

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DECORADAS CON ORO COMO CATALIZADORES Y ADSORBENTES DE ARSÉNICO EN AGUA

M. Y. Paredes¹, L. P. Martínez², B. C. Barja³, M. C. Marchi², A. V. Bragas², E. Cortés⁴, S. A. Maier⁴, A. F. Scarpettini¹

1 Grupo de Fotónica Aplicada, Facultad Regional Delta, UTN.

2 Departamento de Física, FCEN-IFIBA, UBA-CONICET.

3 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UBA. INQUIMAE - CONICET

4 Faculty of Physics, Ludwig-Maximilians-Universität München, Alemania

INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico en agua es un tema de gran interés a nivel mundial por tratarse de un agente carcinogénico para los seres humanos. El objetivo del trabajo es el estudio de nanopartículas magnéticas y plasmónicas a la vez, para la catálisis asistida por plasmones [1] y como adsorbentes de arsénico para la remediación de aguas. Abordamos el análisis a través de nanoestructuras magnéticas decoradas con oro (MNPs@AuNps). Para ello, sintetizamos nanoesferas de oro de 15 nm (AuNps), que luego adsorbimos sobre nanopartículas de Fe₃O₄. El proceso de remediación consiste en la excitación de los plasmones de superficie que generan pares electrón-hueco altamente reactivos [2], que aceleran la reacción de oxidación de As(III) a As(V), siendo esta última especie, la menos tóxica. Una vez obtenida la especie oxidada, se adsorbe sobre la superficie expuesta de Fe₃O₄ que actúa como sitio activo, luego utilizamos la propiedad magnética para remover del agua de forma conjunta, el arsénico y las nanoestructuras decoradas.

METODOLOGÍA

Síntesis de nanopartículas magnéticas y decoración de su superficie

Preparamos nanopartículas de Fe₃O₄ por el método de co-precipitación en una solución de NH₄OH [3]. Se mezclaron con una relación 2:1, una solución ácida de cloruro férrico y una solución acuosa de sulfato ferroso con agitación constante a temperatura ambiente. Realizamos luego, la funcionalización de su superficie con APTMS [(3-Aminopropil) trimetoxisilano para recubrir las con grupos -NH₂. Las nanopartículas de oro se obtuvieron mediante un método de reducción lento a través de citrato [4]. En esta síntesis el tamaño es controlado por la relación C_{Au}/C_C, se utilizó citrato al 1% (P/V) en su temperatura de ebullición, para obtener NPs de Au de 15 nm. Por último realizamos la decoración de las estructuras magnéticas mediante interacciones electrostáticas.

Adsorción de las diferentes especies de arsénico

Se evaluó la adsorción de arsénico a través de isoterma de adsorción en MNPs y MgNps@AuNps. Se trabajó con soluciones con concentraciones iniciales (C₀) hasta 18 mg As/l, mientras que la masa del adsorbente, se mantuvo constante. El arsénico adsorbido (q) se calculó por diferencia entre el arsénico agregado inicialmente y el remanente en la solución luego de 24 horas a temperatura ambiente (24°C). Como muestra la Figura 2, las estructuras decoradas adsorben mayores cantidades de As, indicando que hay adsorción sobre las Nps de oro, verificado en las imágenes de EDX.

Catálisis con AuNps en suspensión y en MNPs@AuNps

El estudio se basa en la catálisis de la reacción de oxidación de As(III) a As(V) utilizando el peróxido de hidrógeno H₂O₂ como agente oxidante y bajo diferentes condiciones iniciales de laboratorio. Las propiedades plasmónicas de las AuNps son accionadas con luz generando *hot-carriers* capaces de participar en reacciones químicas. En una primera instancia demostramos las propiedades catalíticas de las AuNps en solución, desacoplando los efectos debido a fenómenos de superficie, de calentamiento y generación de *hot-carriers*.

Condiciones en la catálisis:

- Catálisis Heterogénea (H): 24°C, oscuridad
 - Catálisis a mayor temperatura (HT): 30°C, oscuridad
 - Catálisis con irradiación (Hi): Con baño, a 24°C, irradiadas (532 nm, 500mW)
- Se tomaron alícuotas a los 15 y 30 minutos.

Se estudió la catálisis heterogénea en función de la [As(III)]₀. En la Figura 3 se representa el porcentaje de conversión de arsénico a través de las AuNps, para 2 concentraciones iniciales, se puede ver que las AuNps logran altos porcentajes de rendimientos a los 15 minutos de reacción y que a su vez, la temperatura aumenta la velocidad de reacción. Podemos ver el aporte por el efecto plasmónico y su incremento de 15 a 30 minutos.

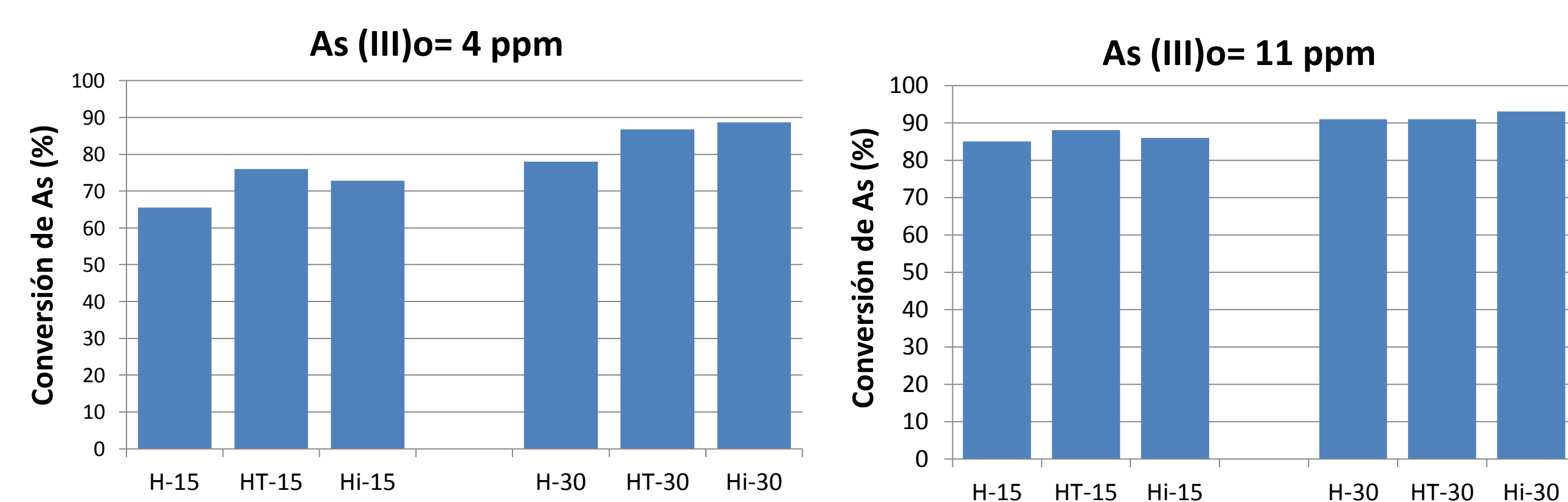


Fig. 3. oxidación de As(III) a As(V) para diferentes concentraciones iniciales de As(III).

Repetimos la catálisis asistida por plasmones, en las mismas condiciones, con las AuNps sobre la superficie de las MgNps. Como podemos ver en la Figura 4, a igual concentración de AuNps, se reduce la eficiencia. La reducción de la superficie activa disminuye el porcentaje de arsénico convertido, el efecto plasmónico y generación de *hot-carriers* se ve apantallada por las MNps.

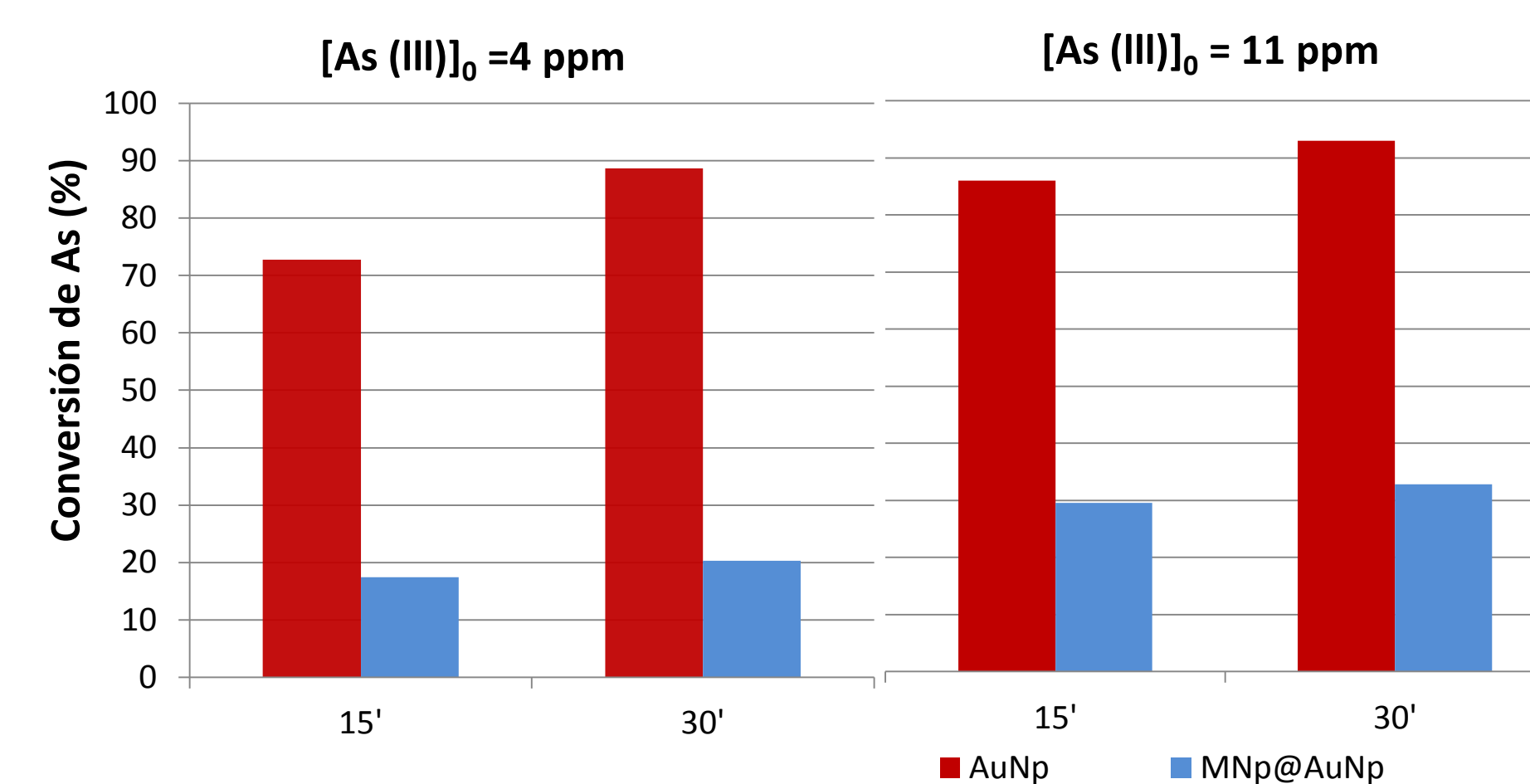


Fig. 4. Conversión en la catálisis con irradiación (Hi) para diferentes concentraciones iniciales de As(III), con AuNps en suspensión y adsorbidas sobre las MNps (MNPs@AuNps).

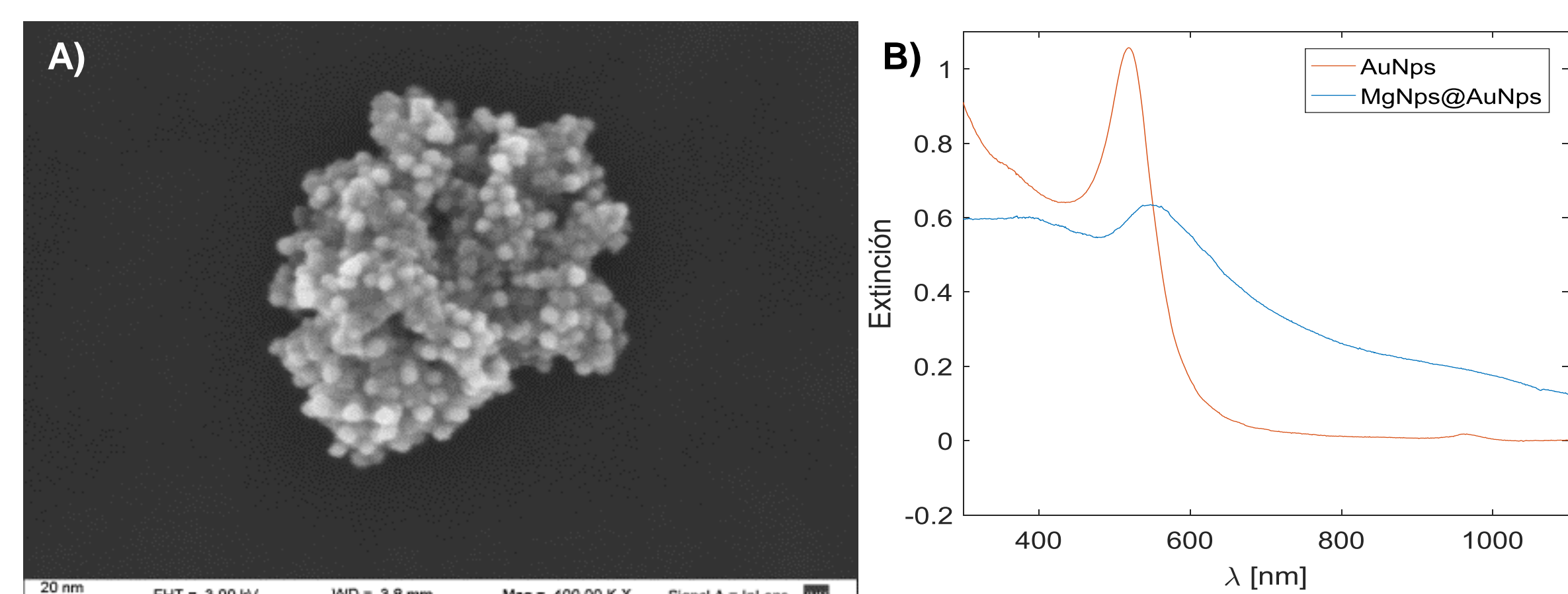


Fig. 1. A) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las nanopartículas magnéticas-plasmónicas (MNPs@AuNps). B) Espectro de Extinción de las nanopartículas de oro en suspensión (AuNps) y adsorbidas sobre la superficie de las nanopartículas magnéticas (MNPs@AuNps).

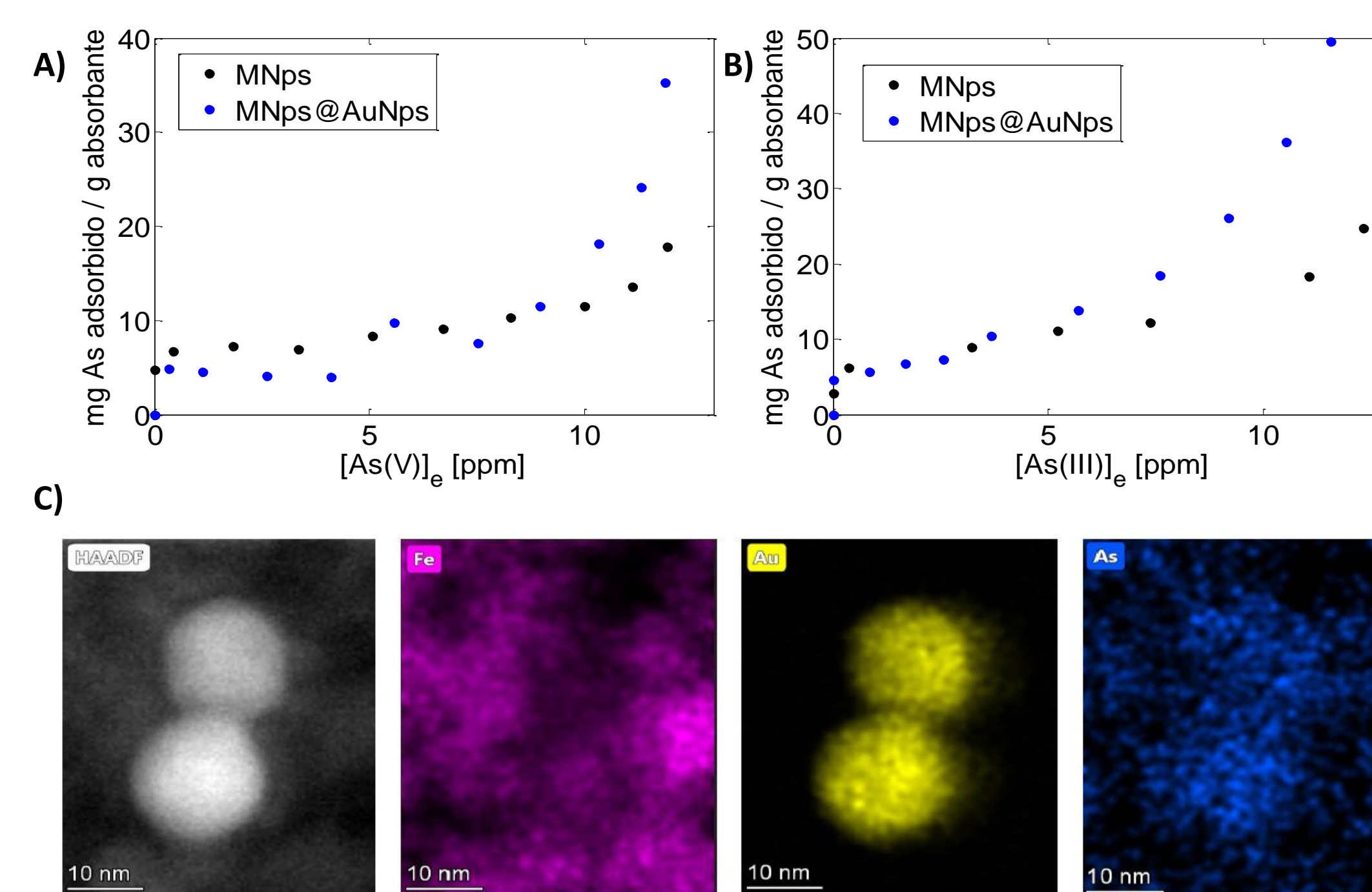


Fig. 2. Isoterma de adsorción sobre MNps y MNPs@AuNps, para As(V) (A) y As(III) (B). (C) Imágenes STEM/EDX para MNPs@AuNps

CONCLUSIONES:

Demostramos la capacidad catalítica de las AuNps para la oxidación de especie de As(III) a As(V). Sintetizamos nanoestructuras magnéticas y plasmónica que adsorben y remueven el arsénico en solución. Se estudió la catálisis heterogénea, la influencia de la temperatura y la catálisis asistida por plasmones, desacoplando los mecanismos. Con respecto a las estructuras MNPs@AuNps, si las comparamos con AuNps aisladas, su eficiencia es menor pero cumplen exitosamente con la triple función de oxidar, adsorber y remover el arsénico

Referencias

- [1] E. Cortés, Adv. Opt. Mater, 5, 1700191 (2017).
- [2] S. A. Maier, Plasmonics: Fundamentals and applications. (Springer, 1998).
- [3] S. Banerjee, S. O. Raja, M. Sardar, N. Gayathri, B. Ghosh, A. Dasgupta, J. Appl. Phys. 109, 123902 (2011).
- [4] Ji X, Song X, Li J, Bai Y, Yang W, Peng X. J Am Chem Soc. 129, 13939-48 (2007).