos de hierro y su posible liberación al medio ambiente, hay un debate abierto sobre sus posibles efectos en el ecosistema, en particular sus efectos en el crecimiento de microorganismos, animales y plantas (Rana and Kalaichelvan, 2013).

En este contexto, dado el interés ambiental de las NPs de óxidos de hierro y sus potenciales efectos en el ecosistema, se plantea la hipótesis de esta tesis: Se encontrarán NPs de óxidos de hierro que muestren altas capacidades de adsorción de arsénico y una considerable actividad catalítica tipo peroxidasa para la remoción de colorantes de agua. Debido a estas propiedades, las NPs de óxidos de hierro tendrán efectos potenciales sobre el crecimiento de plantas. Dado el anterior planteamiento, en esta tesis se realizó la síntesis y caracterización de NPs de ferrihidrita/hematita, estas NPs se utilizaron para el tratamiento de agua contaminada con arsénico y colorantes (Azul de metileno); así mismo, se evaluó su impacto en la germinación y crecimientos de las plantas de maíz. Este trabajo se divide en siete capítulos, considerando el capítulo I como la introducción de este trabajo y los otros se resumen a continuación.

El capítulo II presenta una revisión de literatura, exponiendo los aspectos generales del trabajo. Se describen de forma general las NPs de óxidos de hierro, dando un particular interés a los polimorfos ferrihidrita y hematita. Se describen sus propiedades de adsorción para la descontaminación de arsénico y sus propiedades catalíticas tipo peroxidasa. Adicionalmente, se describe el papel del hierro y de las NPs de óxido de hierro en la naturaleza y sus efectos en plantas.

El capítulo III describe la síntesis y caracterización de las NPs de ferrihidrita y su transformación a hematita, dando lugar a la formación de nanocompuestos de ferrihidrita/hematita. La síntesis de ferrihidrita se realizó mediante el método de precipitación y la de hematita mediante la transformación topotáctica de ferrihidrita. Además, se describen las técnicas empleadas para caracterizar las NPs sintetizadas.

El capítulo IV se detalla la propiedad de las NPs de ferrihidrita/hematita como potenciales adsorbentes de arsénico(III) y arsénico(V). Los nanocompuestos de ferrihidrita/hematita se describen como nuevos materiales adsorbentes tanto de arsénico(III) como de arsénico(V). Así mismo, se describen los resultados obtenidos, entre ellos la capacidad de adsorción y la cinética de adsorción.

El capítulo V detalla la evaluación de la actividad catalítica tipo peroxidasa de las NPs de ferrihidrita/hematita para la eliminación de sustancias orgánicas, en este caso de

azul de metileno en presencia de peróxido de hidrógeno. Los experimentos se realizaron bajo diferentes condiciones (pH, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de NPs). En el análisis de los resultados se incluyen ajustes a un modelo de cinética de enzimas naturales.

El capítulo VI expone los efectos de las NPs de ferrihidrita/hematita en la germinación y crecimiento temprano del maíz. La evaluación de dicho efecto fue realizada a diferentes concentraciones de NPs. Los resultados manifestaron efectos positivos en el desarrollo de las plantas de maíz; además, se demuestra que estas NPs son absorbidas por las plantas mediante los vasos conductores.

Finalmente, el capítulo VII presenta las conclusiones generales del trabajo. Donde se describe que este estudio nos proporciona información relevante sobre la aplicación de las NPs de ferrihidrita/hematita para el tratamiento de sistemas acuosos así como su posible aplicación en el campo de la agricultura.

1.2 Objetivo general

- Estudiar las propiedades potenciales de adsorción de arsénico y actividad catalítica tipo peroxidasa de nanopartículas de óxido de hierro para remediación de agua y sus efectos sobre la germinación y crecimiento de maíz.

1.3 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxidos de hierro a través de la transformación de ferrihidrita.
- Evaluar las propiedades de las nanopartículas sintetizadas en la remoción de distintas especies de arsénico de agua.
- Evaluar la capacidad tipo peroxidasa de las nanopartículas sintetizadas en la oxidación de azul de metileno.

- Evaluar el impacto de las nanopartículas sintetizadas en el crecimiento de plántulas de maíz.

CAPÍTULO II. GENERALIDADES

2.1 Nanopartículas

Actualmente la nanociencia y nanotecnología han ganado gran importancia en muchos campos tal como la medicina (Hoskins, 2014), medio ambiente (Tesh and Scott, 2014), energía (Hussein, 2015), electrónica (Boixeda et al., 2015) y agro-alimentaria (Dasgupta et al., 2015). La nanociencia estudia los fenómenos y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y supramolecular, donde las propiedades de los sistemas difieren significativamente de los que están en mayor escala (Dowling et al., 2004). La nanotecnología estudia el diseño, caracterización, producción y aplicaciones de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño a escala nanométrica.

Una nanopartícula se define como un agregado de átomos unidos con un radio de entre 1 y 100 nm (Bhushan, 2010). Este es el régimen de longitud donde los materiales tienen propiedades considerablemente diferentes que su contraparte de mayor tamaño. Los materiales son especialmente interesantes debido a sus propiedades físicas y químicas, que hace que sean más ligeros, baratos, de producción rápida y una mayor funcionalidad (Schmid et al., 2003). Por lo cual, la aplicación de estos materiales no solo ha dado lugar a la investigación de nuevos fenómenos y teorías, sino que también dará lugar a la revolución industrial (Roco and Bainbridge, 2005; Andrievski, 2003).

Dado que la forma y tamaño afectan las propiedades físico-químicas de las nanopartículas (NPs), por lo tanto, es muy importante ser capaz de controlar el tamaño y la forma de las partículas. Para obtener el tamaño y estructura deseada de los óxidos de hierro, el método de síntesis es de vital importancia. En este sentido, la ruta de síntesis más común por su facilidad de control es el método químico (Rao et al., 2007). Este método es un proceso de síntesis de abajo hacia arriba (bottom up), es decir, el crecimiento de los cristales es a partir de átomos, iones y moléculas, hasta ensamblarse una a otra para conformar una estructura cristalina (Cao, 2004). Aunque no hay un

método de síntesis general aplicable para el tipo de NPs, un consenso ampliamente adoptado es que las NPs sean monodispersas y estas pueden ser sintetizadas en solución por un proceso de nucleación y crecimiento. Los métodos de síntesis químicas más comunes son: Microemulsión (Okoli et al., 2012; Chin and Yaacob, 2007), co-precipitación (Schwertmann and Cornell, 2000), descomposición térmica (Belaïd et al., 2013), síntesis hidrotermal (Rahman et al., 2011) y método sol-gel (F. Hasany et al., 2013).

2.2 Nanopartículas de óxidos de hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (Fortin and Langley, 2005; Schwertmann and Cornell, 2000). En la naturaleza se puede encontrar como iones ferrosos (Fe^{2+}) y férricos (Fe^{3+}), los cuales mediante procesos biogeoquímicos se transforman a óxidos de hierro (Ray et al., 2013; Schwertmann, 1988). Por ende, en la naturaleza podemos encontrar una distribución amplia de óxidos de hierro, como es en el aire, suelos, rocas, lagos, ríos, y en el fondo del mar, pero también pueden ser fácilmente sintetizadas en el laboratorio (Cornell and Schwertmann, 2003). Los óxidos de hierro son de gran importancia por sus propiedades y procesos que tienen lugar en los diferentes ecosistemas. En suelos y sedimentos los óxidos de hierro son esenciales y cruciales para los microorganismos y plantas (Colombo et al., 2014). Ya que regula la concentración de fosfato (Naturwissenschaften and Memon, 2008), compuestos inorgánicos (como metales pesados) y orgánicos (Schwertmann and Cornell, 2000).

Los óxidos de hierro, llamados así por simplicidad son 16 fases y están agrupados en óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro, de las cuales las más importantes son mostradas en la Tabla 2.1. Los óxidos de hierro básicamente están compuestos por Fe y oxígeno (O) e hidróxidos (OH). Dado que los O y OH están en mayor cantidad que los átomos de Fe, la estructura cristalina de los óxidos es controlada por la disposición de los O y OH (Schwertmann and Cornell, 2000).

Tabla 2.1 Principales óxidos de hierro (Cornell and Schwertmann, 2003)

Oxihidróxidos e hidróxidos		Óxidos	
Nombre	Formula	Nombre	Formula
Goethita	α -FeOOH	Hematita	α -Fe ₂ O ₃
Akaganeita	β -FeOOH	Beta	β -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃
Ferrihidrita	5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O	Épsilon	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxihita	δ' -FeOOH	Magnetita	Fe ₃ O ₄
Amaquinita	Fe(OH) ₂	Wustita	Fe _x O _{1-x}
Bernalita	Fe(OH) ₃		

La ferrihidrita, akaganeita, goethita, hematita y magnetita son óxidos de hierro de gran importancia ya que constituyen parte del suelo, sedimentos y drenajes de minas (Waychunas et al., 2005). Casi todos los óxidos de hierro son cristalinos, con la excepción de ferrihidrita y feroxihita que son escasamente cristalinos. Cada fase de óxido de hierro tiene diferente estabilidad, reactividad y área superficial específica, las cuales también dependerán del tamaño de la partícula de óxido de hierro. Algunos de los óxidos de hierro más comunes tal como la hematita, goethita, ferrihidrita, magnetita, y maghemita están a escala nanométrica en la naturaleza. Pero muchos de los óxidos de hierro, como los mencionados pueden ser sintetizados en el laboratorio a escala manométrica (Schwertmann and Cornell, 2000).

Por otro lado, en los seres vivos (animales, plantas y microorganismos) existen NPs de óxidos de hierro, esto se debe a que la concentración de hierro en los seres vivos se

regula por proteínas. Estas se conocen como ferritina en los mamíferos, fitoferritina en las plantas, y bacterioferritina en bacterias (Andrews et al., 1991). Estas proteínas tienen una función común, que consiste en almacenar hierro cuando hay un exceso de hierro y liberarlo cuando hay deficiencia (Galatro and Puntarulo, 2007). La ferritina tiene la capacidad de secuestrar y almacenar hierro en forma de óxidos de hierro con una estructura cristalina similar a la ferrihidrita magnetita y hematita (Gálvez et al., 2008; Chasteen and Harrison, 1999; Zhao et al., 2001).

2.2.1 Ferrihidrita de dos-líneas

La ferrihidrita es un oxihidróxido de hierro de color marrón rojizo que se encuentra en ambientes superficiales de bajas temperaturas tal como rocas, suelo, sedimentos de lagos y desechos tóxicos de procesos mineros (Jambor and Dutrizac, 1998). La ferrihidrita se puede encontrar en suelos relativamente jóvenes o en aquellos en los que su transformación a más óxidos cristalinos se inhibe o retarda debido a inhibiciones cinéticas (Cornell and Schwertmann, 2003). La ferrihidrita es importante en geología ambiental debido a su ocurrencia en entornos de remoción de residuos, así como su capacidad para absorber o co-precipitar con compuestos orgánicos e iones de varios elementos (Cornell and Schwertmann, 2003; Jambor and Dutrizac, 1998).

La ferrihidrita sintética y natural son óxidos de hierro parcialmente cristalinos (Cudennec and Lecerf, 2006). La ferrihidrita es generalmente identificada mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y es clasificada por el número de líneas en el difractograma, las cuales indican su cristalinidad, se han identificado las especies de 2-líneas y 6-líneas (Jambor and Dutrizac, 1998; Pankhurst and Pollard, 1992). La ferrihidrita pobremente cristalina muestra dos líneas de difracción, mientras que una muestra bien cristalizada muestra un difractograma con 6 líneas (Pankhurst and Pollard, 1992; Jambor and Dutrizac, 1998). Así mismo, mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), la ferrihidrita de 2 líneas tiene tamaño < 4 nm sin una morfología definida (Wu et al., 2015; Cornell and Schwertmann, 2003; Janney et al., 2000).

La estructura cristalina de la ferrihidrita no está completamente establecida y todavía es cuestión de debate (Janney et al., 2000; Michel et al., 2007); en particular, debido al bajo grado de cristalinidad, la incertidumbre de la composición y la estequiometría, la definición de un modelo estructural para ferrihidrita es difícil. Sin embargo, se han realizado varios intentos por determinar un modelo estructural para ferrihidrita de 2 y 6 líneas. El modelo inicial se asignó una estructura pseudohexagonal, donde los iones Fe^{3+} ocupan posiciones octaédricas en agrupamiento compacto y los vértices del octaedro están ocupados por átomos de oxígenos y moléculas de H_2O (Cornell and Schwertmann, 2003). A diferencia de la hematita, en la ferrihidrita los iones Fe(III) se distribuyen aleatoriamente en los intersticios, contiene menos Fe(III) y más OH y H_2O .

Basándose en difracción de electrones, los dos anillos difusos a ~ 0.15 y ~ 0.25 nm y numerosos anillos débiles sugirieron que la ferrihidrita de 2-líneas tiene una estructura bidimensional que consta de una unidad tetraédrica con apilamiento desordenado de aniones empaquetados en capas y átomos de Fe distribuidos al azar (Janney et al., 2000). Se ha encontrado que la estructura de ferrihidrita consiste en cadenas de octaedros de Fe(III) unidos por los bordes, formando cadenas cortas dobles (Waychunas et al., 1993). Sin embargo, con un aumento del tiempo de envejecimiento, se alargan las cadenas de octaedros, se vuelven más abundantes y se enlazan a otras cadenas mediante esquinas compartidas. Esto forma una estructura reticulada que resulta en el crecimiento de cristales y reduciendo el número de sitios de adsorción disponibles.

Por otro lado, utilizando el modelado en espacio real de la función de distribución de pares (FDP), se propuso una distribución atómica de la ferrihidrita. Se encontró que para muestras sintetizadas por diferentes rutas, la ferrihidrita presenta una estructura cristalina hexagonal y con parámetros de red $a \sim 5.95 \text{ \AA}$ y $c \sim 9.06 \text{ \AA}$ (Michel et al., 2007). La forma ideal de esta estructura contiene 20% de tetraedros de FeO_4 y 80% de octaedros de FeO_6 , ver Fig. 2.1. Sin embargo, este modelo fue muy controversial y criticado, pero el mismo autor en el 2010 usando dispersión de rayos X en un sincrotrón de alta energía acoplado con el análisis de función de distribución de pares, verificó su

teoría sobre la estructura desordenada de la ferrihidrita, la cual exhibe defectos estructurales significativos (Michel et al., 2010).

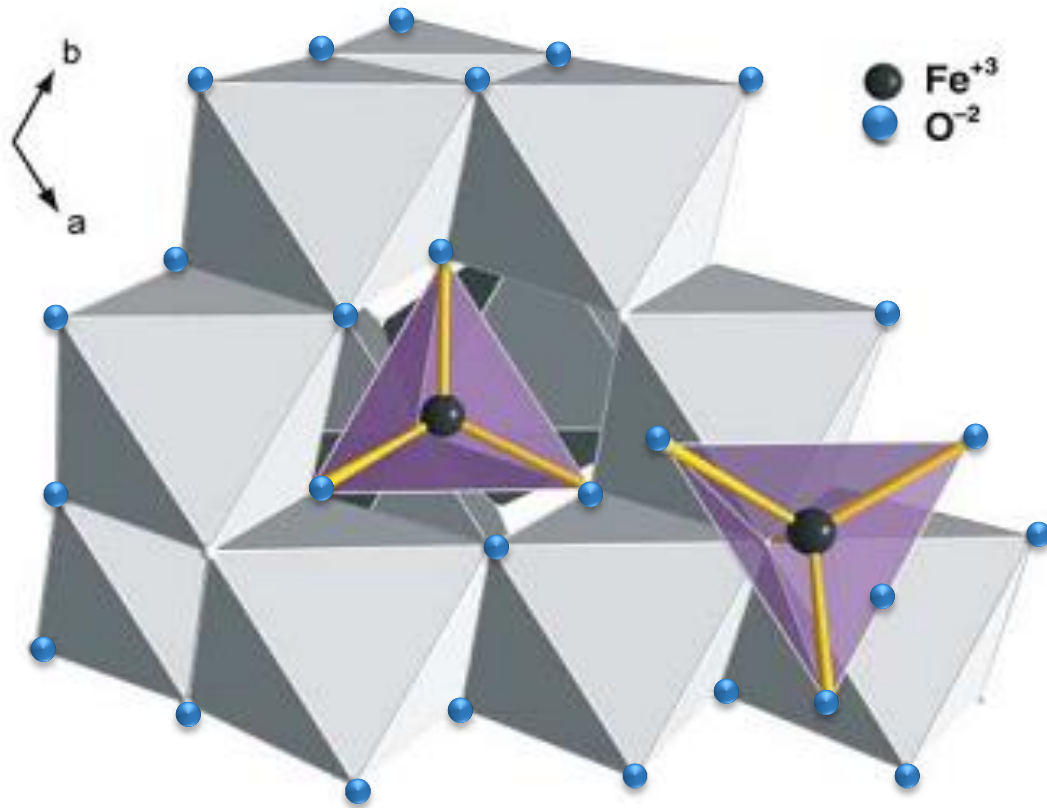


Figura 2.1. Representación poliédrica de la estructura ideal de ferrihidrita vista a lo largo del eje *c*. Se observa que los tetraedros de FeO₄ están rodeados por 12 octaedros de FeO₆ (Michel et al., 2007).

La fórmula química al igual que la estructura aún está en discusión debido a que se dificulta la separación precisa entre el OH estructural y las especies de H₂O adsorbidas (Cornell and Schwertmann, 2003). Sin embargo, la fórmula propuesta para ferrihidrita de 2-líneas es 5Fe₂O₃·9H₂O (Schwertmann and Cornell, 2000). Por otro lado, recientemente se propuso la fórmula Fe_{8.2}O_{8.5}(OH)_{7.4}·3H₂O, la cual se deriva de análisis termogravimétrico (TGA), medición total de hierro y de la estructura cristalina de ferrihidrita (Michel et al., 2010).

2.2.2 Transformación de la ferrihidrita de 2-líneas

La ferrihidrita es conocida por ser un importante precursor de otros óxidos de hierro en varios entornos ambientales (Cornell and Schwertmann, 2003). Debido a su metaestabilidad, la ferrihidrita puede transformarse a otros óxidos de hierro más estables termodinámicamente como la goethita, hematita o mezclas de las dos, esto depende de distintas condiciones, tales como tiempo, temperatura, pH y presencia de otras especies (R. M. Cornell, 1987; Pedersen et al., 2005; Das et al., 2011b; Liu et al., 2010; Schwertmann and Cornell, 2000). La transformación de ferrihidrita se realiza por dos mecanismos: 1) Disolución/reprecipitación y 2) transformación estado sólido. El primero consiste en la disolución de la ferrihidrita seguida por nucleación y precipitación del nuevo óxido cristalino. El segundo mecanismo consiste en la deshidratación y nueva disposición atómica interna de la ferrihidrita (Schwertmann and Cornell, 2000; Manceau and Drifts, 1993).

La transformación de ferrihidrita a goethita se realiza mediante el mecanismo de disolución/reprecipitación, mientras que la transformación a hematita se realiza vía ambos mecanismos (Schwertmann and Cornell, 2000; Manceau and Drifts, 1993). En el mecanismo de transformación de estado sólido, la nucleación y crecimiento implica una combinación de procesos de deshidratación y reordenamiento que es facilitado por la semejanza estructural entre la ferrihidrita y hematita, dado que pertenecen al mismo sistema cristalográfico (Cornell and Schwertmann, 2003).

La temperatura y el pH juegan un papel importante en el mecanismo de transformación de la ferrihidrita. Por lo general, cuando se incrementa la temperatura y pH se acelera la transformación. La ferrihidrita de 2-líneas en medio acuoso a temperaturas de 4 a 30 °C y pH de 4 a 12, se transforma a goethita/hematita. Pero cuando se eleva la temperatura a ~ 90 °C y a pH cercano al punto de carga cero (PZC) de la ferrihidrita, la transformación se favorece a hematita (Schwertmann et al., 1999). Por otro lado, se ha demostrado que algunos aditivos como iones y moléculas tienen un fuerte efecto en los mecanismo de transformación de ferrihidrita (Rochelle M Cornell, 1987; Cornell et al., 1989).

En particular, la adición de especies de Fe(II) ha llamado la atención porque actúa como catalizador en la transformación de ferrihidrita a hematita, donde la transformación toma pocas horas (Liu et al., 2008). Mientras que la transformación de ferrihidrita en ausencia de catalizadores puede tomar desde días hasta meses (Das et al., 2011b; Cornell and Schwertmann, 2003). Como es bien sabido, existen diferentes especies de Fe(II) a distintos valores de pH; a pH 5 la especie que predomina es Fe^{2+} ; a pH de 7 a 9, las especies que predominan son FeOH^+ y Fe(OH)_2 respectivamente (Liu et al., 2005). En la transformación de ferrihidrita a hematita, se ha reportado que las especies de Fe(II) que están involucradas en la acción catalítica son FeOH^+ y Fe(OH)_2 (Liu et al., 2005). En la transformación de ferrihidrita, la especie FeOH^+ cataliza la disolución de ferrihidrita, permitiendo la formación de hematita mediante el proceso de disolución/reprecipitación; en cambio, la especie Fe(OH)_2 en forma de monómeros acelera la transformación a hematita mediante el proceso de transformación de estado sólido (Liu et al., 2005).

Se ha demostrado que el efecto catalizador de las especies Fe(II) se debe principalmente a dos procesos. El primero sucede al agregar las especies de Fe(II), las cuales son adsorbidas a la superficie de ferrihidrita. El segundo proceso implica la transferencia de electrones entre los iones de especies de Fe(II) adsorbidos y la capa interfacial del Fe(III) de la ferrihidrita; donde esta transferencia de electrones es repetida continuamente (Liu et al., 2005; Williams and Scherer, 2004; Klein et al., 2014; Neumann et al., 2013; Tronc et al., 1992).

2.2.3 Hematita

La hematita es el segundo óxido de hierro más frecuente en el suelo y predomina preferentemente en climas tropicales y subtropicales (Cornell and Schwertmann, 2003). La hematita es el óxido de hierro más estable termodinámicamente en condiciones ambientales. Debido a que el color rojo de la hematita el suelo de estas zonas suelen verse rojo brillante enmascarando al color amarillo de la goethita, con la cual se encuentra asociada en el suelo, es raro encontrar sola la hematita en el medio

ambiente (Cornell and Schwertmann, 2003). Además de la estabilidad y la ubicuidad, también posee de una moderada a una alta área superficial y una muy alta afinidad por metales traza y la adsorción de metaloides (Schwertmann and Cornell, 2000).

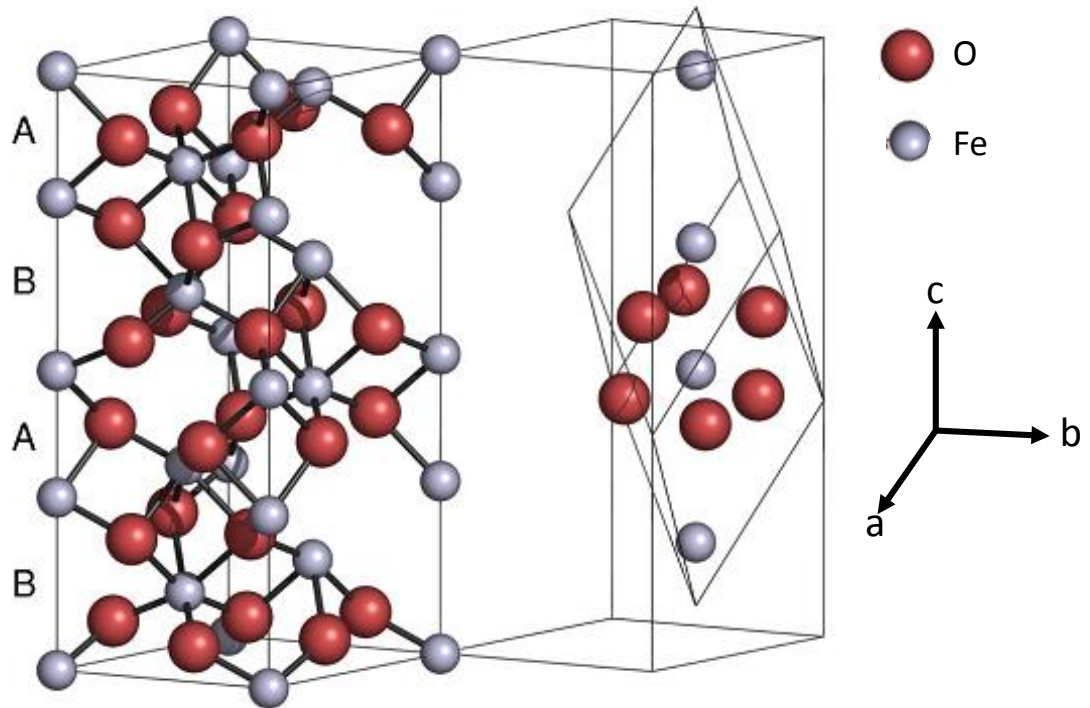


Figura 2.2. Estructura cristalina de hematita, donde se muestra la celda unitaria hexagonal (izquierda) y la celda primitiva romboédrica (derecha). A lo largo del eje [111], hay dos tipos de pares de átomos de Fe, uno (denotados como tipo A) con una corta distancia de Fe-Fe y un (tipo B) con una mayor distancia de Fe-Fe. Los átomos de O forman planos basales empaquetados, donde cada átomo de Fe es coordinado octaédricamente por seis átomos de O (Rollmann et al., 2004).

La hematita es una isoestructura con el corindón (Pauling and Hendricks, 1925), la cual consiste de un empaquetamiento hexagonal de iones O^{2-} , con $2/3$ de las posiciones octaédricas están ocupadas por Fe^{3+} y $1/3$ de las posiciones octaédricas están libres. Por lo tanto, cada Fe^{3+} está coordinado a seis oxígenos y estos a cuatro átomos de Fe^{3+} en coordinación aproximadamente tetraédrica, ver Fig. 2.2 (Cornell and Schwertmann, 2003; Eggleston and Hochella, 1992).

La morfología de la hematita adquiere diversas formas, sin embargo, la más estudiada exhibe la superficie superior de la hematita, conocida como la superficie del plano basal (001) (Cornell and Schwertmann, 2003; Eggleston and Hochella, 1992). El plano (001) está formado por átomos de Fe y O y de acuerdo al arreglo de los átomos de Fe y O se pueden formar seis clases de anillos, donde cada átomo de hierro coordina a seis átomos de oxígeno para formar octaedros $\text{Fe}(\text{O})_6$. Además, cada octaedro comparte bordes con tres octaedros vecinos en el mismo plano y una cara con un octaedro en un plano adyacente (Cornell and Schwertmann, 2003).

La morfología de la hematita varía de acuerdo al tamaño y método de síntesis, las más comunes son la romboédrica, laminar y redondeada (Cornell and Schwertmann, 2003). La hematita que se encuentra en el medio ambiente puede ser romboide, laminar, o fibrosa. Mientras que la hematita sintetizada tiene gran variedad de formas tales como discos, barras, esferas, elipsoides, romboedros, estrellas, cubos, las cuales se obtendrán de acuerdo a la ruta de síntesis (Cornell and Schwertmann, 2003). El tamaño de la hematita depende de la morfología; por ejemplo, la redondeada y romboédrica puede encontrarse desde tamaños nanométricos hasta micrométricos (Liu et al., 2005; Jacob and Abdul Khadar, 2010; Cornell and Schwertmann, 2003; Oćwieja et al., 2012; Guo and Barnard, 2013).

2.2.4 Propiedades superficiales de los óxidos de hierro

La carga superficial de diferentes óxidos de hierro depende del pH del medio. Además, las partículas naturales tienen carga superficial debida a sustituciones estructurales y a reacciones con especies iónicas que se encuentran en sistemas acuosos (referidas como reacciones de adsorción) (Sposito, 2008). Se ha descrito que la reacción de adsorción sigue dos procedimientos tales como (1) reacciones de adsorción con protones e hidroxilos provenientes de la disociación de las moléculas de agua y (2) adsorción con otros iones o ligandos presentes en solución (Cornell and Schwertmann, 2003).

Los iones centrales de los óxidos de hierro actúan como ácidos de Lewis e intercambian su OH estructural con otros ligandos. En condiciones secas, los átomos de Fe en la superficie pueden estar insaturados y actúan como ácido de Lewis (un ácido de Lewis es aceptor de un par de electrones) y reacciona con una base de Lewis (donador de par de electrones). Por lo tanto, en medios acuosos los átomos de Fe en la superficie funcionan como ácidos Lewis y se coordinan con bases Lewis (que puede ser OH⁻, H₂O o NH₃), con el cual comparten un par de electrones con el Fe (Cornell and Schwertmann, 2003).

Durante la adsorción, las moléculas de agua por lo general se disocian y resultan en una superficie cubierta con grupos OH⁻ coordinados a los átomos de Fe (Cornell and Schwertmann, 2003). Después de la hidroxilación de los óxidos de hierro, se incrementa la adsorción de moléculas de agua y ocurren enlaces de hidrógeno con los grupos OH de la superficie (Cornell and Schwertmann, 2003). Por lo tanto, los grupos superficiales hidroxilos son los grupos funcionales de los óxidos de hierro. Es decir, en presencia de agua, la superficie de los óxidos de hierro es hidroxilada y/o hidratada completamente, dando lugar a superficies reactivas. Debido a que grupos OH superficiales pueden coordinarse por uno, dos, o tres átomos de hierro subyacentes, los cuales se definen como grupos coordinados simples, dobles y triples, ver Fig. 2.3. Si a cada enlace Fe-O se le asigna una carga de +1/2, debido a una coordinación de seis veces del átomo de Fe, estos tres tipos de grupos coordinados poseerán cargas de -1/2, 0, y +1/2 respectivamente.

La reactividad de los diferentes tipos de grupos OH varía de acuerdo con el número de átomos de Fe subyacentes coordinados a los grupos funcionales de la superficie. La densidad global de estos grupos varía de acuerdo con la estructura cristalina y el grado de desarrollo de las diferentes caras del cristal; así mismo, es influenciada por la morfología del cristal (Cornell and Schwertmann, 2003). Debido a la presencia de un par de electrones y un átomo de hidrógeno disociable del grupo OH superficial, los óxidos de hierro pueden reaccionar con los ácidos y las bases; por tanto son anfóteros (Cornell and Schwertmann, 2003). La carga de la superficie de los óxidos de hierro depende de la disociación de los grupos hidroxilos de la superficie; es decir, la

adsorción y desorción de los protones dependerá del pH de la solución; esta reacción de disociación esta representa por las siguientes ecuaciones (Cornell and Schwertmann, 2003).

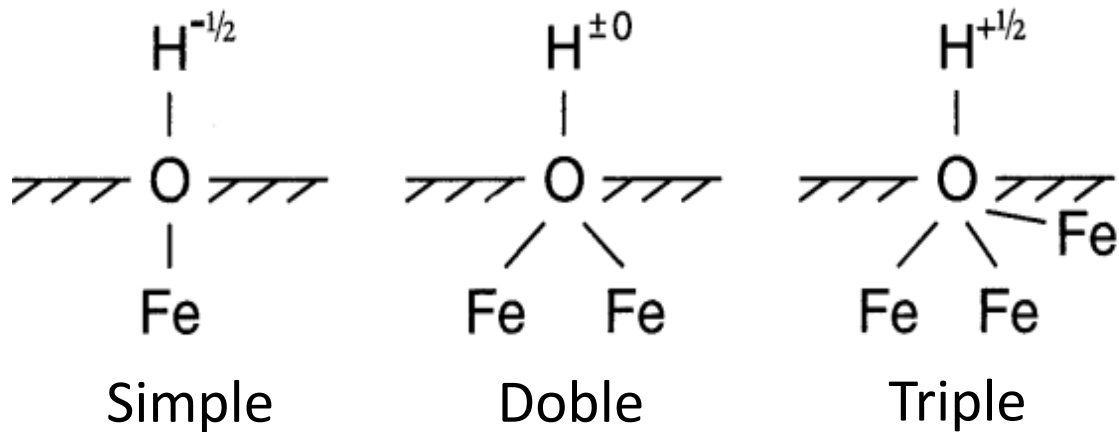


Figura 2.3. Diagrama de esquemas de simple, doble, y triple grupos de hidroxilos coordinados (Cornell and Schwertmann, 2003).



2.2.5 Punto de carga cero en óxidos de hierro

La carga de las partículas sólidas que existe como resultado de la ionización del OH superficial es equilibrada por una capa de contraiones que se encuentra en la solución acuosa, esto asegura que la región interfacial sea eléctricamente neutra (Cornell and Schwertmann, 2003). La carga superficial de las partículas junto con la capa de contraiones en solución se define como la doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés).

La separación de cargas en la EDL genera el desarrollo de una diferencia de potencial entre la superficie y la solución, la cual depende del pH y la temperatura de la solución (Cornell and Schwertmann, 2003). El punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés), se define como el pH al cual la densidad de carga sobre la superficie es cero.

El signo de la carga de la superficie y su magnitud depende del pH y la concentración del electrolito en la solución. Aunque los óxidos de hierro poseen poca o ninguna carga permanente, resultante de la sustitución isomorfa, pueden generar la capacidad de intercambio de cationes y aniones debido a la adsorción de iones determinantes del potencial usualmente H^+ y OH^- (Tombácz, 2009). La carga total (σ_{tot}) de la superficie de los óxidos de hierro esta descrita por la siguiente ecuación (Cornell and Schwertmann, 2003):

$$\sigma_{tot} = \sigma_{H^+} + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad 2.3$$

donde σ_{H^+} es la carga neta del protón debido al enlace del protón o iones OH^- , σ_{IS} es la carga del complejo de esfera interna y σ_{OS} es la carga del complejo de esfera externa. Cada uno de los términos de lado derecho de la ecuación (2.3) pueden ser positivo o negativo, pero en general la suma no será igual a cero a pesar de la posibilidad de cancelación. Por lo tanto, la carga neta de la superficie será neutralizada por iones de la solución que no han formado complejos con los grupos funcionales de la superficie. Estos iones, si son positivos o negativos, son disociados de la superficie de los óxidos de hierro y son libres de moverse en la solución más allá de la región interfacial (Cornell and Schwertmann, 2003).

La mayoría de los óxidos de hierro tienen un PZC en el intervalo de pH de 8 a 9 (Schwertmann, 2008). Así, los grupos funcionales positivos, negativos y neutros pueden coexistir en la superficie de Fe-O. Para un pH debajo del PZC, la carga de la superficie de los óxidos de hierro es positiva y para un pH por encima del PZC la carga de la superficie es negativa. El estudio del PZC es importante para entender el rol de la

carga superficial de los óxidos de hierro insolubles en procesos de flotación, adsorción de partículas coloidales y para remediación de aguas residuales.

2.3. Adsorción en nanopartículas de óxido de hierro

Cuando una partícula se reduce, la relación de átomos superficiales a los átomos interiores cambia drásticamente, encontrándose mayor proporción de átomos en la superficie que en el interior (Dowling et al., 2004). Esto hace que las NPs tengan una gran relación área/volumen y por lo tanto presentan área de superficies reactivas desproporcionadamente grandes para su fracción de volumen (Waychunas et al., 2005). En particular la NPs de óxidos de hierro poseen propiedades químicas únicas para la adsorción (Pettibone et al., 2007; Auffan et al., 2009).

La adsorción es un proceso tradicional para separar solutos de líquidos o gases. El material que adsorbe se llama adsorbente y la sustancia adsorbida se llama soluto o adsorbato. El proceso de adsorción implica una distribución de equilibrio cuantitativo entre el adsorbente y adsorbato (Weber, 1974; Masel, 1996; Webb, 2003). Los dos principales procesos de adsorción son químicos y físicos. La adsorción química o quimiadsorción tiene como resultado un enlace químico (covalente) entre el adsorbato y el adsorbente. Las moléculas adsorbidas son localizadas en sitios específicos y por lo tanto no son libres de migrar en la superficie y por lo general es un proceso irreversible y exotérmico. En cambio, la adsorción física se debe a la atracción de fuerzas débiles (Van der Waals) entre el adsorbato y adsorbente (Weber, 1974; Thomas and Crittenden, 1998). Por lo tanto, en la adsorción física, la estructura química del adsorbato y adsorbente no sufre grandes cambios químicos, como resultado de la adsorción. La adsorción química normalmente se asocia con una mayor entalpía de adsorción y cinética más lenta que la adsorción física (Masel, 1996). Dado que la adsorción química implica que los adsorbatos reaccionen con sitios específicos de adsorción del adsorbente, hay un límite superior de la cantidad que puede ser adsorbida sobre la superficie. Es decir cuando el adsorbato ha cubierto todos los sitios

disponibles, resulta una monocapa que cubre la superficie. Mientras que en la adsorción física, con frecuencia se forman multicapas; esto debido a que las moléculas del adsorbato pueden adsorberse una sobre otra por fuerzas de Van der Waals (Webb, 2003; Masel, 1996; Thomas and Crittenden, 1998).

2.3.2 Adsorción de arsénico por nanopartículas de óxidos de hierro

La adsorción juega un rol importante en el transporte, biodisponibilidad y destino del arsénico. La adsorción del arsénico ha sido estudiada usando una amplia variedad de óxidos de metales en particular los óxidos de hierro. Los óxidos de hierro en general, tienen fuerte afinidad con el arsénico (III) y arsénico (V), lo cual hacen que sean considerados como los adsorbentes más importantes que regulan la concentración del arsénico en aguas naturales (Bhattacharya et al., 2007; Smedley and Kinniburgh, 2002; Giménez et al., 2007; Choong et al., 2007).

2.3.2.1 Especiación del arsénico

El arsénico en el medio ambiente se puede encontrar en varios estados de oxidación (-3, 0, +3, y +5) y dos formas químicas diferentes (arsénico inorgánico y orgánico). En aguas subterráneas como superficiales dominan las especies inorgánicas, tal como: arsénico trivalente o arsenito (As(III)) y arsénico pentavalente o arsenato (As(V)) (Smedley and Kinniburgh, 2002; Mohan and Pittman, 2007). La especiación del arsénico es uno de los factores que contribuyen mayormente en el ciclo bioquímico del arsénico. El pH y potencial redox (Eh) del medio ambiente determinarán la forma predominante de la especie de arsénico presente (Smedley and Kinniburgh, 2002).

En condiciones ambientales el As(III) y As(V) no existen como cationes libres pero si como oxianiones manteniendo sus estados de oxidación +3 y +5, respectivamente. En condiciones de reducción (bajo Eh), predomina el As(III) y en forma de H_3AsO_3^0 a pH menor que 9.2. Por otro lado, las especies de As(V) que predominan en condiciones

oxidantes son H_2AsO_4^- a pH menor que 6.9, mientras que a pH más alto la especie HAsO_4^{2-} es la dominante, ver Figura 2.4 (Smedley and Kinniburgh, 2002). En la figura 2.4 se puede observar que las especies de As(III) son neutras mientras que las de As(V) están cargadas negativamente en el rango de pH entre 3 y 14. Esto hace que el As(III) sea más difícil de eliminar del agua por casi todos los métodos de eliminación conocidos (Camacho et al., 2012).

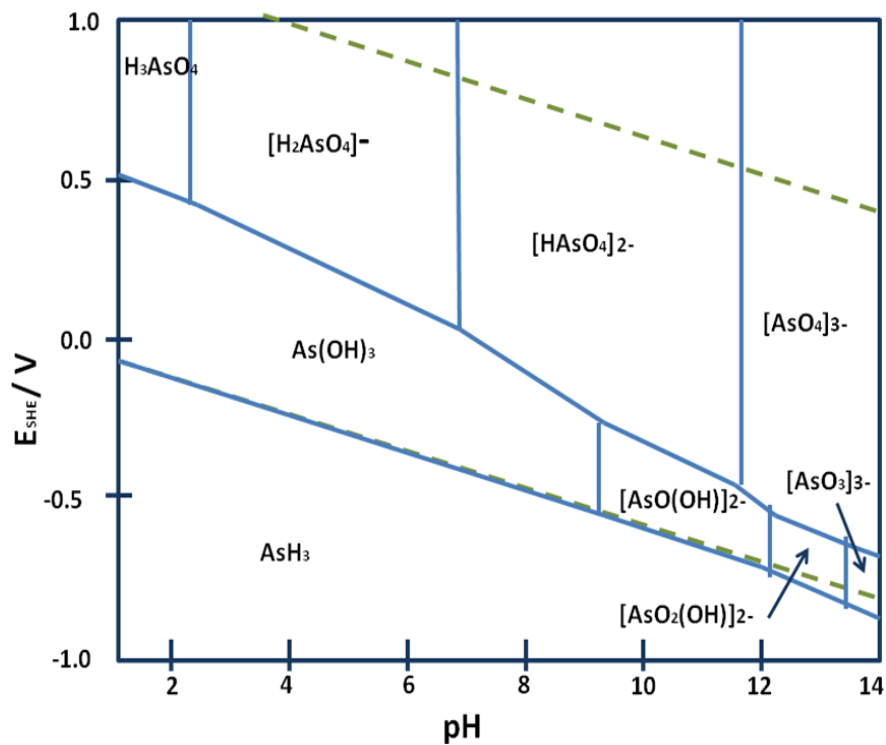
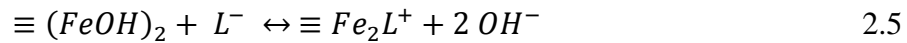
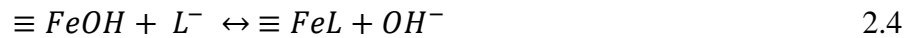


Figura 2.4. Diagrama de Eh-pH para especies de arsénico en soluciones acuosas (Camacho et al., 2012).

2.3.2.3 Proceso de adsorción de oxianiones en nanopartículas de óxidos de hierro

El oxianion es un compuesto químico con una fórmula genérica $\text{A}_x\text{O}_y^{z-}$ (donde A representa al elemento químico y O a un átomo de oxígeno). Ambientalmente hablando, los oxianiones de mayor preocupación son: arseniato, arsenito, fosfato, cromato y seleniato (Adegoke et al., 2013). El proceso de adsorción involucra interacciones del adsorbato con el adsorbente (estos pueden ser óxidos de hierro con

superficie de grupos hidroxilos). Los iones de Fe actúan como ácidos Lewis y reacciona con grupos OH⁻ de los oxianiones para formar un complejo de superficie (Cornell and Schwertmann, 2003). En el caso de la adsorción específica o quimisorción, existe la adsorción por intercambio de ligantes. Esta adsorción involucra el reemplazo de los grupos hidroxilos de la superficie por los nuevos ligantes (Cornell and Schwertmann, 2003), la cual se esquematiza como sigue:



La adsorción de los oxianiones en la minerales generalmente se da por tres mecanismos, tales como la formación del complejo de superficie de esfera interna, complejo de superficie de esfera externa y la adsorción de nube difusa de iones, ver Fig. 2.5 (Sposito, 2008). Una descripción precisa de la distribución de la formación de complejos de superficie de los iones en la superficie de los óxidos/oxihidróxidos se da en la doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés). La EDL está formada por la superficie del adsorbente (óxidos/oxihidróxidos), una capa interior de cationes inmediatamente adyacentes a la superficie del adsorbente a menudo se denomina la capa de Stern y una colección difusa de cationes y aniones que es denominada capa difusa, la cual se someten a intercambios difusos con la solución, ver Fig. 2.6.

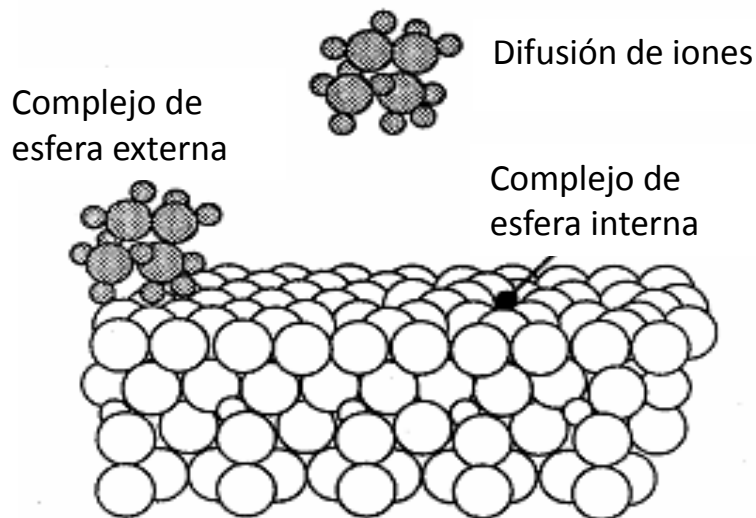


Figura 2.5. Formación del complejo de superficie de un ion en la superficie de óxidos hidratados. Esquema adaptado de la referencia: (Sposito, 2008).

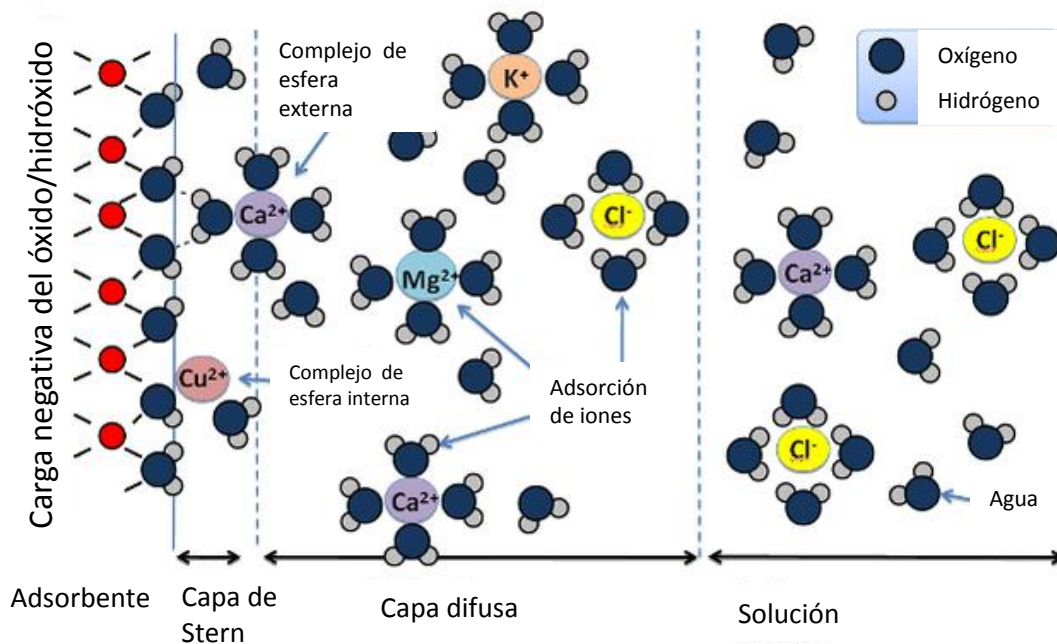


Figura 2.6. Doble capa eléctrica en la interface de los óxido/oxihidróxidos y solución de electrolitos. Para dar cabida a un adsorbente cargado negativamente, los cationes se acumulan más cerca de la superficie de los aniones. Los complejos de esfera interna y esfera externa ocupan la primera capa de adsorbatos, con el resto de la carga adsorbente equilibrada por la acumulación de cationes preferencial en la capa difusa. Esquema adaptado de la referencia: (Thompson and Goyne, 2012).

Los adsorbatos que se encuentran en la capa Stern que no están interpuestos con ninguna molécula de agua y se unen con el adsorbente mediante enlace iónico y/o covalente (intercambio de electrones), estos se consideran complejos de adsorción de esfera interna, también llamada adsorción específica. Esta adsorción modifica la carga de la superficie de los óxidos de hierro y son fuertemente enlazados (Thompson and Goyne, 2012; Cornell and Schwertmann, 2003). Mientras que los iones que retienen sus esferas de hidratación (son interpuestos con al menos una molécula de agua) y manteniendo la proximidad a la superficie del adsorbente únicamente a través de interacciones electrostáticas son considerados como complejos de adsorción esfera externa (Thompson and Goyne, 2012; Cornell and Schwertmann, 2003). La nube de iones difusos involucra casi exclusivamente enlaces electrostáticos y se afectan por la carga de superficie y la valencia (Cornell and Schwertmann, 2003).

Durante la adsorción específica, el anión es enlazado directamente a la superficie de la partícula, y debido a que los enlaces de los aniones la carga de superficie neta decrece o se vuelve más negativo. El pH donde la carga superficial fija se convierte en cero, y el punto de carga cero se desplaza a valores de pH más bajos, por lo tanto, los aniones adsorbidos específicamente decrecen el pH del punto de carga cero (Stumm, 1992).

En la adsorción no específica, la adsorción es despreciable arriba del punto de carga cero. En esta adsorción, la superficie debe tener una carga positiva con el fin de realizarse la adsorción del anión; por lo tanto, la región de adsorción máxima será para $\text{pH} < \text{PZC}$ del sólido. En contraste, en la adsorción específica, no se requiere una superficie de carga positiva, por ello la adsorción puede ocurrir a pH arriba del PZC (Cornell and Schwertmann, 2003).

2.3.2.3 Mecanismo de adsorción del arsénico en las nanopartículas de óxidos de hierro.

La estructura molecular de los complejos superficiales arsénico/óxidos de hierro ha sido estudiada usando técnicas de espectroscopia (Waychunas et al., 1993; Fuller et al.,

1993; Catalano et al., 2008). Estos estudios mostraron que el arsenato adsorbido puede formar complejos superficiales de esfera interna mediante intercambio de ligantes con los grupos hidroxilos superficiales. Por otro lado, el arsenito puede formar complejos de esfera interna (Farquhar et al., 2002) y complejos de esfera externa sobre la superficie de los óxidos de hierro (Goldberg and Johnston, 2001).

Con base a las distancias entre oxianiones–Fe, en la goethita, la mayoría de los estudios han concluido que existen tres diferentes complejos de superficie para ambos oxianiones (As(V) y As(III)); a saber complejos: a) monodentado, b) bidentado-binuclear y c) bidentado-mononuclear (Cornell and Schwertmann, 2003; Waychunas et al., 1993; Adegoke et al., 2013; Ona-Nguema et al., 2005). Sin embargo, el complejo monodentado puede ser monodentado-mononuclear y monodentado-binuclear. (Zhang et al., 2007; Ona-Nguema et al., 2005). Los complejos de esfera interna pueden formar complejos monodentado o bidentado, dependiendo de si el oxianión se une con uno o dos átomos a la superficie de los óxidos de hierro. Puede ser bien mononuclear o binuclear, dependiendo de si interactúa con uno o dos iones Fe de la superficie, ver Figura 2.7.

Varios estudios sugieren que tanto el As(V) y As(III) son absorbidos en los óxidos de hierro predominantemente formando complejos bidentado-binuclear (Ona-Nguema et al., 2005; Waychunas et al., 1993; Manceau, 1995). Por otro lado, se propone que superficies de óxidos de hierro que son parcialmente cubiertas por oxianiones, en particular por el As(V) forman complejos monodentados, mientras que las superficies de óxidos de hierro altamente cubiertas formarán mayormente complejos bidentados (Grossl et al., 1997). Así mismo, la transición de complejos monodentados a bidentados es proporcional al incremento de cobertura de la superficie (Fendorf et al., 1997).

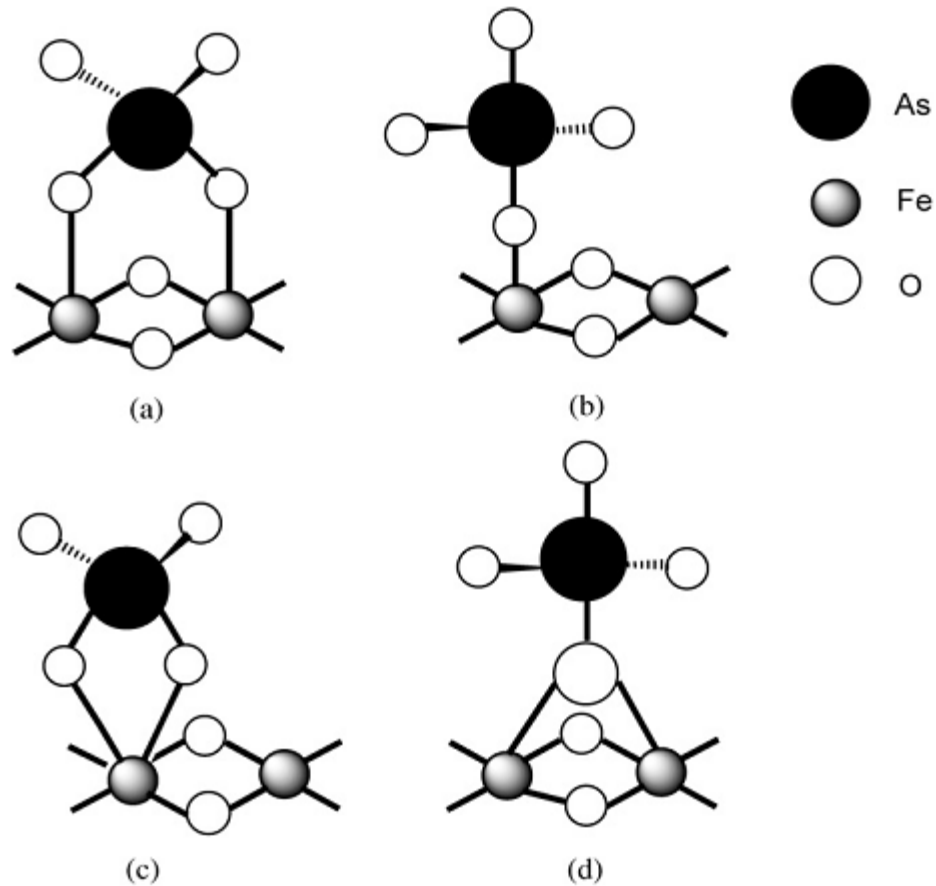


Figura 2.7. Propuesta del complejo de superficie AsO_4 en la superficie de goethita. (a) bidentado-binuclear; (b) monodentado-mono-nuclear; (c) bidentado-mono-nuclear y (d) monodentado-binuclear (Zhang et al., 2007).

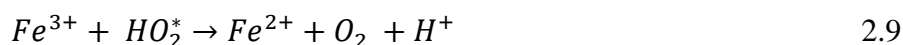
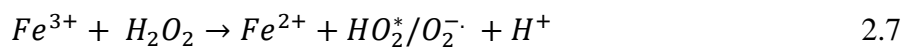
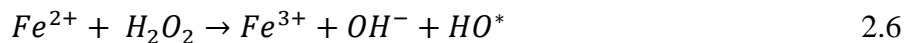
2.4. Actividad catalítica tipo peroxidasa en nanopartículas de óxidos de hierro

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por compuestos orgánicos es un problema grave porque causan efectos toxicológicos por acumulación no solo a microorganismo y plantas, sino también a los humanos (El-Shahawi et al., 2010). Por ejemplo, los pesticidas que son ampliamente utilizados en la agricultura no solo contaminan las aguas superficiales sino también aguas subterráneas (Arias-Estévez et al., 2008). Así mismo, las aguas residuales de las industrias textiles contienen sustancias tóxicas tales como nonilfenol y tricloroanilina, los cuales afectan a los

organismos acuáticos (Brigden et al., 2012). Los procesos de oxidación avanzada (POA) han atraído la atención en el tratamiento de estas aguas, debido a que los POA degradan los compuestos orgánicos a través de la generación especies de oxígeno reactivos (ROS, por sus siglas en inglés) tal como radicales hidroxilos (OH^*) y radicales superóxidos ($\text{O}_2^-/\text{HO}_2^*$) (Wu et al., 2014). Debido a su eficiencia, fácil uso y costo accesible, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es uno de los oxidantes más utilizados. Sin embargo, el H_2O_2 por sí solo no oxida fácilmente a la mayoría de las sustancias orgánicas. Los iones de hierro usualmente se han utilizado como catalizadores de H_2O_2 , generando radicales hidroxilos muy reactivos (Huang and Huang, 2008), este proceso de oxidación es conocido como reacción o proceso Fenton (H. J. H. Fenton, 1894).

2.4.1 Proceso Fenton

Es un proceso de oxidación que pertenece a los procesos de oxidación avanzada (POA) y ha sido exitoso para la eliminación de contaminantes orgánicos como fenoles (Andreozzi et al., 1999). Este proceso implica la reducción de un electrón del H_2O_2 por los iones de Fe^{2+} solubles, por el cual se generan radicales hidroxilo, que son lo suficientemente potentes como para oxidar la mayoría de las moléculas orgánicas (Wang, 2008; Xue et al., 2009), esta reacción implica los siguientes pasos:



A pesar de su eficacia, existen algunos inconvenientes en este proceso, tales como la dependencia del pH del sistema (óptimo de 2.5 y 4.0) (Andreozzi et al., 1999; Wang, 2008), precipitación de hierro a valores de pH por encima de 4.0, dificultad en la recuperación del catalizador debida a la disolución del mismo en iones; además, el costo asociado con la acidificación y posterior neutralización pueden limitar la aplicación de la oxidación Fenton homogénea a escala industrial (Rahim Pouran et al., 2014). Por ello, las NPs de óxidos de hierro (hematita, goethita, ferrihidrita y magnetita) han llamado la atención, debido a su extrema reactividad con los agentes oxidantes, por ello han sido usadas como catalizadores para oxidar contaminantes orgánicos activando al peróxido de hidrógeno (Kwan and Voelker, 2003; Belattar et al., 2012; Chaudhari et al., 2012).

Otro grupo de catalizadores para la activación de H_2O_2 son las enzimas peroxidadas. Entre ellas las enzimas comerciales, tales como la peroxidasa de rábano picante (*Armoracia rusticana*), que se utiliza para eliminar ciertos compuestos fenólicos y colorantes (Hamid, 2009). Se ha reportado que esta enzima es específica hacia diferentes tintes, donde todos los tintes probados mostraron una velocidad de degradación muy lenta en comparación con la oxidación de fenoles (Bhunja et al., 2001). Debido a su inestabilidad y el alto costo, limita la aplicación potencial de las peroxidadas en el tratamiento de las aguas residuales, especialmente los efluentes de colorantes (Hamid, 2009).

Recientemente, se reportó que las NPs de Fe_3O_4 presentan una actividad que mimetiza las peroxidadas y desarrollaron un ensayo de inmuno-absorción para la detección de inmunoglobulina "G" (IgG) de ratón y el antígeno carcino-embriionario mediante el uso de Fe_3O_4 como un reemplazo de peroxidasa de rábano (Gao et al., 2007). La naturaleza de la actividad tipo-peroxidasa de las Fe_3O_4 permitió el desarrollo de métodos espectrofotométricos para la detección H_2O_2 y glucosa mediante el uso de Fe_3O_4 como catalizador (Yu et al., 2009). Por otro lado, el sistema H_2O_2 - Fe_3O_4 se ha utilizado para degradar fenol, se encontró que la eliminación de fenol se consigue en 3 h con un 85% de eficiencia (Zhang et al., 2008). La reacción que se lleva a cabo en este

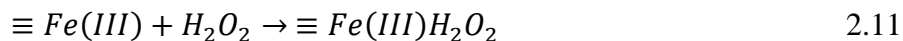
sistema de oxidación de contaminantes mediante el uso de NPs y H₂O₂ se llama reacción tipo Fenton o reacción Fenton heterogénea.

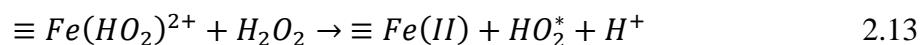
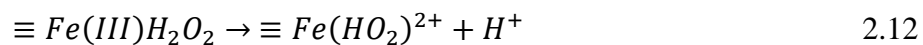
2.4.2 Proceso tipo-Fenton

Conocido también como reacción Fenton heterogénea o catálisis tipo-peroxidasa (Wang, Zhu, M. Wang, et al., 2010; Rusevova et al., 2012). Dado que los óxidos de hierro son insolubles en agua, estos son usados en la descontaminación de aguas residuales y pueden ser recuperados para reusarlos por al menos 3 ciclos (Rusevova et al., 2012). A diferencia de la reacción Fenton, en este proceso los iones de hierro son reemplazados por NPs de óxidos de hierro, en el cual los radicales hidroxilos son generados en presencia del H₂O₂ mediante reacciones redox iniciadas en la superficie de las NPs (Lin and Gurol, 1998; Kwan and Voelker, 2003).

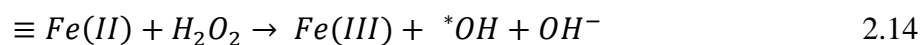
El uso de las NPs de óxidos de hierro en la descontaminación de aguas residuales tiene muchas ventajas; estas NPs pueden ser recuperadas y reusadas debido a que son prácticamente insolubles en agua. El pH del medio no requiere un estricto control como el caso de la reacción Fenton homogénea. Se ha reportado que los sistemas de NPs de óxidos de hierro /H₂O₂ pueden catalizar la oxidación de los contaminantes orgánicos en un amplio rango de pH que pueden ser de 3 a 7 (Bokare and Choi, 2014; Kwan and Voelker, 2003; Lin and Gurol, 1998; Rusevova et al., 2012). El mecanismo de activación del H₂O₂ mediante óxidos de hierro aun es no es clara. Sin embargo, se ha propuesto que la activación del H₂O₂ se realiza en la superficie de los óxidos de hierro a través del siguiente mecanismo (Kwan and Voelker, 2003):

En primer lugar el H₂O₂ es absorbido en la superficie de las NPs de óxido de hierro (Ec. 2.11), los cuales reaccionaran y lentamente se generarán especies de Fe(II) y radicales hidroxilos (Ec. 2.12 y 2.13).

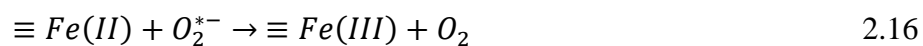




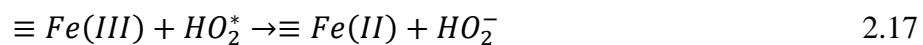
Luego el H_2O_2 reacciona con el $Fe(II)$ absorbido, formando radicales *OH altamente reactivos (Ec. 2.14). Estos radicales pueden reaccionar con otras moléculas de H_2O_2 para producir radicales HO_2^* (Ec. 2.15).



Además, el $Fe(II)$ reacciona con los O_2^{*-} para generar sitios idénticos de $Fe(III)$ como a los presentes en la Ec. 2.11:



Finalmente los radicales HO_2^* reaccionan con la superficie del $Fe(III)$ y generan $Fe(II)$ (Ec. 2.17) y terminando con la recuperación de $Fe(III)$.



La eficiencia de las NPs de óxidos de hierro para catalizar la descomposición de los contaminantes orgánicos a través de la reacción de tipo Fenton está influenciada por varios parámetros, tales como el tipo de óxido de hierro, el tamaño de las NPs, concentración de H_2O_2 , pH la solución y las características de los contaminantes. Entre las diferentes fases de NPs de óxidos de hierro más estudiadas están la magnetita (Liu et al., 2011), goethita (Wu et al., 2006; Lin and Gurol, 1998), hematita (Matta et al., 2007; Chaudhari et al., 2012; Kwan and Voelker, 2003) y ferrihidrita (Matta et al., 2007; Kwan and Voelker, 2003). Sin embargo, la fase de óxido de hierro más eficaz para catalizar la oxidación de compuestos orgánicos mediante la descomposición de H_2O_2 es la goethita (α -FeOOH) (Matta et al., 2007; Lin and Gurol, 1998; Kwan and Voelker, 2003; Valentine and Wang, 1998).

Dado que la concentración de H_2O_2 está directamente relacionada con la cantidad de radicales hidroxilos producidos en la reacción, este parámetro influye fuertemente en la degradación de compuestos orgánicos. Se ha demostrado que a mayor concentración de H_2O_2 , mayor actividad catalítica (Rusevova et al., 2012; Huang and Huang, 2008; Belattar et al., 2012; Wu et al., 2006). En el estudio de la oxidación de dimetil-sulfóxido (DMSO) por H_2O_2 /goethita como catalizador, se encontró que cuando la concentración de H_2O_2 se incrementó de 2.5 a 10 g/L, se generaron más radicales hidroxilo y la tasa de degradación aumentó. Sin embargo, cuando la dosis de H_2O_2 se incrementó de 10 a 15 g/L, la tasa de descomposición disminuyó (Wu et al., 2006). Este comportamiento ha sido observado por varios autores (Huang and Huang, 2008; Wu et al., 2006; Rusevova et al., 2012), ello debido a que se producen radicales hidroperoxilo, los cuales son mucho menos reactivos y no contribuyen a la oxidación del DMSO (Wu et al., 2006). Por otro lado, también se reportó que la tasa de generación de *OH es proporcional a la tasa de consumo de H_2O_2 y al área superficial de las partículas del óxido de hierro (Kwan and Voelker, 2003). Por lo tanto, la tasa de consumo de H_2O_2 dependerá del área superficial y del tipo de óxido de hierro.

Otro factor que influye en la degradación de compuestos orgánicos por óxidos de hierro es el pH. En muchos casos, las aguas residuales tienen pH casi neutro a alcalino, en un proceso de Fenton es necesario acidificar el medio para el proceso de oxidación. Sin

embargo, en el proceso de reacción tipo-Fenton la oxidación de los contaminantes orgánicos se llevaría a cabo en un rango amplio de pH, de ácido a neutro o poco alcalino (Lin and Gurol, 1998; Pinto et al., 2012; Wang, Zhu, M. Wang, et al., 2010). En estas condiciones, la solubilidad de los óxido de hierro disminuyen y por lo tanto la degradación de los compuestos orgánicos está mediada por la reacción tipo-Fenton, que controla la eficiencia del proceso (Kwan and Voelker, 2003; Wang, Zhu, M. Wang, et al., 2010). Por ejemplo, para la degradación del colorante rodamina B (RhB) utilizando como catalizador NPs magnéticas de Fe₃O₄ en presencia de H₂O₂ como oxidante, se encontró que las NPs catalizan la descomposición de H₂O₂ para eliminar RhB en un amplio rango de pH 3.0 a 9.0 (Wang, Zhu, M. Wang, et al., 2010).

2.5 Estudio del sistema nanopartículas de óxidos de hierro/plantas

Debido a que las NPs de óxidos de hierro han atraído gran atención para aplicaciones potenciales en la remediación del medio ambiente. Las plantas como parte importante de los ecosistemas juegan un papel crucial en el transporte, exposición y destino de las nanopartículas. Por ello la evaluación del efecto de las NPs de óxidos de hierro en la germinación y crecimiento de plantas es de vital importancia. Las plantas interactúan con sus entornos atmosféricos y edáficos fuertemente, por lo tanto se espera que sean afectadas por la exposición a las NPs.

2.5.1 El hierro en los seres vivos

El hierro es uno de los elementos esenciales para el desarrollo de la mayoría de los seres vivos. Participa en muchas funciones biológicas tal como transportador de electrones, fijación de nitrógeno, síntesis de ADN y varias reacciones de la fotosíntesis (Xu, 2008; Jean-Francois Briat et al., 2010; Crichton and Declercq, 2010; Cvitanich et al., 2010). Además, participa en reacciones redox de muchas enzimas (catalasas, peroxidases y oxigenasas) y proteínas (la hemoglobina, la mioglobina, la transferrina)

(Lobreaux and Briat, 1991; Xu, 2008). Adicionalmente, el hierro es un co-factor de muchas enzimas que están involucradas en la síntesis de hormonas de plantas (Briat, 2005).

El hierro puede encontrarse en muchos estados de oxidación, las formas más comunes son +2 y +3, en particular esta última (Eskandari, 2011), las cuales pueden ser fácilmente intercambiables. Esta capacidad sustenta su importancia en muchos procesos bioquímicos; sin embargo, el hierro es potencialmente muy tóxico en su forma libre dentro de las células. Este cataliza la producción de radicales libres de oxígeno a través de procesos Fenton, los cuales causan daño celular extenso (Crichton, 2009; Gálvez et al., 2008). Se ha encontrado que la concentración de hierro es regulada por una proteína en todos los organismos, siendo la ferritina en mamíferos, la fitoferritina en plantas (Barker, 1987) y la bacterioferritina en bacterias (Andrews et al., 1991) cuya función común es la de almacenar hierro cuando está en exceso y liberarlo cuando hay deficiencia (Laulhère et al., 1990; Ga et al., 2008; Jean-François Briat et al., 2010).

Debido a su inmovilidad, las plantas son altamente dependientes de su entorno y además necesitan una estricta regulación de hierro en la absorción, el transporte en varios órganos y almacenamiento. Esto garantiza un desarrollo óptimo de las plantas, mediante la prevención de la deficiencia y toxicidad de hierro (Jean-Francois Briat et al., 2010). Las plantas obtienen hierro del suelo a través de la raíz, luego es transportado a toda la planta y subsecuentemente a los compartimentos intracelulares; por lo tanto, las plantas tienen un control estricto para evitar la deficiencia y la toxicidad del hierro (Paramonova et al., 2007). Esta homeostasis del hierro en las plantas es regulada por la fitoferritina (Lobreaux y Briat 1991, Briat et al. 2009).

2.5.2 Fitoferritina

El hierro una vez que es absorbido por la raíz se incorpora a las fitoferritinas. El mecanismo de incorporación y liberación de hierro en la fitoferritina aún no es bien conocida. Sin embargo, a partir de analogías con la ferritina de los mamíferos y datos

experimentales, se diseñó un mecanismo de las vías bioquímicas que se producen en las plantas (Laulhere and Briat, 1993). La incorporación del Fe ocurre cuando el Fe^{3+} es reducido a Fe^{2+} por el ascorbato, luego ingresa al centro ferroxidasa donde este es oxidado por el oxígeno y luego migra hacia el centro de nucleación que es donde ocurre la mineralización y la formación del núcleo de NPs de óxidos de hierro. Simultáneamente este núcleo mineral es reducido por el ascorbato y se genera la liberación del Fe^{2+} (Laulhere and Briat, 1993). El mecanismo de la incorporación y liberación del hierro de la fitoferritina es esquematizado en la Fig. 2.9.

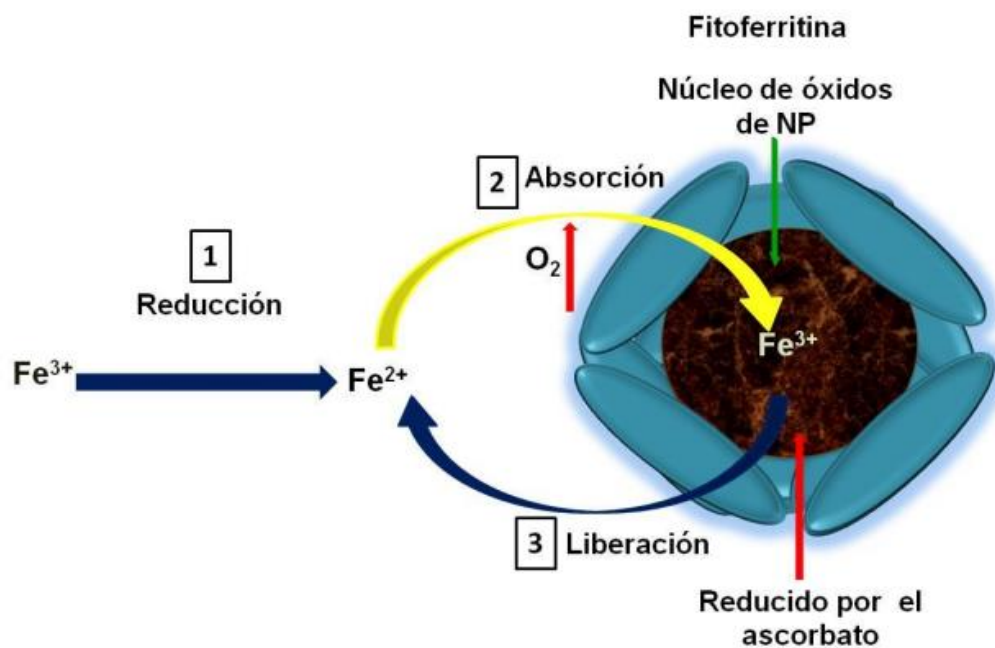


Figura 2.9. Mecanismo de la absorción y la liberación del hierro de la fitoferritina. Paso 1, el Fe^{3+} libre se reduce a Fe^{2+} . Paso 2, denota la etapa de absorción de hierro, que consta de la oxidación catalítica de Fe^{2+} y la incorporación de Fe^{3+} en la fitoferritina, formando un núcleo de NPs de óxidos de hierro. Paso 3, indica la reducción de Fe^{3+} de las NPs por el ascorbato y en consecuencia la liberación de Fe^{2+} . Esquema tomado y adaptado de (Laulhere and Briat, 1993).

De acuerdo a la literatura, se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y patrones de difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés), en fitoferritina extraída de pasto, se demostró que la fitoferritina presenta tres fases de óxidos de hierro, tales como magnetita (Fe_3O_4), ϵ - Fe_2O_3 y hematita (α - Fe_2O_3), con tamaños de 1 a 50 nm, es decir NPs de óxidos de hierro, que cuando están aglomeradas, pueden llegar a ser de hasta 4 micras (Gajdardziska-Josifovska et al., 2001). Otro de los óxidos de hierro más comúnmente encontrados en la fitoferritina es la ferrihidrita (Masuda et al., 2010).

Se ha reportado que la fitoferritina se encuentra en mayor abundancia en los cloroplastos de las semillas (Marinescu et al., 2010; Jean-François Briat et al., 2010). Durante la germinación, la fitoferritina es degradada, siendo catalizada por la liberación del hierro y la generación de radicales hidroxilos que destruyen el recubrimiento proteico de la semilla (Bienfait, 1989; Lobreaux and Briat, 1991). Este hierro liberado es la principal fuente de micronutrientes para el desarrollo de las plántulas durante su fase inicial de heterótrofos (Briat et al., 2007; Jean-François Briat et al., 2010), siendo la fitoferritina un elemento esencial de preparación fotosintética de la futura planta (Jean-Francois Briat et al., 2010).

En las hojas de las plántulas, la fitoferritina localizada en los cloroplastos representa una fuente importante de hierro para el proceso de la fotosíntesis (Briat et al., 2007; Jean-Francois Briat et al., 2010). El hierro también cataliza la biosíntesis de la clorofila, puesto que forma parte de enzimas responsables como la ferratoquelatasa, cuya función es la inserción del ion ferroso en protoporfirina IX, el último intermedio común entre la proteína hemo y síntesis de la clorofila (Machold and Stephan, 1969; Briat et al., 2007). Por lo tanto, el hierro constituye un elemento esencial para el desarrollo óptimo de la planta, como es la producción de biomasa y producción de semillas, por lo que dependen de la presencia de la fitoferritina (Jean-François Briat et al., 2010).

2.5.3 Efecto de las nanopartículas de óxidos de hierro sintéticas en plantas

Las plantas interactúan fuertemente con su entorno (atmósfera, suelo y agua), por lo tanto la probabilidad de su exposición a las NPs ha incrementado con el aumento de la producción y el uso de las NPs en diferentes campos (electrónica, industrias, medicina, biología, etc) (Lopez, 2013). En particular, las NPs de óxidos de hierro han atraído gran atención por su multifuncionalidad para aplicaciones en diferentes campos de la tecnología, incluyendo remediación del medio ambiente (Tang et al., 2011; Camacho et al., 2012; Wang and Huang, 2011; Pinto et al., 2012; Rusevova et al., 2012) y aplicaciones médicas (Lodhia et al., 2010; Gupta and Gupta, 2005). Sin embargo, la biodisponibilidad, la absorción y el efecto de las NPs en las plantas aún no están bien estudiados.

Durante los últimos años se han reportado varias observaciones contradictorias, que ponen de relieve la necesidad de una comprensión más profunda de la interacción de las NPs de óxidos de hierro y las plantas. Las NPs de Fe coloidal (con una dimensión <100 nm) han demostrado ser bio-accesibles a cianobacterias marinas, las cuales probablemente juegan un papel importante en la productividad del fitoplancton (Wang and Dei, 2003). Se ha estudiado la captación de NPs de magnetita (20 nm de diámetro) en plántulas de calabaza en condiciones hidropónicas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (Zhu et al., 2008). La señal para NPs magnéticas se detectó en las raíces, tallos y hojas de las plantas de calabaza. Sin embargo, se observó que la absorción de los NPs parece depender del medio de crecimiento, ya que no se observó absorción cuando las plantas fueron cultivadas en el suelo y una reducida absorción se encontró en plantas cultivadas en arena. Esto se puede atribuir a la adherencia de las NPs de Fe₃O₄ a los granos de tierra y arena. Parece que la absorción también depende de la especie de planta, ya que no se encontró absorción de NPs de Fe₃O₄ en plantas de frijol (*Phaseolus limensis*) tratadas en las mismas condiciones.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto y la viabilidad de NPs de hematita (tamaños de NPs entre 22.3 y 67 nm) en plantas de *A. thaliana* tipo salvaje, donde encontraron que las plantas tratadas con NPs de hematita obtuvieron baja biomasa, concentraciones bajas de clorofila y baja concentración de Fe dentro de la planta comparada con los

tratamiento de sales de Fe. Lo que indica que no hubo absorción o traslado de NPs de hematita en las plantas de *A. thaliana* tipo salvaje (Marusenko et al., 2013).

González-Melendi et al. (González-Melendi et al., 2008) determinaron la absorción y traslado de NPs magnéticas a diferentes partes de plantas de calabaza. Debido a su carácter magnético de las NPs, se mencionó que estas pueden ser situadas en el tejido deseado de la planta mediante la aplicación de un campo magnético. Por otro lado, las NPs de óxidos de hierro han demostrado efectos positivos sobre la germinación, crecimiento y fisiología de las plantas (Xiu-mei et al., 2005; Corredor et al., 2010; Sheykhbaglou and Sedghi, 2010; Li et al., 2013).

Se ha reportado que a una concentración de 0.75 g/L de NPs de óxidos de hierro, se aumentó tanto el peso seco de la hojas y el peso seco de la vaina; y una concentración de 0.5 g/L se obtuvo un mayor rendimiento de grano (Sheykhbaglou and Sedghi, 2010). Así mismo, se ha estudiado el efecto de nanoóxidos férricos en el crecimiento y absorción de nutrientes de cacahuates, donde encontraron que los nano-óxidos férricos promueven la absorción y utilización de nutrientes, como el nitrógeno, fósforo y potasio; además, el uso de nano-óxidos férricos promovieron el crecimiento y la fotosíntesis de las plantas (Xiu-mei et al., 2005).

En trabajos previos, se ha estudiado el efecto de NPs de magnetita de diferentes tamaños (< 6 nm y ≤ 50 nm) en la germinación de tres especies forestales (pino, encino y abeto) (Pariona, 2012). Se encontraron que las NPs de magnetita incrementaron el porcentaje de germinación de las tres especies de árboles, el mayor incremento de germinación fue en el abeto, con tasas mayores al 50%, comparado con el control. Así mismo, se evaluó el crecimiento de *Quercus macdougalii* (encino) en presencia de las NPs de magnetita, donde se encontró que las NPs de magnética incrementaron la biomasa seca y la concentración de clorofila de las plántulas de encino (Pariona, 2012).

Por otro lado, Li et al. (Li et al., 2013) investigaron de forma sistemática los efectos fisiológicos de NPs de Fe_2O_3 (nano- Fe_2O_3) en la sandía, evidenciando la absorción y traslado de NPs de Fe_2O_3 a través de los tejidos de la planta. Las diferentes concentraciones de nano- Fe_2O_3 incrementaron la germinación de la semilla y

mejoraron en cierto grado el crecimiento de las plántulas. El tratamiento con 20 mg/L de nano-Fe₂O₃ aumentó la actividad de la raíz; esto demostró que la concentración adecuada de nano-Fe₂O₃ no sólo podría aumentar la germinación y crecimiento de las plántulas, sino también en última instancia, mejorar la función fisiológica y la resistencia al estrés ambiental de la sandía.

La nanotecnología podría ser una promesa en aplicaciones agrícolas, ya que puede resolver problemas no solo de baja tasa de germinación y crecimiento, sino también en el control de enfermedades de plantas. A nivel mundial, muchos países han identificado como un potencial a la nanotecnología en el sector de la agricultura y están tratando de explotarla de manera significativa mediante la investigación y el desarrollo.

CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRIHIDRITA, NANOCOMPOSITOS FERRIHIDRITA/HEMTITA Y HEMATITA

3.1 Introducción

Los óxidos de hierro están presentes en el ambiente formando un amplio rango de minerales, los más comunes son ferrihidrita, hematita, goethita, maghemita, magnetita y lepidocrocita (Cornell and Schwertmann, 2003). Estos minerales muestran un extenso rango de características tal como estabilidad, área superficial y reactividad (Cornell and Schwertmann, 2003). A condiciones específicas, las especies de óxidos de hierro metaestables pueden transformarse a especies termodinámicamente más estables (Schwertmann and Cornell, 2000). Las numerosas transformaciones entre los óxidos de hierro refleja la complejidad de reacciones en estos sistemas.

Particularmente, debido a su importancia, las vías de transformaciones a partir de ferrihidrita a otros óxidos de hierro son temas de intensa investigación (Vu and Moreau, 2015; Masina et al., 2015; Wang et al., 2015). Las reacciones de transformación de ferrihidrita están afectadas por numerosos factores tal como la temperatura (Das et al., 2011b), concentración (Liu et al., 2008), pH (Das et al., 2011b; Schwertmann and Murad, 1983), presencia de especies aniónicas, así como también diferentes tipos de aditivos (Pedersen et al., 2005). En general, la transformación de ferrihidrita es lenta en ausencia de catalizadores.

Por otro lado, se ha reportado que las especies de Fe(II) aceleran la transformación de ferrihidrita a lepidocrocita, goethita y/o hematita (Liu, Li, et al., 2007). Dado que se puede obtener una rica variedad de mezclas de óxidos de hierro a través de las reacciones de la transformación de ferrihidrita, se puede estudiar una gran familia de materiales con características inexploradas. Si la ferrihidrita es parcialmente transformada a hematita, se obtiene la formación del compuesto ferrihidrita/hematita (Vu and Moreau, 2015; Taitel-goldman, 2013). Aunque las propiedades y aplicaciones

de algunos polimorfos de óxido de hierro puro son ampliamente estudiadas, las mezclas de polimorfos de óxido de hierro son menos estudiadas, pero debido a sus propiedades mejoradas han atraído la atención en la literatura especializada (Wang et al., 2015). El objetivo de este capítulo es sintetizar nanocompuestos (NCs) de ferrihidrita/hematita obtenidos a través de la ruta de la transformación de ferrihidrita.

3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis

Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico provenientes de Sigma-Aldrich sin ninguna purificación. Los reactivos fueron: cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%), hidróxido de sodio (NaOH, 97%) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , 99.7%). Las NPs de ferrihidrita de 2-líneas se sintetizaron a través de una técnica reportada, con una ligera modificación (Schwertmann and Cornell, 2000). Primeramente se agregó 6 mL NaOH 6.0 M en 100 mL de solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 M en constante agitación mecánica. Luego, se agregó NaOH 1.0 M hasta alcanzar un pH 8.0, en el cual se observa la formación de un precipitado rojo oscuro. Este precipitado indica la formación de las NPs de ferrihidrita de 2-líneas, las cuales fueron lavadas tres veces con agua desionizada con la ayuda de una centrífuga y se secaron a temperatura ambiente durante 48 h (muestra T0).

Para la formación de los NCs de ferrihidrita/hematita, la suspensión de NPs de ferrihidrita recién preparadas fue agitada durante 10 min. Luego, se agregó una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (en una relación molar de $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)} = 0.02$), con la cual el pH de la reacción disminuyó a 6.5, luego la reacción fue ajustada a pH 9.0 con una solución de NaOH 1.0 M. Posteriormente, se agregó 5 mL de solución buffer NaHCO_3 1 M. La reacción fue agitada a 95 °C por tiempos de 30, 60, 90 y 120 min, aquí las muestras fueron etiquetadas como T30, T60, T90 y T120, respectivamente. Los

productos de estas reacciones se lavaron siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y se secaron a temperatura ambiente por 48 h.

3.2.2 Caracterización

3.2.2.1 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las NPs y NCs de óxido de hierro fue estudiada mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Previamente, las muestras fueron molidas en un mortero de Agata hasta obtener polvo fino, luego se pesó 1g por muestra para someter al análisis de XRD. Se utilizó un difractómetro Philips X'Pert con radiación Cu ($K\alpha$) en un rango de 20-80 grados 2θ . El análisis semi-cuantitativo y el tamaño medio de cristalito se obtuvieron mediante refinamiento Rietveld de los patrones de XRD utilizando el programa de MAUD v. 2.33 (Lutterotti et al., 2007).

3.2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Esta técnica fue utilizada para observar la morfología y tamaño de las muestras. Las muestras en polvo fueron suspendidas en etanol y dispersadas por agitación ultrasónica por 3 min. Luego se puso una gota de la suspensión de NPs y NCs sobre la rejilla de cobre y se dejó secar a temperatura ambiente. Las imágenes de las muestras fueron obtenidas mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) FEI TITAN operado a 300 kV.

3.2.2.3 Magnetómetro de Gradiente Alternante

Para obtener las propiedades magnéticas de las NPs, se pesaron 5 mg de cada muestra, las cuales fueron sometida en un campo magnético de hasta 12 kOe, con una

sensibilidad de 10 nanoemu y una desviación estándar de 1 nanoemu por segundo. La medición se llevó a cabo en un magnetómetro de gradiente alternante (AGM Micromag 2900) fabricado por Princeton Measurements Co.

3.2.2.4 Distribución del tamaño de aglomerado de partículas

Para evaluar la distribución de tamaño de aglomerados en solución, las muestras en polvo fueron suspendidas en agua desionizada y en etanol. Estas mediciones se realizaron en un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser Partica LA-950, la suspensión de cada muestra previamente fue sonificada.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Difracción de Rayos X

Las NPs de ferrihidrita de 2 líneas fueron obtenidas mediante la síntesis química de precipitación. Los productos de la reacción de transformación de la ferrihidrita fueron evaluados en términos del tiempo y algunos parámetros de la reacción se mantuvieron constantes, tal como la temperatura, pH y concentración de catalizador [(Fe(II)/Fe(III)) a una relación atómica de 0.02]. La Fig. 3.1(a) muestra los patrones de XRD de la ferrihidrita (muestra T0) y los productos de su transformación a diferentes tiempos de reacción (muestras de T30 a T120). Se puede observar que la ferrihidrita exhibe dos picos anchos centrados en aproximadamente 35 y 62 grados 2θ (distancias interplanares de 0.24 y 0.15 nm, respectivamente), esto es similar a lo reportado en la literatura (Schwertmann and Cornell, 2000; Wu et al., 2015). Los patrones de XRD de las muestras de T30 a T120, solo presentan difracciones de hematita (comparar con las líneas verticales en la Fig. 3.1 (a)). Aunque, aun la difracción de ferrihidrita es notable, especialmente para muestras con tiempos de reacción cortos (muestras T30 y T60). Una característica significativa que se observa en la Fig. 3.1 (a) es que la intensidad de las difracciones de hematita aumenta con el tiempo de transformación.

El análisis de refinamiento de los patrones de XRD explica la evolución de la estructura con el tiempo de transformación. El porcentaje de peso de la ferrihidrita y hematita y el tamaño de los cristalitas de hematita determinados por el refinamiento de los patrones de XRD se muestran en la Fig. 3.1 (b) y (c), respectivamente. Se observa que el contenido de hematita crece al aumentar el tiempo de transformación. Adicionalmente, se encontró que el tamaño de los cristalitas de ferrihidrita no cambian durante la reacción, mientras que el tamaño de hematita incrementa con forme crece el tiempo de transformación desde ~50 nm a los 30 min a ~100 nm a los 120 min de reacción, respectivamente, véase Fig. 3.1(c). Por otro lado, los parámetros de red de la hematita no sufren grandes cambios en las muestras; por ejemplo, para la T30 se tienen $a = 5.037 \text{ \AA}$, $c = 13.772 \text{ \AA}$, para la T60 $a = 5.036 \text{ \AA}$ y $c = 13.774 \text{ \AA}$ y para la T120, $a = 5.037 \text{ \AA}$ y $c = 13.780 \text{ \AA}$.

Los resultados de XRD mostraron que en las condiciones utilizadas en este estudio, la ferrihidrita se transforma a hematita sin la formación de ningún otro polimorfo de óxido de hierro. En contraste, se ha reportado que la ferrihidrita se transforma a mezclas de hematita/goethita a pH entre 7 y 10, temperaturas de 50 y 100 °C y tiempos de reacción tan largos como 7 días (Das et al., 2011b; Zhao et al., 1994). Además, se ha reportado que si se adsorben especies de Fe(II) en la superficie de ferrihidrita, esta se transforma a hematita aproximadamente en dos horas, a pH de 5 a 9 y 100 °C (Liu et al., 2008; Liu, Li, et al., 2007; Liu et al., 2009; Liu et al., 2005). Sin embargo, la formación de NCs de ferrihidrita/hematita no se han discutido en la literatura.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

Con el fin de entender de manera más profunda la estructura y la morfología de las muestras, se realizaron mediciones de HR-TEM.

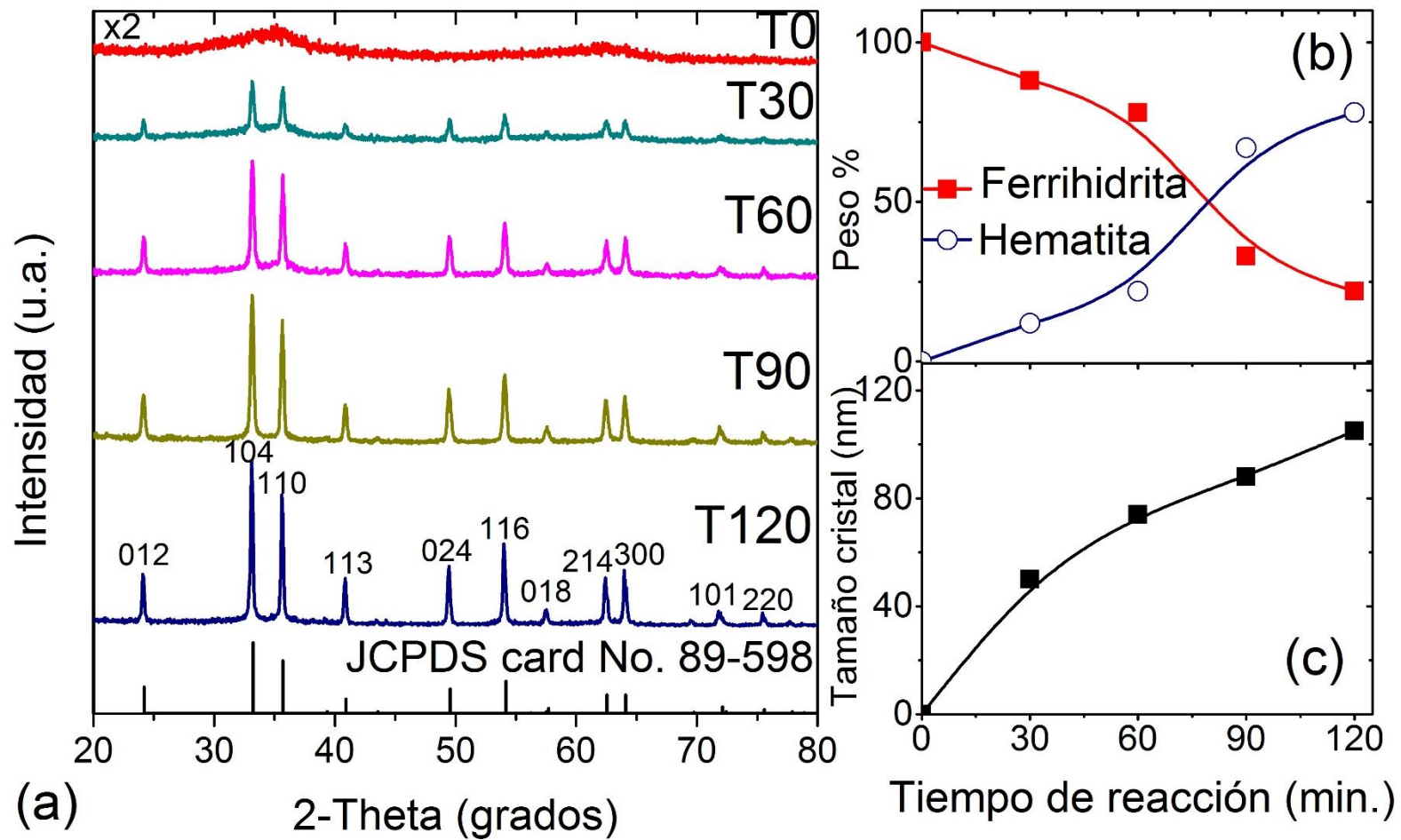


Figura 3.1. (a) patrones de XRD de ferrihidrita (muestra T0) y los productos de su transformación a diferentes tiempos de reacción. Evolución de: (b) porcentaje de peso de ferrihidrita/hematita, y (c) tamaño de los cristallitos de hematita, en función del tiempo de reacción.

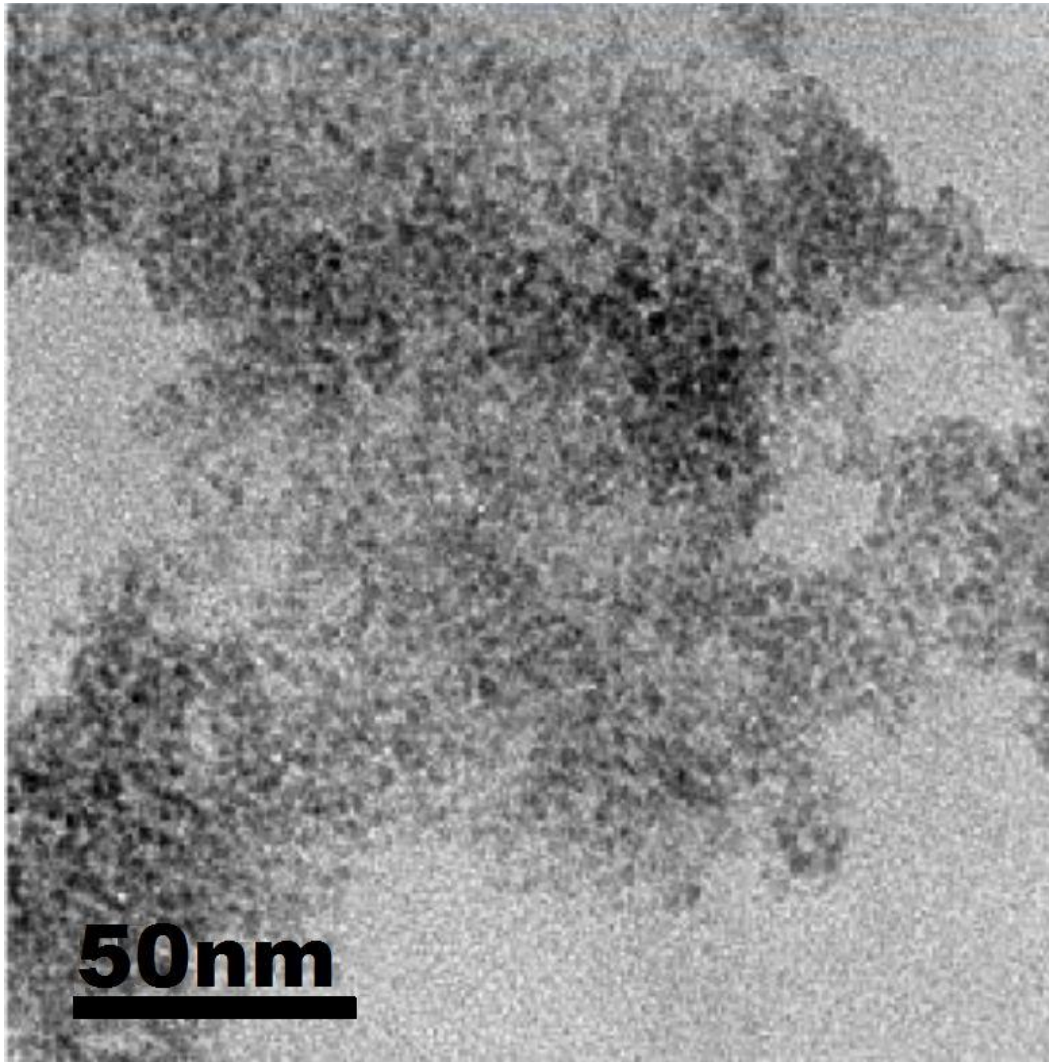


Figura 3.2. Imagen de TEM de NPs de ferrihidrita.

Las figuras de 3.3 a 3.6 muestran los resultados obtenidos por TEM para los NCs ferrihidrita/hematita a diferentes tiempos de transformación. En la Fig. 3.3, una imagen típica de campo claro de TEM de la muestra T30 exhibe un grupo de NPs fuertemente agregadas. En el interior se puede distinguir un agregado micrométrico con numerosas nanopartículas oscuras de hasta 45 nm. Estas partículas agrupadas asemejan una "budín de pasas", donde las NPs de hematita "pasas" están rodeadas de la ferrihidrita "budín". Respecto a la morfología de las NPs, si bien las NPs de hematita tienen forma ovoide similar a las pasas, la morfología de las NPs de la ferrihidrita no está bien definida dada su gran aglomeración y tamaño pequeño, en las imágenes TEM se observa una morfología tipo espuma. El recuadro (i) de la Fig. 3.3 muestra la imagen del patrón de

difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés) de todo el agregado de NPs de la imagen de TEM, en donde se pueden observar dos tipos de patrones (anillos difusos y puntos). Los dos anillos difusos están centrados en las dos distancias interplanares de la ferrihidrita; es decir, a 0.24 y 0.15 nm. Por otra parte, el patrón de puntos fue indexado a los planos (300), (024) y (116) de la estructura cristalina de la hematita (tarjeta JCPDS No. 89-598). El recuadro (ii) muestra una imagen de HR-TEM, se muestra claramente que no hay evidencia de algún orden estructural debido a la marcada agregación de NPs de ferrihidrita y hematita en el "budín de pasas".

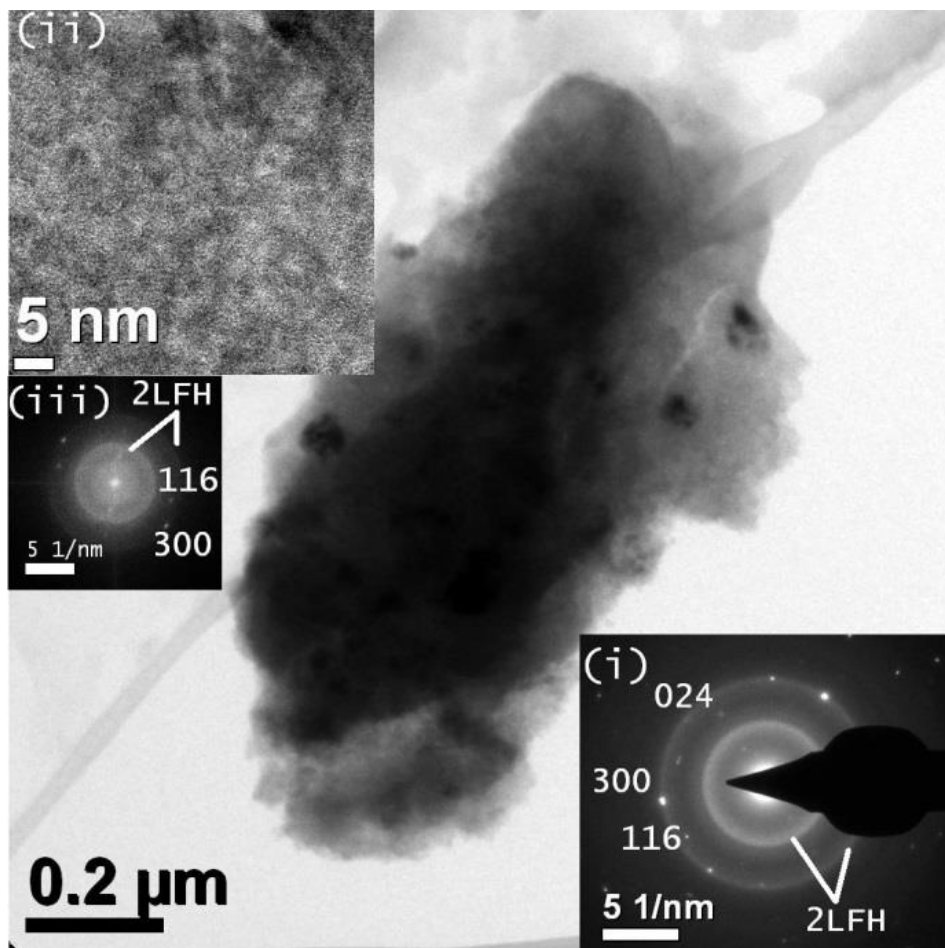


Figura 3.3. Imagen de campo claro de TEM de la muestra T30. Los recuadros indican: (i) el patrón de SAED del agregado; (ii) una imagen HR-TEM de la muestra; y (iii) la imagen FFT del recuadro (ii).

Sin embargo, su imagen en la transformada de Fourier (FFT; por sus siglas en inglés) mostrada en la imagen (iii) exhibe dos anillos de ferrihidrita y un patrón de puntos correspondiente a los planos (116) y (300) de la hematita.

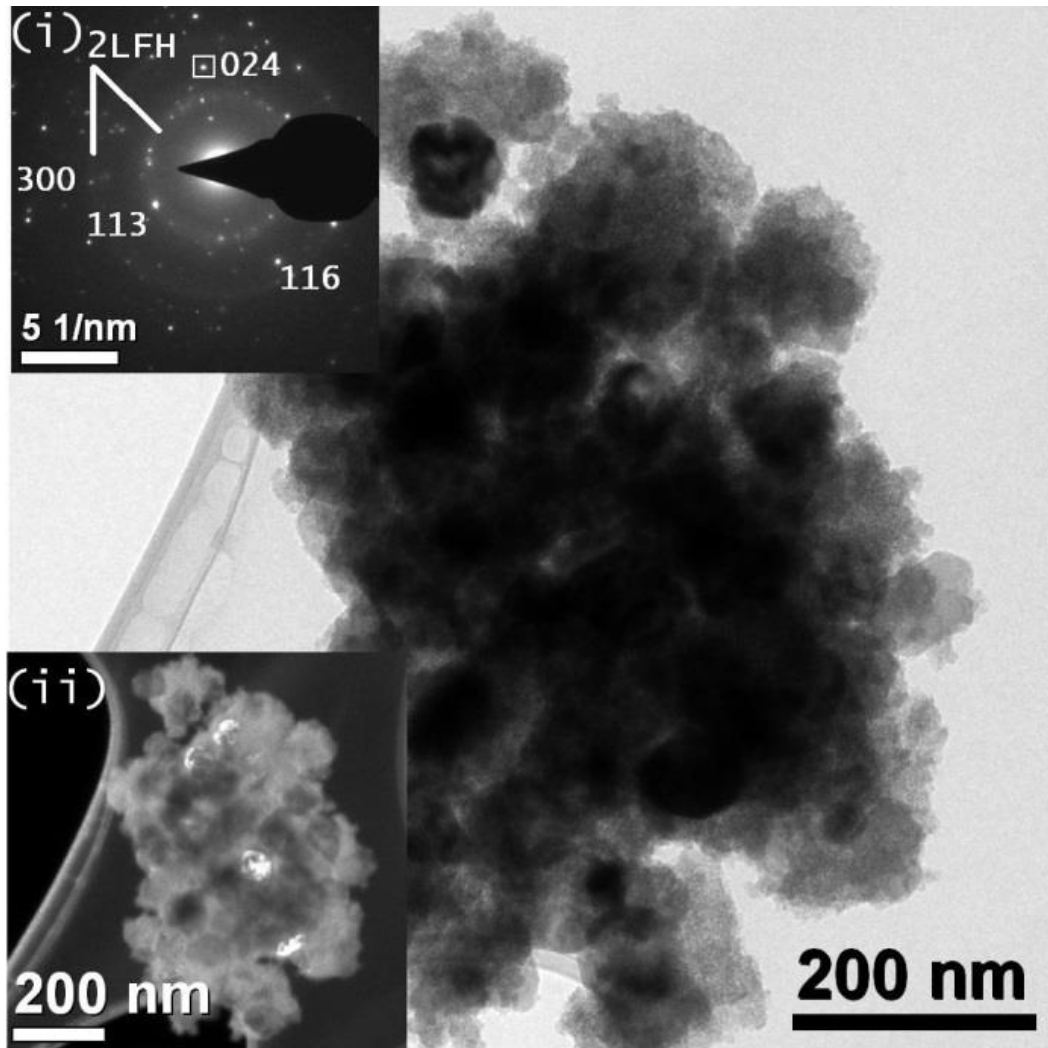


Figura 3.4. Imagen de TEM de las muestra T60. El recuadro (i) muestra el patrón SAED de los agregados; y (ii) una imagen de campo oscuro del mismo grupo de NPs obtenida con el haz difractado (024).

Al igual que en la muestra T30, la imagen TEM de la muestra T60 exhibe un grupo de NPs fuertemente agregadas, formando agregados micrométricos con partículas más

oscuras en el interior, ver Fig. 3.4. Sin embargo, el "budín de pasas" se ve más oscuro porque existe mayor población de NPs de hematita en el interior. El patrón SAED mostrado en (i) exhibe dos anillos difusos de ferrihidrita y el patrón de puntos son indexados a los planos cristalinos (024), (116), (113) y (300) de la estructura de hematita. El recuadro (ii) muestra una imagen de campo oscuro de TEM obtenida al pasar a través de la abertura del objetivo el haz difractado (024), en la imagen se observan cuatro NPs de hematita muy brillantes, lo cual indica una fuerte difracción proveniente de monocristales menores a 60 nm.

Para la muestra T90, en la Fig. 3.5, se observa un agregado de numerosas partículas de hematita, se distingue que las NPs de hematita se unen a través de material poco cristalino. Debido a la fuerte agregación de las NPs de hematita, la forma y tamaño no se definen con claridad. Sin embargo, se podría asemejar a la espuma y llamarlo como nanoespuma. El recuadro de la esquina inferior muestra el patrón de puntos que indexado a los planos cristalinos (024), (104), (113) y (300) de la estructura de hematita; además, se observa un patrón difuso, el cual ha sido asignado a la distancia interplanar de la ferrihidrita a 0.24 nm.

La Fig. 3.6 muestra una imagen de TEM de la muestra T120, donde se puede observar una aglomeración de partículas de 100 nm con presencia de material poco cristalizado. El patrón SAED en (i) muestra la indexación a los planos cristalinos (012), (113), (125), y (116) de la estructura de hematita. El recuadro (ii) muestra una imagen de campo oscuro de TEM obtenida al pasar a través de la abertura del objetivo el haz difractado (110), algunas NPs se observan muy brillantes, esto indica una fuerte difracción de monocristales de hematita; sin embargo, se alcanzan a distinguir áreas oscuras sobre las partículas brillantes. Esto indica una fuerte aglomeración de partículas de diferentes tamaños. La imagen de campo oscuro de TEM da una mejor idea sobre el tamaño de los cristales de hematita, los cristales pequeños son de 40 nm y los de mayor tamaño son de 100 a 120 nm.

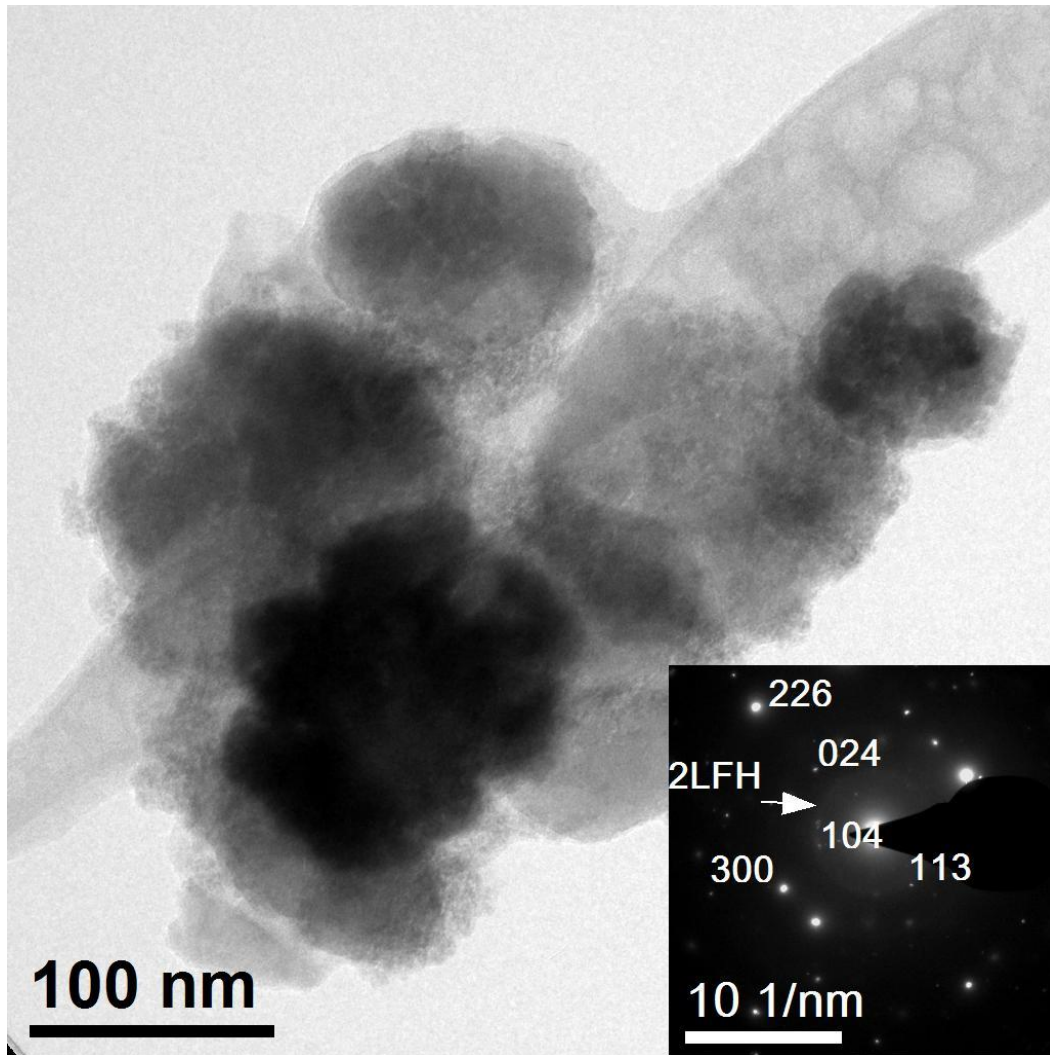


Figura 3.5. Imagen TEM de la muestra T90. El recuadro de la esquina muestra el patrón SAED del agregado.

La Fig. 3.7 muestra una imagen de HR-TEM en las proximidades de dos partículas de hematita, la imagen FFT muestra un patrón de puntos correspondiente a los planos cristalinos (110), (113), (202), (012) y (024) de hematita. Algo muy importante es que el análisis TEM reveló resultados similares a XRD; es decir, mientras que el tiempo de reacción aumenta, la cantidad de ferrihidrita disminuye y el tamaño de las partículas de hematita crece.

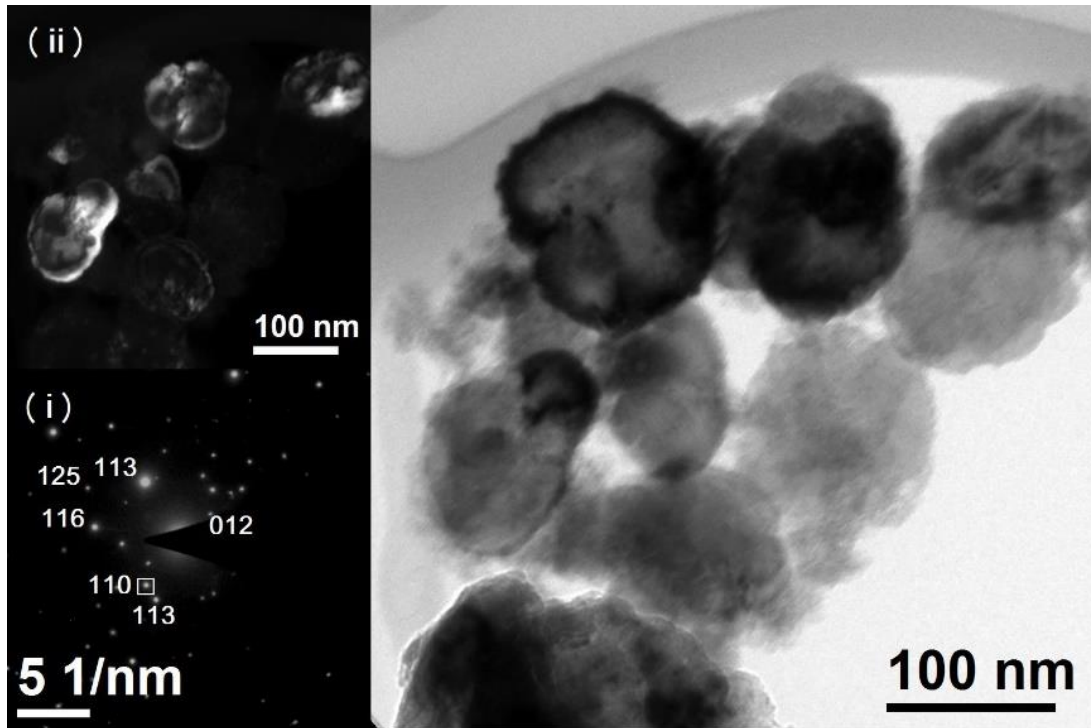


Figura 3.6. Imagen TEM de la muestra T120. El recuadro (i) muestra un patrón SAED de los agregados. En (ii) se muestra una imagen en campo oscuro del agregado de NPs.

Se ha reportado que el mecanismo de transformación de ferrihidrita en presencia de Fe(II) se lleva a cabo a través de un proceso de disolución/reprecipitación a pH de 5 a 8; por otra parte, la transformación en estado sólido se ve favorecida a pH 9 (Liu et al., 2005). Los dos mecanismos de transformación se pueden explicar por la transferencia de electrones entre el Fe(II) adsorbido y el Fe(III) interfacial (Liu et al., 2005). En la transformación de ferrihidrita, el uso de NaHCO_3 como buffer de pH es muy importante, debido a que el valor de pH disminuye en el proceso de reacción en las primeras etapas de la transformación de fase (Liu et al., 2005). La disminución del pH promueve una lenta transformación a mezclas de hematita/goethita, donde el contenido de hematita depende del pH inicial (Liu et al., 2010).

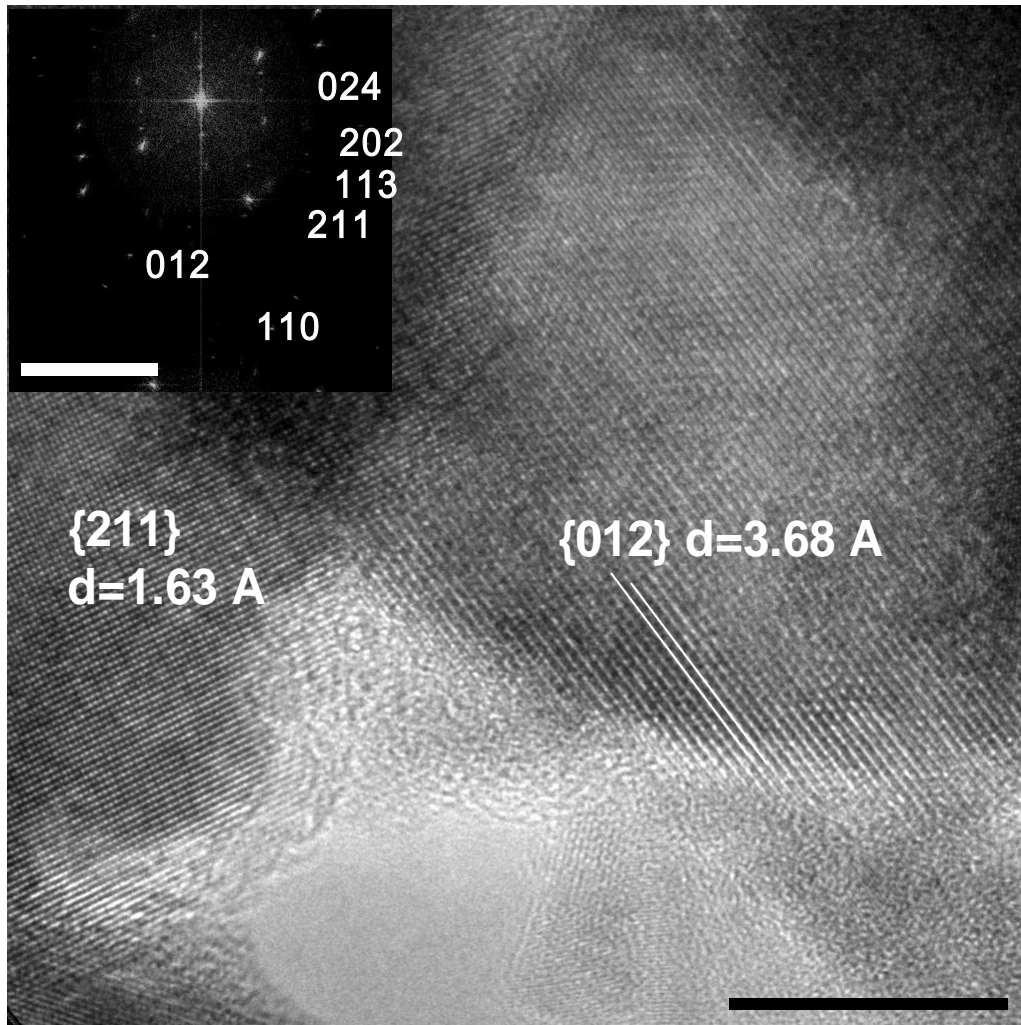


Figura 3.7. Imagen de HR-TEM de la muestra T120 en la proximidad de dos partículas de hematita.

En las condiciones reportadas aquí, el pH inicial de la reacción fue de 8, después de la adición de Fe(II), el pH se redujo a 6.5; se sugiere que las especies de Fe(II) pueden adsorberse en la superficie de la ferrihidrita y promover su disolución (Liu et al., 2009). Después de esto, el pH se elevó a 8 con NaOH y este fue mantenido durante la reacción con NaHCO_3 . En estas condiciones, la ferrihidrita exhibe una baja solubilidad, y permite la formación de agregados de ferrihidrita, el cual en presencia de especies de Fe(II), se favorece la nucleación y crecimiento de cristales de hematita. Como es evidenciado con las observaciones por TEM, la formación de hematita implica la

deshidratación interna de ferrihidrita dentro del agregado, la cual es promovida por la agregación. Esto significa que la transformación en estado sólido es el principal mecanismo para el crecimiento de la hematita, el cual promueve la formación de NPs de hematita en el interior de los agregados de la ferrihidrita. Similarmente a los resultados encontrados, la formación de NPs de hematita en el interior de los agregados de la ferrihidrita ha sido recientemente reportada en las primeras etapas de transformación de la ferrihidrita (Vu and Moreau, 2015).

3.3.3 Propiedades magnéticas.

Debido al carácter magnético de los óxidos de hierro, las mediciones magnéticas son útiles para la caracterización de los NCs ferrihidrita/hematita. La Fig. 3.8 muestra los ciclos de histéresis magnéticos de los NCs, donde el desplazamiento horizontal se realizó para fines de visualización. Se puede observar que la ferrihidrita (muestra T0) exhibe una línea recta, la cual corresponde a un comportamiento superparamagnético (Guyodo et al., 2006); para los NCs se obtuvieron ciclos que no alcanzan la saturación. Se encontró que cuando el tiempo de reacción aumenta, los campos coercitivos son más grandes; esto se debe a la presencia de hematita en las muestras, debido a que exhibe un comportamiento débilmente ferromagnético (Jacob and Abdul Khadar, 2010; Liu, Wei, et al., 2007). La muestra T30 posee un comportamiento superparamagnético debido a la baja cristalinidad de la hematita y el alto contenido de ferrihidrita. Mientras que las muestras T60, T90 y T120 exhiben un comportamiento débilmente ferromagnético, dado que con el tiempo de reacción incrementa la cristalinidad, el tamaño y la cantidad de NPs de hematita. Las mediciones magnéticas se correlacionan tanto con los resultados de XRD como de TEM; es decir, campos coercitivos más grandes corresponden a cristalitas de hematita de mayor tamaño (Jacob and Abdul Khadar, 2010). Estas mediciones muestran que la reacción de transformación de ferrihidrita puede ser seguida mediante la medición de las propiedades magnéticas de los productos, la cual es una ventaja porque las mediciones magnéticas pueden tomarse fácilmente en pocos minutos en un AGM.

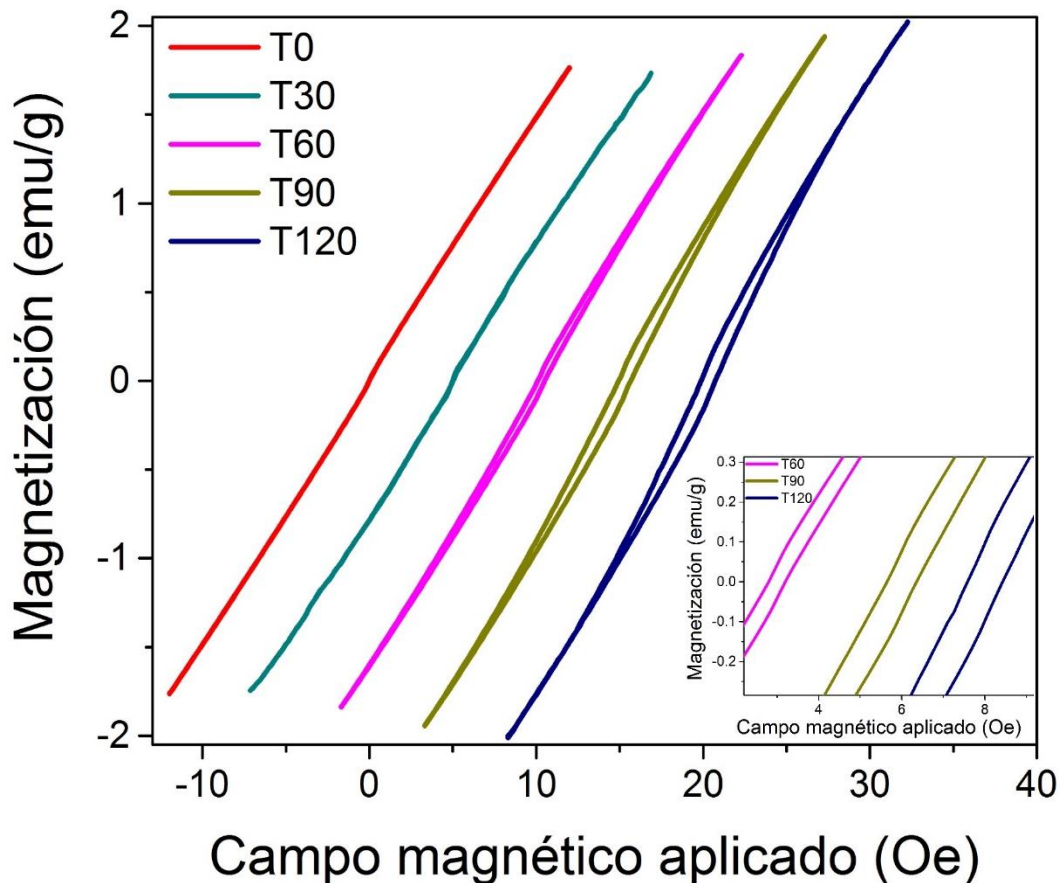


Figura 3.8. Ciclos de histéresis magnética de las NPs de ferrihidrita (T0), NCs ferrihidrita/hematita (T30-T90) y NPs de hematita (T120), el desplazamiento horizontal de las curvas se realizó sólo para fines de visualización. En el recuadro de la izquierda se aprecia un acercamiento de las curvas de las muestras T60, T90 y T120.

3.3.4 Análisis de distribución de tamaño en suspensiones de NPs

Este análisis es de particular interés ya que da información de cómo se comportan los NCs en agua. La Fig. 3.9 muestra la distribución del tamaño de partículas medidos con difracción de láser para diferentes NCs dispersos en agua y un solvente polar como el etanol. Las Figs. 3.9(a) y (c) muestran la distribución de tamaño determinada por difracción láser, y las Figs.(b) y (d) muestran la evolución de los máximos de la distribución de tamaño de partícula para las diferentes muestras.

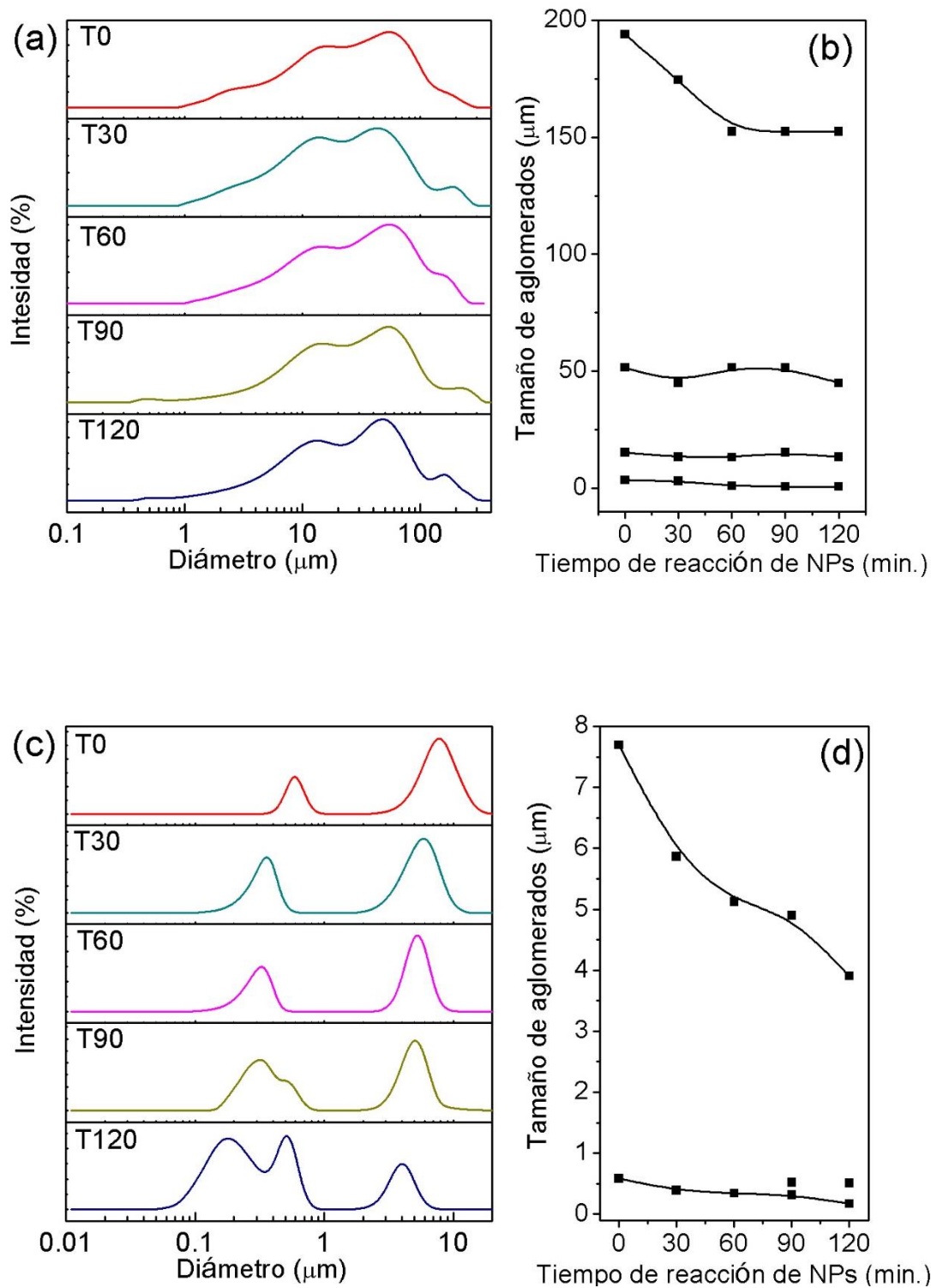


Figura 3.9. Distribución de tamaño de los NCs de ferrihidrita/hematita dispersados en (a) agua, y (c) etanol. (b) y (d) muestran la evolución de los máximos de las distribuciones de tamaño de los aglomerados en función del tiempo de reacción.

Se puede observar en la Fig. 3.9(a) que las suspensiones acuosas de los NCs muestran una distribución de tamaño de quatrmodal con mayor intensidad para los aglomerados micrómetros de ~10 y 50 μm , y una intensidad muy baja para los aglomerados más pequeños, donde el rango de tamaño es de 0.5 a 3.5 μm . Para todas las muestras, el tamaño de los agregados no cambia significativamente, a excepción de los aglomerados por encima de 100 μm , donde las muestras con mayor contenido de ferrihidrita exhiben tamaños más grandes de agregados (muestras T0 y T30).

Por otro lado, las suspensiones en etanol muestran menor tamaño de aglomerados con tamaños que van desde ~0.1 a 10 μm ; la mayoría de las muestras describen distribución de tamaño bimodal y de manera similar a las suspensiones acuosas, las muestras con más contenido de ferrihidrita exhiben tamaños más grandes. En conclusión, la formación de agregados de tamaño grande en medios acuosos indica la fuerte afinidad del disolvente con los NCs, esto podría ser una ventaja, debido a que estos aglomerados en medios acuosos pueden separarse del medio mediante membranas con tamaño de poro de 0.22 μm , las cuales son de fácil disponibilidad.

3.3.5 Conclusiones

Se encontró la formación de NCs de ferrihidrita/hematita en diferentes etapas de la reacción de transformación de ferrihidrita. La morfología de "budín de pasas" de los NCs ferrihidrita/hematita fue observada por TEM, donde las NPs de hematita asemejan a las "pasas" y están rodeadas por ferrihidrita, que asemejan al "budín". Esta morfología surge de la deshidratación interna de ferrihidrita dentro del agregado, donde se forman cristales de hematita. La correlación de las propiedades estructurales y magnéticas de los NCs de ferrihidrita/hematita reveló las características de estos materiales. Las NPs de ferrihidrita y los NCs forman aglomerados de diferentes tamaños de acuerdo al medio donde se suspenden, los cuales pueden tomarse como ventaja para su separación del medio.

CAPÍTULO IV. APLICACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE FERRIHIDRITA/ HEMATITA EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA

4.1 Introducción

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos en el suelo y agua. La presencia del arsénico en condiciones naturales es debida a la fuerte interacción agua-roca y su disolución; por consiguiente, la más alta concentración de arsénico se encuentra en aguas subterráneas (Smedley and Kinniburgh, 2002). Sin embargo, las actividades antropogénicas como la minería y agricultura juegan un papel importante en la liberación del arsénico al medio ambiente (Bhattacharya et al., 2007). La contaminación de arsénico es un problema a nivel mundial, la mayoría de áreas contaminadas se encuentran en Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungary, India, México, Romania, Taiwan, Vietwan y EE.UU., las cuales superan concentraciones de 50 µg/L (Smedley et al., 2007). Las manifestaciones clínicas de intoxicación crónica por arsénico son la hipertensión, las enfermedades cardiovasculares, la diabetes, la melanosis y queratosis (Ng et al., 2003).

En ambientes acuáticos, el arsénico se encuentra en forma de especies de arsénico inorgánico como As(III) y As(V) (Smedley and Kinniburgh, 2002; Choong et al., 2007; Camacho et al., 2012). Las especies de As(III) son las más tóxicas y exhiben más movilidad que las especies de As(V) (Liu et al., 2006; Tang et al., 2011). Esto se debe a que las especies As(III) en su mayoría se encuentran en aguas subterráneas con pH entre 6.0 y 8.5 (Smedley and Kinniburgh, 2002). En estas condiciones, las especies de As(III) tienen una carga neutra, mientras que especies de As(V) presentan una carga negativa (Smedley and Kinniburgh, 2002; Camacho et al., 2012). Las especies de As(III) son más difíciles de eliminar de los sistemas de agua debido a su carga neutra (Can et al., 2014).

Se han utilizado diferentes métodos de eliminación de arsénico a diferentes escalas, como la adsorción sobre carbón activado y alúmina; ósmosis inversa, filtración por membranas, intercambio iónico, coagulación, floculación, entre otros (Choong et al., 2007). Muchos de estos métodos son complejos, costosos e ineficientes. Por lo tanto, es necesario desarrollar métodos viables, simples y eficientes para la eliminación de arsénico. Debido a su alta afinidad al arsénico y bajo costo de producción, las NPs de óxidos de hierro han sido estudiadas ampliamente para la eliminación de arsénico (De et al., 2009; Manceau, 1995; Mamindy-Pajany et al., 2009; Mamindy-Pajany et al., 2011). Entre las NPs de óxidos de hierro, la ferrihidrita con tamaño de cristal entre 2 y 6 nm (Michel et al., 2007), y una gran área superficial específica, es uno de los adsorbentes más importantes para la eliminación de arsénico (X. Wang et al., 2013; Das et al., 2011a). Sin embargo, la ferrihidrita es metaestable y puede ser fácilmente transformada a óxidos termodinámicamente más estables; por ejemplo, la hematita y goethita (Cudennec and Lecerf, 2006; Schwertmann and Cornell, 2000).

Se ha reportado que la ferrihidrita y hematita exhiben buenas propiedades de eliminación de arsénico (Giménez et al., 2007; Tang et al., 2011). Dado que en un entorno natural, la ferrihidrita es un precursor de la hematita, se puede encontrar la formación de NCs de ferrihidrita/hematita (Taitel-goldman, 2013). La aplicación de estos NCs podría tener un gran potencial para la eliminación de arsénico en agua. Las propiedades de eliminación de arsénico de NCs de ferrihidrita/hematita no se han estudiado en la literatura. El objetivo de este capítulo es estudiar las propiedades de adsorción de NCs, cuya estructura variable puede ajustarse para maximizar sus propiedades de eliminación de arsénico y ser específico para las especies de arsénico (III) o (V).

4.2 Metodología

Se prepararon soluciones stock de 1000 mg/L de As(III) y As(V) disolviendo en agua desionizada sales de NaAsO_2 y $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Los experimentos

de adsorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se utilizaron frascos de polipropileno de 100 ml, donde se suspendieron 40 mg de cada muestra (T0, T30, T60, T90, T120) en 40 ml de solución de As(III) o As(V) a diferentes concentraciones, a pH de 6.5 ± 0.2 . Después de un predeterminado tiempo de contacto bajo agitación magnética, las muestras de las soluciones se filtraron a través de membranas de tamaño de poro de $0.22 \mu\text{m}$. La concentración de arsénico residual en las soluciones se midió en un espectrómetro de emisión de plasma (ICP-MS-Thermo elemental IRIS-Intrepid II) a una longitud de onda de 193.7 nm. El límite de detección de la concentración de arsénico fue de $10 \mu\text{g/L}$ (± 0.05 de error).

La cinética de adsorción del arsénico se estudió variando el tiempo de contacto (4 a 1440 min) de las muestras con las soluciones de As(III) o As(V) a una concentración de 1 mg/L y una masa constante de adsorbente de 1000 mg/L . La cantidad de arsénico adsorbido (q_t) en un tiempo dado (t) se calculó como sigue:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad 4.1$$

Donde C_0 es la concentración de arsénico inicial y C_t es la concentración en un tiempo dado, V es el volumen de la solución y W es el peso del adsorbente.

Las isotermas de adsorción se determinaron mediante la variación de la concentración del adsorbato (As(III) o As(V)) en concentraciones desde 1 a 500 mg/L , con una masa constante de adsorbente de 1000 mg/L , 24 h fueron suficientes para alcanzar el equilibrio en la adsorción de arsénico. La cantidad de arsénico adsorbido sobre el adsorbente en equilibrio (q_e) se determinó como sigue:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad 4.2$$

Donde C_e es la concentración de arsénico al equilibrio.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Cinética de adsorción

Estos experimentos ayudan a determinar dos parámetros importantes para la caracterización de las propiedades de eliminación de arsénico por los NCs; estos son: la velocidad de adsorción de arsénico y el tiempo de equilibrio. La Fig. 4.1 muestra la variación de la cantidad de arsénico adsorbido después de un determinado tiempo de contacto en los diferentes NCs. Se puede observar que la cantidad de As(III) y As(V) adsorbido incrementa rápidamente a tiempos cortos y es más lento cuando el tiempo se incrementa. Además, la Fig. 4.1 muestra que el tiempo de equilibrio depende de la muestra y la especie de arsénico. En esta figura se observa que se alcanza el equilibrio después de 750 y 900 min de contacto para As(III) y As(V), respectivamente. Para As(III), después de 5 min de contacto, la eliminación es de alrededor de 90% para todas las muestras. En contraste, para As(V), después de 5 min, se alcanza 98% de eliminación por la muestra T0 y disminuye con los NCs de ferrihidrita/hematita desde el 80% al 35% para las muestras T30 y T120, respectivamente.

Con el fin de conocer el mecanismo de adsorción, los datos de la cinética se ajustaron a diferentes modelos cinéticos (Azizian, 2004). Sin embargo, los datos experimentales se ajustaron mejor con una ecuación de pseudo segundo orden (PSO), la ecuación no linealizada de PSO se escribe como sigue (Ho and McKay, 1998):

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad 4.3$$

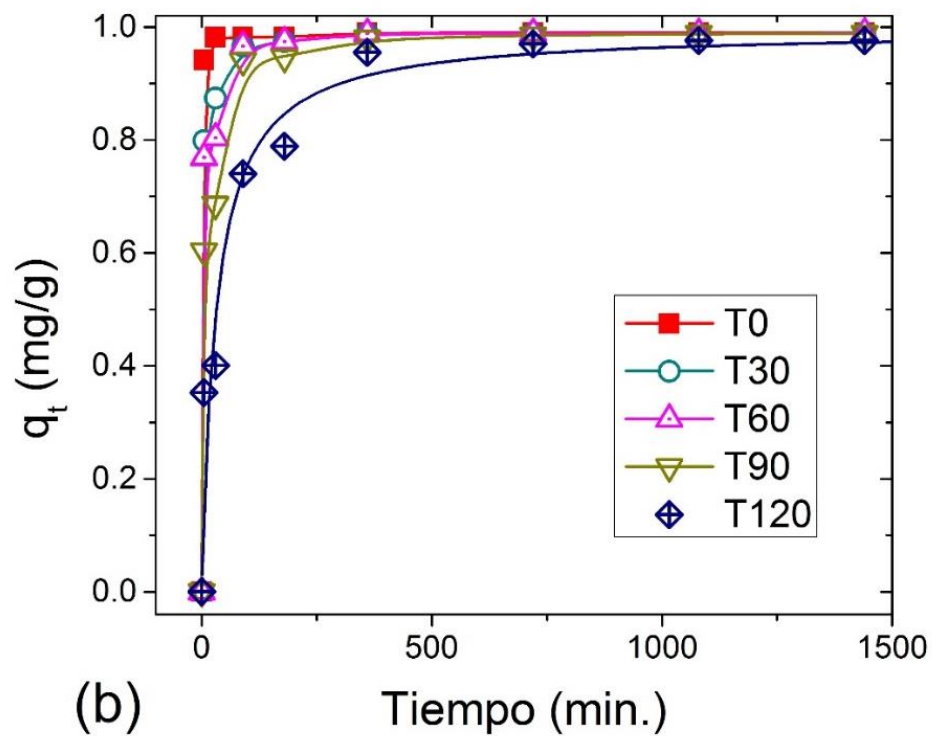
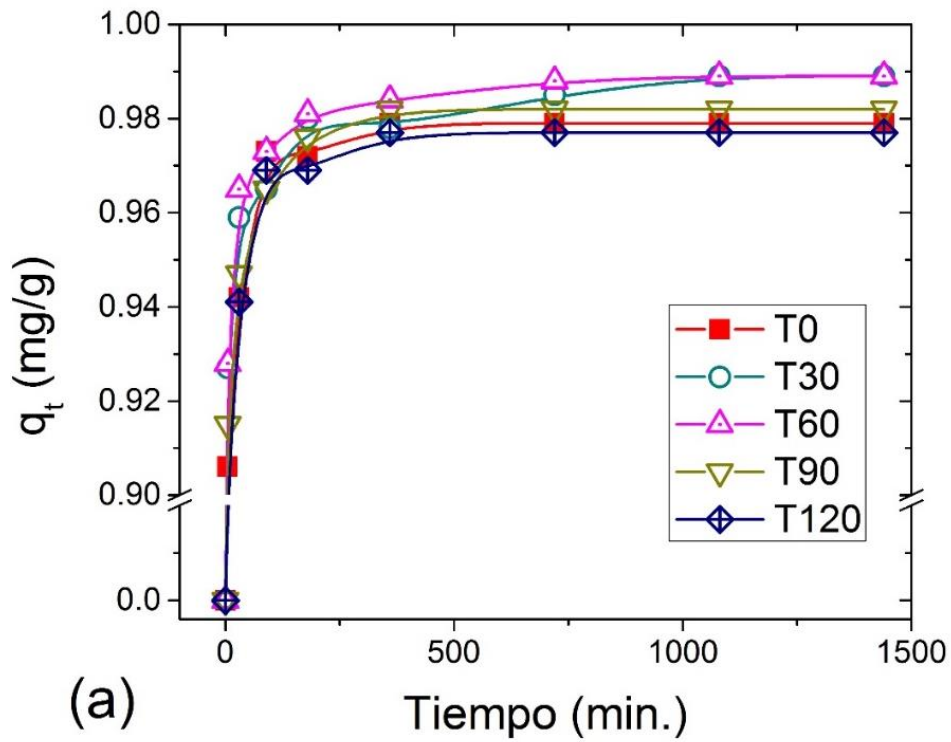


Figura 4.1. Cinética de adsorción de (a) As(III) y (b) As(V) en NP de ferrihidrita y NCs de ferrihidrita/hematita.

Donde k es la constante de velocidad de la ecuación de PSO, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y q_t es la cantidad de arsénico adsorbido en un determinado tiempo. Un parámetro importante, como es la velocidad de adsorción inicial (h), se puede determinar cómo sigue (Tang et al., 2011):

$$h = kq_e^2 \quad 4.4$$

De los gráficos de q_t vs. t , los datos experimentales fueron ajustados con la ecuación de PSO usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM), ver Fig. 4.1. La Tabla 1 muestra los parámetros ajustados utilizando una cinética de PSO para As(III) y As(V) adsorbidos en diferentes muestras. Los valores de R^2 cercanos a uno indican que los datos experimentales siguen este modelo cinético. Para As(III), los valores más altos de k y h fueron para las muestras de T0, T90 y T120, esto indica que la ferrihidrita y los NCs con alto contenido de hematita adsorben As(III) más rápido que los NCs con bajo contenido de hematita. Por lo contrario, para As(V), los valores más altos de k y h fueron para T0, seguido por T30 y finalmente por T120, lo cual indica que mientras menos ferrihidrita esté presente en la muestra, la adsorción de As(V) es más lenta.

4.3.2 Isotermas de adsorción

Con el fin de determinar las capacidades máximas de adsorción de las diferentes muestras, se midieron las isotermas de adsorción. Para el ajuste de datos se utilizaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir asume la adsorción de una monocapa sobre una superficie (Limousin et al., 2007), también se refiere a una adsorción homogénea; es decir, todos los sitios de adsorción tienen la misma afinidad para el adsorbato. Por otro lado, la isoterma de adsorción de Freundlich describe una adsorción de múltiples capas y asume una superficie heterogénea con una adsorción no homogénea sobre una superficie (Foo and Hameed, 2010).

Tabla 4.1. Parámetros de ajuste utilizando una cinética de PSO para la absorción de As(III) y As(V) sobre diferentes muestras.

Especies de As	Adsorbente	k (g/mg min)	q _e (mg/g)	h (mg/g min)	R ²
As(III)	T0	1.349	0.980	1.295	0.9999
	T30	0.515	0.990	0.505	0.9999
	T60	0.834	0.990	0.817	0.9999
	T90	1.104	0.983	1.067	0.9999
	T120	1.196	0.978	1.143	0.9994
As(V)	T0	1.845	0.990	1.810	0.9999
	T30	0.420	0.992	0.413	0.9999
	T60	0.319	0.992	0.314	0.9999
	T90	0.141	0.994	0.139	0.9999
	T120	0.034	0.999	0.034	0.9992

La isoterma de Langmuir está dada por (Foo and Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad 4.5$$

Donde C_e es la concentración de arsénico residual en solución en el equilibrio, q_{\max} es la capacidad de adsorción máxima para formar una monocapa completa sobre la superficie del adsorbente, y b es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbato/adsorbente. q_{\max} y b se obtuvieron ajustando los datos del gráfico (C_e vs. q_e). Una característica importante de la isoterma de adsorción de Langmuir es dado por un factor constante adimensional de separación (R_L), que está representado por

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad 4.6$$

Donde C_0 es la concentración inicial. El parámetro R_L indica la forma de la isoterma, la cual está relacionada con la naturaleza de adsorción y se ha dividido en cuatro tipos: (i) una adsorción desfavorable ($R_L > 1$), (ii) la isoterma lineal ($R_L = 1$), (iii) la adsorción favorable ($0 < R_L < 1$), y (iv) la adsorción irreversible ($R_L = 0$) (Foo and Hameed, 2010).

La isoterma de Freundlich está dado por (Foo and Hameed, 2010):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4.7$$

Donde K_F y n son las constantes de Freundlich el cual incorporan todos los parámetros que afectan el proceso de adsorción, tales como la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente. El parámetro $1/n$ indica una adsorción química cuando $1/n < 1$, y por encima de uno es indicativo de adsorción física.

De la Fig. 4.2, los datos experimentales fueron ajustados utilizando las isotermas de Langmuir y Freundlich, a través del algoritmo LM. La Fig. 4.2 muestra los datos experimentales y su ajuste a ambos modelos; los parámetros de las isotermas se

muestran en la Tabla 4.2. Para todas las muestras y ambas especies de arsénico, basándose en los coeficientes de correlación de ambos modelos, los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Freundlich que al modelo de Langmuir. Esto indica que se formó una multicapa de especies de arsénico adsorbidas sobre la superficie heterogénea de las muestras de NCs. Para la adsorción de ambas especies de arsénico, los valores de $1/n$ fueron menores que 1, esto indica una adsorción química, el cual es un proceso de adsorción favorable (Foo and Hameed, 2010).

Siguiendo el modelo de Freundlich, para todos los NCs de ferrihidrita/hematita, la capacidad de adsorción para As(III) es superior a la de As(V). En cambio, para las NPs de ferrihidrita, la capacidad de adsorción para As(V) es más alta que las que se encontraron en todos los NCs y se mostró una disminución de K_F en los NCs con mayor contenido de hematita. Sin embargo, la capacidad de adsorción para As(III) no está directamente relacionada con el contenido de hematita en los NCs, donde se encontró el valor más alto de K_F en la muestra T30 seguida por T60, T0, T90 y T120. Esto demuestra que la adsorción de especies de As(III) se relaciona con un equilibrio de las dos fases en el material compuesto; es decir, la adsorción de As(III) se favorece con un alto contenido de ferrihidrita y la presencia de pequeños cristales de hematita.

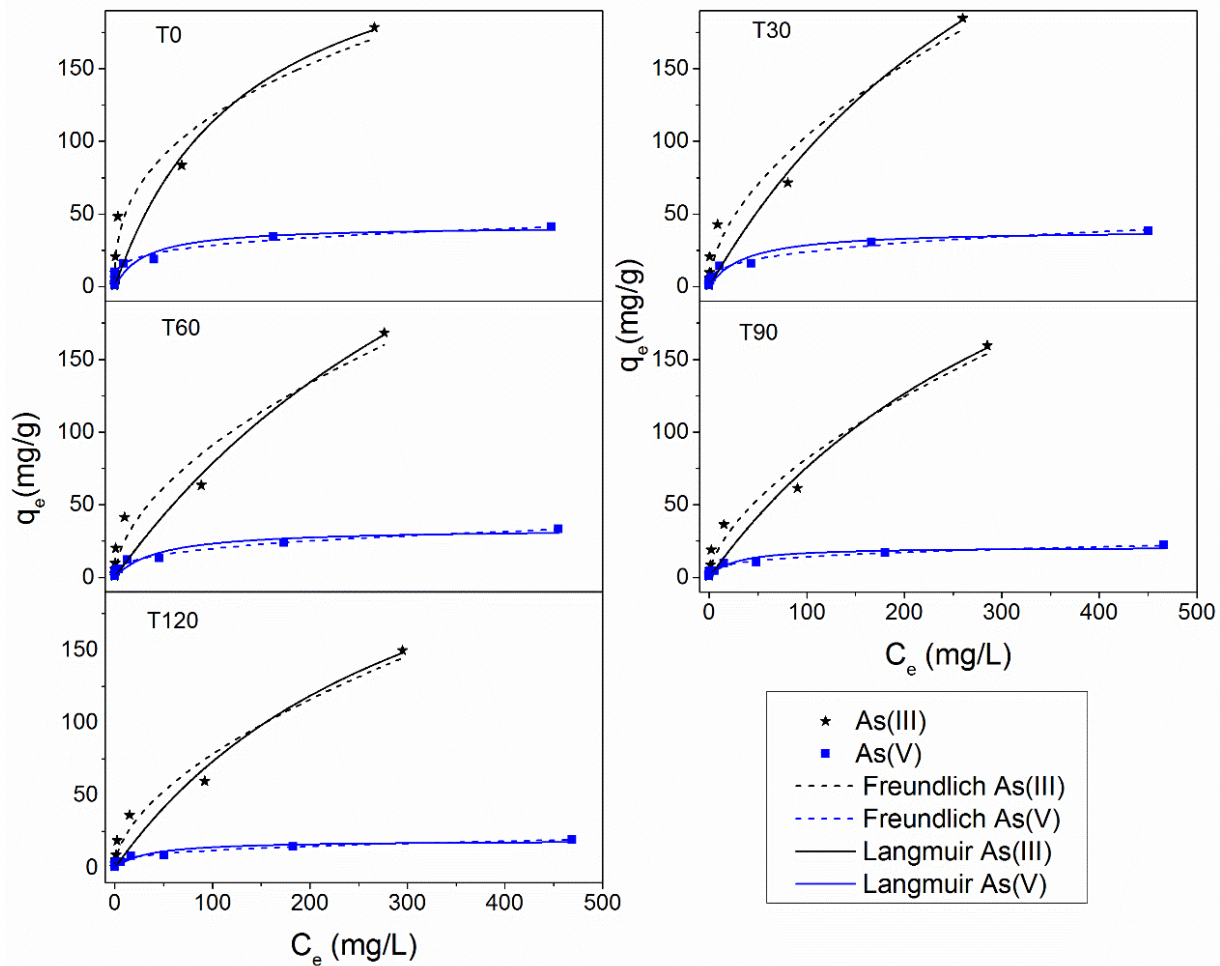


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de As(III) y As(V) para diferentes muestras. Se incluye su ajuste a los modelos de Freundlich (líneas punteadas) y Langmuir (líneas llenas).

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(III) y As(V) sobre diferentes muestras.

Especie de arsénico	Adsorbente	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
		q_{\max} (mg/g)	b (mL/mg)	R^2	R_L	K_F (mg/g) ^{-1/n}	1/n	R^2
As(III)	T0	433.39	0.003	0.903	0.428	6.36	0.592	0.963
	T30	457.10	0.003	0.932	0.428	7.93	0.558	0.956
	T60	465.77	0.002	0.923	0.529	6.99	0.557	0.950
	T90	382.87	0.002	0.947	0.529	5.05	0.605	0.972
	T120	311.99	0.003	0.941	0.428	5.76	0.567	0.972
As(V)	T0	41.79	0.032	0.853	0.060	9.32	0.243	0.965
	T30	38.99	0.027	0.925	0.070	5.36	0.326	0.985
	T60	33.49	0.022	0.900	0.085	4.31	0.332	0.986
	T90	20.84	0.039	0.873	0.050	3.81	0.285	0.981
	T120	18.85	0.030	0.856	0.063	3.04	0.300	0.963

En el pH utilizado aquí (6.5), la especie de As(III) está con carga neutra, la cual se presenta como H_3AsO_3 , mientras que la carga de la especie de As(V) es negativa y se presenta como $H_2AsO_2^-$ (Camacho et al., 2012); Así mismo, las NPs de ferrihidrita y hematita están por debajo del valor de PZC, lo cual hace que la superficie de los NCs

se cargue positivamente (Camacho et al., 2012). En consecuencia, habrá una fuerza más atractiva entre la superficie de las NPs y los aniones As(V), hasta que todos los sitios activos de adsorción sean ocupados (Hsia et al., 1992; Mamindy-Pajany et al., 2011). Sin embargo, se alcanza una rápida saturación de los sitios de adsorción a causa de un efecto repulsivo que se genera entre las especies de As(V) adsorbidas y los aniones As(V) en solución (Yu et al., 2011). Entretanto, la interacción de repulsión entre NCs y las especies de As(III) con carga neutra serán más débiles, esto provoca que la adsorción para As(III) en los NCs no alcancen fácilmente la saturación; se han reportado resultados similares en la literatura para partículas de hematita y MgO (Yu et al., 2011; Tang et al., 2011).

Como se mencionó anteriormente, las especies de As(III) son las más tóxicas y exhiben mayor movilidad que las especies de As(V) (Tang et al., 2011; Liu et al., 2006). Estas especies se encuentran principalmente en aguas subterráneas con pH entre 6.0 a 8.5. En estas condiciones, las especies de As(III) tienen una carga neutra, mientras que las especies de As(V) presentan una carga negativa (Smedley and Kinniburgh, 2002; Camacho et al., 2012). Las especies de As(III) son más difíciles de eliminar de los sistemas acuáticos, debido a su carga neutra (Can et al., 2014). De esta manera, la alta afinidad de los NCs de ferrihidrita/hematita para la adsorción de As(III) los convierte en una buena alternativa para la eliminación de arsénico en entornos naturales.

4.3.3 Conclusiones

Para los NCs de ferrihidrita/hematita con alto contenido de ferrihidrita y pequeñas NPs de hematita, la capacidad de adsorción de As(III) es superior a la de ferrihidrita pura y los NCs con alto contenido de hematita. Mientras que para ferrihidrita pura, la capacidad de adsorción para As(V) es superior a las exhibidas por los NCs. La alta afinidad de los NCs para la adsorción de As(III) hace que sean una buena alternativa para la eliminación de arsénico del agua.

CAPÍTULO V. ACTIVIDAD CATALÍTICA TIPO PEROXIDASA DE NANOPARTICULAS DE FERRIHIDRITA Y HEMATITA

5.1 Introducción

En la naturaleza, las peroxidasas son enzimas que se encuentran en bacterias, hongos, plantas y animales, estas catalizan la oxidación de diversos sustratos orgánicos en presencia de H_2O_2 (Battistuzzi et al., 2010). Las peroxidasas son de gran importancia en los sistemas biológicos, tales como en la desintoxicación de especies reactivas y la defensa contra los patógenos (Wei and Wang, 2013). Estas enzimas pueden considerarse como enzimas bifuncionales, dado que no solo oxidan diversos sustratos, sino también producen especies de oxígeno reactivas (ROS) (Passardi et al., 2004). Las peroxidasas tienen aplicaciones potenciales en diferentes campos, en la biomedicina son empleadas en kits de diagnósticos, en inmuno-ensayos enzimáticos, entre otros (Wei and Wang, 2013; Hamid, 2009). En la aplicaciones ambientales, las peroxidasas son usadas para reducir la contaminación del medio ambiente y la remediación de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos (Andreozzi et al., 1999; Durán and Esposito, 2000).

Las peroxidasas naturales oxidan diversos compuestos orgánicos, incluyendo fenoles. Estas enzimas naturales contienen Fe^{3+} o Fe^{2+} en su centro activo, el cual cataliza la oxidación de una sustancia orgánica en presencia de H_2O_2 , cuyos procesos catalíticos implican reacciones Fenton para la generación de radicales hidroxilos ($\cdot OH$) (Henle et al., 1996). Sin embargo, la aplicación de estas enzimas naturales en el tratamiento de las aguas residuales es limitada debido a su poca estabilidad y el alto costo (Durán and Esposito, 2000; Hamid, 2009).

Las propiedades catalíticas similares a las peroxidasas han sido exhibidas por las NPs de óxidos de hierro (Gao et al., 2007). A diferencia de las peroxidasas naturales, las NPs de óxidos de hierro han mostrado diferentes ventajas, tales como la estabilidad a diferente pH, bajo costo, mayor abundancia y buena actividad (Wei and Wang, 2013).

La actividad tipo peroxidasa ha sido explorada en diferentes fases de NPs de óxidos de hierro, tal como las NPs de ferrihidrita (Kwan and Voelker, 2003), hematita (Kwan and Voelker, 2003), magnetita (Wang, Zhu, D. Wang, et al., 2010; Yu et al., 2009), maghemita y goethita (Belattar et al., 2012). Se ha reportado que la actividad tipo peroxidasa de las NPs de óxidos de hierro podría afectarse por algunos factores, tales como: el tamaño, forma, cristalinidad y concentración de las NPs (Hermanek et al., 2007; Chaudhari et al., 2012; Chen et al., 2011; Gao et al., 2007). Adicionalmente, la estructura cristalina de las NPs de óxidos de hierro puede afectar la actividad catalítica en medios acuosos (Kwan and Voelker, 2003; Matta et al., 2007). El presente estudio tiene como objeto comparar la actividad tipo peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihidrita en la oxidación del azul de metileno (AM) en presencia de H₂O₂.

5.2 Métodos experimentales

5.2.1 Evaluación de la actividad tipo peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihidrita

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para evaluar la eficiencia de la actividad catalítica de las NPs de hematita y ferrihidrita en la degradación de AM disuelto en agua. Todos los experimentos se realizaron en sistemas abiertos, a temperatura ambiente (23 °C), en ausencia de luz y con agitación magnética. Los factores a tomar en cuenta en la eficiencia de la actividad catalítica fueron la influencia del pH (3.6 ± 2 y 8 ± 0.2), concentración de H₂O₂ (0.075 a 0.6 mol/L), concentración de las NPs (1 a 5 g/L). El experimento se realizó dispersando las NPs de hematita y ferrihidrita en 100 ml de solución de AM (10 mg/L), la degradación del AM se inició al agregar el H₂O₂ y se midió su actividad por 3 horas. Para remover las NPs, de acuerdo a cada experimento, se tomaron 1.5 ml de la muestra de la solución de reacción a determinado tiempo e inmediatamente fueron centrifugadas a 14,000 rpm por 5 min con una centrifuga EBA 21 (Hettich, Alemania). La oxidación del AM fue monitoreada en un espectrofotómetro UV-vis (Ocean Optics USB4000) por el cambio de intensidad del pico de absorción típico del AM a una longitud de onda de 664 nm. Estos datos fueron

usados para determinar la concentración del AM en el sobrenadante (C_t) por medio de la ley de Beer-Lambert. Es posible usar esta ley porque explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de la luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que atraviesa la luz.

Para el estudio cinético tipo-peroxidasa en estado estacionario, el experimento se realizó en las siguientes condiciones: se dispersaron 0.05 g de NPs en 10 mL de AM (en concentraciones de 1 a 20 mg/L), 0.45 mol/L de H_2O_2 a pH 8 ± 0.2 y en presencia de agitación magnética por 30 min. Se obtuvieron los parámetros cinéticos ajustando los datos experimentales a la ecuación de Michaelis-Menten (Rogers and Gibon, 2009):

$$V_0 = V_{max} \frac{[S_0]}{[S_0] + K_m} \quad 5.1$$

Donde V_0 es la velocidad inicial de reacción, V_{max} es la velocidad máxima de la reacción, $[S_0]$ es la concentración de sustrato y K_m es la constante de Michaelis-Menten. La constante de Michaelis es equivalente a la concentración de sustrato a la cual la velocidad de conversión es la mitad de V_{max} y K_m se aproxima a la afinidad de la enzima por el sustrato.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Actividad catalítica tipo-peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihidrita

Para evaluar la actividad tipo-peroxidasa de las NPs de ferrihidrita y hematita se utilizaron diferentes sistemas, ver Fig. 5.1. Como puede verse en la Fig. 5.1, la oxidación del AM fue muy ligera cuando solo se agregó H_2O_2 en la solución de AM, lo que indica que la oxidación directa del AM por el H_2O_2 es muy limitada. Por otro lado, cuando se

agregaron las NPs en la solución de AM en ausencia de H_2O_2 , la disminución de la concentración del AM fue de 40 y 30 % para las NPs de hematita y ferrihidrita, respectivamente. Este fenómeno es causado por la adsorción del AM sobre la superficie de las NPs, y/o debido a la oxidación de AM inducida por las NPs de óxidos de hierro en presencia de oxígeno disuelto residual (Chang et al., 2009). Sin embargo, cuando las NPs de óxidos de hierro se agregan a la solución de AM en presencia de H_2O_2 , se reduce la concentración de AM casi por completo después de 180 min de reacción, alcanzando a eliminar el 100 y el 72% con las NPs de hematita y ferrihidrita, respectivamente.

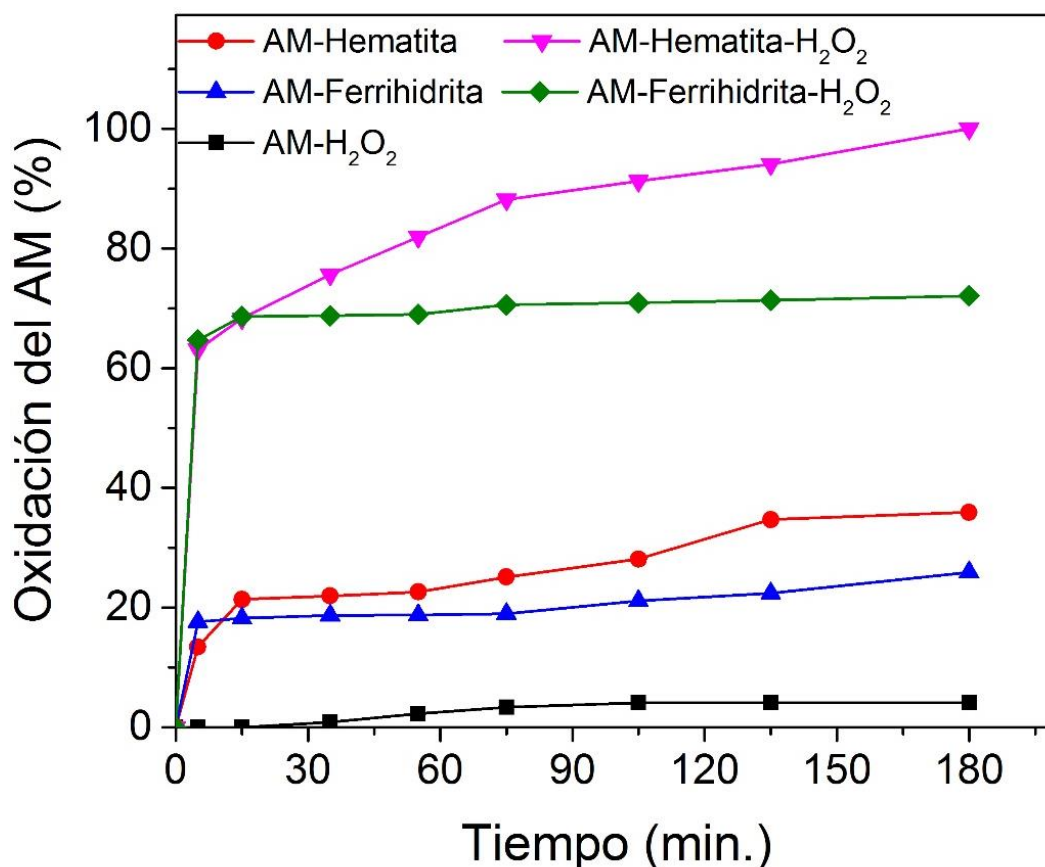


Figura 5.1 Actividad catalítica tipo-peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihidrita usando diferentes sistemas. Condiciones de reacción: pH 8, temperatura ambiente, 5g/L de NPs, 0.45 mol/L de H_2O_2 y 10 mg/L de AM.

Con estos resultados se sugiere que existe oxidación de AM, la cual es atribuida a dos procesos, primero la adsorción sobre la superficie de las NPs de hematita y ferrihidrita, y posteriormente a la generación de radicales hidroxilos formados gracias a la descomposición del H_2O_2 inducida por las NPs. Es decir, las moléculas del AM adsorbidas en la superficie de las NPs son degradadas por radicales hidroxilos, generados por la actividad catalítica tipo peroxidasa o llamada también reacción tipo Fenton de las NPs de óxidos de hierro.

El mecanismo propuesto por el que se oxida el AM es el siguiente: En primer lugar, al agregar H_2O_2 a la solución de AM en presencia de las NPs, el H_2O_2 se absorbe en la superficie de las NPs de óxidos de hierro; posteriormente, el H_2O_2 adsorbido reacciona con los sitios activos de la estructura de las NPs de óxidos de hierro para formar superficies de Fe^{3+} y radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$. El H_2O_2 adsorbido reacciona con los Fe^{3+} generados para formar radicales altamente reactivos como los $^{\cdot}\text{OH}$. Finalmente los radicales $^{\cdot}\text{OH}$ atacan a las moléculas de AM adsorbidas en las NPs para posteriormente oxidarlas (Kwan and Voelker, 2003). La Fig. 5.6 esquematiza el mecanismo descrito anteriormente para la descomposición de H_2O_2 en presencia de NPs de óxidos de hierro.

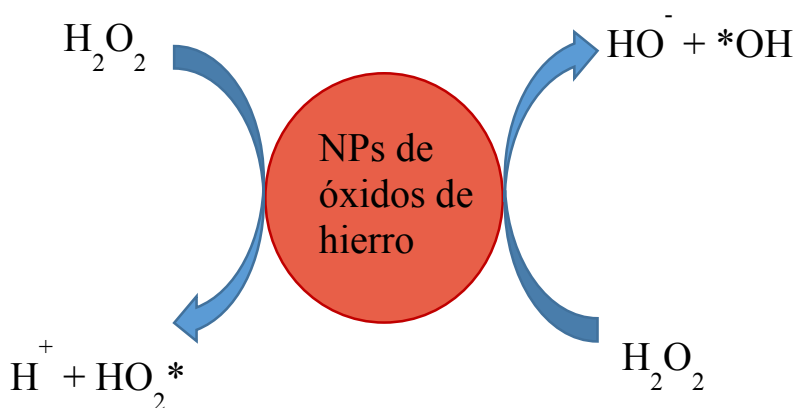


Figura 5.2. Posible mecanismo de descomposición de H_2O_2 en la superficie de las NPs de óxidos de hierro.

La actividad tipo peroxidasa de las NPs de óxidos de hierro en presencia de H_2O_2 fue evaluada con los cambios en el espectro de absorción del AM cuyo máximo se encuentra a 664 nm, ver Fig. 5.3. Como se puede observar, a los 5 min el espectro de absorción del AM usando ambas NPs de óxidos de hierro disminuye drásticamente. Sin embargo, a partir de los 15 min, el espectro del AM en presencia de NPs de hematita va decayendo gradualmente; mientras que en presencia de ferrihidrita, el espectro de absorción del AM prácticamente no cambia. Esto indica que la generación de radicales hidroxilos en hematita es prolongada y en la ferrihidrita es limitada a solo lapsos cortos de tiempo.

Como se puede observar en la Fig. 5.3, el espectro del AM en presencia de NPs de hematita desaparece casi por completo después de 180 min. Esto indica que el AM fue completamente degradado por acción de especies altamente oxidantes generadas por la acción de las NPs de hematita en presencia de H_2O_2 (Zhou et al., 2014). En cambio, para las NPs de ferrihidrita, la generación especies altamente oxidantes se inhibe después de 5 min, por ello la concentración de AM no cambia a tiempos más largos de reacción, ver Fig. 5.3. Por lo tanto, de estos resultados se puede inferir que la capacidad catalítica tipo peroxidasa depende fuertemente de la fase cristalina de las NPs utilizadas.

5.3.2. Efecto de los parámetros importantes en la oxidación de AM

La actividad tipo peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihidrita fue evaluada variando distintos parámetros tales como el pH, concentración de H_2O_2 y la cantidad de NPs en el medio de reacción.

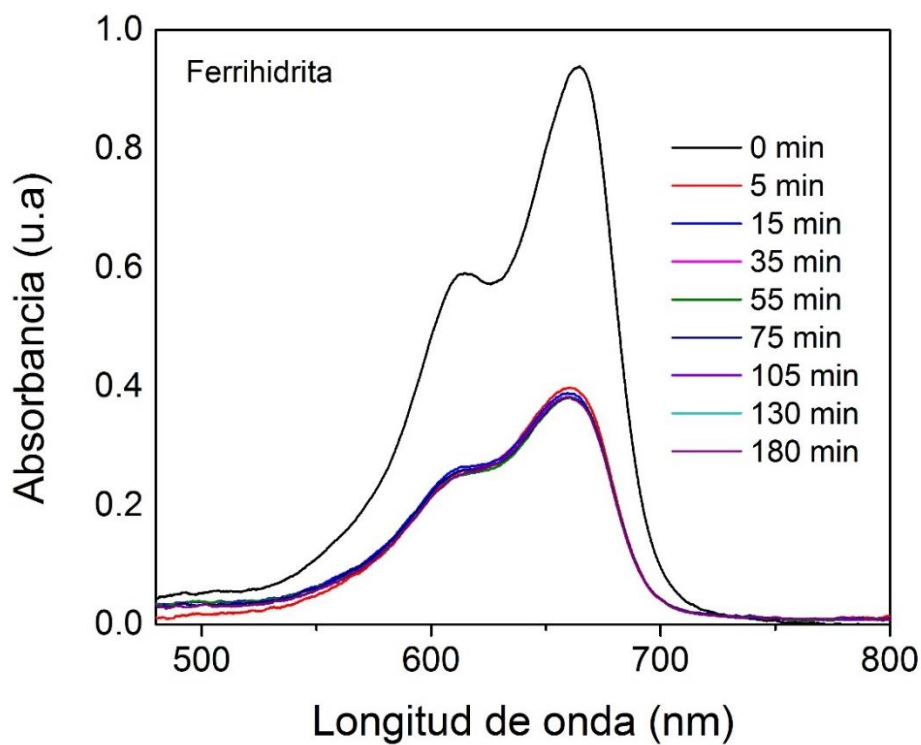
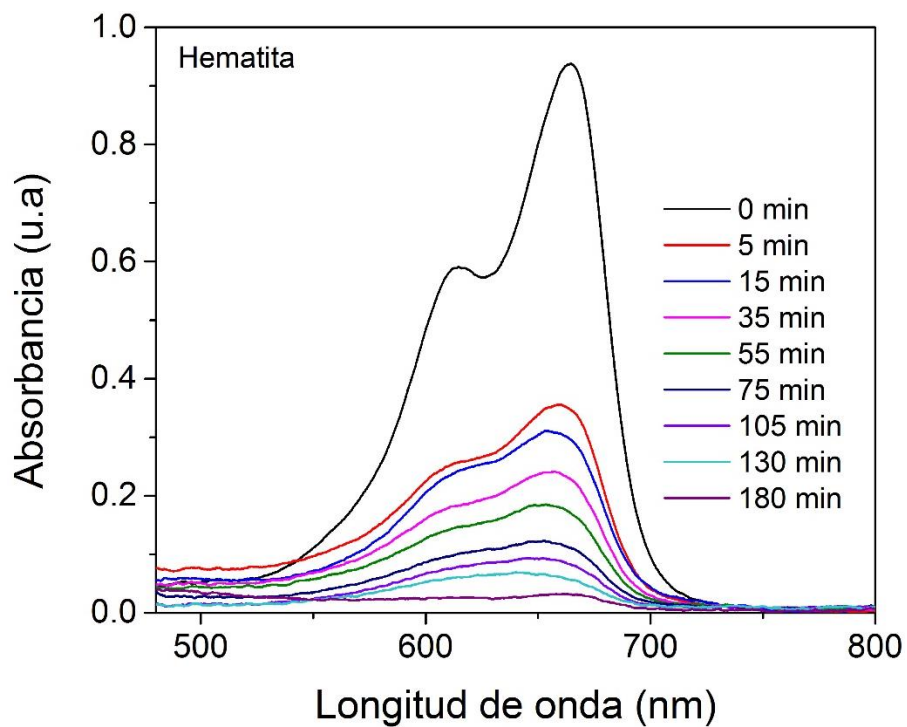


Figura 5.3 Cambios en el espectro de absorción de AM (concentración inicial de 10 mg/L) en función del tiempo de degradación. La reacción se llevó a cabo en presencia de 5 g/L de NPs de óxidos de hierro (hematita y ferrihidrita), 0.45 mol/L de H_2O_2 y pH 8 a temperatura ambiente ($23^\circ C$).

5.3.2.1 Efecto del pH

El efecto del pH en la oxidación del AM fue evaluado a valores de ácido y básico, a saber, $\text{pH} = 3.6 \pm 0.2$ y 8 ± 0.2 , respectivamente. Se seleccionaron estos dos valores debido a que de acuerdo a la literatura el tratamiento aguas residuales de sustancias orgánicas resulta mejor a $\text{pH} 3\text{-}3.6$ (Neyens and Baeyens, 2003). Sin embargo, las aguas residuales de las industrias pueden poseer valores de pH de $6.5\text{-}8.5$ (Carmen and Daniela, 2010).

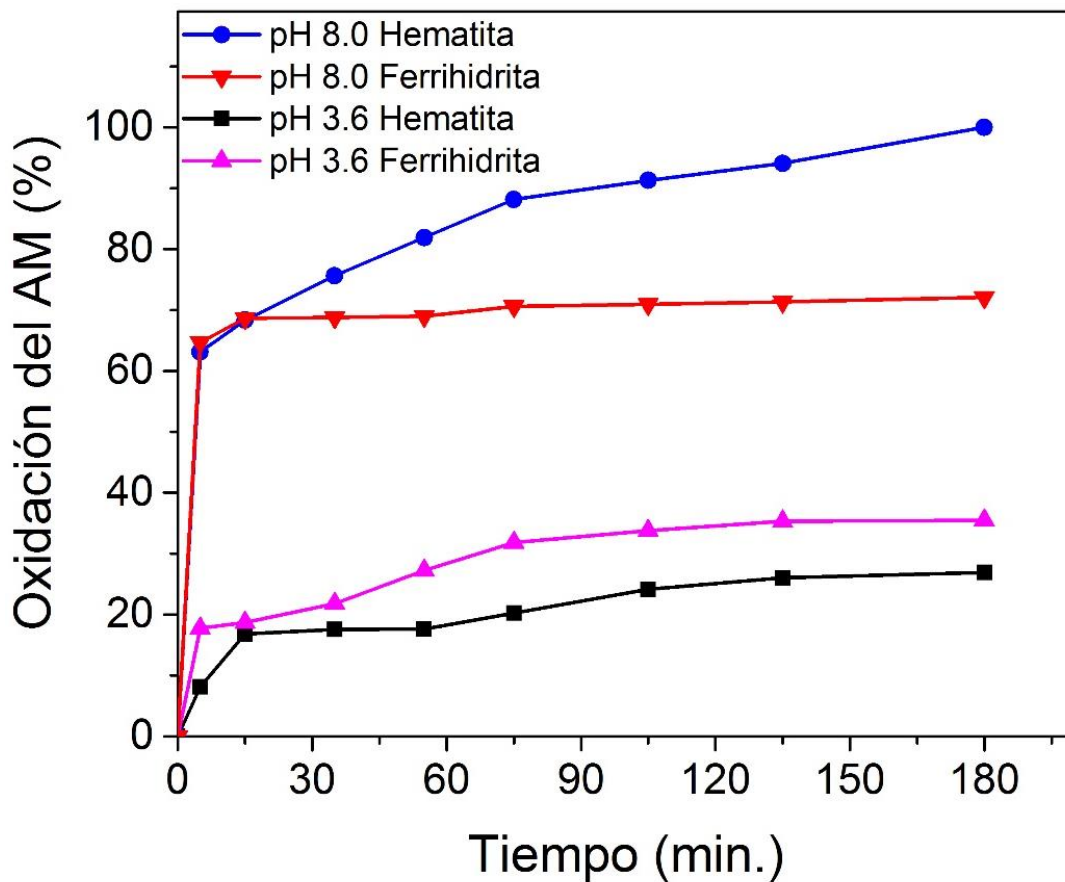


Figura 5.4 Efecto del pH en la oxidación de AM. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: AM (concentración inicial 10 mg/L), NPs de hematita y ferrihidrita (5 g/L), H_2O_2 (0.45 mol/L) y temperatura ambiente.

De acuerdo a los resultados obtenidos, a valores de $\text{pH} 3.6 \pm 0.2$, la capacidad de oxidación del AM fue menor al 40% para ambas NPs de óxidos de hierro, ver Fig. 5.4.

Este efecto es contrario a la típica reacción Fenton, donde la oxidación es más efectiva a pH 3.0 (Neyens and Baeyens, 2003). Esto posiblemente se debe a la adsorción competitiva entre el protón y el AM, aunado al efecto de inhibición de los radicales *OH por acción de radicales H^* que se forman a pH ácido (Wang and Huang, 2011). A pH 3.6 la oxidación de AM es mayor en ferrihidrita que en hematita, esto probablemente se debe a que a este pH se promueve la disolución de los átomos de Fe de la superficie de las NPs de ferrihidrita (Kwan and Voelker, 2003). Esto es consistente con un estudio de la oxidación de atrazina usando ferrihidrita como catalizador, donde encontraron que la oxidación depende en gran medida del pH. Donde se observó una alta tasa de degradación a pH 3-4, provocando la disolución ferrihidrita (Barreiro et al., 2007). La oxidación a pH ácido se atribuye a la mayor solubilidad de especies de Fe(III), fomentando la reacción tipo Fenton (Garrido-Ramírez et al., 2010).

Por otro lado, a pH 8 ± 0.2 la oxidación del AM fue del 100% con las NPs de hematita y más del 70% con las NPs de ferrihidrita a 180 min de reacción. Por lo tanto, se sugiere que el pH óptimo para la oxidación de AM sea de 8, ver Fig. 5.4. Estos resultados son consistentes con los reportados en otros estudios, donde la actividad catalítica de las NPs de óxidos de hierro se aumenta a valores de pH cercanos al neutro o alcalinos (Garrido-Ramírez et al., 2010; Kwan and Voelker, 2003; Huang et al., 2001). Se ha reportado que las NPs de hematita tienen alta actividad catalítica a un pH neutro (B. Wang et al., 2013). Así mismo, en otro estudio se ha reportado que la actividad catalítica de las NPs de ferrihidrita es tres veces más alta a pH 8, que a pH 3 (Barreiro et al., 2007); estos reportes son consistentes con los resultados obtenidos en el presente estudio. Por lo tanto, se sugiere que las NPs de óxidos de hierro podrían ser de uso potencial en el tratamiento de aguas residuales sin la necesidad de disminuir el pH de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

5.3.2.2 Efecto de la concentración del H_2O_2

Para evaluar el efecto de la concentración de H_2O_2 en la actividad catalítica tipo peroxidasa de las NPs de óxidos de hierro, otros parámetros se mantuvieron constantes, tales como la concentración de NPs en 5 g/L, la concentración de AM en 10 mg/L, el tiempo de reacción de 180 min y la concentración de H_2O_2 se varió de 0.075 a 0.6 mol/L.

El H_2O_2 es la fuente de radicales hidroxilos, es decir, la concentración de H_2O_2 es un factor importante en la actividad catalítica tipo peroxidasa de las NPs de óxidos de hierro (Garrido-Ramírez et al. 2010). En comparación con enzimas peroxidasa naturales, se ha demostrado que las NPs de óxidos de hierro requieren concentraciones más altas de H_2O_2 para alcanzar el nivel máximo de actividad catalítica tipo peroxidasa (Gao et al., 2007). En la Fig. 5.5 se observa que después de 180 min de reacción, las altas concentraciones de H_2O_2 muestran mayor eficiencia en la degradación de AM. En esta figura se puede observar que la hematita muestra mejor eficiencia en la degradación de AM que la ferrihidrita.

Para las NPs de hematita la concentración de 0.45 mol/L de H_2O_2 fue suficiente para oxidar el 100% de AM, mientras que para las NPs de ferrihidrita se necesitan concentraciones mayores a 0.6 mol/L de H_2O_2 para alcanzar el 100% de degradación. Es decir, las NPs de hematita generan mayor cantidad de radicales hidroxilos que las NPs de ferrihidrita. Ello es consistente con estudios previos, donde más alta producción de *OH es inducida por NPs de hematita en comparación con NPs de maghemita (B. Wang et al., 2013). Por otro lado, la baja eficiencia catalítica de la ferrihidrita se debe posiblemente al número de sitios disponibles en la superficie de estas NPs para la adsorción de H_2O_2 y la producción de radicales *OH .

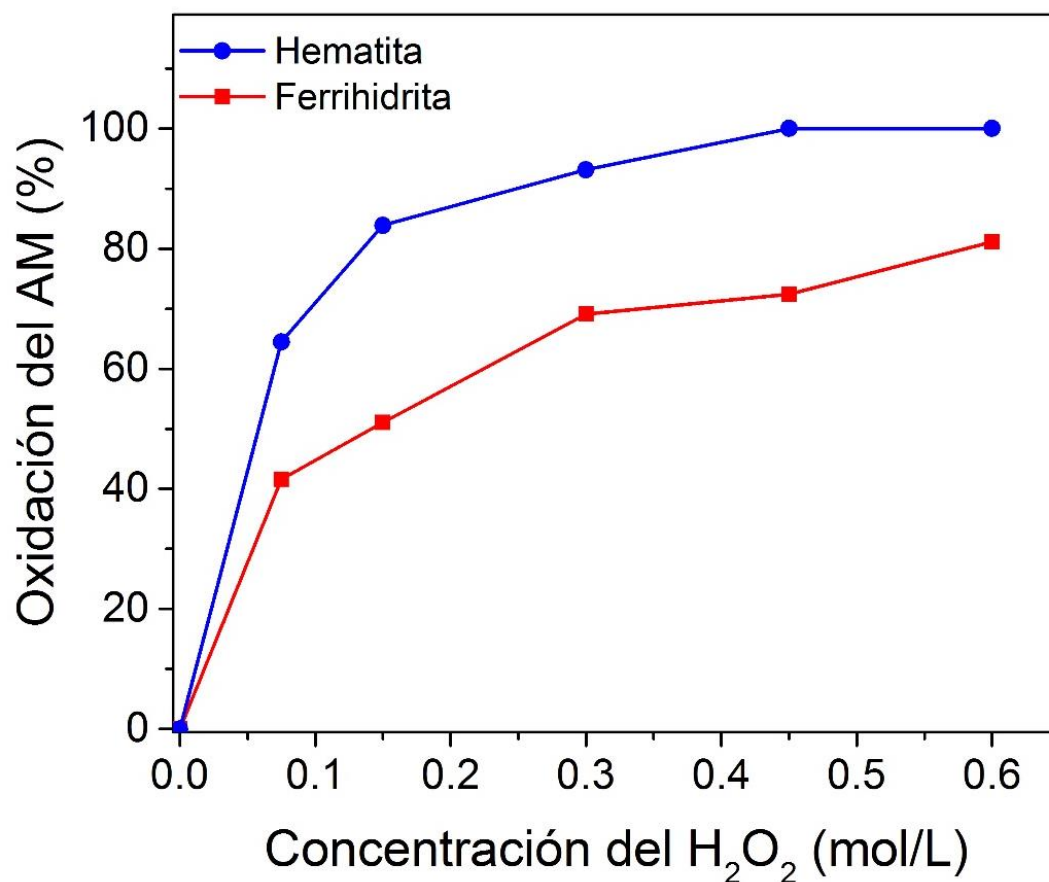


Figura 5.5 Efecto de la concentración de H₂O₂ en la oxidación de AM. Las condiciones de reacción fueron: AM (10 mg/L), NPs de hematita y ferrihidrita (5 g/L), pH 8 y con un tiempo de reacción de 180 min a temperatura ambiente.

Se puede observar en la Fig. 5.5 que a concentraciones bajas de H₂O₂ la eficiencia de oxidación del AM es más baja que a altas concentraciones. Sin embargo, existen desventajas significativas al usar altas concentraciones de H₂O₂; primero, debido al exceso de H₂O₂ en relación con el AM, la mayor parte de H₂O₂ no tendrá ningún sustrato para actuar y por lo tanto se desperdician muchos radicales libres. La segunda desventaja se presenta cuando la alta concentración de H₂O₂ inhibe la formación de radicales ^{*}OH y en su lugar se producen radicales hidroperóxido que no contribuyen a la oxidación del AM (Wu et al., 2006; Wang, Zhu, M. Wang, et al., 2010; Lee et al., 2010).

5.3.2.3. Efecto de la concentración de NPs

La influencia de la concentración de las NPs de hematita y ferrihidrita en la oxidación del AM fue estudiada en un rango de 1 a 5 g/L, con 10 ml de solución de AM (10mg/L) y con 0.45 mol/L de H₂O₂.

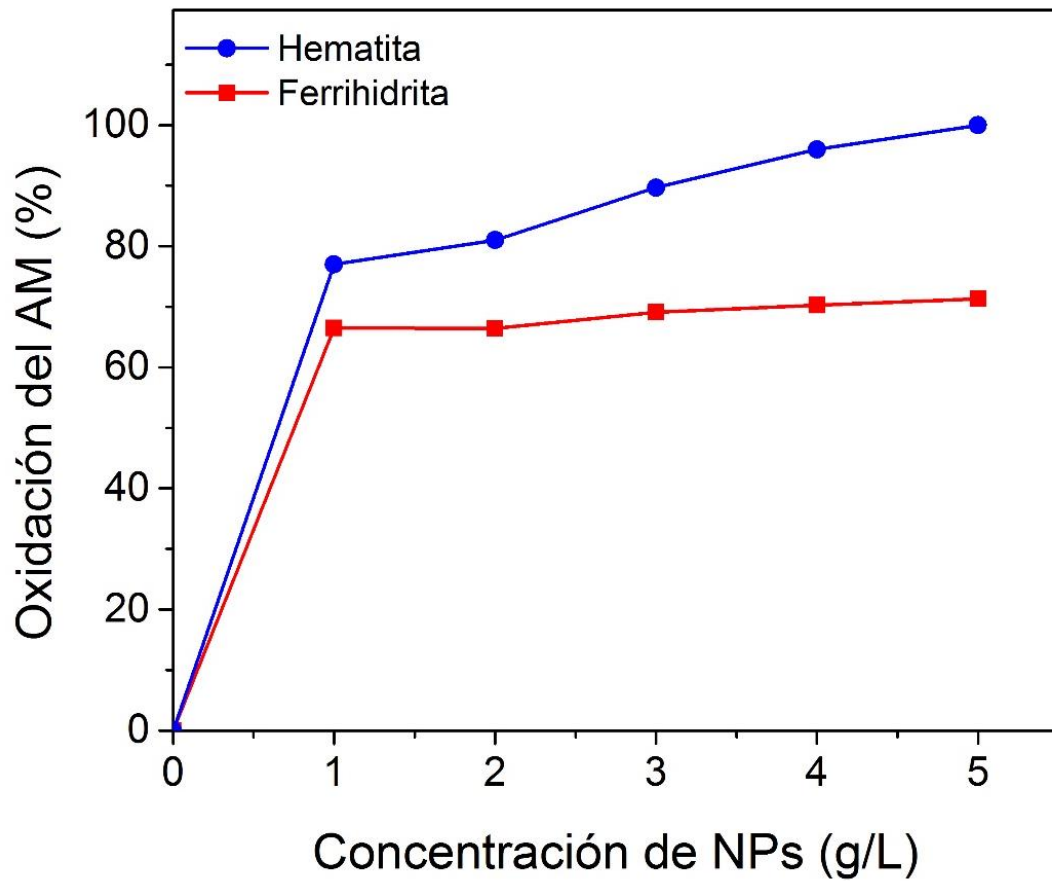


Figura 5.6 Efecto de la concentración de las NPs de hematita y ferrihidrita en la oxidación del AM. La condición de reacción fue la siguiente: AM (10 mg/L), 0.45 mol/L de H₂O₂ y pH 8 durante 180 min a temperatura ambiente.

De acuerdo a la literatura, la generación de radicales ^{*}OH es proporcional al área superficial de las NPs, es decir mayor actividad catalítica a mayor área superficial de las NPs (Pinto et al., 2012; Garrido-Ramírez et al., 2010). Por ende, se esperaba que

las NPs de menor tamaño como son las NPs de ferrihidrita (< 5 nm), tendrían mayor actividad catalítica que las NPs de hematita (≤ 100 nm). Sin embargo, en la Fig. 5.6 se puede observar que para ferrihidrita existe un ligero incremento en la eficiencia de oxidación cuando se aumenta su concentración. En cambio, para hematita se incrementa la eficiencia de oxidación significativamente al incrementar su concentración.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se sugiere que las NPs más pequeñas como las de la ferrihidrita tienden a aglomerarse y al incrementar su concentración incrementan el tamaño de los aglomerados. Este efecto hace que las superficies activa se reduzca y existan menos sitios de adsorción de moléculas de H_2O_2 (Rusevova et al., 2012). Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura (Xue et al., 2009), donde evaluaron la actividad catalítica de NPs de magnetita de dos diferentes tamaños, donde encontraron que las NPs de mayor tamaño tienen mayor eficiencia catalítica que las NPs de menor tamaño. Ello debido a que el efecto de aglomeración podría estar reduciendo la eficiencia de oxidación (Xue et al., 2009). En consecuencia la tendencia a la aglomeración de las NPs de óxidos de hierro más pequeñas limita la velocidad de oxidación al incrementar la concentración de NPs en la reacción.

5.3.2.4. Influencia de la fase cristalina

Otro aspecto importante en la influencia de actividad catalítica es el tipo o fase cristalina de las NPs de óxidos de hierro. Como es sabido, los óxidos de hierro tienen muchas fases cristalinas entre las más comunes son la ferrihidrita, lepidocrocita, magemita, goethita y hematita (Cornell and Schwertmann, 2003). Estas fases cristalinas poseen actividad catalítica tipo peroxidasa; sin embargo, la eficiencia catalítica variará de acuerdo a la fase cristalina (Wu et al., 2014) aunque tengan el mismo tamaño o área superficial. Por ejemplo, Kwan y Voelker (Kwan and Voelker, 2003) encontraron que la goethita tiene mayor actividad catalítica que la hematita aun teniendo la misma área superficial. Así mismo, se reportó que las NPs de maghemita

mostraron más baja generación de radicales hidroxilos que las NPs de hematita, aun teniendo el mismo tamaño (B. Wang et al., 2013).

Adicionalmente, se ha reportado, que el grado de cristalinidad de la fase de óxido de hierro es proporcional a la actividad catalítica. Es decir cuanto más cristalina sea la fase, mayor actividad catalítica posee el óxido (Wu et al., 2014). Ello es confirmado por Hermanek et al. (Hermanek et al., 2007) quienes han demostrado que cuando una fase amorfa de Fe_2O_3 se transforma a una fase cristalina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mejora su eficiencia catalítica para la descomposición del H_2O_2 . Esto es consistente con nuestros resultados, donde las NPs de hematita que es una fase más cristalina que la ferrihidrita mostraron mayor capacidad catalítica tipo peroxidasa. La alta eficiencia catalítica de NPs de hematita se ha demostrado en la literatura, donde reportan que la hematita tienen mayor eficiencia que las NPs de goethita y magnetita (Lee et al., 2006).

5.3.3 Cinética del estado estacionario

La cinética enzimática de las NPs de hematita y ferrihidrita fue analizada mediante la cinética de estado estacionario. La ecuación de Michaelis-Menten describe una reacción enzimática, esta se basa en la suposición de que el complejo enzima-sustrato mantiene un estado estacionario; es decir, su concentración no cambia.

La Fig. 5.7 muestra los datos que fueron ajustados a la ecuación de Michaelis-Menten, con la cual se obtuvieron los valores de V_{max} y la constante de Michelis (K_m). La constante catalítica K_{cat} fue calculada usando la ecuación (5.2).

$$K_{cat} = \frac{V_{max}}{[E]} \quad 5.2$$

donde $[E]$ representa la concentración de las NPs. Para las enzimas naturales V_{max} es la máxima velocidad que una enzima puede alcanzar. K_m es una constante de equilibrio

aparente que indica la fuerza de unión enzima-sustrato, un valor bajo de K_m indica mayor afinidad (Rogers and Gibon, 2009). La constante K_{cat} es el número de recambio de la enzima, que define el número de ciclos catalíticos que la enzima puede realizar por unidad de tiempo, valores altos de K_{cat} indican mayor rapidez catalítica (Rogers and Gibon, 2009).

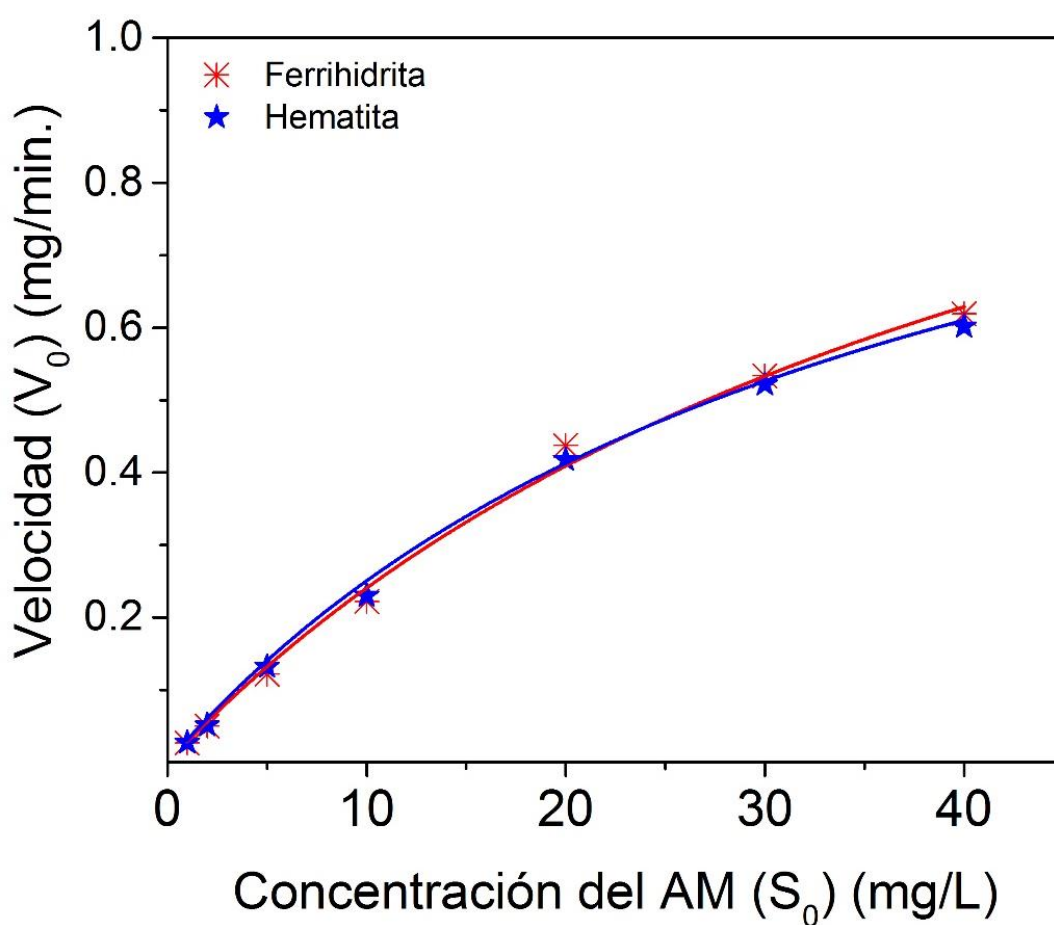


Figura 5.7 Análisis de la cinética del estado estacionario usando el modelo de Michaelis-Menten para las NPs de hematita y ferrihidrita. La concentración de AM está en rango de 1 a 20 mg/L, 0.45 mol/ L de H_2O_2 , 5 g/L de NPs y pH 8 a temperatura ambiente.

Tabla 5.1 Comparación de los parámetros cinéticos de las NPs de hematita y ferrihidrita

NPs	K_m (mg/L)	V_{max} (mg/min)	K_{cat} (1/min)
Hematita	36.82	1.36	2.73×10^{-1}
Ferrihidrita	46.67	1.17	2.34×10^{-1}

De acuerdo a los resultados de la Tabla 5.1, el valor más bajo de K_m se obtuvo para las NPs de hematita, lo que sugiere que estas NPs tienen mayor afinidad con el AM. Es decir la fuerza de unión hematita-AM es mayor que la de ferrihidrita-AM. Así mismo, el valor más alto de V_{max} y K_{cat} fue para las NPs de hematita, por tanto existe una mayor velocidad catalítica con las NPs de hematita que con las de ferrihidrita. De acuerdo a estos resultados se infiere que las NPs de hematita tienen mayor eficiencia catalítica tipo peroxidasa. Chaudhari et al. (Chaudhari et al., 2012) realizaron estudios de la actividad tipo peroxidasa de NPs de hematita de diferentes tamaños, en el cual demostraron que la actividad catalítica está relacionada con el área superficial, es decir, mayor área superficial de las NPs tendrán mayor actividad catalítica tipo peroxidasa. Sin embargo, en nuestros resultados las NPs de ferrihidrita tienen mayor área superficial que las NPs de hematita, pero resultaron tener menor actividad catalítica, como se mencionó anteriormente, esto se debe al bajo grado de cristalinidad de la ferrihidrita y a su alta aglomeración.

5.4 Conclusiones

En este capítulo se evaluó la actividad catalítica tipo peroxidasa de las NPs de hematita y ferrihidrita para degradar AM mediante la adición de H_2O_2 . Los resultados mostraron que la oxidación de AM se da por dos procesos principales: (1) la adsorción de AM en

la superficie de las NPs de óxidos de hierro y (2) la generación de radicales *OH por la activación del H_2O_2 en la superficie de las NPs de óxidos de hierro. El mecanismo de oxidación que se lleva a cabo por medio de la reacción tipo Fenton, dado que los radicales *OH se generan en la superficie de las NPs de óxidos de hierro a pH básico. El pH es un factor muy importante para llevar a cabo un proceso de tratamiento de aguas residuales; por lo tanto, al ver que las NPs de óxidos de hierro tienen alta capacidad catalítica tipo peroxidasa a condiciones de pH 8, estas pueden ser usadas potencialmente en procesos de remediación de aguas residuales industriales, sin la necesidad de un pretratamiento de acidificación como se lleva a cabo en un proceso típico de reacción Fenton. Por lo tanto, el proceso de tratamiento de aguas residuales con estas NPs de ferrihidrita y hematita serían más económicos.

CAPÍTULO VI. EFECTO DE LAS NANOPARTICULAS DE FERRIHIDRITA Y HEMATITA EN LA GERMINACIÓN Y CRECIMIENTO TEMPRANO DE MAÍZ

6.1 Introducción

En la actualidad, la nanociencia y la nanotecnología han atraído gran atención; esto se debe a que los nanomateriales presentan propiedades fascinantes derivadas de su pequeña escala. En particular las NPs de óxido de hierro son de gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en la remediación ambiental y la biomedicina (Faraji et al., 2010; Indira and Lakshmi, 2010). Como se mencionó anteriormente, el hierro es un elemento esencial para los organismos vivos y es el cuarto elemento más común en la corteza terrestre. Sin embargo, debido a la liberación de NPs de óxidos de hierro al medio ambiente, pueden afectar a las funciones de los ecosistemas.

Las plantas son un componente importante de los ecosistemas y pueden utilizarse para la evaluación de las vías de destino, transporte y exposición de las NPs en el medio ambiente (Zhu et al., 2008). Pocos trabajos han reportado los efectos de las NPs de óxidos de hierro en la germinación y el crecimiento de las plantas. Por ejemplo, se ha reportado que adiciones diarias de NPs de Fe_3O_4 en presencia de campos magnéticos estáticos, aumentaron el crecimiento de *Zea mays* y sus niveles de clorofila (Răuciu and Creangă, 2007). Se han reportado también el aumento de los niveles de clorofila en plántulas de soya tratadas con NPs de Fe_3O_4 de 9 nm aplicadas en una concentración basada en la concentración de hierro necesaria para el crecimiento de la planta; no se reportaron rastros de toxicidad, pero se reportó el traslado de las NPs en tallos de la soya (Mahmoudi, 2013).

Por otro lado, se evaluaron la fitotoxicidad de NPs de Fe_2O_3 de 20 a 40 nm en concentraciones de 0 a 5 g/L en semillas de lechuga, rábano y pepino, donde se reportaron efectos fitotóxicos no significativas (Wu et al., 2012). Adicionalmente, se reportó la fitotoxicidad de NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 6 nm en concentraciones de 0 a 2 g/L en

plantas de arroz; donde encontró una significativa elongación de las raíces en las plantas tratadas respecto al control (Alidoust and Isoda, 2014). Se concluyó que la fitotoxicidad de NPs de γ -Fe₂O₃ es menor y aún más baja que la fitotoxicidad de partículas de γ -Fe₂O₃ de mayor tamaño (Alidoust and Isoda, 2014). En un trabajo muy reciente, se estudió la respuesta de arroz transgénico y convencional para NPs de γ -Fe₂O₃ (Gui et al., 2015). Encontraron que tras la exposición a NPs de γ -Fe₂O₃, las actividades de SOD y POD de arroz transgénico fueron notablemente más altas que el control; de lo contrario, en el arroz no transgénico, sus actividades variaron ligeramente pero no significativamente entre los tratamientos (Gui et al., 2015).

Se ha demostrado que las NPs de óxidos de hierro (Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃) podrían influir positivamente en diferentes indicadores de desempeño del crecimiento de plantas como la elongación de raíz y tallo, aumento de los niveles de clorofila y el incremento de las actividades de catalasa, POD y SOD. Así, el uso de NPs de óxidos de hierro abre un amplio abanico de posibilidades en la investigación de plantas y la agronomía (González-Melendi et al., 2008). Sin embargo, hasta donde se sabe, ningún trabajo ha reportado la evaluación de los efectos de otras NPs de óxidos de hierro sobre la germinación y crecimiento de las plantas.

En el presente trabajo se seleccionaron las NPs de hematita (α -Fe₂O₃) y ferrihidrita (5Fe₂O₃·9H₂O) porque estas NPs se aplican ampliamente en la remediación ambiental de agua y suelos. Es importante mencionar que la hematita es el polimorfo de óxido de hierro más estable y la ferrihidrita es una fase metaestable pobremente cristalizada y se encuentra de forma natural en el medio ambiente (Jambor and Dutrizac, 1998; Schwertmann and Cornell, 2000) y en los seres vivos almacenado en una proteína llamada ferritina (en mamíferos) y fitoferritina (en planta) (Lobreaux and Briat, 1991; Fu et al., 2010; Bou-Abdallah et al., 2007). Además, a pesar de la metaestabilidad de ferrihidrita, en ambientes naturales, la presencia de especies de silicato solubles y materia orgánica inhibe su transformación a óxidos de hierro más cristalinos. Se ha detectado que las NPs de ferrihidrita en la naturaleza existen en una gran variedad de terrenos agrícolas productivos, tales como suelos pulverulentos, turba y en los campos de arroz (Jambor and Dutrizac, 1998).

Teniendo en cuenta la importancia de las NPs de hematita y ferrihidrita como potenciales materiales para aplicaciones ambientales, las cuales fueron evidenciadas en los dos capítulos anteriores, es imperativo el estudio de sus efectos sobre el crecimiento de diferentes plantas. Para este estudio, se seleccionó el maíz, ya que constituye un alimento básico en muchas regiones del mundo, especialmente en México, donde el maíz es un ingrediente primordial en la comida mexicana. El objetivo de este capítulo es estudiar los efectos de las NPs de hematita y ferrihidrita sobre diferentes indicadores biológicos, su absorción y traslado en plántulas de maíz.

6.2 Métodos experimentales

6.2.1 Germinación y crecimiento temprano del maíz.

Las semillas de maíz (*Zea mays*) utilizadas fueron donadas por la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Saltillo, México. Con el fin de evaluar los efectos de las NPs sobre la germinación de maíz, las semillas se lavaron con agua desionizada y se mantuvieron a 4 °C antes de los experimentos. Las suspensiones de NPs de óxidos de hierro fueron preparadas por ultrasonificación a diferentes concentraciones de ferrihidrita y hematita en agua desionizada por 30 min; las suspensiones que fueron utilizadas como tratamientos en concentraciones de 1, 2, 4 y 6 g/L. Posteriormente, las semillas fueron sumergidas en las suspensiones de las NPs de óxidos de hierro durante 1 h, después se colocaron 10 semillas en placas de Petri conteniendo papel filtro estéril y 10 ml de la suspensión respectiva y para el control, sólo se usó agua desionizada. Las semillas fueron germinadas en placas de Petri cubiertas durante 4 días en una cámara de crecimiento a 23 °C en la oscuridad. Las semillas fueron considerados como germinadas cuando la radícula mostró al menos 2 mm de longitud.

Después de la germinación, las plántulas de maíz se transfirieron a nuevas placas de Petri con papel filtro estéril y se añadieron 20 ml de suspensiones de las NPs de óxidos de hierro a las concentraciones mencionadas anteriormente, respectivamente. Con el fin de satisfacer las necesidades de los nutrientes de las plántulas, se utilizó como

nutriente una solución hidropónica adecuada para el maíz (Smith et al., 1983), en la cual se suspendieron las diferentes concentraciones de NPs y para el control se añadió únicamente la solución hidropónica. Las plántulas fueron cultivadas durante 12 días en una cámara de crecimiento a temperatura ambiente, con humedad relativa del 65%, fotoperiodos de luz/oscuridad de 16/8 y riego con agua desionizada cuando fuera requerido. Para efectos estadísticos, cada tratamiento se repitió tres veces.

Después de 12 días de crecimiento, se midió el índice de concentración de clorofila (ICC) en la parte superior de la segunda hoja completamente expandida del tallo principal de cada plántula utilizando un medidor de clorofila Opti-Sciences CCM-200. El ICC se basa en mediciones de absorbancia a 660 y 940 nm, que es proporcional a la concentración de la clorofila. Los datos de ICC se registraron en tres posiciones a lo largo de la longitud de la hoja y se promediaron como un único valor. Posteriormente, las plántulas se cosecharon y lavaron con agua desionizada tres veces. Luego se midieron la longitud de las raíces, tallos y hojas. Con el fin de evaluar la biomasa seca de raíces, tallos y hojas, que se secaron en una incubadora a 60 °C durante 72 h.

6.2.2 Evidencia de la absorción y traslado de las NPs de hematita y ferrihidrita en plántulas de maíz

Se emplearon técnicas microscópicas 3D para la observación de las NPs de óxidos de hierro en los tejidos de las plántulas tratadas y el control. Para las observaciones, se seleccionaron dos tallos al azar de las muestras tratadas con suspensiones de NPs de hematita y ferrihidrita (6 g/L) y el control. Los tallos seccionados se sumergieron perfectamente en el fijador, el cual consistió en 5 ml de formaldehído, 5 ml de ácido acético y 90 ml de etanol al 70%. Para la inclusión en parafina, las muestras se deshidrataron a temperatura ambiente usando una serie gradual de etanol (50, 60, 70, 85, 96 y dos veces en 100% de etanol) con 60 minutos de exposición en cada paso. Posteriormente, las muestras se trataron en xileno/etanol (3/1, 1/1, 1/3 y dos veces en xileno puro durante 2 h en cada tratamiento). Luego, las muestras se almacenaron en xileno/parafina a 30 °C durante 24 h, después de este paso, se añadió más parafina a

saturación a 55 °C. Finalmente, la mezcla de xileno/parafina se decantó y las muestras se transfirieron a moldes de incorporación plana. Después de 24 h, se realizaron cortes transversales y longitudinales con espesor de 15 µm en un micrótopo. Antes de las observaciones al microscopio, la parafina se retiró de los tejidos con xileno/alcohol (95, 85, 70, 60 y 50% v/v) con lavados durante 10 min y posteriormente se rehidrataron con agua desionizada durante 1 h. Finalmente, las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y se montaron en bálsamo de Canadá.

Las muestras de los tejidos seccionados se examinaron en un microscopio confocal láser de barrido (CLSM; por sus siglas en inglés) Leica TCS SP8, en donde la configuración confocal se basa en un microscopio invertido DMI6000 a una escala micrométrica. Se realizó un estudio de excitación y emisión espectral con láseres de 405, 488, 528 y 635 nm. La autofluorescencia de los tejidos vegetales fueron excitados con el láser de 488 nm y la emisión se colectó en el rango de 509 a 557 nm, que representa el color verde en las micrografías. La presencia de las NPs de hematita y ferrihidrita se detectó por la reflexión del láser 635 nm y la señal reflejada se colectó en el intervalo de 635-650 nm.

Por otra parte, la concentración de hierro se determinó en hojas de maíz. Para ello, se digirió 1.0 g de las hojas secas con 16 ml de 6/2 v/v HNO₃/H₂O₂ durante 2 horas a 120 °C. Luego se añadieron 10 ml de agua desionizada y después de enfriar, se agregó 10 ml de agua desionizada. El residuo se filtró a través de papel de filtro y se diluyó a 50 ml con agua desionizada. Las concentraciones de hierro se determinaron mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS-Thermo elemental IRIS-Intrepid II).

6.2.3 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se usó el análisis de varianza (ANOVA) y para determinar las diferencias estadísticas entre tratamientos, se utilizaron las pruebas de múltiple rango de Fisher-LSD con un nivel de significación del 95% ($p < 0.05$). Todos los análisis estadísticos se realizaron con el paquete de software Statistica 8.0.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Germinación y crecimiento de plántulas de maíz

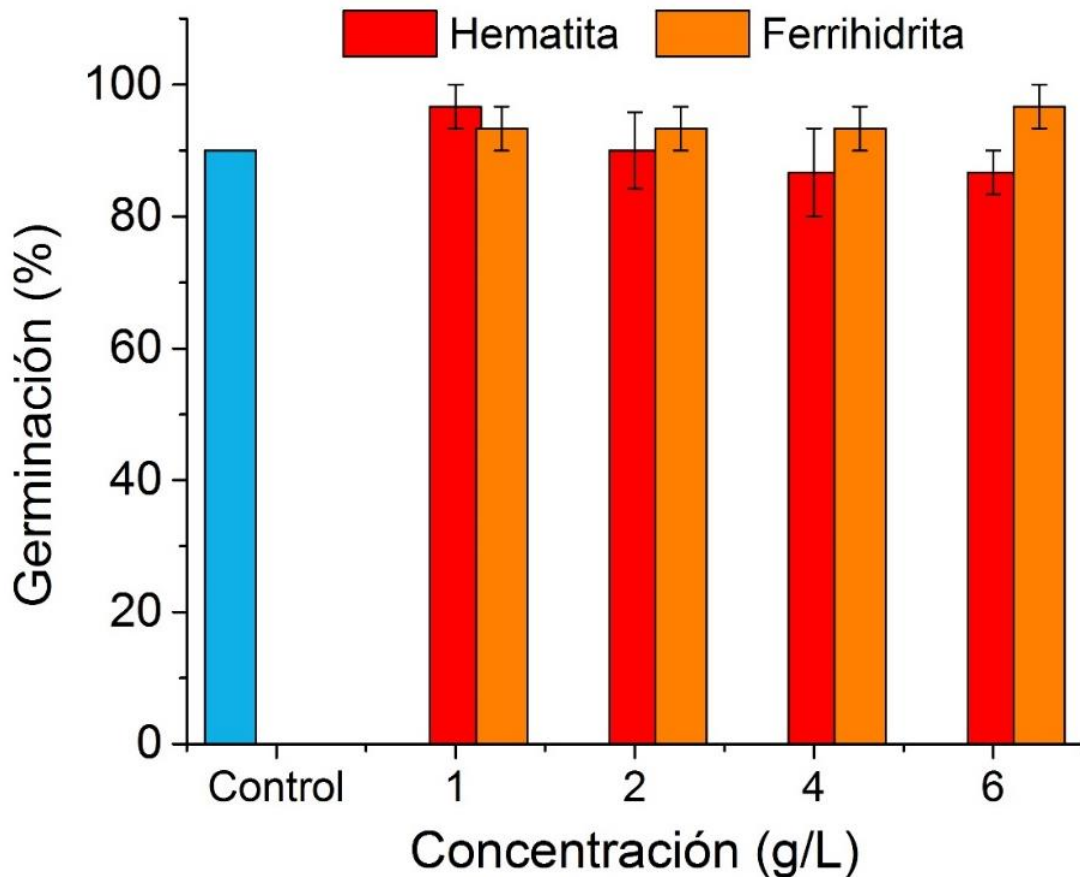


Figura 6.1 Porcentaje de germinación de semillas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita.

El efecto de las NPs de hematita y ferrihidrita en la germinación de semillas de maíz es mostrado en la Fig. 6.1. Como se ve en la figura, a las concentraciones evaluadas tanto de las NPs de hematita como de la ferrihidrita, ninguno de los tratamientos afectó al porcentaje de germinación de la semilla respecto al control ($p = 0.11$). Sin embargo, se puede observar que el porcentaje de germinación aumentó ligeramente con tratamientos de NPs de ferrihidrita. En la literatura, se han reportado diferentes impactos de las NPs de óxidos de hierro sobre el porcentaje de germinación, los cuales

dependen de diferentes factores tales como el tipo de planta, tipo de polimorfo de óxido de hierro, el tamaño de las NPs y la concentración de las NPs en cada aplicación. Por ejemplo, se ha reportado que el porcentaje de germinación de frijol chino disminuyó por la aplicación de NPs de maghemita a una concentración de 10 mg/L (Hong-Xuan et al., 2011). Por otro lado, el uso de tratamientos de magnetita en una concentración de 116 mg/L en semillas pepino y lechuga, disminuyó el porcentaje de germinación (Barrena et al., 2009). Sin embargo, hasta el momento no se tiene bien en claro el mecanismo de interacción entre las NPs de óxidos de hierro y las semillas durante la germinación.

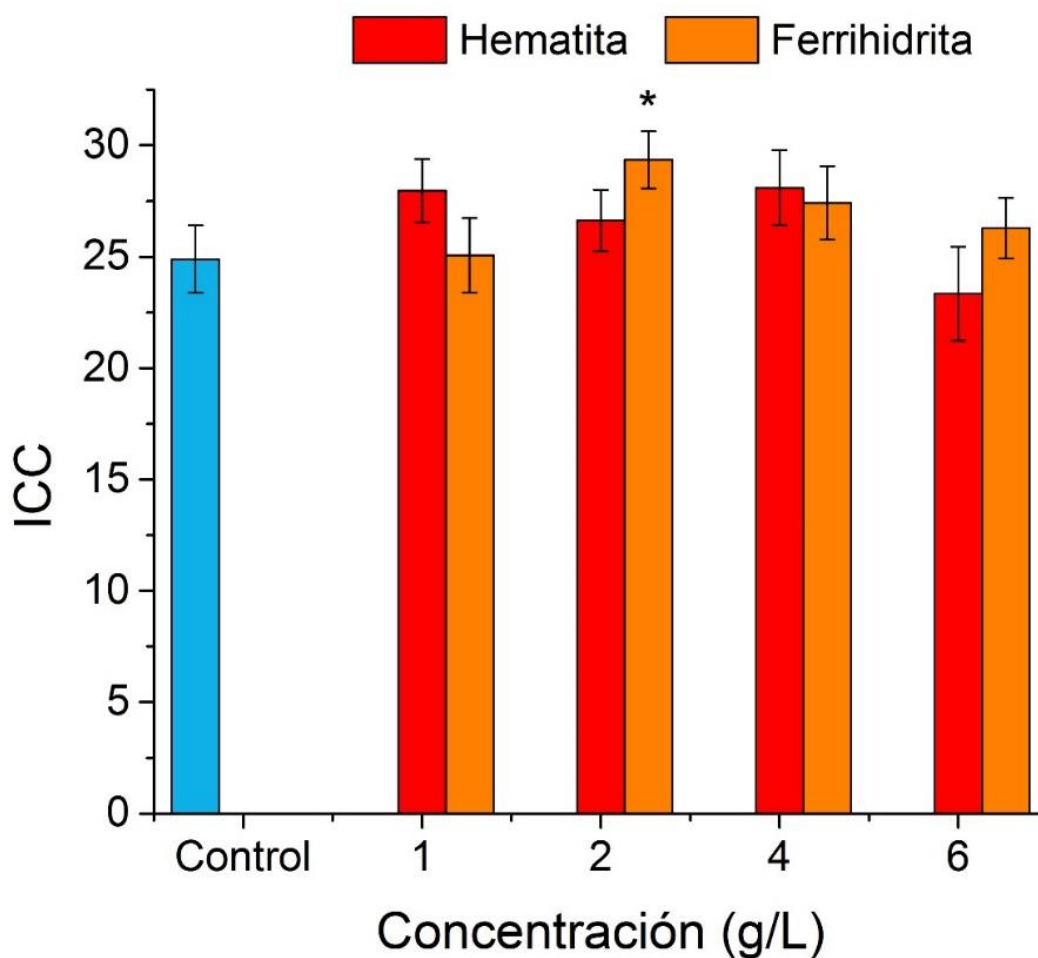


Figura 6.2 Índice de concentración de clorofila en plantas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. *Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

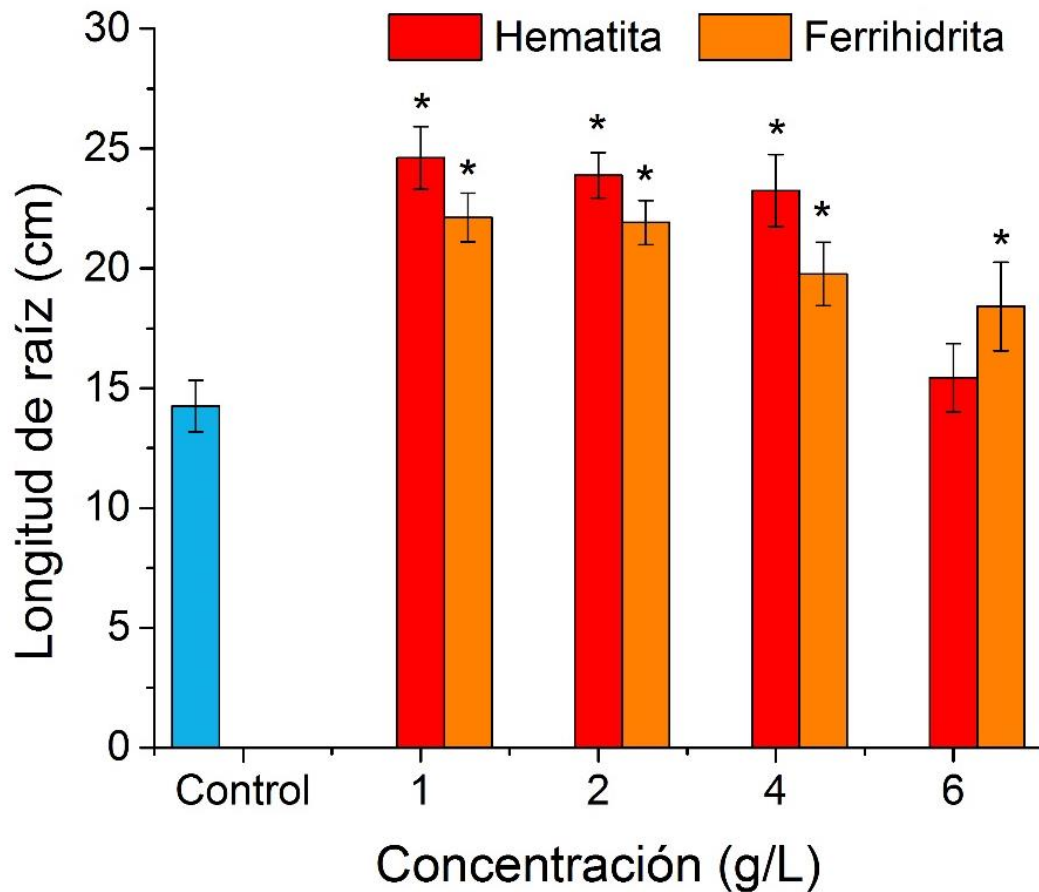


Figura 6.3 Longitud de raíz de plántulas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. *Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

El índice de concentración de clorofila en las plántulas tratadas con NPs de hematita, ferrihidrita y el control se presenta en la Fig. 6.2. Para la mayoría de los tratamientos, el ICC no se vio afectado significativamente respecto al control ($p \geq 0.057$); excepto para el tratamiento con NPs de ferrihidrita a 2 g/L, el cual fue 18 % superior al control ($p = 0.048$). Se han reportado resultados similares en el estudio del impacto de NPs de magnetita de 9 y 18 nm en sandía (Li et al., 2013) y frijol Chino (Hong-Xuan et al., 2011), donde no se vio afectada significativamente la concentración de clorofila comparada con el control. Sin embargo, se encontraron incrementos inferiores a 10% de la concentración de clorofila con respecto a sus controles. Por otro lado, en plantas de lechuga tratadas con NPs de núcleo-coraza Fe/Fe₃O₄ a concentraciones 10 mg/L, el

contenido de clorofila incremento en un 12 % con respecto al control (Trujillo-Reyes et al., 2014).

De la Fig. 6.3 a la Fig. 6.8 se muestran diferentes parámetros que indican el crecimiento de las plantas tratadas con las suspensiones de NPs de óxidos de hierro. En los tratamientos con NPs de hematita a concentraciones de 1, 2 y 4 g/L se observaron incrementos en la longitud de raíces de 73, 67 y 63%, respectivamente, en relación con el control ($p \leq 0.0001$). Por otro lado, para los tratamientos con NPs de ferrihidrita en 1, 2, 4 y 6 g/L el incremento de la longitud raíces fue significativo con 55, 54, 39 y 29 % en relación con el control ($p \leq 0.03$) (Fig. 6.3).

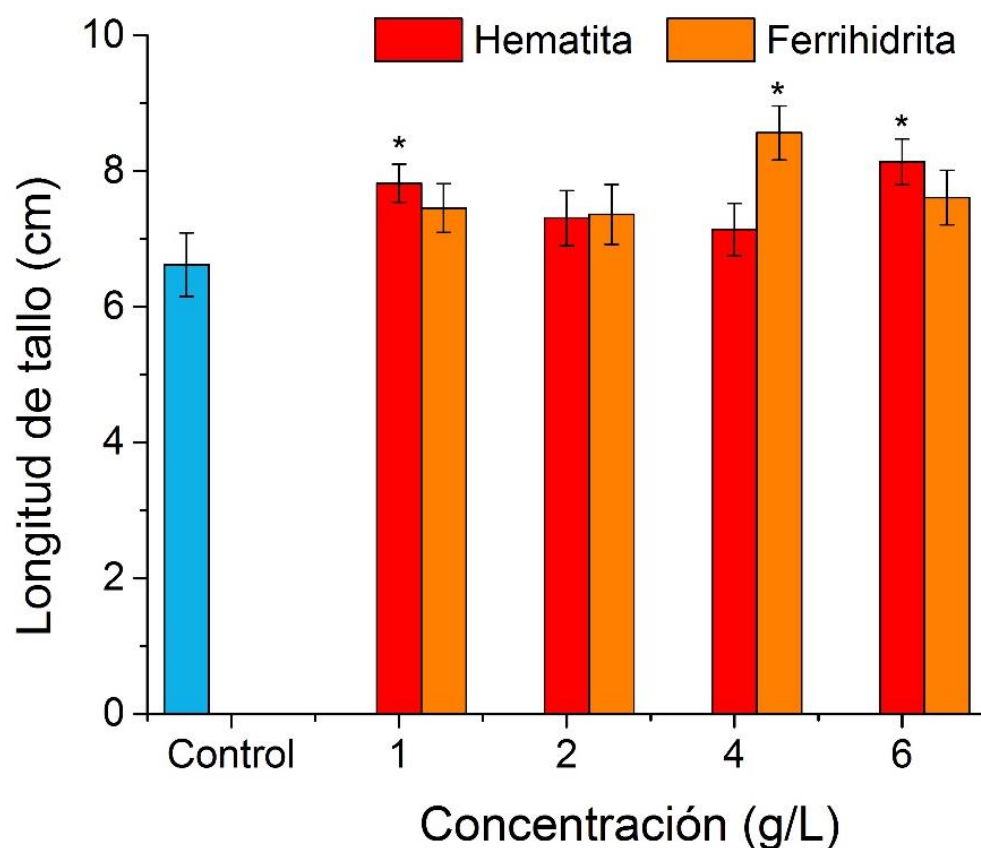


Figura 6.4 Longitud de tallo de plántulas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. * Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

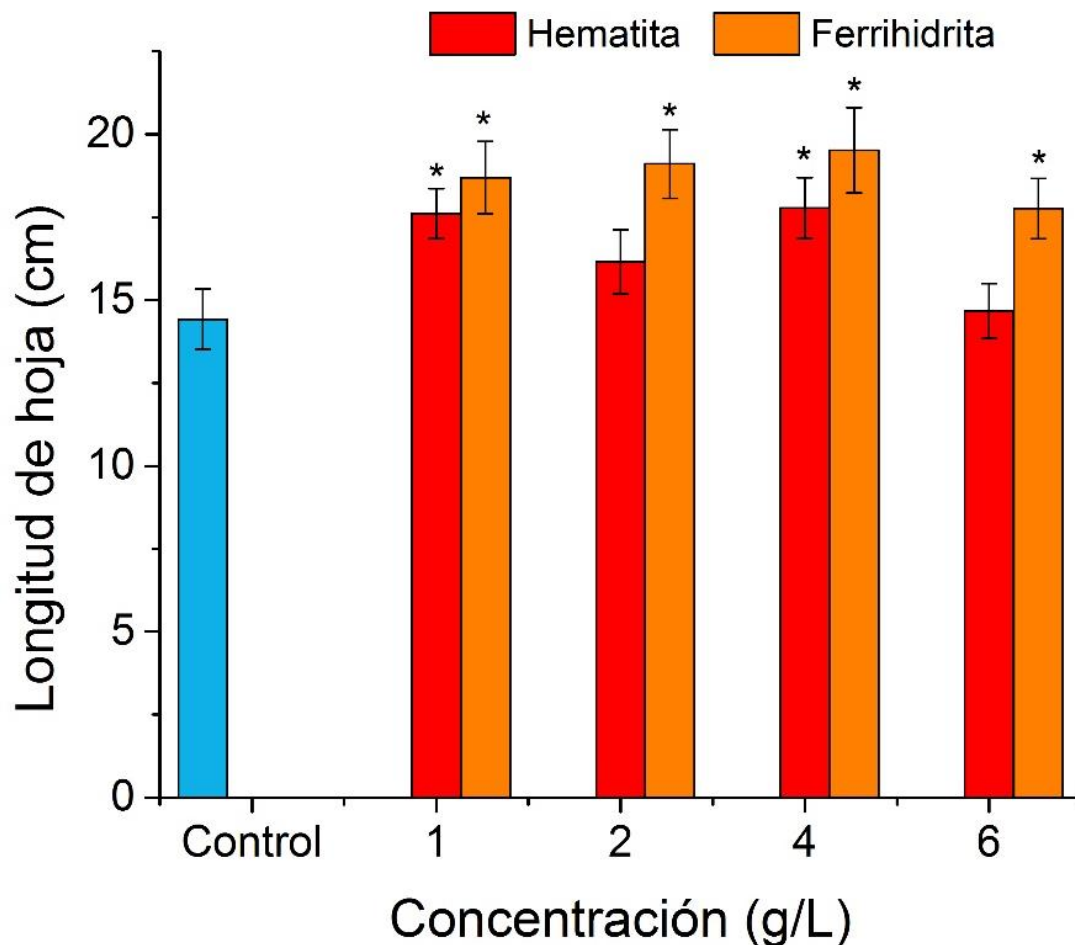


Figura. 6.5 Longitud de hoja de plántulas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. * Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

Por otra parte, se observó el incremento de la longitud tanto de tallos como de las hojas en la mayoría de los tratamientos con las NPs de hematita y ferrihidrita en relación con el control, ver Fig. 6.4 y 6.5. Sin embargo, a pesar de que las longitudes de raíces exhibieron una tendencia (es decir; a más altas concentraciones de NPs, el incremento de longitud raíces fue menor), no se observaron tendencias en la longitud del tallo y las hojas. Como se ve en las Fig. 6.4 y Fig. 6.5, los valores más altos de la longitud de tallos y hojas se observaron con tratamientos de NPs de ferrihidrita a 4 g/L, incrementando el 30 y el 35%, respectivamente en relación con el control ($p \leq 0.0005$).

El peso seco de las raíces, tallos y hojas se comportan de una manera similar a sus correspondientes longitudes, ver Figs. 6.6, 6.7 y 6.8. Los valores más altos en masa de raíces se encontró en el tratamiento con NPs de hematita (4 g/L), incrementando el 23% en relación al tratamiento control ($p < 0.05$), ver Fig. 6.6. De lo contrario, para la masa de los tallos y hojas (Fig. 6.7 y 6.8), los valores más altos se encontraron en el tratamiento de las NPs de ferrihidrita (4 g/L), en un 36 %, y 83 %, respectivamente, en relación con el control ($p \leq 0.03$). Sin embargo, se observó que con el tratamiento de NPs de hematita a concentración de 6 g/L redujo el peso de la masa de las raíces en un 18 % en relación con el control. Cabe resaltar que este es el único valor de todos los tratamientos con NPs de óxidos de hierro que muestra una reducción en relación con el control.

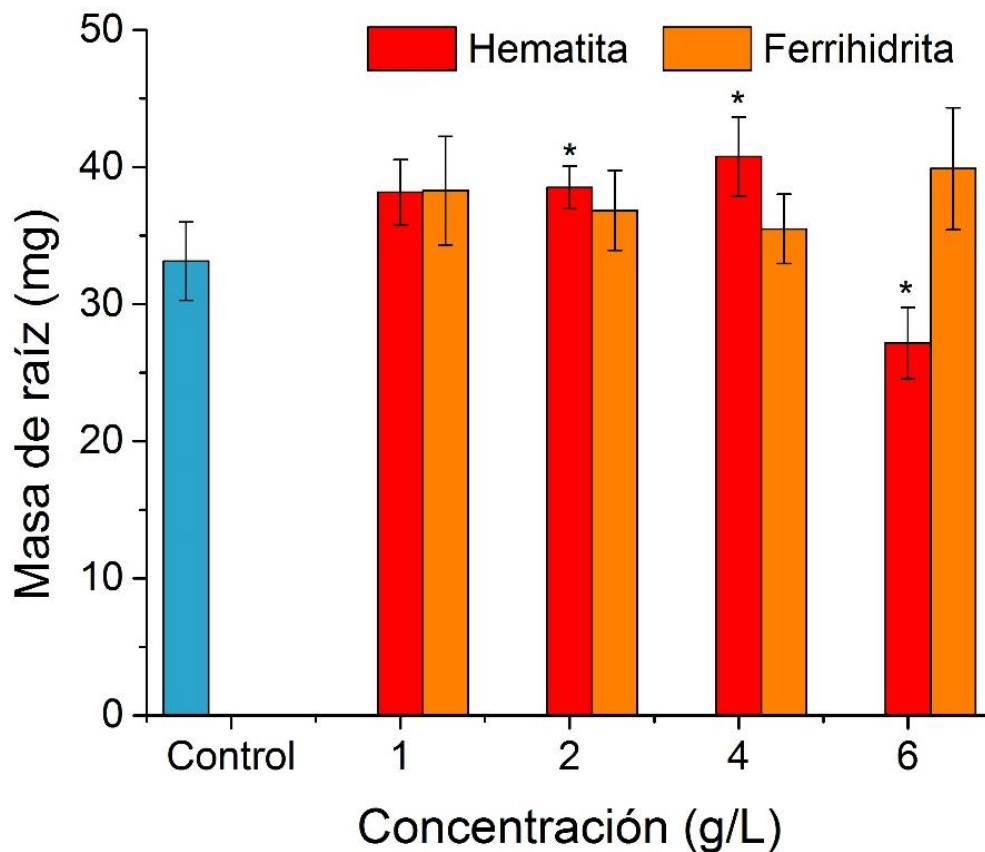


Figura 6.6 Masa de raíz de plántulas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. * Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

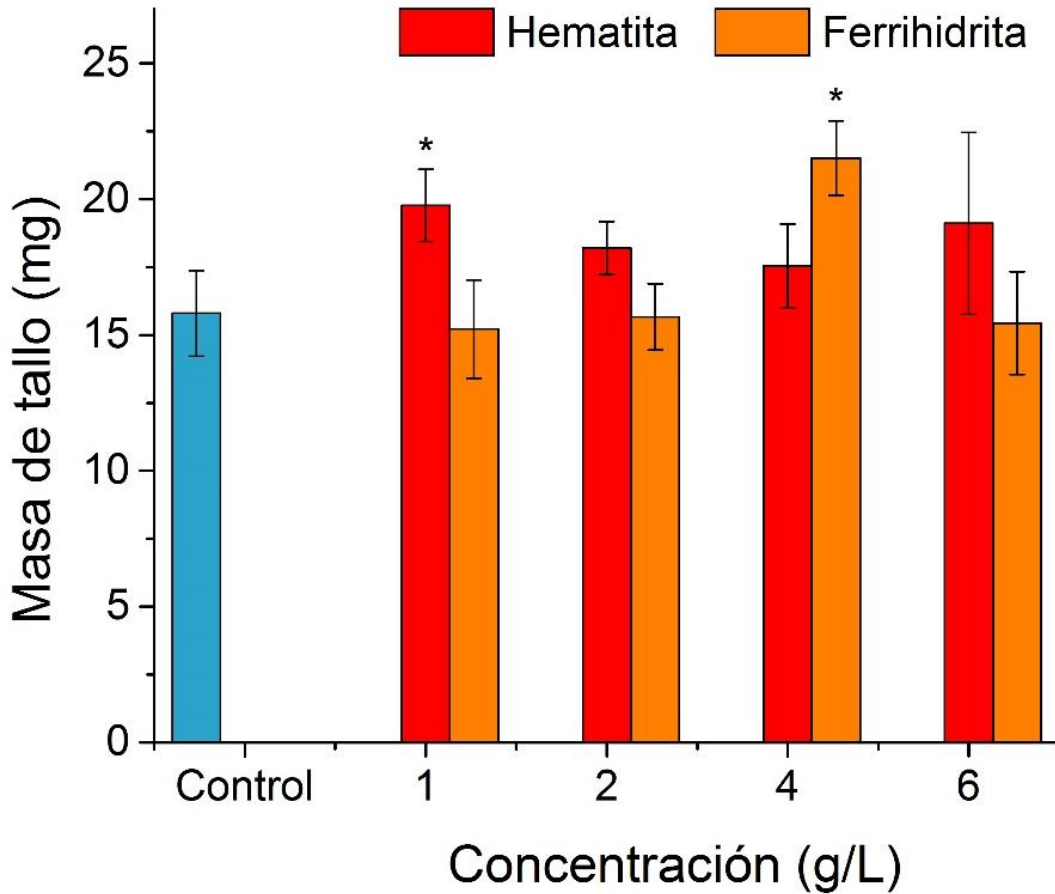


Figura 6.7 Masa de tallo de plántulas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. * Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

Los indicadores biológicos de toxicidad o el estrés en plantas tales como la reducción de contenido de clorofila y la inhibición de crecimiento de la planta no se observaron en este trabajo con tratamientos de NPs de hematita y ferrihidrita, aun a concentraciones altas. En contraste, los tratamientos aplicados tuvieron efectos positivos, incrementando el crecimiento y el contenido de clorofila de plántulas de maíz. Resultados similares se han observado en trabajos previos utilizando NP de magnetita y maghemita en otro tipo de cultivos (Li et al., 2013; Alidoust and Isoda, 2014).

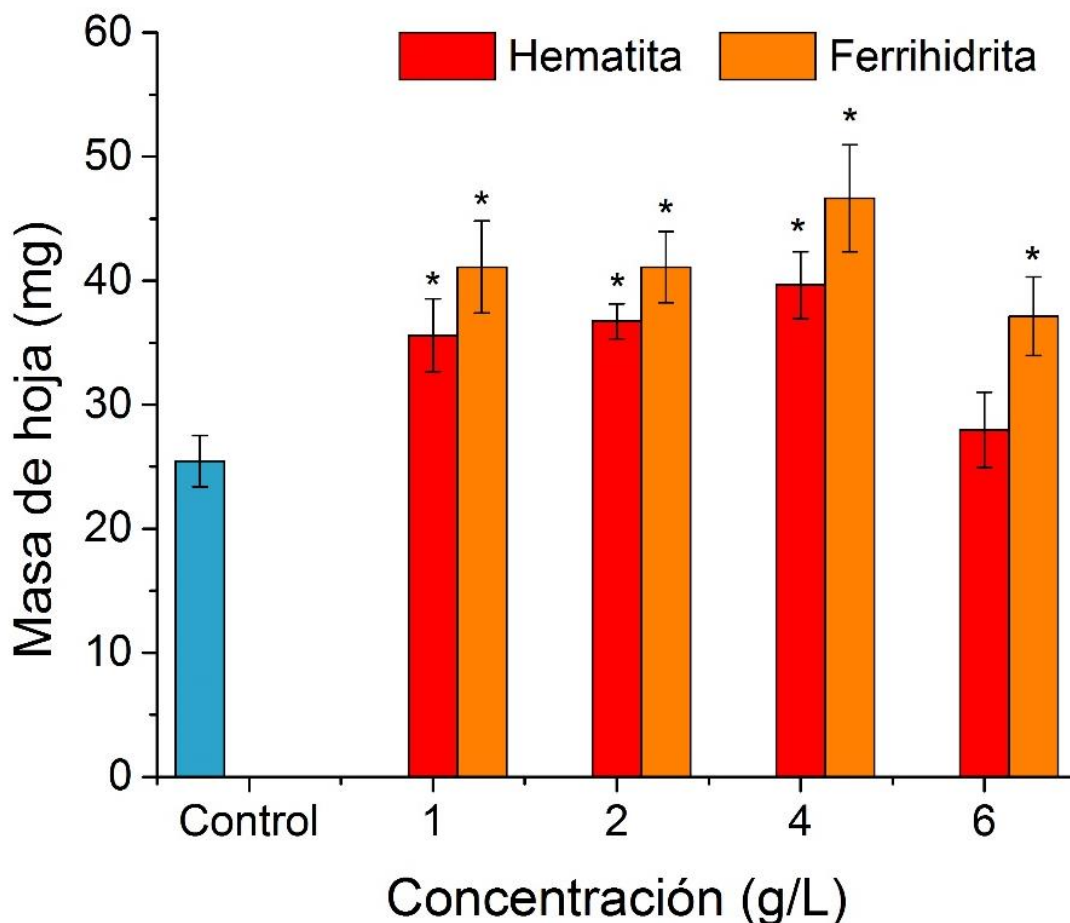


Figura 6.8 Masa de hoja de plántulas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. * Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

6.3.2 Evidencia de la absorción y traslado de las NPs de óxidos de hierro en tallos de maíz

El estudio de la posibilidad de ingreso y traslado de las NPs de hematita y ferrihidrita en el tallo maíz se realizó mediante técnicas de microscópicas 3D. La Fig. 6.9 muestra cortes transversales y longitudinales de tallos de plántulas de maíz tratadas con NPs de hematita, ferrihidrita y el control. En las micrografías, el color verde representa la autofluorescencia de los tejidos vegetales, mientras que los puntos de color rojo representan los agregados de las NPs de hematita o ferrihidrita. La Fig. 6.9 (a-b) muestra los cortes transversales y longitudinales del tallo de maíz del tratamiento

control, estas micrografías muestran el tejido de maíz en verde y la ausencia de puntos rojos se confirmó en los diferentes cortes. En contraste, para las plántulas de maíz tratadas con NPs de hematita y ferrihidrita, los cortes transversales y longitudinales de los tallos se muestran en la Fig. 6.9 (c-f). En estas figuras se observa la presencia de agregados de partículas rojas de diferentes tamaños dentro de la endodermis y haces vasculares (los puntos rojos se indican con flechas blancas). Estas partículas rojas fueron asignadas a agrupaciones de NPs de hematita (Fig. 6.9 (c-d)) y NPs de ferrihidrita (Fig. 6.9 (e-f)).

Los tamaños de estos aglomerados están en un rango de 0.6 a 2 μm . Así mismo, se puede observar que los cortes de tejidos tratados con NPs de hematita muestran pocas aglomeraciones de partículas (puntos rojos) comparadas con los cortes de tejidos tratados con NPs de ferrihidrita, lo que sugiere que debido al tamaño de las NPs de ferrihidrita podrían tener mayor viabilidad de ingreso a las plantas de maíz. Por lo tanto, con estas micrografías (Fig. 6.9 (c-f)) se revelan que las NPs de óxidos de hierro han sido trasladadas a los tallos del maíz.

Además de la evidencia microscópica de traslado de las NPs de óxidos de hierro en tallos de maíz, se determinó el contenido de hierro en hojas de maíz. La Fig. 6.10 muestra las concentraciones de hierro de hojas de maíz tratadas con diferente concentración de NPs de hematita, ferrihidrita y el control. En todos los tratamientos con NPs de hematita y ferrihidrita mostraron un incremento de las concentraciones de hierro en las hojas en comparación con el control. Sin embargo, los tratamientos con las NPs de ferrihidrita exhibieron concentraciones más altas en las hojas, que los tratamientos con NPs de hematita a la misma concentración, lo cual se correlaciona con la evidencia de ingreso de NPs en las micrografías 3D mostradas en la Fig. 6.9. Por ejemplo, los tratamientos con una concentración de 6 g/L de ambas NPs (hematita y ferrihidrita) aumentaron el contenido de hierro en las hojas en 76 y 127%, respectivamente, en relación al control. Esto significa que las NPs de ferrihidrita son tomadas por las raíces del maíz, viajan a través del tallo y se acumulan en las hojas en mayor proporción que las NPs de hematita.

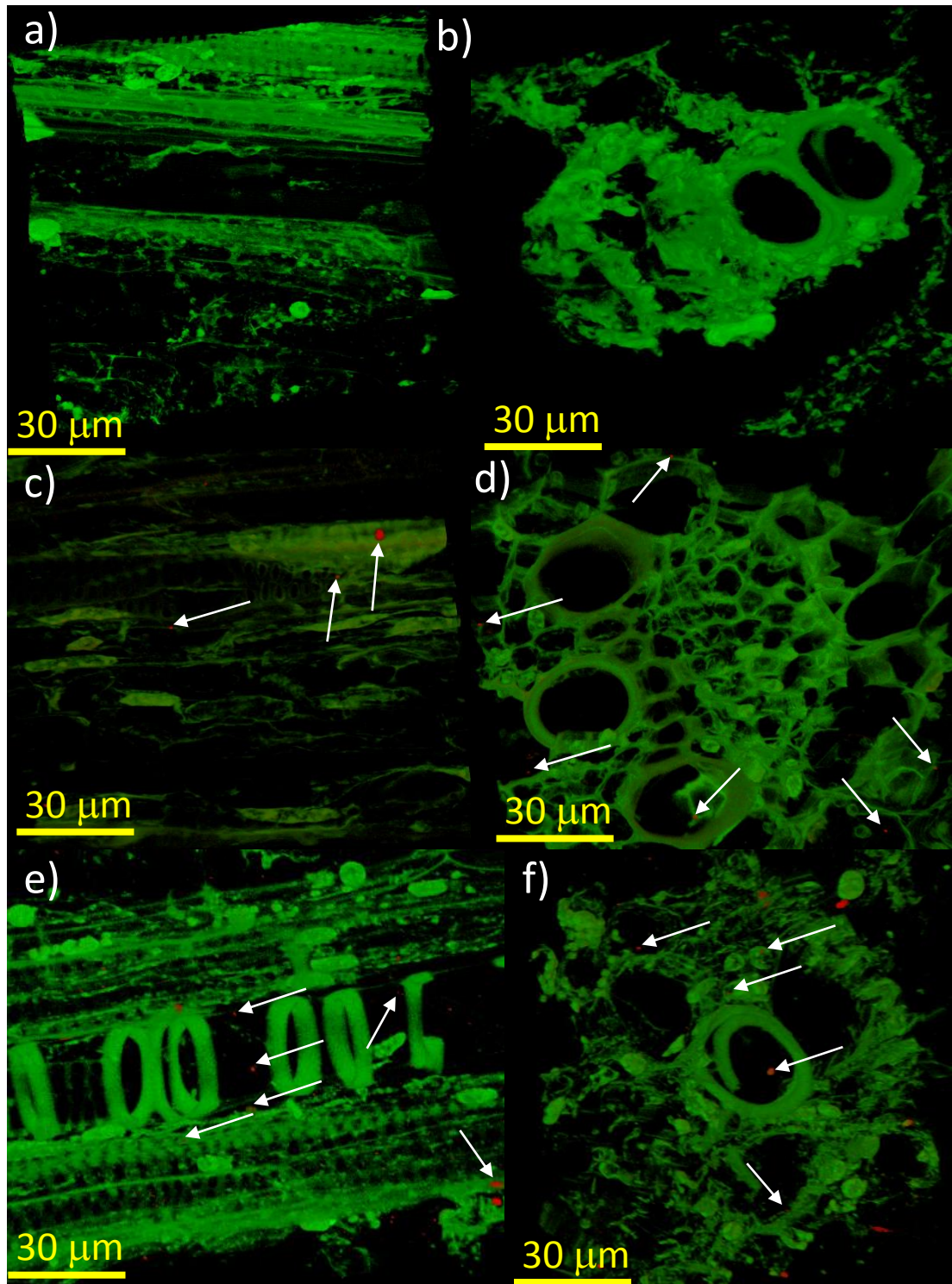


Figura 6.9 Micrografías 3D de cortes longitudinales (lado derecho) y transversales (lado izquierdo) de tallos de maíz tratados con NPs de hematita (c-d), ferrihidrita (e-f) y su respectivo control (a-b).

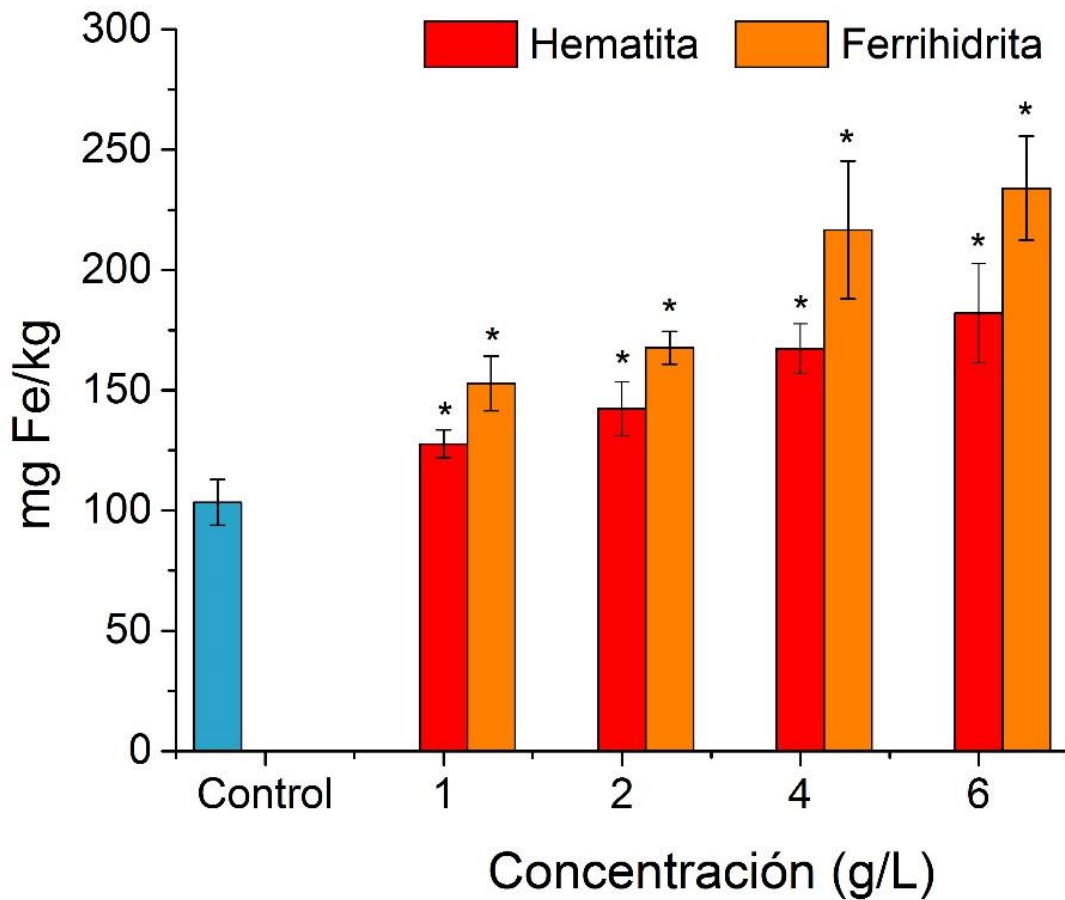


Figura 6.10 Concentración de Fe en hojas de maíz tratadas con diferentes concentraciones de NPs de hematita y ferrihidrita. * Denota diferencias significativas ($p < 0.05$) respecto al tratamiento control.

Estos resultados sugieren que los grupos de NPs de óxidos de hierro fueron absorbidos por las células de la raíz, posteriormente, se internalizaron en las paredes celulares, integrados por células nuevas; luego ingresan al sistema vascular y se acumulan en hojas de maíz. Este sistema de transporte podría ser la forma en que los agregados de las NPs de óxidos de hierro se movilizan en la plántula de maíz (Lv et al., 2015).

6.4 Conclusiones

Los indicadores biológicos de toxicidad o el estrés en plántulas de maíz no se observaron en los tratamientos con NPs de hematita y ferrihidrita. En contraste, los tratamientos con NPs aumentaron el crecimiento del maíz y el contenido de clorofila. Resultados similares se han observado en trabajos previos utilizando otras NPs de óxidos de hierro como magnetita y maghemita. Aunque las altas concentraciones de NPs de hematita (6 g/L) indujeron un ligero efecto inhibitorio sobre la germinación y el contenido de clorofila, todos los tratamientos con NPs de ferrihidrita mostraron un aumento de los indicadores biológicos. Estos resultados son consistentes con la gran variedad de terrenos agrícolamente productivos que contienen NPs de ferrihidrita que se originan naturalmente y pueden contribuir como fuente de hierro para el crecimiento de las plantas. Por otro lado, el uso de técnicas microscópicas 3D, mostró el traslado de las NPs de hematita y ferrihidrita en los tallos del maíz. Se encontraron aglomerados de NPs de hematita y ferrihidrita en la endodermis, en los vasos del xilema y floema y paredes de las células de los vasos del xilema del maíz. Este estudio pone en relieve la importancia de las NPs de óxidos de hierro en la germinación y crecimiento de maíz.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES

El proceso de transformación de ferrihidrita a hematita bajo las condiciones utilizadas en el presente estudio, sirvió para sintetizar una gran variedad de nanocompuestos de ferrihidrita/hematita. Este proceso surge de la deshidratación interna de ferrihidrita dentro del agregado, donde se forman cristales de hematita. Los nanocompuestos de ferrihidrita/hematita mostraron una morfología similar a un “budín de pasas” a bajos tiempos de transformación. Donde el budín representa a las NPs de ferrihidrita cuya morfología se nombró como nanoespuma y las NPs de hematita representan a las pasas. Con respecto a las propiedades de adsorción de las NPs de óxido de hierro sintetizadas, se encontró que la alta afinidad de los NCs ferrihidrita/hematita para la adsorción de As(III) hace que sean una buena alternativa para la eliminación de arsénico del agua. Así mismo, se encontró que la actividad catalítica tipo peroxidasa de las NPs de hematita es más efectiva que la ferrihidrita; logrando oxidar el 100% del azul de metileno en lapsos cortos de tiempo. Con esto se concluye que los nanomateriales propuestos son una excelente alternativa para el tratamiento de agua, sin la necesidad de un pretratamiento de pH. Por lo tanto, el uso de estas NPs disminuiría el costo y el proceso de tratamiento de aguas residuales.

Se encontró que el impacto de las NPs de ferrihidrita y hematita sobre la germinación y crecimiento del maíz fue positivo, dado que incrementan la germinación y mejoran su crecimiento. Así mismo, estas NPs pueden ingresar a la planta mediante los haces vasculares como el xilema. Finalmente podemos concluir que las NPs de ferrihidrita y hematita tienen potenciales aplicaciones ambientales en particular para el tratamiento de agua y, dado sus efectos positivos en el crecimiento de maíz, bajo dosis muy bien controladas, estas nanopartículas podrían ser introducidas como potenciales fertilizantes en la agricultura.

BIBLIOGRAFÍA

- Adegoke, H.I., Adekola, F.A., Fatoki, O.S., and Ximba, B.J., 2013, Sorptive interaction of oxyanions with iron oxides: A Review: *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 22, no. 1, p. 7–24.
- Alidoust, D., and Isoda, A., 2014, Phytotoxicity assessment of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles on root elongation and growth of rice plant: *Environmental Earth Sciences*, v. 71, no. 12, p. 5173–5182.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., and Marotta, R., 1999, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery: *Catalysis Today*, v. 53, p. 51–59.
- Andrews, S.C., Yewdall, S.J., Guest, J.R., and Harrison, P.M., 1991, Bacterioferritins and ferritins are distantly related in evolution Conservation: *FEBS Letters*, v. 29, no. 1, p. 164–168.
- Andrievski, R. a., 2003, Modern nanoparticle research in Russia: *Journal of Nanoparticle Research*, v. 5, no. 5-6, p. 415–418.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., and García-Río, L., 2008, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources: *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 123, no. 4, p. 247–260.
- Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.-Y., Lowry, G. V, Jolivet, J.-P., and Wiesner, M.R., 2009, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective.: *Nature nanotechnology*, v. 4, no. September, p. 634–641.
- Azizian, S., 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis.: *Journal of colloid and interface science*, v. 276, no. 1, p. 47–52.
- Barker, K.R., 1987, The Occurrence of Phytoferritin and Its Relationship to Effectiveness of Soybean Nodules ' Cultivar-Rhizobial / Bradyrhizobial: *Acta Chemica Scandinavica*, p. 299–305.
- Barreiro, J.C., Capelato, M.D., Martin-Neto, L., and Bruun Hansen, H.C., 2007,

- Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system: *Water Research*, v. 41, no. 1, p. 55–62.
- Barrena, R., Casals, E., Colón, J., Font, X., Sánchez, A., and Puntès, V., 2009, Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles: *Chemosphere*, v. 75, no. 7, p. 850–857.
- Battistuzzi, G., Bellei, M., Bortolotti, C.A., and Sola, M., 2010, Redox properties of heme peroxidases.: *Archives of biochemistry and biophysics*, v. 500, no. 1, p. 21–36.
- Belaïd, S., Laurent, S., Vermeech, M., Vander Elst, L., Perez-Morga, D., and Muller, R.N., 2013, A new approach to follow the formation of iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition.: *Nanotechnology*, v. 24, p. 055705.
- Belattar, S., Mameri, Y., Seraghni, N., Debbache, N., and Sehili, T., 2012, Catalytic degradation of 3,5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide: *Journal of environmental Engineering and Technology*, v. 1, no. 3, p. 21–28.
- Bhattacharya, P., Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., McLaughlin, M.J., Bundschuh, J., and Panaullah, G., 2007, Arsenic in the environment: Biology and Chemistry.: *The Science of the total environment*, v. 379, no. 2-3, p. 109–20.
- Bhunja, A., Durani, S., and Wangikar, P.P., 2001, Horseradish peroxidase catalyzed degradation of industrially important dyes: *Biotechnology and Bioengineering*, v. 72, no. 5, p. 562–567.
- Bhushan, B., 2010, Introduction to Nanotechnology, in Bhushan, B. ed., Springer Handbook of Nanotechnology, Springer Heidelberg Dordrecht London, New York, NY, p. 1964.
- Bienfait, H., 1989, Prevention of stress in iron metabolism of plants: *Acta Botanica Neerlandica*, v. 38, p. 105–129.
- Boixeda, P., Feltes, F., Santiago, J.L., and Paoli, J., 2015, Future Prospects in Dermatologic Applications of Lasers, Nanotechnology, and Other New Technologies: *Actas Dermo-Sifiliográficas (English Edition)*, v. 106, no. 3, p. 168–179.
- Bokare, A.D., and Choi, W., 2014, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes.: *Journal of hazardous materials*, v. 275, p. 121–35.

- Bou-Abdallah, F., Carney, E., Chasteen, N.D., Arosio, P., Viescas, A.J., and Papaefthymiou, G.C., 2007, A comparative Mössbauer study of the mineral cores of human H-chain ferritin employing dioxygen and hydrogen peroxide as iron oxidants.: *Biophysical chemistry*, v. 130, no. 3, p. 114–21.
- Briat, J.-F., 2005, Iron from soil to plant products: *Bull Acad Natl Med*, v. 189, p. 1609–1619.
- Briat, J.-F., Curie, C., and Gaymard, F., 2007, Iron utilization and metabolism in plants: *Current opinion in plant biology*, v. 10, no. 3, p. 276–82.
- Briat, J.-F., Duc, C., Ravet, K., and Gaymard, F., 2010, Ferritins and iron storage in plants.: *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1800, no. 8, p. 806–814.
- Briat, J.-F., Ravet, K., Arnaud, N., Duc, C., Boucherez, J., Touraine, B., Cellier, F., and Gaymard, F., 2010, New insights into ferritin synthesis and function highlight a link between iron homeostasis and oxidative stress in plants.: *Annals of botany*, v. 105, no. 5, p. 811–22.
- Brigden, K., Cadena, A., Casper, K., Cobbing, M., Colin, M., Crawford, T., Dawe, A., Erwood, S., Estrada, R., Haiama, N., Hojsik, M., Rojas, C., Sadownichik, T., Simón, A., and Terras, P., 2012, Toxic Threads : Under Wraps Exposing the textile industry's role in polluting Mexico's rivers:.
- Camacho, L.M., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera, M.T., Villalba, M.D.L., and Deng, S., 2011, Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA: *Chemosphere*, v. 83, no. 3, p. 211–225.
- Camacho, K.I., Pariona, N., Martínez, A.I., Castro-Rodríguez, R., Matinez-Vargas, S., Perry, D.L., and Bartolo-Pérez, P., 2012, The iron oxides as arsenic removal media from water, *in* Martínez, A.I. ed., *Iron Oxides: Structure, properties and applications*, Nova, New York, p. 189–212.
- Can, B.Z., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A.E., and Fil, B.A., 2014, Effect of some operational parameters on the arsenic removal by electrocoagulation using iron electrodes.: *Journal of environmental health science & engineering*, v. 12, no. 1, p. 95.
- Cao, G., 2004, *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*: World Scientific.
- Carmen, Z., and Daniela, S., 2010, *Textile Organic Dyes – Characteristics , Polluting*

Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, in Puzyn, T. ed., Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention -Environmental and Analytical Update, InTech, p. 472.

- Catalano, J.G., Park, C., Fenter, P., and Zhang, Z., 2008, Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 8, p. 1986–2004.
- Chang, Q., Deng, K., and Zhu, L., 2009, Determination of hydrogen peroxide with the aid of peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as the catalyst: *Microchim Acta*, v. 165, p. 299–305.
- Chasteen, N.D., and Harrison, P.M., 1999, Mineralization in ferritin: an efficient means of iron storage.: *Journal of structural biology*, v. 126, no. 3, p. 182–94.
- Chaudhari, K.N., Chaudhari, N.K., and Yu, J.-S., 2012, Peroxidase mimic activity of hematite iron oxides (α -Fe₂O₃) with different nanostructures: *Catalysis Science & Technology*, v. 2, no. 1, p. 119.
- Chen, W., Chen, J., Liu, A.-L., Wang, L.-M., Li, G.-W., and Lin, X.-H., 2011, Peroxidase-Like Activity of Cupric Oxide Nanoparticle: *ChemCatChem*, v. 3, no. 7, p. 1151–1154.
- Chin, A.B., and Yaacob, I.I., 2007, Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure: *Journal of Materials Processing Technology*, v. 191, p. 235–237.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory Koay, F.L., and Azni, I., 2007, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview: *Desalination*, v. 217, no. 1-3, p. 139–166.
- Colombo, C., Palumbo, G., He, J.Z., Pinton, R., and Cesco, S., 2014, Review on iron availability in soil: Interaction of Fe minerals, plants, and microbes: *Journal of Soils and Sediments*, v. 14, p. 538–548.
- Cornell, R.M., 1987, Comparison and classification of the effects of simple ions and molecules upon the transformation of ferrihydrite into more crystalline products: *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, v. 150, no. 5, p. 304–307.
- Cornell, R.M., 1987, Effect of Silicate Species on the Transformation of Ferrihydrite into Goethite and Hematite in Alkaline Media: *Clays and Clay Minerals*, v. 35, no. 1, p. 21–28.

- Cornell, R.M., Schneider, W., and Giovanoli, R., 1989, Phase transformations in the ferrihydrite/cystein system: *Polyhedron*, v. 8, no. 23, p. 2829–2836.
- Cornell, R.M., and Schwertmann, U., 2003, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,.
- Corredor, E., Risueño, M.C., and Testillano, P.S., 2010, Carbon-iron magnetic nanoparticles for agronomic use in plants: promising but still a long way to go.: *Plant signaling & behavior*, v. 5, no. 10, p. 1295–7.
- Crichton, R., 2009, Iron Metabolism: From molecular mechanisms to clinical consequences: John Wiley, Chennai.
- Crichton, R.R., and Declercq, J.-P., 2010, X-ray structures of ferritins and related proteins.: *Biochimica et biophysica acta*, v. 1800, no. 8, p. 706–18.
- Cudennec, Y., and Lecerf, A., 2006, The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited: *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, no. 3, p. 716–722.
- Cvitanich, C., Przybyłowicz, W.J., Urbanski, D.F., Jurkiewicz, A.M., Mesjasz-Przybyłowicz, J., Blair, M.W., Astudillo, C., Jensen, E.Ø., and Stougaard, J., 2010, Iron and ferritin accumulate in separate cellular locations in Phaseolus seeds.: *BMC plant biology*, v. 10, p. 26.
- Das, S., Hendry, M.J., and Essilfie-Dughan, J., 2011a, Effects of adsorbed arsenate on the rate of transformation of 2-line ferrihydrite at pH 10.: *Environmental science & technology*, v. 45, no. 13, p. 5557–63.
- Das, S., Hendry, M.J., and Essilfie-Dughan, J., 2011b, Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature.: *Environmental science & technology*, v. 45, no. 1, p. 268–75.
- Dasgupta, N., Ranjan, S., Mundekkad, D., Ramalingam, C., Shanker, R., and Kumar, A., 2015, Nanotechnology in agro-food: From field to plate: *Food Research International*, v. 69, p. 381–400.
- De, D., Mandal, S.M., Bhattacharya, J., Ram, S., and Roy, S.K., 2009, Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system.: *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, v. 44, no. 2, p. 155–62.

- Dowling, A., Clift, R., Grobert, N., Hutton, D., Oliver, R., O'neill, O., Pethica, J., Pidgeon, N., Porritt, J., Ryan, J., and Et Al., 2004, Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties: *London The Royal Society The Royal Academy of Engineering Report*, v. 46, p. 618–618.
- Durán, N., and Esposito, E., 2000, Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review: *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 28, no. 2, p. 83–99.
- Eggleston, C.M., and Hochella, M.F., 1992, The structure of hematite {001} surfaces by scanning tunneling microscopy: image interpretation, surface relaxation, and step structure: *American Mineralogist*, v. 77, no. 9-10, p. 911–922.
- El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., and Al-Saggaf, W.T., 2010, An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants: *Talanta*, v. 80, no. 5, p. 1587–1597.
- Eskandari, H., 2011, The Importance of Iron (Fe) in Plant Products and Mechanism of Its Uptake by Plants: *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, v. 1, no. 10, p. 448–452.
- F. Hasany, S., Ahmed, I., J, R., and Rehman, a., 2013, Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: *Nanoscience and Nanotechnology*, v. 2, no. 6, p. 148–158.
- Faraji, M., Yamini, Y., and Rezaee, M., 2010, Magnetic Nanoparticles : Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications: *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 7, no. 1, p. 1–37.
- Farquhar, M.L., Charnock, J.M., Livens, F.R., and Vaughan, D.J., 2002, Mechanisms of Arsenic Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Mackinawite, and Pyrite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study: *Environmental Science & Technology*, v. 36, no. 8, p. 1757–1762.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., and Sparks, D.L., 1997, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure: *Environmental Science and Technology*, v. 31, no. 2, p. 315–320.
- Foo, K.Y., and Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems: *Chemical Engineering Journal*, v. 156, no. 1, p. 2–10.

- Fortin, D., and Langley, S., 2005, Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals: *Earth-Science Reviews*, v. 72, p. 1–19.
- Fu, X., Deng, J., Yang, H., Masuda, T., Goto, F., Yoshihara, T., and Zhao, G., 2010, A novel EP-involved pathway for iron release from soya bean seed ferritin.: *The Biochemical journal*, v. 427, no. 2, p. 313–21.
- Fuller, C.C., Davis, J.A.M.A., and Waychunas, G.A., 1993, Surface chemistry of ferrihydrite : Part 2 . Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation: v. 51, no. V.
- Ga, N., Ceol, M., Clemente-leo, M., Lo, M., Calvino, J.J., Ste, O., and Dom, M., 2008, Comparative Structural and Chemical Studies of Ferritin: , no. 5, p. 8062–8068.
- Gajdardziska-Josifovska, M., McClean, R.G., Schofield, M.A., Sommer, C. V., and Kean, W.F., 2001, Discovery of nanocrystalline botanical magnetite: *European Journal of Mineralogy*, v. 13, p. 863–870.
- Galatro, A., and Puntarulo, S., 2007, Mitochondrial ferritin in animals and plants: *Frontiers in BioScience*, , no. 1, p. 1063–1071.
- Gálvez, N., Fernández, B., Sánchez, P., Cuesta, R., Ceolín, M., Clemente-León, M., Trasobares, S., López-Haro, M., Calvino, J.J., Stéphan, O., and Domínguez-Vera, J.M., 2008, Comparative structural and chemical studies of ferritin cores with gradual removal of their iron contents.: *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, no. 25, p. 8062–8.
- Gao, L., Zhuang, J., Nie, L., Zhang, J., Zhang, Y., Gu, N., Wang, T., Feng, J., Yang, D., Perrett, S., and Yan, X., 2007, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles.: *Nature nanotechnology*, v. 2, no. 9, p. 577–83.
- Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K., and Mora, M.L., 2010, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review: *Applied Clay Science*, v. 47, no. 3-4, p. 182–192.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L., 2007, Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite.: *Journal of hazardous materials*, v. 141, no. 3, p. 575–80.
- Goldberg, S., and Johnston, C.T., 2001, Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational

Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling.: *Journal of colloid and interface science*, v. 234, no. 1, p. 204–216.

González-Melendi, P., Fernández-Pacheco, R., Coronado, M.J., Corredor, E., Testillano, P.S., Risueño, M.C., Marquina, C., Ibarra, M.R., Rubiales, D., and Pérez-de-Luque, a, 2008, Nanoparticles as smart treatment-delivery systems in plants: assessment of different techniques of microscopy for their visualization in plant tissues.: *Annals of botany*, v. 101, no. 1, p. 187–95.

Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., and Ainsworth, C.C., 1997, Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique: *Environmental Science & Technology*, v. 31, no. 2, p. 321–326.

Gui, X., Deng, Y., Rui, Y., Gao, B., Luo, W., Chen, S., Van Nhan, L., Li, X., Liu, S., Han, Y., Liu, L., and Xing, B., 2015, Response difference of transgenic and conventional rice (*Oryza sativa*) to nanoparticles ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$): *Environmental Science and Pollution Research*, , no. 2.

Guo, H., and Barnard, A.S., 2013, Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability: *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, no. 1, p. 27–42.

Gupta, A.K., and Gupta, M., 2005, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.: *Biomaterials*, v. 26, no. 18, p. 3995–4021.

Guyodo, Y., Banerjee, S.K., Penn, R.L., Burlison, D., Berquo, T.S., Seda, T., and Solheid, P., 2006, Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 154, no. 3-4, p. 222–233.

H. J. H. Fenton, M.A., 1894, LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron: *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, p. 899–910.

Hamid, M., 2009, Potential applications of peroxidases: *Food Chemistry*, v. 115, no. 4, p. 1177–1186.

Henle, E.S., Luo, Y., and Linn, S., 1996, Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Oxygen React with DNA-Derived Radicals Formed during Iron-Mediated Fenton Reaction.: *Biochemistry*, v. 2960, no. 96, p. 12212–12219.

Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., and Gregor, C., 2007, Catalytic

efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles.: *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, no. 35, p. 10929–36.

Ho, Y., and McKay, G., 1998, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents: *Trans IChemE*, v. 76, p. 332–340.

Hong-Xuan, R., Ling, L., Chong, L., Shi-Ying, H., Jin, H., Jun-Li, L., Yu, Z., Xing-Jiu, H., and Ning, G., 2011, Physiological Investigation of Magnetic Iron Oxide nanoparticles Towards Chinese Mung Bean: *Journal of Biomedical Nanotechnology*, v. 7, p. 677–684.

Hoskins, C., 2014, The Use of Iron Oxide Nanoparticles for Pancreatic Cancer Therapy: *Journal of Nanomedicine Research*, v. 1, no. 1, p. 1–17.

Hsia, T.H., Lo, S.L., and Lin, C.F., 1992, As(V) Adsorption on amorphous iron oxide: Triple layer modelling: *Chemosphere*, v. 25, no. 12, p. 1825–1837.

Huang, C.-P., and Huang, Y.-H., 2008, Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides: *Applied Catalysis A: General*, v. 346, no. 1-2, p. 140–148.

Huang, H.-H., Lu, M.-C., and Chen, J.-N., 2001, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides: *Water Research*, v. 35, no. 9, p. 2291–2299.

Hussein, A.K., 2015, Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 460–476.

Indira, T.K., and Lakshmi, P.K., 2010, Magnetic Nanoparticles – A Review: *International Journal of Sciences and Nanotechnology*, v. 3, no. 3, p. 1035–1042.

Jacob, J., and Abdul Khadar, M., 2010, VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, no. 6, p. 614–621.

Jambor, J.L., and Dutrizac, J.E., 1998, Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide.: *Chemical reviews*, v. 98, p. 2549–2586.

- Janney, D.E., Cowley, J.M., and Buseck, P.R., 2000, Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction: *American Mineralogist*, v. 85, no. 8-9, p. 1180–1187.
- Klein, A.R., Silvester, E., and Hogan, C.F., 2014, Mediated Electron Transfer between FeII Adsorbed onto Hydrous Ferric Oxide and a Working Electrode: *Environmental science & technology*, v. 48, p. 10835–10842.
- Kwan, W.P., and Voelker, B.M., 2003, Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems: *Environmental Science & Technology*, v. 37, no. 6, p. 1150–1158.
- Laulhere, J.P., and Briat, J.F., 1993, Iron release and uptake by plant ferritin: effects of pH, reduction and chelation.: *The Biochemical journal*, v. 209, p. 693–699.
- Laulhère, J.P., Labouré, a M., and Briat, J.F., 1990, Photoreduction and incorporation of iron into ferritins.: *The Biochemical journal*, v. 269, no. 1, p. 79–84.
- Lee, H., Do, S., and Kong, S., 2010, The Role of Magnetite Nano Particle (MNP) to Oxidize Nitrobenzene using Heterogeneous Fenton Reaction, *in* Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2010 Vol II, p. 20–23.
- Lee, S., Oh, J., and Park, Y., 2006, Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide: *Bulletin-Korean Chemical Society*, v. 27, no. 4, p. 489–494.
- Li, J., Chang, P.R., Huang, J., Wang, Y., Yuan, H., and Ren, H., 2013, Physiological Effects of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Towards Watermelon: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 13, no. 8, p. 5561–5567.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., and Krimissa, M., 2007, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement: *Applied Geochemistry*, v. 22, no. 2, p. 249–275.
- Lin, S.-S., and Gurol, A.M.D., 1998, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide : Kinetics , Mechanism , and Implications: *Environmental Protection*, v. 32, no. 619, p. 1417–1423.
- Liu, H., Guo, H., Li, P., and Wei, Y., 2008, The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II): The effect of the anionic media: *Journal of Solid State*

- Chemistry*, v. 181, no. 10, p. 2666–2671.
- Liu, H., Li, P., Lu, B., Wei, Y., and Sun, Y., 2009, Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe(II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite: *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, no. 7, p. 1767–1771.
- Liu, H., Li, P., Zhu, M., Wei, Y., and Sun, Y., 2007, Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite: *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, no. 7, p. 2121–2128.
- Liu, S., Lu, F., Xing, R., and Zhu, J.-J., 2011, Structural effects of Fe₃O₄ nanocrystals on peroxidase-like activity.: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, v. 17, no. 2, p. 620–5.
- Liu, H., Ma, M., Qin, M., Yang, L., and Wei, Y., 2010, Studies on the controllable transformation of ferrihydrite: *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, no. 9, p. 2045–2050.
- Liu, H., Wei, Y., Li, P., Zhang, Y., and Sun, Y., 2007, Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution: *Materials Chemistry and Physics*, v. 102, no. 1, p. 1–6.
- Liu, H., Wei, Y., and Sun, Y., 2005, The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 226, no. 1, p. 135–140.
- Liu, G.J., Zhang, X.R., Jain, J., Talley, J.W., and Neal, C.R., 2006, Stability of inorganic arsenic species in simulated raw waters with the presence of NOM: *Water Science & Technology: Water Supply*, v. 6, no. 6, p. 175.
- Lobreaux, S., and Briat, J., 1991, Ferritin accumulation and degradation in different organs of pea (*Pisum sativum*) during development: *Biochemical Journal*, v. 274, p. 601–606.
- Lodhia, J., Mandarano, G., Ferris, N., Eu, P., and Cowell, S., 2010, Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI.: *Biomedical imaging and intervention journal*, v. 6, no. 2, p. e12.
- Lopez, R., 2013, Applications and Issues in the Fields of Nanotechnology , Information Technology , Neurotechnology , and Biotechnology: *Journal, International of Business and Social Science*, v. 4, no. 8, p. 39–50.

- Lutterotti, L., Bortolotti, M., Ischia, G., Lonardelli, I., and Wenk, H.-R., 2007, Rietveld texture analysis from diffraction images: *Zeitschrift für Krist. Suppl*, v. 2007, no. 26, p. 125–130.
- Lv, J., Zhang, S., Luo, L., Zhang, J., Yang, K., and Christie, P., 2015, Accumulation, speciation and uptake pathway of ZnO nanoparticles in maize: *Environ. Sci.: Nano*, v. 2, no. 1, p. 68–77.
- Machold, O., and Stephan, U.W., 1969, The function of iron in porphyrin and chlorophyll biosynthesis: *Phytochemistry*, v. 8, p. 2189–2192.
- Mahmoudi, M., 2013, Effects of Magnetite Nanoparticles on Soybean Chlorophyll: *Environ. Sci. Technol*, v. 47, p. 1645–10652.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., and Roméo, M., 2011, Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility: *Desalination*, v. 281, p. 93–99.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., and Roméo, M., 2009, Arsenic adsorption onto hematite and goethite: *Comptes Rendus Chimie*, v. 12, no. 8, p. 876–881.
- Manceau, A., 1995, The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, no. 17, p. 3647–3653.
- Manceau, A., and Drifts, V.A., 1993, Local Structure of Ferrihydrite and Ferroxhyte by EXAFS Spectroscopy: *Clay Minerals*, v. 28, no. 2, p. 165–184.
- Marinescu, G., Marin, G., Madalan, A.M., Vezeanu, A., Tiseanu, C., and Andruh, M., 2010, New Molecular Rectangles and Coordination Polymers Constructed from Binuclear Phenoxo-Bridged [Cu 2] and [Zn 2] Tectons: *Crystal Growth & Design*, v. 10, no. 5, p. 2096–2103.
- Marusenko, Y., Shipp, J., Hamilton, G. a, Morgan, J.L.L., Keebaugh, M., Hill, H., Dutta, A., Zhuo, X., Upadhyay, N., Hutchings, J., Herckes, P., Anbar, A.D., Shock, E., and Hartnett, H.E., 2013, Bioavailability of nanoparticulate hematite to *Arabidopsis thaliana*: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, v. 174, p. 150–6.
- Masel, R.I., 1996, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces: John Wiley

& Sons.

- Masina, C.J., Neethling, J.H., Olivier, E.J., Ferg, E., Manzini, S., Lodya, L., Mohlala, P., and Ngobeni, M.W., 2015, Mechanism of reduction in hydrogen atmosphere and thermal transformation of synthetic ferrihydrite nanoparticles: *Thermochimica Acta*, v. 599, p. 73–83.
- Masuda, T., Goto, F., Yoshihara, T., and Mikami, B., 2010, Crystal structure of plant ferritin reveals a novel metal binding site that functions as a transit site for metal transfer in ferritin.: *The Journal of biological chemistry*, v. 285, no. 6, p. 4049–59.
- Matta, R., Hanna, K., and Chiron, S., 2007, Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals.: *The Science of the total environment*, v. 385, no. 1-3, p. 242–51.
- Michel, F.M., Barrón, V., Torrent, J., Morales, M.P., Serna, C.J., Boily, J.-F., Liu, Q., Ambrosini, A., Cismasu, a C., and Brown, G.E., 2010, Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism.: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 107, no. 7, p. 2787–2792.
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M. a a, Phillips, B.L., and Parise, J.B., 2007, The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material.: *Science (New York, N.Y.)*, v. 316, no. 5832, p. 1726–9.
- Mohan, D., and Pittman, C.U., 2007, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review: *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, no. 1-2, p. 1–53.
- Naturwissenschaften, D. Der, and Memon, M., 2008, Role of Fe-oxides for predicting phosphorus sorption in calcareous soils.
- Neumann, A., Olson, T.L., and Scherer, M.M., 2013, Spectroscopic evidence for Fe(II)-Fe(III) electron transfer at clay mineral edge and basal sites: *Environmental Science and Technology*, v. 47, no. 13, p. 6969–6977.
- Neyens, E., and Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique: *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, no. 1-3, p. 33–50.

- Ng, J.C., Wang, J., and Shraim, A., 2003, A global health problem caused by arsenic from natural sources.: *Chemosphere*, v. 52, no. 9, p. 1353–9.
- Oćwieja, M., Adamczyk, Z., Morga, M., Bielańska, E., and Węgrzynowicz, A., 2012, Hematite nanoparticle monolayers on mica preparation by controlled self-assembly.: *Journal of colloid and interface science*, v. 386, no. 1, p. 51–9.
- Okoli, C., Sanchez-Dominguez, M., Boutonnet, M., Järås, S., Civera, C., Solans, C., and Kuttuva, G.R., 2012, Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles: *Langmuir*, v. 28, p. 8479–8485.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., and Brown, G.E., 2005, EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite.: *Environmental science & technology*, v. 39, no. 23, p. 9147–55.
- Pankhurst, Q. a, and Pollard, R.J., 1992, Structural and magnetic properties of ferrihydrite: *Clays Clay Miner.*, v. 40, no. 3, p. 268–272.
- Paramonova, N. V., Shevyakova, N.I., and Kuznetsov, V. V., 2007, Ultrastructure of ferritin in the leaves of *Mesembryanthemum crystallinum* under stress conditions: *Russian Journal of Plant Physiology*, v. 54, no. 2, p. 244–256.
- Pariona, N., 2012, Efecto de nanopartículas de óxidos de hierro en la germinación y crecimiento de tres especies forestales: Universidad de la Sierra Juárez.
- Passardi, F., Penel, C., and Dunand, C., 2004, Performing the paradoxical: how plant peroxidases modify the cell wall.: *Trends in plant science*, v. 9, no. 11, p. 534–40.
- Pauling, L., and Hendricks, S.B., 1925, The crystal structures of hematite and corundum: *Journal of the American Chemical Society*, v. 47, no. 3, p. 7581–790.
- Pedersen, H.D., Postma, D., Jakobsen, R., and Larsen, O., 2005, Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 16, p. 3967–3977.
- Pettibone, J.M., Baltrusaitis, J., and Grassian, V.H., 2007, Chemical Properties of Oxide Nanoparticles: Surface Adsorption Studies from Gas- and Liquid-Phase Environments, in Rodriguez, J.A. and Fernández-García, M. eds., *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., p. 335–351.

- Pinto, I.S.X., Pacheco, P.H.V.V., Coelho, J.V., Lorençon, E., Ardisson, J.D., Fabris, J.D., de Souza, P.P., Krambrock, K.W.H., Oliveira, L.C. a., and Pereira, M.C., 2012, Nanostructured δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water: *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 119-120, p. 175–182.
- Răcuciu, M., and Creangă, D.-E., 2007, Influence of water-based ferrofluid upon chlorophylls in cereals: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, no. 1, p. 291–294.
- Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A.A., and Wan Daud, W.M.A., 2014, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions: *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24–35.
- Rahman, M.M., Khan, S.B., Jamal, A., Faisal, M., and Aisiri, A.M., 2011, Iron Oxide Nanoparticles, in Rahman, M. ed., *Nanomaterials*, InTech, p. 346.
- Rana, S., and Kalaichelvan, P.T., 2013, Ecotoxicity of nanoparticles.: *ISRN toxicology*, v. 2013, p. 574648.
- Rao, C.N.R., Rao, C.N.R., Vivekchand, S.R.C., Vivekchand, S.R.C., Biswas, K., Biswas, K., Govindaraj, a, and Govindaraj, a, 2007, Synthesis of inorganic nanomaterials: *Dalton Transactions*, p. 3728–3749.
- Ray, J.R., Wan, W., Gilbert, B., and Jun, Y.-S., 2013, Effects of formation conditions on the physicochemical properties, aggregation, and phase transformation of iron oxide nanoparticles.: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 29, p. 1069–76.
- Roco, M.C., and Bainbridge, W.S., 2005, Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit: *Journal of Nanoparticle Research*, v. 7, no. 1, p. 1–13.
- Rogers, A., and Gibon, Y., 2009, *Enzyme Kinetics: Theory and Practice*, in Schwender, J. ed., *Plant Metabolic Networks*, Springer New York, New York, NY, p. 71–103.
- Rollmann, G., Rohrbach, A., Entel, P., and Hafner, J., 2004, First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite: *Physical review B*, v. 69, no. 16, p. 165107.
- Rusevova, K., Kopinke, F.-D., and Georgi, A., 2012, Nano-sized magnetic iron

- oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance.: *Journal of hazardous materials*, v. 241-242, p. 433–40.
- Schmid, G., Decker, M., and Ernst, H., 2003, Small dimensions and material properties: *Graue Reihe*, v. 35, no. November, p. 1–125.
- Schwertmann, U., 2008, Iron Oxides, in Chesworth, W. ed., *Encyclopedia of Soil Science*, Springer Netherlands, p. 363–370.
- Schwertmann, U., 1988, Occurrence and Formation of Iron Oxides in Various Pedoenvironments, in Stucki, J.W., Goodman, B.A., and Schwertmann, U. eds., *Iron in Soils and Clay Minerals SE - 11*, NATO ASI Series, Springer Netherlands, p. 267–308.
- Schwertmann, U., and Cornell, R.M., 2000, *Iron Oxides in Laboratory: Preparation and Characterization*: WILEY-VCH, Weinheim, Germany.
- Schwertmann, U., Friedl, J., and Stanjek, H., 1999, From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite.: *Journal of colloid and interface science*, v. 209, no. 1, p. 215–223.
- Schwertmann, U., and Murad, E., 1983, Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite: *Clays and Clay Minerals*, v. 31, no. 4, p. 277–284.
- Sheykhbaglou, R., and Sedghi, M., 2010, Effects of Nano-Iron Oxide Particles on Agronomic Traits of Soybean: *Notulae Scientia Biologicae*, v. 2, no. 2, p. 112–113.
- Smedley, P., and Kinniburgh, D., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters: *Applied Geochemistry*, v. 17, no. 5, p. 517–568.
- Smedley, P.L., Knudsen, J., and Maiga, D., 2007, Arsenic in groundwater from mineralised Proterozoic basement rocks of Burkina Faso: *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 1074–1092.
- Smith, G.S., Johnston, C.M., and Cornforth, I.S., 1983, Comparison of Nutrient Solutions for Growth of Plants in Sand Culture: *New Phytologist*, v. 94, no. 4, p. 537–548.
- Sposito, G., 2008, *The Chemistry of Soils: 2nd Edition*: Oxford University press.

- Stumm, W., 1992, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*: Wiley-Interscience.
- Taitel-goldman, N., 2013, Recrystallization Processes Involving Iron Oxides in Natural Environments and In Vitro, in Prof. Peter Wilson ed., Recent developments in the study of recrystallization, InTech, p. 163–174.
- Tang, W., Li, Q., Gao, S., and Shang, J.K., 2011, Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method.: *Journal of hazardous materials*, v. 192, no. 1, p. 131–8.
- Tesh, S.J., and Scott, T.B., 2014, Nano-Composites for Water Remediation: A Review: *Advanced Materials*, v. 26, no. 35, p. 6056–6068.
- Thomas, W.J., and Crittenden, B., 1998, *Adsorption Technology and Design*: Elsevier Science & Technology Books.
- Thompson, A., and Goyne, K.W., 2012, Introductions to the sorption of chemical constituents in soils: *Nature education Knowledge*, v. 3, no. 6, p. 15.
- Tombácz, E., 2009, Ph-dependent surface charging of metal oxides: *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*, v. 53, no. 2, p. 77–86.
- Tronc, E., Belleville, P., Jolivet, J.P., and Livage, J., 1992, Transformation of Ferric Hydroxide into Spinel by Fe(II) Adsorption: *Langmuir*, v. 8, no. 1, p. 313–319.
- Trujillo-Reyes, J., Majumdar, S., Botez, C.E., Peralta-Videa, J.R., and Gardea-Torresdey, J.L., 2014, Exposure studies of core-shell Fe/Fe₃O₄ and Cu/CuO NPs to lettuce (*Lactuca sativa*) plants: Are they a potential physiological and nutritional hazard? *Journal of Hazardous Materials*, v. 267, p. 255–263.
- Valentine, R.L., and Wang, H.C.A., 1998, Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide: *Journal of environmental Engineering*, v. 124, no. 1, p. 31–38.
- Vu, H.P., and Moreau, J.W., 2015, Thiocyanate adsorption on ferrihydrite and its fate during ferrihydrite transformation to hematite and goethite: *Chemosphere*, v. 119, p. 987–993.
- Wang, S., 2008, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater: *Dyes and Pigments*, v. 76, no. 3, p. 714–720.

- Wang, W.X., and Dei, R.C.H., 2003, Bioavailability of iron complexed with organic colloids to the cyanobacteria *Synechococcus* and *Trichodesmium*: *Aquatic Microbial Ecology*, v. 33, no. 3, p. 247–259.
- Wang, H., and Huang, Y., 2011, Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H₂O₂.: *Journal of hazardous materials*, v. 191, no. 1-3, p. 163–9.
- Wang, X., Li, W., Harrington, R., Liu, F., Parise, J.B., Feng, X., and Sparks, D.L., 2013, Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity.: *Environmental science & technology*, v. 47, no. 18, p. 10322–31.
- Wang, Z., Xiao, D., Bush, R.T., and Liu, J., 2015, Coprecipitated arsenate inhibits thermal transformation of 2-line ferrihydrite: Implications for long-term stability of ferrihydrite: *Chemosphere*, v. 122, p. 88–93.
- Wang, B., Yin, J.J., Zhou, X., Kurash, I., Chai, Z., Zhao, Y., and Feng, W., 2013, Physicochemical origin for free radical generation of iron oxide nanoparticles in biomicroenvironment: Catalytic activities mediated by surface chemical states: *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, no. 1, p. 383–392.
- Wang, N., Zhu, L., Wang, D., Wang, M., Lin, Z., and Tang, H., 2010, Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂.: *Ultrasonics sonochemistry*, v. 17, no. 3, p. 526–33.
- Wang, N., Zhu, L., Wang, M., Wang, D., and Tang, H., 2010, Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H₂O₂ activated by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic.: *Ultrasonics sonochemistry*, v. 17, no. 1, p. 78–83.
- Waychunas, G. a., Kim, C.S., and Banfield, J.F., 2005, Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms: *Journal of Nanoparticle Research*, v. 7, p. 409–433.
- Waychunas, G., Rea, B., Fuller, C., and Davis, J., 1993, Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, no. 10, p. 2251–2269.
- Webb, P. a, 2003, Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and

- their Applications to Catalysis: *MIC Technical Publications*, v. 13, no. January, p. 1–4.
- Weber, W.J., 1974, Adsorption processes: *Pure and Applied Chemistry*, v. 37, no. 3, p. 375–392.
- Wei, H., and Wang, E., 2013, Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes.: *Chemical Society reviews*, v. 42, no. 14, p. 6060–93.
- Williams, Aa.G.B., and Scherer, M.M., 2004, Spectroscopic Evidence for Fe (II) - Fe (III) Electron Transfer at the Iron Oxide - Water Interface: *Environmental science & technology*, v. 38, no. 18, p. 4782–4790.
- Wu, S.G., Huang, L., Head, J., Chen, D., Kong, I.C., and Tang, Y.J., 2012, Phytotoxicity of Metal Oxide Nanoparticles is Related to Both Dissolved Metals Ions and Adsorption of Particles on Seed Surfaces: *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, v. 3, no. 4, p. 2–6.
- Wu, J.J., Muruganandham, M., Yang, J.S., and Lin, S.S., 2006, Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH: *Catalysis Communications*, v. 7, no. 11, p. 901–906.
- Wu, H., Yin, J.J., Wamer, W.G., Zeng, M., and Lo, Y.M., 2014, Reactive oxygen species-related activities of nano-iron metal and nano-iron oxides: *Journal of Food and Drug Analysis*, v. 22, no. 1, p. 86–94.
- Wu, Y., Zhang, W., Yu, W., Liu, H., Chen, R., and Wei, Y., 2015, Ferrihydrite preparation and its application for removal of anionic dyes: *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, v. 9, no. 3, p. 411–418.
- Xiu-mei, L., Fu-dao, Z., Zhao-bin, F., Shu-qing, Z., Xu-sheng, H., Ru-fang, W., and Yu-jun, W., 2005, Effects of Nano-ferric oxide on the growth and nutrients absorption of peanut.: *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, v. 11, p. 14–18.
- Xu, X., 2008, The molecular mechanisms of iron and ferritin metabolism in normal and neoplastic cells: *Philosophy*,.
- Xue, X., Hanna, K., and Deng, N., 2009, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide.: *Journal of hazardous materials*, v. 166, no. 1, p. 407–14.

- Yu, F., Huang, Y., Cole, A.J., and Yang, V.C., 2009, The artificial peroxidase activity of magnetic iron oxide nanoparticles and its application to glucose detection.: *Biomaterials*, v. 30, no. 27, p. 4716–22.
- Yu, X.-Y., Luo, T., Jia, Y., Zhang, Y.-X., Liu, J.-H., and Huang, X.-J., 2011, Porous Hierarchically Micro-/Nanostructured MgO: Morphology Control and Their Excellent Performance in As(III) and As(V) Removal: *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, no. 45, p. 22242–22250.
- Zhang, J.S., Stanforth, R.S., and Pehkonen, S.O., 2007, Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic (V) species adsorption on goethite (α -FeOOH): *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 306, no. 1, p. 16–21.
- Zhang, J., Zhuang, J., Gao, L., Zhang, Y., Gu, N., Feng, J., Yang, D., Zhu, J., and Yan, X., 2008, Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles.: *Chemosphere*, v. 73, no. 9, p. 1524–8.
- Zhao, G., Bou-Abdallah, F., Yang, X., Arosio, P., and Chasteen, N.D., 2001, Is hydrogen peroxide produced during iron(II) oxidation in mammalian apoferritins? *Biochemistry*, v. 40, no. 36, p. 10832–8.
- Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., and Huffman, G.P., 1994, Ferrihydrite: surface structure and its effect on phase transformation: *Clays and Clay Minerals*, v. 42, no. 6, p. 737–746.
- Zhou, L., Shao, Y., Liu, J., Ye, Z., Zhang, H., Ma, J., Jia, Y., Gao, W., and Li, Y., 2014, Preparation and characterization of magnetic porous carbon microspheres for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction.: *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, no. 10, p. 7275–85.
- Zhu, H., Han, J., Xiao, J.Q., and Jin, Y., 2008, Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants.: *Journal of environmental monitoring : JEM*, v. 10, no. 6, p. 713–7.