

Enfoques Interdisciplinarios para la Sustentabilidad del Ambiente Producción y Ambiente Efluentes líquidos

Fotodegradación de contaminantes por nanopartículas magnéticas

Photodegradation of Pollutants by magnetic nanoparticles

F. Aparicio^a, L. Carlos^b y D. O. Mártire^a

^a Instituto Nacional de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, Argentina

faparicio@inifta.unlp.edu.ar

^b Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Neuquén, Argentina

Resumen

Las sustancias húmicas (SH) son los mayores constituyentes de la materia orgánica disuelta. Debido a la gran variedad de grupos orgánicos presentes en las SH, son buenos agentes complejantes de metales y a su vez, funcionan como adsorbentes de compuestos orgánicos. Además, su fotólisis conduce a la formación de varias especies reactivas, que incluyen estados tripletes reactivos, radicales hidroxilo, y oxígeno singlete molecular, entre otros¹. Las especies reactivas formadas mediante la fotólisis de las SH contribuyen a la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas naturales.

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) recubiertas con diferentes ácidos húmicos mediante el método de co-precipitación, según la técnica descrita por Carlos et al.². Las NPs se caracterizaron con diferentes técnicas (FT-IR, TGA, AFM-MFM), y se utilizaron como fotosensibilizadores de Carbamazepina (CBZ), un fármaco anticonvulsivo. Los experimentos fotoquímicos se realizaron con diferentes concentraciones de NPs, y durante diferentes períodos de tiempo. Se realizaron ensayos-control tanto en oscuridad como irradiando los contaminantes en ausencia de NPs para evaluar la contribución de la vía de fotosensibilización en los experimentos fotoquímicos. La concentración de cada uno de los contaminantes en función del tiempo de irradiación se determinó mediante espectroscopía UV-Vis y HPLC. Los resultados se ajustaron con una cinética de pseudo-primer orden, encontrándose una concentración óptima de NPs (500mg/L) y una degradación de CBZ del 25% al cabo de 24 hs.

Palabras clave: contaminantes emergentes; remediación de aguas.

Introducción

Estudios de monitoreo realizados tanto en efluentes de plantas de tratamiento de aguas como en cuerpos de aguas superficiales de diferentes partes del mundo muestran la presencia de concentraciones apreciables de varios tipos de contaminantes, siendo los fármacos una de las más importantes. Aunque se encuentran en bajas concentraciones (típicamente del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), constituyen un serio problema debido a que no se conocen sus potenciales efectos en seres humanos y ecosistemas naturales³.

El desarrollo de nanopartículas magnéticas de bajo costo para la remediación ambiental y detección de contaminantes ha atraído considerable atención en los últimos años^{4,5}. Estas nanopartículas se emplean como adsorbentes en tratamientos de aguas, dado que posibilitan de forma sencilla la separación y remoción de contaminantes mediante el empleo de campos magnéticos. Además,

se ha demostrado que nanopartículas de magnetita modificadas superficialmente con sustancias húmicas (SH) al ser irradiadas con luz UV-Visible, generan especies reactivas de oxígeno², por lo que serían capaces de producir la fotodegradación de contaminantes orgánicos acuosos.

En este marco, en el presente trabajo se estudia la remoción fotoinducida de carbamazepina (CBZ), promovida por nanopartículas (NPs) de magnetita modificadas superficialmente con dos tipos diferentes de ácidos húmicos.

Materiales y métodos

Síntesis de Nanopartículas de Magnetita: la síntesis de NPs que se realizó es una modificación del método publicado por Carlos et al.²: Se colocaron 4.17 g (0,015 mol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6,22 g (0,023 mol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 100 mL de H_2O ultrapura en un balón de 250 mL. En la boca del balón se colocó un termómetro para el control de la temperatura. La solución se calentó a 90°C, y se adicionaron rápida y secuencialmente 10 mL de solución de NH_4OH 25% p/v y 50 mL de solución 1% p/v de ácido húmico. La mezcla de reacción se mantuvo a 90°C durante 30 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente; el precipitado negro se separó magnéticamente del sobrenadante, y se lavó con agua ultrapura. Las partículas se secaron en estufa a 60°C durante 24 h. El sólido seco se molió en mortero hasta obtener un polvo fino que se guardó listo para ser utilizado en los experimentos. Se emplearon dos tipos de ácidos húmicos de distintos orígenes: un ácido húmico comercial Aldrich y otro de origen natural Leonardita (IHSS) para obtener las partículas LNPs y ANPs, respectivamente.

Las nanopartículas se caracterizaron con espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), y Microscopía de Fuerzas Atómicas y Magnéticas (AFM-MFM). Los espectros de absorción FT-IR se realizaron con un equipo Nicolet 380, acumulando 80 barridos con una resolución espectral de 4cm^{-1} . El análisis termogravimétrico se realizó con un equipo para Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico RIGAKU Thermo plus EVO, en atmósfera de N_2 y con una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta los 700°C . Para las Microscopías de Fuerzas Atómicas y Magnéticas se utilizó un Microscopio Multimode con unidad de control Nanoscope V (Veeco Instruments), con modo de Contacto Intermitente, colectando 384 líneas por barrido con una velocidad de 1 Hz. Para las imágenes normales (no magnéticas) se utilizó un cantilever de antimonio dopado con silicio y una punta R-TESPA de 8-12 nm de diámetro con una frecuencia de resonancia de 313-333 kHz y una constante de fuerza de 20-80 N/m Brucker). Para las medidas magnéticas se usaron puntas MESP con recubrimiento magnético de Co/Cr, cantiláver de antimonio dopado con silicio de 225 μm de longitud, frecuencia de resonancia de 50-100 kHz y constante de fuerza de 1-5 N/m.

Experimentos fotoquímicos: Se prepararon soluciones de los contaminantes de concentración inicial de $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y diferentes concentraciones ($300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de nanopartículas recubiertas con ácido húmico Leonardita (LNP). Se prepararon además dos ensayos control: a) repitiendo el experimento con las mismas concentraciones de LNP y CBZ pero en oscuridad; y b) la fotólisis directa de una solución de concentración $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbamazepina. Para irradiar las soluciones, se colocaron en un recipiente de vidrio cilíndrico de 500 mL de capacidad (4 cm de diámetro interno) sujeto en el centro de un reactor Rayonet equipado con 8 lámparas con $\lambda_{\text{máx}}$ de emisión a 350 nm. Se tomaron

muestras a períodos regulares de tiempo, se separaron magnéticamente las NP y se analizó la concentración de CBZ en función del tiempo de irradiación. La concentración de CBZ se determinó por HPLC usando un equipo Shimadzu (módulo portador de solvente LC-20AT, desgasificador on-line DGU-20^a5, detector UV-Vis de arreglo de diodos SPD-M20A, horno para columna CTO-10 A5 VP y auto-inyector SIL-20AAT), equipado con una columna de fase reversa Altech (C18, 4 mm d.i. 250 mm de longitud). La temperatura de la columna se mantuvo a 25°C. El volumen de inyección fue de 25 μ L. La fase móvil consistió de una mezcla isocrática de agua y acetonitrilo (1:1) con un flujo de 1 mL.min⁻¹. La longitud de onda del detector para la cuantificación fue de 220 nm.

Resultados y discusión

Caracterización: En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR de LNP, ANP y de los ácidos húmicos. La banda de absorción más importante en las muestras analizadas es la que se centra alrededor de los 3400 cm^{-1} y corresponde al estiramiento del enlace O-H de los grupos alcohol alifático, fenol y/o ácido carboxílico. La presencia de magnetita se confirma con la banda de estiramiento Fe-O a los 588 y 600 cm^{-1} ⁶. Se observan diferencias significativas entre las bandas

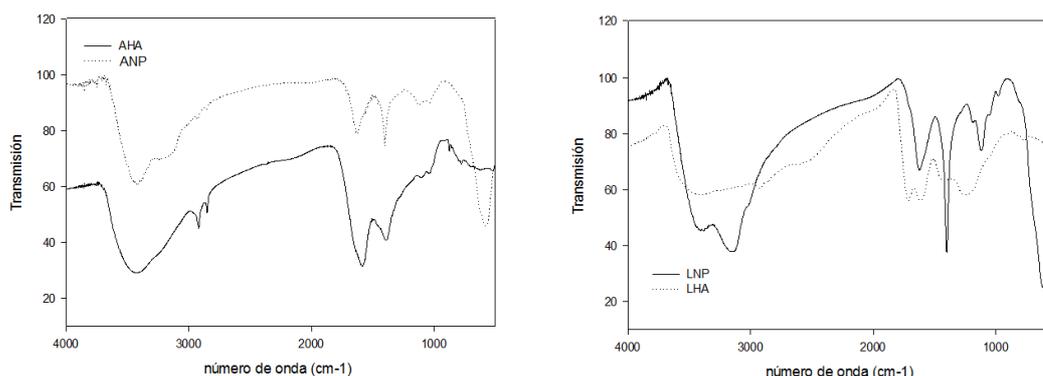


Figura 1: espectros FT-IR obtenidos para ANP y ácido húmico Aldrich (AHA), izquierda; y para LNP y ácido húmico Leonardita (derecha)

asignadas al estiramiento de los grupos C=O (~ 1400 y 1620 cm^{-1}) de LNP y ANP las bandas correspondientes a los ácidos húmicos libres. Estas diferencias son consistentes con la interacción de los aniones carboxilato con la superficie de FeO⁷ y sugieren que estos aniones juegan un papel importante en la unión entre los ácidos húmicos y la superficie de magnetita. Este resultado está de acuerdo con otros autores^{6, 8} y con la menor relación entre el número de grupos -COOH y -OH obtenida por titulación para las partículas en comparación con los ácidos húmicos libres. Así, la banda aguda en 1400 cm^{-1} observada tanto para LNPs como en ANPs (Figura 1) se asigna a la interacción del grupo -COO⁻ con el Fe.

Se registraron imágenes de altura (topográficas) y de fase de tres zonas diferentes de una muestra de LNP. Ambos tipos de imágenes son útiles para visualizar las partículas. Utilizando la punta R-TESPA (no magnética), se registraron imágenes topográficas a partir de las cuales se pudo determinar la presencia de agregados de 200-300 nm, partículas de 30-50 nm como así también partículas de 7-10 nm. En la Figura 2 se muestra el perfil de alturas sobre una imagen topográfica. Asimismo, se puede observar que las NPs son de forma aproximadamente esférica y que los agregados no presentan forma uniforme.

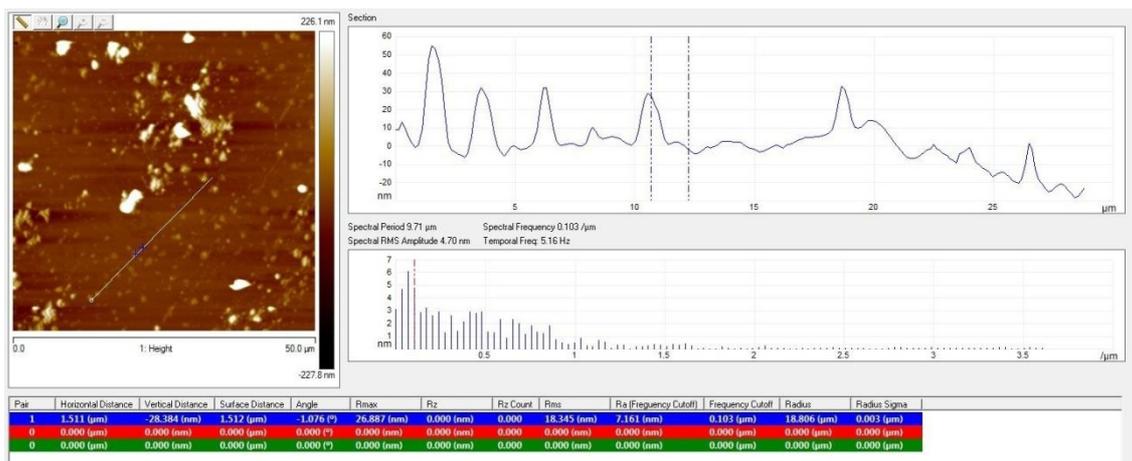


Figura 2: imagen topográfica obtenida con punta R-TESPA (no magnética). Se muestra el perfil de alturas y la presencia de agregados de mayor tamaño.

En la Figura 3 se muestran las curvas de TGA de las LNP. La pérdida de peso hasta 100°C se asigna a la evaporación de agua. Luego hasta aproximadamente 500°C se asigna la eliminación de materia orgánica químicamente adsorbida sobre la superficie de las nanopartículas (20.6%).

Experimentos Fotoquímicos:

Para comparar el efecto de la concentración de LNP en la degradación de CBZ se ajustaron los perfiles cinéticos con una ley de velocidad de pseudo-primer orden.

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de degradación de CBZ para los experimentos con diferentes concentraciones de LNP (incluida la fotólisis directa). Se observó que para un mismo tiempo de irradiación (6 h) el porcentaje de degradación resultó mayor para una concentración de LNP de 500 mg.L⁻¹. Dado que el efecto de la fotólisis directa de la CBZ en estas condiciones experimentales es despreciable, su fotodegradación debe estar fotosensibilizada por las LNP. Los resultados de los experimentos en oscuridad se realizaron con una concentración de LNP de 500 mg.L⁻¹, y luego de 6 h de contacto no se observó una disminución apreciable de la concentración remanente de CBZ.

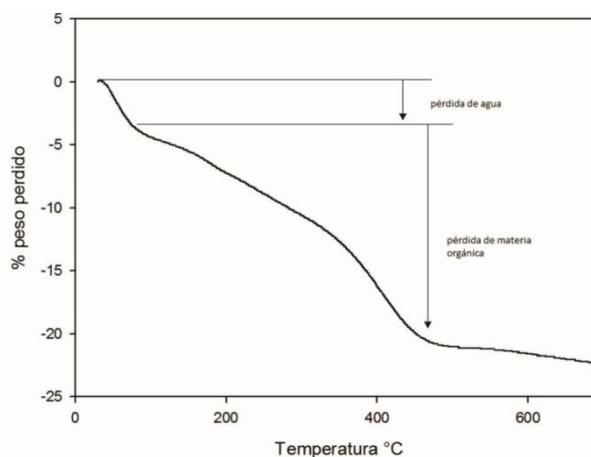


Figura 3: curva de TGA obtenida para LNP

Tabla 1: Efecto de la concentración de LNP (6 h de irradiación)

concentración de LNP (mg.L ⁻¹)	% de degradación
0 (fotólisis directa)	<3
300	3-5
500	16
1000	<3
1500	<3

Se repitió el ensayo en las mismas condiciones, con la concentración de LNP que produjo mayor degradación, pero durante 24 h, obteniendo un porcentaje de degradación del 22%. Se utilizó esta misma concentración de ANP, durante 24 h de irradiación en las mismas condiciones, obteniéndose una degradación del 25%.

Conclusiones

En este trabajo se prepararon y caracterizaron NPs de magnetita recubiertas con ácidos húmicos. Los resultados de FTIR confirmaron la existencia de magnetita y ácidos húmicos en las muestras y la participación de los grupos carboxilato en la interacción de ambos componentes. Las microscopias de AFM y MFM mostraron la presencia de NPs de aproximadamente 7 nm de diámetro que se agregan mostrando dominios magnéticos de mayor tamaño. El contenido de materia orgánica hallado por TGA fue del 20,6 %.

Se investigó la aplicación de suspensiones de las nanopartículas preparadas con los ácidos húmicos de Leonardita para fotosensibilizar la degradación de Carbamazepina, un anticonvulsivo, cuya presencia se ha observado en aguas superficiales en nuestro país. Los resultados muestran que la presencia de las NPs acelera apreciablemente la velocidad de fotodegradación de la Carbamazepina, lo que podría aplicarse en el tratamiento de aguas contaminadas con esta droga.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT, CIC (Buenos Aires) y CONICET. F. Aparicio agradece a CONICET por una beca doctoral. L. Carlos es investigador de CONICET y D. Mártire de la CIC (Buenos Aires).

Referencias

- 1- Cooper, W. J. *Adv. Chem. Ser.* (1989), 219, pp: 332-362
- 2 -Carlos, L. et al., 2012. *Separation and Purification Technology*, 91, pp.23–29.
- 3 -Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A., *Environ. Pollution* 158 (2010), 12, 3462-3471.
- 4- Carlos, L., Einschlag, F.S.G., González, M.C. and Mártire, D.O. (2013) Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. In "Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments (ed. F. S. García Einschlag y L. Carlos) ISBN 978-953-51-0882-5. Publisher: In Tech.
- 5- Tang, S.C.N., Lo, I.M.C. *Water Research* (2013), 47, 2613-2632.
- 6- D. Maity, D.C. Agrawal. *J. Magn. Magn. Mater.*, (2007), 308, pp 46-55.
- 7- Wiacek, G. E. Fryxell, C. Timchalk, M. G. Warner, *Environ. Sci. Technol.* (2007), 41, 5114-5119.
- 8- Liu, J. F., Z. S. Zhao, G. B. Jiang, *Environ. Sci. Technol.* (2008), 42, 6949-6954.