

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE FUERZA IÓNICA, pH Y MATERIA ORGÁNICA NATURAL EN LA AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

T. Barboni*, J.G. Devoli Díaz, C. Mujica, M. Peralta, G.J. Gentile

Departamento de Ingeniería Química, ITBA, Av. Eduardo Madero 399, CABA

* tbarboni@itba.edu.ar

Resumen. El objetivo general del presente trabajo fue investigar cómo la agregación de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) y su carga de superficie, son influenciadas por el pH, la fuerza iónica y la presencia de materia orgánica natural (MON). Los resultados obtenidos evidenciaron que las nanopartículas de TiO₂ sufren un rápido proceso de agregación y en ningún caso fue posible tenerlas en su tamaño primario de 21 nm. Dentro de los resultados más relevantes, se puede mencionar que la influencia de los iones divalentes, como el Ca²⁺, así como elevados valores de fuerza iónica, 10 mM, tuvieron un gran aporte en la desestabilización de las nanopartículas. La influencia del pH se vio muy marcada en las suspensiones donde había solamente iones indiferentes y en baja concentración. En todos los casos, la adición de MON provocó una gran disminución de los valores de potencial zeta, obteniéndose valores muy negativos y, en consecuencia, se logró aumentar notablemente la estabilidad de las nanopartículas. La forma y estructura de los agregados, así como su tamaño y el de las partículas primarias se pudo también observar por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras clave: Nanopartículas, Agregación y estabilidad, Potencial zeta.

1. Introducción

La fabricación industrial de nanomateriales ha aumentado desde las últimas décadas del siglo XX y se espera que esta tendencia continúe ya que se utilizan en pigmentos, catalizadores, absorbentes, protectores solares y para tratamiento de aguas residuales (Bottero et al., 2015; Robichaud et al., 2009). Por consiguiente, la liberación de estos materiales a suelos y aguas naturales es, en parte, inevitable y el conocimiento de su impacto ambiental se ha vuelto relevante (Biswas and Wu, 2005). En particular, las nanopartículas de TiO₂ producen los mayores impactos debido a su uso generalizado (Bottero et al., 2015) y se introducen principalmente en el medio ambiente a través de plantas de tratamiento de aguas residuales (Tourinho et al., 2012). Las propiedades de las nanopartículas se deben a su estructura química, gran área superficial, pequeño tamaño y química de superficie. Estas propiedades pueden alterarse cuando se dispersan en el ambiente (Klaine et al., 2008). Además, los nanomateriales se caracterizan por poseer superficies muy activas, las cuales tienden a adsorber moléculas presentes en aguas y suelos. Cuando las nanopartículas se encuentran en una matriz acuosa se llevan a cabo interacciones con otros coloides, iones disueltos, compuestos húmicos y no húmicos. Estas interacciones pueden resultar en capas adsorbidas sobre las nanopartículas (Kavok et al., 2017), que darán origen a nuevas propiedades físicas y químicas (French et al., 2009; Ottofuelling et al., 2011). De este modo, la estabilidad de las nanopartículas se verá alterada, induciendo o evitando fenómenos de agregación y deposición, que a su vez dependen de condiciones del medio, tales como pH, fuerza iónica e iones disueltos (Thio et al., 2011). Como consecuencia de este cambio en la estabilidad coloidal, el transporte y destino de las nanopartículas, así como sus efectos en especies vivas se verán alterados (Petosa et al., 2010). La adsorción de MON, proteínas y cationes metálicos modifica la química superficial y la carga de los nanomateriales.

“100 años de Ingeniería Química en Argentina y Latinoamérica”

AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos

La carga que adquiere una partícula en un medio proviene tanto de su carga superficial como de la concentración y el tipo de iones presentes en la solución. Esta carga es responsable de la estabilidad y se puede modificar alterando el pH, la fuerza iónica y el tipo de iones en solución. También afecta su comportamiento, pudiendo mencionar fenómenos de agregación, interacción con membranas y otras superficies, afinidad por ciertos ligandos, etc. Por consiguiente, su determinación es beneficiosa para controlar estas interacciones y para predecir la estabilidad.

En el presente trabajo se determinó el tamaño y el potencial zeta (ζ) de nanopartículas de TiO_2 en matrices acuosas que contenían NaCl o CaCl_2 en dos niveles de fuerza iónica, con y sin agregado de MON y en un amplio rango de valores de pH. De esta manera, se pudo estudiar la estabilidad de las mismas en las diferentes condiciones. Asimismo, se pudieron tomar imágenes de algunas muestras por medio de microscopía electrónica.

2. Materiales y métodos

Se trabajó con suspensiones de TiO_2 (P25 hidrofílico, Evonik Degussa Corporation, EE.UU.) con una concentración de 25 ppm. Todas las muestras fueron preparadas con agua Milli-Q, NaCl grado reactivo (Anedra, Argentina) y CaCl_2 anhidro (Cicarelli, Argentina). Los ensayos fueron realizados en cuatro condiciones de fuerza iónica: NaCl 0,5 mM y 10 mM y CaCl_2 0,5 y 10 mM, con y sin ácido húmico (Sigma Aldrich, Alemania), representando MON, en una concentración de 5 ppm. En cada caso, el pH se modificó para imitar el de aguas naturales, a valores de 5; 6; 7 y 8 (Chaudhry et al., 2015), por agregado de NaOH o de HCl (Anedra, Argentina), según correspondiera. Una vez ajustado el pH, las soluciones sin ácido húmico se filtraron a través de una membrana de 0,22 μm de PVDF. En las soluciones con ácido húmico, la filtración no se llevó a cabo para no eliminarlo. Seguidamente, cuando las soluciones estaban estabilizadas, se procedió al agregado de las nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas y el potencial zeta fueron medidos en un Zetasizer Nano ZS (Malvern, Reino Unido) a 25°C. En la práctica, la medición de la carga superficial no es factible, pero el potencial zeta se puede medir en su lugar, ya que es útil para predecir la estabilidad de los coloides. La forma, estructura y tamaño de los agregados, así como de las nanopartículas que los constituyen fueron observados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

3. Resultados obtenidos y discusión

Los resultados de tamaño y potencial zeta se presentan en las Fig. 1 y 2.

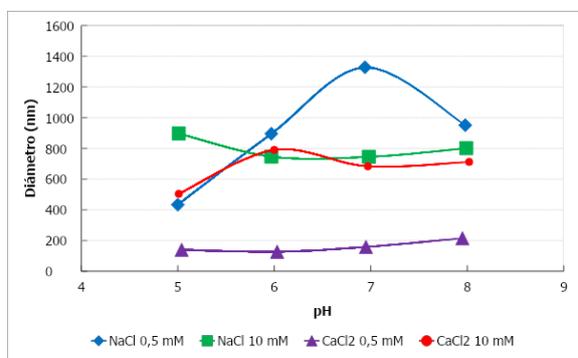


Fig. 1. Diámetro hidrodinámico de TiO_2 .

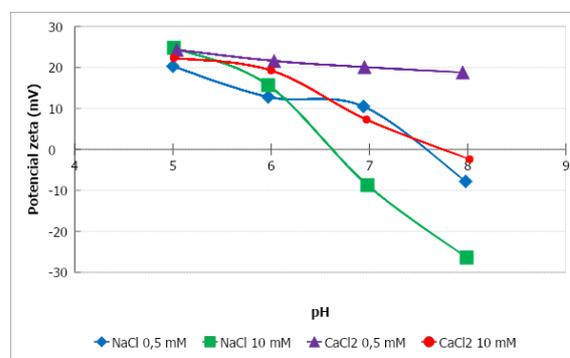


Fig. 2. Potencial zeta de TiO_2 .

El tamaño primario de las nanopartículas, de tan sólo 21 nm, se ve muy afectado cuando se suspenden en soluciones acuosas. Durante todos los experimentos, se observó que el proceso de agregación fue muy rápido, debido a su reactividad y elevada área superficial (Ben-Moshe et al., 2010). Ante la presencia de un electrolito indiferente en baja concentración, NaCl 0,5 mM, cuando el pH aumenta de 5 a 6, el diámetro hidrodinámico de los agregados se incrementa, para luego observarse un máximo muy pronunciado a pH 7, con agregados de más de 1000 nm, y una posterior disminución a pH 8, volviéndose a tener un tamaño de agregado similar al que se tiene a pH 6 (Fig. 1). Esto se debe principalmente a la disminución del potencial zeta de 20,3 mV a pH 5 a 10,5 mV a pH 7 (Fig. 2). La reducción en el valor del potencial zeta indica que las partículas tienen menos carga de superficie; la repulsión entre ellas es más pequeña y puede

conducir a la agregación. La diferencia que se observa entre el pico de agregación máxima y el punto de carga cero puede deberse a algún error experimental y es muy común que aparezca en este tipo de suspensiones (Romanello and Fidalgo de Cortalezzi, 2013). Cuando la fuerza iónica se incrementa de 0,5 a 10 mM de NaCl se esperaría que el tamaño de los agregados aumente debido a una compresión de la doble capa eléctrica. En la Fig. 1 puede verse que el tamaño de los agregados en todo el rango de pH es menor a 10 mM que a 0,5 mM. Sin embargo, esta primera apreciación no es completamente cierta. Se pudo observar que el proceso de agregación fue seguido por una rápida precipitación. Por lo tanto, el tamaño medido corresponde solamente a una fracción de las nanopartículas presentes: aquellas que aún se encuentran en suspensión y no son estables. Además, en la Fig. 1 se observa que el diámetro de los agregados, en NaCl 10 mM, es estable y no se ve afectado con la modificación del pH.

Un cambio en el catión presente en la solución, Ca^{2+} en lugar de Na^+ , a una fuerza iónica de 0,5 mM, altera, en gran medida, el comportamiento de las nanopartículas. Las Fig. 1 y 2 muestran que tanto el tamaño, como el potencial zeta son estables en el rango seleccionado de pH para las suspensiones en CaCl_2 0,5 mM de fuerza iónica. Los altos valores del potencial zeta son la razón de la baja agregación debida a la repulsión eléctrica de la doble capa. La obtención de tamaños más pequeños para las partículas suspendidas en CaCl_2 a igual fuerza iónica que en NaCl no era un resultado esperable, ya que la regla de Schulze-Hardy establece que la carga de los iones es la causa principal que afecta la estabilidad de los coloides, y en términos prácticos la concentración crítica de coagulación (ccc) es proporcional a z^{-6} (donde z es la carga del catión). Sin embargo, hay sólo unos pocos casos donde se cumple esta regla, aunque su sentido práctico suele reconocerse (Elimelech et al., 1995). Una explicación factible podría ser la presencia de precipitados, cuyo tamaño no es medido por el equipo, tal como ya fue expuesto anteriormente. Al aumentar la fuerza iónica de 0,5 a 10 mM en CaCl_2 , se detectaron agregados más grandes y con un tamaño casi constante a pH 6-7 (Fig. 1). Esta observación encuentra fundamento en que la muy alta concentración de los cationes divalentes apantalló la carga superficial de las nanopartículas, lo que llevó a una atracción electrostática y así al aumento del tamaño de los agregados.

Para investigar el efecto de la presencia de MON, el tamaño y el potencial zeta fueron determinados en presencia de ácido húmico. Los resultados se presentan en las Fig. 3 y 4.

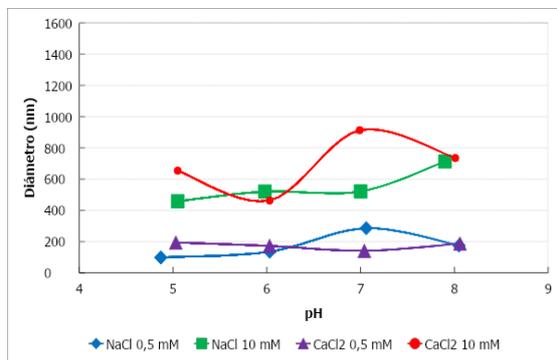


Fig. 3. Diámetro hidrodinámico de nanopartículas de TiO_2 con ácido húmico.

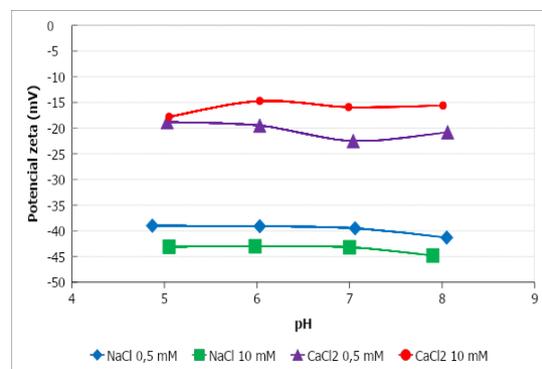


Fig. 4. Potencial zeta de nanopartículas de TiO_2 con ácido húmico.

Al comparar las Fig. 4 y 2, se observa claramente que en presencia de ácido húmico el potencial zeta se tornó mucho más negativo y que además se produjo un aumento en el valor absoluto del mismo, debido al incremento de cargas negativas en las suspensiones. También, se encontró que el potencial zeta en presencia de Na^+ era mucho más negativo que en presencia de Ca^{2+} (Fig. 4). Una explicación para este hecho puede basarse en las interacciones que surgen entre los cationes policargados y las cargas negativas del ácido húmico. Los cationes divalentes son atraídos por las cargas negativas del ácido húmico que se encuentra adsorbido sobre las nanopartículas, en el rango de pH estudiado, haciendo de esta manera que la superficie no sea tan negativa. Por el contrario, la presencia de un electrolito indiferente como el NaCl no interfiere con la disminución de potencial zeta provocada por el ácido húmico, llegándose a obtener valores por debajo de -40 mV.

“100 años de Ingeniería Química en Argentina y Latinoamérica”

AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos

En el rango de pH a los cuales se trabajó, el ácido húmico se encontraba desprotonado, por lo tanto, se obtuvieron valores casi invariables y negativos de potencial zeta (Fig. 4).

Al comparar las Fig. 1 y 3, se puede observar que, en todos los casos, el ácido húmico estabilizó las nanopartículas presentes en las suspensiones, aunque el grado de estabilización dependió, en gran medida, de la carga del catión y del pH.

En la suspensión de NaCl 0,5 mM se determinó que el tamaño de los agregados disminuyó al agregar ácido húmico y también que, si bien sigue existiendo el pico de máxima agregación a pH 7, éste no es tan marcado. En este caso, la diferencia notoria en el potencial zeta es la razón principal del cambio abrupto de tamaño: cuando se agregó ácido húmico, el potencial zeta fue siempre inferior a -35 mV y así las partículas altamente cargadas se repelen entre sí, logrando estabilizarse. El tamaño de los agregados en la suspensión de NaCl 10 mM, disminuyó cuando se agregó ácido húmico. Esto se debió a los valores muy negativos de potencial zeta, entre -40 y -45 mV, como consecuencia de las cargas negativas del ácido húmico. Tal como era esperado, al comparar con la suspensión de nanopartículas en NaCl 0,5 mM y ácido húmico, el tamaño de los agregados fue mayor al aumentar la fuerza iónica, poniendo de manifiesto la naturaleza electrostática del fenómeno de agregación de nanopartículas.

En la suspensión de CaCl₂ de fuerza iónica 0,5 mM, al incorporar ácido húmico, el tamaño de los agregados no sufrió una modificación significativa (Fig. 1 y 3), lo cual era esperable al ver que los valores de potencial zeta, en valor absoluto, casi no habían variado (Fig. 2 y 4), encontrándose siempre alrededor de 20 mV. Tampoco se encontraron diferencias relevantes entre los tamaños de los agregados en suspensiones de NaCl y de CaCl₂ 0,5 mM de fuerza iónica y ácido húmico. En ambos casos, para el rango de pH estudiado, se obtuvieron tamaños de alrededor de 200 nm. Si bien la diferencia en los valores de potencial zeta es importante (Fig. 4), no adquirió relevancia al tratarse en todos los casos de valores muy negativos, muy cercanos o inferiores a -20 mV. En la suspensión de CaCl₂ de fuerza iónica 10 mM con ácido húmico, aunque el potencial zeta fue casi constante en el rango de pH estudiado, el tamaño de los agregados no fue estable, y se observaron un pico de tamaño mínimo a pH 6 y otro de tamaño máximo a pH 7 (Fig. 3). Estos resultados sugieren una interacción específica entre los cationes Ca²⁺ y el ácido húmico, que prevalece sobre fenómenos de naturaleza electrostática y se ve magnificada por la elevada concentración de iones Ca²⁺.

En la Fig. 5 se pueden observar imágenes de los agregados obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido a pH neutro en diferentes condiciones de fuerza iónica.

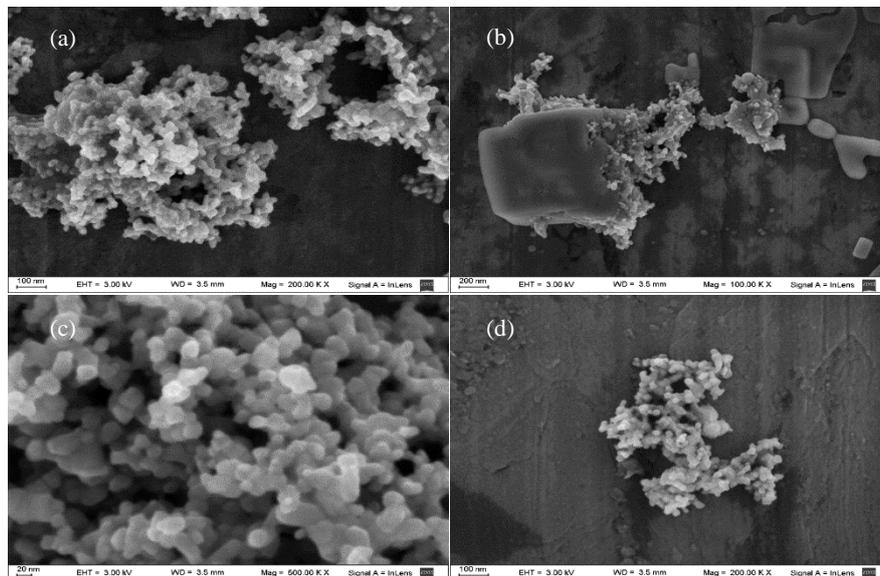


Fig. 5. Imagen adquirida por SEM de nanopartículas de TiO₂, a pH neutro en (a) NaCl 0,5 mM, (b) NaCl 10 mM, (c) CaCl₂ 0,5 mM de fuerza iónica, (d) CaCl₂ 10 mM de fuerza iónica.

Se pudo comprobar que el tamaño original de las nanopartículas era de 21 nm. En la Fig. 5 (a) se ve una estructura irregular, porosa y tridimensional del agregado. En la Fig. 5 (b) puede observarse claramente que la presencia de sales en elevada concentración (imagen cúbica que asemeja un velo sobre el agregado) afecta de forma notoria la formación de agregados. Las Fig. 5 (c) y (d) permiten apreciar el tamaño de cada nanopartícula que conforma la estructura.

Durante la realización de los ensayos de laboratorio, se observó el rápido proceso de sedimentación. Esto pudo ser confirmado por medio de las imágenes de microscopía, ya que se pueden observar agregados de mayor tamaño que aquéllos medidos por DLS, técnica que solamente puede medir los diámetros de las partículas que se encuentran formando parte de una suspensión.

4. Conclusiones

A lo largo del presente trabajo se logró determinar la influencia que ejercen factores ambientales, tales como fuerza iónica, pH y materia orgánica, sobre la estabilidad de nanopartículas de TiO₂, a través de la medición de su tamaño y carga superficial. Se pudo concluir que el proceso de agregación fue muy rápido debido a la gran reactividad y elevada área superficial de las nanopartículas. Aún más, se pudo comprobar que cuando la fuerza iónica del medio es elevada y cuando existen iones divalentes, como el Ca²⁺, la tasa de sedimentación es también muy elevada. Por otro lado, la presencia de MON, en la forma de ácido húmico, pudo modificar, en gran medida, la carga superficial de las nanopartículas.

Se logró demostrar la importancia de fenómenos electrostáticos en la agregación de nanopartículas en presencia de electrolitos indiferentes. Primeramente, se encontró que en suspensiones 0,5 mM de NaCl, el tamaño máximo de los agregados se encontró a pH neutro, correspondiéndose con un menor valor de potencial zeta que a valores menores de pH. De este modo, se pone de manifiesto que, al reducirse la carga de superficie, la repulsión entre las nanopartículas es más pequeña, aumentando la agregación. Luego, al aumentar la fuerza iónica a 10 mM se observó que la formación de agregados se incrementaba muy rápidamente y, por lo tanto, la sedimentación de los mismos era considerable. En las suspensiones de fuerza iónica 0,5 mM de CaCl₂, tanto el tamaño de los agregados como el potencial zeta permanecieron prácticamente invariables en el rango de pH de 5 a 8. Los altos valores de potencial zeta, siempre cercanos a 20 mV, originaron la estabilidad de la fracción de TiO₂ que permaneció en suspensión, ya que también la tasa de sedimentación fue elevada. Al incrementar la fuerza iónica a 10 mM en CaCl₂, la velocidad de deposición fue algo menor, muy probablemente debido a la influencia de la alta concentración de cationes.

La presencia de ácido húmico originó no solamente la disminución del potencial zeta hasta valores negativos, sino que además su valor absoluto se incrementó notablemente. De particular importancia, puede mencionarse que, en las suspensiones de NaCl el potencial zeta fue mucho más negativo que en las de CaCl₂, como resultado de la interacción específica entre el Ca²⁺ y el ácido húmico. De este modo, se comprobó que esta interacción no se limita tan sólo a una atracción de tipo electrostática por diferencia de cargas y, así, la superficie de las nanopartículas es menos negativa. Por otro lado, es también importante mencionar que para cada suspensión los valores de potencial zeta obtenidos eran casi constantes en el rango de pH de 5 a 8. Como consecuencia del agregado de ácido húmico, el tamaño de los agregados en las suspensiones de NaCl fue menor como resultado del cambio abrupto en el potencial zeta. La carga muy negativa origina el aumento de la barrera de repulsión electrostática y de este modo las partículas se repelen entre sí, logrando estabilizarse. El agregado de ácido húmico en la suspensión de CaCl₂ de fuerza iónica 0,5 mM no produjo un cambio en los valores absolutos del potencial zeta en el rango de pH estudiado, sólo cambiaron de positivos a negativos. Por lo tanto, el tamaño de los agregados prácticamente no sufrió modificación. En la suspensión de CaCl₂ de fuerza iónica 10 mM con ácido húmico, se encontró que existen variaciones en el tamaño de agregados a lo largo del rango de pH estudiado, aunque los valores de potencial zeta no difieren mucho, poniendo de manifiesto interacciones específicas entre el Ca²⁺ y el ácido húmico.

También, pudo comprobarse por medio de SEM la forma en que las nanopartículas forman agregados y cómo el ácido húmico recubre cada una de ellas originando cambios en su comportamiento.

Referencias

- Ben-Moshe, T., Dror, I. and Berkowitz, B., 2010. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere*, 81(3): 387-393.
- Biswas, P. and Wu, C.Y., 2005. Nanoparticles and the environment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(6): 708-746.

“100 años de Ingeniería Química en Argentina y Latinoamérica”

AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos

- Bottero, J.-Y. et al., 2015. Nanotechnology, global development in the frame of environmental risk forecasting. A necessity of interdisciplinary researches. *Comptes Rendus Geoscience*, 347(1): 35-42.
- Chaudhry, R.M., Holloway, R.W., Cath, T.Y. and Nelson, K.L., 2015. Impact of virus surface characteristics on removal mechanisms within membrane bioreactors. *Water Research*, 84: 144-152.
- Elimelech, M. et al., 1995. *Particle Deposition & Aggregation*. Butterworth-Heinemann, Woburn.
- French, R.A. et al., 2009. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 43(5): 1354-1359.
- Kavok, N., Grygorova, G., Klochkov, V. and Yefimova, S., 2017. The role of serum proteins in the stabilization of colloidal $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Ln=La, Gd, Y) and CeO_2 nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529(Supplement C): 594-599.
- Klaine, S.J. et al., 2008. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27(9): 1825-1851.
- Ottofuelling, S., Von Der Kammer, F. and Hofmann, T., 2011. Commercial titanium dioxide nanoparticles in both natural and synthetic water: Comprehensive multidimensional testing and prediction of aggregation behavior. *Environmental Science & Technology*, 45(23): 10045-10052.
- Petosa, A.R., Jaisi, D.P., Quevedo, I.R., Elimelech, M. and Tufenkji, N., 2010. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology*, 44(17): 6532-6549.
- Robichaud, C.O., Uyar, A.E., Darby, M.R., Zucker, L.G. and Wiesner, M.R., 2009. Estimates of upper bounds and trends in nano- TiO_2 production as a basis for exposure assessment. *Environmental Science & Technology*, 43(12): 4227-4233.
- Romanello, M.B. and Fidalgo de Cortalezzi, M.M., 2013. An experimental study on the aggregation of TiO_2 nanoparticles under environmentally relevant conditions. *Water Research*, 47(12): 3887-3898.
- Thio, B.J.R., Zhou, D. and Keller, A.A., 2011. Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2): 556-563.
- Tourinho, P.S. et al., 2012. Metal-based nanoparticles in soil: Fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(8): 1679-1692.