

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 membranas¹⁻³, catálisis⁴, drug delivery⁵, y almacenamiento de gases⁶. 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 acuosos⁷. 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).

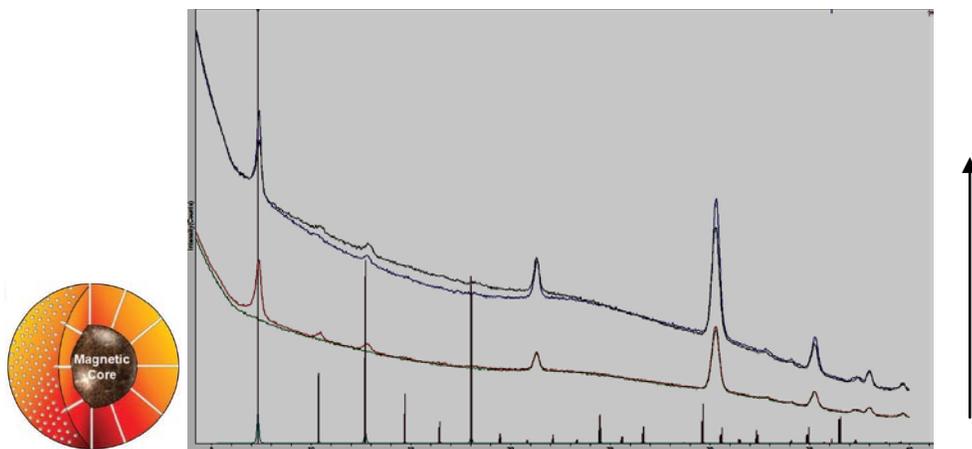


Figura 1. Caracterización de los films de ZIF-8 por medio de XRD, para las condiciones usadas en la síntesis del recubrimiento de las nanopartículas de magnetita. La flecha indica aumento del número de ciclos de crecimiento y las líneas corresponden al cálculo usando la estructura teórica.

MÉTODOS EXPERIMENTALES Y MATERIALES

Para el presente estudio hemos sintetizado NPT de hierro (10 nm) empleando el método de co-precipitación⁸, 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 tolueno⁹. Las isothermas de adsorción de N₂ fueron realizadas mediante el método volumétrico y las isothermas 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.

Material	Surface Area (m²/g)
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.

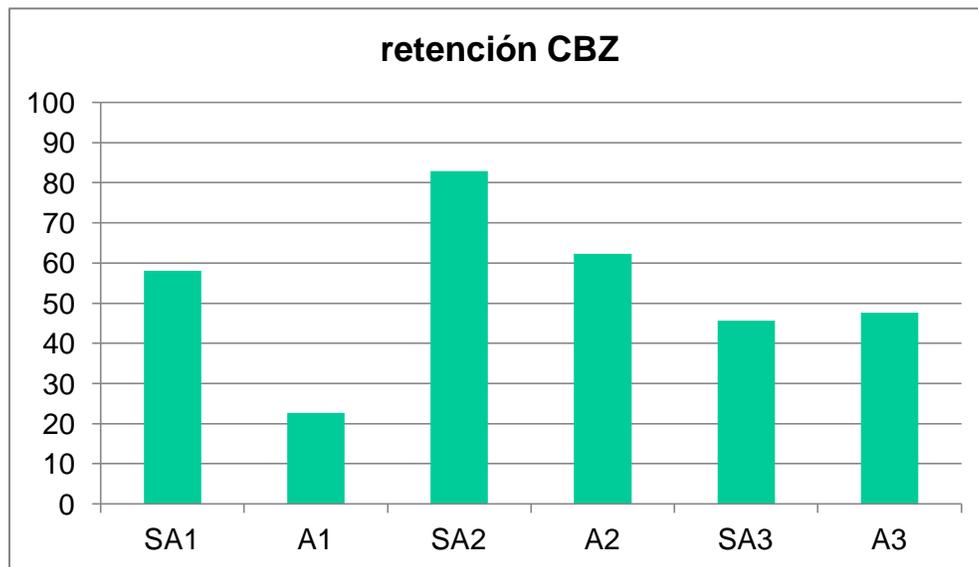


Figura 2. Diferencias para la adsorción de Carbamazepina desde soluciones acuosas para tres materiales distintos sintetizados con NPT pretratadas con APTES y sin pretratar.

- (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.