

## SECCION A : QUIMICA

# EFFECTO DEL CAMPO MAGNETICO EN LA DESCOMPOSICION CATALITICA DEL $H_2O_2$ POR $Fe_3O_4$

N. Tapia-Huanambal \*, Ch. Kuo\*\*, M. Lajavardi \*\*, Sh. Lin.\*\*

\*Universidad Nacional mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química  
Departamento de Fisicoquímica, Av. Venezuela s/n . Lima - Perú

\*\* Department of Chemistry of Arizona State University, Temple, AZ 85287-1604 . USA

**Abstract :** The decomposition of hydrogen peroxide  $H_2O_2$  is a simple reaction to study the effect of magnetic field on chemical reactivity. Hydrogen peroxide when dissolved in water undergoes slow decomposition forming oxygen and water. In the absence of a catalyst, this reaction occurs at an extremely slow rate. We have studied the effect of magnetic fields on the synthesis of  $Fe_3O_4$  and the catalytic decomposition of  $H_2O_2$  on  $Fe_3O_4$ . We also give theoretical treatment of the effect of magnetic field in chemical reactions. The results show that the magnetite, synthesized with magnetic fields is more reactive than without magnetic field.

**Key words:** Effect of magnetic fields, Catalytic decomposition of  $H_2O_2$ , magnetite  $Fe_3O_4$

**Resumen :** La descomposición del peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , es una reacción simple para estudiar el efecto del campo magnético en la reactividad química. El peróxido de Hidrógeno cuando se disuelve en el agua se descompone lentamente en oxígeno y agua. En la ausencia de un catalizador, esta reacción es extremadamente lenta. Nosotros hemos estudiado el efecto del campo magnético en la síntesis del  $Fe_3O_4$  y en la descomposición catalítica del  $H_2O_2$  por  $Fe_3O_4$ . También proponemos un tratamiento teórico del efecto del campo magnético en las reacciones químicas. Los resultados demuestran que la magnetita, sintetizada dentro del campo magnético es más reactiva que la sintetizada fuera del campo magnético.

**Palabras Clave:** Efecto del Campo magnético, descomposición catalítica de  $H_2O_2$ , magnetita  $Fe_3O_4$ .

### Introducción

Del análisis de las investigaciones experimentales y teóricas realizadas sobre la influencia del campo magnético en la velocidad de las reacciones químicas<sup>1-3</sup>, se deduce que el citado efecto se puede agrupar en los siguientes tipos.

a)El primer tipo está relacionado con las susceptibilidades magnéticas de las sustancias reaccionantes y productos de la reacción, en este caso el equilibrio químico se desplazará hacia el lado, en donde la suma algebraica de las susceptibilidades magnéticas sea mayor.

b)El segundo tipo del efecto está relacionado con el ordenamiento de las partículas en presencia del campo magnético. Este efecto conduciría a la disminución del número de choques activos entre las moléculas de las sustancias reaccionantes y por consiguiente a la disminución de la velocidad de la reacción.

c)Un tercer tipo de efecto es el discutido por Atkins<sup>3</sup>, quien considera que cuando una molécula sufre una homólisis en un par de

radicales, generalmente los espines permanecen en orientación opuesta (estado singlete). En la presencia de un campo magnético los espines se orientan en dirección del campo magnético, perdiendo de esta manera su estado singlete y pasando a un estado triplete (orientación paralela de los espines). Las colisiones que se produzcan entre los radicales en la fase triplete no producirían recombinación, ya que las colisiones sólo son efectivas cuando los radicales se hallan en el estado singlete. Este efecto conduciría al aumento de la constante de equilibrio si los productos son radicales.

### ASPECTOS TEORICOS

Se sabe que la intensidad del campo magnético aumenta cuando pasa a través de un material paramagnético y disminuye cuando pasa a través de un material diamagnético. La inducción magnética se expresa a través de la siguiente relación.

$$B = \mu \Psi \quad (1)$$

\* E-mail : d160066@unmsm.edu.pe

Donde  $B$  es la inducción magnética,  $\mu$  es la permeabilidad magnética y  $\Psi$  es la intensidad del campo magnético. Como  $B$  aumenta en los materiales paramagnéticos, dará como resultado el siguiente trabajo  $\Delta \omega$

$$\Delta \omega = \mu_0 \Psi dM \quad (2)$$

donde  $\mu_0$  - es la permeabilidad magnética en el vacío,  $M$ - es la magnetización, la cual se expresa a través de la siguiente ecuación.

$$M = \frac{B}{\mu_0} - \Psi \quad (3)$$

Introduciendo la expresión del trabajo relacionado con el efecto del campo magnético en la ecuación correspondiente a la función de Gibbs, tenemos:

$$dG = SdT + VdP - \mu_0 M d\Psi \quad (4)$$

La magnetización se puede expresar a través de la susceptibilidad magnética  $\chi$ ,  $M = \chi \Psi$ , utilizando esta relación en (4) se tiene

$$dG = SdT + VdP - 1/2 \mu_0 \chi d\Psi \quad (5)$$

Entonces utilizando las identidades termodinámicas para  $\Delta G$  se tiene

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m - 1/2 M \chi \Delta \Psi \quad (6)$$

Donde  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  representan las variaciones de la energía de Gibbs, entalpía y entropía del sistema por efecto del campo magnético.

Por otro lado, a partir de la teoría del "Complejo Activado" para la constante de velocidad de las reacciones químicas se obtiene la siguiente ecuación

$$K = \beta (K_b T / h) \exp (-\Delta G^* / RT) \quad (7)$$

donde  $K_b$  es la constante de Boltzmann  $T$ - la temperatura absoluta,  $h$  - la constante de Planck,  $\Delta G^*$ - es la energía de activación de Gibbs de la reacción  $\beta$  - es el coeficiente de transmisión, el cual está relacionado con la probabilidad de que el complejo activado se transforme en productos de la reacción.

Para la constante de velocidad de una reacción química, que se lleva a cabo dentro de un campo magnético  $\Delta G^*$  se expresa a través de la ecuación (6); colocando (6) en (7) obtenemos:

$$K = \beta (K_b T / h) \exp (\Delta S_m^* / R + \mu_0 \Delta \Psi / 2RT - \Delta H_m^* / RT) \quad (8)$$

donde  $\Delta S_m^*$  representa la entropía de activación de la reacción en el campo magnético,  $\Delta H_m^*$  es la entalpía de activación de la reacción y  $\Delta \Psi$  es variación que sufre la intensidad del campo magnético debido a la reacción química.

Si comparamos las ecuaciones para las constantes de velocidad de una reacción que se lleva a cabo fuera del campo magnético  $K_y$  dentro del campo magnético  $K_m$ , considerando que  $\beta = 1$ , obtenemos

$$\frac{K}{K_m} = \exp [(\Delta G_m^* - \Delta G^*) / RT], \Delta G_E = \Delta G_m^* - \Delta G^* \quad (9)$$

donde  $\Delta G_E$  representa la variación que sufre la energía de Gibbs de activación por efecto del campo magnético.

## PARTE EXPERIMENTAL

a) Preparación de las partículas coloidales de la magnetita.

La obtención de partículas coloidales de  $Fe_3O_4$  monodispersas se ha investigado en diferentes trabajos<sup>9-12</sup>. La técnica que hemos utilizado permite obtener partículas muy finas con dimensiones lineales de 10-20 nanómetros.

Se siguió el siguiente proceso: se disuelve 2,8g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en 150ml de agua destilada, 5,4g de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  en la misma cantidad de agua destilada. Se mezclan las soluciones obtenidas mediante agitación constante a una temperatura de 60°C. A la solución obtenida y mediante agitación constante se agrega gota a gota una solución de 0.5M de  $NH_4OH$  hasta que el pH de la solución sea de 10, se obtendrá un precipitado de color negro. Se calienta la mezcla obtenida durante 30 min, después se decanta varias veces hasta alcanzar el pH neutro (pH=7), se filtra y se deja secar a 120°C durante 2h, después se transfiere a un mortero para moler el precipitado obtenido y se deja secar a 250°C durante 3 horas. El mismo proceso se sigue para la síntesis dentro del campo magnético, la intensidad del campo magnético fue de 4000 Gauss.

## b) Cinética de la reacción de descomposición de $H_2O_2$

La cinética de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por acción de las

partículas coloidales de la magnetita se siguió de acuerdo al método propuesto en los trabajos<sup>11-12</sup>, la reacción de descomposición catalítica es :



La velocidad de esta reacción se rige por una ecuación cinética irreversible de primer orden, por eso, para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la siguiente ecuación

$$\ln (V_{\text{max}} - V_t) = \ln V_{\text{max}} - k t \quad (10)$$

donde  $V_{\text{max}}$  es el volumen total de oxígeno producido ( $t \rightarrow \infty$ ),  $V_t$  es el volumen de oxígeno desplazado en el tiempo  $t$  de la reacción. Las medidas de la cinética de la reacción dentro y fuera del campo magnético se realizó por triplicado. Para llevar a cabo la reacción se tomaron 10ml de una solución 3 % de peróxido de hidrógeno y 0.10 g de catalizador previamente secado a la temperatura de 200°C durante 30 min, la intensidad del campo magnético fue de 4000 gauss y la temperatura de 24°C.

### Resultados y discusión

En las **fig. 1 y 2** se muestran los resultados de la espectroscopias de superficies LEED (Low Energy Electron Diffraction) para la magnetita obtenida dentro y fuera del campo magnético. Estos espectros nos demuestran que hay una diferencia muy pronunciada entre la ubicación de los picos correspondientes al oxígeno y al hierro para la magnetita obtenida dentro y fuera del campo magnético y además por sus dimensiones los picos correspondientes a la magnetita sintetizada dentro del campo magnético son más grandes. En la **Fig. 3** se muestran las gráficas de la cinética de la reacción calculadas de acuerdo a la ecuación (10) para lo siguientes casos:

a) Para el catalizador sintetizador sin la influencia del campo magnético. En este caso  $\square$ -representa a la cinética de la reacción obtenida fuera del campo magnético  $\odot$ -dentro del campo magnético.

b) Para el catalizador sintetizado dentro del campo magnético y la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  llevada a cabo  $\nabla$  dentro del campo y  $\odot$  fuera del campo.

Del análisis de los resultados se deduce que en ambos casos (a) y (b) el campo magnético ayuda ligeramente a incrementar la velocidad de la reacción de descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De la comparación de (a) y (b) se deduce que la magnetita sintetizada dentro del campo magnético es mejor catalizador para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esta propiedad esta directamente enlazada con la distribución de los átomos en la superficie de la magnetita obtenida dentro del campo magnético de acuerdo a la espectroscopía LEED. Los cálculos de la constante de velocidad para los diferentes casos examinados se muestran en la **tabla 1**.

### CONCLUSIONES

A partir del análisis de los datos experimentales se obtienen las siguientes conclusiones :

- a) El campo magnético incrementa ligeramente la velocidad de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por acción de las partículas coloidales de la magnetita sintetizadas fuera y dentro del campo magnético.
- b) La espectroscopía LEED ha demostrado que la estructura de la magnetita sintetizada dentro del campo magnético es diferente de la sintetizada sin campo magnético.
- c) La magnetita obtenida dentro del campo magnético, posee mejores propiedades catalíticas para la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Tabla 1. Valores de las constantes de velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$

Síntesis del catalizador	Constante de velocidad sin campo magético	Constante de velocidad con campo magnético
Sin campo	$1.42 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$	$1.75 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$
Con campo	$6.75 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$	$9.00 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$

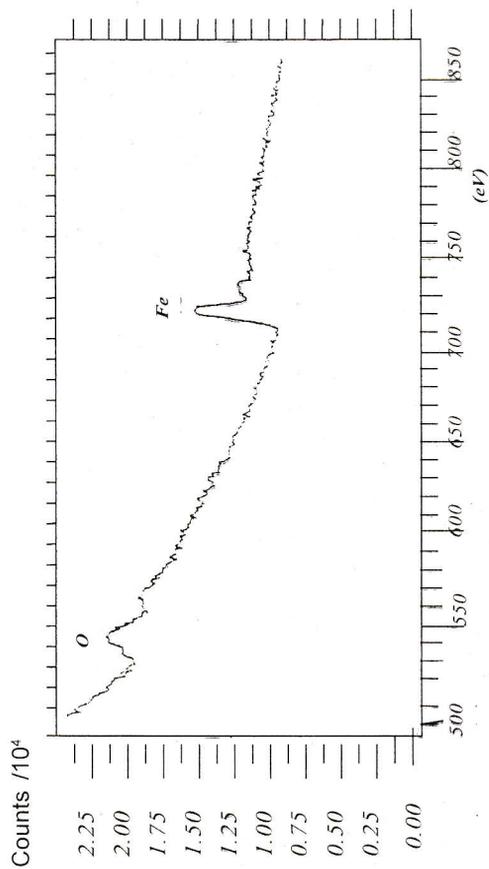


Fig 1. LEED of synthesized  $Fe_3O_4$  (without magnetic field)

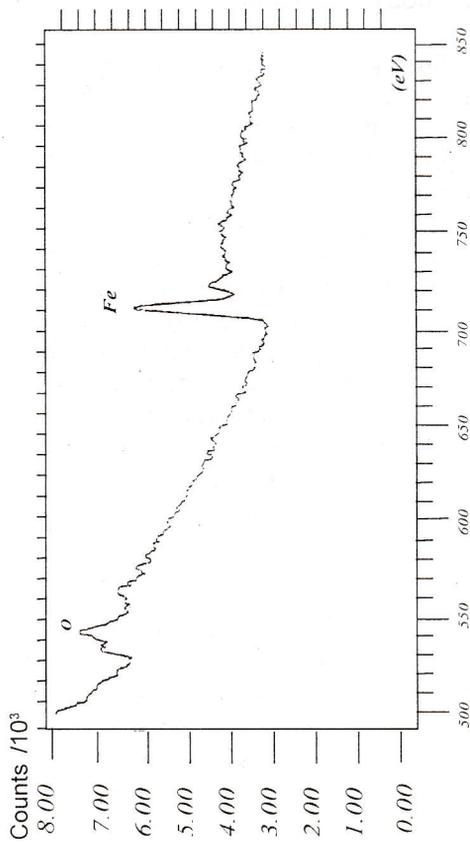


Fig 2. LEED of synthesized  $Fe_3O_4$  (with magnetic field)

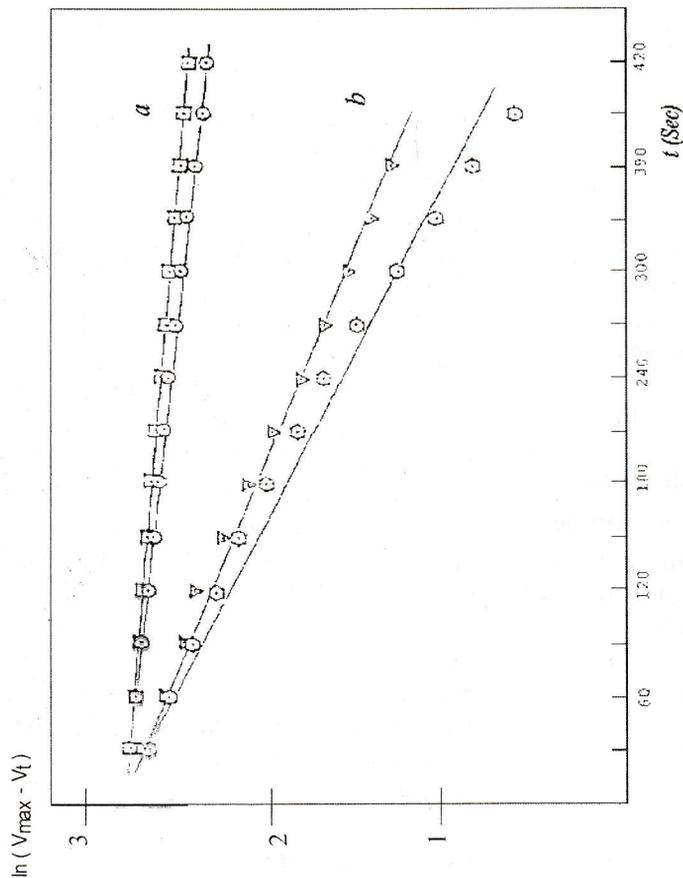


Fig 3.-Cinética de la descomposición catalítica del  $H_2O_2$  por el catalizador  $Fe_3O_4$ . (a) magnetita sintetizada fuera del campo magnético:  $\square$  y  $\odot$  - corresponden a las medidas de la velocidad fuera del campo magnético y dentro del campo magnético. (b) magnetita sintetizada dentro del campo magnético:  $\nabla$  y  $\diamond$  representan a las medidas de la velocidad de la reacción fuera y dentro del campo magnético.

**Agradecimiento.**-El presente trabajo ha sido financiado en parte por el proyecto de investigación N° 90701101 (1999) "Obtención y caracterización de micropartículas magnéticas monodispersas de importancia industrial". Por lo cual, los autores agradecen al Consejo Superior de Investigaciones (CSI) de la UNMSM.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Francisco Figueras R. "Magnetisme et vitesse des reactions Chimiques. Ann. Chim., **2**, 255 (1967).
2. Purto P. "Semiclassical Theory of magnetic effect in the recombination of radicals" Teor. Expe. Khim. (Russian), **16**(5), 579 (1980)
3. Atkins P. W. "Chemical reactions under a magnetic field, J. Recherche **10**(97), 118 (1979)
4. Sakaguechi Y. "Classification of the external magnetic field effects on the photodescomposition reaction of dibenzoyl peroxide. Bull. Chem. Soc. (Jpn), **53**(1), 39(1980)
5. Panamarev V. "Effect of an external magnetic field on cis-trans isomerization of maleic acid catalyzed by stable radicals". Zh. Fiz. Khim. (Russian), **54**(1), 196(1980).
6. Nelson Tapia H., Neptalí ale Borja y Francisco Torres. "Investigación de la influencia del campo magnético sobre la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por magnetita dopada con plata" Boletín de la Sociedad Química del Perú, N° 32, 20 (1987)
7. Molin Y. Sagdeev R. "Magnetic and isotopic effect in reaction with the participation of free radicals and excited molecules". Zh. Fz. Khim. (Russian), **53**(2), 185 (1979).
8. Kubarev S. "Possible effect of a magnetic field on the liquid phase chain oxidation rate". Teor. Eksp. Khim., **15**(1), 16(1979).
9. Leshina T. "Magnetic field effect on etilbenzene sensitized trans-cis photoisomerization. Chem. Phys. Lett. **70**(2), 228 (1980)
10. Sunqing Q, Janxia Dosegand Guaxa Cher "Preparation of nanoparticles from water in -oil microemulsions", J. Colloid and Interface Science, **216**, 230 (1999)
11. Ronald S. Sapiezko and Egon Matizevic "Preparation of thermal decomposition of metal chelates", J. Colloid and Interface Science, **74**(2), 405 (1980).
12. A. I. Onuchukwu, and P.B. Mshelia "the production of Oxygen gas". Chem. Education, **62**,(9), 809 (1985)