

Ingeniería de superficie en óxidos de hierro nanoestructurados para la remoción de contaminantes en agua

Surface engineering of iron oxide nanostructures for the removal of water contaminants

Oscar Odio Chacón, Herlys Viltres Cobas, Edilso Reguera Ruiz

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, C.P. 11500, Ciudad de México, México. Email: ochacon@conacyt.mx

Palabras clave: Adsorción, Magnetismo, Metales pesados, Nanomateriales híbridos

Key words: Adsorption, Heavy metals, Hybrid nanomaterials, Iron oxides, Magnetism

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los materiales nanoestructurados están a la vanguardia de la investigación en Ciencia de Materiales. Particularmente, el ensamblaje de nanoestructuras inorgánicas con moléculas orgánicas es una estrategia prometedora y desafiante para el desarrollo de materiales híbridos con excelentes prestaciones y aplicaciones en disímiles campos, entre las que se destaca la adsorción de contaminantes en medio acuoso (Odio y Reguera, 2017; Viltres y col., 2019). Estas moléculas pueden ser sencillas, o bien polímeros lineales o ramificados, de los cuales los dendrímeros revisten gran interés. El aspecto común a todas es la presencia de grupos funcionales que permiten una captura eficiente y selectiva del contaminante(s) que se desea eliminar. En el caso de los materiales inorgánicos que sirven de soporte a dichas moléculas, los óxidos de hierro nanoestructurados, en especial los que poseen propiedades superparamagnéticas, se ubican entre los más estudiados debido a su versatilidad, bajo costo e inocuidad con el medio ambiente.

Mantener los recursos hídricos libres de compuestos tóxicos es esencial para la salud humana y la preservación de los ecosistemas. La contaminación del agua por iones de metales pesados se ha convertido en un grave problema ambiental en las últimas décadas;

las principales fuentes antropogénicas provienen de los efluentes de las industrias de combustibles, baterías, plásticos, pinturas, fertilizantes, metalúrgica y minera. Debido a su alta resistencia, no biodegradabilidad, alta toxicidad y efectos bioacumulativos, estas especies representan una seria amenaza para los ecosistemas humanos y acuáticos.

Este trabajo tiene como objetivo el diseño y la aplicación de materiales nanoestructurados híbridos compuestos por nanopartículas (NPs) magnéticas de óxidos de hierro funcionalizadas con diferentes moléculas que contengan grupos terminales adecuados para la remoción eficiente de especies de metales pesados presentes en aguas contaminadas.

METODOLOGÍA

Síntesis de las moléculas orgánicas funcionales

Los ligandos para funcionalizar los óxidos nanoestructurados pueden contener diferentes grupos según el contaminante(s) que se desea remover. *E.g.*, si se trata de cationes que tienden a ser ácidos de Pearson duros, como Cr(III), Fe(III), Ni(II), Co(III) y Pb(IV), son preferibles los carboxilatos (-COOH), mientras que para cationes con un comportamiento ácido blando como Hg(II), Cd(II), Tl(I), Cu(I), Cu(II) y Pb(II), se recomiendan tioles (-SH); de manera especial, los grupos aminos (-NH₂), al ser bases de dureza intermedia, pueden ser efectivos para una gama amplia de metales pesados. La introducción de estos grupos se puede llevar a cabo mediante varios tipos de reacciones, siendo la esterificación una de las más empleadas. Para el caso de los grupos -SH, es importante protegerlos durante la síntesis y liberarlos antes de su uso para evitar su oxidación (Odio y col., 2016).

Síntesis de los óxidos nanoestructurados magnéticos

Las NPs magnéticas de óxido de hierro (como Fe₃O₄) se pueden obtener mediante un método de descomposición térmica (Park y col., 2004), o mediante un método de coprecipitación (Mascolo y col., 2013). En el primer caso, las NPs obtenidas son hidrófobas, de ahí que la funcionalización con la molécula orgánica de interés se realiza mediante una reacción de transferencia de fase, en la que se verifica un intercambio de ligandos sobre la superficie de la fase inorgánica. Para el segundo caso, el anclaje de la molécula funcional constituye un paso de pos-síntesis a través de una reacción de condensación, para lo que se requiere una superficie inorgánica con alta densidad de grupos -OH.

Caracterización y evaluación de los materiales híbridos

Para la caracterización estructural y físico-química se emplean diferentes técnicas como microscopía electrónica, FTIR, RMN, XPS, espectroscopia Mössbauer, DRX, TGA y mediciones magnéticas. Los materiales se evalúan como adsorbentes en modo batch, poniendo cierta masa de NPs en contacto con un volumen determinado de la solución que contiene el contaminante a un valor de concentración conocido; esta dispersión se agita por un tiempo suficiente y luego las NPs se separan de la dispersión mediante un imán externo

para medir la concentración final del contaminante en la disolución resultante. La medición de las especies se realiza por diferentes métodos de análisis como ICP y UV-vis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección trata el caso específico del nanomaterial híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-HED (Figura 1A) usado en la remoción de $\text{Pb}(\text{II})$ (Odio y col., 2016). Este sistema consta de un núcleo formado por NPs superparamagnéticas de Fe_3O_4 (con diámetros de 15 nm, Figura 1B) funcionalizadas con un copolímero derivado del poliácido acrílico (PAA). El PAA se derivatiza mediante la esterificación de una parte de sus grupos $-\text{COOH}$ con un diol (HED) que contiene un puente disulfuro (esquema en Figura 1C), mientras que los otros carboxilos se emplean para anclar el polímero al núcleo inorgánico o para aumentar la estabilidad de las NPs en agua. El producto PAA-HED contiene grupos $-\text{SH}$ potenciales que se forman mediante la reducción de los puentes $-\text{S}-\text{S}-$ luego del anclaje del polímero a las NPs. Las propiedades superparamagnéticas del sistema permiten una buena dispersión acuosa de las NPs y su posterior separación magnética de la solución de $\text{Pb}(\text{II})$. (Figura 1D).

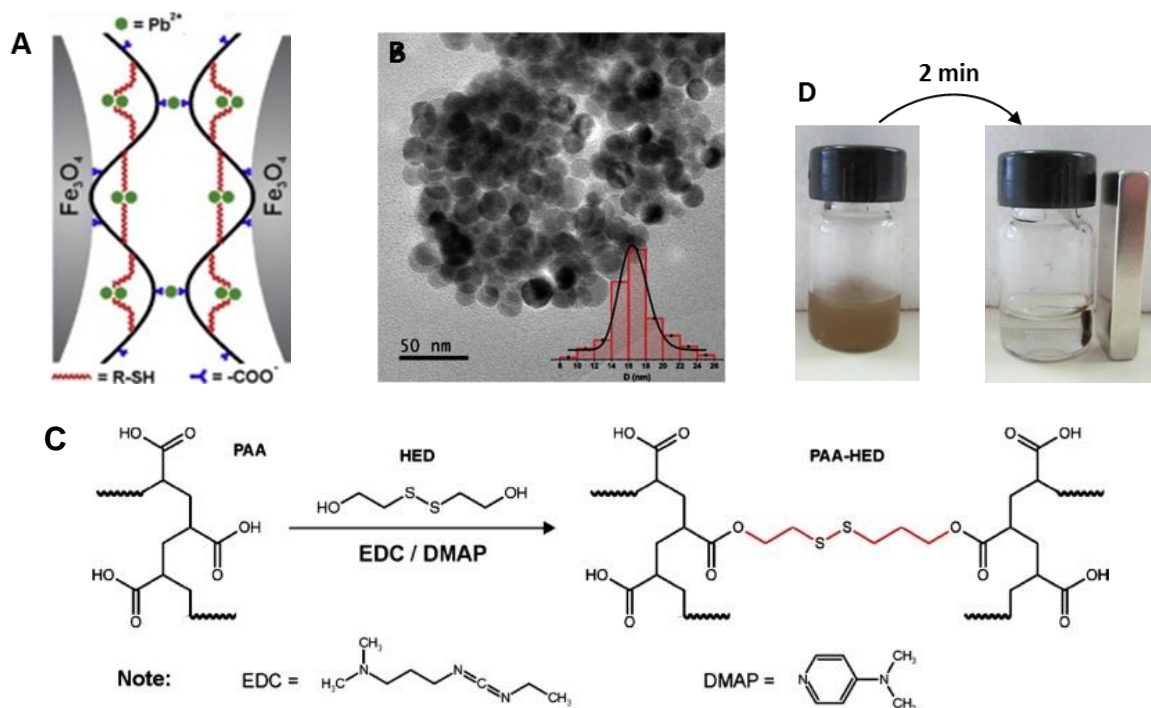


Figure 1. A) Esquema del nanosistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-HED y su interacción con $\text{Pb}(\text{II})$. B) TEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PAA-HED. C) Esquema de la reacción de obtención de PAA-HED. D) Dispersión de las NPs en la disolución de $\text{Pb}(\text{II})$ y su separación magnética con un imán externo.

El estudio de las interacciones entre el metal y las NPs por medio de XPS indica que el Pb(II) se coordina tanto a los grupos –COOH como a los –SH, obteniéndose así una eficiencia de remoción significativamente mayor que si se utilizan las NPs desnudas. Así, se evidencia la mejora en la capacidad adsorbente de las NPs al funcionalizarlas con un ligando macromolecular con múltiples sitios de adsorción. La versatilidad de esta propuesta radica en que, al tener la capacidad de variar en la síntesis del PAA-HED la proporción entre grupos –COOH y –SH, es posible aumentar la selectividad del adsorbente para un contaminante específico. Además, la capacidad de adsorción es sensible a mejorarse si se emplean otros polímeros ramificados que permitan una mejor interacción entre el metal pesado y los grupos funcionales.

CONCLUSIONES

La funcionalización de óxidos nanoestructurados de hierro con ligandos orgánicos permite el diseño inteligente de materiales híbridos para la adsorción y separación magnética de metales pesados. Un control preciso de la naturaleza y composición de los ligandos permite optimizar la selectividad y la eficiencia de remoción para un contaminante dado.

BIBLIOGRAFÍA

Mascolo, M.; Pei, Y.; Ring, T. (2013); *Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases*. *Materials*. 6: 5549-5567.

Odio, O. F.; Lartundo-Rojas, L.; Palacios, E. G.; Martínez, R.; Reguera, E. (2016); *Synthesis of a novel poly-thiolated magnetic nano-platform for heavy metal adsorption. Role of thiol and carboxyl functions*. *Appl. Surf. Sci.* 386: 160-177.

Odio, O.F.; Reguera, E. 2017. Nanostructured spinel ferrites: Synthesis, functionalization, nanomagnetism and environmental applications. En *Magnetic Spinel - Synthesis, Properties and Applications*. M. S. Seehra, ed. IntechOpen. Pp 185-216.

Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.G.; Noh, H.J.; Kim, J.Y.; Park, J.H.; Hwang, N.M.; Hyeon, T. (2004); *Ultra-largescale syntheses of monodisperse nanocrystals*. *Nat. Mater.* 3: 891-895.

Viltres, H.; Odio, O. F.; Reguera, E. 2019. Dendrimer-Based Hybrid Nanomaterials for Water Remediation: Adsorption of Inorganic Contaminants. En: *Nanohybrids in Environmental & Biomedical Applications*. S.K. Sharma, ed. CRC Press. Pp 279-298. Florida, EEUU.