

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA AGREGACIÓN DE NanoTiO₂ BAJO CONDICIONES AMBIENTALMENTE RELEVANTES

Marina Romanello

María M. Fidalgo de Cortalezzi

mromanel@itba.edu.ar

Lugar de trabajo: Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Av. Madero 399 (C1106ACD), Buenos Aires, Argentina
CONICET, Argentina

Introducción

La creciente liberación de nanopartículas al medio ambiente hace imperioso evaluar su impacto ambiental mediante un estudio exhaustivo de su comportamiento en aguas naturales. El NanoTiO₂ es hoy uno de los nanomateriales más utilizados. Su agregación está determinada por el efecto del pH del medio en el potencial superficial y la adsorción de distintas especies a su superficie. El objetivo del presente trabajo es estudiar la agregación, el tamaño y la morfología del NanoTiO₂ ante la presencia de electrolitos inertes, cationes divalentes, y estos dos junto con materia orgánica (NOM), para así evaluar el comportamiento de los nanomateriales en aguas naturales, y dilucidar la información contradictoria informada en la literatura

Teoría

Según la teoría de DLVO, la agregación de partículas en medios acuosos está determinada por la energía total de interacción entre ellas, suma de atracciones de Van der Waals (V_{vdw}) y repulsión por interacción de las doble capas (V_{EDL}). En el presente trabajo, la V_{vdw} se calculó sin retardo, y la V_{EDL} de acuerdo a la aproximación de superposición lineal.

Métodos y Materiales

Las suspensiones de nanoTiO₂ P25 de Aeroxide se prepararon en diferentes solventes, manteniendo la fuerza iónica en 0,9 mM. Las condiciones evaluadas fueron la presencia de electrolitos inertes (NaCl) o cationes divalentes (MgCl₂ y CaCl₂) y cada uno de estos con ácido tánico (AT) o ácido húmico (AH). Las soluciones madre se prepararon utilizando agua ultrapura tipo I. Todos los recipientes se enjuagaron previamente para evitar la interferencia polvo. Tras ajustar el pH de alícuotas de 100 ml de las soluciones madre, se les añadieron 2,5 mg de NanoTiO₂. Las mediciones cinéticas de tamaño fueron realizadas por dispersión de luz dinámica (DLS), utilizando el Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK. La movilidad electroforética se caracterizó por Velocimetría con Láser Doppler usando un Malvern Zetasizer Nano ZS. Las imágenes SEM fueron tomadas con un microscopio Zeiss Supra 40 para las soluciones de NaCl, NaCl y CaCl₂ + TA.

Resultados y Discusión

En el análisis cinético, la moda del diámetro de partícula se representó en función del. Las primeras mediciones se ajustaron a la linealidad, y la pendiente fue tomada como

una medida de la velocidad de agregación. El tamaño del agregado final se calculó como la media de las últimas 6 mediciones.

Para las suspensiones en 0,9 mM de NaCl, tanto la tasa de agregación (figura 1A) y el tamaño final como el punto de carga cero (pzc) (figura 2) fueron máximas alrededor de pH 6 a 8. A valores de pH más alejados, no se observó agregación. Esto se condice con la teoría DLVO: la V_{vdw} inicial es fija, pero la V_{EDL} aumenta lejos de la pzc conforme la superficie de la partícula adquiere carga. La tasa de agregación entonces disminuye.

Tanto ante la presencia de Ca^{2+} como de Mg^{2+} , el NanoTiO₂ se estabiliza a valores de pH bajos y agrega a pH por encima de 5-6 (figuras 1B y 1C). El potencial ζ se neutraliza a pH superior a 7, sugiriendo que hay adsorción de los cationes divalentes (figura 2). Los resultados se puede explicar por la teoría DLVO: A valores altos de pH, la baja carga superficial conduce a V_{EDL} baja. Las V_{vdw} de atracción prevalecerán, dando lugar a la agregación. Además, los índices de agregación fueron mayores que para el NaCl. Esto podría sugerir la presencia de interacciones tipo no-DLVO.

Los AH son ácidos policarboxílicos. Pueden formar complejos con cationes divalentes y normalmente tienen carga negativa en aguas naturales. El AT es un polifenol, y es entonces un ácido más débil.

Bajo la presencia de AT y NaCl, la curva de potencial ζ se desplazó hacia valores de pH más bajos (figura 4). Tanto el pH de agregación máxima como el pzc, se encontraron alrededor de 4, sugiriendo una adsorción del AT al NanoTiO₂ (figuras 3A y 4). Las nanopartículas se estabilizaron a pHs alejados del pzc, tal como lo predice la teoría DLVO.

En el caso de AH y NaCl, las partículas se estabilizaron bajo todas las condiciones evaluadas, lo cual es consistente con los potenciales ζ fuertemente negativos (figuras 5A y 6).

Se evaluó si el Ca^{2+} o el Mg^{2+} podrían aumentar la agregación del nanoTiO₂ en la presencia de NOM por formación de puentes intermoleculares, como ha sido sugerido. Si bien los resultados no mostraron diferencias respecto del NaCl (figuras 3B, 3C y 5B), el potencial ζ fue menos negativo para ambos ácidos orgánicos (figuras 4 y 6). Esto sugiere una interacción específica, y se podría esperar que concentraciones mayores de Ca^{2+} o Mg^{2+} neutralizaran la carga negativa impartido por la NOM, favoreciendo la agregación.

A diferencia de resultados anteriores, el comportamiento del Ca^{2+} y el Mg^{2+} fue similar.

Las imágenes de SEM muestran que los agregados formados en condiciones de estabilidad son generalmente redondeados y compactos, consecuencia de la baja eficiencia de adhesión entre partículas (figuras 7A y 7C). Los agregados formados cerca del pzc tienen una morfología más abierta y tipo fractal, resultado de la alta eficiencia de adhesión (figuras 7B y 7D). En todos los casos, los tamaños determinados por SEM fueron similares a aquellos medidos por DLS

Conclusiones

- El NanoTiO₂ sufre transformaciones en aguas naturales, que determinarán su destino y transporte.
- La estabilidad de las nanopartículas podría explicarse, al menos cualitativamente, en términos de la teoría DLVO.

- Los cationes divalentes pueden causar la agregación a valores de pH por encima del pzc debido a su adsorción específica a las nanopartículas que impide que adquieran carga negativa.
- La NOM estabiliza las nanopartículas por adsorción. Sin embargo, bajo condiciones altamente ácidas, se espera que pierdan este efecto. No se observan interacciones específicas entre cationes divalentes y NOM
- Las imágenes de SEM validan las mediciones de DLS, y reflejan un comportamiento fractal del proceso de agregación.

Figuras

Figura 1: Tasa de agregación en función del pH en diferentes soluciones: (A) NaCl 0.9mM; (B) CaCl₂ 0.3mM; (C) MgCl₂ 0.3mM

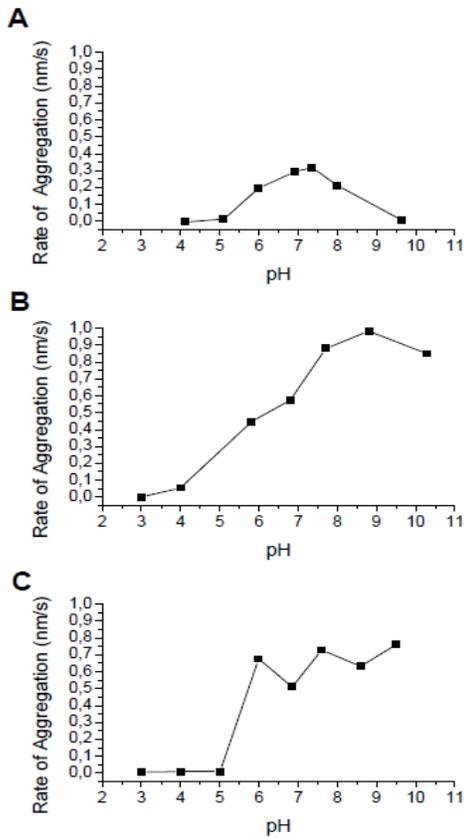


Figura 2 Potencial ζ en función del pH en distintas soluciones con fuerza iónica de 0,9mM

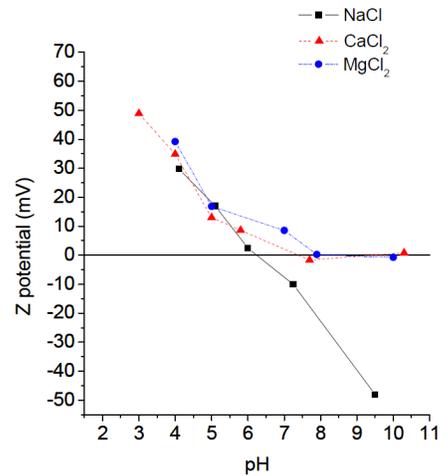


Figura 3: Tasas de agregación en función del pH en diferentes soluciones: (A) NaCl 0.9mM + TA 1ppm; (B) CaCl₂ 0.3mM + TA 1ppm; (C) MgCl₂ 0.3mM + TA 1ppm

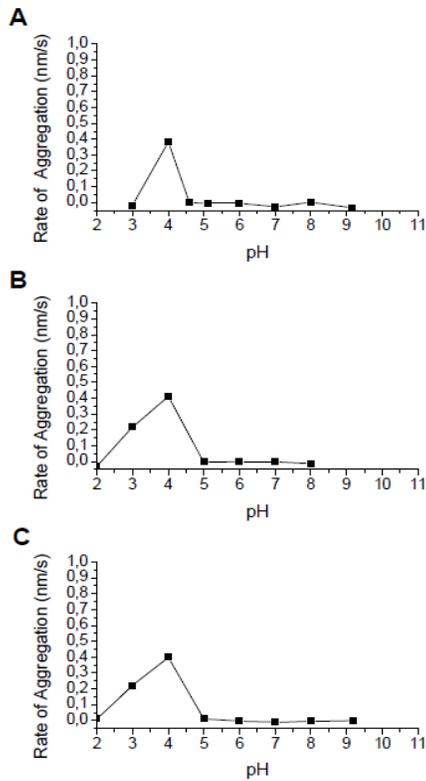


Figura 4 Potencial ζ en función del pH en distintas soluciones con fuerza iónica de 0,9mM y 1ppm de AT

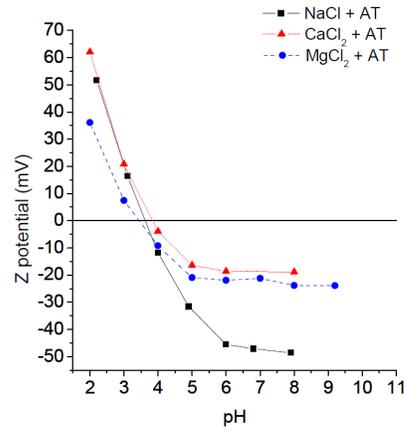


Figura 5: Tasas de agregación en función del pH en diferentes soluciones: (A) NaCl 0.9mM + HA 1ppm como Carbono Orgánico Total; (B) CaCl₂ 0.3mM + HA 1ppm como Carbono Orgánico Total

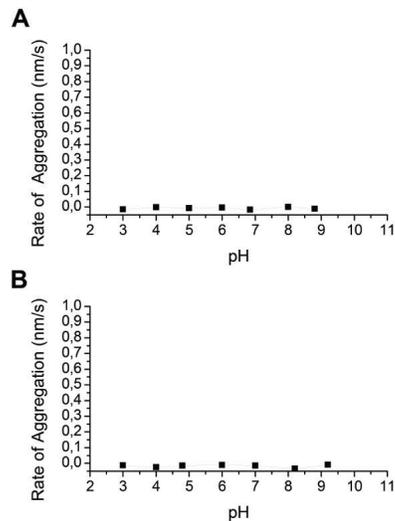


Figura 6: Potencial ζ en función del pH en distintas soluciones con fuerza iónica de 0,9mM y 1ppm de AH medido como Carbono Orgánico Total

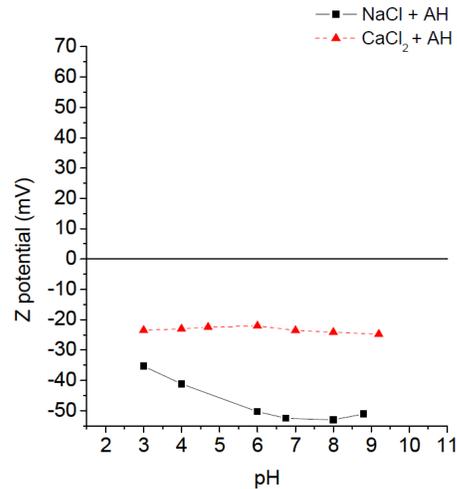


Figura 7: Imágenes de MEB de agregados de TiO_2 : (A) NaCl 0.9mM, pH 4; (B) NaCl 0.9mM pH 6,7; (C) CaCl_2 0.3mM pH 3; (D) CaCl_2 0.3mM pH 9.2

