

Nanoestructuras plasmónicas y magnéticas como fotocatalizadores en la oxidación de arsénico y su remoción del agua

Plasmonic and magnetic nanostructures as photocatalysts in the arsenic oxidation and removal from water

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

María Yanela Paredes

Grupo de Fotónica Aplicada, Facultad Regional Delta, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
mparedes@frd.utt.edu.ar

Director:

Alberto Franco Scarpettini

Resumen

Desarrollamos un protocolo de síntesis de nanoestructuras catalíticas bifuncionales, con propiedades plasmónicas y magnéticas, conformadas por nanoesferas de oro adsorbidas sobre un núcleo magnético de Fe_3O_4 , para ser utilizadas en la remediación de aguas con arsénico. El diseño está basado en que las nanopartículas de oro actúen como catalizadores en la oxidación de la especie As(III) a la menos tóxica As(V) , y bajo iluminación resonante aceleren aún más la reacción. La superficie de Fe_3O_4 actúa como sitio activo para la adsorción de arsénico y puede ser fácilmente removible del agua mediante un imán. Estudiamos las isotermas de adsorción y la respuesta óptica y magnética de este nanosistema.

Palabras clave: Nanoesferas de oro, nanopartículas magnéticas, resonancia plasmónica, arsénico

Abstract

We developed a synthesis protocol of bifunctional catalytic nanostructures, with plasmonic and magnetic properties, composed by gold nanospheres adsorbed on a Fe_3O_4 magnetic core, to be used in the remediation of arsenic-containing water. The design is based on gold nanoparticles acting as catalysts in the oxidation of the As(III) species to the less toxic As(V) , and under resonant illumination further accelerating the reaction. The Fe_3O_4 surface acts as an active site for arsenic adsorption and can be easily removed from water by a magnet. We study the adsorption isotherms and the optical and magnetic response of this nanosystem.

Keywords: Gold nanospheres, magnetic nanoparticles, plasmonic resonance, arsenic

Introducción

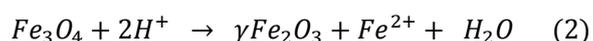
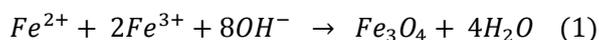
Dentro del marco del estudio de la catálisis asistida por plasmones (Herran, 2022, King, 2022) para remediar aguas con arsénico, surge la necesidad de obtener catalizadores con determinadas características que permitan el desarrollo de un método eficiente de remoción. Las partículas en la nanoescala se utilizan como catalizadores heterogéneos por su gran relación superficie-volumen, esto se debe principalmente a la alta reactividad de los átomos en la superficie (Liu, 2018). Particularmente, las nanopartículas metálicas presentan propiedades ópticas que pueden aumentar el rendimiento de las reacciones químicas en la zona interfacial (Cortés, 2017, Cortés, 2022).

Cuando incide luz sobre una nanopartícula metálica, se produce la polarización de la nube de electrones, desplazando los electrones libres de los núcleos. Este desplazamiento genera un nuevo campo eléctrico que ejerce sobre la nube de electrones una nueva fuerza en dirección a los núcleos metálicos. En consecuencia, los electrones comienzan a oscilar, cuando su amplitud es máxima a esa frecuencia se la llama resonancia de plasmones superficiales localizados (LSRP). Estas oscilaciones o resonancias plasmónicas son dependientes del material que las componen, del índice de refracción de su entorno, del tamaño y su geometría. El cálculo de la sección eficaz de dispersión y absorción de diferentes estructuras nanométricas se explican a través de la teoría de Mie (Maier, 1998). Para poder analizar cómo influyen los plasmones de superficie en la catálisis de oxidación de arsénico es fundamental el control de los parámetros mencionados.

El diseño de nuestras estructuras se basa principalmente en obtener y conservar esta propiedad óptica ya que, según recientes estudios, pueden aumentar la eficiencia de las nanopartículas como catalizadores (Cortés, 2020). Dentro de las nanopartículas metálicas, las esferas de oro (AuNps) presentan interesantes propiedades ópticas, con fuertes resonancias en la zona visible del espectro electromagnético. Otras características significativas que poseen son la gran estabilidad en soluciones acuosas a temperatura ambiente y la diversidad de los procesos de síntesis (Radziuk, 2008, Azubel, 2016). En la bibliografía se puede encontrar un gran abanico de síntesis con diferentes reactivos y estabilizantes. Uno de los métodos más simples, con baja dispersión de tamaño y poca cantidad de reactivos, es la reducción y estabilización con citrato trisódico a partir de la sal de oro (Kimling, 2006).

Por otra parte, las estructuras de diseño que necesitamos obtener, requieren que presenten propiedades magnéticas para que, una vez realizada la catálisis, puedan ser removidas del agua. Como soporte del sistema catalítico elegimos los óxidos de hierro ya que, en su tamaño nanométrico, exhiben un comportamiento denominado superparamagnético (Kralj, 2015). En dicho comportamiento las partículas, dependiendo de su tamaño, adquieren cierta magnetización cuando se aplica un campo externo, pero la magnetización se pierde cuando este último es retirado. La técnica de co-precipitación es uno de los métodos más simples, económicos y eficientes químicamente para obtener las nanopartículas magnéticas (MagNps) (Massart, 1981). Los óxidos de hierro como son la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) se pueden obtener al mezclar estequiométricamente las sales ferrosas y férricas (2:1), en medio acuoso, según la ecuación (1) con un PH básico entre 8 y 14 (Salgueiriño-Maceira, 2006).

La magnetita no es muy estable y en presencia de oxígeno se convierte en maghemita según la ecuación (2), ambas especies presentan comportamiento magnético similar (Laurent, 2008).



En el PH de trabajo a nivel superficie, los átomos de oxígeno no están totalmente coordinados y en ambos óxidos actúan como sitios activos para la adsorción de diferentes especies químicas, como puede ser el arsénico (Tuutijärvi, 2009). De esta manera, un núcleo de nanopartículas de óxido de hierro confiere a nuestra estructura un soporte de características magnéticas y a su vez, una potencial superficie accesible para la adsorción del arsénico oxidado. Por este motivo, en la sección final se analiza el comportamiento de adsorción a través de sus isothermas para comprobar y cuantificar qué especies de arsénico son retenidas en las diferentes superficies de las nanoestructuras sintetizadas.

Desarrollo

Nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro fueron sintetizadas por reducción de citrato en agua hirviendo. El tamaño final de los coloides estuvo controlado por la relación molar inicial entre el ácido tetracloroáurico(III) ($HAuCl_4$) y el citrato trisódico (Na_3Ct) siguiendo la síntesis tradicional de Frens (Frens, 1973). La relación C_{Au}/C_{Cit} utilizada fue de 0.19, para ello se mezclaron 50 ml de agua ultra pura con 0.70 ml de $HAuCl_4$ (0.02M), 0.44 ml de Na_3Ct (0.17M), se mantuvo en agitación 20 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Nanopartículas magnéticas

Se prepararon nanopartículas magnéticas de $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ por co-precipitación de precursores de hierro según el método de Massart (Massart, 1981). Se mezclaron 4 mL de una solución acuosa de $FeCl_3$ (1 M) y 1 mL de una solución ácida de $FeSO_4$ (2 M) en HCl (2 M). Esta solución se añadió a una solución de NH_4OH (0,7 M, 50 mL) con

agitación rápida y se mantuvo durante 30 minutos. Se dejó que el precipitado se asiente y se descartó la mayor parte del líquido sobrenadante. Luego, la dispersión se lavó magnéticamente 3 veces (las nanopartículas se separaron de la suspensión sujetando un imán directamente contra el vaso de precipitados) se llevó a un volumen final de 60 ml con una solución de NH_4OH 0,7 M (pH: 11).

Para que las nanopartículas magnéticas sean soporte de las esferas de oro es necesario funcionalizar su superficie. Para ello utilizamos (3-Aminopropil) trimetoxisilano, (APTMS), una molécula que se adsorbe en la superficie dejando expuesto un grupo amino terminal, el cual a través de interacciones electrostáticas retiene las nanopartículas de oro. Para funcionalizar la superficie, se dispersaron 15 mL de suspensión de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en 50 mL de solución de NH_4OH (pH: 11). Se añadió en exceso, una solución de APTMS (0,6 M) para cubrir toda la superficie de las partículas, y se mantuvo en un baño ultrasónico a 30°C en oscuridad durante 2 horas. Las nanopartículas funcionalizadas se lavaron magnéticamente 3 veces para eliminar el exceso de reactivos y se dispersaron en 30 mL de agua pura.

Nanopartículas plasmónicas con núcleo magnético (Mag@AuNps)

La formación de nanoestructuras Mag@AuNps se logró al agregar la dispersión acuosa de nanopartículas magnéticas silanizadas en una solución de AuNps de 15 nm en una proporción de 1.7×10^{15} AuNP por gramo de NP magnética. La solución resultante se mantuvo en agitación durante una hora y luego en reposo durante 24 horas. Luego, se purificaron dos veces con un imán, descartando el sobrenadante, y dispersando en el mismo volumen de agua pura. Se monitoreó con espectros de extinción antes y después del proceso de adsorción para calcular las diferentes concentraciones finales.

Adsorción de arsénico

Para cuantificar la adsorción de As(III) se realizaron diferentes diluciones de NaAsO_2 en agua hasta una concentración máxima de 18 ppm de As, se añadió en cada muestra la misma concentración de partículas, y se dejó llegar al equilibrio de adsorción durante 24 hs a temperatura ambiente. Para medir la adsorción de As(V) se realizó el mismo procedimiento pero a las muestras también se le agregó una cantidad equivalente de KMnO_4 para oxidar todo el As(III) a As(V).

En todos los casos, el arsénico en solución es revelado a través del método de azul de molibdeno, una técnica colorimétrica donde se mide la absorbancia del complejo arsénico-molibdico (Johnson, 1972). La concentración de As en solución se puede cuantificar luego de realizar una curva de calibración previa, la diferencia entre el arsénico inicial y el arsénico en solución medido nos indica el arsénico adsorbido. Realizamos las curvas de adsorción de arsénico para tres nanoestructuras diferentes, las nanopartículas magnéticas (MagNps), las nanopartículas magnéticas funcionalizadas con APTMS (MagNps (f)) y las nanopartículas plasmónicas con núcleo magnético (Mag@AuNps).

Resultados

A partir de un método sencillo logramos obtener nanoesferas de oro con un diámetro promedio de 14.4 nm y baja dispersión de tamaños, como puede verse en la Figura 1. Su espectro de extinción nos indica que su resonancia plasmónica de superficie se encuentra en 520 nm. La concentración final corresponde a $1,83 \cdot 10^{14}$ Np/mL y fue calculada teóricamente conociendo la cantidad de sal de oro agregada y el tamaño obtenido según imágenes SEM. Se sintetizaron de forma estable nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y su funcionalización permitió que actúen como soporte de las AuNps que quedaron adsorbidas sobre su superficie. De esta forma logramos obtener las nanoestructuras Mag@AuNps. En las imágenes SEM de la Figura 2 se observan las esferas de oro depositadas sobre los óxidos de hierro y cómo se agrupan formando agregados, fenómeno que favorece la remoción ya que, al aumentar el tamaño de las nanopartículas aumenta la fuerza magnética. Las Mag@AuNps presentaron tal fuerza magnética, que al cabo de un minuto pudimos removerlas por completo al exponer la solución frente a un imán (Figura 2c).

En la Figura 3 se pueden ver en los espectros de extinción, con línea continua negra y con línea discontinua corresponden, respectivamente, a la solución antes de la adsorción y al sobrenadante luego de la purificación magnética. La desaparición del pico de absorción en el sobrenadante en 520 nm nos indica que la mayor cantidad de nanopartículas de oro permaneció precipitada junto con las partículas magnéticas. El espectro rojo corresponde a las Mag@AuNps, su máximo de absorción presenta un corrimiento hacia la derecha debido al cambio en el índice de

refracción del medio inmediato a las AuNps (por la presencia de la magnetita) y además presenta un mayor ancho con respecto a las AuNps en suspensión, resultado de los acoples que se producen entre las partículas.

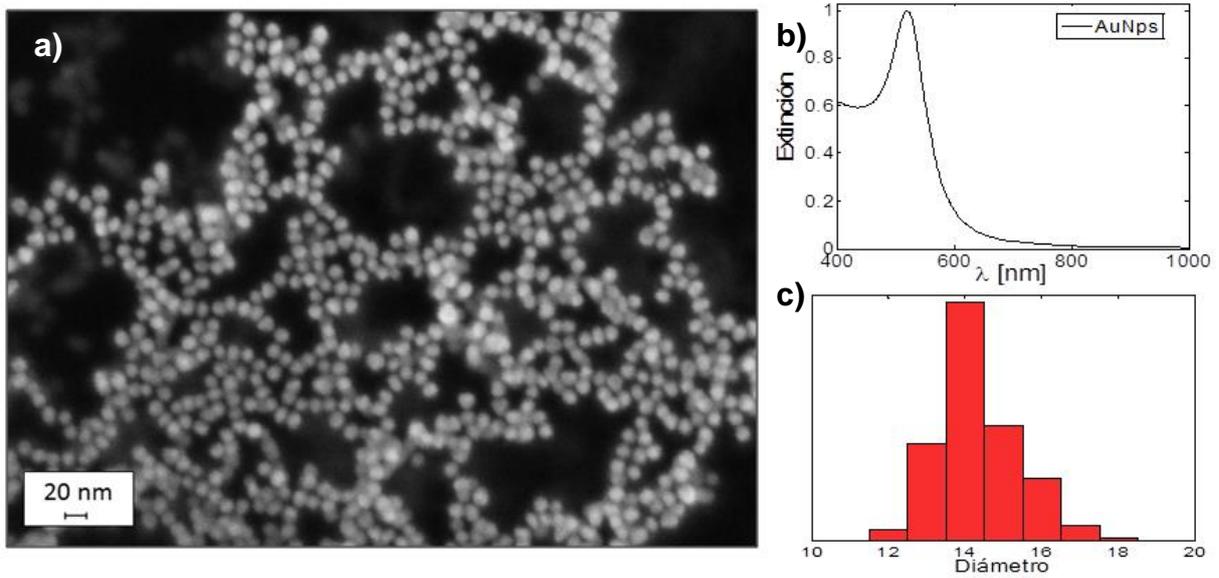


Figura 1: (a) Imagen SEM de las nanopartículas de oro en suspensión (AuNps), (b) espectro de extinción normalizado y (c) histograma con distribución de los diámetros obtenidos.

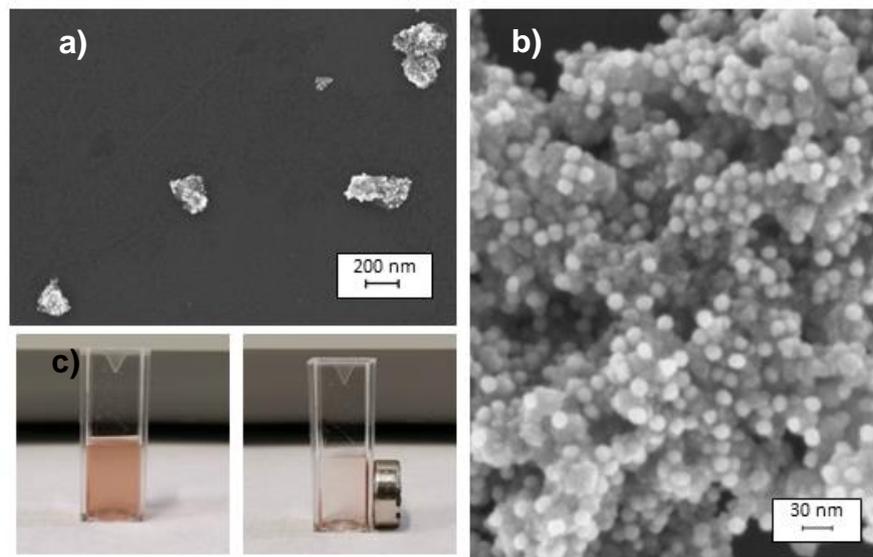


Figura 2: (a) y (b) Imágenes SEM de las nanopartículas magnéticas con esferas de oro adsorbidas (Mag@AuNps), (c) imágenes de Mag@AuNps antes y después de un minuto expuestas a un imán.

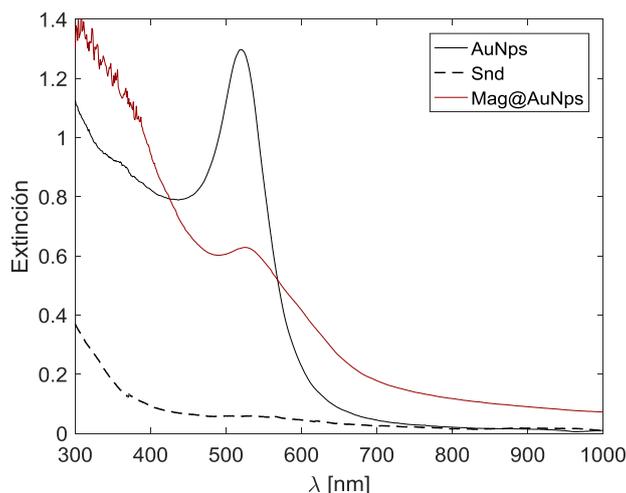


Figura 3: Espectros de extinción de las nanopartículas de oro en suspensión (AuNps), en el sobrenadante luego del proceso de adsorción (Snd) y adsorbidas sobre la superficie de las nanopartículas magnéticas (Mag@AuNps).

La concentración de AuNps por gramo de MagNps se obtuvo relacionando la concentración inicial y el máximo de extinción antes y después del proceso de adsorción. Las Mag@AuNps tienen una concentración final de $1,66 \cdot 10^{14}$ AuNps/mg MagNps (nanopartículas de oro con respecto a la masa de las nanopartículas magnéticas).

En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción a temperatura ambiente de (a) As(III) y (b) As(V) en MagNps (curva azul), en MagNps funcionalizadas con APTMS (curva roja) y en Mag@AuNps (curva verde). Cada punto de la curva corresponde a una concentración inicial de arsénico diferente (hasta 18 ppm), mientras que la masa de adsorbente se mantuvo constante. El arsénico total en equilibrio $[As]_e$ se midió después de 24 horas, la diferencia con la concentración inicial de arsénico es la fracción adsorbida. A bajas concentraciones iniciales de arsénico, las isotermas siguen el modelo de Langmuir (con adsorción total). Sin embargo, a concentraciones más altas no se observa saturación, lo que probablemente indica un proceso de adsorción multicapa. Se puede observar que ambas especies de arsénico se adsorben de manera similar y se evidencia que los óxidos de hierro sin funcionalizar (sin APTMS) son los mejores adsorbentes. Es interesante notar que para concentraciones iniciales más altas de arsénico, la presencia de AuNps mejora su adsorción en comparación con las MagNps con la capa de funcionalización con APTMS. Este resultado sugiere que las especies de As también pueden adsorberse en la superficie de oro.

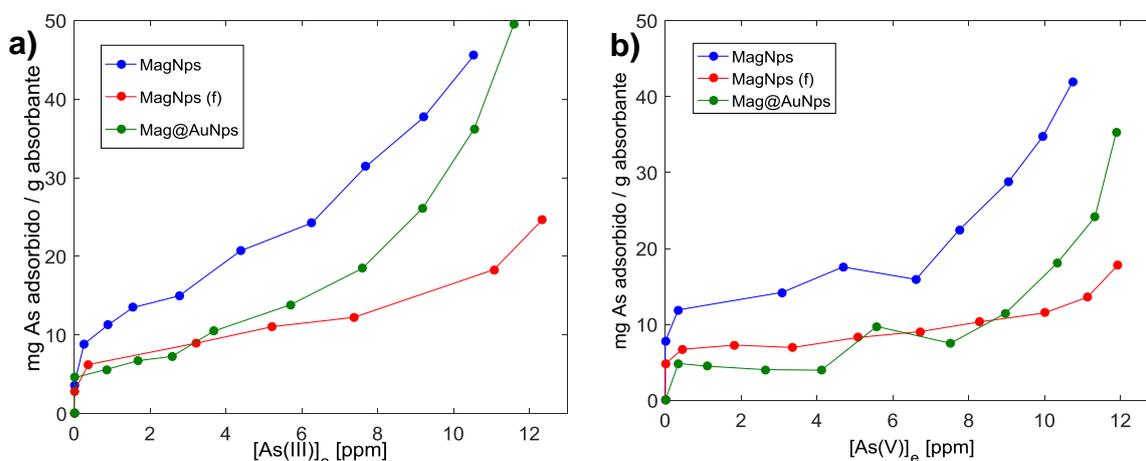


Figura 4: Isotermas de adsorción a temperatura ambiente para (a) As (III) y (b) As (V) en MagNps (óxidos de hierro, azul), en MagNps funcionalizadas con APTMS (rojo) y en Mag@AuNps (verde).

Conclusiones

Obtuvimos una nanoestructura con potencialidades catalíticas por su gran relación superficie-volumen, que además presenta un plasmón de superficie localizado promisorio para estudiar su aporte en los procesos de catálisis cuando se los irradia de forma resonante. Comprobamos su propiedad magnética a través del proceso completo de remoción del catalizador de la solución y además demostramos mediante sus isotermas de adsorción, que las Mag@AuNps adsorben arsénico en su superficie. Todas estas propiedades sientan la base para ser utilizadas como fotocatalizadores y adsorbentes para la remediación de aguas contaminadas con arsénico.

Referencias

- Azubel, M. y Kornberg, R. D. (2016). Synthesis of Water-Soluble, Thiolate-Protected Gold Nanoparticles Uniform in Size. *Nano Lett*, 16, 5, 3348–3351
- Cortés, E. (2017). Efficiency and Bond Selectivity in Plasmon-Induced Photochemistry. *Adv. Opt. Mater.* 5 (15), 1–13.
- Cortés, E., Besteiro, L. V., Alabastri, A., Baldi, A., Tagliabue, G., Demetriadou, A. y Narang, P. (2020). Challenges in Plasmonic Catalysis. *ACS Nano*, 14, 12, 16202–16219
- Cortés, E., Grzeschik, R., Maier, S. A. y Schlücker, S. (2022). Experimental characterization techniques for plasmon-assisted chemistry. *Nat. Rev. Chem*, 6, 259–274.
- Frens, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat. Phys. Sci.*, 241, 20.
- Herran, M., Sousa-Castillo, A., Fan, C., Lee, S., Xie, W., Döblinger, M., Auguie, B. y Cortés, E. (2022). Tailoring Plasmonic Bimetallic Nanocatalysts Toward Sunlight-Driven H₂ Production. *Adv. Funct. Mater.*, 2203418.
- Johnson, D. L.; Pilson, M. E. Q. (1972). Spectrophotometric Determination of Arsenite, Arsenate, and Phosphate in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, 58 (2), 289–299. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(72\)80005-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(72)80005-9).
- Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H. y Turkevich, P. A. (2006). Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B*, 10 (32)
- King, M. E., Wang, C., Fonseca Guzman, M. V. y Ross, M. B. (2022). Plasmonics for environmental remediation and pollutant degradation. *Chem. Catalysis*, 2, 1–13.
- Kralj, S. y Makovec, D. (2015). Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles. *ACS Nano*, 9, 10, 9700–9707
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. y Muller, R. N. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.*, 108, 2064–2110
- Liu, L. y Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 118, 10, 4981–5079
- Maier S. A. (1998). *Plasmonics: Fundamentals and applications*. United Kingdom, Springer
- Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 (2), 1247-1248.
- Radziuk, D., Shchukin, D. y Möhwald, H. (2008). Sonochemical Design of Engineered Gold–Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 112, 7, 2462–2468
- Salgueiriño-Maceira, V., Correa-Duarte, M. A., Farle, M., López-Quintela, A., Sieradzki, K. y Diaz, R. (2006). Bifunctional Gold-Coated Magnetic Silica Spheres. *Chem. Mater.*, 18 (11), 2701–2706.
- Tuutijärvi, T., Lub, J., Sillanpää, M. y Chenb, G. (2009). As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1415–1420