

Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano

Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles toward arsenic removal from drinking water

Ricardo Starbird-Pérez¹, Virginia Montero-Campos²

Fecha de recepción: 25 de noviembre del 2014

Fecha de aprobación: 3 de marzo del 2015

Starbird-Perez, R; Montero-Campos, V. Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Tecnología en Marcha*. Vol. 28, N° 3, Julio-Setiembre. Pág 45-54.

1 Laboratorio Institucional de Nanotecnología. Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos- CEQIATEC, Costa Rica. Correo electrónico: rstarbird@itcr.ac.cr

2 Laboratorio Institucional de Nanotecnología. Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos- CEQIATEC, Costa Rica. Correo electrónico: vmontero@itcr.ac.cr

Palabras clave

Aguas contaminadas; arsénico; nanopartículas de hierro.

Resumen

El objetivo de este estudio consiste en proveer un material de alta área de contacto, para ser empleado en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Se reporta la síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades superparamagnéticas, estabilizadas con ácido esteárico, así como su respectiva caracterización a través de técnicas espectrofotométricas, termogravimétricas y transmisión electrónica, siendo evidente que la presencia de un emulsificante es determinante para la estabilización de la fase del óxido de hierro (maghemita o magnetita) con propiedades magnéticas. El material obtenido muestra adecuadas propiedades para ser utilizado en el tratamiento de agua de consumo humano.

Keywords

Water sources; arsenic; iron nanoparticles.

Abstract

The aim of this study is to provide a material with large contact area, to be used in the removal of arsenic from water sources. This work report on the synthesis of iron nanoparticles with superparamagnetic properties, stabilized using stearic acid and their respective characterization by infrared spectrophotometric, thermogravimetric and electronic transmission techniques. The presence of an emulsifier is decisive for the stabilization of iron oxide phase (maghemite or magnetite) with magnetic properties. The resulting material shows promissory properties to be used for drinking water treatment.

Introducción

La nanotecnología puede ser aplicada en la resolución o mejoramiento de problemas relacionados con la calidad del agua, siendo la síntesis de nanopartículas una alternativa a estudiar. Es posible proveer soluciones a problemas del agua mediante la remoción de contaminantes tales como bacterias, virus, metales pesados o plaguicidas (Yean, 2008). Este tipo de alternativas en el tratamiento del agua se reconocen como económicas, eficaces, eficientes y sostenibles. Su uso permite que los procesos de tratamiento sean menos contaminantes en comparación con los métodos tradicionales; además, en general, se necesita menos mano de obra, capital y energía.

Específicamente, en las aplicaciones destinadas al tratamiento de agua de consumo humano contaminada con arsénico se han utilizado nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para adsorber al contaminante y, posteriormente ser removidas aplicando campos magnéticos externos. En este sentido, se han presentado aplicaciones hasta pruebas de laboratorio, a nivel de dispositivos magnéticos aplicados, actualmente se encuentran solo bajo patentes.

Las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro son susceptibles a la oxidación por el aire durante la síntesis o al ser agregadas a un sistemas acuosos (Kadokia, 2008), perdiendo su propiedad magnética. El control del tamaño y la polidispersidad son muy importantes debido a que las propiedades de los nanocristales dependen fuertemente de la dimensión de las nanopartículas; sólo partículas de magnetita con un tamaño menor de 30 nanómetros exhiben

propiedades superparamagnéticas que las hacen propensas a los campos magnéticos (Luciano-Carlos, F., García-Einschlag, M., González-Mártire, 2013).

El carácter magnético de la estructura del óxido de hierro varía de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de magnetita (Fe_2O_4). Las condiciones de síntesis tienen un efecto en la estructura final del óxido de hierro (Teja & Koh, 2009), siendo indispensable el uso de un emulsificante durante la síntesis en fase líquida para estabilizar la fase de magnetita. Este emulsificante provee alternativas para posibles modificaciones estructurales, además de estabilizar las nanopartículas de hierro con diámetros menores a los 20 nanómetros, dado que en este rango muestran comportamientos super-paramagnéticos a temperatura ambiente (Teja & Koh, 2009).

Dependiendo de la aplicación, se encuentran en la literatura varios métodos para sintetizar nanopartículas magnéticas, por ejemplo: coprecipitación, micelas inversas, tecnología de micro-emulsión, síntesis sol-gel, reacciones hidrotérmicas, reacciones de hidrólisis y termólisis, síntesis de inyección de flujo (Laurent et al., 2008).

En este trabajo se utilizó la técnica de coprecipitación con emulsión por inversión de fases, junto con su caracterización por medio de rayos X, termo-gravimetría, microscopía de transmisión electrónica y espectroscopia de infrarrojo (FTIR y Raman). Todas estas técnicas confirman la naturaleza magnética de las partículas de hierro y su estabilización a nano-escala.

Materiales y métodos

Materiales

Se utilizaron sales de hierro como cloruro de hierro (II)·4 H₂O y cloruro de hierro (III) ·6 H₂O de la casa comercial MERCK usados tal y como se recibieron. Solventes como isopropanol (Grado de síntesis, Merck), metanol (grado HPLC, Merck), tetrahidrofurano (Grado de síntesis, MERK) y nitrógeno (ultra alta pureza 99,999%), amoníaco (grado de síntesis) y ácido esteárico (Grado industrial 90 %) fue recristalizado en isopropanol antes de ser utilizado.

Método

La síntesis de las nanopartículas se basó en la metodología reportada por Moore et al, con algunas modificaciones (Moore, Evans, Shen, & Hodson, 2001). Básicamente se tomaron 1,14 gramos (4,2 mmoles) de FeCl₃ y se disolvieron en 75 ml de isopropanol, previamente purgado con nitrógeno (99,999%) y se mantiene con agitación constante a 50 °C. A esta disolución de hierro (III) se le agregó 0,47 gramos (2,4 mmoles) de FeCl₂, manteniendo una proporción Fe³⁺/Fe²⁺ 2:1 por 40 minutos. Luego, se añadió amoníaco acuoso, gota a gota, no más de 1 ml, dándose la precipitación de un sólido negro. Estas partículas debieron de ser lavadas con metanol, usando un imán o centrifugación para promover la sedimentación. Se mezclaron 284 mg de ácido esteárico en 50 ml de metanol y se agrega esta disolución a las partículas lavadas. Esta mezcla se colocó en un baño ultrasónico por 5 minutos para promover la formación y estabilización de las micelas. Finalmente, se disuelven las partículas en tetrahidrofurano (THF).

Análisis

La espectroscopia de Raman y de transmisión de infrarrojo (FTIR) fueron llevados a cabo en un equipo Thermo DXR (láseres de 780 y 532 nm) y un Thermo Nicolet 380, respectivamente. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA modelo SDTQ600, a 10 °C/min en

atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 10 ml/min. Mientras que el análisis de difracción de rayos X se realizó en un PANalytical modelo Empyrean. Finalmente las micrografías de transmisión electrónica se obtuvieron en un Microscopio Electrónico JEOL modelo Jem-2100, con un potencial de 100 kV.

Resultados

La disolución de sales de hierro $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presenta un color naranja que cambia con la formación un precipitado negro al agregar el amoníaco en atmósfera de nitrógeno, como se muestra en la reacción de la figura 1,a.. Este precipitado (óxido de hierro) es sensible a campos magnéticos (fase magnetita). La muestra fue lavada con metanol y estabilizada con ácido esteárico. La presencia de oxígeno tiene un efecto en la síntesis, favoreciendo la fase de hematita (color naranja), con propiedades paramagnéticas. El cambio de fase se puede dar en ausencia del ácido esteárico (surfactante), por lo que la estabilización de las nanopartículas es fundamental, para mantener naturaleza magnética de las partículas. Se espera, dada la interacción con el solvente polar (metanol), que la cola del surfactante este aglomerada (figura 1,b) pero al cambiar el solvente a tetrahidroxifurano (THF) (figura 1,c) se da una inversión de fases, dado que colas del ácido carboxílico se solventarán dispersando más eficientemente las nanopartículas (figura 1,b).

El THF puede ser fácilmente evaporado, permitiendo realizar análisis de composición y estructura a las nanopartículas tal como se muestra en la figura 1.

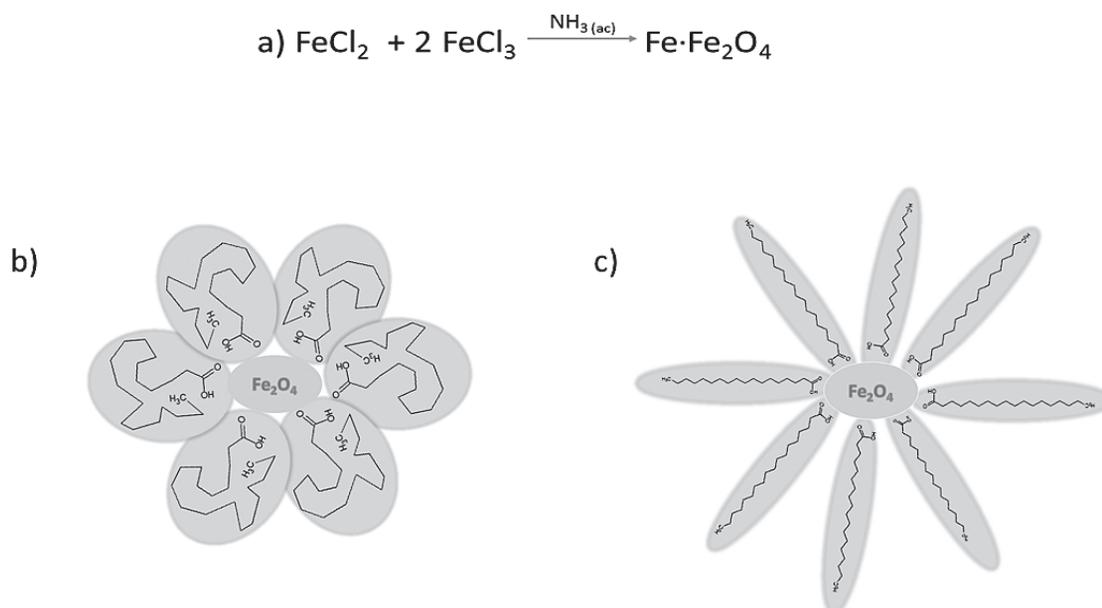


Figura 1. a) reacción para la formación de óxido de hierro, b) partícula estabilizada por ácido esteárico en propanol (solvente polar) y c) partícula estabilizada en tetrahidrofurano.

Respecto a la composición química, la difracción de rayos x (figura 2,a) coincide con los datos reportados por Sun en el 2002 (Sun & Zeng, 2002), utilizando una fuente de radiación de cobalto. En las muestras estabilizadas con ácido esteárico evidencian señales a 22, 36, 42, 51, 68 y 75 grados, que coinciden con los valores reportados para las nanopartículas de hierro (Sun & Zeng, 2002). El difractograma de las nanopartículas presenta ruido, apreciable respecto a la

muestra de hematita pura (figura 2,b). Esto se puede deber a la presencia del emulsificante, rico en señales en la misma región (véase figura 2,c).

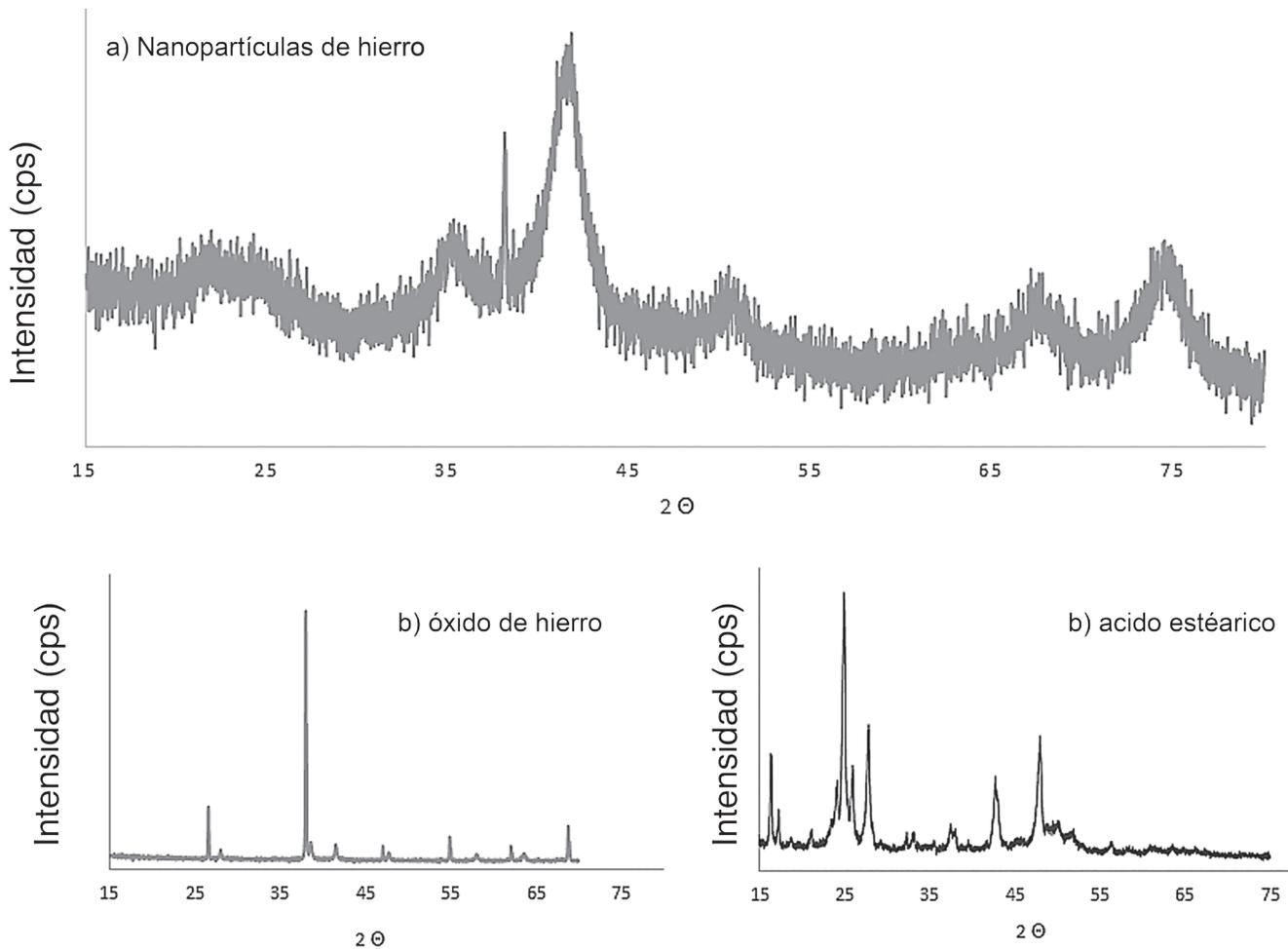


Figura 2. Difractometría de rayos x, para la magnetita (a) y para el hematita (b) obtenida utilizando la misma metodología pero en ausencia de emulsificante (c).

La naturaleza de la sustancia fue confirmada utilizando espectroscopia de Raman, la muestra de referencia óxido de hierro (hematita) (figura 3,b) muestra señales fuertes a 226, 292 y 409 cm^{-1} , la relación de intensidad entre las señales 226/292 cm^{-1} en la hematita indican alguna heterogeneidad y cristalinidad a micro-escala (Chourpa et al., 2005); mientras tanto la muestra de magnetita presenta picos no resueltos a 671 y 712 cm^{-1} (figura 3,a) ausentes en la muestra de hematita y que coinciden con la señal de la magnetita pura (de Faria, Silva, & de Oliveira, 1997) (Shebanova & Lazor, 2003).

El análisis termogravimétrico (fig. 4,a) demuestra la presencia de aproximadamente 3% de contenido de agua en la muestra, posiblemente proviene del agua atrapada en la nano-partícula durante el proceso de síntesis. La temperatura inicial de descomposición (onset) a 180 °C, con un máximo pico de descomposición de 290 °C coincide con el proceso de descomposición del ácido esteárico utilizado como emulsificante (ver figura 4,b). Existe un segundo proceso térmico a 317 °C con un pico máximo de descomposición de 380 °C, asociado al cambio de fase del óxido de hierro (de FeOOH a Fe_2O_3) (Feng, 1993). En la composición de las nanopartículas se puede estimar que alrededor de un 9% pertenece al ácido esteárico (dado que se descompone

completamente a 300 °C), mientras que debido a la pérdida de agua asociado al cambio de fase del óxido de hierro, se pierde aproximadamente un 11% de la masa, dejando cenizas de un 70% que corresponden al óxido de hierro.

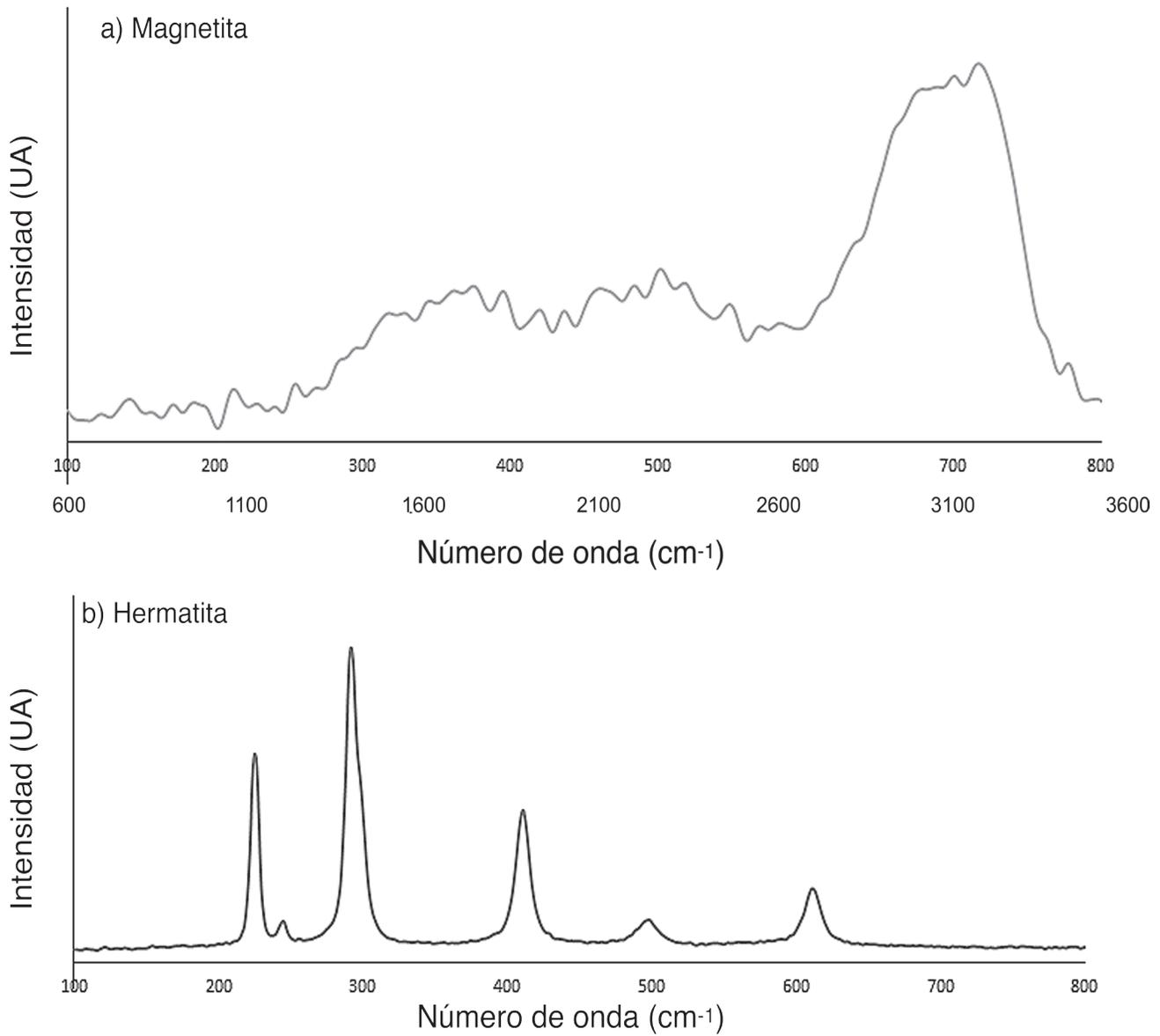


Figura 3. Espectroscopia de Raman de las nanopartículas magnéticas de hierro estabilizadas con ácido esteárico (a) y la hematita obtenida utilizando la misma metodología en ausencia de surfactante (b).

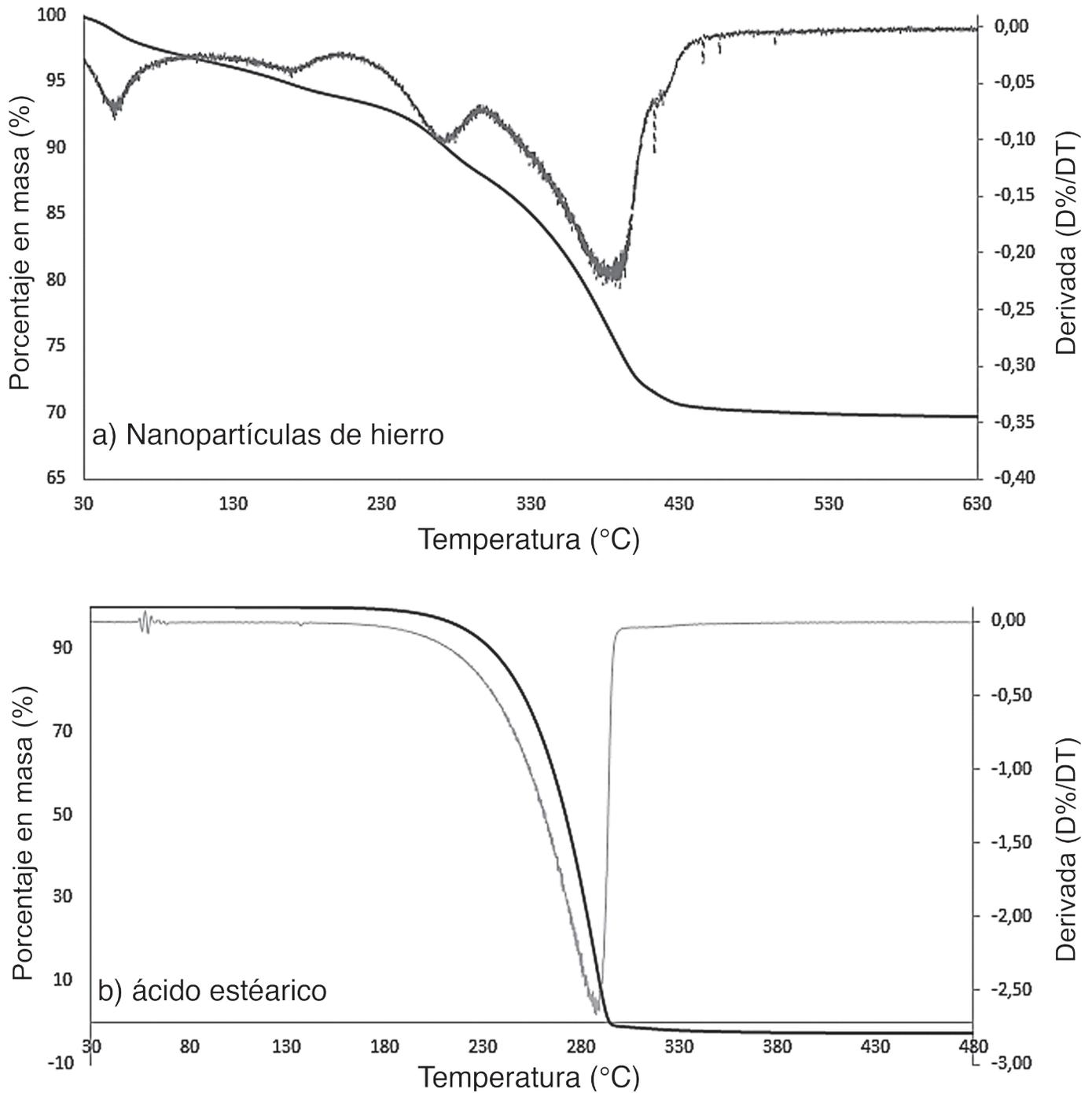


Figura 4. Termogramas de las nanopartículas de hierro estabilizadas con ácido esteárico (a) y del ácido esteárico recristalizado (b).

La interacción entre el óxido de hierro y el ácido carboxílico fue reportada por Zhang en 2006, ellos indican que mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) es posible observar la interacción entre óxido de hierro y el grupo carboxilo del ácido esteárico, utilizado como emulsificante (Zhang, He, & Gu, 2006). Mediante la espectroscopia de infrarrojo es posible apreciar la pérdida de la banda a 1697 cm^{-1} (ver figura 5, curva superior), correspondiente a la señal del ácido esteárico y casi desaparece cuando se analiza en las nanopartículas

estabilizadas (ver figura 5, curva inferior). Lo que confirma la interacción de las nanopartícula con el grupo carboxílico del emulsificante. Además es posible observar la presencia de una señal ancha entre los 3000 y 3600 cm^{-1} , debido a agua retenida durante la síntesis observada en el análisis termogravimétrico.

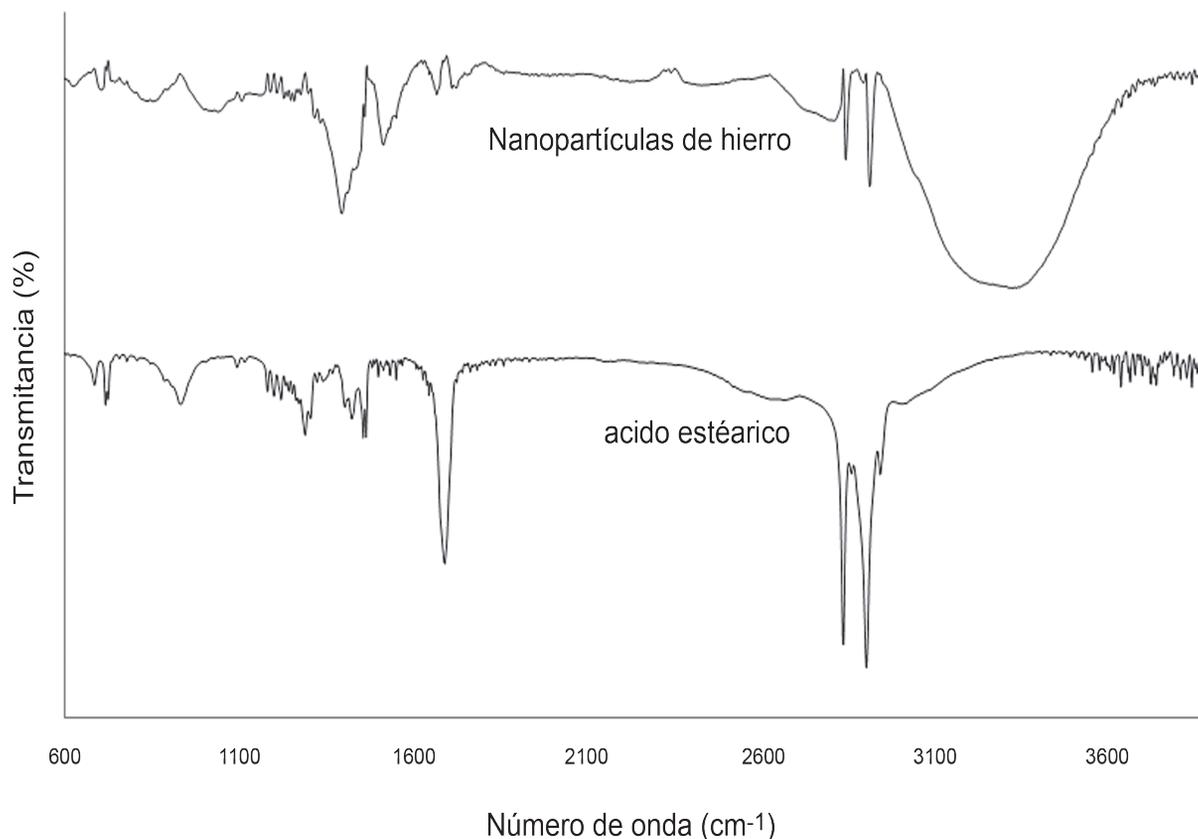


Figura 5. espectro de infrarrojo de las nanopartículas magnéticas de hierro estabilizadas con ácido esteárico (arriba) y el ácido esteárico recristalizado (abajo).

Finalmente el análisis de la nanoestructura se realizó por microscopía de transmisión electrónica (figura 6), que permite observa partículas en el rango de los 150 nanómetros. El tamaño de las partículas está definido por el surfactante, que funciona como matriz y presenta una interaccionando con el óxido de hierro, como demuestra la técnica de FTIR. Las variaciones en la concentración y/o el material van a tener un efecto en la forma final de la nanopartícula, de allí la importancia de continuar la investigación en las variables que afectan la síntesis, para lograr un mayor control en las propiedades finales de las nanopartículas.

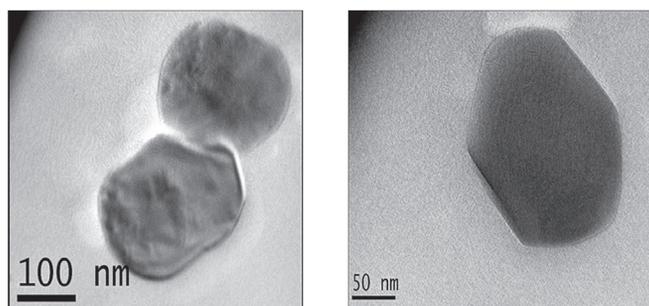


Figura 6. Imágenes de transmisión electrónica (TEM) de las nanopartículas de hierro estabilizadas por el ácido esteárico.

Conclusiones

Es posible sintetizar nanopartículas de hierro en el rango de los 150 nanómetros con propiedades magnéticas, por inversión de fases, empleando ácido esteárico como estabilizador. El grupo carboxilo del ácido esteárico muestra una interacción con las partículas de hierro, lo que permite mantener la fase magnetita estable y con esto conservar las propiedades magnéticas. Estas partículas pueden ser usadas en la remoción de contaminaciones del agua o como aditivo en otras aplicaciones.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a Teodolito Guillén Girón de la Escuela de Materiales por los análisis de difracción de rayos X. A Luis Fernando Alvarado del Laboratorio Institucional de Nanotecnología por las imágenes de las partículas; además, el apoyo de Dionisio Gutiérrez Fallas y Laura Rojas Rojas en la obtención de los espectros de Raman. Finalmente, a Ana Lucía Moya por sus labores como asistente.

Referencias

- Chourpa, I., Douziech-Eyrolles, L., Ngaboni-Okassa, L., Fouquenot, J.-F., Cohen-Jonathan, S., Soucé, M., ... Dubois, P. (2005). Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. 1395–1403. doi:10.1039/b419004a.
- De Faria, D. L. A., Silva, S. V., & de Oliveira, M. T. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. 873–878. doi:10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- Feng, Z. (1993). Agglomeration and Phase Transition of a Nanophase Iron Oxide Catalyst. (2), 510–519. doi:10.1006/jcat.1993.1294.
- Kadokia, K. (2008). Removal of Arsenic Contamination from Water Using Magnetite Nanoparticles | The National High School Journal of Science. Retrieved from <http://nhsjs.com/2012/removal-of-arsenic-contamination-from-water-using-magnetite-nanoparticles/>.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. (6), 2064–110. doi:10.1021/cr068445e.
- Luciano-Carlos, F., García-Einschlag, M., González-Mártire, D. (2013). (F. S. Garca Einschlag, Ed.). InTech. doi:10.5772/3443.
- Moore, R. G. ., Evans, S. ., Shen, T., & Hodson, C. E. (2001). Room-temperature single-electron tunnelling in surfactant stabilised iron oxide nanoparticles. (2), 253–261. doi:10.1016/S1386-9477(00)00279-4.

- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum. 424–430. doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9.
- Sun, S., & Zeng, H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles., 8204–8205. doi:10.1021/ja026501x.
- Teja, A. S., & Koh, P.-Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
- Yean, S. J. (2008). Rice University. Retrieved from <http://hdl.handle.net/1911/22252>.
- Zhang, L., He, R., & Gu, H. C. (2006). Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. 2611–2617. doi:10.1016/j.apsusc.2006.05.023.