



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultad de Ciencias

Memoria del Trabajo de Final de Grado

Aplicación de nanopartículas magnéticas de hierro a la eliminación de mercurio del agua

Mateu del Rio Clar

Grado de Química

Año académico 2013-14

DNI del alumno: 41520628Q

Trabajo tutelado por Jeroni Morey Salvà
Departamento de Química



Se autoriza a la Universidad a incluir mi trabajo en el Repositorio Institucional para su consulta en acceso abierto y difusión en línea, con finalidades exclusivamente académicas y de investigación

Palabras claves del trabajo:

nanopartículas, escuaramidas, dopamina, óxido de hierro, magnéticas, mercurio, indicador, fluorescencia.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 Introducción a la nanociencia y nanotecnología	7
1.2 Magnetismo de nanopartículas de hierro	8
1.2.1 Comportamiento magnético.....	8
1.2.2 Superparamagnetismo.....	8
1.3 Introducción a la síntesis de nanopartículas magnéticas	9
1.3.1 Síntesis clásica por coprecipitación	9
1.3.2 Síntesis por micelas inversas	10
1.3.3 Método de síntesis hidrotermal a altas temperaturas y alta presión	11
1.3.4 Método Sol-Gel	11
1.3.5 Método "Polyol"	12
1.3.6 Síntesis por inyección en flujo.....	12
1.3.7 Métodos electroquímicos.....	13
1.3.8 Métodos Aerosol/Vapor.....	13
1.3.9 Descomposición Sonoquímica de Complejos Organometálicos	13
1.4 Introducción al uso de nanopartículas funcionalizadas para eliminar metales pesados del agua	14
1.5 Introducción a las escuaramidas	15
1.5.1 Propiedades de las escuaramidas	15
1.6 Introducción a la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con restos escuaramídicos.....	16
2. OBJETIVOS.....	19
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1 Preparación de Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro	20
3.2 Síntesis de la diescuaramida C2	20
3.3 Síntesis de NP-C2 (nanopartícula funcionalizada con C2)	21
3.4 Síntesis de Bis (1-pirenil)azina.....	21
3.5 Comprobación de la eficacia de NP-C2 para retirar mercurio de disoluciones acuosas.....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1 Caracterización de los compuestos obtenidos.....	23
4.2 Resultados de la comprobación de la eficacia de las nanopartículas funcionalizadas para retirar mercurio de agua	26
5. CONCLUSIONES.....	29
6. BIBLIOGRAFÍA.....	30

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.1.	7
Figura 1.2.	10
Figura 1.3.	11
Figura 1.4.	12
Figura 1.5.	13
Figura 1.6.	14
Figura 1.7.	14
Figura 1.8.	15
Figura 1.9.	16
Figura 1.10.	17
Figura 1.11.	18
Figura 3.1.	20
Figura 3.2.	21
Figura 3.3.	21
Figura 3.3.	22
Figura 4.1.	23
Figura 4.2.	24
Figura 4.3.	25
Figura 4.4.	25
Figura 4.5.	26
Figura 4.6.	27
Figura 4.7.	28
Figura 4.8.	28
Tabla 1.	22

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.	7
Ecuación 2.	7
Ecuación 3.	9
Ecuación 4.	9
Ecuación 5.	12
Ecuación 6.	12

LISTA DE ABREVIATURAS

Fe ₃ O ₄ : magnetita	CH ₃ Hg: metilmercurio
γ-Fe ₂ O ₃ : maghemita	GSH:glutación
Td: tetraédrico	DMSA: ácido dimercaptosuccínico
Oh: octaédrico	PEG: polietilenglicol
V: vacantes	PVA: polivinilalcohol
NP: nanopartículas	NET: negro de eriocromo T
FeS: sulfuro de hierro	HNO ₃ : ácido nítrico
D _{CRIT} : valor crítico de transición monodominio-multidominio	M: molaridad
D _{SP} : valor crítico de transición de ferro a superparamagnético	g: gramos
pH: potencial de hidrógeno	mg: miligramos
PAMAM: poliamidoamina	mL: mililitros
AOT: bis(2-etilhexilsulfosuccinato)	FT-IR: espectroscopia infrarroja-transformada de Fourier
BuOH: butanol	KBr: bromuro de potasio
cHex: ciclohexano	Na ₂ CO ₃ : carbonato sódico
CTBA: bromuro de cetiltrimetilamonio	Na ₂ S ₂ O ₄ : ditionito de sodio
SDS: dodecilsulfato de sodio	EtOH: etanol
psi: fuerza por pulgada cuadrada	¹ H-RMN: resonancia magnética nuclear-protón
°C: grado centígrado	Et ₂ O: dietil éter
Fe(OH) _x : hidróxido de hierro	DMSO: dimetil sulfóxido
nm: nanómetros	N ₂ H ₄ : hidrazina
NaOH: hidróxido de sodio	CDCl ₃ : cloroformo deuterado
FeCl ₃ y FeCl ₂ : tricloruro y dicloruro de hierro	NP-C2: nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con escuaramida C2
EDTA: ácido etilendiaminotetraacético	Hg(ClO ₄) ₂ : perclorato de mercurio
PEG-SH: poli(etilenglicol)tiol	ppm: partes por millón
MBA: azul activo de metileno	

RESUMEN

En la actualidad, la contaminación de agua con mercurio es un problema debido a la alta toxicidad que presenta este elemento en el cuerpo humano. Por este motivo, se van eliminando más productos del mercado que presentan mercurio. La principal fuente de contaminación de mercurio en las aguas proviene de la actividad humana. El mercurio, al estar en concentraciones muy pequeñas, es muy difícil de eliminar del agua. Por lo tanto, es importante llevar a cabo investigaciones que tengan como objetivo la eliminación de cantidades pequeñas de mercurio del agua para evitar una exposición innecesaria a este metal tan tóxico. En este trabajo se aborda la posibilidad de usar nanopartículas magnéticas de óxido de hierro funcionalizadas con escuaramidas para retirar mercurio de disoluciones acuosas.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción a la nanociencia y nanotecnología

Generalmente, el prefijo nano se aplica a la escala comprendida entre 1-1000 nm, acotándose a 100 nm debido a ciertas funciones, debido a que a partir de este valor se observan cambios significativos en las propiedades del material. Según la "National Nanotechnology Initiative" de los Estados Unidos, la nanotecnología se refiere a la investigación y desarrollo tecnológico a nivel atómico, molecular o macromolecular, en el rango de 1 a 100 nm, para proporcionar una comprensión fundamental de los fenómenos y materiales en la nanoescala, y por otra parte, crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades y funciones novedosas debido a sus tamaños.^[1]

En los últimos años, el interés en las nanopartículas magnéticas ha ido creciendo debido al gran rango de aplicaciones que poseen, que van desde aplicaciones en biomedicina, a obtención de imágenes por resonancia magnética, administración de drogas y tratamientos contra el cáncer. Especialmente en aplicaciones médicas, se han estudiado dos tipos de nanopartículas muy adecuadas como biomateriales debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad. Se trata de nanopartículas de hierro (Figura 1.1), tanto de magnetita (Fe_3O_4), como de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).^[1]

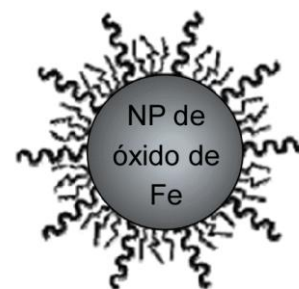
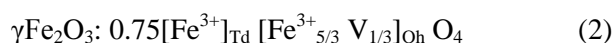
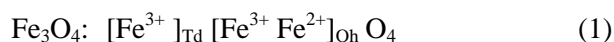


Figura 1.1. NP de óxido de hierro ^[6]

Estas estructura de nanoferritas se caracterizan por tener una estructura cristalina de espinela, donde los iones oxígeno forman el empaquetamiento cúbico compacto y los iones de hierro se sitúan en los intersticios tetraédricos (Td) y octaédricos (Oh). En la estructura de la magnetita, los cationes Fe^{2+} ocupan únicamente posiciones Oh, mientras que los iones Fe^{3+} se distribuyen entre las posiciones Td y Oh (ecuación (1)). La estructura de la maghemita sólo presenta iones Fe^{3+} distribuidos entre los huecos Td y Oh (ecuación (2)). La diferencia entre las dos estructuras radica en la presencia de vacantes (V) en los huecos Oh de la estructura de la maghemita. Estas vacantes pueden distribuirse al azar, parcial o encontrarse completamente ordenadas.^[1]



1.2 Magnetismo de nanopartículas de hierro

El magnetismo de partículas ferromagnéticasⁱ pequeñas (de hasta 1 μm) es dominado por dos características principales:

- Un límite de tamaño por debajo del cual la partícula ya no logra una configuración energética favorable al dividirse en dominios, por lo tanto se mantiene en un solo dominio.^[2]
- La energía térmica, que cuando el tamaño es suficientemente pequeño, puede desacoplar la magnetización de la partícula para dar lugar al fenómeno de superparamagnetismo.^[2]

1.2.1 Comportamiento magnético

Los materiales que poseen ferromagnetismo (por ejemplo, el hierro, níquel y cobalto) presentan, por debajo de la temperatura de Curieⁱⁱ, momentos magnéticos atómicos de igual magnitud y alineados de manera paralela (en la misma dirección del campo externo, pero incluso en ausencia de campo magnético externo) debido a que sus estructuras cristalinas permiten un acoplamiento directo de las interacciones entre los momentos. Los electrones interactúan mediante un mecanismo de intercambio en el caso de los metales (superintercambio en el caso de óxidos metálicos ya que interactúan a través de los átomos de oxígeno), hecho que hace aumentar fuertemente la densidad de flujo magnético. Los fuertes acoplamientos de los espines persisten después de eliminar el campo magnético externo, dando lugar a una magnetización permanente. Los materiales que conservan una magnetización permanente en ausencia de un campo magnético aplicado se conocen como *imanes duros*. Por el contrario, los materiales que tienen momentos magnéticos atómicos de igual magnitud y dispuestos de manera antiparalela muestran, por debajo de la temperatura de Néelⁱⁱⁱ (análoga a la temperatura de Curie pero aplicada a este tipo de materiales), el comportamiento conocido como antiferromagnetismo (por ejemplo, la troilita, FeS), caracterizado por poseer una magnetización neta nula. Por encima de la temperatura de Néel, la energía térmica es suficiente para producir que los momentos magnéticos atómicos alineados de manera opuesta fluctúen de manera aleatoria, comportando la desaparición de su ordenación de largo alcance. En este estado, los materiales exhiben comportamiento paramagnético. Si los electrones, por debajo de la temperatura de Curie, están alineados de forma antiparalela, pero el momento magnético resultante no se anula, el material es ferrimagnético. Por encima de la temperatura de Curie, la sustancia se transforma en paramagnética.^[16]

1.2.2 Superparamagnetismo

Debido a que, si todos los momentos magnéticos se orientasen en la misma dirección se generaría una gran cantidad de energía magnetoestática, el material agrupa los magnetrones en regiones denominadas dominios magnéticos. Un dominio magnético es un volumen de material ferromagnético en el que todos los magnetrones se alinean en la misma dirección (magnetización uniforme). Dentro de cada dominio los espines están orientados en la misma dirección pero distinta a la de otros dominios magnéticos. El concepto de dominio permite distinguir el ferromagnetismo del paramagnetismo. Cada región de magnetización uniforme está separada por una pared. La formación de las paredes de dominio es un proceso condicionado por el equilibrio entre la energía magnetoestática, que aumenta proporcionalmente con el volumen de los materiales, y la energía superficial entre dominios, que aumenta proporcionalmente con el área interfacial entre dominios.

ⁱ **Partículas Ferromagnéticas:** material en el que los momentos magnéticos dipolares tienen su origen en el espín, los cuales están acoplados y alineados mutuamente con los átomos adyacentes.^[10]

ⁱⁱ **Temperatura de Curie:** temperatura correspondiente a la transición entre ferromagnetismo y paramagnetismo, debido a fluctuaciones térmicas. Llamada también punto de Curie.^[11]

ⁱⁱⁱ **Temperatura de Néel:** temperatura a partir de la cual los materiales antiferromagnéticos pierden el orden de largo alcance debido a fluctuaciones y se observa un comportamiento paramagnético.^[17]

Aunque se genere energía de interfase entre dominios, esta configuración multidominio dentro del material es la más favorable desde el punto de vista energético. Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula del material disminuye, el número de dominios magnéticos decrece hasta un valor crítico (D_{CRIT}) en el que el elevado valor de la energía asociada con la pared de los dominios es termodinámicamente desfavorable, y el material se convierte en monodominio (este tamaño se alcanza cuando se igualan las energías magnetoestática con la superficial). Así, el valor D_{CRIT} indica el tamaño de la transición monodominio-multidominio. Por debajo de este valor, el material posee todos sus momentos magnéticos orientados en la misma dirección cuando se le aplica un campo magnético. Esto da lugar a un dipolo permanente dentro del material de una magnitud similar a la de los materiales ferromagnéticos y unas 100 veces mayor que los paramagnéticos. En ausencia de campo magnético, este dipolo se mantiene (comportamiento ferromagnético dentro de monodominio).^[16]

Cuando el tamaño de las partículas de monodominio continúa disminuyendo se llega a un segundo valor crítico (D_{SP}) que indica la transición de material ferro a superparamagnético. Por debajo de este valor, los dipolos, en ausencia de campo externo, se orientan al azar ya que la energía térmica es superior a la energía de anisotropía magnética por partícula, que es la energía responsable de mantener los momentos magnéticos de una partícula en una determinada dirección. En consecuencia, el momento magnético resultante es nulo, al igual que ocurre en los materiales paramagnéticos. Este comportamiento es propio de los materiales superparamagnéticos.^[16]

1.3 Introducción a la síntesis de nanopartículas magnéticas

Existen numerosos métodos químicos que pueden ser usados para la síntesis de nanopartículas magnéticas. La síntesis de nanopartículas superparamagnéticas es un proceso complejo debido a su naturaleza coloidal. Las condiciones experimentales y la reproducibilidad del proceso son dos aspectos muy a tener en cuenta a la hora de elegir el método adecuado. El método más usado o común para la síntesis de estas nanopartículas magnéticas es la coprecipitación química. Pero existen otros métodos, que se resumen a continuación.

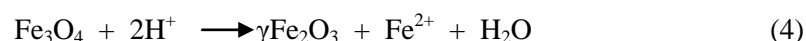
1.3.1 Síntesis clásica por coprecipitación

La técnica de coprecipitación probablemente sea el método más simple y eficiente químicamente para obtener nanopartículas magnéticas. Los óxidos de hierro (Fe_3O_4 o bien $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) se preparan generalmente con una mezcla estequiométrica entre sales ferrosas y férricas en medio acuoso. La reacción química que se lleva a cabo para la formación de Fe_3O_4 se observa en la ecuación (3).^[3]



De acuerdo con la termodinámica de esta reacción, la completa precipitación de Fe_3O_4 se consigue con un pH entre 8 - 14, con un relación estequiométrica de 2:1 ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) en una atmósfera sin oxígeno para evitar la oxidación del hierro.^[3]

La magnetita no es muy estable y es sensible a la oxidación. Por ello, en presencia de oxígeno, se convierte en maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), según la ecuación (4).^[3]



La oxidación con el aire no solo provoca la transformación de la magnetita en maghemita, sino que también transfiere varios electrones o iones dependiendo del pH, de acuerdo con la ecuación (4). En condiciones ácidas y anaeróbicas, la superficie de los iones Fe^{2+} formará complejos hexa-aqua en

solución, mientras que en condiciones básicas, la oxidación de la magnetita producirá reacciones redox en la superficie de ésta.^[3]

La principal ventaja de este método es la gran cantidad de nanopartículas que se pueden sintetizar. Pero, el control del tamaño de distribución es limitado, porque son factores cinéticos los que controlan el crecimiento del cristal.^[3]

El tamaño y la forma de las nanopartículas se puede controlar con relativo éxito ajustando correctamente el pH, la fuerza iónica, la temperatura, la naturaleza de las sales, o el coeficiente de concentración Fe^{2+} / Fe^{3+} .^[3]

La adición de aniones orgánicos quelantes (carboxilatos como ácido oleico, etc.) o polímeros superficiales que actúen como agentes complejantes (dextrano, alcohol polivinílico, etc.) durante la formación de la magnetita puede ayudar al control del tamaño de la nanopartícula.^[3]

1.3.2 Síntesis por micelas inversas

Existen otros métodos para la obtención de nanopartículas de dimensiones uniformes. Se han realizado diversos experimentos para obtener la formación de nanopartículas usando nanoreactores sintéticos o biológicos. Estos entornos restringidos incluyen tensoactivos anfóteros capaces de crear estructuras de micela en disolventes apolares, cajas de la proteína apoferritina, dendrímeros, ciclodextrinas^{iv}, y fosfolípidos de membrana que forman vesículas con las nanopartículas de hierro que sirven como soporte sólido.^[3]

Los dendrímeros PAMAM^v carboxílicos han sido usados como estabilizadores del óxido de hierro. La oxidación del Fe^{2+} a elevado pH y temperatura da como resultado la formación de magnetodendrímeros (se trata de nanocompuestos de óxido de hierro y dendrímeros) solubles en agua, con un diámetro comprendido entre los 8 - 30 nm. La hidrólisis básica del Fe^{2+} en presencia de γ -ciclodextrinas hidrosolubles permite la síntesis de nanopartículas de muy pequeño diámetro, llegando a nanopartículas de 1,8 nm de diámetro.^[3]

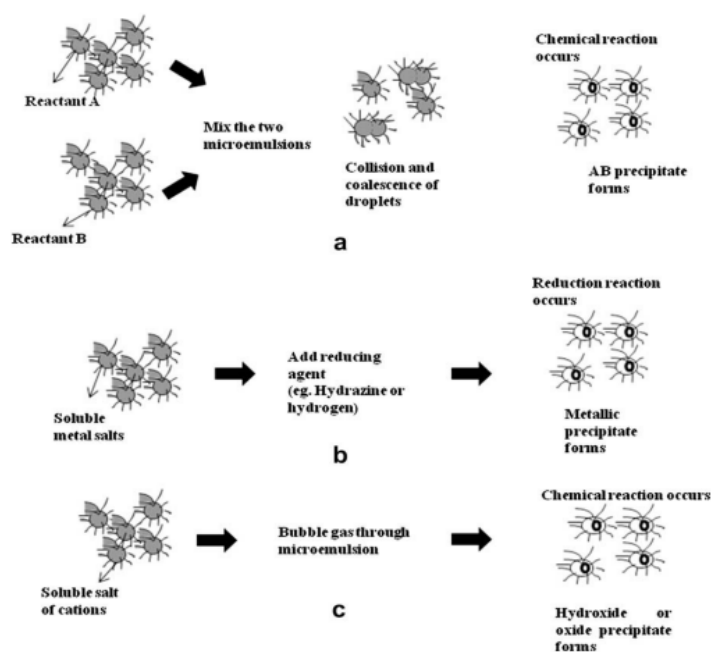


Figura 1.2. Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas en microemulsiones a) por mezcla de dos microemulsiones b) por adición de un agente reductor, y c) por burbujeo de gas a través de la microemulsión^[4]

Los tensoactivos usados en este tipo de síntesis de nanopartículas son capaces de encapsular el hierro acuoso, debido a la formación de emulsiones de agua en aceite, creando un ambiente controlado para llevar a cabo la síntesis. Este ambiente contiene una serie de restricciones cinéticas y termodinámicas que permiten el control en la formación de las

Los tensoactivos usados en este tipo de síntesis de nanopartículas son capaces de encapsular el hierro acuoso, debido a la formación de emulsiones de agua en aceite, creando un ambiente controlado para llevar a cabo la síntesis. Este ambiente contiene una serie de restricciones cinéticas y termodinámicas que permiten el control en la formación de las

^{iv} **Ciclodextrinas:** compuestos macrocíclicos formados por varias unidades de glucosa unidas mediante enlaces α -D-(1,4).^[13]

^v **Dendrímeros PAMAM:** polímeros (poliamidoamina) orgánicos muy ordenados, formados por secuencias de reacción reiterativas a partir de moléculas pequeñas.^[12]

nanopartículas, de forma que sería similar a realizar la síntesis en un nanoreactor en el cual se controlan las características de la síntesis. Algunos de estos nanoemulsionantes son: AOT-BuOH/cHex/H₂O; bis(2-etilhexilsulfosuccinato) de sodio (AOT); bromuro de cetiltrimetilamonio (CTBA); dodecilsulfato de sodio (SDS). En la figura 1.2. se puede apreciar un esquema de la síntesis de nanopartículas mediante el uso de microemulsiones.^[3]

1.3.3 Método de síntesis hidrotermal a altas temperaturas y alta presión

Estas reacciones se realizan en medios acuosos dentro de reactores o autoclaves, donde la presión puede llegar a ser de 2000 psi y la temperatura puede alcanzar los 200 °C. Mediante la realización de este tipo de método de síntesis se consigue hidratar o deshidratar sales metálicas en condiciones extremas, y los óxidos metálicos obtenidos tienen una muy baja solubilidad en agua,

generando condiciones de supersaturación. Es importante determinar las condiciones adecuadas de concentración, temperatura y tiempo de residencia de las partículas precursoras para controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas obtenidas mediante este método.^[4]

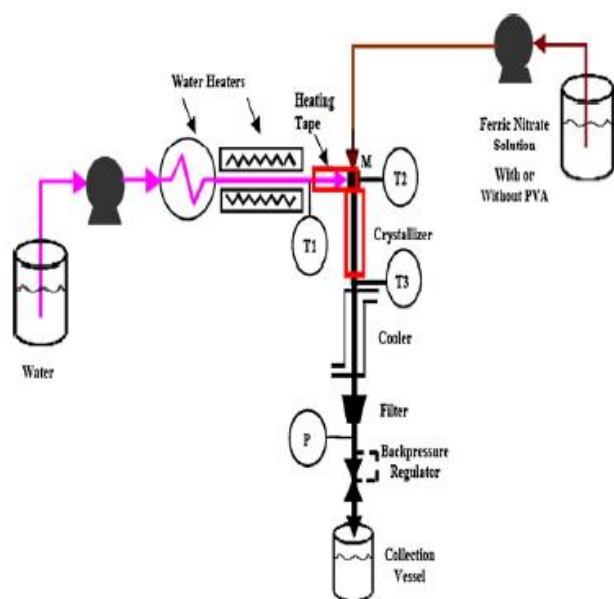


Figura 1.3. Esquema del montaje de los aparatos necesarios para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas con el método hidrotermal^[4]

Las partículas se distribuyen y aumentan su tamaño en función de la concentración del precursor de hierro introducido. Sin embargo, el tiempo de residencia es un factor muy a tener en cuenta para el control del tamaño de las nanopartículas. Se obtienen nanopartículas monodispersas cuando el tiempo de residencia es bajo. En la figura 1.3. se puede observar un esquema del montaje de este método.^[4]

Mediante la optimización de los parámetros comentados, como la temperatura, la concentración de los precursores metálicos, el tiempo de residencia en el reactor o autoclave, más otros parámetros como la estequiometría de los reactivos, el tipo de disolvente y la adición de agentes de nucleación, se puede llegar a controlar la morfología de las nanopartículas obtenidas.^[4]

1.3.4 Método Sol-Gel

El proceso sol-gel es uno de los métodos más adecuados para la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos. Este método se basa en la hidroxilación y condensación de moléculas precursoras en solución, originando un "sol" de partículas nanométricas. El "sol" es secado o "gelled" mediante una extracción con un solvente o mediante una reacción química para conseguir sistemas tridimensionales de óxidos metálicos. Las propiedades del gel son muy dependientes de la estructura creada durante el proceso de secado. El solvente usado normalmente en este tipo de reacciones es el agua, pero los precursores pueden también ser hidrolizados por un ácido o una base. La catálisis básica induce a la formación de un gel coloidal, mientras que la catálisis ácida produce una forma polimérica del gel. Estas reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente; solo se requieren altas temperaturas a la hora de obtener el estado cristalino final.^[4]

Los parámetros que influyen en la cinética, en el crecimiento, hidrólisis, condensación y, en consecuencia, en la estructura y propiedades del gel son el solvente, la temperatura, la naturaleza y concentración de las sales precursoras, el pH y la agitación. El magnetismo dependerá de las fases formadas y del volumen de la fracción de las partículas. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:^[4]



1.3.5 Método "Polyol"

El uso de esta técnica es muy prometedora en la preparación de nanopartículas bien definidas y de tamaño controlado que puedan ser usadas en aplicaciones biomédicas. Mediante el control de la cinética de precipitación, evitando la aglomeración de partículas metálicas, se pueden obtener partículas definidas y de tamaño controlado. Se puede lograr un mejor control del tamaño de las partículas mediante la realización de una nucleación heterogénea. Con este método se obtienen partículas de hierro del orden de 100 nm a partir de hidróxido de hierro en un medio orgánico.^[4]

Los disolventes, como el polietilén glicol, ofrecen interesantes propiedades: elevadas constantes dieléctricas, disuelven compuestos inorgánicos fácilmente y poseen puntos de fusión bastante elevados, pudiendo trabajar en un rango de temperatura considerable. Estos disolventes también sirven como agentes reductores y estabilizadores en el control del crecimiento de las partículas inorgánicas y previenen la agregación. En la figura 1.4. se puede observar un esquema de la síntesis de nanopartículas de hierro por llama usando este método.^[4]

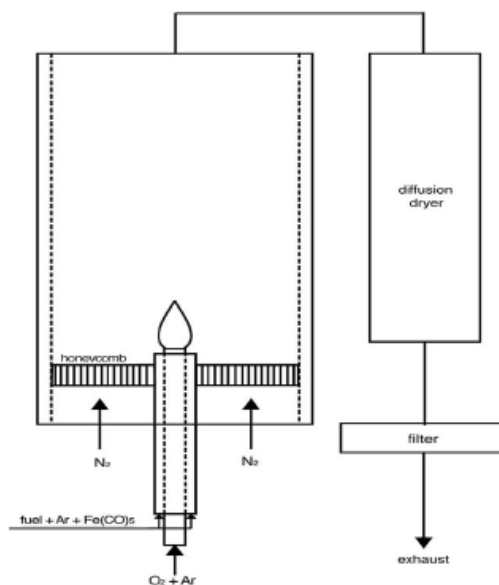


Figura 1.4. Esquema de la síntesis de nanopartículas por llama ^[4]

1.3.6 Síntesis por inyección en flujo

La síntesis por inyección en flujo consiste en realizar una mezcla continua o segmentada de los reactivos bajo un régimen de flujo laminar en un reactor capilar. Este método presenta diversas ventajas, como una buena reproducibilidad, una alta homogeneidad de la mezcla y un control preciso del proceso. Mediante la realización de este método de síntesis, se obtienen nanopartículas con un tamaño de distribución en un rango de 2 - 7 nm.^[1]

1.3.7 Métodos electroquímicos

El proceso electroquímico es un método en donde la fuente de nanopartículas magnéticas es un metal que se encuentra en forma sólida.^[2]

El método consiste en colocar la hoja metálica del metal deseado en una celda electroquímica como ánodo. En la celda, se generan cationes metálicos en el ánodo que se mueven hacia el cátodo formándose átomos metálicos cero valentes (figura 1.5.). En muchos casos los átomos metálicos cero valentes se depositan sobre la hoja metálica del cátodo o precipitan, generando nanopartículas metálicas coloidales que se dispersan en el electrolito. Pueden prepararse también nanopartículas bimetalicas utilizando dos tipos de cátodos. En este proceso el tamaño de partícula puede ser fácilmente controlado al variar la densidad de corriente. La densidad de corriente influye directamente sobre el potencial de reducción en el cátodo. En el caso de partículas bimetalicas la composición está determinada por las densidades de corriente de los dos cátodos, las cuales puede ser controladas independientemente.^[2]

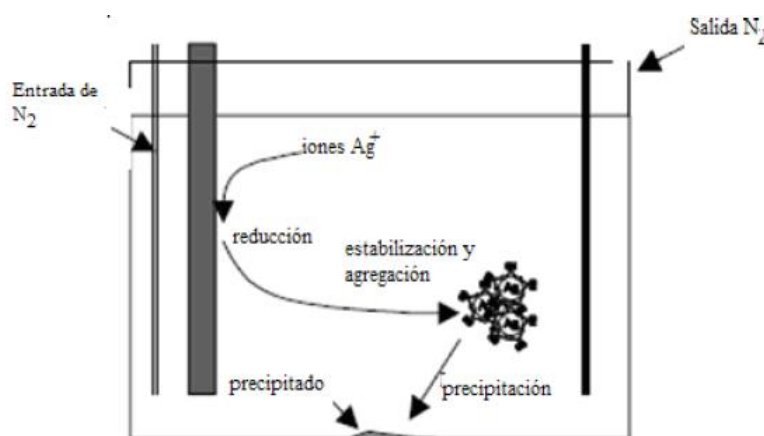


Figura 1.5. Método de Proceso Electroquímico para nanopartículas de plata análogo a NP de hierro ^[2]

1.3.8 Métodos Aerosol/Vapor

Este método consiste en la disolución de sales férricas juntamente con un agente reductor en un disolvente orgánico donde se pulveriza sobre ésta un sustrato. Tras la evaporación del disolvente orgánico, las finas gotas que resultan se transforman en nanopartículas cuyo tamaño depende del tamaño inicial de las gotas. Con este método se han llegado a obtener nanopartículas de maghemita con tamaño entre 5 y 60 nm con diferente morfología dependiendo de la sal de hierro precursora.^[1]

1.3.9 Descomposición Sonoquímica de Complejos Organometálicos

La síntesis sonoquímica se basa en la descomposición del precursor metálico (usualmente complejos de carbonilo metálico) disuelto en solventes de alto punto de ebullición mediante la irradiación con ultrasonidos de alta intensidad. El tratamiento ultrasónico inicia por cavitación acústica, por ejemplo, la formación, el crecimiento y colapso de burbujas dentro de un líquido. El colapso de estas burbujas localmente calienta el medio a temperaturas de hasta miles de Kelvins. Los compuestos organometálicos volátiles se descomponen rápidamente dentro de las burbujas colapsantes, liberando los átomos metálicos individuales. En presencia de agentes estabilizadores estos átomos se aglomeran en partículas nanométricas. La síntesis sonoquímica usualmente arroja nanopartículas amorfas y un tanto polidispersas, y se requiere un mayor calentamiento a alta temperatura para la cristalización. Ligantes coordinantes o polímeros que puedan adjuntarse a la superficie de las nanopartículas juegan un importante papel previniendo aglomeraciones y permitiendo

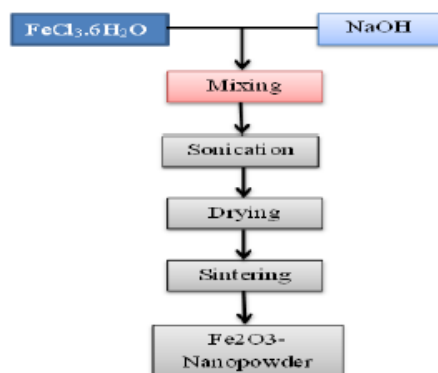


Figura 1.6. Esquema de los pasos de una síntesis sonoquímica de nanopartículas de hierro [4]

un mejor control sobre la dispersidad de tamaños de partícula. En la figura 1.6. se ha realizado un esquema de los pasos seguidos en la síntesis sonoquímica de nanopartículas de hierro.^[2]

1.4 Introducción al uso de nanopartículas funcionalizadas para eliminar metales pesados del agua

La contaminación del agua por metales pesados ha ido creciendo en los últimos años y ha captado la atención de muchos investigadores que buscan más información sobre los efectos tóxicos en los seres humanos y el medio ambiente. Muchas son las empresas tradicionales que usan este tipo de metales en la fabricación de sus productos, por lo que es inevitable que el agua del entorno quede contaminada con estos metales. Además, extraer estos metales y separarlos del agua no es un proceso sencillo. Por este motivo, se ha investigado el uso de materiales magnéticos capaces de capturar y eliminar estos metales tóxicos del agua. En este sentido, las nanopartículas de hierro han demostrado tener una funcionalidad eficaz.^[5]

Las propiedades superparamagnéticas que poseen las nanopartículas de hierro previenen la aglomeración magnética cuando se dispersan los metales, y de esta manera resulta más sencillo su eliminación del medio acuoso. La adición de pequeñas moléculas como ligandos a las nanopartículas puede ser también un factor que aumente la afinidad de estos compuestos por metales específicos. El uso de nanopartículas magnéticas para extraer metales pesados del agua ha sido demostrado por un número importante de investigadores utilizando polímeros como ligandos, la gran mayoría utilizando preferentemente nanopartículas de hierro tanto de maghemita como de magnetita. En la figura 1.7. se observan varios de estos compuestos formados por nanopartículas de magnetita con polímeros como ligandos.^[5]

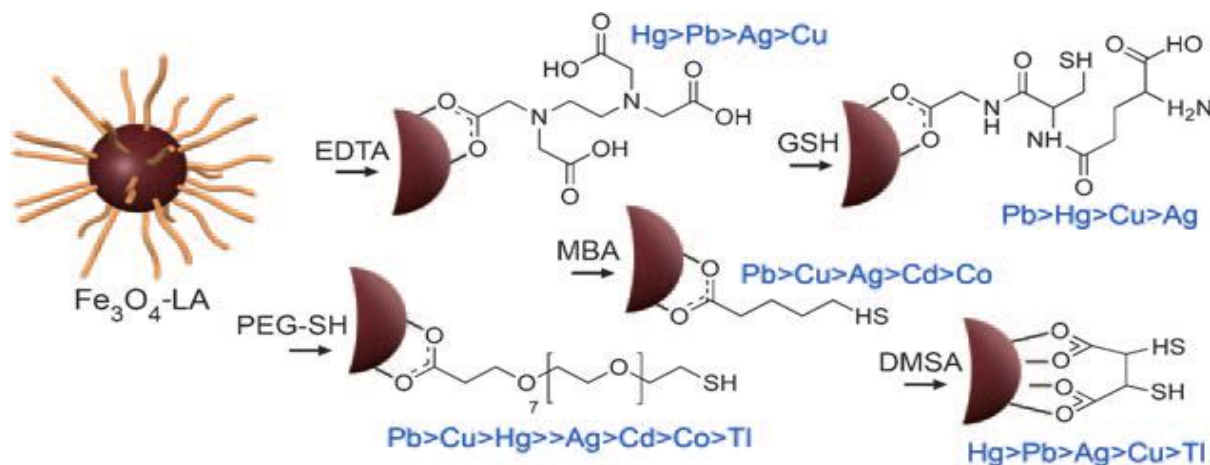


Figura 1.7. Esquema de distintos polímeros usados como ligandos en nanopartículas de hierro y la eficacia de extracción frente a diversos metales [5]

Hay que considerar diversos aspectos a la hora de explicar porqué es importante eliminar mercurio del agua mediante el uso de nanopartículas funcionalizadas. El mercurio es un metal muy tóxico y peligroso cuando se encuentra en el agua, ya que ciertas bacterias transforman el mercurio en metilmercurio, compuesto muy tóxico para el ser humano. Por lo tanto, el efecto tóxico, en este caso, no es en sí por la presencia de mercurio, ya que el metal en su forma Hg^0 es muy poco soluble en agua. En cambio, el metilmercurio sí que presenta una gran solubilidad en agua, siendo el compuesto de mercurio más tóxico para el ser humano. El metilmercurio produce daño neuronal grave; en estudios realizados sobre la toxicidad de este compuesto en ratas,^[9] se ha comprobado que se acumula en las neuronas cerebrales, mientras que en las células gliales astrocitarias su presencia es menor y su captación más lenta. Por ello, se conoce que el CH_3Hg es un agente neurotóxico en los mamíferos, tanto en intoxicaciones agudas como crónicas.

Tal y como se ha comentado, las peculiares propiedades magnéticas y características físicoquímicas de las nanopartículas de hierro ofrecen un significativo aumento de la superficie de contacto y una corta difusión, ofreciendo una gran capacidad de extracción, rápida y eficiente en comparación con otros métodos. De esta forma, se ha recurrido a las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro para la eliminación de cationes de metales pesados en disoluciones acuosas.

1.5 Introducción a las escuaramidas

Las escuaramidas son sistemas de anillos de cuatro miembros, derivados de ácido escuárico con la capacidad de formar hasta cuatro enlaces de hidrógeno. La elevada afinidad para formar estos enlaces de hidrógeno está relacionada con un aumento en la aromaticidad del anillo cuando se producen las interacciones. Estas características en combinación con la rigidez estructural, han sido utilizadas en muchas de las aplicaciones de estos compuestos. Como ventaja adicional está el hecho de que las escuaramidas sustituidas pueden obtenerse a través de una síntesis modular bajo condiciones suaves de reacción e incluso en disoluciones acuosas.^[1]

1.5.1 Propiedades de las escuaramidas

Las escuaramidas fueron sintetizadas por primera vez en 1959 por S. Cohen. A pesar de haberse realizado numerosos estudios teóricos y haber desarrollado numerosas aplicaciones, no es hasta hace relativamente poco tiempo cuando se han determinado las inusuales propiedades que presenta su estructura química.^[1]

El anillo de ciclobutenodiona se sintetizó inicialmente a través de la hidrólisis del 1,2-dicloro-3,3,4,4-tetrafluorociclobuteno. Es capaz de formar un dianión como se puede ver en la figura 1.8., capacidad digna de remarcar ya que son pocos los sistemas capaces de acomodar fácilmente una doble carga. La formación del dianión se ve favorecida por la deslocalización de los electrones π . Esta estabilidad explica que el ácido escuárico sea más aromático a medida que se desprotona.^[1]

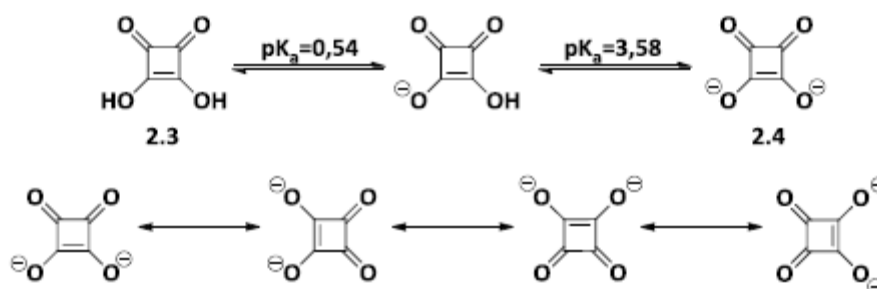


Figura 1.8. Acidez y deslocalización de electrones del ácido escuárico ^[1]

Las escuaramidas pueden considerarse análogas a las amidas. Una de las principales características que tienen en común con estos grupos funcionales, es la elevada capacidad para formar enlaces de hidrógeno (figura 1.9.). Esta capacidad aceptor-donador se ve acentuada por la conjugación del grupo carbonilo con su sustituyente más alejado debido a la deslocalización del par de electrones libres del nitrógeno a través del sistema aromático ciclobutenodiona. El dipolo representado por la forma zwitteriónica de las escuaramidas implica una cierta restricción en la rotación del enlace C-N.^[1]

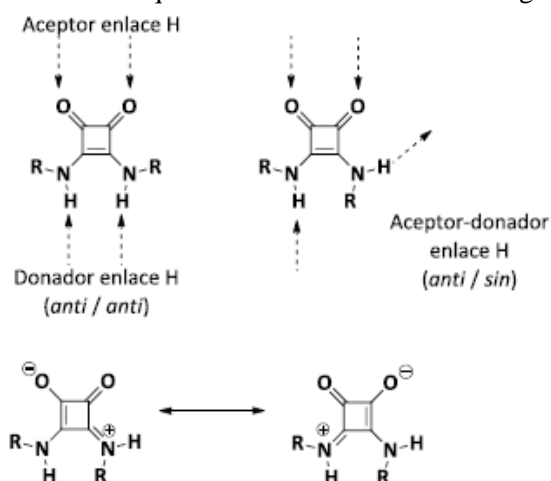


Figura 1.9. Representación de los posibles enlaces de hidrógeno que pueden formar las escuaramidas en sus distintas conformaciones y las formas zwitteriónicas de las escuaramidas ^[1]

formas zwitteriónicas expuestas en la figura 1.9., permite que los residuos escuaramídicos sean adecuados para el reconocimiento molecular de cationes y aniones, simultáneamente, a través de enlaces de hidrógeno.^[1]

La presumible rotación restringida alrededor del enlace C-N de una escuaramida daría lugar a una mezcla de confórmeros.^[1]

1.6 Introducción a la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con restos escuaramídicos

El acoplamiento directo entre una nanopartícula de magnetita y un escuarato o escuaramida no es una reacción factible. Para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro, funcionalizadas covalentemente con restos escuaramídicos, se requiere la conjugación previa de las escuaramidas a un agente de unión (*linker*) o un espaciador que sirva de nexo entre ambas especies.^[1]

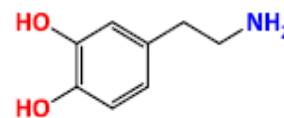
En los últimos años se han utilizado diferentes *linkers* con dos objetivos principales:

- ◆ Estabilizar las nanopartículas en medios hidrofóbicos o hidrofílicos frente a fenómenos como agregación, lixiviación, oxidación, entre otros.^[1]
- ◆ Facilitar la posterior funcionalización de las nanopartículas con moléculas específicas a partir de grupos funcionales reactivos en las posiciones terminales del *linker*.^[1]

Algunos de los más utilizados en la funcionalización de nanopartículas de óxidos de hierro son: carboxilatos, sulfatos, fosfatos, metoxi o etoxisilanos y catecoles. También se han utilizado recubrimientos de materiales inorgánicos como sílica, oro, polímeros como el polietilenglicol (PEG), polivinilalcohol (PVA), chitosán, dextrano, entre otros. Todos ellos tienen en común grupos funcionales con oxígeno, dado que los átomos de hierro reaccionan con átomos de oxígeno de forma preferencial y con mucha facilidad.^[1]

En este trabajo se ha escogido como conexión entre las nanopartículas de magnetita y el grupo escuaramídico la dopamina. En la figura 1.10. se presenta la estructura química de la dopamina en la

que se diferencia con color los grupos funcionales implicados en la conjugación con las nanoferritas y las escuaramidas. De color rojo los grupos hidroxilo que interaccionan con la nanopartícula de hierro y de color azul las aminas primarias que interaccionan con el escuarato.^[1]



Dopamina

Figura 1.10. Estructura química del *linker* usado para la unión del escuarato con las nanopartículas ^[1]

Es conocido que los escuaratos reaccionan fácilmente con aminas (principalmente primarias y alifáticas) en condiciones muy suaves de reacción; temperatura ambiente y agitación durante varias horas.^[1]

La dopamina se ha utilizado desde hace años para funcionalizar la superficie de nanopartículas de óxidos de hierro debido a que es un *linker* robusto, y que permite la posterior incorporación de moléculas funcionales a través de la amina terminal. Algunos derivados de catecol recientemente estudiados han demostrado formar disoluciones coloidales de NP Fe₃O₄ altamente estables. Estudios espectroscópicos sugieren que los ligandos bidentados enediolos como la dopamina convierten los átomos de Fe superficiales sub-coordinados en átomos iguales al resto de la estructura. Estos ligandos ofrecen un entorno octaédrico (*Oh*) a los iones Fe³⁺. Por este motivo se considera que el enlace entre la dopamina y la superficie de óxido de hierro es fuerte. La estabilidad de dicho enlace superficial se ve incrementada por la reestructuración de la superficie de la nanopartícula inducida por el ligando. La sub-coordinación de los átomos superficiales, en general, potencia la reactividad de la superficie de los óxidos metálicos. El enlace metal-catecolato es altamente covalente con contribución tanto σ como π , lo que aumenta la estabilidad global del complejo.^[1]

Por otra parte, se ha comprobado a través de isoterms de Langmuir^{vi} que la desorción de la dopamina de la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos es menos favorable que la adsorción. En estas nanopartículas, un gran porcentaje de la superficie se recubre de este tipo de ligando. Aquellos puntos donde no se produce la quelatación es, probablemente, debido al impedimento estérico entre moléculas de dopamina vecinas. La estabilidad del enlace entre la dopamina y los átomos metálicos de las nanopartículas es mayor que la estabilidad proporcionada por grupos como carboxilatos, fosfatos o silanos.^[1]

La funcionalización de nanopartículas de óxidos de hierro en general, se puede realizar mediante dos metodologías distintas tal como se observa en la figura 1.11. La primera (figura 1.11.A) es una funcionalización por pasos, donde inicialmente se recubre la superficie de la nanopartícula con un *linker* apropiado y, a partir de los grupos reactivos libre de dicho *linker*, se procede a introducir nuevas moléculas de interés. La segunda metodología (figura 1.11.B) se basa en sintetizar primero la molécula final que se quiere unir a la nanopartícula, con el *linker* en uno de sus extremos, y finalmente realizar el acoplamiento a la superficie de la nanopartícula.^[1]

La funcionalización de nanopartículas magnéticas con escuaramidas se realizó siguiendo la segunda metodología descrita, ya que así se consigue tener el máximo número de escuaramidas sobre la superficie de las nanopartículas. Si se usa la primera metodología descrita, el grado de funcionalización con escuaramidas dependerá del rendimiento general de la reacción de acoplamiento y del impedimento estérico que se genere. En cambio, siguiendo la segunda metodología, el grado de funcionalización con escuaramidas dependerá solamente del impedimento estérico que se genere entre las cadenas. Debido a que serán las propias escuaramidas las que actuarán como receptores de iones

^{vi} **Isoterms de Langmuir:** isoterms de adsorción que suponen que la adsorción se acaba con la formación de una *capa monomolecular* de gas adsorbido, alcanzándose una *región de saturación*, que representa el equilibrio entre el fenómeno de adsorción y el de desorción en la monocapa.^[14]

mercurio, se precisa la mayor cantidad posible de las mismas para favorecer la interacción con carboxilatos o iones de metales pesados.^[1]

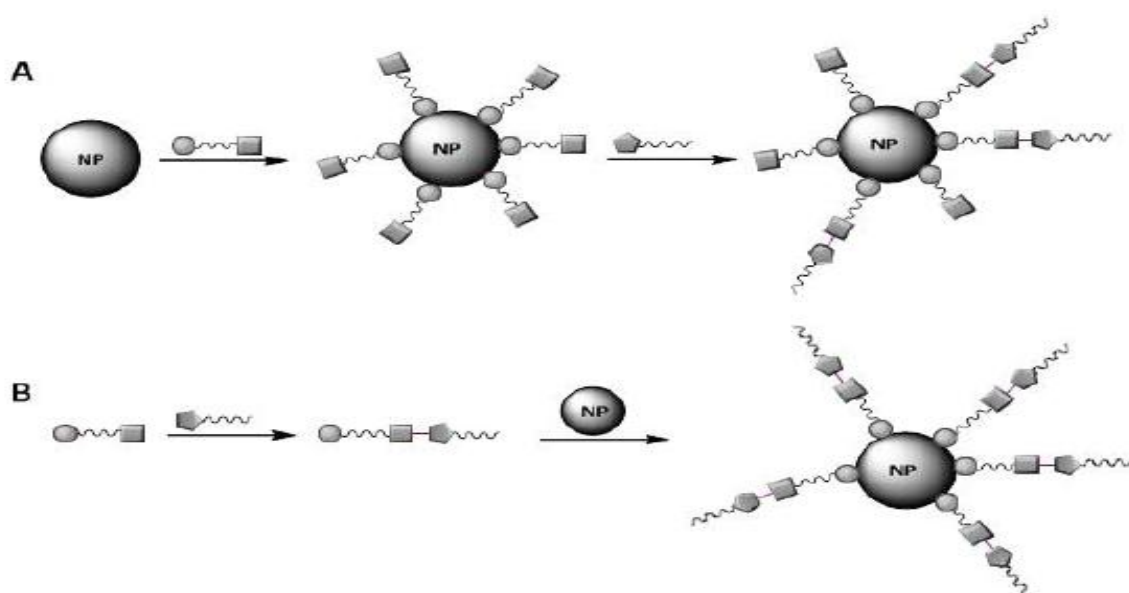


Figura 1.11. Esquema de las dos metodologías para funcionalizar nanopartículas de óxidos de hierro [1]

2. OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden alcanzar con la realización de este trabajo están enfocados a la mejora de sistemas medioambientales para la eliminación de mercurio en agua, un problema actual debido a la toxicidad demostrada sobre el cuerpo humano de este componente. Para ello, el presente trabajo se enfoca en dos objetivos primordiales:

- ◆ Llevar a cabo una demostración práctica de la eficacia de las nanopartículas funcionalizadas con escuaramidas a la hora de retirar mercurio de disoluciones acuosas.
- ◆ Demostrar la eficacia de las nanopartículas funcionalizadas con escuaramidas en base a un sensor fluorescente (Bis(1-pirenil)azina) y un sensor colorimétrico (NET).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro

Es importante limpiar el material de vidrio adecuadamente para evitar la contaminación de éste con mercurio. Después de tener todo el material de vidrio sumergido en un baño de una disolución de HNO₃ al 10%, se limpia con agua MiliQ.

Seguidamente, se introducen FeCl₃ (0,16 g) y FeCl₂ · 4H₂O (0,101 g) en un matraz de fondo redondo. Se disuelven estas sales de hierro en 5 mL de agua MiliQ, y con la ayuda de un embudo de adición compensada se añaden 7 mL de una solución 1M de NaOH preparada con anterioridad (10 g de NaOH en 250 mL de agua MiliQ), en una atmósfera inerte de Argón. La adición se realiza gota a gota y en un período de 10 minutos. Al terminar la adición, se puede apreciar un precipitado negro que corresponde a las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro .

Finalmente, se deja la mezcla en agitación y en atmósfera inerte de Argón durante 10 minutos. Finalizado este tiempo, se limpian las nanopartículas tres veces con agua MiliQ, decantando en cada limpieza con la ayuda de un imán. Al terminar de limpiarlas, se dispersan en 10 mL de metanol y se dejan en atmósfera inerte hasta el día siguiente.

Se realiza una caracterización de estas nanopartículas mediante la técnica FT-IR (Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier), obteniendo las siguientes bandas características:

FT-IR (KBr) : 444 cm⁻¹; 581 cm⁻¹; 1342 cm⁻¹; 1581 cm⁻¹; 2852 cm⁻¹; 2923 cm⁻¹; 3385 cm⁻¹.

Las bandas que aparecen a 581 y 444 cm⁻¹ son las bandas más importantes de este tipo de materiales. Se trata de las vibraciones de tensión típicas del enlace Fe-O dentro del conjunto de la nanopartícula de Fe₃O₄. Por otro lado, las bandas que aparecen a 3385 y 1581 se corresponden a la vibración de moléculas de H₂O adsorbidas en la muestra, y a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie.

3.2 Síntesis de la diescuaramida C2

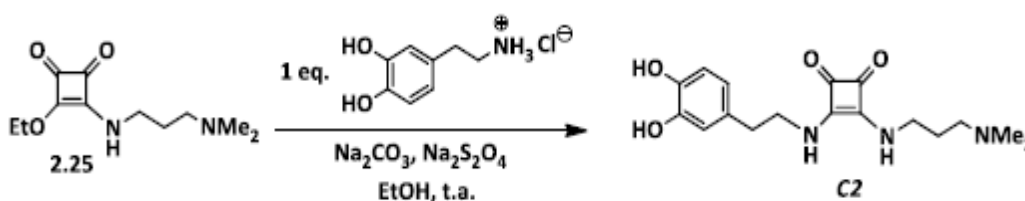


Figura 3.1. Esquema de síntesis de la diescuaramida C2 [1]

En un matraz de fondo redondo de 100 mL, se introduce una mezcla de 100 mg de Na₂CO₃ (0.9 mmol) y 37 mg de Na₂S₂O₄ (0,21 mmol) en 10 mL de EtOH. Sobre ésta, se añaden en agitación constante, 35 mg de clorhidrato de dopamina (0.18 mmol) disueltos en 7 mL de EtOH; es necesario el uso de ultrasonidos para disolver completamente el clorhidrato de dopamina. Seguidamente, se adiciona gota a gota y manteniendo la agitación, una disolución de 50 mg de la semiescuaramida **2.25** (0.22 mmol) en 5 mL de EtOH. Se ajusta el pH de la disolución a 7 adicionando unas gotas de NaOH

1M. La mezcla se deja en agitación y bajo atmósfera inerte durante dos horas. Pasado este periodo de tiempo, se filtra la disolución por gravedad para eliminar el precipitado de carbonato sódico y ditionito sódico. Para obtener el producto sólido se evapora a sequedad, con la ayuda de un rotavapor, el disolvente de reacción. Se obtiene un sólido amarillo o blanquecino de aspecto gelatinoso que se lava con una mezcla 1:1 de Et₂O/hexano 3 x 5 mL. Finalmente, se lava con acetona (3 x 5 mL). El sólido blanco, ya sin el aspecto gelatinoso, se traspara a un matraz de fondo redondo de 25 mL y se evaporan a sequedad los restos de disolvente.^[1] Se repite esta síntesis hasta obtener una cantidad total de la diescuaramida C2 de **140.55 mg**. La diescuaramida C2 obtenida presenta el siguiente espectro ¹H-RMN:

¹H-RMN (DMSO-d₆) δ: 6,59 (m, 2H); 6,43 (m, 1H); 3,63 (t, 2H); 3,47 (t, 2H); 2,64 (t, 2H); 2,23 (t, 2H); 2,10 (s, 6H); 1,62 (q, 2H) ppm.

Análogo a la bibliografía.^[1]

3.3 Síntesis de NP-C2 (nanopartícula funcionalizada con C2)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introducen 65,30 mg de nanopartículas dispersas en hexano. Las nanopartículas se precipitan y se lavan con EtOH (2 x 7 mL) con la ayuda de un imán. A continuación, se adicionan otros 5 mL de EtOH y se irradia con ultrasonidos durante un mínimo de 30 minutos. Pasado este tiempo, se añaden los 140,55 mg obtenidos de la diescuaramida C2 disueltos en unos 35 mL de EtOH. La mezcla se agita en atmósfera inerte durante 12 horas como mínimo; en nuestro caso, se deja toda la noche en agitación constante y bajo atmósfera inerte de Argón. Finalmente, la nanopartículas ya funcionalizadas se separan de la disolución con la ayuda de un imán y se lavan con EtOH (3 x 10 mL). Se dejan dispersas en EtOH.^[1] Se caracterizan mediante un FT-IR obteniendo los siguientes resultados:

FT-IR (KBr): 3385 cm⁻¹; 3227 cm⁻¹; 2956 cm⁻¹; 1797 cm⁻¹; 1653 cm⁻¹; 1592 cm⁻¹; 1539 cm⁻¹; 1486 cm⁻¹; 1354 cm⁻¹; 1263 cm⁻¹; 1119 cm⁻¹; 1039 cm⁻¹; 886 cm⁻¹; 810 cm⁻¹; 591 cm⁻¹; 446 cm⁻¹.

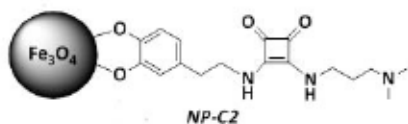


Figura 3.2 Estructura de NP-C2 ^[1]

En el FT-IR realizado a las NP-C2 se observan las típicas bandas de escuaramida junto con las bandas de Fe-O mencionadas anteriormente. Las bandas típicas de la escuaramida corresponden a la tensión C=O del anillo de escuaramida que se observa a 1797 cm⁻¹ y a una banda intensa a 1653 cm⁻¹ que se asocia a vibraciones de tensión del enlace C=O de la amida. Finalmente, las bandas de mayor

intensidad a 1592 y 1539 cm⁻¹ se relacionan con vibraciones de deformación de tipo N-H de amidas de la escuaramida. El espectro es análogo a la bibliografía.^[1]

3.4 Síntesis de Bis (1-pirenil)azina

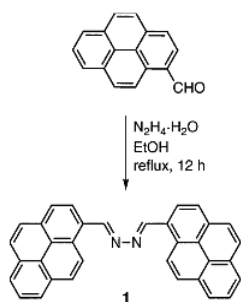


Figura 3.3. Esquema de síntesis del Bis (1-pirenil)azina, 1 ^[7]

Se introducen 150 mg de 1-pirenocarboxaldehído en un balón de 100 mL, y con ayuda de una micropipeta se introducen 20 μL de hidrazina hidratada (N₂H₄ · 4H₂O). Se prepara un montaje de reflujo y se lleva la disolución a reflujo durante un mínimo de 12 horas. En este caso, se deja toda la noche hasta el día siguiente. Finalmente, se filtra el precipitado amarillo y naranja.^[7] Se caracteriza el precipitado por FT-IR y por ¹H-RMN, obteniendo los siguiente resultados:

FT-IR (KBr): 3037 cm^{-1} ; 2919 cm^{-1} ; 1903 cm^{-1} ; 1678 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1315 cm^{-1} ; 1247 cm^{-1} ; 1233 cm^{-1} ; 1182 cm^{-1} ; 844 cm^{-1} ; 819 cm^{-1} ; 711 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ : 8,08 (t, 2H); 8,13 (d, 2H); 8,16 (d, 2H); 8,18-8,31 (m, 8H); 8,84 (d, 2H); 9,04 (d, 2H); 9,94 (s, 2H).

3.5 Comprobación de la eficacia de NP-C2 para retirar mercurio de disoluciones acuosas

Para realizar este paso se debe usar material de un solo uso, para evitar una posible contaminación con mercurio, o en su caso, si no se dispone de material de un solo uso, se debe introducir todo el material de vidrio en un baño de ácido nítrico al 10% durante un mínimo de tres horas.

Al tener el material de vidrio libre de contaminaciones de mercurio, se procede a la preparación de varias disoluciones de diferente concentración de Hg^{2+} . Para ello se prepara una disolución madre de Hg^{2+} de concentración 91,2 ppm introduciendo 4,56 mg de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ en 50 mL de agua MiliQ. Seguidamente, se cogen 11 mL de esta disolución madre y se diluyen hasta 50 mL para obtener una disolución de 20 ppm de Hg^{2+} . Se preparan 7 viales o tubos de ensayo, de un solo uso o limpios con ácido nítrico, y se preparan las diferentes disoluciones de distinta concentración de Hg^{2+} a un volumen final de 5 mL. En la tabla 1 se resumen las disoluciones preparadas en los viales:

Vial	mL de disol. 20 ppm Hg^{2+}	mL de agua MiliQ	$[\text{Hg}^{2+}]$ (ppm)
1	0,00	5,00	0
2	0,75	4,25	3
3	1,25	3,75	5
4	1,75	3,25	7
5	2,50	2,50	10
6	3,75	1,25	15
7	5,00	0,00	20

Tabla 1. Resumen de las disoluciones de Hg^{2+} preparadas

Se introducen en dos tubos *falcon* 1,37 mg y 11,04 mg de NP-C2 completamente secas. Posteriormente, se introducen 5 mL de la disolución de 20 ppm de Hg^{2+} a cada tubo. Se agitan los tubos a 500 rpm durante 30 minutos con la ayuda de un *shaker*. Finalmente, se filtran las disoluciones en un vial con un filtro de teflón de 0,45 μm .

Para terminar, se prepara una disolución de NET (Negro de Eriocromo T). Para ello, se disuelven 2,56 mg de NET en 10 mL de agua MiliQ. Esta disolución debe estar un mínimo de 4 horas a oscuras antes de ser usada. Al estar todo listo, simplemente se introducen unas gotas del indicador NET en cada vial preparado y se observa el cambio de color.

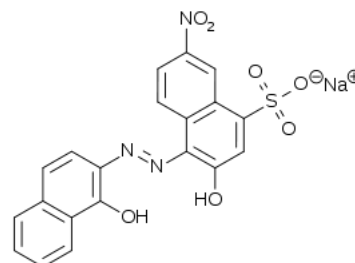


Figura 3.4. Estructura del indicador NET [8]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los compuestos obtenidos

Tal y como ya se ha comentado, los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante dos técnicas, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) o mediante una resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN). A continuación se visualizan algunos de los espectros obtenidos a partir de los compuestos sintetizados:

Nanopartículas de óxido de hierro

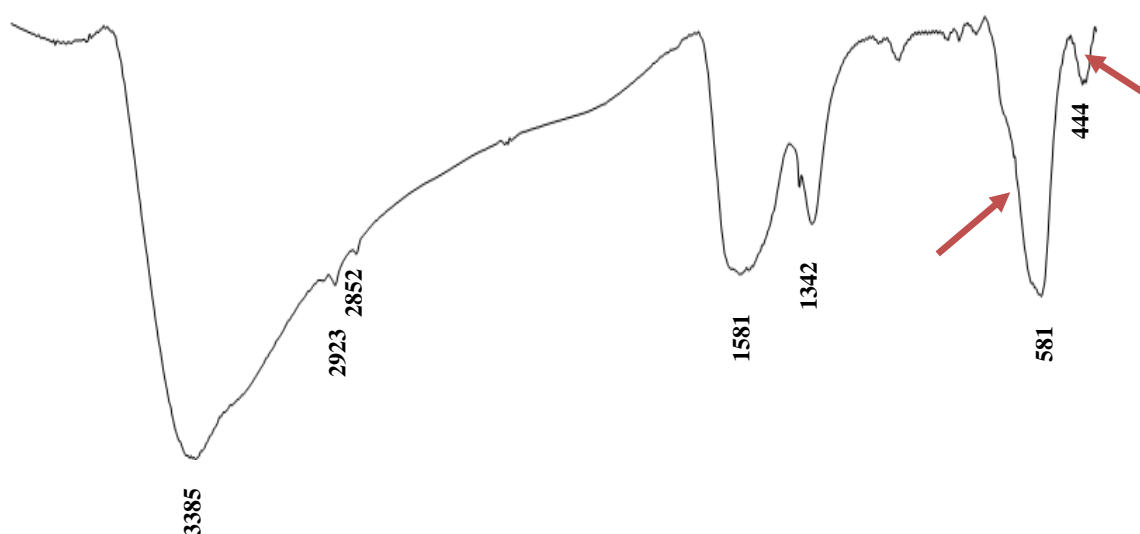
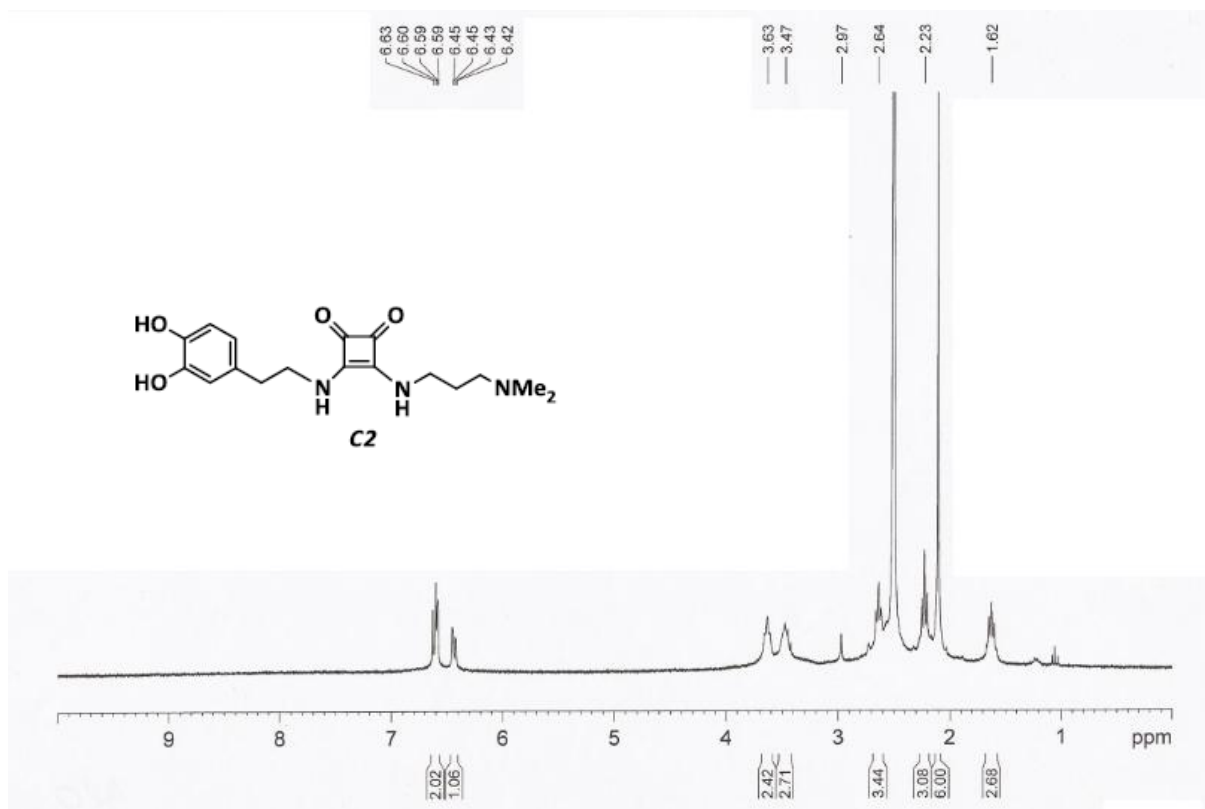


Figura 4.1. Espectro FT-IR de nanopartículas de Fe_3O_4

Con flechas rojas se indican las dos bandas características de la vibración del enlace Fe-O que aparecen en el espectro FT-IR de las nanopartículas de óxido de hierro.

Diescuaramida C2Figura 4.2. Espectro ¹H-RMN de la diescuaramida C2

Se pueden observar las diferentes señales de los diferentes hidrógenos presentes en la estructura. Hay que destacar que, tal y como se observa en el espectro ¹H-RMN realizado a la diescuaramida C2 sintetizada, no se aprecian las señales correspondientes a los NH presentes en los sustituyentes del anillo escuárico, que deberían aparecer sobre los 8,7 ppm.

NP-C2 (nanopartículas funcionalizadas)

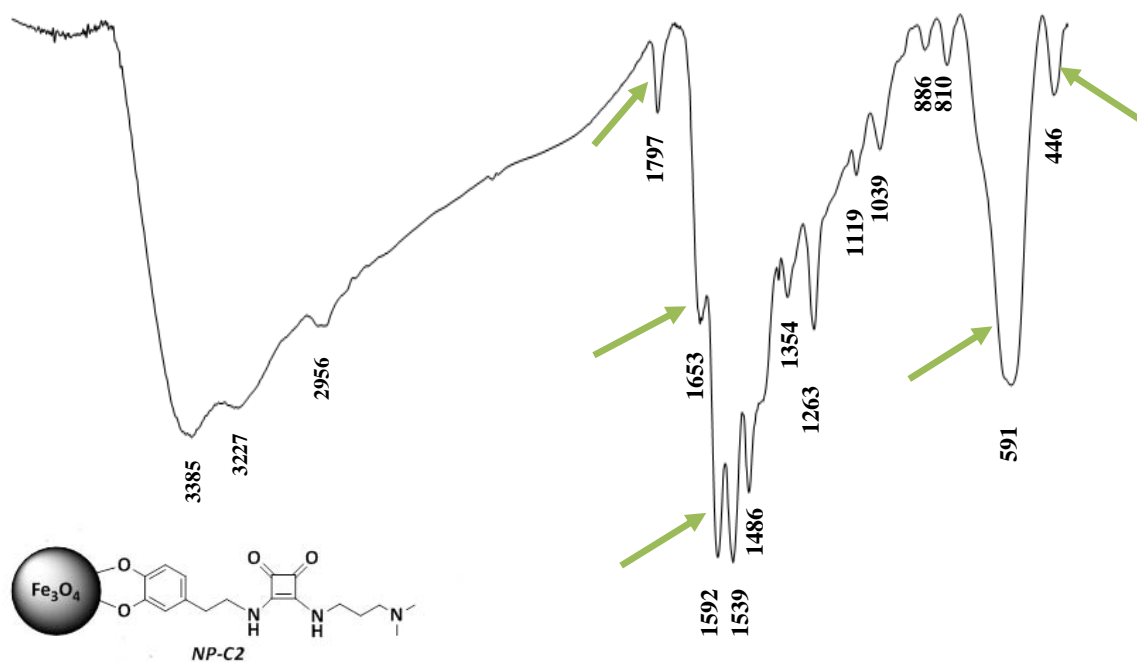


Figura 4.3. Espectro FT-IR de NP-C2

Con flechas verdes se indican las bandas características tanto de la diacuramida C2 como de las nanopartículas en el espectro FT-IR de las nanopartículas funcionalizadas (NP-C2).

Receptor fluorescente azina

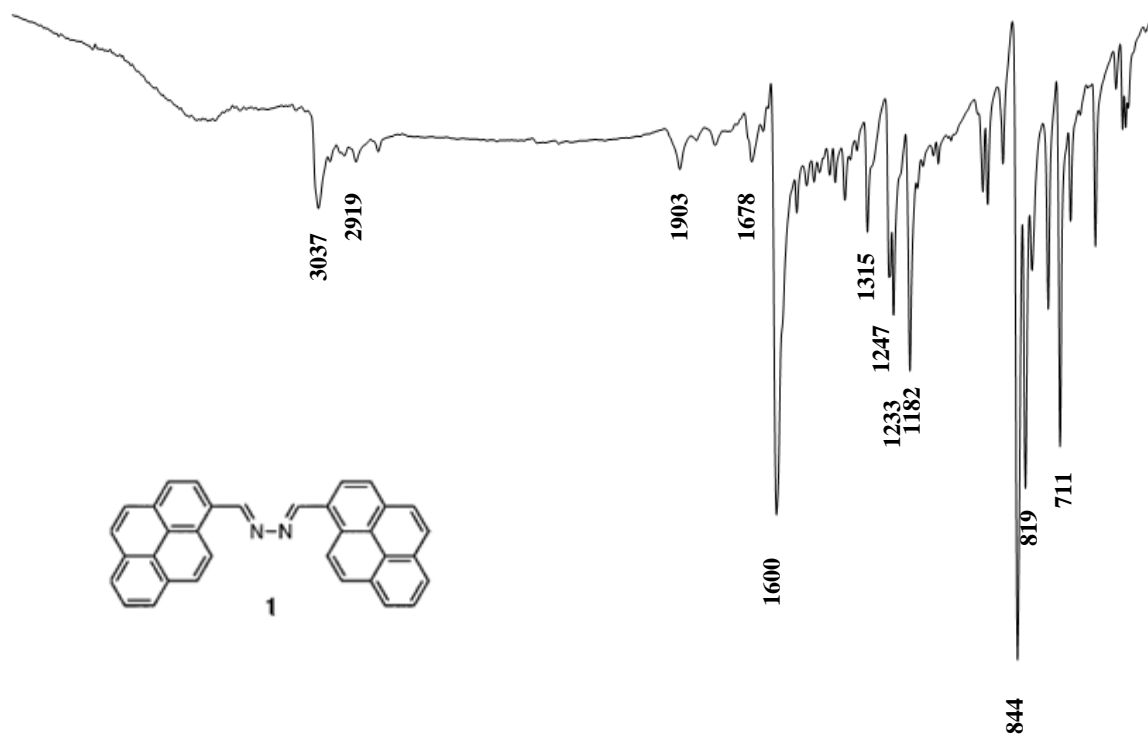


Figura 4.4. Espectro FT-IR del Bis (1-pirenil)azina

En este caso, si se observa el espectro FT-IR realizado sobre el receptor azina sintetizado, este no se corresponde con lo esperado o con la bibliografía encontrada.^[7] Hay que mencionar, que la primera intención en este trabajo era usar este receptor fluorescente para determinar de forma cualitativa la eliminación del mercurio en agua. Este receptor, al asociarse con mercurio, da como resultado un complejo fluorescente. Lo que se pretendía inicialmente en este trabajo era realizar una escala de fluorescencia usando el receptor en las disoluciones de distinta concentración de mercurio, de forma análoga a la escala de colores que se obtiene con el uso del indicador NET. Finalmente, la prueba que se realizó con el receptor no funcionó de la forma esperada, ya que no se consiguió una diferente escala de fluorescencia cuando el receptor entraba en contacto con una disolución de mercurio a diferentes concentraciones.

4.2 Resultados de la comprobación de la eficacia de las nanopartículas funcionalizadas para retirar mercurio de agua

Tal y como ya se ha comentado, el procedimiento llevado a cabo para la comprobación de la eficacia de las nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con escuaramida consta de la preparación de 7 viales o tubos de ensayo (de un solo uso o sumergidos en ácido nítrico para evitar interferencias con la contaminación por mercurio del material de vidrio) en los que se introducen disoluciones de distinta concentración de Hg^{2+} . Seguidamente, se preparan dos viales con una cantidad de NP-C2 determinada en el apartado 3.5. y se introduce la disolución de mayor concentración de Hg^{2+} (20 ppm). Estos dos viales se agitan durante el tiempo estipulado en el apartado 3.5. y se filtran usando un filtro de teflón. Finalmente, con el indicador NET se observa la escala de colores que se forma al añadir unas gotas en cada vial, para determinar cualitativamente la eficacia de las nanopartículas funcionalizadas a la hora de retirar mercurio de disoluciones acuosas. En la figura 4.5. se puede apreciar la escala de colores correspondiente, qué concentración de Hg^{2+} presenta la disolución en el vial y, en su caso, con qué cantidad de nanopartículas funcionalizadas ha sido tratada la disolución de Hg^{2+} :

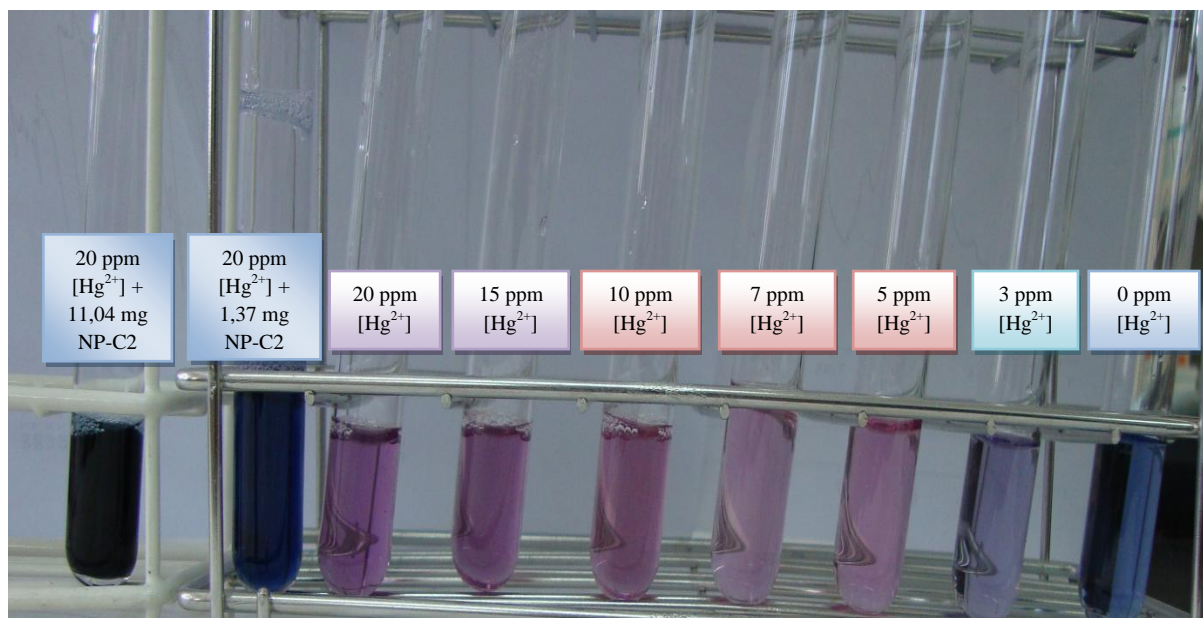


Figura 4.5. Escala de colores a distintas concentraciones de Hg^{2+} y con NP-C2

Tal y como se observa en la figura 4.5., el color azul corresponde a una concentración nula de Hg^{2+} , es decir, no hay mercurio en la muestra. A medida que la concentración de Hg^{2+} va en aumento, la disolución se vuelve de un color rosa a bajas concentraciones y rosa oscuro o violeta oscuro a altas concentraciones.

Se observa claramente que al introducir una pequeña cantidad de nanopartículas funcionalizadas (NP-C2), la disolución se vuelve de un color azul, indicando una concentración nula de Hg^{2+} . En el caso de introducir una concentración mayor de nanopartículas funcionalizadas, debido al color negro de las nanopartículas se dificulta la visión del color de la disolución. Por ello, en la figura 4.6. se puede observar los viales, o tubos de ensayo en este caso, de más cerca y observar la variación del color entre ellos.

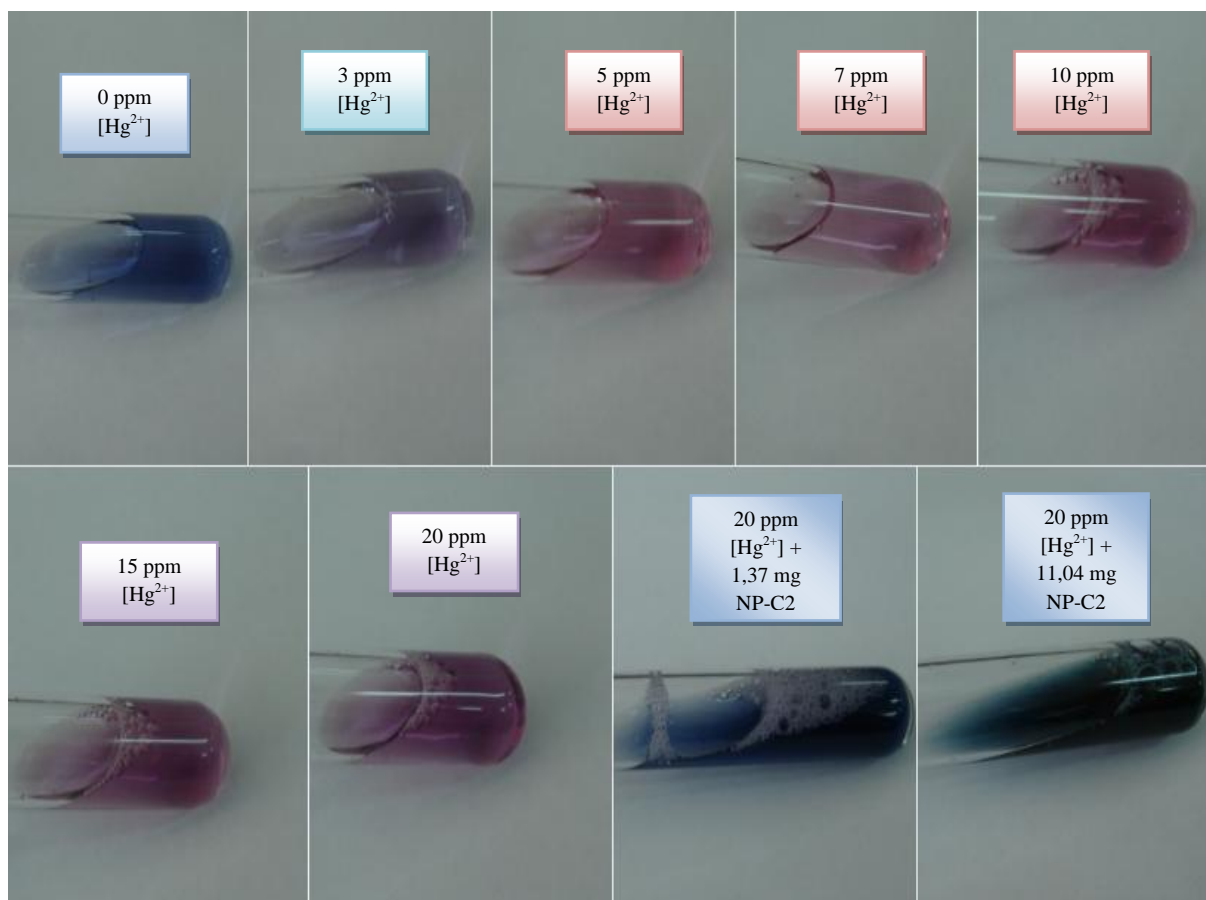


Figura 4.6. Escala de colores a distintas concentraciones de Hg^{2+} y con NP-C2

En la figura 4.6. se puede observar claramente el cambio de color entre los diferentes tubos de ensayo al introducir unas gotas del indicador NET. Se observa claramente como con una mínima cantidad de NP-C2 la disolución se vuelve de color azul, indicando una concentración prácticamente de 0 ppm de Hg^{2+} . Esto indica que este tipo de compuestos NP-C2 son muy eficaces para retirar mercurio de agua.

En la figura 4.7. se pueden observar los canales presentes en la superficie de las nanopartículas de óxido de hierro gracias a los cuales las propias nanopartículas son capaces de retirar el mercurio del agua.

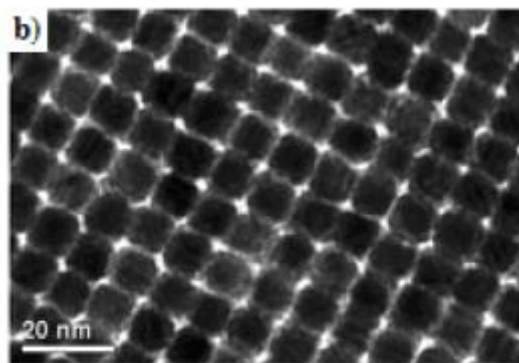


Figura 4.7. Imagen HRTEM de las nanopartículas de óxido de hierro [2]

Además, hay que tener en cuenta la capacidad de retirar mercurio mediante la conjugación de los iones de Hg^{2+} por acción de las escuaramidas. En la figura 4.8. puede observarse claramente la capacidad de acomplejar los iones de Hg^{2+} por acción de las escuaramidas unidas de forma directa a las nanopartículas de óxido de hierro.

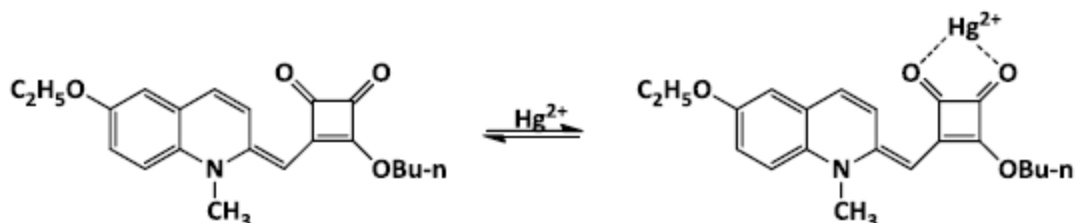


Figura 4.8. Esquema de coordinación selectiva entre semiescuaramina y Hg^{2+} [1]

En la figura 4.8. se puede apreciar cómo el complejo se forma por la coordinación del Hg^{2+} a través de los grupos carbonilo del anillo de escuarato, dado que el ión Hg^{2+} presenta el tamaño adecuado para colocarse entre los dos oxígenos de dichos grupos.^[1]

Por lo tanto, se suma la capacidad de retirar mercurio de las propias nanopartículas de hierro con la capacidad de conjugar el mercurio, y en consecuencia de retirarlo del agua, que presentan las escuaramidas gracias a los grupos carbonilo presentes en el anillo de escuarato. Se ha comprobado cómo son muy eficaces para retirar el mercurio de agua. En este caso se ha usado NP-C2 debido a que estas nanopartículas funcionalizadas presentan una mayor solubilidad en agua, facilitando el ensayo.

El indicador NET se trata de un indicador metalocrómico^{vii}. Por lo tanto, el NET cambia de color al formar un complejo indicador-metal. Según la concentración de mercurio en la disolución, el equilibrio de la reacción de complejación variará y con ello variará el color del indicador. Hay que mencionar que el NET no es un indicador selectivo para el mercurio, ya que hay otros metales con la misma valencia que el mercurio capaces de formar el complejo indicador-metal. Por este motivo, es necesario usar agua MiliQ para evitar la interferencia de otros metales en el ensayo realizado con el indicador NET. Otros metales que son capaces de formar el complejo indicador-metal son el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , con lo que el NET se usa como indicador para determinar la dureza de aguas. Por este motivo, es indispensable el uso de agua muy pura para evitar esta interferencia.

^{vii} **Indicador metalocrómico:** colorante que forma con el ión metálico un complejo de color diferente al del indicador no complejado. El complejo se forma dentro de un intervalo característico de valores de pM, exactamente igual que un indicador ácido-base forma un complejo con el ión hidrógeno dentro de un intervalo característico de valores de pH.^[15]

5. CONCLUSIONES

Con la realización del presente trabajo se ha podido comprobar cualitativamente la eficacia de nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con escuaramidas para retirar o eliminar mercurio de disoluciones acuosas. Se ha comprobado que con una mínima cantidad de NP-C2 prácticamente todo el mercurio presente en una disolución de 20 ppm de concentración de Hg^{2+} es eliminado de la disolución acuosa. Tras comprobar esta eficacia, se puede concluir que este tipo de compuestos serían muy útiles para la fabricación de filtros selectivos de Hg^{2+} en aguas, sirviendo para eliminar este metal y ayudar a la descontaminación de aguas, tanto residuales como otro tipo de aguas. Como posible desarrollo de esta investigación se pueden enfocar dos objetivos:

- La fabricación del filtro selectivo de mercurio y la realización de un estudio cuantitativo de la cantidad de mercurio que sería capaz de eliminar de aguas este filtro.
- La comprobación de la eficacia de las nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con escuaramidas en la eliminación de otros metales pesados similares al mercurio, como el caso del plomo o el cadmio, metales tóxicos para el ser humano al igual que el mercurio.

El otro objetivo del trabajo, era la comprobación de la eficacia de un receptor azina fluorescente y del indicador NET para detectar mercurio en disoluciones acuosas. En este apartado, se ha comprobado, como otros estudios ya indicaban, que el indicador NET es capaz de formar un complejo con el Hg^{2+} produciendo una escala de colores dependiendo de la concentración de éste en la disolución acuosa, sirviendo de esta manera como un indicador adecuado para la realización del estudio cualitativo que se pretendía en este trabajo. Sin embargo, el receptor fluorescente no ha dado el resultado esperado para la cuantificación por fluorescencia al no obtenerse una escala fluorescente. Finalmente, se ha optado por realizar el estudio cualitativo usando el indicador metalocrómico NET, probada su eficacia.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Kenia A. López Brito;** *"Síntesis de compuestos híbridos nanoestructurados y evaluación de su comportamiento supramolecular y actividad biológica"*. Universitat de les Illes Balears. **2013**.
- [2] **Ing. Sarahí Buendía Aceves;** *"Síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades magnéticas obtenidas vía precursores organometálicos"*. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Méjico, D.F. **2009**.
- [3] **Sophie Laurent; Delphine Forge; Marc Port; Alain Roch; Caroline Robic; Luce Vander Elst; Robert N. Muller;** *"Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications"*. University of Mons-Hainaut. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2064-2110.
- [4] **S.F. Hasany; I. Ahmed; Rajan J.; A. Rehman;** *"Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles"*. University Malaysia Pahang. *Nanoscience and Nanotechnology.* **2012**. 2(6): 148-158.
- [5] **Cynthia L. Warner; R. Shane Addleman; Anthony D. Cinson; Timothy C. Droubay; Mark H. Engelhard; Michael A. Nash; Wassana Yantasee; Marvin G. Warner;** *"High-Performance, Superparamagnetic, Nanoparticle-Based Heavy Metal Sorbents for Removal of Contaminants from Natural Waters"*. Pacific Northwest National Laboratory, Richland. *ChemSusChem.* **2010**. 3(6): 749-757.
- [6] **Katherinne Isabel Requejo-Roque;** *"¿Al fin nanopartículas de óxido de hierro estables en el cuerpo humano?"*. Pontificia Universidad Católica del Perú. *Revista de Química PUCP.* **2011**. vol. 25, nº 1-2.
- [7] **Arturo Espinosa; Francisco Otón; Rosario Martínez; Alberto Tárraga; Pedro Molina;** *"A Multidimensional Undergraduate Experiment for Easy Solution and Surface Sensing of Mercury (II) and Copper (II) Metal Cations"*. Universidad de Murcia. *J. Chem. Educ.* **2013**. 90(8): 1057-1060.
- [8] **Umesh Chandra; Ongera Gilbert; B.E. Kumara Swamy; Yadav D. Bodke; B.S. Sherigara;** *"Electrochemical Studies of Eriochrome Black T at Carbon Paste Electrode and Immobilized by SDS Surfactant: A Cyclic Voltammetric Study"*. Kuvempu University, India. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**. Vol. 3: 1044-1054.
- [9] **Uroz Martínez V.; Anadón-Baselga M.J.; Capó-Martí M.;** *"Estudio comparativo de la toxicidad del metilmercurio, cadmio (II) y cromo (VI) en cultivos primarios de neuronas y astrocitos de rata"*. Universidad Complutense de Madrid. *Rev. Toxicol.* **2008**. 25: 56-60.
- [10] **William D. Callister, Jr.;** *"Ciencia e Ingeniería de los Materiales"*. Ed. Reverté. **1996**. ISBN: 8429172548.
- [11] **J.M. Costa;** *"Diccionario de Química Física"*. Ediciones Díaz de Santos. **2005**. ISBN: 8479786914.

- [12] **A. Vázquez-Olmos; J.M. Saniger-Blesa; D.Díaz;** *"Interacciones entre dendrímeros PAMAM y nanopartículas de CdS y [CdS-Mn(II)]"*. UNAM, Méjico, D.F. Congreso Nacional de Instrumentación. **Memorias Somi XV MAT-16.**
- [13] **Gerardo Martínez; Marián A. Gómez;** *"Ciclodextrinas: complejos de inclusión con polímeros"*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C. *Rev. Iberoam. Polim.* **2007.** 8(4): 300-312.
- [14] **José María Albella Martín;** *"Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización"*. Editorial CSIC-CSIC Press. **1993.** ISBN: 8400073436.
- [15] **Herbert A. Laitinen; Walter E. Harris;** *"Análisis químico: texto avanzado y de referencia"*. Editorial Reverté. **1982.** ISBN: 8429173242.
- [16] **Sonia García Jimeno;** *"Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas"*. Universitat de Barcelona. **2012.**
- [17] **María Luisa Cerón Loayza;** *"Estudio mineralógico de suelos agrícolas por espectroscopia Mössbauer"*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. **2001.**