

Peralta Marcos<sup>1\*</sup>, Mártire Daniel<sup>2</sup>, Parolo María<sup>3</sup> y Carlos Luciano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo) y <sup>3</sup>Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue, CITAAC (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén (8300), Argentina. <sup>4</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, Diagonal 113 y 64 La Plata (1900), Argentina. \*marcos.peralta@probien.gob.ar

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha investigado el uso de nanoadsorbentes magnéticos basados en sílice como una alternativa para la remoción de contaminantes orgánicos de matrices acuosas, como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y contaminantes emergentes (CECs). Estos nanoadsorbentes pueden ser separados fácilmente del medio acuoso una vez utilizados mediante un campo magnético externo y es posible funcionalizarlos para lograr afinidad por diversas moléculas. En este trabajo se prepararon nanoadsorbentes magnéticos funcionalizados, recubriendo nanopartículas magnéticas con una capa híbrida de surfactante confinado covalentemente a una red de sílice y modificando parte de este material con grupos aromáticos. Los materiales obtenidos fueron caracterizados exhaustivamente y se evaluó su capacidad de remoción de PAHs y CECs en sistemas acuosos.

## METODOLOGÍA

Se sintetizaron nanopartículas (NPs) de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) con el método del poliol y se las recubrió primero con una capa de sílice no porosa y luego con una capa híbrida de sílice-surfactante, empleando ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como precursor de sílice y cloruro de 3-(trimetoxisilil)propil octadecildimetilamonio (TPODAC) como agente director de estructura. Parte del material así preparado (MMST) fue luego modificado con trimetoxifenilsilano, obteniéndose un adsorbente que además de las cadenas carbonadas del surfactante presenta un grupo fenilo adicional (MMST-Ph). El procedimiento de síntesis se muestra en la Fig. 1. Se estudió la capacidad de remoción de PAHs y CECs mediante ensayos batch, utilizando antraceno (ANT) e ibuprofeno (IBU) como contaminantes modelo, respectivamente, y luego con mezclas de contaminantes. Asimismo, se evaluó la capacidad de regeneración y reutilización de los nanoadsorbentes.

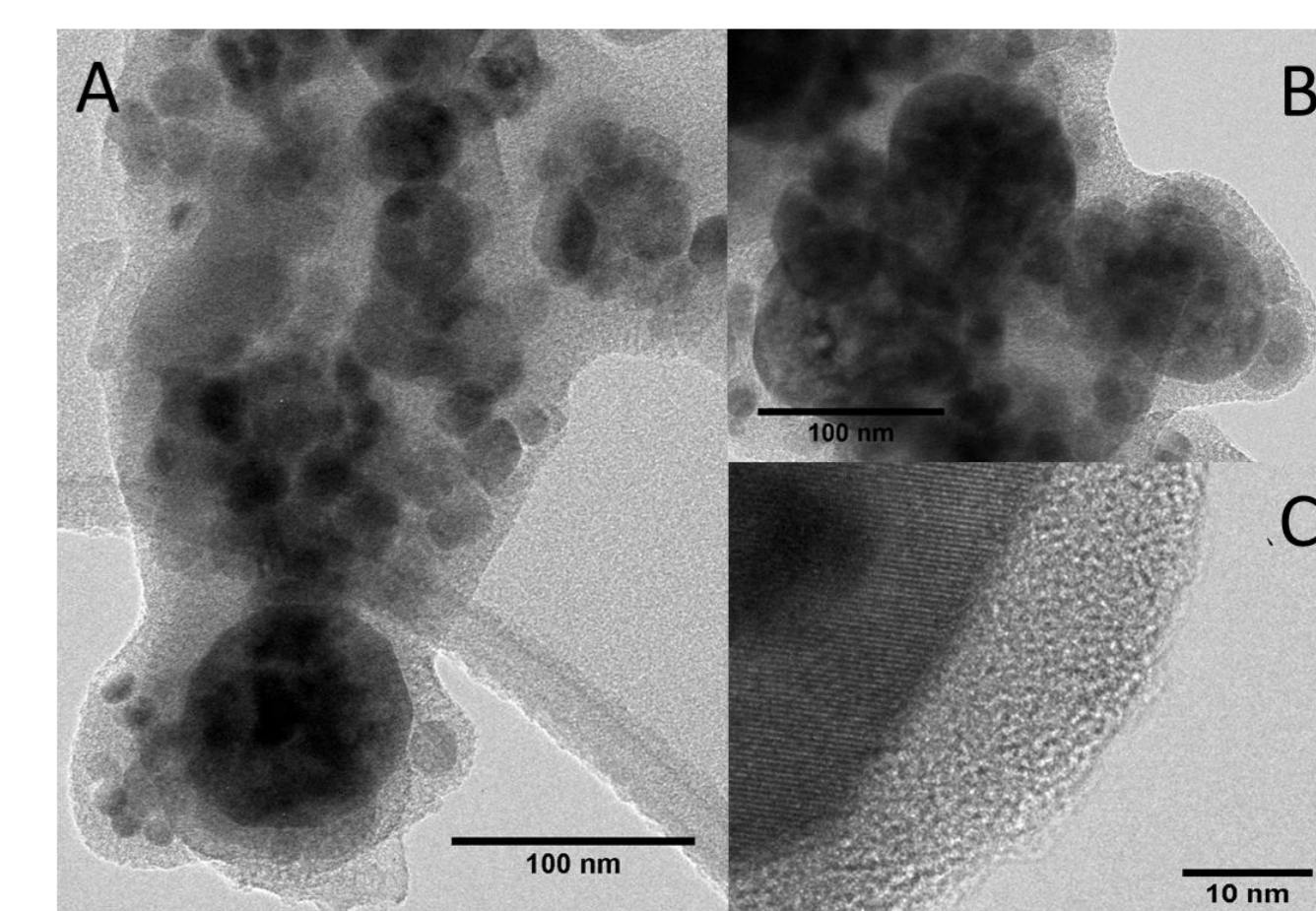
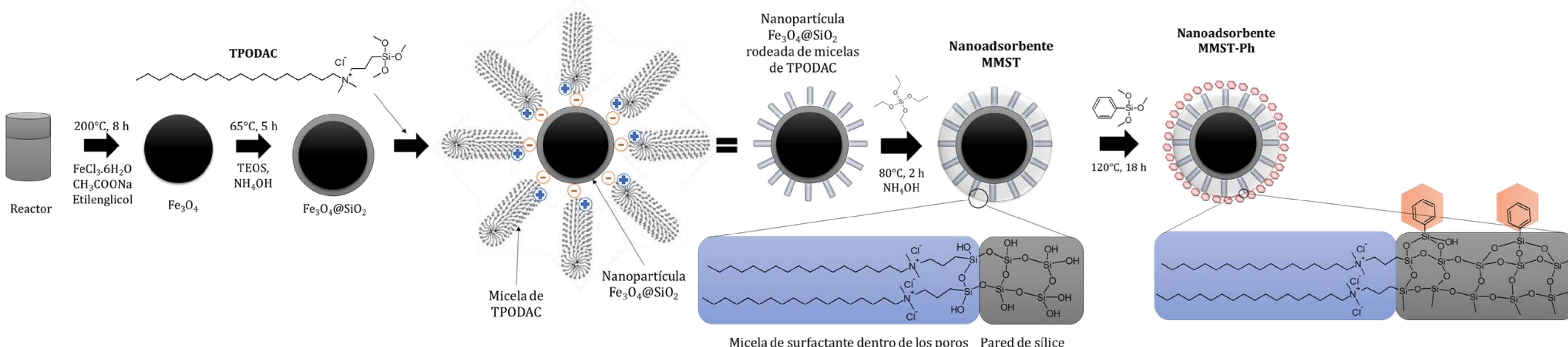


Fig. 2. Imágenes TEM de MMST-Ph en baja (A y B) y alta resolución (C)

Fig. 1. Procedimiento de síntesis de nanoadsorbentes MMST y MMST-Ph y esquema de sus estructuras

## RESULTADOS

### CARACTERIZACIÓN

Las imágenes TEM de los nanoadsorbentes (Fig. 2) muestran NPs semiesféricas con un núcleo de óxido de hierro recubiertas con una capa híbrida de sílice-surfactante. Se encontró magnetita/maghemita como fase cristalina de hierro mediante DRX. La modificación orgánica y la presencia de las funciones químicas fue comprobada por TGA y FTIR (Fig. 3). El corrimiento del punto isoelectrico a pH más ácidos respecto a la magnetita pura en el potencial zeta, evidencia también la presencia de las moléculas de TPODAC con carga positiva

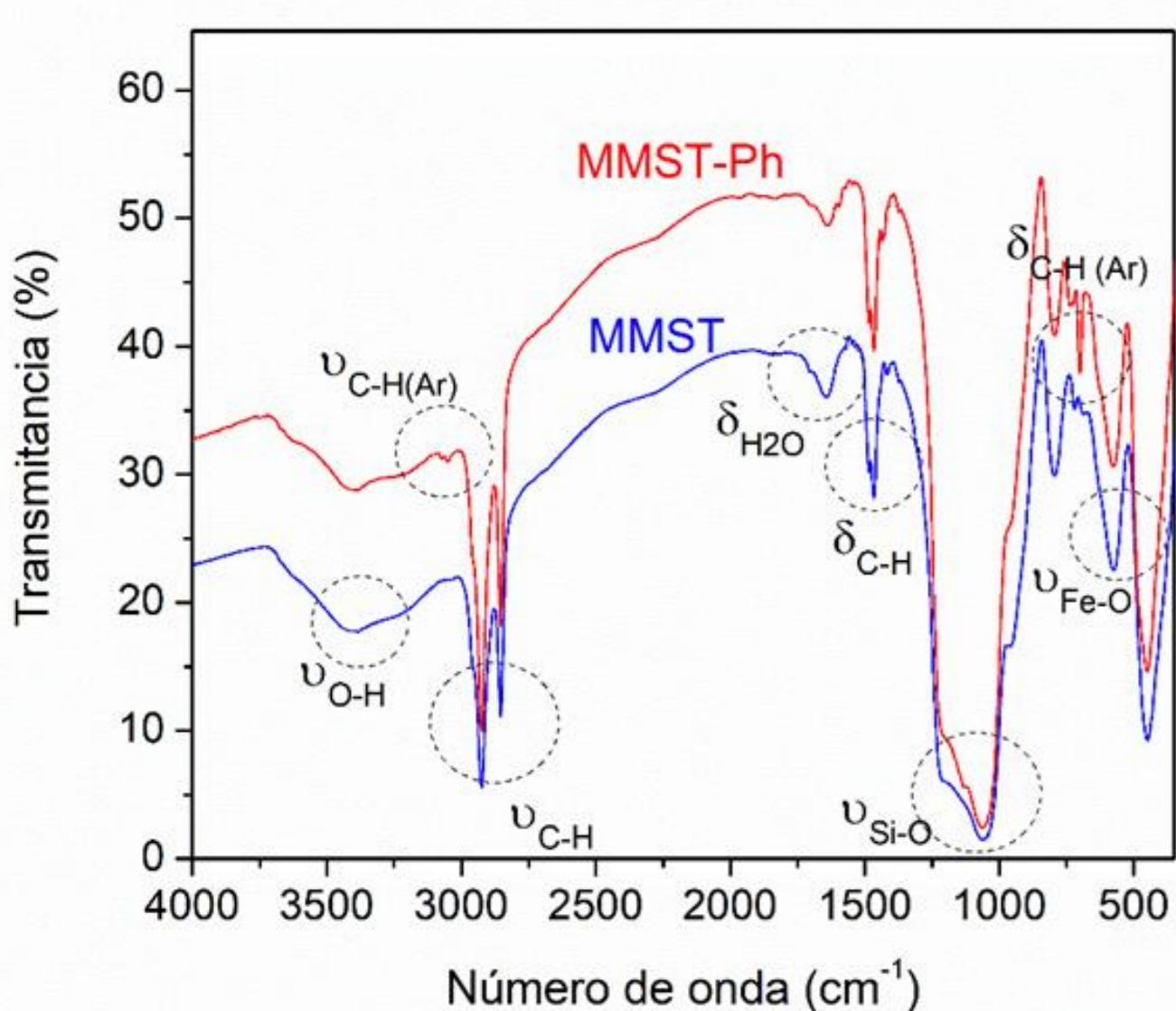


Fig. 3. Espectros FTIR

Tabla 1. Propiedades texturales y magnéticas

Propiedad	MMST	MMST-Ph	MMST calcinada
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	80	90	700
$V_{poro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	0,44	0,38	1,04
$d_{poro}$ (nm)	-	-	3,8
$M_s$ ( $emu g^{-1}$ )	16,0	18,6	-

Los nanoadsorbentes preparados presentaron un comportamiento superparamagnético con valores de magnetización de saturación ( $M_s$ ) (Tabla 1) elevados. Para evaluar si el TPODAC forma micelas con un tamaño del orden de los mesoporos, confinadas de modo covalente en una red de sílice, parte de MMST se calcinó y se midieron sus propiedades texturales. Efectivamente, luego de la calcinación se observó un gran aumento del área superficial específica ( $S_{BET}$ ), del volumen total de poros ( $V_t$ ) y una distribución de poros estrecha en el rango de los mesoporos (Tabla 1), lo que confirma la formación de una mesoestructura.

### ENSAYOS DE ADSORCIÓN

La Fig. 4 presenta las isotermas de adsorción de ANT de los nanoadsorbentes y de un material de referencia MMS, donde se utilizó CTAB en lugar de TPODAC y posteriormente se calcinó. La modificación superficial aumentó significativamente la capacidad de adsorción de los materiales modificados y las isotermas ajustaron al modelo de Freundlich. La adsorción de una mezcla acuosa de 12 PAHs se muestra en la Fig. 5, donde puede apreciarse una mayor capacidad de remoción de MMST-Ph respecto a MMST y un incremento de la remoción con la hidrofobicidad de los contaminantes ( $\log K_{ow}$ ).

La capacidad de adsorción de IBU (pH 5.5) de MMST fue superior a MMST-Ph. Las isotermas experimentales (Fig. 6) ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir, respectivamente. Ambos materiales mostraron una gran capacidad de adsorción máxima experimental comparada con otros adsorbentes (Tabla 2).

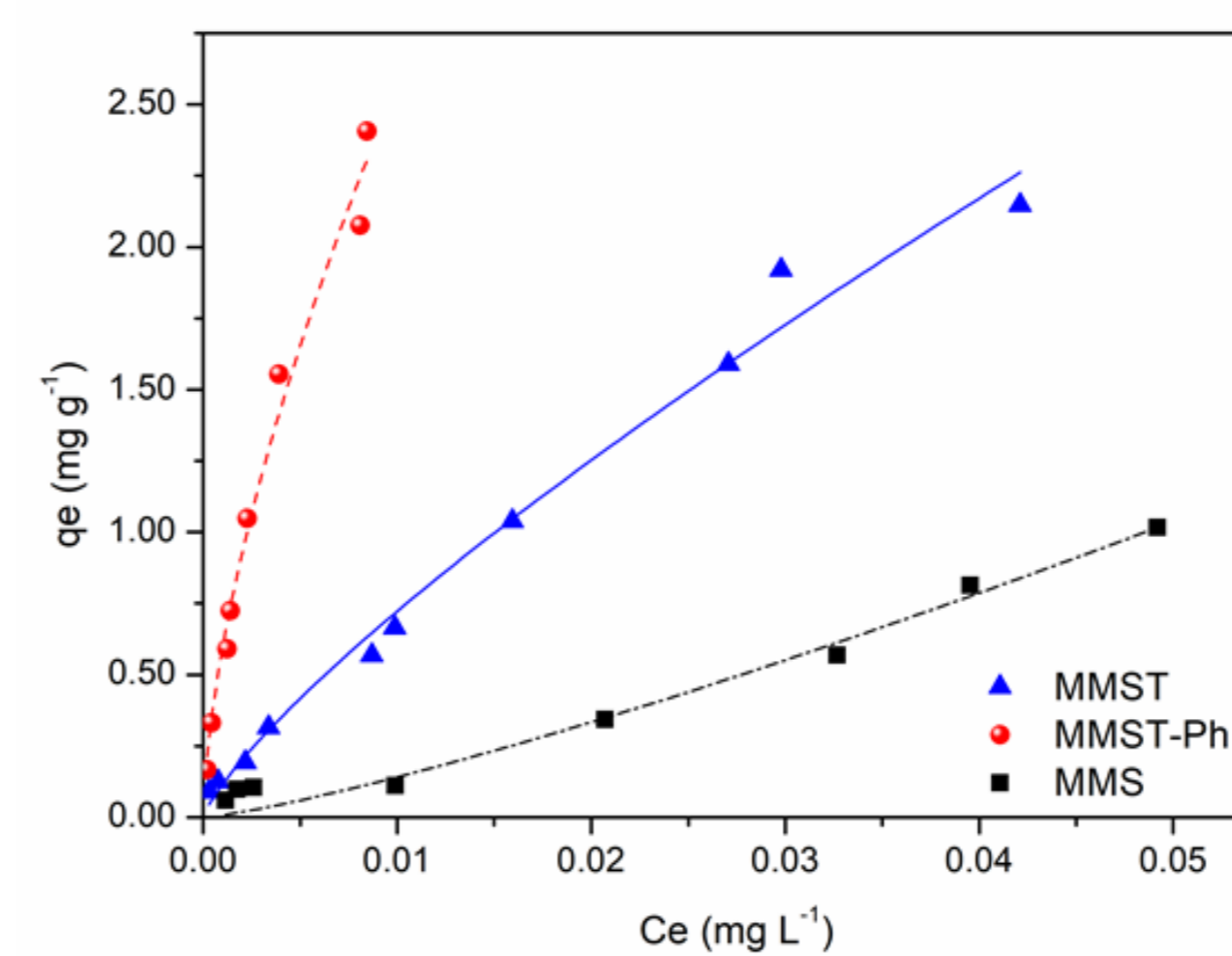


Fig. 4. Isotermas de adsorción de ANT

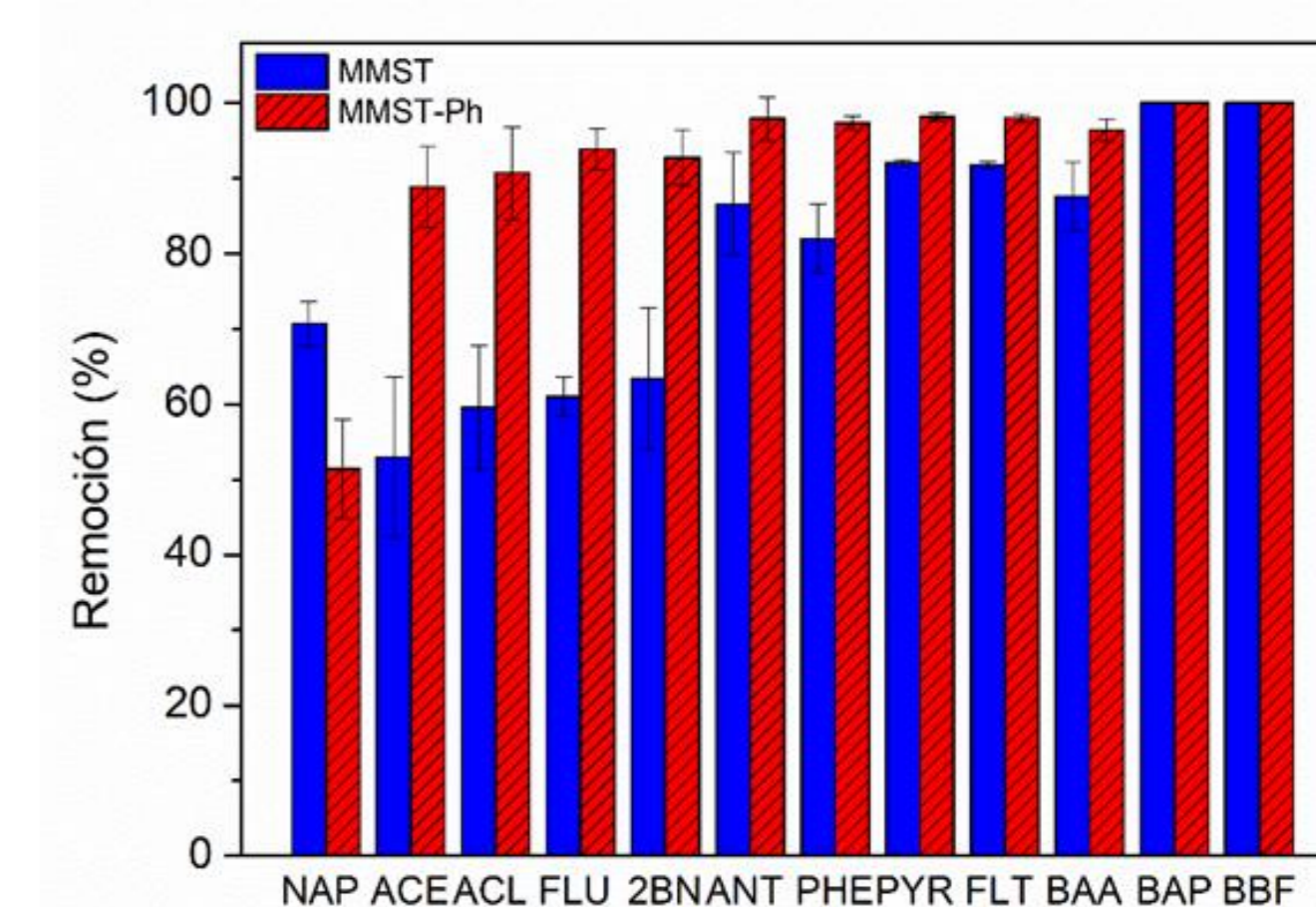


Fig. 5. Remoción de una mezcla de PAHs

Tabla 2. Comparación de la capacidad de remoción de IBU con otros adsorbentes

Adsorbente	$q_{máx}$ ( $mg g^{-1}$ )	Referencia
SBA-15	0.4	Bui y Choi, 2009
SBA-15 modificada con grupos amino	45	Barczak, 2019
Sílice mesoporosa impregnada con hidróxido de aluminio	34.9	Choong et al., 2019
Nanoláminas de órgano-sílice con surfactantes gemelos	64.2	Zeng et al., 2018
Adsorbente magnético de biocarbón de abeto de Douglas	32.0	Liyanage et al., 2020
Carbón activado magnético pulverizado funcionalizado con fenilsilano	~ 78	Wong et al., 2016
MMST	78	Este trabajo
MMST-Ph	33	Este trabajo

También se realizaron ensayos de adsorción con una mezcla de IBU, carbamazepina y diclofenac. La adsorción de los CECs mostró un incremento con el  $\log K_{ow}$ , de modo análogo a lo observado para los PAHs. Para los ensayos de regeneración y reutilización, se emplearon ANT e IBU para MMST-Ph y MMST, respectivamente. Los materiales se regeneraron con etanol comercial y pudieron reutilizarse un total de 8 ciclos (Fig 7).

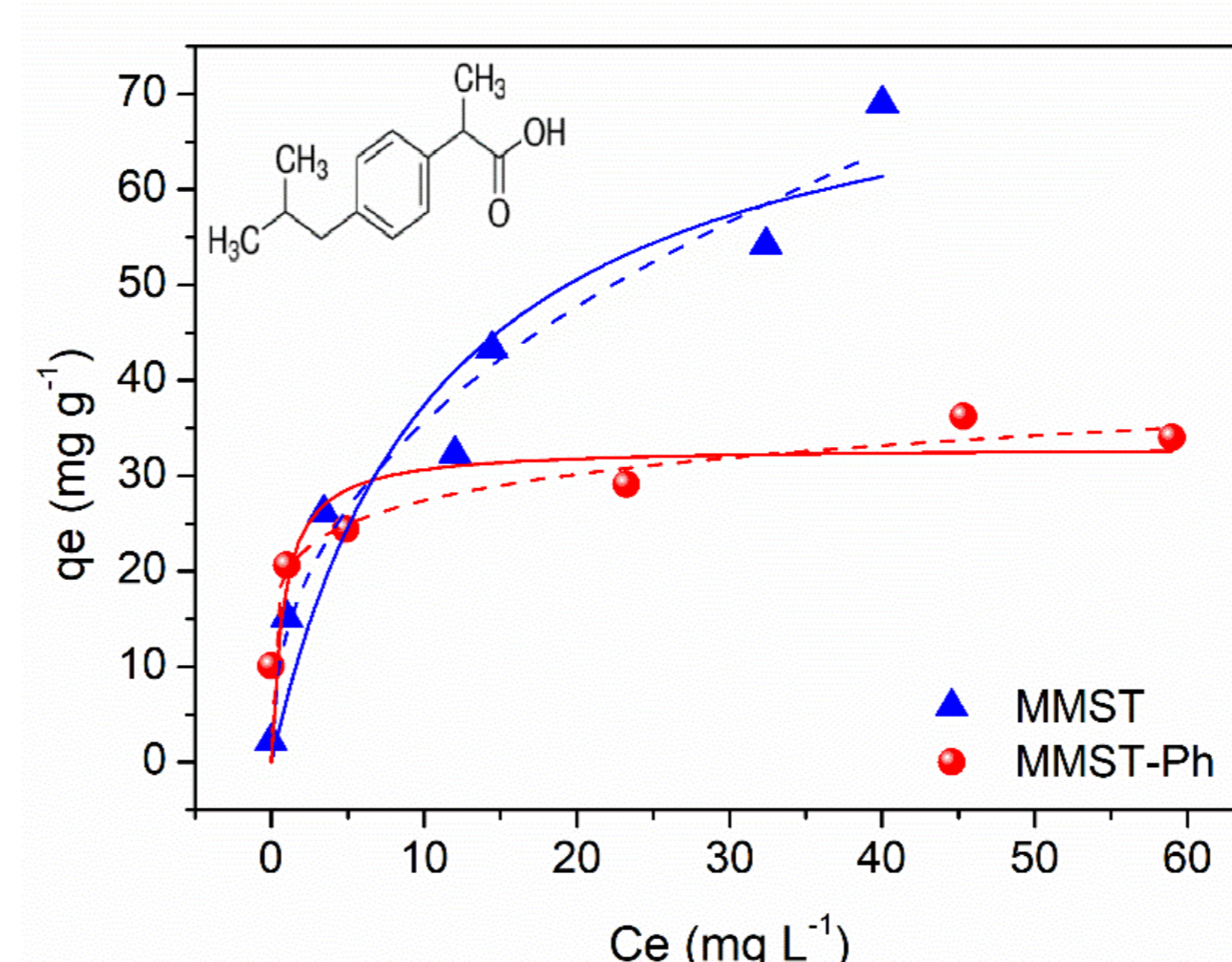


Fig. 6. Isotermas de adsorción de IBU

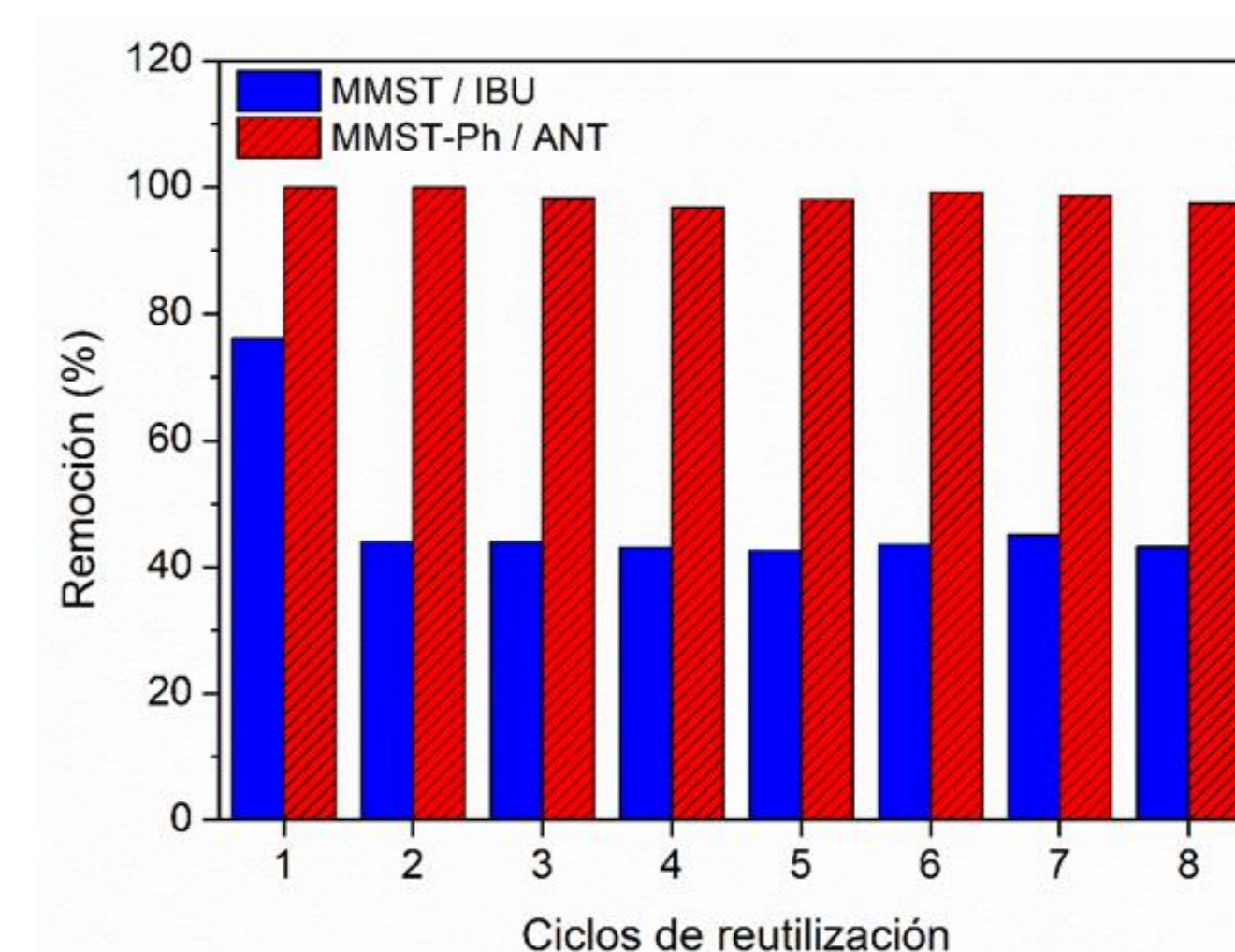


Fig. 7. Ciclos de reutilización

## CONCLUSIONES

Se prepararon nanoadsorbentes con una excelente capacidad de remoción de contaminantes orgánicos de diversas familias, mediante un procedimiento para obtener micelas de surfactante confinadas de modo permanente en una red de sílice y una posterior funcionalización de grupos silanol superficiales. Se observó una clara tendencia de la capacidad de remoción con el  $\log K_{ow}$ , lo que sugiere que las interacciones hidrofóbicas son preponderantes en el mecanismo de adsorción. Los nanoadsorbentes pudieron ser fácilmente separados del medio acuoso mediante un campo magnético externo y fueron exitosamente regenerados y reutilizados múltiples veces.