



Synthesis of a water-dispersible palladium nanocatalyst supported on a Magnetite-Chitosan hybrid

Síntesis de un nanocatalizador dispersable en agua de paladio soportado en un híbrido de Magnetita y Chitosan

Maicol Stiven FALLA VITOVIZ^{1*}, Guillermo SALAMANCA GROSSO¹, Anderson GUARNIZO FRANCO¹

¹Grupo de Investigación en Materiales Activos (G+), Programa de Química, Departamento de Química, Universidad del Tolima, Colombia. * msfallav@ut.edu.co, gsalaman@ut.edu.co, aguarnizof@ut.edu.co

Presentación Poster 80

ABSTRACT

Nanostructured materials play a pivotal role in advancing environmentally friendly metal-based catalysts. Their nanoscale properties enhance atom economy, facilitate catalytic processes over stoichiometric methods, and improve design efficiency ^[1]. The integration of renewable feedstocks and non-toxic chemicals further highlights the importance of innovative approaches in catalyst synthesis ^[2].

Significant attention has been directed toward developing hybrids of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles (MNPs) with organic ligands to immobilize catalytic metals such as palladium (Pd) ^[3]. MNPs act as an anchoring core for ligands, enabling effective coordination with these metals ^[4]. Moreover, the superparamagnetic nature of MNPs allows for easy recovery of the catalyst after use. However, bare MNPs are prone to oxidation, necessitating surface modification to enhance stability ^[5].

Chitosan (CS), a natural biopolymer, in addition to serving as a stabilizer for MNP serves as an excellent linker between MNPs and catalytic metals due to its ability to coordinate with transition metals through its amino and hydroxyl functional groups. Its biocompatibility, biodegradability, and non-toxicity make it an ideal green material for sustainable catalyst design ^[6,7].

This study presents a low-impact environmental strategy to synthesize a nanostructured catalyst, named Fe₃O₄@CS-Pd(II), for the reduction of 4-nitrophenol (4NP) to 4-aminophenol (4AP), a model water contaminant, under mild reaction conditions.



For this purpose, firstly 6.95 g (25.3 mmol) of iron(II) sulphate heptahydrate was mixed with 10.0 g of iron(III) sulphate hydrate and dissolved in water (250 mL). Then, 25% ammonia solution was slowly added to adjust the pH to 10. The reaction mixture was stirred for 1 h at 50 °C. The obtained nanoparticles were separated magnetically and washed with water until pH 7. The resulting nanoparticles were dried under reduced pressure at 60 °C. Then, 500 mg of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) were dispersed in 30 mL of deionized water under a nitrogen atmosphere and treated in an ultrasonic bath for 15 minutes. Subsequently, 1 g of chitosan (CS, 120 kDa, purchased from Sigma-Aldrich) was added, and sonication was continued for 1 hour. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}$ material was recovered using an external magnet. Next, 100 mg of this material were dispersed in 25 mL of ethanol, followed by the addition of palladium acetate (1.05 mg in a 0.5% solution) and sonication for 1 hour at room temperature. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS-Pd(II)}$ product was washed, dried, and stored under a nitrogen atmosphere. The final product yield was 85 mg.

Characterization techniques including transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the nanometric dimensions of the composite (size range of 13 ± 3.5 nm) and established its organic-inorganic nature. The resulting catalyst was used in the reduction of 4NP to 4AP. The intensity of the absorption peak at 400 nm in the UV-vis spectra was used to monitor the process. As a result, the conversion exhibited pseudo-first-order kinetics with a rate constant $k = 0.070 \text{ s}^{-1}$, over 6 catalytic cycles. These results demonstrate that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS-Pd(II)}$ is an excellent water-dispersible catalyst, not only suitable for reducing nitro groups in synthetic protocols but also for converting toxic water pollutants into less harmful compounds. This approach underscores the potential of green chemistry and natural products in developing efficient and sustainable catalytic systems.

Key words:

Green chemistry, nanotechnology, natural products, decontamination, bioremediation

RESUMEN

Los materiales nanoestructurados desempeñan un papel fundamental en el diseño de nuevos catalizadores metálicos respetuosos con el medio ambiente ^[1]. Sus propiedades a nanoescala impactan positivamente la economía atómica, mejoran procesos catalíticos y así evitar el uso de métodos estequiométricos y aumentan la eficiencia en el diseño. La integración de materias primas renovables y productos químicos no tóxicos resalta aún más la importancia de enfoques innovadores en la síntesis de catalizadores ^[2].



En los últimos años, se ha prestado más atención al desarrollo de híbridos de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) (MNPs) con ligandos orgánicos para inmovilizar metales catalíticos como el paladio (Pd) ^[3]. Las MNPs actúan como un núcleo de anclaje para los ligandos orgánicos, permitiendo una coordinación efectiva con estos metales ^[4]. Además, la naturaleza superparamagnética de las MNPs facilita la recuperación del catalizador después de su uso. Sin embargo, las MNPs sin recubrimiento son propensas a la oxidación, lo que hace necesario modificar su superficie para mejorar su estabilidad ^[5].

El quitosano (CS), un biopolímero natural, además de servir como estabilizante para las MNPs, actúa como un excelente ligante entre las MNPs y los metales catalíticos debido a su capacidad para coordinar metales de transición a través de sus grupos funcionales amino e hidroxilo. Su biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad lo convierten en un material verde ideal para el diseño sostenible de catalizadores ^[6,7].

Este estudio presenta una estrategia de bajo impacto ambiental para sintetizar un catalizador nanoestructurado, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS-Pd(II)}$, para la reducción de 4-nitrofenol (4NP) a 4-aminofenol (4AP), un contaminante modelo del agua; en condiciones de reacción suaves.

Para este propósito, primero se mezclaron 6.95 g (25.3 mmol) de sulfato de hierro(II) heptahidratado con 10.0 g de sulfato de hierro(III) hidratado y se disolvieron en 250 mL de agua. Luego, se añadió lentamente una solución de amoníaco al 25% para ajustar el pH a 10. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a 50 °C. Las nanopartículas obtenidas se separaron magnéticamente y se lavaron con agua hasta alcanzar un pH de 7. Finalmente, el producto (MNPs, Fe_3O_4) se secó a presión reducida a 60 °C. Posteriormente, se dispersaron 500 mg de Fe_3O_4 en 30 mL de agua desionizada bajo atmósfera de nitrógeno y se trató en un baño de ultrasonido por 15 min. Luego, se añadió 1 g de CS (120 kDa, de Sigma-Aldrich) y se continuó el tratamiento sónico por 1 h. El material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}$ se recuperó con ayuda de un imán externo. Posteriormente, se dispersaron 100 mg de este material en 25 mL de etanol, se agregó acetato de paladio (1.05 mg en solución al 0.5%) y se trató con ultrasonido por 1 h a temperatura ambiente. El producto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS-Pd(II)}$ se lavó, secó y almacenó en atmósfera de nitrógeno. La cantidad de producto final fue 85 mg.

Las técnicas de caracterización, como microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), confirmaron las dimensiones nanométricas del compuesto (rango de tamaño de 13 ± 3.5 nm) y estableció su naturaleza híbrida orgánico-inorgánica.

El catalizador resultante se utilizó en la reducción de (4NP) a (4AP). La intensidad del pico de absorción a 400 nm en los espectros UV-Vis se utilizó para monitorear el proceso. La reducción exhibió una cinética de pseudo-primer orden con una constante de velocidad $k = 0.070 \text{ s}^{-1}$ y con hasta 6 ciclos de reutilización. Estos resultados demuestran que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS-Pd(II)}$ es un excelente catalizador dispersable en agua, no solo adecuado para la reducción de grupos nitro en protocolos sintéticos, sino también para convertir contaminantes tóxicos del agua en



compuestos menos dañinos. Este enfoque subraya el potencial de la química verde y los productos naturales en el desarrollo de sistemas catalíticos eficientes y sostenibles.

Palabras clave:

Química verde, nanotecnología, productos naturales, descontaminación, bioremediación

Agradecimientos/Acknowledgements

Agradecemos a la Universidad del Tolima por el soporte en la realización de este proyecto

Referencias/References

- [1] AGARWAL, N., *et al.* (2023). Current Trends in Nanocatalysis for Green Chemistry and Its Applications- a Mini-Review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **41**: 100788. [DOI]
- [2] RANA, A., *et al.* (2020). A Comprehensive Review on Green Synthesis of Nature-Inspired Metal Nanoparticles: Mechanism, Application and Toxicity. *Journal of Cleaner Production* **272**: 122880. [DOI]
- [3] VEISI, H., *et al.* (2018). Pd(Ii)/Pd(0) Anchored to Magnetic Nanoparticles (Fe₃O₄) Modified with Biguanidine-Chitosan Polymer as a Novel Nanocatalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions. *International Journal of Biological Macromolecules* **113**: 186-194. [DOI]
- [4] CAPARRÓS, F. J., *et al.* (2017). Nh₂- or Pph₂-Functionalized Linkers for the Immobilization of Palladium on Magnetite Nanoparticles? *RSC Advances* **7**(45): 27872-27880. [DOI]
- [5] KALSKA-SZOSTKO, B., *et al.* (2014). Stability of Core-Shell Magnetite Nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **113**: 295-301. [DOI]
- [6] HOJNIK PODREPSEK, G., *et al.* (2020). Development of Chitosan Functionalized Magnetic Nanoparticles with Bioactive Compounds. *Nanomaterials (Basel)* **10**(10). [DOI]
- [7] SHAUMBWA, V. R., *et al.* (2021). Preparation and Application of Magnetic Chitosan in Environmental Remediation and Other Fields: A Review. *Journal of Applied Polymer Science* **138**(42). [DOI]