

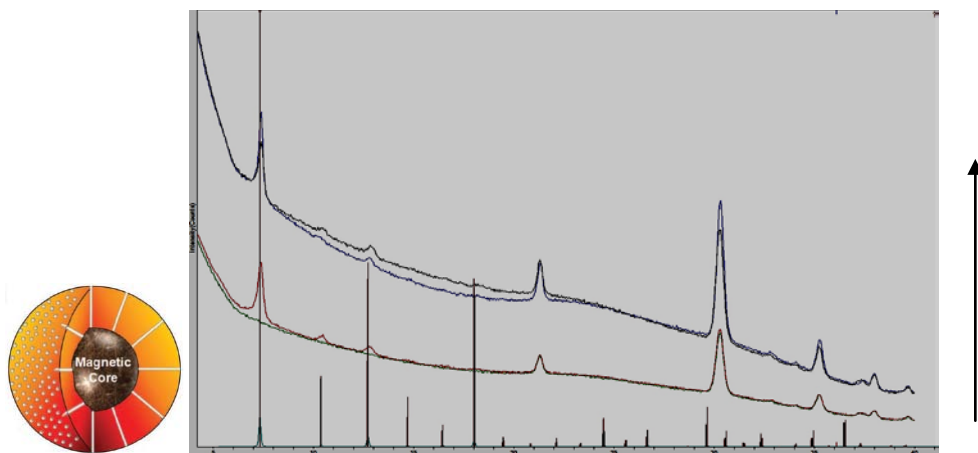
# SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECUBIERTAS CON FILMS POROSOS

MATÍAS RAFTI (MRAFTI@QUIMICA.UNLP.EDU.AR)

LUCIANO CARLOS, ETHEL FLORES, JORGE LLANOS, EDGARDO FERTITTA Y JOSÉ LUIS VICENTE

## INTRODUCCIÓN

Los Polímeros de Coordinación Microporosos (PCMs, también conocidos como MOFs ó Metal Organic Frameworks) son una clase relativamente nueva de sólidos cristalinos híbridos constituidos por clusters de iones metálicos y linkers orgánicos que conforman una red porosa. Dada la gran cantidad de posibles constituyentes, los MOFs son materiales con gran variedad de tamaños, formas y funciones químicas en los poros. Esto genera un gran rango de posibles aplicaciones entre las cuales se pueden nombrar: purificación y adsorción en fase líquida y gaseosa, separaciones basadas en membranas<sup>1-3</sup>, catálisis<sup>4</sup>, drug delivery<sup>5</sup>, y almacenamiento de gases<sup>6</sup>. Las nanopartículas magnéticas (NPT) pueden modificarse con recubrimientos porosos con lo que constituyen un interesante material para aplicaciones ambientales, como por ejemplo la adsorción de contaminantes en medios acuosos<sup>7</sup>. En este trabajo exploramos distintos métodos para la generación de nanopartículas core@shell constiuidas por magnetita y el MOF denominado ZIF-8 (Zeolitic Imidazole Framework, de fórmula  $Zn(mlm)_2$ ,  $mlm=2$ -methylimidazolato), sobre nanopartículas sin tratamiento y funcionalizadas. En particular, estudiamos la adsorción de moléculas orgánicas de interés farmacológico como ibuprofeno (IB) y carbamazepina (CBZ).



**Figura 1.** Caracterización de los films de ZIF-8 por medio de XRD, para las condiciones usadas en la síntesis del recubrimiento de las nanopartículas de magnetita. La flecha indica aumento del número de ciclos de crecimiento y las líneas corresponden al cálculo usando la estructura teórica.

## **MÉTODOS EXPERIMENTALES Y MATERIALES**

Para el presente estudio hemos sintetizado NPT de hierro (10 nm) empleando el método de co-precipitación<sup>8</sup>, y luego hemos utilizado el crecimiento secuencial de ZIF-8 mediante ciclos de inmersión en soluciones metanólicas de linker y del ión metálico (nitrato de zinc, 1 mM linker en relación estequiométrica) a 70°C. Para evaluar el efecto de aplicar una modificación superficial a las NPT en el film de ZIF-8, realizamos dos ensayos: por un lado usamos las NPT no modificadas y por otro lado hicimos un tratamiento previo con solución 10 mM de APTES ((3-aminopropil)-triethoxisilano) en tolueno<sup>9</sup>. Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> fueron realizadas mediante el método volumétrico y las isotermas fueron ajustadas con el modelo de Langmuir. Las determinaciones de las concentraciones de IB y CBZ en los experimentos de adsorción fueron realizadas empleando un espectrofotómetro UV-Vis Cary 5.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las diferencias en cuanto al área superficial calculada pueden observarse en la tabla siguiente.

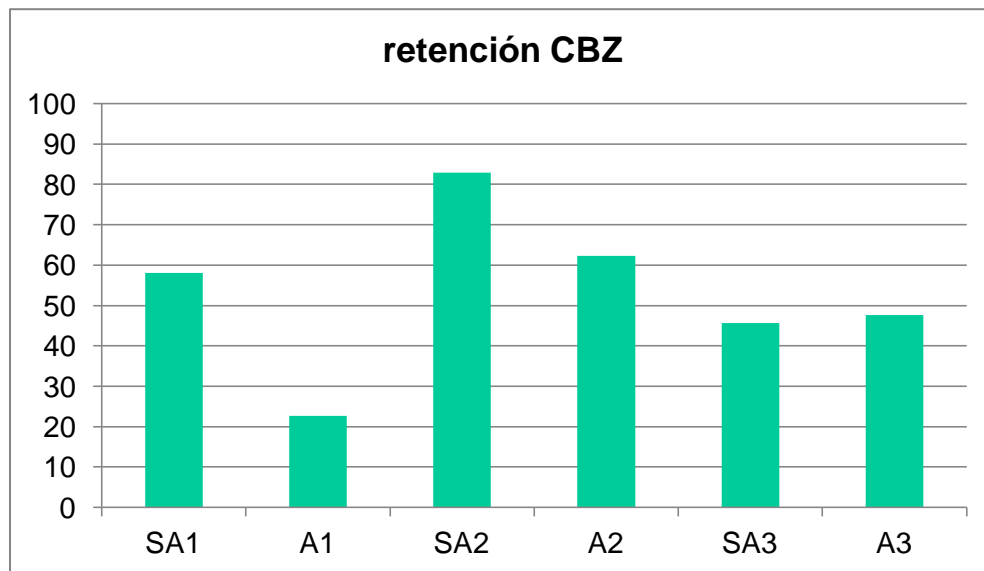
<b>Material</b>	<b>Surface Area (m<sup>2</sup>/g)</b>
NPT	68.1
NPT@MOF	941.6
APTES-NPT@MOF	722.1

Teniendo en cuenta las diferencias morfológicas generadas por el pre-tratamiento, se exploró la capacidad de adsorción desde soluciones acuosas de IB (5 mg/L) y CBZ (5 mg/L). Las retenciones de IB resultaron ser despreciables, mientras que utilizando cantidades crecientes de NPT, 50 mg (1), 100 mg (2) y 500 mg (3) para un mismo volumen de solución de precursores de ZIF-8, se encontraron diferencias apreciables en la adsorción de CBZ para el material sintetizado con APTES (A) y sin APTES (SA). Los resultados se muestran en la Figura 2.

## **CONCLUSIONES**

La figura 2 y las áreas superficiales obtenidas muestran claras diferencias entre los sustratos sintetizados en cuanto a su morfología y a su capacidad de adsorción de moléculas de interés ambiental presentes en efluentes acuosos. En concreto:

- (a) El tratamiento con un compuesto capaz de modificar la superficie de las NPT generó cambios apreciables en cuanto a la capacidad de adsorción, y esto tiene que estar directamente relacionado con la estructura del film poroso.



**Figura 2.** Diferencias para la adsorción de Carbamazepina desde soluciones acuosas para tres materiales distintos sintetizados con NPT pretratadas con APTES y sin pretratar.

- (b) El material sintetizado por las distintas variantes exploradas resultó ser selectivo para la adsorción de dos moléculas orgánicas de interés ambiental. Dada la capacidad de resistir la hidrólisis del ZIF-8 el material resulta adecuado para la aplicación seleccionada.
- (c) Al modificar condiciones de síntesis como la cantidad de sustrato para un cierto volumen y concentración de precursores del MOF, se observan diferentes respuestas para la adsorción desde soluciones acuosas. El rango óptimo de funcionamiento se observó para concentraciones intermedias de NPT y sin pretratamiento de APTES.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li, J. Li., *Chem. Commun.*, (2013), 49, 653-661.
2. J.I. Feldblyum, A.G. Wong-Foy, Adam J., *Chem. Commun.*, (2012), 48, 9828-9830.
3. J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou Evans, *Chem. Rev.*, (2012), 112, 869-932.
4. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia. *Chem. Commun.*, (2012), 48, 11275-11288.
5. G. Ferey, C. Serreb. *Chem. Soc. Rev.*, (2009), 38, 1380–1399.
6. Q. Yang, V. Guillerme, F. Ragon, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, C. Zhong, T. Devic, C. Serre, G. Maurin. *Chem. Commun.* (2012), 48, 9831-9833.
7. Jian Liu , Shi Zhang Qiao , \*Qiu Hong Hu , and Gao Qing (Max) Lu , *small* (2011), 7, No. 4, 425–443
8. Jun Zheng, Chao Cheng, Wei-Jun Fang, Cheng Chen, Rui-Wen Yan, Hai-Xia Huai and Chun-Chang Wang. *CrystEngComm*, 2014, 16, 3960.