

UCH-FC
MAB-Q
S 161
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“REMOCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS CLORADOS
PRESENTES EN MEDIO ACUOSO, EMPLEANDO POLÍMEROS
DE β -CICLODEXTRINA (NANOSPONJAS)
FUNCIONALIZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$
TIPO *CORE SHELL*”**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de:

Magíster en Ciencias Químicas

Sebastián Andrés Salazar Sandoval

Director de Tesis: Dr. Paul Jara



2017
Santiago – Chile

ESCUELA DE POSTGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – U. DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el trabajo de tesis, presentado por el candidato:

SEBASTIÁN ANDRÉS SALAZAR SANDOVAL

“REMOCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS CLORADOS PRESENTES EN MEDIO ACUOSO, EMPLEANDO POLÍMEROS DE β -CICLODEXTRINA (NANOESPONJAS) FUNCIONALIZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ TIPO CORE SHELL”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de defensa privada, rendido el 20 de Junio de 2017.

Director de Tesis:

Dr. Paul Jara

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Nicolás Yutronic (Presidente)

Dr. Carlos Díaz

Dr. Domingo Ruiz

.....
.....
.....

Santiago de Chile, 2017

Con mucho amor a mi madre, mi padre y mis hermanas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia: mi madre Carmen Gloria y a mis hermanas Carmen Paz y Antonia, por acompañarme en este proceso y a motivarme a seguir adelante. Sin duda son lo más importante que tengo. Agradezco también a mi padre José, quien me gustaría que pudiese compartir este momento con nosotros. Siempre te llevaré en mi memoria y corazón.

Agradecer también a mis abuelos, tíos y primos, con quienes compartimos agradables instancias de esparcimiento, risas y buena compañía, pero que también siempre están presentes en los momentos de dificultad.

Quiero agradecer a todos mis amigos y amigas, tanto de la vida como los que hice en esta Universidad. Un grupo variopinto y muy cálido, que me hizo pasar muchos gratos momentos y que son como familia para mí.

Ahora, agradezco al Dr. Paul Jara por aceptarme en su laboratorio como estudiante, por su buena disposición, apoyo y por incluirme en las actividades extraprogramáticas que se llevaban a cabo entre los compañeros de laboratorio (como amigo secreto, cumpleaños y comidas).

Agradezco también al Dr. Nicolás Yutronic, quien además de haber sido un gran presidente de comisión, siempre tiene algo gracioso que decir para subir el ánimo.

Agradecer también al Dr. Juliano Denardin y a su equipo, del departamento de Física de la USACH, por su desinteresada ayuda con las técnicas de Magnetización y TEM.

Finalmente, agradecer a los integrantes de mi comisión: el Dr. Carlos Díaz y el Dr. Domingo Ruiz. Su apoyo y buenos consejos fueron fundamentales para poder terminar este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iii
BIOGRAFÍA DEL AUTOR	iv
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Nanociencia y nanotecnología	1
1.2. Nanopartículas de oro: Propiedades y aplicaciones	2
1.2.1. Bio-sensores	5
1.2.2. Hipertermia.....	5
1.2.3. Mejora de imagen por contraste	6
1.2.4. Entrega inteligente de fármacos	6
1.3. Nanopartículas magnéticas: Propiedades y aplicaciones	7
1.3.1. Ferrofluidos	9
1.3.2. Tratamiento de aguas residuales.....	10
1.3.3. Aplicaciones biológicas.....	10
1.4. Nanopartículas tipo <i>Core Shell</i>	11
1.5. Nanoesponjas	13
1.5.1. NS sintetizadas de Carbamatos	16
1.5.2. NS sintetizadas a partir de Carbonatos.....	17
1.5.3. NS como alternativa para remover contaminantes de medio acuoso	18
1.6. HIPÓTESIS DE TRABAJO	20
1.7. Objetivos	22
1.7.1. Objetivo General	22
1.7.2. Objetivos Específicos	22
II. METODOLOGÍA	23
2.1. Materiales.....	23

2.2.	Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (magnetita)	23
2.3.	Síntesis de nanopartículas Fe ₃ O ₄ estabilizadas con Citrato	23
2.4.	Síntesis de Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ /Au tipo <i>core shell</i>	24
2.5.	Síntesis de Nanoesponjas	24
2.6.	Caracterización de las Nanoesponjas y nanopartículas.....	25
2.6.1.	Resonancia magnética nuclear de protones unidimensional	25
2.6.2.	Difracción de Rayos X de polvo	25
2.6.3.	Análisis Térmico Gravimétrico	26
2.6.4.	Espectrofotometría de absorción	26
2.6.5.	Dispersión dinámica de la luz	26
2.6.6.	Microscopía electrónica de transmisión	26
2.6.7.	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva	27
2.6.8.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	27
2.6.9.	Magnetización de saturación	28
2.7.	Interacción de los compuestos aromáticos clorados con las NS	28
III.	NANOESPONJAS.....	30
3.1.	Caracterización de las Nanoesponjas	30
3.1.1.	Análisis térmico-gravimétrico (TGA)	30
3.1.2.	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier	32
3.1.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33
3.1.4.	Resonancia magnética nuclear unidimensional de protones (¹ H)	34
3.1.5.	Difracción de Rayos X	36
IV.	NANOPARTÍCULAS DE Fe ₃ O ₄ Y TIPO <i>CORE SHELL</i>	37
4.1.	TEM, DLS, EDS de Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (Magnetita).....	37
4.2.	TEM, DLS, EDS de las Nanopartículas Fe ₃ O ₄ /Au tipo <i>core shell</i>	39
4.3.	Espectrofotometría UV-Visible	40
V.	INTERACCIÓN ENTRE LAS NS Y LOS HUÉSPEDES	41
5.1.	Curvas de Calibración	41
5.2.	Constantes de asociación de los complejos NS/4-CPA y NS/TCF	43
5.3.	¹ H-NMR de los complejos NS/4-CPA y NS/TCF	45
5.4.	Concentración de los adsorbatos en solución luego de emplear las NS	49
5.4.1.	Ensayos con distintas masas de NS	49
5.4.2.	Ensayos a distintos tiempos de exposición.....	50

5.4.3.	Estudios cinéticos	54
5.4.4.	Isotermas de adsorción y determinación de capacidad de adsorción	57
5.4.5.	Reutilización de las NS	61
VI.	FUNCIONALIZACIÓN NANOESPONJAS- <i>CORE SHELL</i>	62
6.1.	Unión NS-NPs tipo <i>core shell</i>	62
6.2.	Caracterización de las NS funcionalizadas	63
6.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS.....	63
6.2.2.	Reflectancia difusa	64
6.2.3.	Magnetización de Saturación	65
VII.	CONCLUSIONES	66
VIII.	BIBLIOGRAFÍA.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática del plasmón de superficie localizado [1].....	2
Figura 2. Aplicaciones biomédicas para las AuNPs [13]	4
Figura 3. Estructura de la Magnetita (cúbica, $Fd3m$). El círculo verde corresponde a Fe^{+3} , el negro a Fe^{+2} y el rojo a O^{-2}	7
Figura 4. Orden magnético en materiales	8
Figura 5. Representación esquemática del orden magnético en materiales ferromagnéticos bulk y en NPs (en ausencia y presencia de campos magnéticos externos) [29].....	9
Figura 6. Representación esquemática del mecanismo de formación de las nanopartículas tipo core shell [58].....	12
Figura 7. Estructura de la CD	14
Figura 8. Síntesis de Nanoesponjas, empleando un carbamato como linker [10]	16
Figura 9. Síntesis de NS, empleando carbonatos como linker [24].....	17
Figura 10. Comparación entre las NS y el carbón activado	20
Figura 11. Estructuras del ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA, izquierda) y del 2, 3, 4, 6 tetraclorofenol (TCF, derecha)	21
Figura 12. Representación esquemática de la formación de las Nanoesponjas, empleando como precursores β -CD y DPC [26]	25
Figura 13. Patrón del TGA, el cual muestra la estabilidad de las NS hasta $330^{\circ}C$	30
Figura 14. Patrón del TGA para los precursores de las NS. TGA de la β -CD (izquierda) y DPC (derecha)	31
Figura 15. Espectros FT-IR de la NS (rojo) y β -CD (negro).....	32
Figura 16. Micrografías SEM de la β -CD Nativa (imagen superior, escala $100\ \mu m$) y de la NS (imagen inferior, escala $500\ \mu m$)	33
Figura 17. Comparación de los espectros 1H -NMR de la β -CD (abajo) y de las NS (arriba)	34
Figura 18. Estructura molecular de las NS sintetizadas a partir de β -CD y Carbonatos	35
Figura 19. Difractogramas de Rayos X para la β -CD (rojo) y para la NS (negro)	36
Figura 20. Micrografías TEM de las nanopartículas de Magnetita	37
Figura 21. DLS de las Nanopartículas de Magnetita (izquierda) y EDS de las Nanopartículas de Magnetita (derecha).....	38
Figura 22. Patrón XRD de las nanopartículas de Magnetita sintetizadas	38
Figura 23. Micrografías TEM de las nanopartículas de Fe_3O_4/Au tipo core shell (izquierda), con su respectiva difracción por electrones (derecha)	39
Figura 24. DLS de las nanopartículas tipo core shell (izquierda) y EDS de las nanopartículas tipo core shell (derecha).....	40

Figura 25. Espectro UV-Vis de las MNPs (negro) y NP core shell (amarillo).....	41
Figura 26. Gráfico de absorbancias vs concentración de 4-CPA en solución acuosa	42
Figura 27. Gráfico de absorbancias vs concentración de TCF, en solución acuosa	42
Figura 28. Gráfico de concentración de los huéspedes en solución acuosa, en función de la cantidad de NS empleada	44
Figura 29. Comparación de espectros $^1\text{H-NMR}$ unidimensional, para 4-CPA (negro), NS (verde) y el complejo NS/4-CPA (rojo).....	46
Figura 30. Comparación de los espectros $^1\text{H-NMR}$ unidimensional, para el TCF (negro), NS (verde) y el complejo NS/TCF (rojo)	47
Figura 31. Espectros UV-Vis para el 4-CPA (izquierda) y para el TCF (derecha)	50
Figura 32. Espectros UV-Vis para el TCF (izquierda) y para el 4-CPA (derecha), a distintos tiempos de interacción con las NS.....	51
Figura 33. Atrapamiento (%) de los huéspedes, empleando NS, en función del tiempo.....	52
Figura 34. Cinéticas de adsorción para el TCF (izquierda) y el 4-CPA (derecha)	55
Figura 35. Modelo de pseudo-primero orden para la adsorción de TCF (izquierda) y para 4-CPA (derecha)	56
Figura 36. Modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de TCF (izquierda) y 4-CPA (derecha) ...	56
Figura 37. Isotermas de adsorción para 4-CPA (izquierda) y TCF (derecha)	59
Figura 38. Porcentaje de 4-CPA removido de solución acuosa, tras emplear la NS repetidos ciclos	61
Figura 39. Respuesta magnética de las NS funcionalizadas, luego de ser secadas al vacío (a) y en suspensión (b)	62
Figura 40. Imagen SEM de las NS funcionalizadas con nanopartículas tipo core shell.....	63
Figura 41. EDS de las nanopartículas tipo core shell adheridas a las NS. No se muestra el % de C, producto de la composición del soporte para la muestra	64
Figura 42. Espectros UV-Vis de las NPs de magnetita (negro), NPs CS (rojo) y NPs CS adheridas a las NS (azul)	64
Figura 43. Magnetización de Saturación para las Nanopartículas de Magnetita (izquierda) y para las nanopartículas inmovilizadas sobre las NS (derecha)	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Métodos de síntesis comunes y agentes estabilizantes de AuNPs	3
Tabla 2. Métodos más comunes de síntesis de MNPs y factores que influyen en la reacción	11
Tabla 3. Características de la α -CD, β -CD y γ -CD	14
Tabla 4. Datos de compuestos de inclusión de las NS	19
Tabla 5. Cantidad de reactivo empleado en la formación de NS	25
Tabla 6. Temperaturas de pérdida de agua y de descomposición de las NS y precursores	31
Tabla 7. Comparación de los desplazamientos químicos, entre la β -CD y la NS	35
Tabla 8. Coeficientes de extinción molar para 4-CPA y para TCF	43
Tabla 9. Valores de K obtenidos para los complejos 4-CPA/NS y TCF/NS. Comparación con K obtenidas para complejos con β -CD	45
Tabla 10. Desplazamientos químicos para las señales, correspondientes a la matriz y el huésped 4-CPA, comparados con los desplazamientos observados para el compuesto de inclusión	47
Tabla 11. Desplazamientos químicos para las señales, correspondientes a la matriz y el huésped TCF, comparados con los desplazamientos observados para el compuesto de inclusión	48
Tabla 12. Remoción de solución acuosa de los huéspedes 4-CPA y TCF, empleando distintas masas de NS	49
Tabla 13. Concentraciones residuales del huésped en solución (C_e) y concentraciones del huésped (Q_e) en el equilibrio	52
Tabla 14. Comparación entre los C_e , y Q_e obtenidos, con CD nativa, GAC y NS	53
Tabla 16. Valores obtenidos para K_1 . Fit de pseudo-primer orden	56
Tabla 17. Valores obtenidos para K_2 . Fit de pseudo-segundo orden	57
Tabla 18. Valores de Q_m obtenidos, para el huésped 4-CPA	59
Tabla 19. Valores de Q_m obtenidos, para el huésped TCF	60

LISTA DE ABREVIATURAS

β -CD	β -Ciclodextrina
NS	Nanoesponja
DPC	Difenilcarbonato
NPs CS	Nanopartículas tipo <i>Core Shell</i>
TGA	Análisis térmico gravimétrico
^1H -RMN	Resonancia magnética nuclear de protones
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Ms	Magnetización de saturación
EDX	Espectrometría de dispersión de energía de Rayos X
UV-Vis	Espectrofotometría ultravioleta visible
MNPs	Nanopartículas magnéticas
Bulk	Material a nivel volumétrico o sólido metálico
DRX	Difracción de Rayos X
AuNps	Nanopartículas de Oro
EtOH	Etanol
CI	Compuesto de Inclusión
HAuCl ₄	Ácido tetracloroáurico
C ₂ D ₆ OS	Dimetil Sulfóxido Deuterado
TCF	2,3,4,6 Tetraclorofenol
4-CPA	Ácido 4-clorofenoxiacético
TMAH	Hidróxido de tetrametilamonio
N ₂	Atmósfera de Nitrógeno
Ar	Atmósfera de Argón
Fe ₃ O ₄	Magnetita
μL	Micro litros (10^{-6} L)
mM	Milimolar (10^{-3} M)
Hz	Hertz
μg	Microgramo (10^{-6} g)
ng	Nanogramo (10^{-9} g)
ppb	Partes por billón ($\mu\text{g/L}$)
ϵ	Coefficiente de extinción molar
GAC	Carbono activado granular

RESUMEN

Este trabajo de Magíster consistió en el estudio de los polímeros de β -Ciclodextrina (Nanosponjas) funcionalizadas con nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ del tipo *core shell*, con potenciales aplicaciones en la remoción de compuestos aromáticos clorados en medio acuoso. En una primera etapa, se obtuvieron nanoesponjas (NS) a partir de β -CD y difenilcarbonato como ligando. Las NS fueron caracterizadas mediante diversas técnicas tales como análisis térmico gravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-NMR}$) y espectroscopía infrarroja (FT-IR). En una segunda etapa, se obtuvieron las nanopartículas de Fe_3O_4 , para luego estabilizarlas y recubrirlas con Au, para la formación de nanopartículas tipo núcleo corteza, *core shell*, las cuales fueron caracterizadas mediante dispersión dinámica de luz (DLS), espectrofotometría UV-Visible, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y magnetización de saturación (Ms). Una vez sintetizadas las NS, se procedió a llevar a cabo una tercera etapa, la cual consistió en ensayos de interacción entre las NS y los compuestos aromáticos clorados que se escogieron como huéspedes: el ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA) y el 2, 3, 4, 6 tetraclorofenol (TCF). Ambos huéspedes fueron sometidos a los mismos experimentos, bajo las mismas condiciones: distintos tiempos de exposición a la NS (30, 60, 180, 300, 360 min), e influencia de la cantidad de NS empleada en la remoción de los huéspedes, de la solución acuosa. Se caracterizó la interacción entre la NS y los huéspedes, mediante $^1\text{H-NMR}$, haciendo la comparación entre los espectros de la NS sola, el huésped solo y el complejo NS/huésped. En una cuarta etapa, se llevaron a cabo estudios de isotermas de adsorción y estudios cinéticos, para poder estudiar los mecanismos de las interacciones entre las NS y los huéspedes.

La quinta etapa consistió en el estudio de la reutilización de las NS, utilizando para ello, solventes de baja toxicidad, tales como etanol o acetato de etilo. Esto, para determinar si estos polímeros son una alternativa costo-efectiva en comparación con los métodos ya existentes, en el ámbito de purificación de las aguas. La etapa final, consistió en la funcionalización de las NS con las nanopartículas *core shell*, para potencialmente darle propiedades magnéticas a las NS y de esta forma, poder liberar de manera controlada a los huéspedes, ante la exposición a campos magnéticos oscilantes.

ABSTRACT

This master's theses consisted on the study of β -cyclodextrin polymers (also known as nanosponges) that were functionalized with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ *core shell* nanoparticles, as a potential method for chlorinated aromatic compounds removal from water. In the first stage, the nanosponges were obtained with β -CD and diphenylcarbonate as precursors. Such nanosponges were characterized using many techniques (TGA, XRD, SEM, ^1H -NMR and FT-IR). On a second stage, Fe_3O_4 nanoparticles were obtained. Those Fe_3O_4 nanoparticles were stabilized and then coated with Au nanoparticles to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ *core shell* nanoparticles which were characterized using methods such as DLS, UV-Vis, TEM, EDS and Ms. Once the NS were synthesized a third stage was developed, which consisted on a series of essays involving both the NS and the chosen guests molecules for this study: 4-chlorophenoxyaceticacid (4-CPA) and 2, 3, 4, 6 tetrachlorophenol (TCF). Both guests were the subject of many studies under similar conditions: by varying the contact time with the NS (30, 60, 180, 300, and 360 minutes), and by varying the amount of NS used. The interaction between the NS and the guests was characterized by using ^1H -NMR. The fourth stage consisted on adsorption isotherms and kinetic studies. The fifth stage consisted on methods of NS recycling, by using low toxicity solvents such as ethanol or ethyl acetate. The last stage consisted on functionalizing the NS with *core shell* nanoparticles, to potentially use NS with magnetic properties and to release the guests by exposing the NS/guest complex to oscillating magnetic fields.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Nanociencia y nanotecnología

La nanotecnología trata del estudio y desarrollo de materiales abarcando dimensiones atómicas, moleculares y macromoleculares, lo cual comprende una escala desde 1 hasta 100 nanómetros. Estos materiales extremadamente pequeños, pueden ser utilizados en varios campos de la ciencia, ya sea química, biología, física, ciencia de materiales e ingeniería. Las partículas en escala “nano”, no son nuevas en la naturaleza o en la ciencia. Sin embargo, los avances recientes les han permitido a los científicos tener nuevas herramientas, para poder comprender y tomar ventaja de fenómenos que ocurren de forma natural, cuando la materia se organiza en escala nano. Estos fenómenos están basados en “efectos cuánticos” y otros efectos físicos, como el incremento de la razón entre el área superficial y el volumen. Además, el hecho de que gran parte de los procesos biológicos ocurren a escala nano, permite que los científicos tengan modelos y bases nuevos, para que puedan construir nuevos procesos que les permitan mejorar su trabajo, en diversas áreas (medicina, catálisis química, síntesis de materiales). La nanotecnología no es simplemente trabajar a dimensiones mucho más pequeñas; más bien, trabajar a escala “nano” les permite a los científicos utilizar las características fundamentales de estos materiales, tales como distintas temperaturas de fundido, propiedades magnéticas, capacidad de carga y color [1]. Un ejemplo de esto, son las nanopartículas superparamagnéticas, las cuales presentan importantes propiedades magnéticas, al exponerlas ante un campo magnético oscilante externo. Éstas pueden ser usadas en diversos campos biomédicos, incluyendo la separación de proteínas y células, mejoras en la entrega inteligente de fármacos y terapias hipertérmicas. Entre estas aplicaciones, el uso de nanopartículas magnéticas como aplicación en sistema inteligente de entrega de fármacos ha llamado considerablemente la atención. Esto debido a que con esta técnica, es posible insertar selectivamente las nanopartículas en los tumores, y detectar dichos tumores en su etapa inicial de crecimiento [1].

1.2. Nanopartículas de oro: Propiedades y aplicaciones

El oro es uno de los tópicos de investigación más antiguos en ciencia. Posee diversas aplicaciones en electrónica, medicina y en áreas de biología, especialmente en el emergente contexto de nanociencia y nanotecnología. Las nanopartículas de oro (AuNPs) se encuentran generalmente como una solución coloidal estable de clusters, dentro de un rango de 1-100 nm. En estas dimensiones, las AuNPs exhiben propiedades ópticas, que difieren de las que se encuentran en el oro como *bulk* [2, 3]. Por ejemplo, el color cambia de amarillo a rojo carmesí cuando el oro *bulk* es convertido a AuNPs. Este cambio de color, se puede explicar empleando la teoría de “resonancia de plasmón superficial” [Figura 1].

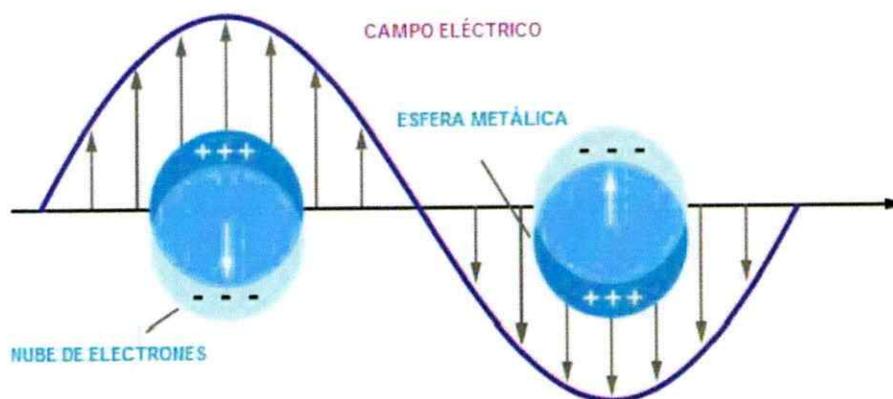


Figura 1. Representación esquemática del plasmón de superficie localizado [1]

La teoría de resonancia de plasmón superficial establece que, cuando un cluster de átomos de oro es alcanzado por un campo electromagnético, la superficie de electrones de los átomos de oro (que ocupan los niveles 6s de los clusters de átomos de oro) presentes en la banda conductora de AuNPs, oscilan y crean una banda plasmónica con un peak de absorción, en la región visible, a 520-550 nm.

Gustav Mie propuso una explicación para este fenómeno en 1908, el cual racionaliza la naturaleza de la resonancia de plasmón superficial. Acorde a esta teoría, la sección compuesta por la absorción del plasmón superficial y el scattering, corresponde a la sumatoria de todas las oscilaciones magnéticas y eléctricas. Estos plasmones superficiales fueron descritos cuantitativamente, resolviendo las ecuaciones de Maxwell para partículas esféricas, estableciendo restricciones apropiadas. Dicho esto, la banda de resonancia de plasmón superficial puede cambiar su ancho y máximo, acorde al tamaño de la partícula, la constante dieléctrica media y el índice de refracción del solvente en el cual las AuNPs están suspendidas, así como también, de la densidad de los electrones y la masa efectiva del electrón.

Diversos grupos de investigación, han fabricado AuNPs mono dispersas y de tamaño controlado, mediante la reducción de sales de oro, en presencia de estabilizantes apropiados, que puedan prevenir la aglomeración de las partículas. La electro deposición y métodos físicos como la sono-química y radiólisis han sido empleadas para su síntesis. Algunos de los métodos más comunes de síntesis de AuNPs se muestran en la tabla 1 [64].

Tabla 1. Métodos de síntesis comunes y agentes estabilizantes de AuNPs

Tamaño de las AuNPs [nm]	Método de Síntesis	Estabilizante
1-2	Reducción de AuCl(PPh ₃) con Diborano o NaBH ₄	PR ₃ , donde R = grupo alquilo
1.5-5	Reducción bifásica de HAuCl ₄ con NaBH ₄	Alcanotiol
10-150	Reducción de HAuCl ₄ con Citrato de sodio	Citrato

La afinidad del oro hacia los tioles, y hacia las aminas, las hace tener una respuesta muy buena ante la biofuncionalización con biomoléculas apropiadas, llevando a aplicaciones médicas y biológicas importantes [13, 14, 15]. La figura 2 ilustra algunas de las aplicaciones biomédicas de las AuNPs. Algunas de estas aplicaciones son discutidas posteriormente.

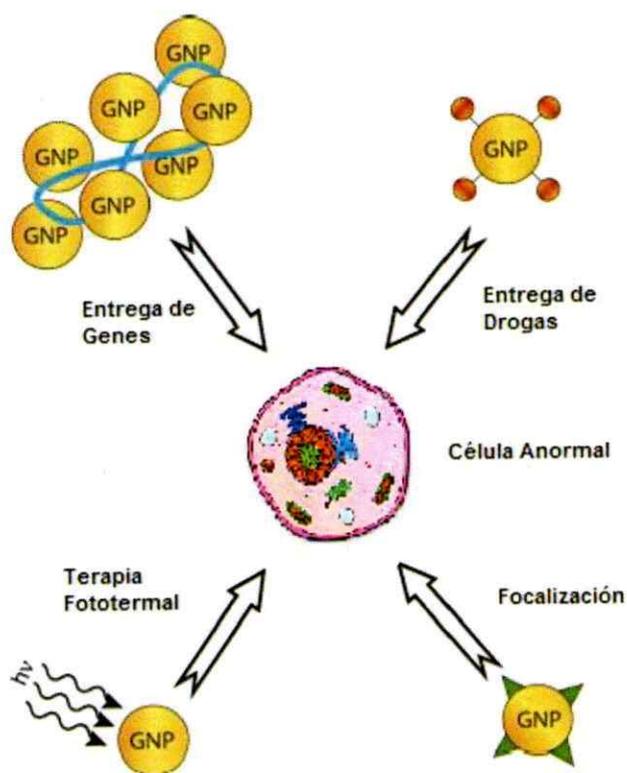


Figura 2. Aplicaciones biomédicas para las AuNPs [13]

1.2.1. Bio-sensores

Los bio-sensores basados en AuNPs [12], funcionan detectando los cambios de la frecuencia del plasmón de resonancia. La unión de las biomoléculas a la superficie de las AuNPs, puede cambiar la frecuencia del plasmón de resonancia directamente. Este cambio en la frecuencia del plasmón de resonancia se puede utilizar para la detección colorimétrica de los analitos.

Este método fue empleado inicialmente por Mirkin et al., quienes desarrollaron un ensayo para detectar ADN [16, 17]. En este ensayo, las AuNPs fueron conjugadas con oligonucleótidos, con grupos terminales que se pueden complementar con la secuencia que se quiere detectar. El color inicial de las AuNPs conjugadas era rojo, pero, luego de la hibridación con la secuencia objetivo, la solución coloidal cambió a color violeta. Otros ensayos de ADN se han desarrollado bajo este concepto, para análisis cuantitativo, y el mismo concepto se puede aplicar para otros analitos, además del ADN. Además, el cambio de color sirve para predecir el tamaño de las AuNPs [16].

1.2.2. Hipertermia

La hipertermia es la generación local de calor, para eliminar células cancerígenas, mediante la estimulación de las NPs con un agente externo, en este caso, luz. Cuando las AuNPs absorben luz, los electrones libres en la superficie son excitados. Esta excitación causa una oscilación colectiva de los electrones libres. La interacción de estos electrones libres con la red cristalina, causa que los electrones transfieran la energía térmica a esta red. El calor es disipado al entorno [18, 19]. La temperatura ideal para el cuerpo humano es de 37°C. Las temperaturas superiores a 37°C pueden llevar a fiebre, y sobre 42°C pueden ser letales. La hipertermia está basada en este hecho, y se lleva a cabo en dos pasos. Primero, las AuNPs conjugadas con receptores específicos para células cancerígenas, se internalizan en dichas células. Posteriormente, las partículas son excitadas mediante un estímulo externo, para generar el calor y disiparlo hacia el entorno, para la eliminación selectiva de las células.

1.2.3. Mejora de imagen por contraste

Los estudios de imágenes están basados en las comparaciones por contraste, producidas por variaciones en las densidades de los electrones, de distintos tejidos. Las AuNPs tienen alta densidad electrónica, la cual puede ser usada efectivamente para estos estudios. Las AuNPs se conjugan con biomoléculas apropiadas, teniendo como objetivo un tejido u órgano específico, y luego se administran al organismo [18].

Cuando las AuNPs entran al torrente sanguíneo, se unen al órgano o tejido mediante interacciones receptor-ligando. Las partículas unidas al tejido u órgano entregan una alta diferencia de contraste, para generar una mejor imagen. Las AuNPs pueden ser detectadas con señales altas, mediante tomografías de rayos-X, con tiempos cortos de exposición, lo cual ayuda a reducir el daño a los tejidos cercanos, en sesiones de larga exposición a la radiación [21].

1.2.4. Entrega inteligente de fármacos

Las células tienen la habilidad de ingerir NPs naturalmente, por lo cual la incorporación de las NPs puede ser específica (mediante interacciones receptor-ligando), o no específica [23]. Luego de la ingestión, las células almacenan las NPs. Para una liberación exitosa de las partículas al citosol, la superficie de las NPs puede ser cubierta con un polímero o péptido, lo cual permite su acceso directo al citosol [25]. Las AuNPs pueden ser modificadas, conjugándolas con distintos tipos de fármacos, y recubriéndolas para su liberación en el citosol, manteniendo su biocompatibilidad. Generalmente, se usan en terapia genética [27] y en entrega de fármacos anti-cancerígenos [28].

1.3. Nanopartículas magnéticas: Propiedades y aplicaciones

Óxidos de hierro es un nombre genérico, que incluye también a los hidróxidos, oxi hidróxidos y otros compuestos relacionados. Entre ellos, la magnetita (Fe_3O_4), es el mineral con mayor magnetismo y más abundante naturalmente. La magnetita se empleaba por los navegadores para encontrar el norte geográfico.

También se empleaba como pigmentos en pinturas y en estudio de placas tectónicas (paleomagnetismo). Recientemente, las nanopartículas de magnetita (MNPs) han suscitado interés, producto de sus diversas aplicaciones como ferrofluidos [29], hipertermia magnética [33], entrega inteligente de fármacos [32], etc.

La magnetita tiene una estructura de espinela inversa, con un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Tiene oxígeno en una red cúbica compactada, con el Fe^{3+} ocupando los sitios tetraédricos y octaédricos, en el cual co-existe con Fe^{+2} en los sitios octaédricos. Con ello, la fórmula de la magnetita se puede escribir precisamente como $\text{tetFe}^{3+}[\text{OctFe}^{3+}\text{Fe}^{+2}] \text{O}_4$. El sitio tetraédrico se conoce como el “sitio A” y el sitio octaédrico como el “sitio B”. Hay 16 iones Fe^{3+} con distribución equitativa en los sitios A y B, 8 iones Fe^{+2} y 32 átomos de O (figura 3).

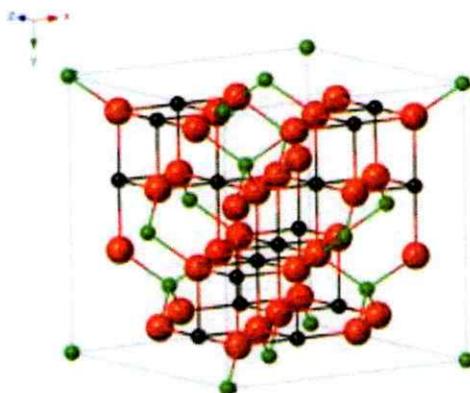


Figura 3. Estructura de la Magnetita (cúbica, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). El círculo verde corresponde a Fe^{+3} , el negro a Fe^{+2} y el rojo a O^{-2}

Generalmente, los materiales magnéticos pueden ser clasificados como paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos, basados en la orientación de los dipolos magnéticos en el material, en presencia de un campo magnético externo (Figura 4). El comportamiento magnético de un material depende del tamaño del material, la temperatura y del campo magnético aplicado. La magnetita *bulk* es un material ferrimagnético, mientras que las MNPs exhiben superparamagnetismo [23]. La dirección de magnetización colectiva de un conjunto, puede rotar térmicamente y comportarse como un “superparaimán” (Figura 5).

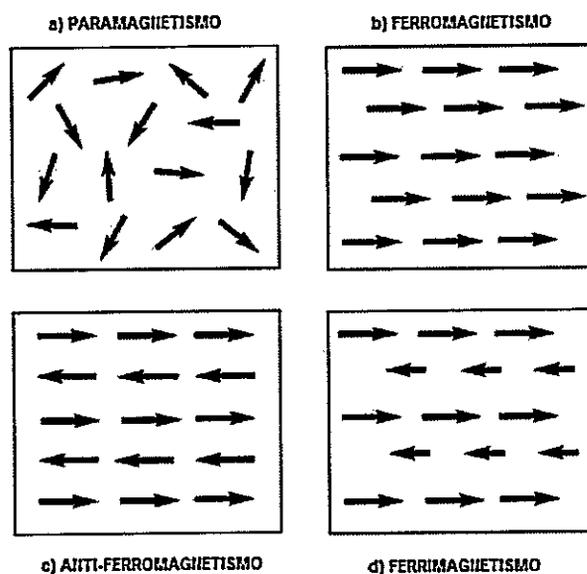


Figura 4. Orden magnético en materiales

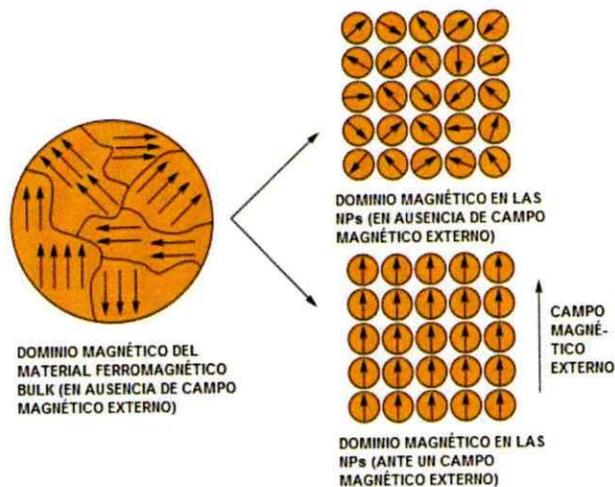


Figura 5. Representación esquemática del orden magnético en materiales ferromagnéticos bulk y en NPs (en ausencia y presencia de campos magnéticos externos) [29]

1.3.1. Ferrofluidos

Los ferrofluidos son suspensiones coloidales, de NPs permanentemente magnetizadas en un fluido transportador, el cual es usualmente un solvente orgánico. El movimiento Browniano previene que se depositen, mientras que la influencia de la gravedad y el recubrimiento de estas partículas, les provee repulsiones estéricas de corto rango, lo cual previene que se aglomeren ante un campo magnético no uniforme. El ferrofluido fue inventado por Steve Papella [44] de la NASA, como un propulsor magnético de baja densidad y de baja viscosidad, bajo condiciones sin gravedad. Estos ferrofluidos también tienen potenciales aplicaciones en sistemas micro/nanoelectromecánicos, instrumentos analíticos y médicos, de transferencia de calor, etc.

1.3.2. Tratamiento de aguas residuales

El agua residual industrial contiene compuestos del Cromo hexavalente, el cual suele existir como Cromato (CrO_4^{-2}) y Dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$). Son agentes altamente tóxicos que actúan como mutágenos y cancerígenos. Por ende, su tratamiento es altamente importante, y generalmente llevado a cabo aplicando agentes reductores tales como el FeSO_4 . Este método consume una gran cantidad de reactivos, utiliza reactores de gran tamaño para tratamiento de lodos, y tiene un alto costo de operación. Las MNPs solucionan estos problemas, teniendo ventajas adicionales. Estas ventajas incluyen (i) uso de una pequeña cantidad de NPs, (ii) una mayor capacidad de adsorción de las NPs, producto de un área de superficie mayor, (iii) regeneración de las NPs mediante técnicas de desorción, la cual es rápida y fácil de llevar a cabo y (iv) facilidad para ser separadas del agua tratada, usando un campo magnético externo [45].

1.3.3. Aplicaciones biológicas

Similar a las AuNPs, la superficie de las MNPs puede ser funcionalizada y puede ser utilizada para varias aplicaciones biológicas, tales como hipertermia magnética o entrega inteligente de fármacos. Widder et al demostraron la utilidad de micrósfes magnéticas de albúmina, en muestras de tumores de animales [48]. Estas micrósfes modificadas tuvieron respuestas mucho mejores que la Adriamicina sola. Gallo et al demostraron lo mismo en grupos de ratas. En su trabajo, reportaron que el tiempo de retención de estas micrósfes era de hasta 72 horas. Otros grupos de investigación, también probaron que las MNPs son efectivas en análisis de ADN, separaciones de células e hipertermia [33, 50].

Se han llevado a cabo diversas síntesis de las MNPs con diferentes características, para diversas aplicaciones. Algunos de los métodos más comunes incluyen: tratamiento hidrotermal, descomposición térmica, co-precipitación, sonoquímica y solvotermal [50]. Entre ellos, la descomposición térmica y la co-precipitación son los métodos más aceptados por los investigadores.

El proceso de co-precipitación consiste en la precipitación de precursores de Fe^{+2} y Fe^{+3} , en relación 1:2, usando una base, la cual suele ser NaOH o NH_4OH , lo cual lleva a la formación de un precipitado negro de MNPs. Por otra parte, la descomposición térmica involucra la descomposición de un precursor orgánico, para la formación de MNPs, en la presencia de agentes estabilizantes, los cuales son generalmente una mezcla equimolar de ácido oleico y de una amina. Los métodos más comunes de síntesis, se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Métodos más comunes de síntesis de MNPs y factores que influyen en la reacción

Método de síntesis	Factores que influyen en la reacción
Co-precipitación de sales de Hierro divalentes y trivalentes, usualmente sales de cloruro o sulfato [52, 53, 54]	pH, relación entre las sales divalentes y trivalentes = 2:1
Síntesis Hidrotermal [55]	Solvente, tiempo de reacción, temperatura
Descomposición térmica [56]	Surfactante, estabilizador, temperatura

1.4. Nanopartículas tipo *Core Shell*

De las secciones anteriores, se desprende que las AuNPs y las MNPs tienen potenciales usos, en aplicaciones electrónicas, mecánicas, biológicas y médicas. No obstante, estas NPs tienen sus desventajas también. Las AuNPs tienen un tiempo corto de circulación en el flujo sanguíneo, y sólo una pequeña fracción de las partículas tiene posibilidades de unirse al órgano o tejido, cuando se utilizan para mejoras de imagen por contraste. Éstas son eliminadas del organismo por el hígado y los riñones. Existen también limitaciones al momento de usar las AuNPs para hipertermia. Los tejidos absorben la luz en la región del espectro visible, y la luz infrarroja sólo puede penetrar a través de los tejidos. Por lo tanto, las AuNPs pueden ser usadas para tejidos cerca de la piel, y no para tejidos que se encuentran en mayor profundidad.

Las MNPs también tienen sus desventajas, a pesar de sus potenciales aplicaciones. Para poder generar suspensiones coloidales de MNPs, se requiere forzosamente recubrirlas con agentes poliméricos u orgánicos. Además, las MNPs no pueden unirse con una gran cantidad de biomoléculas [50].

Es por ello, que para superar estos problemas, los investigadores han invertido mucho tiempo en generar estructuras nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ tipo *Core Shell* [58]. S. Sun et al propusieron un mecanismo para la formación de estos nanomateriales multifuncionales. Propusieron que si un solvente polar se emplea en el proceso de síntesis, la deficiencia de electrones en el oro es compensada por el mismo solvente, lo cual permite que se formen múltiples sitios de nucleación. Conforme continúa el proceso, estos sitios crecen, se conectan y eventualmente forman una “coraza” en la superficie de la nanopartícula, como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Representación esquemática del mecanismo de formación de las nanopartículas tipo *core shell* [58]

Estos nanomateriales híbridos integran muchas funcionalidades en una sola partícula. Por lo tanto, las propiedades plasmónicas, magnéticas y magneto-ópticas cambian cuando se compara con los componentes por separado. En secciones anteriores, se afirmó que las AuNPs exhiben una absorción por resonancia de plasmón superficial.

Los nanomateriales tipo *Core Shell* también exhiben esta resonancia por plasmón superficial, pero está fuertemente desplazada hacia el rojo. La razón para este comportamiento puede deberse a que la resonancia por plasmón superficial depende del índice de refracción y de la constante dieléctrica. La unión de la magnetita con las AuNPs altera estos parámetros, causando un cambio hacia el rojo en el peak de absorción.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas híbridas también cambian. Estos cambios incluyen: disminución en la saturación de magnetización, aumento de coercividad y disminución de la remanencia. Este cambio puede ser explicado, por una anisotropía en la superficie, inducida por la unión: los átomos de Fe en la interface, han reducido el número de vecinos cercanos, lo cual disminuye el apareamiento interatómico. Esta nueva anisotropía uniaxial predomina por sobre la anisotropía cúbica original, donde el oro (no magnético) bloquea los spins en la interface.

1.5. Nanoesponjas

Las nanoesponjas (NS) pueden ser sintetizadas a partir de muchos materiales orgánicos e inorgánicos; su estructura presenta una dimensión nanométrica. Ejemplos bien conocidos, son aquellas nanoesponjas sintetizadas a partir de óxidos de Titanio u otros metales [4], NS de silicio [6], NS metálicas cubiertas con Carbono [7], NS de poliestireno [8] y las NS sintetizadas a partir de ciclodextrinas. Las características que comparten estos materiales, es la presencia de poros a escala nano, los cuales les entregan propiedades particulares.

Las ciclodextrinas (CDs) son capaces de incluir compuestos, cuya geometría y polaridad sea compatible con la cavidad que éstas presentan. Algunas características de las ciclodextrinas, se muestran en la tabla 3.



Tabla 3. Características de la α -CD, β -CD y γ -CD

Característica	α - CD	β - CD	γ - CD
Masa molar (g/mol)	973	1135	1297
Profundidad-altura del cono (10^{-10} m)	7.9-8	7.9-8	7.9-8
Diámetro interno (10^{-10} m)	4.9	6.2	7.9
Diámetro externo (10^{-10} m)	14.6	15.5	17.5
Volumen de la cavidad (Å^3)	175	263	473
Solubilidad en agua (g/100 mL) a 25°C	14.5	1.85	23.3

Las CD tienen una cavidad cilíndrica bien definida, la cual exhibe un carácter apolar, acompañada de una alta densidad electrónica y propiedades de bases de Lewis [37], tal como se muestra en la figura 7.

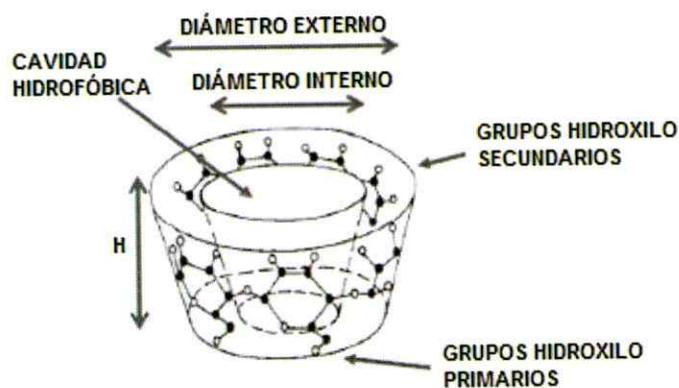


Figura 7. Estructura de la CD

Sin embargo, la CD nativa es incapaz de formar compuestos de inclusión con moléculas hidrofílicas y que tienen un alto peso molecular. Además, la ciclodextrina más barata y útil (β -CD) tiene baja solubilidad en agua (1,85 wt% a temperatura ambiente) y es tóxica al ser inyectada vía intravenosa. Es por ello, que se han estudiado diversas formas de modificar las CDs, de manera de superar estos contratiempos y de mejorar sus propiedades. Algunos derivados de CD, como la hidroxipropil CD, tienen una toxicidad similar a la de la glucosa. Sin embargo, como la CD nativa y sus derivados se disocian fácilmente de la droga en solución, muchas de las ventajas de la CD se ven limitadas en tratamiento parenteral.

Una posible solución es sintetizar dímeros [9] u trímeros [11] de la CD, posicionando las cavidades hidrofóbicas, de tal forma de favorecer la formación del compuesto de inclusión con la molécula huésped. Esto lleva a constantes de asociación mucho más altas, en comparación con la CD nativa. Desafortunadamente, debido a la presencia de muchos grupos hidroxilo de alta reactividad en la CD, se requieren reacciones complejas para preparar el monómero deseado, generalmente con bajos rendimientos y altos costos. Por otra parte, la producción de polímeros de CDs usando linkers, está siendo ampliamente estudiada. La mejor red conocida se genera usando epícloridrina [10] como ligando, y estas CDs han sido usadas con diversos propósitos, incluyendo: relleno para columnas cromatográficas, eliminación de componentes amargos en bebidas, análisis de Cobre y para determinación de Cobalto en las comidas. El Glutaraldehído [20] también es conocido por ser un buen ligando para la formación de estos polímeros. Actualmente, las NS basadas en CDs pueden ser obtenidas fácilmente, haciendo reaccionar a la CD deseada con un ligando apropiado; éstos incluyen diisocianatos [22], diarilcarbonatos y diimidazoles [24], dianhídridos de ácidos carboxílicos [26] y ácido 2,2-bis (acrilamido) acético [30].

1.5.1. NS sintetizadas de Carbamatos

Investigadores en el laboratorio Nacional de los Álamos, fueron los primeros en introducir el término “nanoesponja” para los polímeros de la CD. El problema inicial era encontrar una alternativa al carbono activado, respecto a los procesos de descontaminación de aguas residuales. El carbono activado tiene afinidad con compuestos orgánicos apolares, pero tiene dificultades para remover compuestos polares, y tampoco remueve los contaminantes a niveles de ppb. Haciendo reaccionar la CD con diisocianatos apropiados (como el diisocianato de hexametileno (HDI) o el diisocianato de tolueno (TDI)) en una solución de dimetilformamida (DMF) a 70°C, por 24 hrs, bajo atmósfera de nitrógeno, se obtiene un polvo blanco del polímero de CD, luego de lavar con un exceso de acetona, para remover la DMF residual (Figura 8).

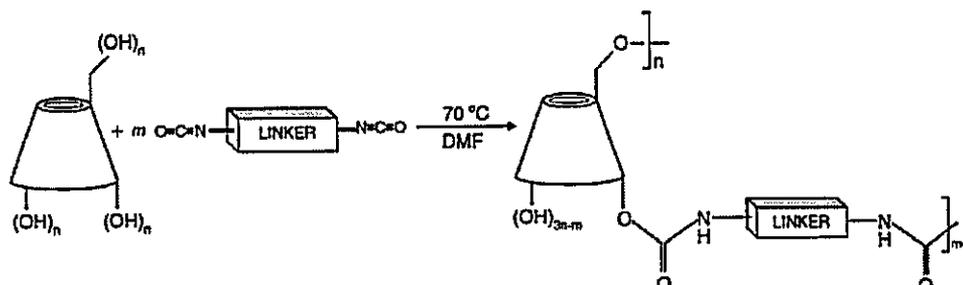


Figura 8. Síntesis de Nanoesponjas, empleando un carbamato como *linker* [10]

La presencia de la NS se monitorea usando espectroscopía infrarroja (IR), siguiendo la desaparición del grupo isocianato a los 2270 cm^{-1} . Los polímeros nanoporosos se obtienen en la forma de sólidos granulares, polvos, e incluso películas, pero en todos los casos, la CD se hace reaccionar con el diisocianato en una relación molar 1:8. No han sido reportados otras relaciones molares entre la CD y el ligando.

1.5.2. NS sintetizadas a partir de Carbonatos

Entre los diversos compuestos multifuncionales, que son aptos para ser empleados como ligandos, se reportan resultados particularmente interesantes empleando compuestos que presentan grupos carbonilo, tales como el carbonildiimidazol, el difenilcarbonato (DPC) y el trifosgeno. Las NS resultantes presentan uniones de carbonato entre dos monómeros de CDs, tal como muestra la figura 9. Dependiendo del agente empleado y de las condiciones de reacción requeridas, la reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a 100°C en presencia de solvente, o incluso en DPC fundido con ayuda de un sonicador [31]. Luego de lavar prolongadamente con agua y etanol, para eliminar los derivados de carbonilo sin reaccionar, y de lavar con acetona o etanol en un Soxhlet, para luego secar en una mufla a 80°C durante un par de días, se obtiene un polvo blanco como producto. La reacción es fácilmente monitoreada, mediante la aparición de una banda a aproximadamente 1700 cm^{-1} en un espectro FT-IR, producto de la aparición de un grupo carbonilo, el cual está ausente en el espectro infrarrojo de la CD nativa [36].

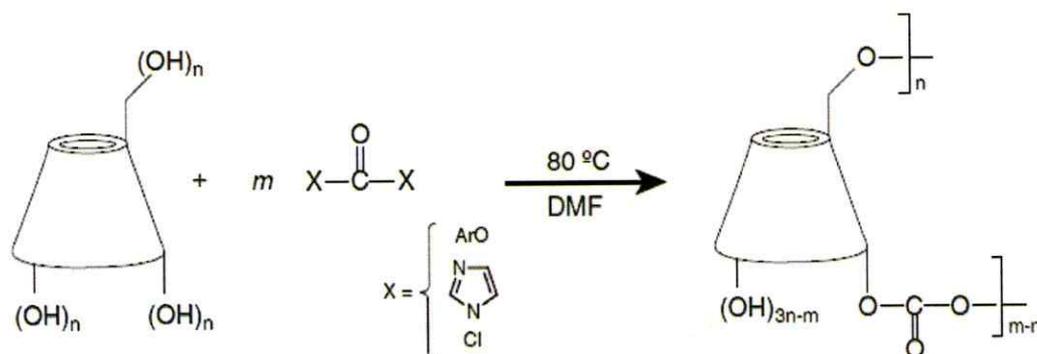


Figura 9. Síntesis de NS, empleando carbonatos como *linker* [24]

Las NS basadas en carbonatos son insolubles en agua y en gran parte de los solventes orgánicos; no son tóxicas, son porosas y estables sobre los 300° C, lo cual ha sido reportado mediante TGA [36].

Las NS sintetizadas a partir de carbonatos, exhiben propiedades únicas, entre las cuales se pueden encontrar [36]:

- Pueden ser formadas en partículas esféricas, de un diámetro tan pequeño como 1 μm .
- Sus cavidades tienen polaridad modificable.
- Distintos grupos funcionales pueden ser unidos a la estructura de la NS.
- Se puede modificar la NS para darle propiedades magnéticas.

1.5.3. NS como alternativa para remover contaminantes de medio acuoso

El agua es considerada un recurso escaso y vulnerable, además de ser esencial para mantener la vida en nuestro planeta. En general, la calidad del agua alrededor del mundo está deteriorándose, producto de la contaminación por parte de las sustancias orgánicas e inorgánicas. El incremento de la contaminación de las aguas, producto de estos compuestos, se atribuye en parte a que los avances tecnológicos requieren del uso de sustancias químicas.

De esta forma, resulta crucial remover los compuestos orgánicos de los sistemas acuíferos. Los compuestos orgánicos, incluso cuando no son tóxicos, pueden llegar a generar problemas tales como cambios en el color, olor y sabor del agua [35]. Incluso los compuestos orgánicos naturales, pueden llevar a la formación de productos dañinos de desinfección, tales como los trihalometanos, fenoles, compuestos haloaromáticos y otros compuestos orgánicos clorados. Gran parte de estos compuestos orgánicos son tóxicos y presentan una amenaza seria para la salud humana, incluso a bajos niveles de concentración [35].

Hasta la fecha, la remoción de compuestos orgánicos a niveles de micro y nano gramo por litro ($\mu\text{g/L}$ y ng/L , respectivamente), constituye un gran desafío para los científicos, el gobierno y las industrias.

Se ha reportado que los polímeros nanoporosos pueden unirse a moléculas orgánicas [39]; por ejemplo, el nitrofenol es removido de una solución acuosa, incluso a concentraciones muy bajas. Este compuesto, presenta una absorción característica a 400 nm (amarillo), pero a concentraciones muy bajas (del orden de 1×10^{-6} M), el color amarillo de la solución de nitrofenol no es visible para el ojo humano. Cuando se introduce una NS a una solución incolora de nitrofenol, el polímero naturalmente blanco, gradualmente se torna de color amarillo, producto de la absorción del nitrofenol, el cual se encuentra concentrado en el polvo de NS.

Una característica importante de las NS es que tienen un área superficial muy baja ($2 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con el carbón activado ($600 \text{ m}^2/\text{g}$). No obstante, se ha reportado que su capacidad de retener moléculas orgánicas es similar, encontrándose en el rango de 20 a 40 mg/mL. La tabla 4 muestra datos físico-químicos de los compuestos de inclusión, de moléculas orgánicas determinadas, con NS [40].

Tabla 4. Datos de compuestos de inclusión de las NS

Molécula Huésped	Constante de formación, K [M^{-1}]	Capacidad de retención [mg/mL]	ΔG (kcal/mol)
p-nitrofenol	5×10^9	40	-13,3
Tolueno	3×10^7	18	-10,3
Tricloroetileno	$1,8 \times 10^8$	35	-11,7

Se ha reportado que las NS podrían ser la solución ideal para purificar aguas contaminadas con compuestos orgánicos persistentes, tales como los clorobenzenos, los clorotoluenos o los bifenilos [41].

Gracias a que la polaridad y las dimensiones de las cavidades de las NS son ajustables, las NS suelen igualar y en algunos casos, incluso superar el desempeño del carbón activado en la remoción de contaminantes.

Tal como muestra la figura 10, esto es particularmente cierto para los compuestos aromáticos clorados, tales como el hexaclorobenceno, el cual es removido casi en su totalidad usando NS [41].

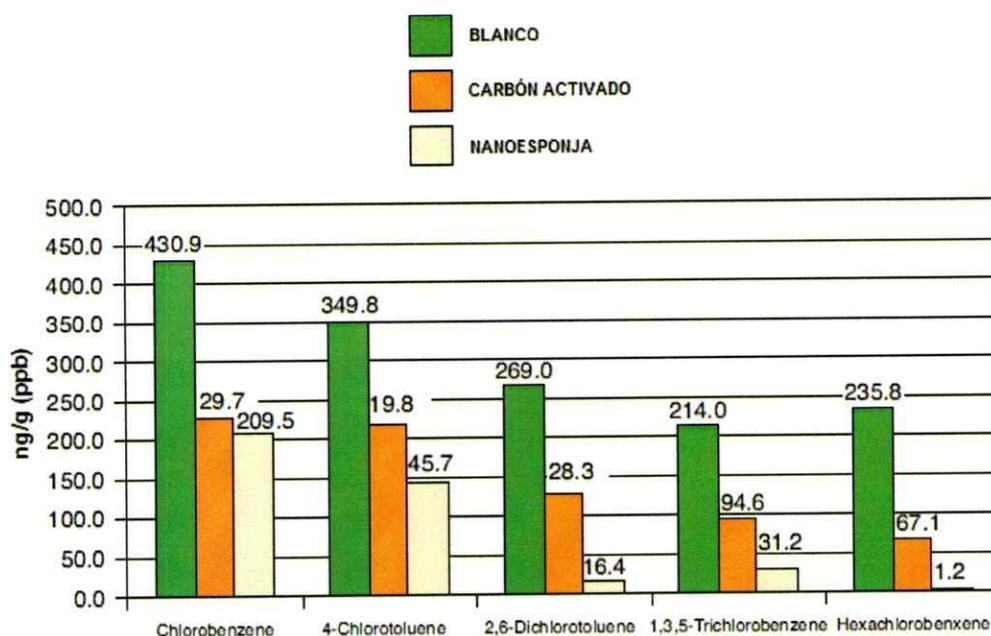


Figura 10. Comparación entre las NS y el carbón activado

1.6. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Los compuestos aromáticos clorados con los cuales se trabajará en esta tesis, serán el Ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA) y el 2, 3, 4, 6 tetraclorofenol (TCP). Estos compuestos orgánicos, que se utilizan como herbicidas e insecticidas, poseen su uso autorizado por la EPA (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos, puesto a que certifican que su toxicidad es moderada.

No obstante, estudios toxicológicos en ratas indican efectos dañinos en el organismo, tales como irritación ocular y disminución de peso [42, 43]. Además, el uso masivo de estos compuestos orgánicos puede implicar daños serios a los suelos y a los torrentes de aguas superficiales. La estructura de los compuestos a estudiar, se muestra a continuación en la figura 11.

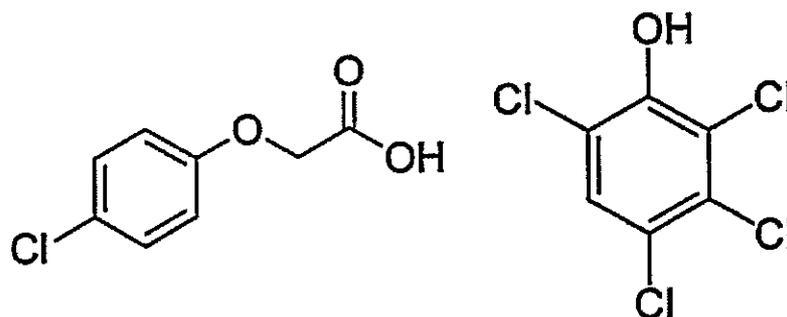


Figura 11. Estructuras del ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA, izquierda) y del 2, 3, 4, 6 tetraclorofenol (TCF, derecha)

Dado que las NS poseen una estructura tridimensional, la cual permite la captura, transporte y liberación selectiva de una gran cantidad de sustancias orgánicas, pudiendo formar complejos de inclusión y de no-inclusión con éstas, además de que pueden obtener propiedades magnéticas, añadiendo partículas con dichas propiedades en la reacción, se plantean las siguientes hipótesis:

- Las Nanoesponjas (NS) sintetizadas a partir de ciclodextrinas, tienen un potencial muy alto para secuestrar compuestos aromáticos clorados de medio acuoso, llevándolos a niveles de concentración de partes por billón, superando a la β -CD nativa e igualando o superando a otras técnicas conocidas, tales como el carbón activado granular.

- La superficie de la NS representa una estructura adecuada para inmovilizar nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ del tipo *Core Shell*. De esta forma, la NS con propiedades magnéticas y plasmónicas, podría ser retirada de la solución con un imán y también, liberar de manera controlada el compuesto aromático clorado, ante la presencia de un campo magnético oscilante.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Obtener nanopartículas tipo *core shell*, nanoesponjas derivadas de la β -CD y Nanoesponjas funcionalizadas con nanopartículas tipo *core shell*, para su potencial uso como purificador de aguas.

1.7.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar, caracterizar y obtener nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ tipo *Core Shell*.
- Sintetizar, caracterizar y obtener Nanoesponjas derivadas de la β -CD.
- Inmovilizar las nanopartículas tipo *core shell* sobre la superficie de la Nanoesponja, para potencialmente obtener Nanoesponjas con propiedades magnéticas.
- Evaluar las propiedades adsorbentes de las Nanoesponjas, con compuestos aromáticos clorados, tales como el Ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA) y el 2, 3, 4, 6 tetraclorofenol (TCF).
- Evaluar los mecanismos de adsorción de los huéspedes, mediante isothermas de adsorción y estudios cinéticos.
- Establecer métodos efectivos de reutilización de las Nanoesponjas, para determinar si su eficiencia en la remoción de contaminantes sigue siendo superior a la de otras técnicas conocidas, una vez que las nanoesponjas son recicladas.

II. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Todos los reactivos utilizados para las síntesis de las Nanoesponjas, de las nanopartículas de magnetita y de las nanopartículas tipo *core shell*, fueron obtenidos comercialmente de (Aldrich Chemical Company, Inc. y Merck S.A.). Todo el material de vidrio empleado para las síntesis, fue lavado previamente con agua regia (3 HCl: 1 HNO₃) y luego enjuagado abundantemente con agua Mili-Q.

2.2. Síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ (magnetita)

Las nanopartículas de magnetita, fueron preparadas por el método ya reportado [33] de co-precipitación acuoso. Se empleó una solución de FeCl₃ hexahidratado 0,64 M (4 mL) y de FeCl₂ tetrahidratado 0,32 M (1 mL), en HCl 0,4 M, bajo Argón, para llevar a cabo la síntesis bajo condiciones anaeróbicas. Posteriormente, se agregaron 50 mL de NH₃ 1,5 M con gotario y en agitación constante, hasta que se formó un precipitado negro, el cual se dejó decantar. La solución negra coloidal fue separada empleando un imán y fue lavada con agua destilada, para posteriormente ser secada un par de horas a 80°C en estufa y almacenada a 4°C para su posterior uso.

2.3. Síntesis de nanopartículas Fe₃O₄ estabilizadas con Citrato

Las nanopartículas de magnetita fueron estabilizadas con la ayuda de ácido cítrico (C₆H₈O₇), acorde al protocolo de Banerjee et al [50]. A 70 mg de nanopartículas de magnetita suspendidas en 50 mL de agua destilada, se les agregó una solución stock de ácido cítrico 0,5 M. La mezcla fue agitada constantemente a 80°C por 2 horas. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego de enfriar, se obtuvieron nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido cítrico.

2.4. Síntesis de Nanopartículas de Fe₃O₄/Au tipo *core shell*

Las nanopartículas de magnetita, fueron cubiertas con Au, para obtener nanopartículas de Fe₃O₄/Au tipo *core shell*, mediante métodos reportados [59] modificados. A 70 mg de nanopartículas de magnetita, se le agregaron 700 µL de una solución de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) 1 mM, manteniendo a reflujo y agitación constante. Una vez alcanzado el reflujo, se añadieron rápidamente 560 µL de una solución de citrato trisódico dihidratado (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 38,8 mM a 70°C. La solución pasó de color negro a rojo intenso, una vez transcurridos unos 3 minutos. Esta solución fue almacenada a 4°C para uso posterior.

2.5. Síntesis de Nanoesponjas

Las nanoesponjas (NS) basadas en β-CD, fueron preparadas usando Difenilcarbonato (DPC) como ligando, mediante métodos ya reportados [31]. Las NS fueron preparadas, usando una relación molar 1:4 de β-CD y DPC, respectivamente (Figura 12). Ambos precursores fueron depositados en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. El sistema fue calentado gradualmente hasta 100°C manteniendo agitación constante, en ausencia de solvente y dejando reaccionar por 5 horas. Durante la reacción, se formaron cristales de fenol en el cuello del matraz. La mezcla de la reacción se dejó secar y el producto obtenido se quebró con el uso de una espátula. El sólido fue lavado repetidamente con agua y acetona, para remover los precursores sin reaccionar. Luego, el sólido lavado fue purificado nuevamente mediante el uso de un extractor Soxhlet, lavando con Etanol por 48 horas. Luego de la purificación, se dejó secar el sólido blanco en estufa a 60°C por 48 horas, y se almacenó a 25°C para uso posterior.

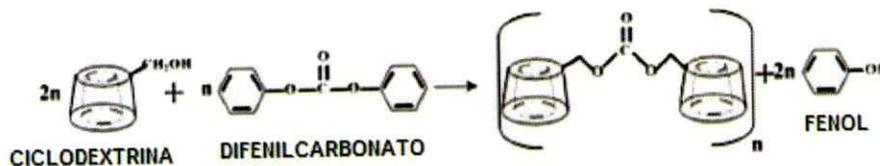


Figura 12. Representación esquemática de la formación de las Nanoesponjas, empleando como precursores β -CD y DPC [26]

Las cantidades de reactivo empleadas para la formación de las NS, se detallan en la tabla 5.

Tabla 5. Cantidad de reactivo empleado en la formación de NS

Compuesto	β - CD (mol)	DPC (mol)	DPC (g)	Rendimiento
Nanoesponja	0,001	0,004	0,857	35%

2.6. Caracterización de las Nanoesponjas y Nanopartículas

2.6.1. Resonancia magnética nuclear de protones unidimensional

Las mediciones de resonancia magnética nuclear de protones unidimensional (^1H -RMN) se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance 400 MHz, utilizando dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como solvente para todos los casos.

2.6.2. Difracción de Rayos X de polvo

Las mediciones de difracción de rayos X (XRD), fueron registradas en un difractómetro Siemens-Bruker modelo D 5000, equipado con un ánodo de Cobre y un filtro de níquel. El equipo opera a 40 kV y 40 mA on un paso de 0.05 °/s. El rango de medida fue entre $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$. Se refinaron los datos con el programa SHELXS-97.

2.6.3. Análisis Térmico Gravimétrico

Los análisis térmico-gravimétricos (TGA) fueron medidos en una termobalanza TGA-4000 Pyris 6. Se masaron 10 mg de cada muestra, empleando cápsulas de aluminio como portamuestras. Las mediciones se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de temperatura de 25°C a 400°C. La masa de las muestras fue registrada de manera continua, como función de la temperatura.

2.6.4. Espectrofotometría de absorción

Los espectros de muestras en solución, fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 25UV, empleándose cubetas plásticas de 1 cm de longitud. Para muestras sólidas, los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2101 PC, usando portamuestras con BaSO₄ como línea base.

Los resultados obtenidos por reflectancia difusa, fueron transformados a absorbancia por medio de la ecuación de Kubelka-Munk.

2.6.5. Dispersión dinámica de la luz

Los espectros de las mediciones de dispersión dinámica de la luz (DLS) fueron medidos para muestras 0,1 mM, en un equipo 90 Plus Particle Size Analyzer. Se emplearon cubetas plásticas de 1 cm como portamuestra.

2.6.6. Microscopía electrónica de transmisión

Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se llevaron a cabo en un equipo HR-TEM, modelo Tecnai ST F20, 80-200 kV, marca FEI, 2005, 200 kV, FEG, equipado con EDS, STEM y cámara CDD. Para muestras sólidas, se prepararon suspensiones en etanol al 30%, depositando 20 µL, sobre grillas de carbón con rejillas de Cu, recubiertas de polímero, dejándose secar por una hora. Las muestras líquidas se depositaron directamente sobre la grilla.

2.6.7. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva

Las medidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) fueron realizadas en un SEM modelo FEI Quanta 250. Las muestras fueron preparadas espolvoreando los sólidos sobre películas de carbono. Los análisis de energía dispersiva (EDS), fueron realizados a bajo vacío, en una región limitada de mayor densidad de material.

2.6.8. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Las mediciones de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), se llevaron a cabo en un espectrómetro infrarrojo modelo Spectrum 100 (Perkin Elmer).

Las muestras para el equipo, se prepararon llevando a cabo los siguientes pasos:

- Se masaron 0,03 g de la muestra en polvo, que pase malla 200.
- Se molieron manualmente las muestras en un mortero de ágata, hasta homogeneizar.
- Se colocaron 20 mg de polvo de la muestra, en el mortero cilíndrico del Specamill.
- Se agregó acetona en el mortero cilíndrico (2/3 de su capacidad) y se tapó fuertemente.
- Se colocó el mortero cilíndrico en el Specamill (tenaza metálica). El Specamill debe operar dentro de refrigerador, para mantener la acetona a bajas temperaturas.
- Se agitó la muestra por 2.5 horas, obteniendo muestras de un tamaño promedio menor a 2 μm .
- Se recuperó la mezcla de muestra + acetona del mortero cilíndrico, en un vidrio parabólico. Se esperó a que la acetona se evaporara a temperatura ambiente, obteniendo la muestra original.

- Se masaron 2,5 mg de muestra y se colocaron en el mortero de ágata. Se agregó KBr hasta alcanzar 1g de muestra.
- Se molió la mezcla para homogeneizar, unos 15 minutos.
- Se separó la mezcla en un vidrio parabólico (300 mg de ésta).
- Se secó la muestra en el horno a 110°C por 2 horas.
- Se colocó la muestra separada en el prensador Perkin Elmer, entre las caras lisas de las pastillas de metal.
- Se aplicó vacío de 0,5 bar en el prensador por 30 minutos.
- Se colocó el prensador en la prensa Specac y se aplicó presión hasta alcanzar las 10 toneladas, con el vacío funcionando.
- Se sacó la pastilla del prensador y se dejó secar a 110°C por 24 horas.

2.6.9. Magnetización de saturación

Los estudios de magnetización de saturación (Ms) de las NPs de magnetita y de las NS funcionalizadas con NPs tipo *core shell*, se llevaron a cabo en un Magnetómetro VSM, el cual permite la caracterización de materiales magnéticos, por medio de la realización de curvas de magnetización, en función del campo y temperaturas. El equipo trabaja con muestras sólidas, por lo que todas las muestras en solución fueron liofilizadas, previo al análisis.

2.7. Interacción de los compuestos aromáticos clorados con las NS

Los ensayos de interacción entre las NS y los compuestos aromáticos clorados (4-CPA y TCF), se llevaron a cabo mediante métodos ya reportados [40] modificados. La absorbividad molar de los adsorbatos fue determinado empleando la ley de Beer-Lambert. Un rango determinado de concentraciones de adsorbato (0,1-8 mM) fue preparado a pH 9 en buffer de NaHCO₃. A un vaso de precipitado de 10 mL, se le agregaron cantidades fijas de NS (20 mg) y 7 mL de una solución de adsorbato.

Los vasos fueron sellados con parafilm y colocados a temperatura ambiente, manteniendo agitación constante, equilibrando a distintos tiempos para cada ensayo (30, 60, 180, 300, 360 minutos). Las concentraciones en equilibrio de los adsorbatos, fueron determinadas mediante espectrofotometría UV-Vis, analizando los cambios de absorbancia en las λ_{\max} . Se calculó la concentración en equilibrio del adsorbato (Q_e) removido de la solución, mediante la siguiente ecuación (1):

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial del adsorbato (mM), C_e es la concentración residual de adsorbato en la solución (mM), V es el volumen de la solución (L), y m es la masa de NS (g).

III. NANOESPONJAS

3.1. Caracterización de las Nanoesponjas

3.1.1. Análisis térmico-gravimétrico (TGA)

La figura 13 muestra el TGA de las NS. Se observa un evento térmico previo a los 100°C, el cual puede atribuirse a humedad residual en la muestra. Es evidente que las Nanoesponjas presentan una buena estabilidad térmica, puesto a que no se aprecia degradación hasta los 330° C.

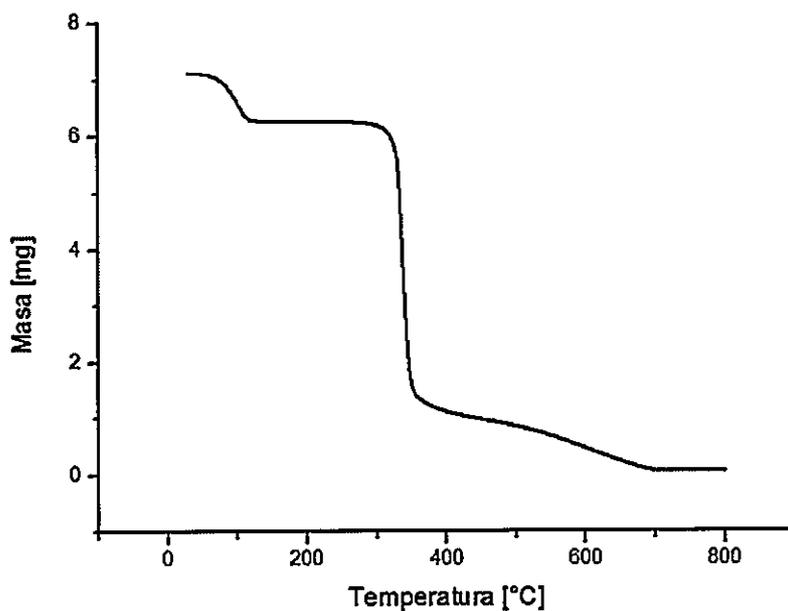


Figura 13. Patrón del TGA, el cual muestra la estabilidad de las NS hasta 330° C.

La figura 14 muestra los TGA de los precursores de las NS, el Difenilcarbonato (DPC) y la β -CD.

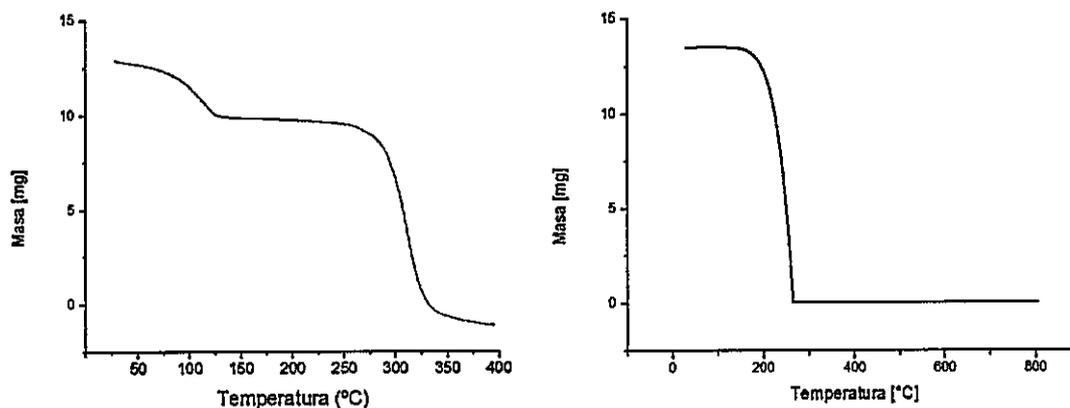


Figura 14. Patrón del TGA para los precursores de las NS. TGA de la β -CD (izquierda) y DPC (derecha)

La tabla 6, muestra el análisis comparativo de las temperaturas de descomposición, entre los precursores y las NS.

Tabla 6. Temperaturas de pérdida de agua y de descomposición de las NS y precursores

Muestra	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Temperatura pérdida de agua (°C)	Temperatura de descomposición (°C)
β -CD	12,96	0,038	113,49	325,87
DPC	13,49	0,091	---	261,63
NS	7,113	0,063	115,66	330,60

Tanto la β -CD como la NS presentan una pequeña pérdida de agua cerca de los 100° C, pero se evidencia que las NS descomponen a mayor temperatura que la β -CD nativa y que el DPC, siendo éste último el que descompone a menor temperatura de toda la serie.

Estas diferencias, confirman la presencia de cambios estructurales, con el aumento de la temperatura.

3.1.2. Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es una herramienta que puede confirmar la formación de la NS. El FT-IR de la β -CD muestra un peak característico del grupo funcional O-H no enlazado a 3450 cm^{-1} . La ausencia de este peak en las NS implica que los alcoholes primarios libres de la β -CD están siendo utilizados por los ligandos, para llevar a cabo la formación de la NS.

En el caso de las NS preparadas con DPC como ligando, el peak característico que entrega el grupo carbonilo del DPC (1750 cm^{-1}) está presente en el espectro infrarrojo de la NS, y ausente en el de la β -CD, tal como se ve en la figura 15.

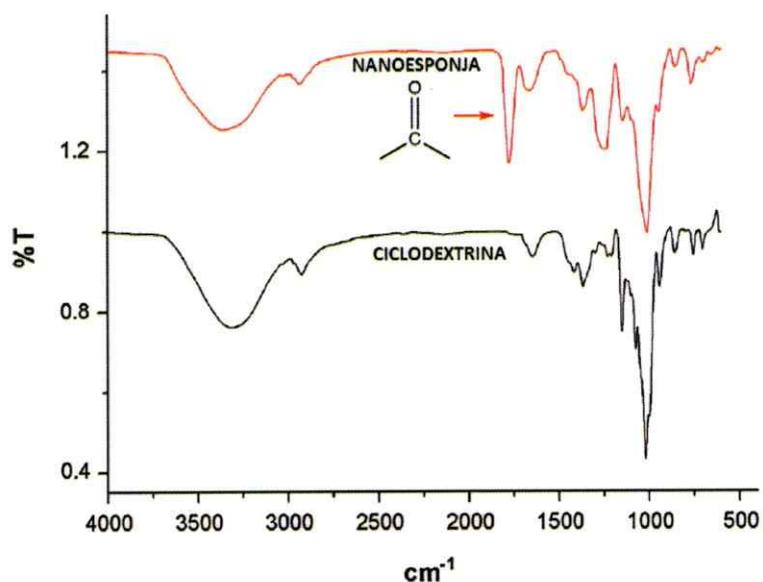


Figura 15. Espectros FT-IR de la NS (rojo) y β -CD (negro)

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las NS puede ser evaluada mediante SEM. La figura 16 muestra las micrografías SEM de la β -CD pura y de la NS. La β -CD nativa sólida presenta un aspecto amorfo, en contraste con la NS, la cual presenta una estructura nanoporosa. De la micrografía SEM, se puede desprender que el tamaño promedio de los nanoporos se encuentra entre los 15 y 20 Å .



Figura 16. Micrografías SEM de la β -CD Nativa (imagen superior, escala 100 μm) y de la NS (imagen inferior, escala 500 μm)

3.1.4. Resonancia magnética nuclear unidimensional de protones (^1H)

Para confirmar la formación de las NS, se compararon los desplazamientos químicos de la NS, con los de la β -CD aisladamente, lo cual se ilustra en la figura 17.

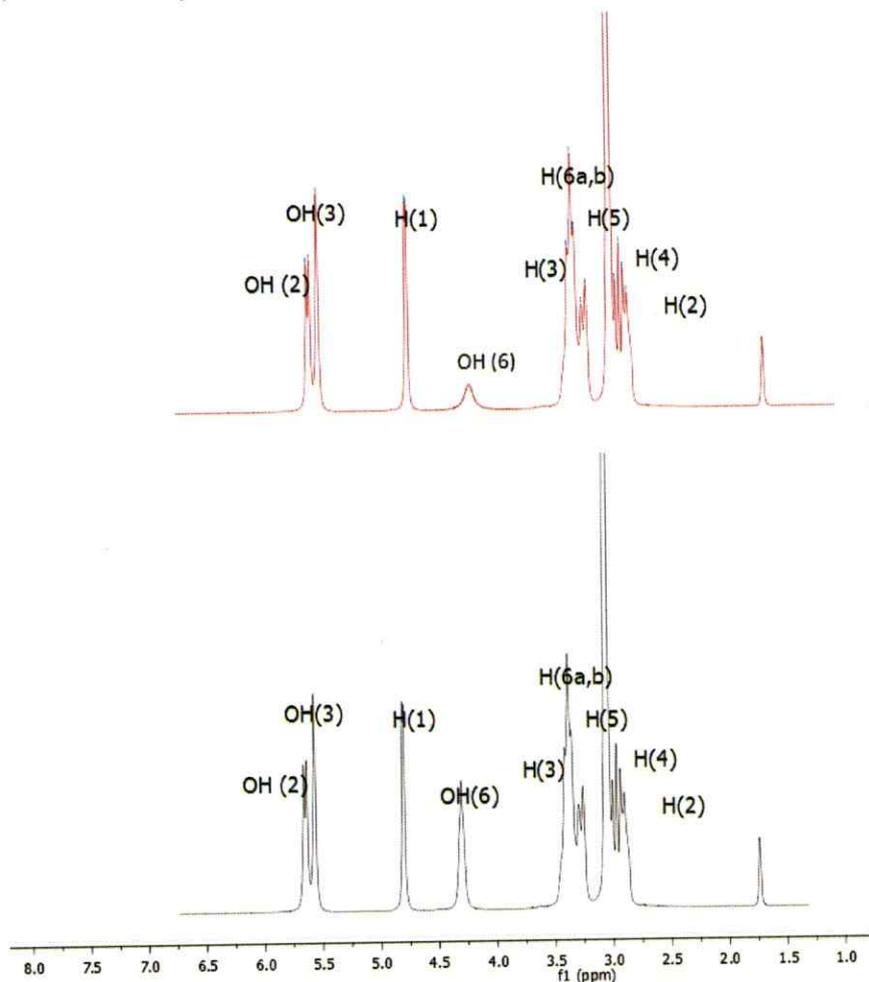


Figura 17. Comparación de los espectros ^1H -NMR de la β -CD (abajo) y de las NS (arriba)

Los desplazamientos químicos, para cada señal, se muestran en la tabla 7. Se aprecia que existe disminución en la intensidad de la señal para el $-\text{OH}$ 6, producto de la unión del ligando en esa posición de la β -CD, al ser los grupos $-\text{OH}$ primarios, los que se ven involucrados en la formación de esta estructura nanoporosa.

Tabla 7. Comparación de los desplazamientos químicos, entre la β -CD y la NS

Estructura	H 1 (ppm)	H2-H4 (ppm)	H3-H6 (ppm)	H5 (ppm)	-OH 2 (ppm)	-OH 3 (ppm)	-OH 6 (ppm)
β -CD	4,825	3,348	3,631	3,565	5,707	5,659	4,436
NS	4,828	3,347	3,629	3,567	5,705	5,670	----

La figura 18 muestra la representación 3D de las NS, la cual consiste en unidades de β -CD conectadas por nano-canales, para formar una estructura similar a una jaula.

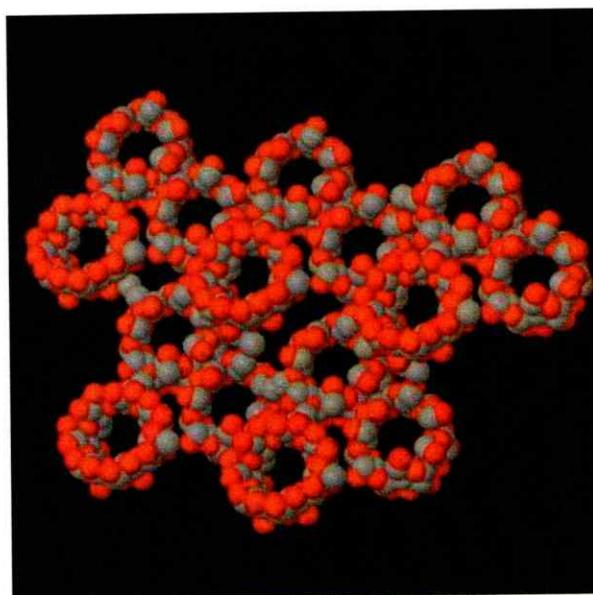


Figura 18. Estructura molecular de las NS sintetizadas a partir de β -CD y Carbonatos [36]

3.1.5. Difracción de Rayos X

Los análisis de los difractogramas de polvo (XRPD), se utilizan para evaluar la cristalinidad de las NS. La figura 19 muestra la comparación de los difractogramas de la β -CD nativa y la NS. EL XRPD de la CD indica una estructura amorfa y por lo tanto, peaks poco intensos, mientras que el XRPD de la NS muestra la desaparición de intensidades respecto al difractograma de la CD, así como también la aparición de intensidades más agudas. Esto da cuenta de la formación de una nueva estructura, con máximos de intensidad que son cercanos a 10° , 12° y 18° en 2θ .

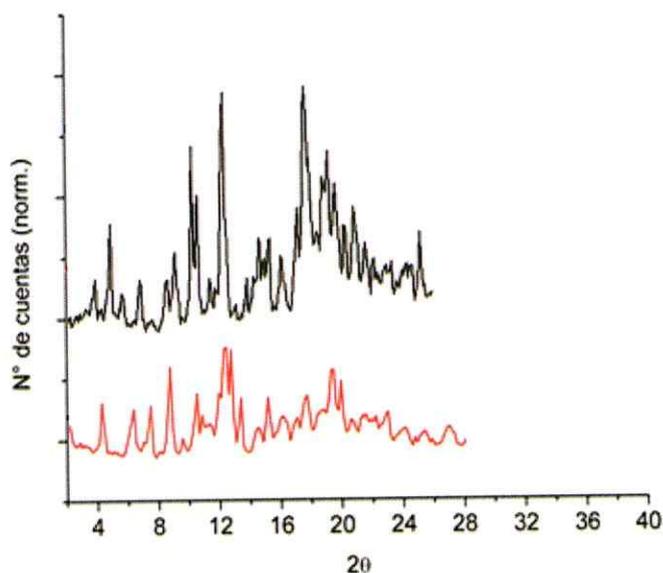


Figura 19. Difractogramas de Rayos X para la β -CD (rojo) y para la NS (negro)

IV. NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 Y TIPO *CORE SHELL*

4.1. TEM, DLS, EDS, XRD de Nanopartículas de Fe_3O_4 (Magnetita)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), entrega información sobre la forma y tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Con esta herramienta, es posible determinar la distribución de tamaño de la población de NPs, para distintas zonas de observación. La figura 20 muestra la micrografía TEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 (Magnetita) preparadas en el laboratorio, observándose un alto grado de agregación, polidispersas y un tamaño menor a los 20 nm.

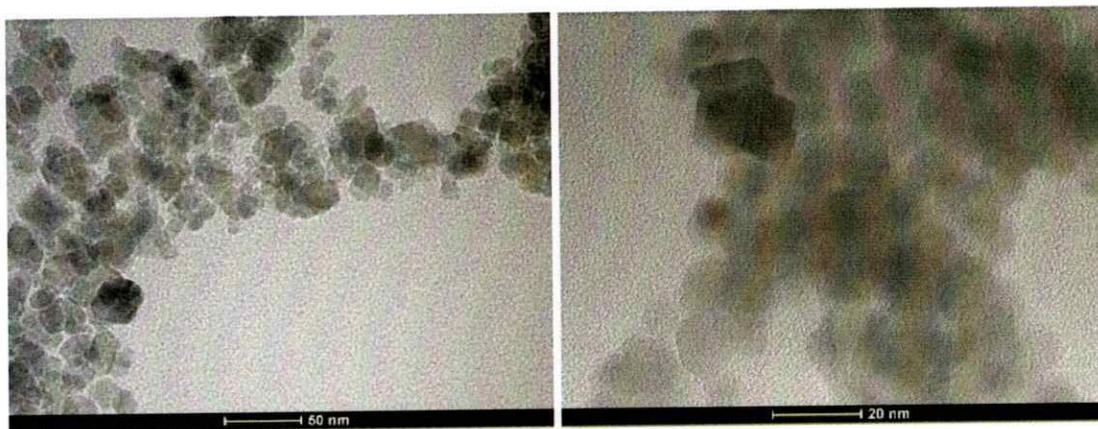


Figura 20. Micrografías TEM de las nanopartículas de Magnetita

Otra técnica que permitió caracterizar las nanopartículas de Magnetita, fue mediante espectros de dispersión dinámica de la luz (DLS), el cual entrega información sobre el tamaño de las partículas en dispersión, con su correspondiente esfera de hidratación (lo que rodea al metal, como citrato en este caso). Se obtiene un diámetro hidrodinámico de $9,5 \pm 2$ nm. Además, se verificó la formación de Fe_3O_4 , mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), la cual se encuentra asociada al microscopio de transmisión electrónica. Estos análisis se muestran en la figura 21.

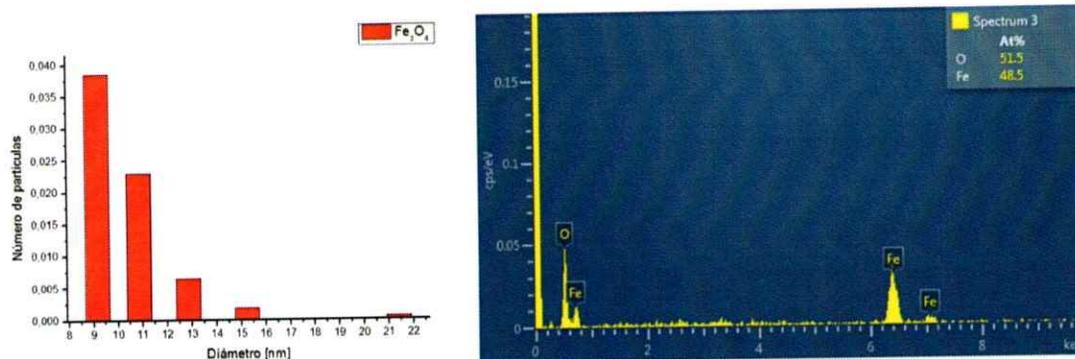


Figura 21. DLS de las Nanopartículas de Magnetita (izquierda) y EDS de las Nanopartículas de Magnetita (derecha)

El análisis mediante XRD se llevó a cabo para confirmar la presencia de la estructura cristalina de las nanopartículas de Fe₃O₄. Los peaks a 30,5°, 35,71°, 43,39°, 53,79°, 56,78° y 63,05° corresponden a los planos cristalinos de la Magnetita a 220, 311, 400, 422, 511 y 440, respectivamente [32]. Estos resultados se muestran en la figura 22.

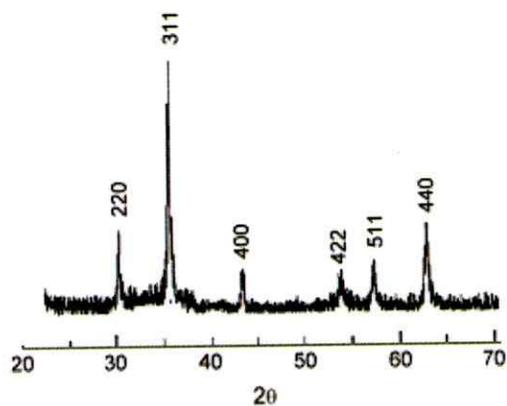


Figura 22. Patrón XRD de las nanopartículas de Magnetita sintetizadas

4.2. TEM, DLS, EDS de las Nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ tipo *core shell*

La figura 23 muestra la micrografía TEM de las NPs tipo *core shell*, con una distribución homogénea en tamaño y forma, teniendo menor grado de agregación que las NPs de Magnetita. Se aprecian partículas esféricas de gran contraste, donde la imagen magnificada muestra una posible formación de las nanopartículas tipo *core shell*. La mayor parte de estas nanopartículas, al igual que las nanopartículas de magnetita, presentó un tamaño menor a los 20 nm, pero mayor monodispersión y tamaño que las nanopartículas de magnetita sin recubrir. En términos de tamaño y contraste de la imagen, se puede aseverar que existen nanopartículas de magnetita, que quedan sin recubrir, presentes en el producto.

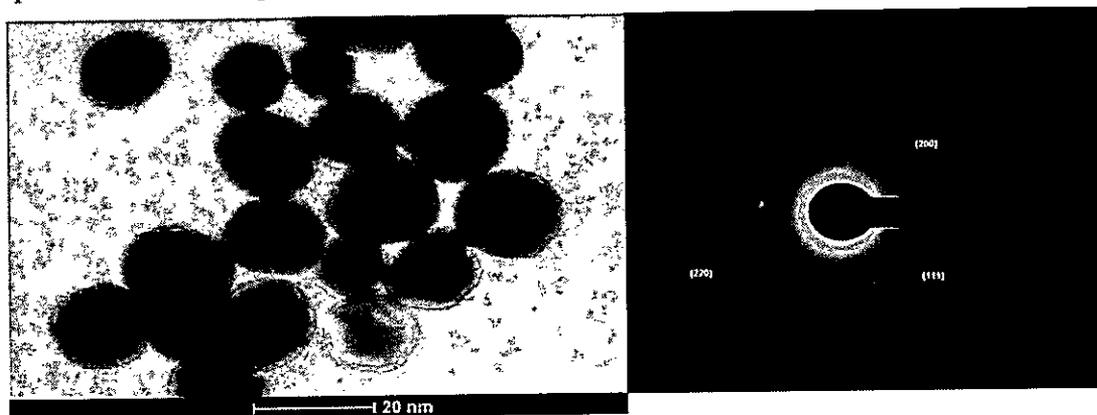


Figura 23. Micrografías TEM de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ tipo *core shell* (izquierda), con su respectiva difracción por electrones (derecha)

Los análisis de DLS muestran que el tamaño de las partículas en dispersión, es mayor para el caso de las *core shell*, respecto a las nanopartículas de magnetita, obteniéndose un diámetro hidrodinámico de 15 ± 2 nm luego del recubrimiento. Los espaciados obtenidos en la difracción de electrones (0,1477, 0,2091 y 0,2418 nm) corresponden a los planos cristalográficos de las nanopartículas de Au (220, 200, 111) [38]. El análisis mediante EDS arrojó la presencia de Fe, Au y O en la muestra. No obstante, esto no confirma la formación de las nanopartículas tipo *core shell*. Estos análisis se muestran en la figura 24.

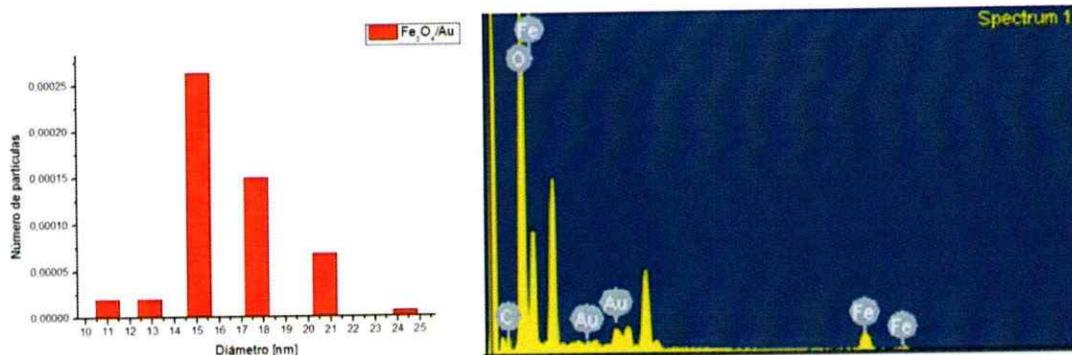


Figura 24. DLS de las nanopartículas tipo core shell (izquierda) y EDS de las nanopartículas tipo core shell (derecha)

4.3. Espectrofotometría UV-Visible

La espectrofotometría permite caracterizar nanopartículas, en función de las propiedades ópticas que presenta la materia a escala nanométrica, respecto a la escala macroscópica. Las nanopartículas metálicas, presentan un plasmón de resonancia superficial, el cual tiene un máximo de absorción a una longitud de onda específica. Esta propiedad depende tanto de la naturaleza del metal, como del tamaño, forma e interacciones entre las partículas [59].

La figura 25 muestra el espectro de absorción para las nanopartículas de Magnetita y para las nanopartículas tipo *core shell*. No se aprecia una banda de absorción para el caso de las MNPs en el rango visible, mientras que para el caso de las NPs tipo *core shell*, se observa una banda de absorción a los 538 nm. Este corrimiento hacia el rojo (comparado con el de las Au NPs de 520 nm) puede deberse a la interacción entre la corteza de oro y las nanopartículas de magnetita.

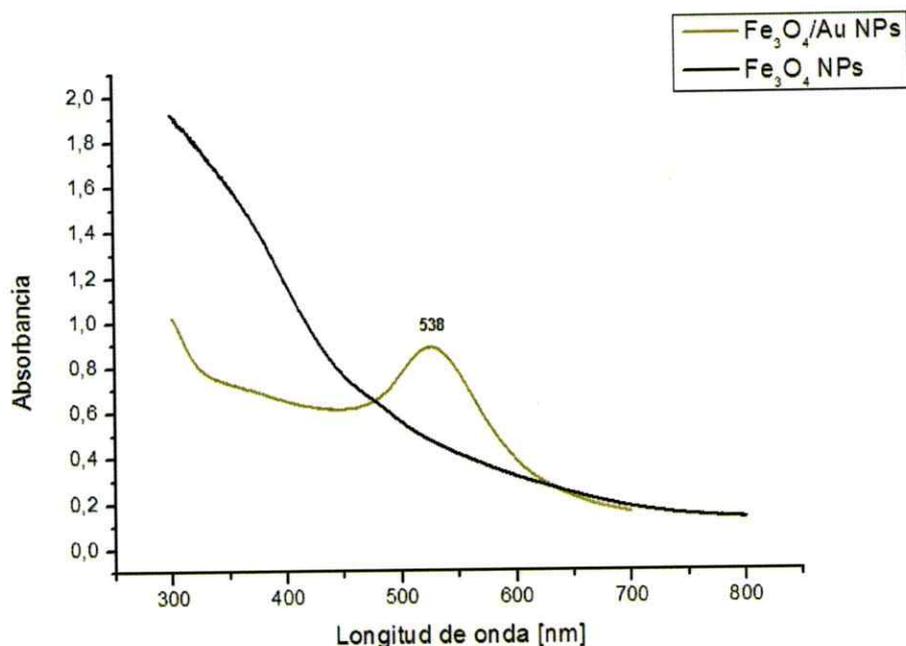


Figura 25. Espectro UV-Vis de las MNPs (negro) y NP core shell (amarillo)

V. INTERACCIÓN ENTRE LAS NS Y LOS HUÉSPEDES

5.1. Curvas de Calibración

Se calculó el coeficiente de extinción molar de los huéspedes, para una solución acuosa (ϵ_{4CPA} y ϵ_{TCF}), empleando la ecuación de Beer-Lambert. Para este propósito, se registraron mediante espectrofotometría UV-Vis, las respectivas absorbancias para un set de soluciones de los huéspedes (a 230 nm). Las figuras 26 y 27 muestran el gráfico que relaciona las absorbancias máximas del huésped, en función de su concentración. La pendiente de la recta, corresponde al coeficiente de extinción molar de los huéspedes en cuestión.

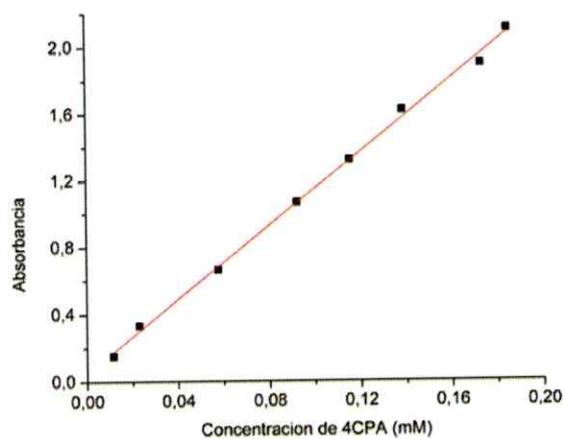


Figura 26. Gráfico de absorbancias vs concentración de 4-CPA en solución acuosa

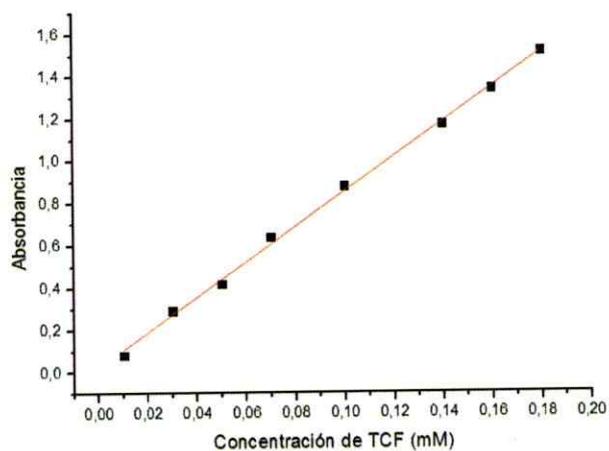


Figura 27. Gráfico de absorbancias vs concentración de TCF, en solución acuosa

A partir de estos datos, se obtuvieron los siguientes valores para los coeficientes de extinción molar para los huéspedes, los cuales se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Coeficientes de extinción molar para 4-CPA y para TCF

Compuesto	Pendiente de la recta (ϵ) [$\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
4-CPA	10,97
TCF	8,29

5.2. Constantes de asociación de los complejos NS/4-CPA y NS/TCF

Para determinar la constante de asociación aparente (K) de los complejos NS/4-CPA y NS/TCF, fue utilizado el método de solubilidad de fases, descrito por Higuchi y Connors [60], el cual considera el siguiente equilibrio:



Donde M corresponde a la matriz, H corresponde al huésped y C corresponde al complejo de inclusión, con estequiometría 1:1. Por lo que el equilibrio establecido para este caso debiese ser el siguiente:



En donde NS corresponde a la matriz (Nanosponja), P corresponde al huésped (pesticida) y NS/P corresponde al complejo de inclusión (Nanosponja/pesticida).

Para calcular K aparente, se dispuso de un set de 7 viales, cada uno con una masa determinada de huésped (10 mg) y soluciones acuosas de NS, desde 10 mg hasta 70 mg. Las muestras fueron agitadas a 300 rpm durante 24 horas, a 25°C. Finalmente, cada solución fue filtrada y analizada por espectrofotometría UV-Vis.

En la figura 28, se muestra el gráfico de concentración de los huéspedes, versus la masa de NS empleada.

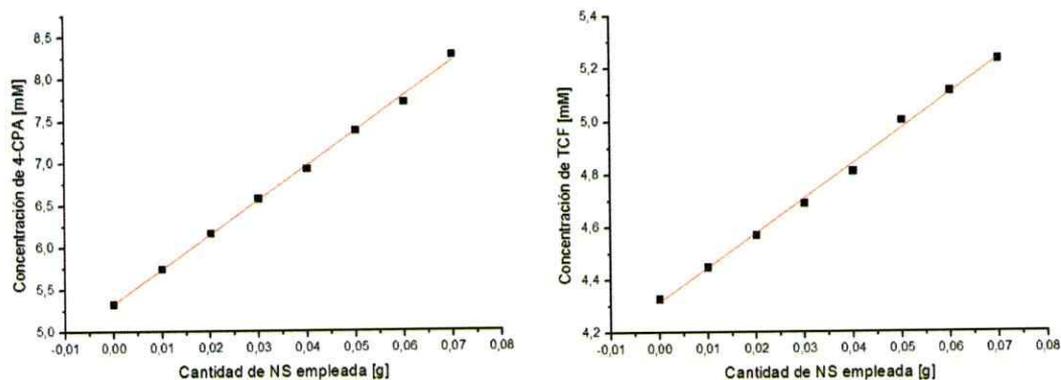


Figura 28. Gráfico de concentración de los huéspedes en solución acuosa, en función de la cantidad de NS empleada

A partir de la pendiente de estos gráficos, fue posible calcular K, empleando la siguiente ecuación:

$$K = m / [H_0] [1 - m]$$

En donde m corresponde a la pendiente del gráfico y H_0 , a la concentración inicial de los huéspedes. El valor de K para cada complejo, se muestra en la tabla 9, haciendo la comparación con las K obtenidas cuando la β -CD nativa es la matriz.

**Tabla 9. Valores de K obtenidos para los complejos 4-CPA/NS y TCF/NS.
Comparación con K obtenidas para complejos con β -CD**

Complejo	Constante de asociación (M^{-1})
4-CPA/NS	$4,33 \times 10^4$
TCF/NS	$1,53 \times 10^4$
4-CPA/CD	$3,91 \times 10^2$
TCF/CD	$2,38 \times 10^2$

De estos resultados, se desprende que los valores numéricos de K_a aparente para los complejos NS/4-CPA y NS/TCF se encuentran sobre el rango de los valores promedio, registrados para los compuestos de inclusión de β -CD de este tipo [61]. Los valores de K_a obtenidos para los complejos de NS/huésped, indican que las atracciones no-covalentes involucradas en esta interacción son de mayor magnitud que las involucradas en el complejo β -CD/huésped.

5.3. 1H -NMR de los complejos NS/4-CPA y NS/TCF

Mediante 1H -NMR, se corroboró la formación de los complejos de NS/4-CPA y de NS/TCF. Las figuras 29 y 30, muestran que las señales de los protones pertenecientes a las moléculas huésped, sufren desplazamientos hacia alto campo, producto del apantallamiento que sufren por la restricción espacial, al estar dentro de la matriz de NS, lo cual confirma que existe interacción entre el huésped y la matriz. Asimismo, las señales que corresponden a los H internos de la matriz (H3 y H5), presentan un cambio en su entorno químico, producto de la inclusión de los huéspedes.

Las señales que pertenecen a OH_2 y OH_3 también muestran corrimientos químicos, probablemente por el desapantallamiento que se produce por estar cercanos al $-Cl$ de las moléculas incluidas.

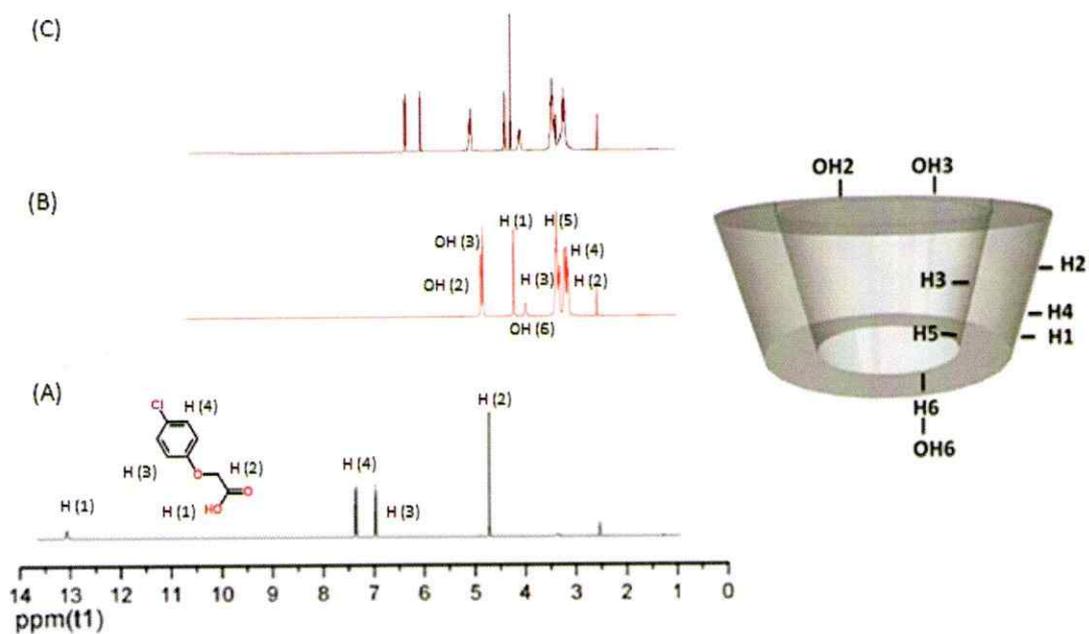


Figura 29. Comparación de espectros $^1\text{H-NMR}$ unidimensional, para 4-CPA (A), NS (B) y el complejo NS/4-CPA (C)

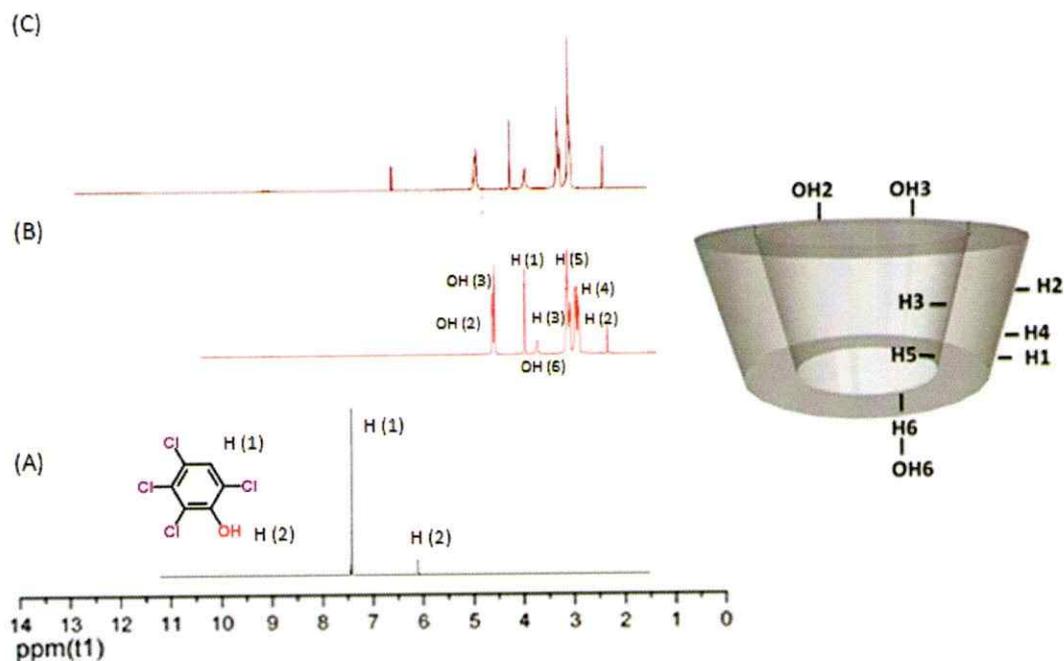


Figura 30. Comparación de los espectros ^1H -NMR unidimensional, para el TCF (A), NS (B) y el complejo NS/TCF (C)

Los desplazamientos químicos para cada señal, se muestran con detalle en las tablas 10 y 11.

Tabla 10. Desplazamientos químicos para las señales, correspondientes a la matriz y el huésped 4-CPA, comparados con los desplazamientos observados para el compuesto de inclusión

Señal H CPA	δ 4-CPA (ppm)	δ NS/4-CPA (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$ (Hz)
H 1	13,03	13,01	-0,015	-6,000
H 2	4,683	4,683	0,000	0,000
H 3	6,938	6,933	-0,005	-2,000
H 4	7,323	7,320	-0,003	-1,200

Señal H NS	δ NS (ppm)	δ NS/4-CPA (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$ (Hz)
H 1	4,828	4,825	-0,003	-1,200
H 3	3,629	3,650	0,021	8,400
H 5	3,567	3,556	-0,011	-4,400
H 6	3,629	3,618	-0,011	-4,400
OH 2	5,707	5,748	0,041	16,40
OH 3	5,670	5,690	0,020	8,000
OH 6	4,437	4,473	0,036	14,40

Tabla 11. Desplazamientos químicos para las señales, correspondientes a la matriz y el huésped TCF, comparados con los desplazamientos observados para el compuesto de inclusión

Señal H TCF	δ TCF (ppm)	δ NS/TCF (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$ (Hz)
H 1	7,215	7,136	-0,079	-31,60
H 2	5,948	5,678	-0,270	-108

Señal H NS	δ NS (ppm)	δ NS/TCF (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$ (Hz)
H 1	4,828	4,831	0,003	1,200
H 3	3,629	3,630	0,001	4,000
H 5	3,567	3,573	0,006	2,400
H 6	3,629	3,622	-0,007	-2,800
OH 2	5,707	5,700	-0,007	-2,800
OH 3	5,670	5,670	0,000	0,000
OH 6	4,436	4,461	0,025	10,00

5.4. Concentración de los adsorbatos en solución luego de emplear las NS

5.4.1. Ensayos con distintas masas de NS

Se evaluó el efecto que tiene la cantidad empleada de NS, en la adsorción de los distintos huéspedes. Para ello, la adsorción de 4-CPA y TCF en solución acuosa, fue estudiada variando las cantidades de NS (5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg), en agitación constante, utilizando el mismo tiempo de exposición para los 4 casos (6 horas), empleando una concentración de huésped de 0,01 mM.

La tabla 12 muestra que al incrementar la cantidad de NS empleada, la adsorción de los huéspedes se incrementaba hasta alcanzar una cantidad óptima de adsorbato a emplear. Aproximadamente, un 80% (TCF) y un 90% (4- CPA) de los huéspedes fue adsorbido empleando 20 mg de NS.

Tabla 12. Remoción de solución acuosa de los huéspedes 4-CPA y TCF, empleando distintas masas de NS

Huésped	Masa de NS empleada [mg]	Concentración residual en el equilibrio [mM]	Atrapamiento
4-CPA	5	$2,91 \times 10^{-3}$	71 %
4-CPA	10	$1,45 \times 10^{-3}$	85 %
4-CPA	20	$9,01 \times 10^{-4}$	91 %
4-CPA	30	$7,11 \times 10^{-4}$	93 %
TCF	5	$3,98 \times 10^{-3}$	60 %
TCF	10	$2,89 \times 10^{-3}$	71 %
TCF	20	$2,21 \times 10^{-3}$	78 %
TCF	30	$1,93 \times 10^{-3}$	81 %

Al incrementar la cantidad de NS en la solución, se incrementa con ello el área superficial del adsorbente, y con ello, se incrementa la disponibilidad de los sitios de adsorción en dicha área.

5.4.2. Ensayos a distintos tiempos de exposición

En primera instancia, se emplea la espectrofotometría UV-Vis como método de análisis de la remoción de los compuestos orgánicos clorados de la solución acuosa, puesto a que es rápido, sencillo y más económico que otros análisis existentes, tales como la cromatografía de gases.

La figura 31 muestra los espectros UV-Vis para el 4-CPA y para el TCF en solución acuosa, donde se aprecia que los espectros UV-Vis de los compuestos a estudiar absorben en rangos de longitud de onda entre 250-350 nm.

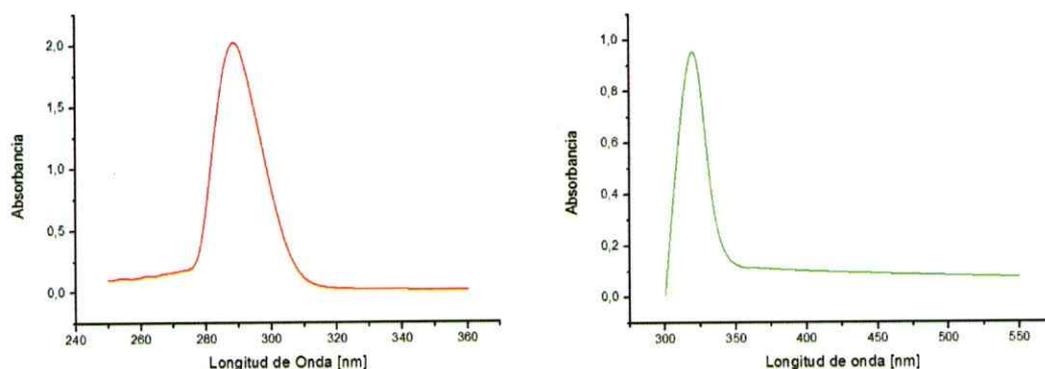


Figura 31. Espectros UV-Vis para el 4-CPA (izquierda) y para el TCF (derecha)

La figura 32 muestra los espectros UV-Vis para el 4-CPA y el TCF, a distintos tiempos de interacción con las NS. Se tomó una cantidad fija de NS (20 mg) y una concentración fija para los huéspedes. Una vez que transcurrió el tiempo de interacción establecido, se separó la NS del sobrenadante mediante centrifuga y se midió la nueva absorbancia máxima del huésped.

Se aprecia que las absorbancias máximas para cada huésped, disminuyen a medida que se incrementan los tiempos a los cuales estos últimos se encuentran interaccionando con las NS.

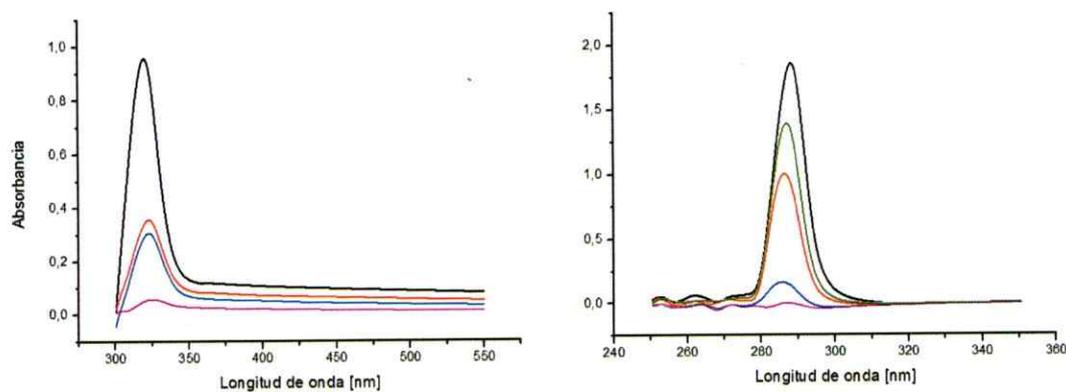


Figura 32. Espectros UV-Vis para el TCF (izquierda) y para el 4-CPA (derecha), a distintos tiempos de interacción con las NS

Con las curvas de calibración obtenidas en el punto 5.1, se procede a calcular la concentración residual del huésped en la solución (C_e) y la concentración en equilibrio del huésped (Q_e) removido de la solución (mediante la ecuación 1). Estos resultados se muestran en la tabla 13 y en la figura 33. En todos los casos, el volumen de la solución corresponde a 7 mL, la concentración de huésped es de 0,01 mM y la masa de adsorbente empleada es de 20 mg.

Tabla 13. Concentraciones residuales del huésped en solución (C_e) y concentraciones del huésped (Q_e) en el equilibrio

Huésped	Tiempo de Exposición [Minutos]	C_e [mM]	Q_e [mmol/g]	Atrapamiento
4-CPA	30	$5,33 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$	47 %
4-CPA	60	$3,41 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-3}$	66 %
4-CPA	180	$2,21 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	78 %
4-CPA	300	$1,53 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	85 %
4-CPA	360	$9,03 \times 10^{-4}$	$3,19 \times 10^{-3}$	91 %
TCF	30	$6,41 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-4}$	36 %
TCF	60	$4,67 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	53 %
TCF	180	$3,35 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-3}$	67 %
TCF	300	$2,70 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-3}$	73 %
TCF	360	$2,21 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	78 %

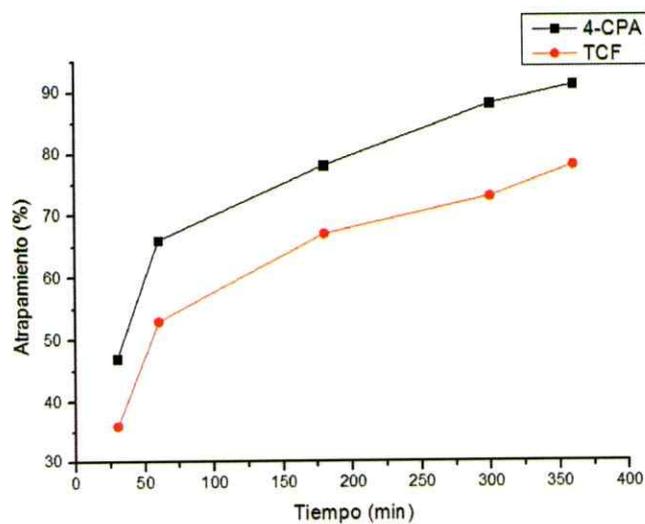


Figura 33. Atrapamiento (%) de los huéspedes, empleando NS, en función del tiempo

Estos resultados, muestran que las NS son una alternativa viable y eficiente como método de remoción de compuestos orgánicos clorados de solución acuosa, puesto a que llevan la concentración de estos huéspedes a órdenes de 1×10^{-6} M (μM) tras un par de horas de exposición.

En la tabla 14, se compara la concentración residual del huésped en la solución acuosa (C_e) y la concentración en equilibrio de los huéspedes, removidos de la solución acuosa (Q_e), luego de usar 3 métodos distintos de remoción: NS, β -CD nativa y GAC, trabajando con los mismos huéspedes, tras 360 minutos de exposición a las distintas matrices. Para ambos huéspedes, se trabajó a una concentración de 0,01 mM, en todos los casos.

Tabla 14. Comparación entre los C_e , y Q_e obtenidos, con CD nativa, GAC y NS

Complejo	C_e [mM]	Q_e [mmol/g]	Atrapamiento
β -CD/4-CPA	$3,38 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-3}$	65 %
β -CD/TCF	$3,98 \times 10^{-3}$	$2,11 \times 10^{-3}$	60 %
GAC/4-CPA	$2,67 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-3}$	73 %
GAC/TCF	$3,35 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-3}$	67 %
NS/4-CPA	$9,03 \times 10^{-4}$	$3,19 \times 10^{-3}$	91 %
NS/TCF	$2,21 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	78 %

Con lo cual, se tiene que en términos de captura de los huéspedes en solución acuosa, el orden creciente de eficiencia sería: β -CD nativa < GAC < NS. Estas diferencias pueden ser discutidas en función del área superficial de las matrices y de la naturaleza química de los huéspedes. Pese a que las NS presentan una baja área superficial ($2 \text{ m}^2/\text{g}$) [40] en comparación con el GAC ($600 \text{ m}^2/\text{g}$), las capacidades de captura de compuestos orgánicos, son superiores en el caso de las NS.

Es probable que las moléculas orgánicas no estén siendo simplemente adsorbidas en la superficie de las NS, sino que están siendo transportadas al *bulk* del polímero nanoporoso, durante el proceso de inclusión. Además, las NS presentan un fenómeno conocido como *swelling* en estudios previos [41], lo cual contribuye a que éstas presenten áreas de adsorción que son mayores en su estado hidratado.

Esto podría ocurrir por el ingreso progresivo de las moléculas de agua dentro de los poros hidrofílicos del polímero, además de que algunos sitios de la NS pueden agregarse mediante interacciones no-covalentes entre ellos, resultando en una red tridimensional de dominios interconectados. En cambio, materiales como el GAC se consideran materiales rígidos, que no sufren el fenómeno de *swelling*, teniendo áreas superficiales similares tanto en su estado seco como hidratado.

5.4.3. Estudios cinéticos

Para poder investigar los mecanismos de adsorción, la forma no-lineal de la ecuación de pseudo primer orden y pseudo segundo orden de las ecuaciones de orden cinético, se dan en las ecuaciones (2) y (3), respectivamente:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t} \right) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} t \quad (3)$$

Donde q_t y q_e representan la cantidad de huésped adsorbido en el equilibrio (mg/g), y a un tiempo t (min), mientras que K_1 (min^{-1}) y K_2 (g/mg min^{-1}) corresponden a las constantes de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, respectivamente.

La figura 34 muestra el efecto que tiene el tiempo de contacto en la adsorción, mostrando una adsorción rápida en las etapas iniciales. Esta adsorción se volvió cada vez más lenta conforme se alcanzaba el equilibrio. En las etapas iniciales de la reacción, es cuando hay más sitios disponibles para que el huésped se incluya, y conforme se incrementan los tiempos de contacto entre la NS y el huésped, se reducen estos sitios de inclusión, haciendo el proceso de adsorción más lento. Incrementar la concentración inicial de los huéspedes llevó a tasas de adsorción mayores de los huéspedes, lo cual se podría atribuir a que se incrementa la fuerza de la gradiente de concentración hacia los nanoporos vacantes de las NS.

El tiempo de equilibrio para la muestra de TCF, fue de 300 min (150 mg/L) y de 360 min para la muestra de 4-CPA (150 mg/L).

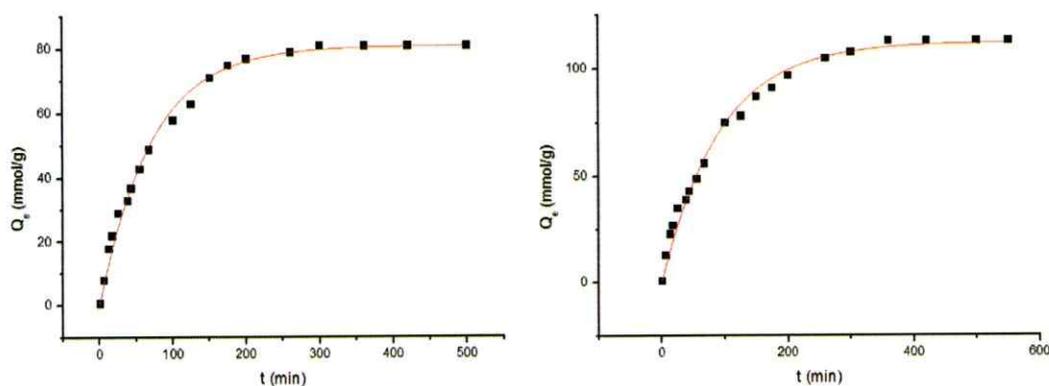


Figura 34. Cinéticas de adsorción para el TCF (izquierda) y el 4-CPA (derecha)

Las constantes K_1 y K_2 obtenidas de las figuras 34 y 35, se muestran en las tablas 16 y 17, en conjunto con los coeficientes de correlación R^2 .

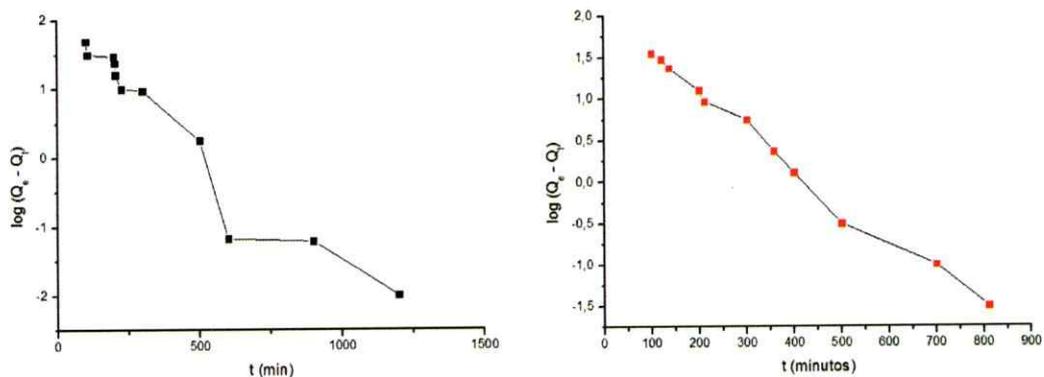


Figura 35. Modelo de pseudo-primero orden para la adsorción de TCF (izquierda) y para 4-CPA (derecha)

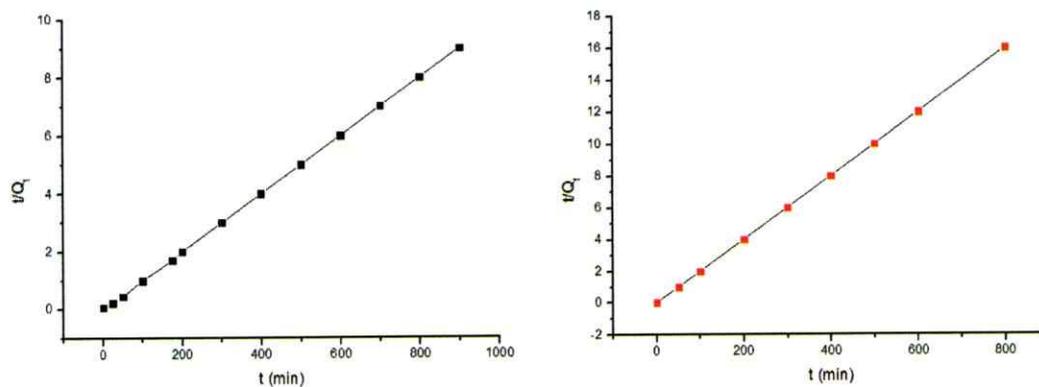


Figura 36. Modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de TCF (izquierda) y 4-CPA (derecha)

Tabla 15. Valores obtenidos para K_1 . Ajuste de pseudo-primero orden

Huésped	Concentración (mg/L)	K_1 (min^{-1})	R^2
4-CPA	150	$4,45 \times 10^{-2}$	0,967
TCF	150	$3,55 \times 10^{-2}$	0,953

Tabla 16. Valores obtenidos para K_2 . Ajuste de pseudo-segundo orden

Huésped	Concentración (mg/L)	K_2 (mg/g min)	R^2
4-CPA	150	$3,66 \times 10^{-3}$	0,996
TCF	150	$1,57 \times 10^{-3}$	0,993

Se tiene que los valores de R^2 encontrados para una reacción de pseudo-segundo orden, son mayores que los encontrados para los de la ecuación de pseudo-primero orden. Esto podría deberse a que el mecanismo de adsorción involucrado en la interacción nanoesponja-pesticida, está mejor explicado por el fenómeno de quimisorción [34].

Cabe destacar que las constantes son mayores para el caso de 4-CPA que TCF, por lo cual las NS presentan una mayor capacidad de adsorción y cinética más rápida hacia el primer huésped. Esto implica que la inclusión de 4-CPA se ve más favorecida que la de TCF, respaldando lo discutido en puntos anteriores de este trabajo.

5.4.4. Isotermas de adsorción y determinación de capacidad de adsorción

El modelo de isotermas de Sips [62] fue empleado para analizar los datos de adsorción en el equilibrio. Este modelo representa un modelo generalizado de isotermas, el cual puede ser interpretado en contextos de procesos de adsorción, tanto de monocapas como de multicapas, en función de un parámetro exponencial ajustable (ecuación 4). El modelo de Sips considera comportamiento de Langmuir y de Freundlich. La afinidad entre la matriz y el huésped (Q_m), se puede relacionar con las constantes de adsorción (K_s) que aparecen en la ecuación (4).

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^{n_s}}{1 + (K_s C_e)^{n_s}} \quad (4)$$

Donde se tiene que Q_e es la cantidad de huésped adsorbida en el equilibrio (mM), Q_m es la capacidad de adsorción de la matriz (la cual también puede ser expresada como N_t , lo cual es una medida del número total de sitios de adsorción disponibles, por gramo de adsorbente) en mmol/g, C_e es la concentración de la fase acuosa en equilibrio (mM), K_s es la constante de asociación (M^{-1}) y n_s corresponde al índice de heterogeneidad.

La isoterma de Sips permite variar el índice de heterogeneidad, con el parámetro n_s , el cual puede encontrarse entre los valores de 0 y 1. El valor de n_s para un material homogéneo es 1, y menor que 1 para materiales heterogéneos [62]. Matemáticamente, cuando $n_s = 1$, la isoterma de Sips se reduce a la siguiente expresión (ecuación 5):

$$q = Q_m \frac{K_a C_{eq}}{1 + K_a C_{eq}} \quad (5)$$

La ecuación (5) es idéntica a la isoterma de Langmuir, al reemplazar Q_m con K_{max} , un valor que depende del pH. Además, cuando C_e o K_s alcanzan un valor un bajo, el denominador en la ecuación (2) será cercano a la unidad, y la isoterma de Sips se reduce a una expresión del tipo de isoterma de Freundlich [62].

La figura 37 muestra el comportamiento de adsorción para las NS (Q_e vs C_e) con los dos huéspedes, variando las concentraciones de éstos últimos (0,01 mM – 7 mM) en solución acuosa y a 298 K. La línea representa el mejor fit para la curva, acorde al modelo de Isotermas de Sips.

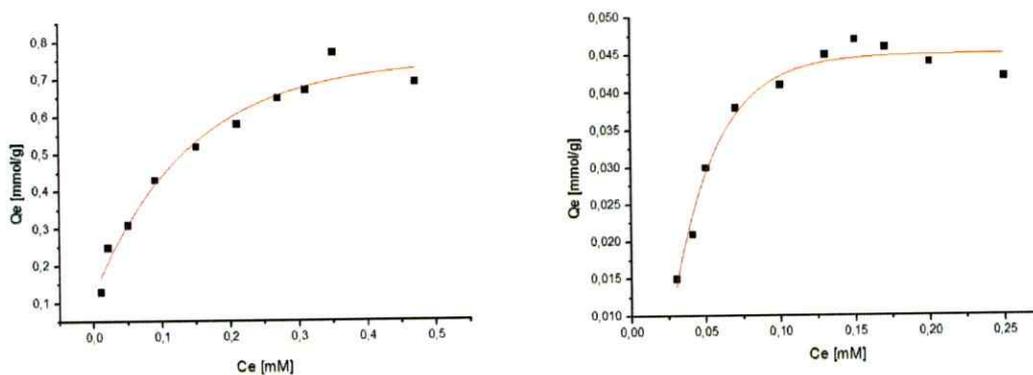


Figura 37. Isotermas de adsorción para 4-CPA (izquierda) y TCF (derecha)

Se escogió pH alcalino para el estudio de adsorción, para asegurar la solubilidad apropiada de los huéspedes. Se tiene que el valor de Q_e se incrementa, conforme se incrementa el valor para C_e , para ambos casos. De estos datos experimentales, se pueden obtener los valores para Q_m , los cuales se muestran en las tablas 18 y 19.

Tabla 17. Valores de Q_m obtenidos, para el huésped 4-CPA

Isoterma	ns	Q_m [mmol/g]	r^2
Sips	0,78	0,671	0,965

Tabla 18. Valores de Qm obtenidos, para el huésped TCF

Isoterma	ns	Qm [mmol/g]	r ²
Sips	0,81	0,077	0,966

En las condiciones de este estudio, ambos huéspedes se encuentran ionizados, TCF como fenolato y 4-CPA como carboxilato. Las NS alcanzan la saturación a bajos niveles de Ce (5 mM) para el caso de 4-CPA, y aún más bajos para el caso de TCF (0,15 mM). En comparación con el 4-CPA, el TCF es un adsorbato más grande, por lo que es esperable encontrar un comportamiento de adsorción más tenue, al tener mayor impedimento estérico y con ello, menor posibilidad de acceder a los sitios de inclusión. Además, el 4-CPA y el TCF forman aniones de naturaleza distinta. En el primer caso, la carga del anión está localizada en el carboxilato y no reside en el anillo aromático, mientras que la carga del anión fenolato para el caso del TCF está deslocalizada en el anillo aromático. Estas diferencias en densidad electrónica, para estas dos especies, contribuyen a que ambas difieran en su manera de interactuar con los sitios de inclusión y con el ligando de las NS.

Estudios previos [63-65] reportan valores de Qm, obtenidos con la β -CD nativa, menores a los obtenidos con las NS en este estudio, respaldando cuantitativamente que las NS favorecen la accesibilidad de los huéspedes a los sitios de inclusión.

5.4.5. Reutilización de las NS

Para que la remoción de los contaminantes seleccionados para este estudio, sean escalables a mayor cantidad, es necesario que las NS puedan ser re-utilizadas más de una vez. Para ello, se llevó a cabo un estudio de la regeneración de las NS y su efectividad, luego de un par de ciclos de uso. Se calculó la eficiencia de remoción de los huéspedes, luego de lavar las NS (20 mg) con 10 mL de etanol y 20 mL de agua miliQ. Se hizo reaccionar a las NS con los huéspedes (0,01 mM), por intervalos de 6 horas, manteniendo agitación constante. La figura 38 muestra que las NS mantienen su efectividad, luego de un par de usos. No obstante, las NS eventualmente se desintegraron tras el octavo lavado, por lo cual se sugiere añadir componentes que les confieran mayor fortaleza, tales como los nanotubos de carbono [65]. Para que la reutilización de las NS sea un método verde, se sugiere realizar el lavado de éstas con solventes tales como etanol o acetato de etilo.

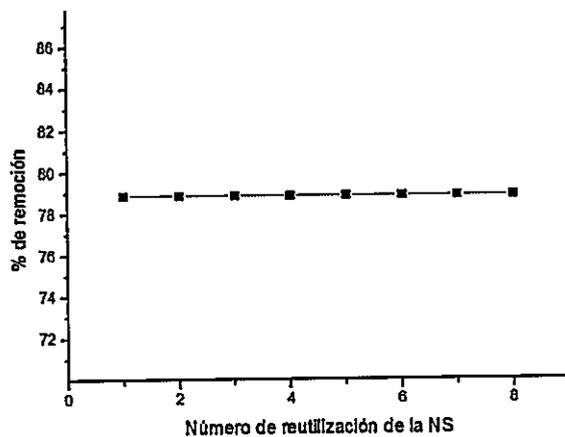


Figura 38. Porcentaje de 4-CPA removido de solución acuosa, tras emplear la NS repetidos ciclos

VI. FUNCIONALIZACIÓN NANOESPONJAS-CORE SHELL

6.1. Unión NS-NPs tipo *core shell*

Se toman 20 mg de NS, las cuales son inmersas en la solución de NPs tipo *core shell*, con agitación constante y durante un lapso de 24 horas. Posteriormente, se procede a centrifugar y a lavar con citrato el posible exceso de NPs no adheridas a la NS. Finalmente, los cristales son secados al vacío. Las NS funcionalizadas mostraron respuesta magnética, luego de ser expuestas a un imán de neodimio de 5000 gauss. Estos resultados se muestran en la figura 39.



Figura 39. Respuesta magnética de las NS funcionalizadas, luego de ser secadas al vacío (a) y en suspensión (b)

6.2. Caracterización de las NS funcionalizadas

6.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS

Se verificó la presencia de las nanopartículas tipo *core shell* a las NS, mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), la cual está asociada al microscopio electrónico de barrido (SEM). Las figuras 40 y 41, muestran la micrografía SEM de las NS funcionalizadas con las *core shell* y el EDS de dicho complejo, respectivamente.

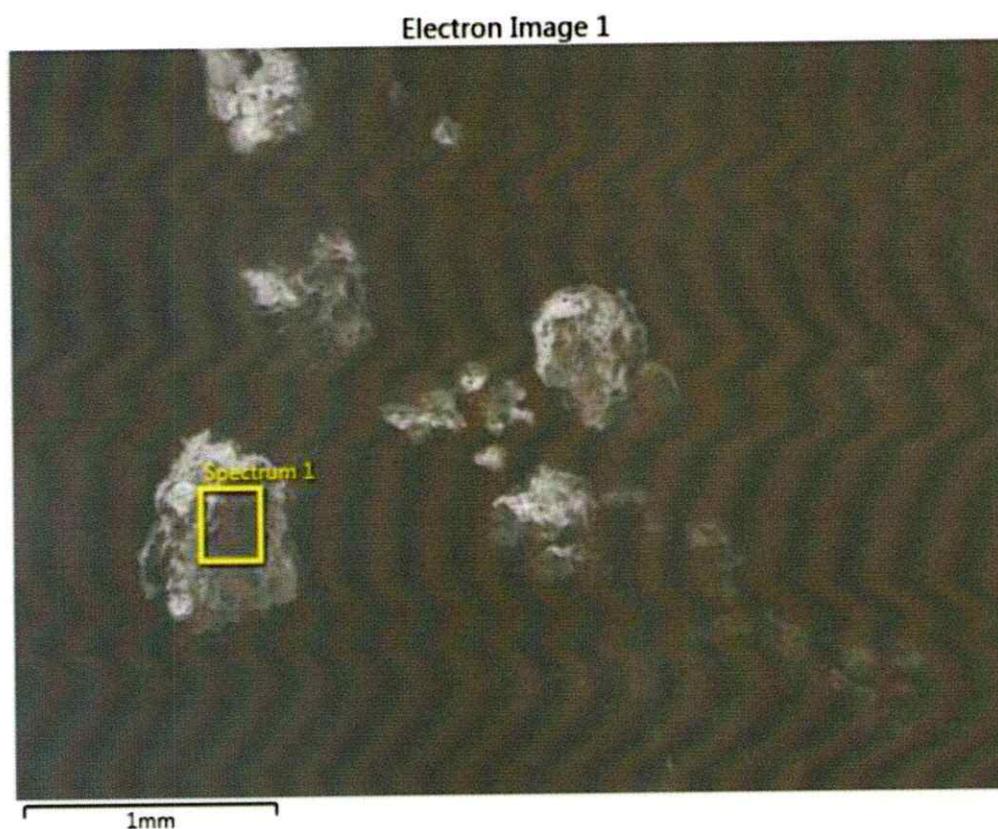


Figura 40. Imagen SEM de las NS funcionalizadas con nanopartículas tipo core shell

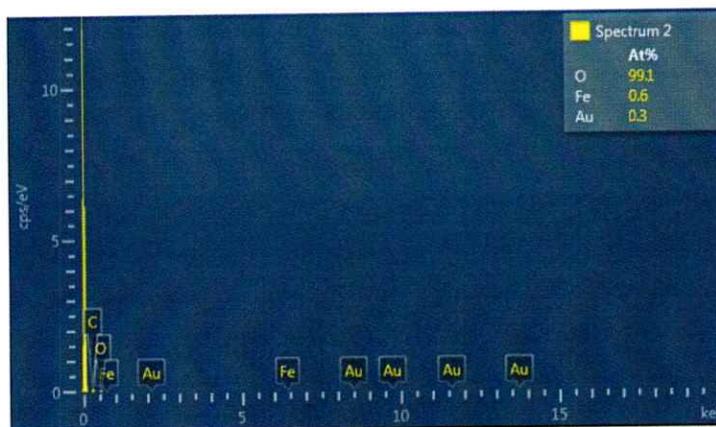


Figura 41. EDS de las nanopartículas tipo core shell adheridas a las NS. No se muestra el % de C, producto de la composición del soporte para la muestra

6.2.2. Reflectancia difusa

Los sustratos supramoleculares, adheridos a las NPs, se caracterizaron mediante espectrofotometría UV-Vis por reflectancia difusa, observándose un desplazamiento y disminución de la intensidad del plasmón superficial, producto del cambio del entorno de las NPs, debido a su adhesión a la NS. La figura 42 muestra los espectros UV-Vis de las NPs de magnetita, de las NPs tipo *core shell* y de las NPs inmobilizadas sobre las NS.

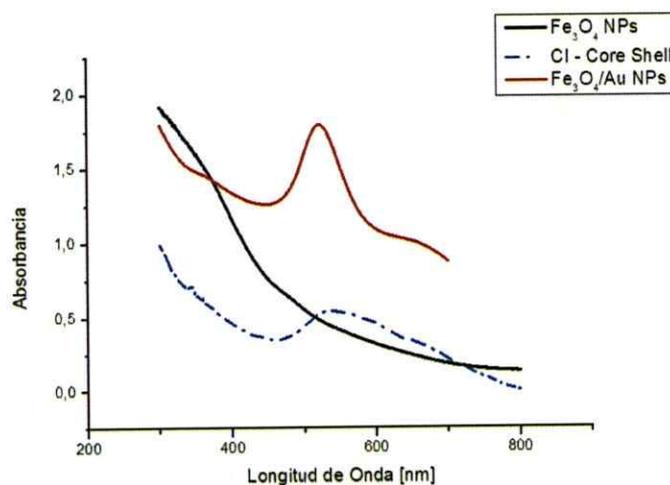


Figura 42. Espectros UV-Vis de las NPs de magnetita (negro), NPs CS (rojo) y NPs CS adheridas a las NS (azul)

6.2.3. Magnetización de Saturación

La magnetización de saturación (M_s), tanto para las nanopartículas de magnetita como las nanopartículas *core shell* adheridas a las NS, fue medida a temperatura ambiente (298 K). El valor de la magnetización de saturación para las nanopartículas de magnetita sin recubrir con oro, arrojó un valor de 63,907 emu/g. Luego de inmovilizar las NPs CS sobre las NS, el valor de M_s disminuye considerablemente a 0,01 emu/g. La disminución de M_s , podría deberse a que existe un porcentaje menor de material magnético por gramo en la muestra, y a la contribución de la corteza de oro (no magnética) a la masa total de la muestra. Los resultados para estos análisis, se muestran en la figura 43.

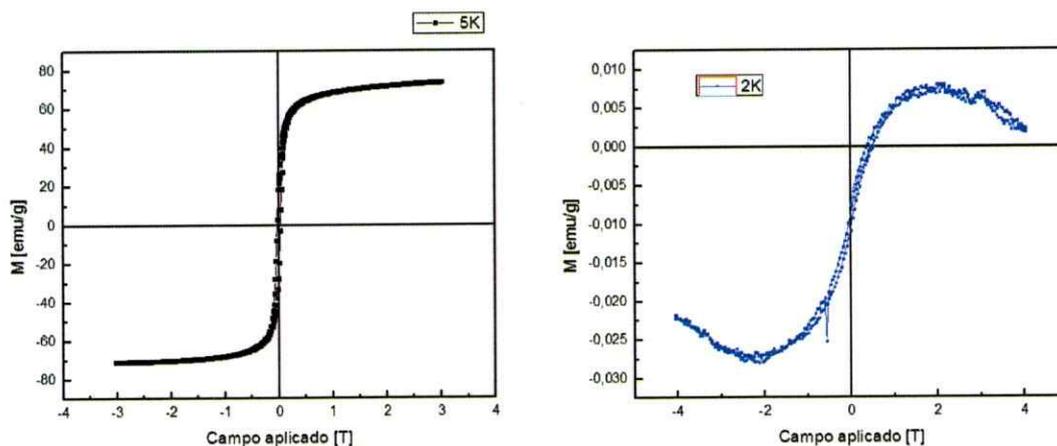


Figura 43. Magnetización de Saturación para las Nanopartículas de Magnetita (izquierda) y para las nanopartículas inmovilizadas sobre las NS (derecha)

Para las nanopartículas de Magnetita, se ve en la figura 41 que la histéresis tiene una forma de “S” a los 298 K, en la cual los loops ascendentes y descendentes coinciden, dando un valor cercano a cero para la coercividad y para remanencia. Esto indica que las nanopartículas de Magnetita presentan efectivamente superparamagnetismo [23]. No obstante, las nanoesponjas funcionalizadas con nanopartículas tipo *core shell* muestran un aumento en la coercividad, probablemente porque al aumentar el tamaño de las nanopartículas, el apareamiento de los dipolos magnéticos es menos efectivo.

VII. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar, caracterizar y obtener nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ tipo *core shell*, mediante métodos reportados modificados.
- Se logró sintetizar, caracterizar y obtener nanoesponjas derivadas de la β -CD, mediante método físico y en ausencia de solvente.
- Se logró inmovilizar las nanopartículas tipo *core shell* sobre la superficie de las Nanoesponjas. Sin embargo, los experimentos de Magnetización de saturación indican que este valor disminuye considerablemente en comparación con las NPs de Fe_3O_4 y a las NPs tipo *core shell*. Esto podría deberse a que existe un porcentaje menor de material magnético por gramo en la muestra, y a la contribución considerablemente mayor de la NS (no magnética) a la masa total de la muestra.
- No obstante, este experimento no deja de ser interesante, puesto a que se comprobó que es posible remover las NS de la solución, empleando un imán de Neodimio.
- Cabe destacar que las NS magnéticas responderían a campos magnéticos oscilantes, con lo cual podrían generar la liberación controlada de los pesticidas que se encuentren incluidos en la NS. De esta forma, se podría prescindir de solventes para el lavado y reutilización de las NS, haciendo su uso aún más amigable con el medio ambiente.
- Los estudios de solubilidad de fase, permitieron determinar los valores de K_s para cada huésped, los cuales demostraron que las atracciones no-covalentes involucradas en esta interacción son bastante fuertes, de magnitud mayor que las presentes en los compuestos de inclusión para el caso de β -CD nativa.

- Las propiedades de adsorción responden favorablemente a los parámetros de la isoterma de Sips. Este modelo puede describir tanto comportamientos de adsorción de Langmuir como de Freundlich, y resultó ser apto para describir comportamientos de adsorción a un pH determinado.
- Los estudios de esta tesis, mostraron diferencias en cómo los huéspedes interaccionaban con las NS. Los complejos de inclusión formados para el caso de TCF, son de naturaleza más débil producto del tamaño del adsorbato y de los efectos estéricos presentes en la región de los hidroxilos de la β -CD que surgen de la red del polímero.
- Los estudios mediante espectrofotometría UV-Vis, demostraron que las NS son efectivas para la inclusión de compuestos aromáticos clorados que se encuentran en solución acuosa. Mediante el uso de las NS, se logró reducir la concentración de estos contaminantes a niveles bajos (del orden de 10^{-6} M), además de demostrar que son materiales más efectivos que la β -CD nativa y que el GAC.
- Los estudios cinéticos demuestran que la interacción entre las NS y los huéspedes, están mejor descritos por una reacción de pseudo-segundo orden, al ajustarse mejor a los datos experimentales que la ecuación de pseudo-primero orden. De esto, se desprende que la interacción entre huésped y hospedante está mejor explicada por el proceso de quimisorción.
- Se demostró que los contaminantes encapsulados pueden ser removidos efectivamente de las NS, mediante el uso de solventes poco tóxicos, resultando en la regeneración del material polimérico, hasta una determinada cantidad de ciclos de repetición, manteniendo su eficiencia inicial, lo cual hace a las NS más costo-efectiva que el GAC y la β -CD nativa.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sotiriou G A, 2013. "Biomedical applications of multifunctional plasmonic nanoparticles" .WIREs Nanomed Nanobiotechnology. 5 19-30
- [2] Zeng H and Sun S, 2008. "Synthesis, Propierties and Potential Applications of Multicomponent Magnetic Nanoparticles". Adv. Funct. Mater. 18 391-400
- [3] Kim J, Piao Y and Hyeon T, 2009. "Multifunctional nanostructured materials for multimodal imaging, and simultaneous imaging and therapy" Chem. Soc. Rev. 38
- [4] Guo, L., Gao, G, Liu, X., Liu, F. (2008). "Preparation and characterization of TiO₂ nanosponges". Mater. Chem. Phys., 111, 322–325.
- [5] Hao R, Xing R, Xu Z, Hou Y, Gao S and Sun S, 2010. "Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles". Adv. Mater 22 2729-42
- [6] Farrell, D., Limaye, S.Y., Subramanian, S. (2006). "Silicon nanosponge particles". U. S. patent 0,251, 561A1.
- [7] Lian, K., Wu, Q., "Carbon encased metal nanoparticles and sponges, methods of synthesis and methods of use". IPC patent AB01D5394FI.
- [8] Dakankov, V.A., Llyin, M.M., Tsyurupa, M.P., Timofeeva, G.I., Dubronina, L.V. (1998). "From a dissolved polystyrene coil to intramolecularly hyper cross linked nanosponges". Macromolecules, 29, 8398–8403.
- [9] Ishimaru, Y., Masuda, T., Iida, T. (1997). "Synthesis of secondary face-to-face cyclodextrin dimers linked at each 2-position". Tetrahedron Lett., 38, 3743–3744.

- [10] Harada, A., Furue, M., Nozakura, A. (1981). "Inclusion of aromatic compounds by a β -cyclodextrin epichlorohydrin polymer". *Polym. J.*, 13, 777–781.
- [11] Leung, D.K., Atkins, J.H., Breslow, R. (2001). "Synthesis and binding properties of cyclodextrin trimers". *Tetrahedron Lett.*, 42, 6255–6258.
- [12] Di Corato R, Bigall N C, Ragusa A, Dorfs D, Genovese A, Marotta R, Manna L and Pellegrino T, 2011. "Multifunctional Nanobeads Based on Quantum Dots and Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Cancer Cell Targeting and Sorting" *ACS Nano* 5 1109-21
- [13] Bao G, Mitragotri S and Tong S, 2013. "Multifunctional Nanoparticles for Drug Delivery and Molecular Imaging". *Annu Rev. Biomed Eng.* 253-82
- [14] Bhaskar S, Tian F, Stoeger T, Kreyling W, de la Fuente J M, Grazu V, Borm P, Estrada G, Ntziachristos V and Razansky D, 2010. "Multifunctional Nanocarriers for diagnostics, drug delivery and targeted treatment across blood-brain barrier; perspectives on tracking and neuroimaging". *Part. Fibre Toxicol* 7 3
- [15] Gao J, Gu H and Xu B, 2009. "Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis and biomedical applications". *Acc. Chem Res.* 42 1097-107
- [16] Daniel M-C and Astruc D, 2004. "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications towards Biology, Catalysis, and Nanotechnology" *Chem. Rev.* 104 293-346
- [17] Sperling R A, Gil P R, Zhang F, Zanella M and Parak W J, 2008. "Biological applications of gold nanoparticles". *Chem. Soc. Rev.* 37 1896-908

- [18] Ghosh P, Han G, De M, Kim C K and Rotello V M, 2008. "Gold nanoparticles in delivery applications" *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60 1207-15
- [19] El-Sayed I H, Huang X and El-Sayed M A, 2006. "Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles". *Cancer Lett.* 239 129-35
- [20] Xu, W.L., Liu, J.D., Sun, Y.P. (2003). "Preparation of cyclomaltoheptaose cross-linked chitosan derivative via glyoxal or glutaraldehyde". *Chin. Chem. Lett.*, 14, 767-770.
- [21] Laurent S, Dutz S, Hafeli U O and Mahmoudi M, 2011. "Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles" *Adv. Colloid Interface Sci.* 166 8-23
- [22] Li, D., Ma, M. (1999). "New organic nanoporous polymers and their inclusion complexes". *Chem. Mater.*, 11, 872-874.
- [23] Qiao R, Yang C and Gao M, 2009. "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: from preparations to in vivo MRI applications". *J. Mater. Chem.* 19 6274-93
- [24] Trotta, F., Tumiatti, V. (2003). "Cross-linked polymers based on cyclodextrins for removing polluting agents". Patent WO 03/085002 A1.
- [25] Weissleder R, Moore A, Mahmood U, Bhorade R, Benveniste H, Chiocca E A and Basilion JP, 2000. "In vivo magnetic resonance imaging of transgene expression" *Nature Med.* 6 351-4

- [26] Trotta, F., Tumiatti, V., Vallero, R. (2004). "Nanospugne a base di ciclodestrine funzionalizzate con gruppi carbossilici: sintesi ed utilizzo nella contaminazione da metalli pesanti e da composti organici, separazioni cromatografiche e veicolazione di farmaci". Dom. Brev. It. MI2004A000614.
- [27] Coey J M D, 2010. "Magnetism and Magnetic Materials" (Cambridge University Press) p264.
- [28] S.D. Brown, P. Nativo, J-A. Smith, D. Stirling, P.R. Edwards, B. Venugopal, D.J. Flint, J.A. Plumb, D. Graham and N.J. Wheate, "Gold Nanoparticles for the Improved Anticancer Drug Delivery of the Active Component of Oxaliplatin," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 13, Pp. 4678-84 (2010).
- [29] K. Raj, B. Moskowitz and R. Casciari, "Advances in ferrofluid technology," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 149, No. 1-2, Pp. 174-80 (1995).
- [30] Ferruti, P., Ranucci, E., Trotta, F., Cavalli, R., Gilardi, G., Dinardo, G. (2008). "Nanospugne a base di ciclodestrine come supporto per catalizzatori biologici e nella veicolazione enzimica di enzimi, proteine, vaccini ed anticorpi". Dom. Brev. It. MI2008A1056.
- [31] Trotta, F., Cavalli, R., Tumiatti, V., Zerbinati, O., Roggero, C., Vallero, R. (2006). "Ultrasound assisted synthesis of cyclodextrin based nanosponges". Patent WO 2006/002814 A1.
- [32] M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent and T. Sen, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy," *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 63, No. 1-2, Pp. 24-46 (2011).

- [33] A.K. Gupta and M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Biomaterials*, Vol. 26, No. 18, Pp. 3995-4021 (2005).
- [34] Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry* 34 (1991) 451-465.
- [35] Gallard H and von Gunten U. "Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation". *Water Res* 36:65-74 (2002).
- [36] Cavalli, R., Trotta, F., Tumiatti, W. (2006). "Cyclodextrin-based nanosponges for drug delivery". *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 56, 209-213.
- [37] Szejtli, J. (1988). *Cyclodextrin Technology*. Kluwer, Dordrecht. The Netherlands.
- [38] Gogurla N., Kumar A., Santra S., Manna S., Kumar S. "Multifunctional Au-ZnO Plasmonic Nanostructures for Enhanced UV Photodetector and Room Temperature NO Sensing Devices". *Scientific Reports*, 2014, 64-83.
- [39] Crini, G. "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment". *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 38-70.
- [40] Li, D., Ma, M. (1999). "Nanosponges: from inclusion chemistry to water purifying technology". *Chemtech*, May, pp. 31-37.
- [41] Trotta, F., Cavalli, R. (2009). "Characterization and application of new hyper-cross-linked cyclodextrin". *Compos. Interface*, 16, 39-48.
- [42] WPA-738-F-97-001, March (1997) 1-6 RED Facts, 4-Chlorophenoxyacetic acid (4-CPA)

- [43] Liber, K. & Solomon, K.R. Arch. Environ. Contam. Toxicol. (1994) 26: 212.
- [44] P.S. Stephen, "Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles". US Patent 3215572 (1965).
- [45] Y-G. Zhao, H-Y Shen, S-D Pan and M-Q. Hu, "Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr (VI) in wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 182, No. 1-3, Pp. 295-302 (2010).
- [46] Onodera, S. "Formation mechanism and chemical safety of nonintentional chemical substances present in chlorinated drinking water and wastewater". *Yakugaku Zasshi* 2010, 130, 1157-1174.
- [47] Polarz, S.; Antonietti, M. Porous materials via nanocasting procedures: Innovative materials and learning about soft-matter organization. *Chem. Commun.* 2002, 22, 2593-2604.
- [48] K. J. Widder, A.E. Senyei and D.F. Ranney, "In vitro release of biologically active adriamycin by magnetically responsive albumin microspheres," *Cancer Research*, Vol. 40, Pp. 3512-7 (1980).
- [49] Mohamed, M.H.; Wilson, L.D.; Headley, J.V.; Peru, K.M. Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids. *Process Saf. Environ. Prot.* 2008, 86, 237-243.
- [50] Banerjee S, Raja SO, Sardar M, et al. Iron oxide nanoparticles coated with gold enhanced magnetic moment due to interfacial effects. *J Appl Phys.* 2011;109:123902_123907.

- [51] Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 38-70.
- [52] J-P Jolivet, C. Chanéac and E. Tronc, "Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks," *Chemical Communications*, No. 5, Pp. 481-3 (2004).
- [53] N.M. Griбанov, E.E. Bibik, O.V. Buzunov and V.N. Naumov, "Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 85, No. 1-3, Pp. 7-10 (1990).
- [54] W.C. Elmore, "Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures", *Physical Review Letters*, Vol. 54, Pp. 309-10 (1938).
- [55] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J.M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey and G. Rogez, "Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles," *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 18, Pp. 4399-404 (2006).
- [56] S. Sun S and H. Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 28, Pp. 8204-5 (2002).
- [57] Mohamed, M.H.; Wilson, L.D.; Headley, J.V.; Peru, K.M. Investigation of the sorption properties of β -Cyclodextrin based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 356, 217-226.
- [58] H. Zeng and S. Sun, "Syntheses, Properties, and Potential Applications of Multicomponent Magnetic Nanoparticles," *Advanced Functional Materials*, Vol. 18, No. 3, Pp. 391-400 (2008).

- [59] Bashiru Kayode Sodipo, Azlan Abdul Aziz, Munira Mustapa. Facile synthesis and characteristics of gold coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles via sonication. *Int. J. Nanoelectronics and Materials* 8 (2015). 1-6.
- [60] Higuchi T., Connors K.A. (1965) *Adv. Anal. Chem. Instrum.* 4, 117–212
- [61] Rasheed, A. Ashok Kumar C. K., Sravanthi V. V. N. S. S. (2008) *Sci Pharm.* 76, 567–598
- [62] Sips, R. On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 490-495.
- [63] Crini, G.; Janus, L.; Morcellet, M.; Torri, G.; Naggi, A.; Bertini, S.; Vecchi, C. Macroporous polyamines containing cyclodextrin: Synthesis, characterization, and sorption properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 1419-1427.
- [64] Shah M, Badwaik V, Kherde Y, Waghvani HK, Modi T, Aguilar ZP, Rodgers H, Hamilton W, Marutharai T, Webb C, Lawrenz MB, Dakshinamurthy R. "Gold Nanoparticles: various methods of synthesis and antibacterial applications" *Frontiers in Bioscience* 19, 1320-1344, June 2014.
- [65] Martel, B.; Le Thuaut, P.; Bertini, S.; Crini, G.; Bacquet, M.; Torri, G.; Morcellet, M. "Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters. III. Study of the sorption properties". *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 1771-1778.
- [66] Sabelo D Mhlanga, Bhekie B Mamba, Rui W Krause and Tshepo J Malefetse. "Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes". *J Chem Technol Biotechnol* 82:382–388 (2007).