



TRABAJO DE FIN DE GRADO

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE
MICROPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA LA
CAPTURA Y ELIMINACIÓN DE
MICROPARTÍCULAS Y MICROPLÁSTICOS EN
AGUAS CONTINENTALES**

Autora: Paula Nieto Pérez

Tutor: Francisco Javier Gómez Pérez

Área de Química Física

Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente

Grado en Biotecnología

Facultad de Ciencias Experimentales

Curso académico 2023/2024

Índice

1. Resumen, Abstract y Abreviaturas.....	1
2. Introducción.....	2
2.1 Los contaminantes.....	2
2.2 Los plásticos.....	3
2.3 Métodos de eliminación de contaminantes en el agua.....	4
2.4 Nanopartículas magnéticas.....	6
2.5 Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas.....	7
2.5.1 Aplicaciones biomédicas.....	7
2.5.2 Aplicaciones medioambientales.....	8
3. Objetivos.....	8
4. Materiales y Métodos.....	9
4.1 Síntesis de las partículas de magnetita recubiertas de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	9
4.2 Radiación de ultrasonidos y desagregación de las partículas.....	10
4.3 Recubrimiento con el polielectrolito catiónico PDADMACI, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	10
4.4 Cuantificación de la dispersión de nanopartículas mediante el método del residuo seco.....	11
4.5 Cuantificación del contenido de Fe_3O_4 de las micropartículas obtenidas.....	12
4.6 Medida del tamaño de las micropartículas y de su densidad superficial de carga.....	13
4.7 Adsorción de ligandos a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	14
4.7.1 Adsorción del azul de tripano, TB, a las partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	16
4.7.2 Adsorción de la albúmina de suero bovino, BSA, a las partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	17
4.7.3 Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de ligandos solubles a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	17
4.7.4 Adsorción de nanopartículas de sílice, SiO_2 , a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	18
4.7.5 Adsorción de nanopartículas de látex, LB, a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	19
5. Resultados y Discusión.....	19
5.1 Caracterización de micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	19
5.1.1 Concentración por residuo seco.....	19
5.1.2 Tamaño.....	19
5.1.3 Carga superficial.....	20
5.1.4 Contenido en Fe_3O_4	20
5.2 Adsorción del azul de tripano, TB, a las partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	20
5.2.1 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Trypan Blue a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	22
5.3 Adsorción de BSA a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	23
5.3.1 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de la proteína BSA a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	24
5.4 Adsorción de partículas de sílice, SiO_2 , a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	25
5.5 Adsorción de partículas de látex, LB, a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	28
5.5.1 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de las proteínas de látex, LB, a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$	31
6. Conclusiones.....	32
7. Perspectivas futuras.....	33
8. Bibliografía.....	34

1. Resumen

El presente Trabajo de Fin de Grado evalúa la capacidad de micropartículas de magnetita, Fe_3O_4 , recubiertas de sílice, SiO_2 , y del polielectrolito catiónico cloruro de polidialildimetilamonio, PDADMACI, ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$) para capturar nanopartículas de poliestireno (látex) y de sílice tomadas como modelos de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas, respectivamente. En primer lugar, se caracterizó la capacidad de adsorción de estas partículas de magnetita para adsorber ligandos solubles (en particular, el colorante azul de tripano y la albúmina del suero bovino, BSA). Las partículas de magnetita mostraron una moderada capacidad de unión de estos ligandos de carga opuesta (aniónicos) obteniéndose valores para la capacidad máxima de adsorción, $q_{\text{máx}}$, de 25.6 y 84.7 mg de ligando por g de partícula para el azul de tripano y la BSA, respectivamente. Estos valores fueron discutidos en términos del tamaño molecular del ligando en comparación con su superficie de adsorción a la partícula de magnetita. Las partículas de magnetita demostraron tener una enorme capacidad para capturar y eliminar del medio acuoso tanto las partículas de látex como de sílice. La $q_{\text{máx}}$ para estas nanopartículas es órdenes de magnitud superior a la determinada para los ligandos solubles: 1 g de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$ es capaz de adsorber 2.65 g y 9.54 g de nanopartículas de látex y sílice, respectivamente. Esto resultados demuestran que la metodología propuesta puede ser optimizada para su utilización en la captura y eliminación de estos contaminantes de diversos ecosistemas.

1. Abstract

This Final Degree Project evaluates the ability of magnetite microparticles, Fe_3O_4 , coated with silica, SiO_2 , and the cationic polyelectrolyte poly diallyl dimethyl ammonium chloride, PDADMACI, ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$) to capture polystyrene (latex) and silica nanoparticles taken as models of hydrophobic and hydrophilic particles, respectively. First, the adsorption capacity of these magnetite particles to adsorb soluble ligands (in particular, trypan blue dye and bovine serum albumin, BSA) was characterized. The magnetite particles showed a moderate binding capacity of these oppositely charged (anionic) ligands obtaining values for the maximum adsorption capacity, q_{max} , of 25.6 and 84.7 mg ligand per g of particle for trypan blue and BSA, respectively. These values were discussed in terms of the molecular size of the ligand compared to its adsorption surface to the magnetite particle. Magnetite particles proved to have an enormous capacity to capture and remove both latex and silica particles from the aqueous medium. The q_{max} for these nanoparticles is orders of magnitude higher than that determined for soluble ligands: 1 g of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$ particles is capable of adsorbing 2.65 g and 9.54 g of latex and silica nanoparticles, respectively. These results show that the proposed methodology can be optimized for use in the capture and elimination of these pollutants from various ecosystems.

Palabras clave: micropartículas magnéticas, recubrimiento, adsorción, contaminantes, microplásticos.

ABREVIATURAS:

Fe_3O_4 : magnetita; **PDADMACI:** polidialildimetilamonio cloruro; **TEOS:** tetraetilortosilicato; **SiO_2 :** sílice; **$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$:** micropartículas de magnetita recubiertas de sílice; **$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$:** micropartículas de magnetita recubiertas de sílice (primera capa) y de polidialildimetilamonio cloruro (segunda capa).

2. Introducción

2.1 Los contaminantes

La contaminación puede definirse como la acumulación y los efectos adversos de contaminantes u otros componentes sobre la salud humana y el medio ambiente. Para entender la contaminación, es crucial identificar y comprender la naturaleza de los posibles contaminantes, que pueden originarse tanto de actividades humanas como de procesos naturales.

La mala gestión de los desechos, el uso excesivo de recursos y el desarrollo no planificado deterioran la calidad del suelo, el agua y el aire, dañan hábitats y afectan a la vida silvestre, lo cual impacta directa e indirectamente en la salud humana. Además, la presencia de contaminantes en el medio ambiente disminuye la disponibilidad y calidad de los recursos esenciales, como el agua o las tierras cultivables, afectando al correcto funcionamiento de los ecosistemas en general y al bienestar humano en particular (Brusseau *et al.*, 2019).

Algunos de los contaminantes más importantes que se encuentran en las aguas continentales y marítimas son los tintes textiles y los metales pesados. En los últimos años asistimos a una preocupación creciente por la acumulación de plásticos de muy diversa naturaleza cuya degradación mecánica y química da lugar a la aparición de partículas de tamaño muy reducido (microplásticos y nanoplásticos) cuyo efecto sobre el medioambiente y la salud humana aún no está totalmente evaluado.

En primer lugar, los colorantes o tintes utilizados por la industria textil son una gran fuente de contaminación. Esto se debe a que descargan en el agua diversos compuestos como sales inorgánicas, surfactantes o materia orgánica. Además, el proceso que ocurre para que las prendas de algodón se tiñan, consume grandes volúmenes de agua. Por otra parte, durante el proceso de teñido, la eficiencia de fijación del tinte no supera el 80%, lo que supone que el restante se descargue directamente en el agua (Khatri *et al.*, 2015).

En segundo término, los metales pesados son contaminantes no biodegradables que se acumulan en los organismos vivos, siendo muchos tóxicos o cancerígenos. Su imposible eliminación por parte de los organismos tanto animales como vegetales en los que se fija, se traduce en su bioacumulación e intensificación a lo largo de la cadena alimenticia, pudiendo provocar severos efectos sobre la salud de los organismos superiores. Su presencia en aguas residuales aumenta con el desarrollo industrial, afectando especialmente a los países en desarrollo. Los metales pesados preocupantes incluyen zinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio, plomo y cromo, todos ellos con efectos graves en la salud humana, como toxicidad, cáncer y daño a diversos sistemas del cuerpo (Fu *et al.*, 2011).

Por otro lado, se encuentran los residuos plásticos. Debido a su extraordinaria estabilidad química (razón fundamental de su utilización generalizada en casi cualquier actividad humana) permanecen inalterables durante cientos de años en los distintos ecosistemas en los que se encuentran. Su fragmentación debido estrés mecánico y/o químico o de la luz solar, hace que se formen partículas de tamaño decreciente con el tiempo de desintegración que contaminan las aguas y el aire, dañan la fauna marina y, en última instancia, son ingeridas por los seres humanos. Las partículas que miden menos de 5 mm se denominan microplásticos, mientras que las que tienen un tamaño inferior a 100 nm se conocen como nanoplásticos. Su pequeño tamaño les permite penetrar barreras celulares, aumentando su potencial de daño ambiental y biológico.

En los ecosistemas acuáticos, los microplásticos son predominantemente ingeridos por organismos marinos, afectando la cadena alimentaria y la salud de la fauna marina. Estas partículas se encuentran en aguas superficiales a nivel mundial y pueden adsorber otros contaminantes químicos, intensificando el impacto ambiental (Chandra *et al.*, 2024).

2.2 Los plásticos

Los plásticos son materiales sintéticos de alta masa molecular. Principalmente están compuestos de polímeros orgánicos derivados de hidrocarburos obtenidos del petróleo o el gas natural. Por otro lado, también se utilizan materias primas biológicas, como el maíz y los aceites vegetales, para la producción de plásticos (Rhodes, C.J., 2018).

Estos materiales son una de las innovaciones más importantes en la historia. Desde que se inventaron, han sustituido a diversos materiales tradicionales como el metal o la madera. Se estima que los seres humanos hemos producido más de 9.000 millones de toneladas métricas de plástico desde 1950. Incluso en la actualidad, solo el 9% de los residuos plásticos se recicla y la gran mayoría termina en vertederos y en el medio ambiente. Además de su toxicidad intrínseca (no totalmente conocida en el caso de micro y nanoplásticos), contienen una gran variedad de productos químicos potencialmente perjudiciales para el medio ambiente que son añadidos durante su producción para mejorar sus propiedades de impermeabilidad, resistencia mecánica, flexibilidad, etc.

A pesar de que los plásticos generan problemas de residuos y contaminación, tienen múltiples ventajas debido a su estabilidad química y térmica, versatilidad, y principalmente bajos costos de producción (Desidery *et al.*, 2022).

Algunos de los plásticos más comunes y algunas de sus aplicaciones son (Desidery *et al.*, 2022):

Tabla 1. Tipos de plásticos más comunes y sus aplicaciones.

Material	Aplicaciones típicas
Polietileno	Botellas o vasos
Polipropileno	Envases
Poliestireno	Juguetes
Poliéster PET	Cables
Poliéster	Ropa
Fluorocarbonos	Aislantes
Acrílicos	Tintes o colorantes
Vinilos	Discos o tuberías
Epoxis	Revestimientos
Fenólicos	Carcasa de motor

La contaminación plástica tiene lugar debido a la resistencia de los plásticos a la degradación rápida. La exposición de estos plásticos al medio ambiente deteriora sus propiedades, dando lugar a la formación de microplásticos (Muthulakshmi *et al.*, 2023).

Las fuentes de los microplásticos en agua dulce engloban lixiviados de vertederos, plantas de tratamientos de aguas residuales, descarga de aguas residuales domésticas, etc. Además, estudios han demostrado que la deposición atmosférica, la acción del viento y la escorrentía superficial pueden trasladar microplásticos a lagos y ríos.

Los plásticos en mares y océanos proceden mayoritariamente las relacionadas con la industria pesquera, el transporte marítimo, la actividad industrial en zonas costeras o la aportación por parte de los ríos de materiales plásticos no retirados previamente (Xiang *et al.*, 2022).

En cuanto a la presencia de microplásticos en el agua, un estudio obtuvo los tipos de plásticos predominantes en diferentes cuerpos de agua. Respecto a los resultados, el polietileno fue dominante en todos los sectores ambientales, después se encontraban el polipropileno y el poliestireno. Los menos observados fueron poliéster, poliamida y otros (Avio *et al.*, 2017).

2.3 Métodos de eliminación de contaminantes en el agua

Existen diversos modos de eliminar los contaminantes de las aguas residuales, aguas continentales o agua marina. Por otro lado, también hay diversas metodologías de eliminación según el tamaño, la naturaleza o la composición de los contaminantes. Por último, se distinguen métodos físicos, químicos y biológicos (Saravanan *et al.*, 2021)

En cuanto a los métodos químicos, son un conjunto de procesos que emplean sustancias y reacciones químicas para purificar el agua. Uno de los métodos principales consta de inyectar productos químicos en el agua para desagregar y remover los contaminantes. Los métodos químicos son:

- Extracción con disolventes (extracción líquido-líquido): se emplea para separar compuestos aromáticos y iones metálicos.
- Intercambio iónico: se utiliza para eliminar iones de soluciones acuosas.
- Neutralización: es un método que se utiliza para equilibrar las propiedades ácidas y básicas de sustancias en el agua.
- Adsorción: es uno de los métodos más efectivos para eliminar contaminantes del agua contaminada, específicamente compuestos orgánicos y minerales tóxicos. La adsorción ocurre en la superficie del adsorbente cuando entra en contacto con una solución acuosa que contiene contaminantes.
- Precipitación química: elimina sustancias disueltas y suspendidas en el agua mediante reactivos químicos. Tiene dos etapas, la coagulación y la floculación.
- Oxidación electroquímica: alternativa eficaz que utiliza un campo eléctrico.
- Fotodegradación: método eficaz que contiene reacciones como fotólisis u oxidación fotocatalítica.

Por otro lado, están los métodos físicos que utilizan propiedades y fuerzas físicas para purificar el agua. La desventaja de estos métodos es que solo eliminan partículas sólidas grandes sin afectar a materiales orgánicos o microorganismos.

- Destilación: es el método más antiguo y sencillo de tratamiento de agua. Utiliza una fuente de calor para calentar el agua hasta su punto de ebullición y separa las sustancias contaminantes. El vapor se recoge en un condensador como agua purificada.
- Sedimentación: utiliza la fuerza de la gravedad para separar sustancias suspendidas.
- Filtración por membrana: utiliza una membrana semipermeable para separar contaminantes del agua basándose en el tamaño de las partículas o su carga. Este método sí es efectivo para eliminar distintos tipos de impurezas incluyendo bacterias y microorganismos.

Por último, en cuanto al tratamiento biológico, se clasifican en aeróbicos y anaeróbicos según la disposición de oxígeno o la ausencia de oxígeno, respectivamente. Este método solo elimina bacterias y microorganismos, sin añadir químicos, por lo que se requiere métodos químicos y físicos para el completo tratamiento de agua.

En perspectiva, en el futuro del tratamiento de aguas residuales, se involucrarán los tres tipos de métodos según los contaminantes y la eficiencia y los avances tecnológicos podrán implantar nuevos métodos para tratar las aguas (Kordbacheh *et al.*, 2023).

2.4 Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son estructuras a nanoescala cuyas dimensiones lineales suelen ser menores a 100 nm. Estas partículas muestran propiedades que pueden ser notablemente diferentes en comparación con partículas de mayor tamaño. Están formadas por una disposición ordenada de átomos o iones. Estas nanopartículas son de gran interés científico ya que actúan como un enlace entre los materiales macroscópicos y las moléculas o estructuras a nivel atómico (Gubin, S.P., 2009).

En cuanto a los tipos de nanopartículas magnéticas, se pueden diferenciar en 4 grupos.

- Nanopartículas de óxido de hierro: como la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en las que varía el estado de oxidación del átomo de Fe.
- Nanopartículas metálicas mixtas: compuestas de metales magnéticos como el hierro, el cobalto o el níquel.
- Nanopartículas de ferrita: son compuestos cristalinos que contienen Fe en estado de oxidación 0. Algunas de sus ventajas son estabilidad (con escasa tendencia a la oxidación) y versatilidad.
- Nanopartículas híbridas: están formadas por un núcleo magnético y un recubrimiento de ciertos compuestos inorgánicos (como la sílice) u orgánicos como los polímeros neutros o cargados (polielectrolitos). Combinan las propiedades magnéticas de la magnetita, maghemita o ferrita con otras propiedades que les confiere su recubrimiento como la capacidad de transporte (Gubin, S.P., 2009).

De entre las distintas nano y micropartículas magnéticas destacan las formadas por magnetita, Fe_3O_4 . Gracias a su disponibilidad, facilidad de síntesis, versatilidad en aplicaciones y escasa toxicidad, la magnetita se ha posicionado como uno de los nanomateriales más populares en la investigación actual. En particular, su biocompatibilidad y superparamagnetismo, que permite su interacción con campos magnéticos externos, hace que las partículas de magnetita tengan una amplia aplicabilidad en biomedicina y tecnología industrial (Novoselova, L. Y., 2021).

La reducción en el tamaño de las nano y micropartículas aumenta proporcionalmente su área específica (área expuesta al disolvente por unidad de masa). Como consecuencia, aumenta su capacidad para capturar y transportar compuestos químicos de interés (fármacos, contaminantes, enzimas y otros catalizadores, etc.) lo que les dota de una enorme versatilidad en cuanto a las aplicaciones en las que pueden ser utilizadas. Aunque la mayoría de los estudios se centran en partículas esféricas, también se han investigado formas cúbicas, de varilla y hexagonales.

En resumen, las propiedades magnéticas de las nanopartículas dependen de su composición, tamaño, forma y su interacción con el entorno, lo cual es crucial para sus aplicaciones en diversos campos (Mohammed *et al.*, 2017).

2.5 Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas tienen un gran potencial en aplicaciones ambientales y biomédicas, entre otras, debido a sus propiedades únicas. Esas aplicaciones se basan en captura de contaminantes, transporte o liberación controlada de fármacos o biomoléculas, etc. (Mohammed *et al.*, 2017).

2.5.1 Aplicaciones biomédicas

En primer lugar, entre las aplicaciones biomédicas se encuentran diagnóstico y tratamiento de diferentes infecciones o enfermedades, imágenes para la detección, transporte de fármacos o biomoléculas, etc.

En cuanto al diagnóstico, las partículas magnéticas han venido utilizándose en la separación de células, una técnica biotecnológica comúnmente utilizada en diagnósticos médicos, en la que se utilizan campos magnéticos externos como imanes permanentes o electroimanes. Este método emplea partículas magnéticas unidas a ligandos, como anticuerpos o proteínas, que tienen una afinidad específica por las células objetivo. Estas partículas se utilizan para dirigir y purificar células, ADN o bacterias, que luego se pueden separar bajo la influencia de fuerzas magnéticas (Alexiou *et al.*, 2006).

Por otro lado, se encuentran las nanopartículas magnéticas utilizadas para el tratamiento de enfermedades. Por ejemplo, en el tratamiento del cáncer las nanopartículas magnéticas se utilizan en la hipertermia para convertir la energía electromagnética en calor cuando se exponen a un campo magnético. Esto permite el sobrecalentamiento selectivo de células tumorales a las que se unen específicamente nanopartículas magnéticas que tienen adheridos anticuerpos monoclonales para el reconocimiento de las células diana, mejorando la eficacia del tratamiento del cáncer al inducir daño térmico en las células cancerosas sin afectar significativamente los tejidos circundantes (Duguet *et al.*, 2006).

Además, las nanopartículas magnéticas pueden utilizarse para la administración de fármacos, que ofrece una solución innovadora para mejorar la especificidad y eficacia del tratamiento. Estas nanopartículas pueden ser dirigidas hacia áreas específicas del cuerpo utilizando campos magnéticos externos, lo que facilita la acumulación en sitios de enfermedad como tumores. Este enfoque no solo reduce la dosis necesaria de fármacos, minimizando así los efectos secundarios, sino que también permite una liberación controlada del agente terapéutico en el sitio objetivo (Stueber *et al.*, 2021).

Por otro lado, las nanopartículas magnéticas son útiles en técnicas de obtención de imágenes, adaptadas a diferentes necesidades clínicas y de investigación. Se usan como agentes de contraste en resonancia magnética, por ejemplo, imágenes de resonancia magnética para enfermedades neurodegenerativas (Ullah Khan *et al.*, 2021).

2.5.2 Aplicaciones medioambientales

En cuanto a las aplicaciones medioambientales se encuentra la detección y eliminación de contaminantes. En usos para la detección se encuentran los biosensores. Las nanopartículas magnéticas son empleadas como sensores que detectan una amplia gama de contaminantes, incluidos pesticidas, metales pesados, colorantes, fármacos o bacterias patógenas, mediante técnicas de detección variadas como voltametría, fluorescencia o la espectroscopía Raman.

La gran área superficial de las micro y nanopartículas magnéticas MNP potencia la sensibilidad del sensor y permite la detección de concentraciones muy bajas de contaminantes. Estas partículas pueden ser modificadas con ligandos biológicos o químicos específicos para la identificación de contaminantes particulares, y su manipulación con campos magnéticos facilita tanto la separación de señales como la concentración de analitos, logrando métodos de detección más rápidos y efectivos para los campos de la biomedicina o el medio ambiente.

Por otro lado, en cuanto a la eliminación, las nanopartículas magnéticas se utilizan principalmente como materiales para la adsorción o como catalizadores para eliminar contaminantes en aguas, suelos y aire. Estas partículas demuestran una notable eficiencia en la eliminación de metales pesados, colorantes, aceites, productos farmacéuticos, y pesticidas debido a su capacidad para adsorber contaminantes mediante procesos como la atracción electrostática (Jiang *et al.*, 2018).

3. Objetivos

- 1.- Obtener partículas magnéticas recubiertas de sílice y de un polielectrolito catiónico.
- 2.- Caracterizar la capacidad de estas micropartículas para unir colorantes y proteínas de carga opuesta.
- 3.- Evaluar la capacidad de las micropartículas sintetizadas para unir nanopartículas de sílice y poliestireno como medio para reducir y/o eliminar estos contaminantes del medioambiente.

4. Materiales y Métodos

4.1 Síntesis de las partículas de magnetita recubiertas de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Las partículas de magnetita, Fe_3O_4 , fueron obtenidas mediante el método solvotérmico (Li *et al.*, 2015) en presencia de etilenglicol. FeCl_3 se disolvió en etilenglicol hasta alcanzar una concentración de 0.2 M. Sobre esta disolución se añadió acetato sódico anhidro cuya concentración final fue 0.6 M. 180 mL de esta disolución se introdujo en un recipiente de teflón cuyo volumen era de 250 mL y se situó en el interior de un autoclave de acero inoxidable de gruesas paredes capaz de soportar elevadas presiones.



El autoclave se introdujo en una estufa y se incubó a 200 °C durante 8 h. Transcurrido este tiempo, el autoclave se enfrió pasivamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La dispersión resultante, que tenía un color negro característico de la magnetita, se decantó magnéticamente utilizando imanes permanentes de neodimio y se lavó exhaustivamente con agua.

Con objeto de proteger las partículas de magnetita de su posterior oxidación a maghemita por acción del oxígeno atmosférico, éstas se recubrieron de una fina capa de sílice, SiO_2 , para dar lugar a las partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Para ello, las partículas se dispersaron en una disolución conteniendo agua y etanol en proporción 1:4 en volumen, conteniendo amoníaco. Tras someter a la dispersión a sonicación para reducir su aglomeración (ver más adelante para los detalles) se añadió tetraetilortosilicato (TEOS) gota a gota bajo condiciones de fuerte agitación mecánica. Tras incubar la dispersión resultante (en condiciones de agitación mecánica) durante 4 h a temperatura ambiente, las partículas resultantes fueron decantadas magnéticamente y sometidas a ciclos de lavado con agua y decantación. Finalmente, se determinó el contenido de Fe_3O_4 en la dispersión final resultante (ver detalles del procedimiento más adelante) estimándose en 19.6 mg de magnetita por mL de dispersión ($19.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

4.2 Radiación de ultrasonidos y desagregación de las partículas

Las partículas tienden a aglomerar como consecuencia del balance entre la repulsión electrostática entre ellas y la atracción que se establece como consecuencia de interacciones dipolo – dipolo.

La aglomeración afecta a sus propiedades magnéticas, tamaño y las propiedades superficiales de las nanopartículas, lo que hace que se reduzca su área superficial (Gutiérrez *et al.*, 2019).

La radiación de ultrasonidos (Spengler *et al.*, 2000) provocada por un sonicador es capaz romper los agregados formados dando lugar a las partículas individuales de magnetita. El sonicador transforma una corriente eléctrica que alimenta un sistema mecánico en energía en forma de vibraciones de alta intensidad, generando así ondas de ultrasonido. Los ultrasonidos producen vibraciones en el disolvente, generando millones de burbujas microscópicas, cuya implosión genera ondas de presión que viajan en el líquido a velocidades próximas a las del sonido independientemente del fluido donde se crean.



Fig. 2.- Ejemplo de un sonicador similar al utilizado en los experimentos.

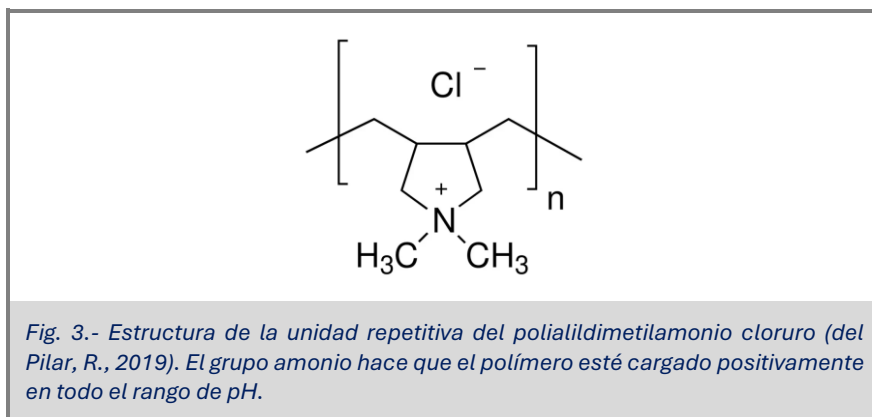
Para nuestros experimentos, lo utilizaremos sobre las nanopartículas magnéticas, antes de aplicarlas a cualquier solución o tubo de ensayo, con el fin de evitar agregaciones entre las partículas, si es que las hubiera.

4.3 Recubrimiento con el polielectrolito catiónico PDADMACl,

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACl}$.

Las nanopartículas de stock $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ se recubren con polielectrolito, concretamente cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMACl). El resultado son partículas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACl}$, con un núcleo de magnetita, Fe_3O_4 , que las dota de propiedades magnéticas, un recubrimiento de sílice, SiO_2 , que las protege de su oxidación y degradación y un recubrimiento del polielectrolito catiónico,

PDADMACI, que las confiere carga superficial positiva que les permitirá unir moléculas o partículas de carga opuesta.



Se parte de 500 mL de polidialildimetilamonio a $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 500 mL de agua destilada que contiene NaCl en concentración $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para que el PDADMACI recubriera la nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y se uniera fuertemente a ella, se ajustó el pH a 10 con hidróxido de sodio (NaOH) para cargar negativamente a la superficie de SiO_2 . Por último, se añaden 25 ml de las partículas stock $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ gota a gota sobre la disolución anterior bajo fuerte agitación mecánica. La dispersión resultante se incubó, con agitación, a temperatura ambiente durante 16 h.

Después de realizar el recubrimiento se realizan varios lavados con agua para eliminar de la disolución el excedente de polielectrolito no unido a la nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Este proceso consta de varios ciclos de decantaciones magnéticas y lavados para mantener las nanopartículas magnéticas y descartar el sobrenadante que contenga ese excedente que no se ha adherido. Posteriormente se añade 120 ml de agua, se sonicán y se obtiene el stock final para caracterizar, nanopartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$.

4.4 Cuantificación de la dispersión de nanopartículas mediante el método del residuo seco

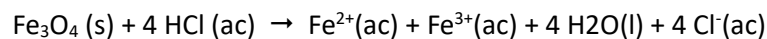
Se realizó la cuantificación de nanopartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$ mediante el método de residuo seco. Para ello se toma una muestra de 2 mL del stock $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACI}$, se centrifuga y se elimina el agua. Se deja incubar en el termobloque durante toda la noche a 120°C .

El peso de las partículas se calcula por diferencia de peso entre el tubo Eppendorf vacío y con las nanopartículas. El proceso se repitió por triplicado para determinar la concentración de la dispersión (en mg de partícula por mL de disolución).

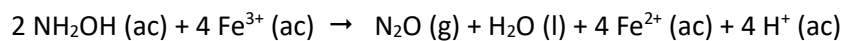
4.5 Cuantificación del contenido de Fe₃O₄ de las micropartículas obtenidas

El contenido en Fe₃O₄ de las micropartículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl se realizó disolviendo la magnetita en ácido clorhídrico y se determinó la cantidad total de hierro utilizando como indicador la 1,10-fenantrolina (Petalito *et al.*, 2012).

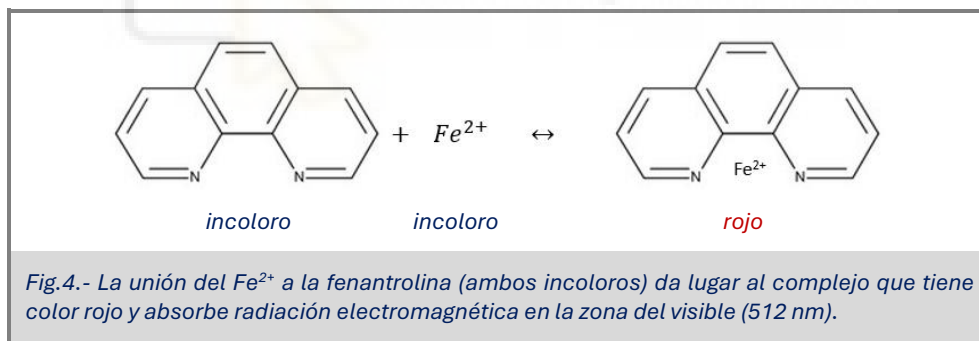
Se parte de 100 µL de la dispersión de micropartículas magnéticas y se les añade 900 µL de HCl 5M. Se deja incubar 3h a 60°C para asegurar que la magnetita contenida en las partículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl se disuelve completamente dando lugar a los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ correspondientes:



En segundo lugar, se añade hidroxilamina (NH₂OH) a la disolución obtenida. Se añaden 200 µL de hidroxilamina 2 M en agua, 100 µL de la solución anterior y 1700 µL de buffer 1M a pH 4.5. La hidroxilamina reduce el Fe³⁺ a Fe²⁺:



Por último, se añade 1,10-fenantrolina a una concentración de 2,5 mg·mL⁻¹ que es un ligando incoloro que cuando reacciona con el Fe²⁺ forman un complejo rojo intenso. También se añade buffer 1M a pH 4.5 para asegurar que la reacción se lleve a cabo en medio ligeramente ácido (pH 4.0 – 4.5).



Para cuantificar el color de esta reacción se mide la absorbancia a 512 nm. El coeficiente de extinción del complejo se determinó realizando la correspondiente curva de calibrado y utilizando la ley de Lambert-Beer.

A partir de la absorbancia se determina la concentración de hierro total (inicialmente en forma de Fe²⁺ y de Fe³⁺). Tras corregir por la dilución, la concentración se expresa en el contenido en Fe₃O₄ del stock correspondiente.

4.6 Medida del tamaño de las micropartículas y de su densidad superficial de carga

Para medir el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, se utilizó la técnica de dispersión dinámica de la luz o Dynamic Light Scattering (DLS) (Stetefeld *et al.*, 2016; Falke *et al.*, 2019) utilizando un instrumento Zetasizer ZS de Malvern. La técnica monitoriza la variación temporal de la dispersión de un haz de luz por las partículas dispersas en el disolvente. La dispersión de la luz es tanto mayor cuanto más grande es la partícula con la que interacciona. Debido al movimiento Browniano, las partículas se encuentran en continuo movimiento chocando de forma aleatoria con las moléculas del líquido que les rodea. De modo que las partículas pequeñas se moverán mucho más rápidamente que las grandes, que se mueven más lentamente. Por tanto, la intensidad de la luz dispersada por partículas grandes variará temporalmente más lentamente que la debida a la dispersión de partículas más pequeñas.

Para partículas esféricas, el radio hidrodinámico se puede determinar a partir del coeficiente de difusión utilizando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (1)$$

Donde $d(H)$ es el radio hidrodinámico, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura de la suspensión, η es la viscosidad del medio y D es el coeficiente de difusión de las partículas (Lim *et al.*, 2013).

Cuando se coloca la muestra el sistema Zetasizer Nano, el observable es la variación temporal de intensidad de la luz dispersada, a partir del cual es posible calcular la distribución de tamaños de las distintas poblaciones de la muestra.

Para medir el tamaño se tomaban muestras de las nanopartículas preparadas, y para un volumen final de 1.5 mL, se añadía nanopartículas a concentración aproximada de 0.1 mg·mL⁻¹ y a 5 mM del buffer al pH que se fuese a utilizar.

Potencial zeta

El potencial Z es una medida de la carga superficial de una partícula que está directamente relacionada con su movilidad electroforética cuando se la somete a potenciales eléctricos crecientes. El Malvern Zetasizer ZS DLS utiliza la celda (DTS1070) que contiene dos electrodos de cobre que permiten aplicar un campo eléctrico externo a los extremos de la cubeta y calcula el potencial zeta, determinando la movilidad electroforética (Kaszuba *et al.*, 2010).

La capa de líquido alrededor de la partícula tiene 2 partes; una región interior, llamada capa de Stern, donde los iones están fuertemente unidos, y la capa exterior, difusa, donde hay menores atracciones;

esta es la doble capa eléctrica que existe alrededor de cada partícula. Entre cada capa difusa hay una barrera entre los iones y la partícula, que forman una entidad estable. Cuando la partícula se mueve, los iones de la barrera se mueven con ella, pero los iones más allá de la barrera no viajan con la partícula. Esta barrera es la conocida superficie de corte hidrodinámica. El potencial eléctrico entre ambas superficies barreras es el potencial zeta.

4.7 Adsorción de ligandos a las micropartículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl

El proceso de adsorción es un mecanismo donde los ligandos de una solución se adhieren a la superficie de un adsorbente sólido mediante interacciones atractivas no covalentes (fisorción) o enlaces químicos (quimisorción).

Las nanopartículas magnéticas pueden adsorber contaminantes del agua gracias a sus variadas composiciones y estructuras, lo que las hace útiles en diversas aplicaciones ambientales. Estas nanopartículas son especialmente efectivas y rentables para eliminar colorantes, metales pesados y otros contaminantes. Sus propiedades superficiales mejoradas y alta relación superficie-volumen permiten una alta tasa de adsorción y fácil separación del agua (Liosis *et al.* 2021). En este caso, se utiliza para la eliminación del agua diferentes ligandos tanto solubles como insolubles.

Un parámetro fundamental en la caracterización de la capacidad de una cierta micropartícula (MP, en nuestro caso, Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl) para adsorber cierto ligando es la capacidad máxima de adsorción, $q_{m\acute{a}x}$, que se define como la masa de ligando que puede ser adsorbida por unidad de masa de micropartícula:

$$q_{m\acute{a}x} = \frac{(m_{\text{ligando}})_{\text{adsorbida}}}{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}}} \quad (2)$$

De donde la masa de ligando adsorbida sobre la superficie de una cierta masa de micropartícula será:

$$(m_{\text{ligando}})_{\text{adsorbida}} = q_{m\acute{a}x} \times m_{\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}} \quad (3)$$

Experimentalmente, podemos determinar $q_{m\acute{a}x}$ estudiando la adsorción de una cantidad constante de ligando a medida que se aumenta la cantidad de micropartícula. Para ello, se prepara una serie de muestras que contienen una cantidad constante de ligando y cantidades crecientes de micropartícula. Tras incubar las muestras durante un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, las partículas de magnetita recubiertas de sílice y PDADMACl, se retiran mediante decantación magnética utilizando imanes de neodimio. La concentración de ligando soluble (no adsorbido a la micropartícula) puede ser determinada mediante métodos espectrofotométricos (ver más adelante).

La concentración total de ligando que contiene cada muestra es constante. En presencia de una cierta cantidad de micropartícula, una parte de la población de ligando se adsorberá sobre la superficie de la partícula, $(m_{\text{ligando}})_{\text{adsorbida}}$, mientras que otra parte permanecerá libre en disolución, $(m_{\text{ligando}})_{\text{soluble}}$:

$$(m_{\text{ligando}})_{\text{total}} = (m_{\text{ligando}})_{\text{soluble}} + (m_{\text{ligando}})_{\text{adsorbida}} \quad (4)$$

Sustituyendo $(m_{\text{ligando}})_{\text{adsorbida}}$, de acuerdo con la eq. 3:

$$(m_{\text{ligando}})_{\text{total}} = (m_{\text{ligando}})_{\text{soluble}} + q_{\text{máx}} \times m_{\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}} \quad (6)$$

Despejando $(m_{\text{ligando}})_{\text{soluble}}$:

$$(m_{\text{ligando}})_{\text{soluble}} = (m_{\text{ligando}})_{\text{total}} - q_{\text{máx}} \times m_{\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}} \quad (6)$$

Dividiendo por el volumen de la dispersión:

$$[\text{Ligando}]_{\text{soluble}} = [\text{Ligando}]_{\text{total}} - q_{\text{máx}} \times [\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}] \quad (7)$$

Por tanto, si representamos la concentración de ligando en el sobrenadante, $[\text{Ligando}]_{\text{soluble}}$, frente a la concentración de $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}$ de cada muestra, obtendremos una representación que puede ajustarse a una correlación lineal:

- Cuya ordenada en el origen es $[\text{Ligando}]_{\text{total}}$ (para $[\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PDADMACl}] = 0$).
- Cuya pendiente es $-q_{\text{máx}}$.

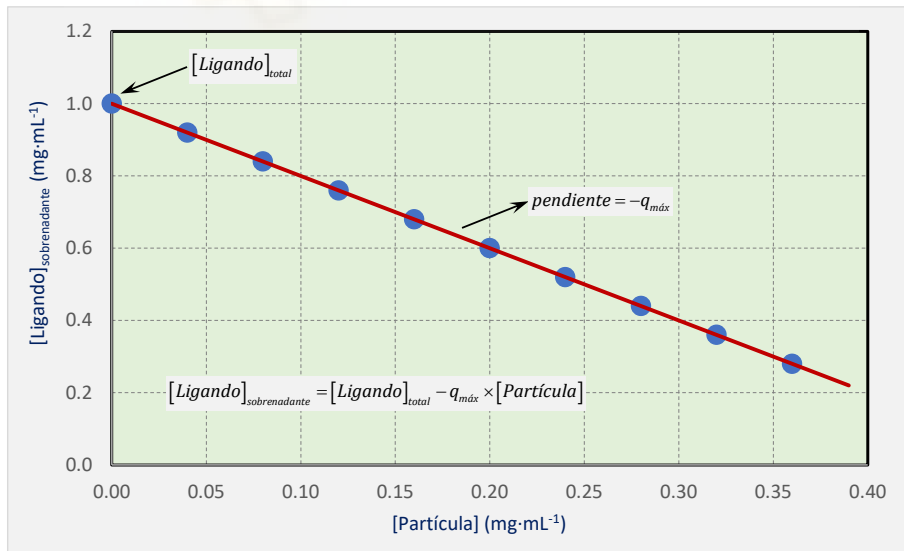


Fig.5.- Disminución de la concentración de ligando libre en disolución (no adsorbido) a medida que aumenta la cantidad de partícula presente en la dispersión. La ordenada en el origen es $[\text{Ligando}]_{\text{total}}$ y la pendiente $-q_{\text{máx}}$.

En el presente estudio se caracterizó la adsorción de dos ligandos solubles a las partículas de magnetita recubiertas de sílice y el polielectrolito catiónico: un colorante (azul de tripano, PB) y una proteína (albúmina del suero bovino, BSA). Además, se estudió la capacidad de estas micropartículas para adsorber y eliminar de la disolución acuosa dos tipos de nanopartículas: unas de sílice, SiO₂, y otras de poliestireno (partículas de látex).

Para los dos ligandos solubles (TB y BSA), su concentración en el sobrenadante (tras eliminar por decantación magnética las partículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl y la fracción de ligando adsorbido a su superficie) se determinó espectrofotométricamente haciendo uso de la ecuación de Lambert-Beer:

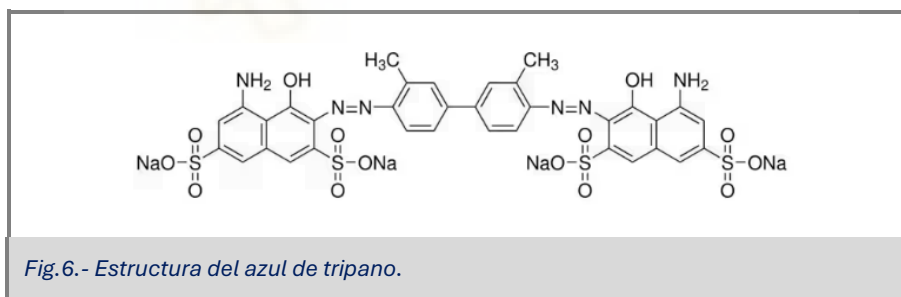
$$A(\lambda) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (8)$$

Siendo la A la absorbancia a una longitud de onda (λ) dada, ε el coeficiente de extinción molar del ligando a esa longitud de onda, que se expresa en M⁻¹·cm⁻¹, l es la longitud del camino óptico en cm y la c es la concentración que se quiere obtener en molar (M).

Realizando experimentos como los comentados anteriormente y utilizando una representación similar a la presentada en la Fig. 5, se determinó la $q_{\text{máx}}$ en las condiciones de pH y fuerza iónica correspondiente.

4.7.1 Adsorción del azul de tripano, TB, a las partículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl.

Se utilizó el azul de tripano, TB, como modelo de ligando orgánico cargado negativamente. El azul de tripano es un colorante aniónico (ver Fig. 6) utilizado de forma habitual en histología.



Los experimentos para determinar la capacidad máxima de carga de las micropartículas por el azul de tripano se realizaron a una concentración constante de colorante (alrededor de 10 μM) y concentración creciente de micropartículas magnéticas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl. Estos experimentos se hicieron en Hepes 10 mM a pH 7 y agua destilada. El volumen total de las muestras fue de 1.5 mL en tubos Eppendorf.

Las muestras se dejan una noche de incubación a temperatura ambiente y en agitación constante. Se decantan magnéticamente durante 10 minutos y después se mide la absorbancia del sobrenadante, a

una longitud de onda de 610 nm. Para calcular la concentración de colorante no adsorbido se utiliza el coeficiente de extinción molar ϵ (610 nm) = 51000 M⁻¹cm⁻¹.

4.7.2 Adsorción de la albúmina de suero bovino, BSA, a las partículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl.

De manera similar se realizan los experimentos para caracterizar la adsorción de la BSA a las micropartículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl. Se eligió la albúmina del suero bovino como proteína modelo para estudiar su adsorción por parte de las partículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl. La BSA tiene un punto isoeléctrico de 4.6 por lo que se encuentra cargada negativamente a pH fisiológico.



En cada serie de experimentos se incubaba, en un volumen total de 1.5 mL, una concentración constante de proteína (1.5 mg·mL⁻¹) y concentraciones crecientes de micropartícula en tampón Hepes 10 mM a pH 7. Las muestras se incubaban durante una noche y al día siguiente se mide la absorbancia del sobrenadante a 280 nm utilizando cubeta de cuarzo debido a que el metacrilato absorbe en el ultravioleta. Se mide en el espectrofotómetro en un rango de 400 a 240 nm. Para relacionar la concentración con la absorbancia se utiliza el coeficiente de extinción molar de la proteína BSA a 280 nm: ϵ (280 nm) = 0.646 M⁻¹cm⁻¹. La absorbancia detectada fue corregida por la ligera dispersión observada.

4.7.3 Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de ligandos solubles a las micropartículas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl

Dado que la adsorción de ambos ligandos solubles (TP y BSA) a las micropartículas de magnetita recubiertas de polielectrolito catiónico se debe, en gran medida, a la atracción electrostática entre especies de signo opuesto, se estudió la dependencia de la capacidad máxima de adsorción con la fuerza iónica.

En el caso del azul de tripano se mide el efecto de la adsorción a concentraciones de 50, 100, 150 y 200 mM de NaCl, mientras que en el caso de la BSA el estudio se reduce al intervalo 0 – 100 mM de NaCl.

Para llevar a cabo estos experimentos se realizan de la misma manera que los anteriores, se incuban durante una noche y se mide la absorbancia del sobrenadante al día siguiente previamente decantado magnéticamente.

4.7.4 Adsorción de nanopartículas de sílice, SiO_2 , a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$

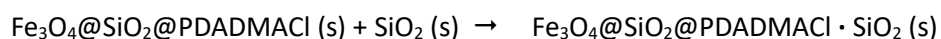
Se utilizaron partículas de sílice de un tamaño de 180 nm. Estas partículas son insolubles en agua y no adsorben radiación electromagnética ni en la zona del ultravioleta ni en el rango visible. Sin embargo, debido a su tamaño, dispersan una parte de la luz que atraviesa la dispersión. Como consecuencia la intensidad de la luz que llega al otro lado de la dispersión (por ejemplo, contenida en una cubeta de absorbancia) es menor que la incidente (parte de la luz es dispersada en todas direcciones y no llega al detector). A bajas concentraciones de partículas dispersantes, la densidad óptica (concepto similar a la absorbancia de la dispersión) detectada es proporcional a la concentración (de forma similar a como la absorbancia de un cromóforo aumenta con su concentración, dentro de los límites de la ley de Lambert-Beer).

Por tanto, es posible determinar un coeficiente de extinción operacional a la longitud de onda de trabajo mediante la construcción de la correspondiente curva de calibrado (densidad óptica frente a concentración de las partículas insolubles) (Skoog *et al.*, 2007).

La superficie de la sílice contiene grupos silanoles, R-Si-OH, que son deprotonados a medida que aumenta el pH. Por tanto, su superficie tiene carga negativa que se hace más negativa al aumentar el pH (como consecuencia de la deprotonación de los grupos silanoles para dar lugar a su forma deprotonada:



Los experimentos para determinar la capacidad de adsorción de las nanopartículas de sílice, SiO_2 , por las micropartículas de magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PDADMACI}$, se realizan de forma similar, incubando diferentes muestras en las que una cantidad constante de sílice se incubaba con agitación en dispersiones de concentración creciente de las partículas magnéticas:



Tras eliminar mediante decantación magnética las partículas de magnetita, la concentración de nanopartículas de sílice en el sobrenadante es determinada a partir de la densidad óptica determinada para cada muestra y el coeficiente de extinción determinado previamente. La gráfica de la densidad

óptica frente a la concentración de partículas de magnetita y el ajuste a la correlación lineal correspondiente es idéntica a la presentada en la Fig. 5.

4.7.5 Adsorción de nanopartículas de látex, LB, a las micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$

Se utilizaron partículas de látex comerciales cuyo tamaño era de alrededor de 100 nm como modelo de microplásticos. Estas partículas están formadas de poliestireno y tienen en su superficie grupo sulfato, $R-SO_4^-$, que permite una adecuada hidratación de su superficie que minimiza su aglomeración (que las haría inservibles en disolución acuosa). Suelen estar estabilizadas conteniendo alrededor de un 0.1 wt. % de surfactantes neutros tales como el tween-20.

Los experimentos son similares a los realizados para caracterizar la adsorción de los otros ligandos solubles (TP y BSA) y las partículas de sílice. En primer lugar, se obtuvo una curva de calibrado (densidad óptica de las dispersiones de látex en concentraciones crecientes) que permite determinar un coeficiente de extinción operacional a la longitud de onda de trabajo, 360 nm.

Después, se prepara un conjunto de muestras en las que las partículas de látex se encuentran en concentración constante y en las que la concentración de las partículas de magnetita es creciente. La concentración de partículas de látex se determina tras medir la densidad óptica del sobrenadante y dividiendo esta magnitud por el coeficiente de extinción. Finalmente, se realiza una gráfica similar a la Fig. 5 para determinar $q_{máx}$.

5. Resultados y Discusión

5.1 Caracterización de micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$

5.1.1 Concentración por residuo seco

Todos los experimentos realizados en el trabajo experimental relacionado con este Trabajo de Fin de Grado fueron realizados a partir de un stock de micropartículas cuya concentración se estimó en $6.3 \pm 0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, expresado como masa de partículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$ por unidad de volumen de la dispersión.

5.1.2 Tamaño

El tamaño promedio de las micropartículas, $1.29 \pm 0.12 \mu\text{m}$, fue determinado mediante la técnica de DLS observándose una distribución monomodal, indicando la presencia de una única población. El índice de polidispersidad de la distribución, 0.336 ± 0.025 , sugiere una variabilidad moderada en el tamaño, lo que es aceptable para las aplicaciones que se proponen en el presente Trabajo.

5.1.3 Carga superficial

El potencial Z promedio de las micropartículas, 25.1 ± 4.60 mV, fue determinado igualmente por técnicas de DLS. El signo positivo del potencial Z de las partículas corrobora la presencia del polielectrolito catiónico (cloruro de polialildimetilamonio) lo que confirma la capacidad de estas partículas para adsorber ligandos de carga negativa. El relativamente elevado valor del potencial Z indica que las partículas muestran una buena estabilidad coloidal debido a la repulsión electrostática entre sus superficies que compite con la decantación gravitacional y la atracción dipolo – dipolo entre ellas. Todo ello se traduce en la inhibición parcial de la aglomeración entre partículas individuales.

5.1.4 Contenido en Fe_3O_4

Tras disolver una alícuota del stock de micropartículas en HCl 5 M, se determinó su contenido en magnetita utilizando la 1,10-fenantrolina como indicador (ver sección de materiales y métodos). Resultado indica que el stock contiene de 4.31 ± 0.46 mg de Fe_3O_4 por mL de stock de micropartículas magnéticas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$ (4.31 ± 0.46 mg·mL⁻¹).

Por lo tanto, se puede obtener el porcentaje que hay de magnetita en las micropartículas. Se ha obtenido una concentración de 6.3 mg·mL⁻¹ de micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$. Por otro lado se obtiene la concentración de magnetita contenida en estas partículas.

$$\% Fe_3O_4 = \frac{m_{Fe_3O_4}}{m_{Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl}} \times 100 = \frac{4.31}{6.30} \times 100 = 68.5 \%$$

Este resultado muestra que en las micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$ se halla un 68.5% de magnetita.

El porcentaje indica que las micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$ contienen una cantidad significativa de magnetita (Fe_3O_4), lo que es relevante, ya que sugiere un gran poder magnético que las hace adecuadas para diversas aplicaciones de estas partículas. Es importante resaltar que casi un tercio de la masa promedio de las micropartículas está formado por sílice y polielectrolito. Teniendo en cuenta que es previsible que el polielectrolito recubra las partículas con una monocapa, el interior de magnetita de estas partículas se encuentra recubierto por una capa de sílice de cierto grosor que las protege tanto de su oxidación como de su digestión en disoluciones diluidas de ácido.

5.2 Adsorción del azul de tripano, TB, a las partículas

$Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$

El azul de tripano es un colorante aniónico (ver estructura en Fig. 6), por lo que podría ser atraído electrostáticamente por la superficie de las partículas de $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$. Para evaluar su

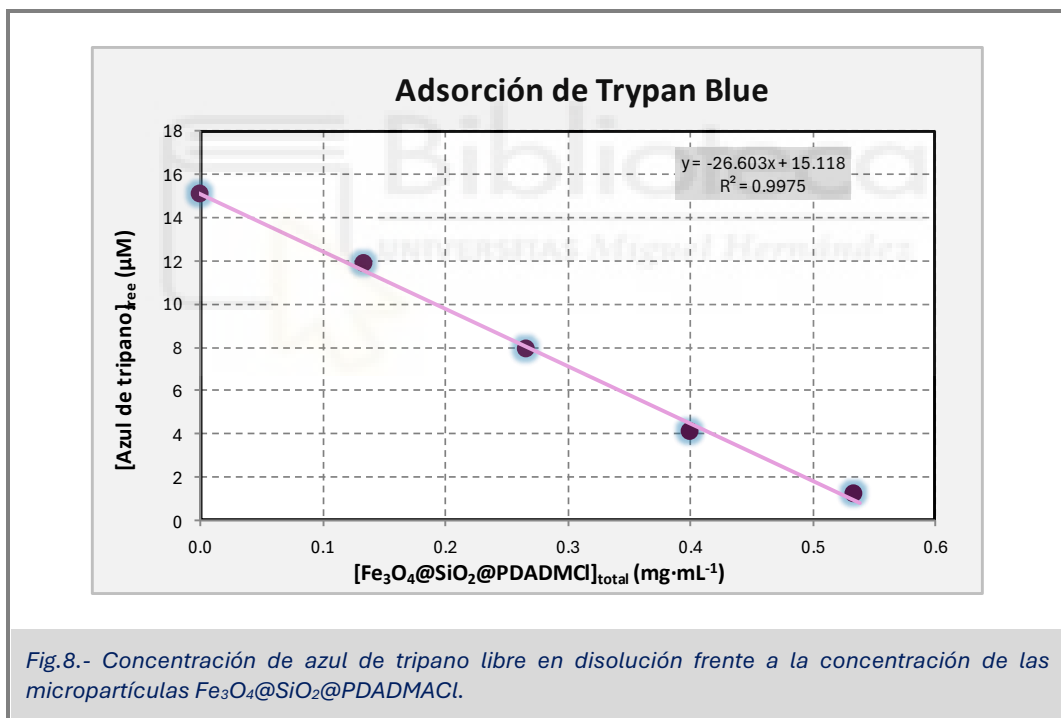
capacidad de adsorción frente al azul de tripano, se utilizó el método descrito en la parte de métodos utilizando una concentración constante de colorante (alrededor de 15 μM en buffer 10 mM hepes a justado a pH 7) y concentraciones crecientes de partícula.

Los resultados se muestran en la Fig. 8, indicando que, en estas condiciones las partículas muestran una elevada capacidad de absorción del ligando. Dado que la pendiente de la correlación lineal es igual a la $q_{\text{máx}}$ cambiado de signo (ver Fig. 5 y eq. 7):

$$q_{\text{máx}} = 26.6 \frac{(\mu\text{mol de TB}) \cdot \text{L}^{-1}}{\text{g de partícula} \cdot \text{L}^{-1}} = 26.6 \frac{\mu\text{mol de TB}}{\text{g de partícula}}$$

Teniendo en cuenta la masa molar de la sal sódica del colorante ($960,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

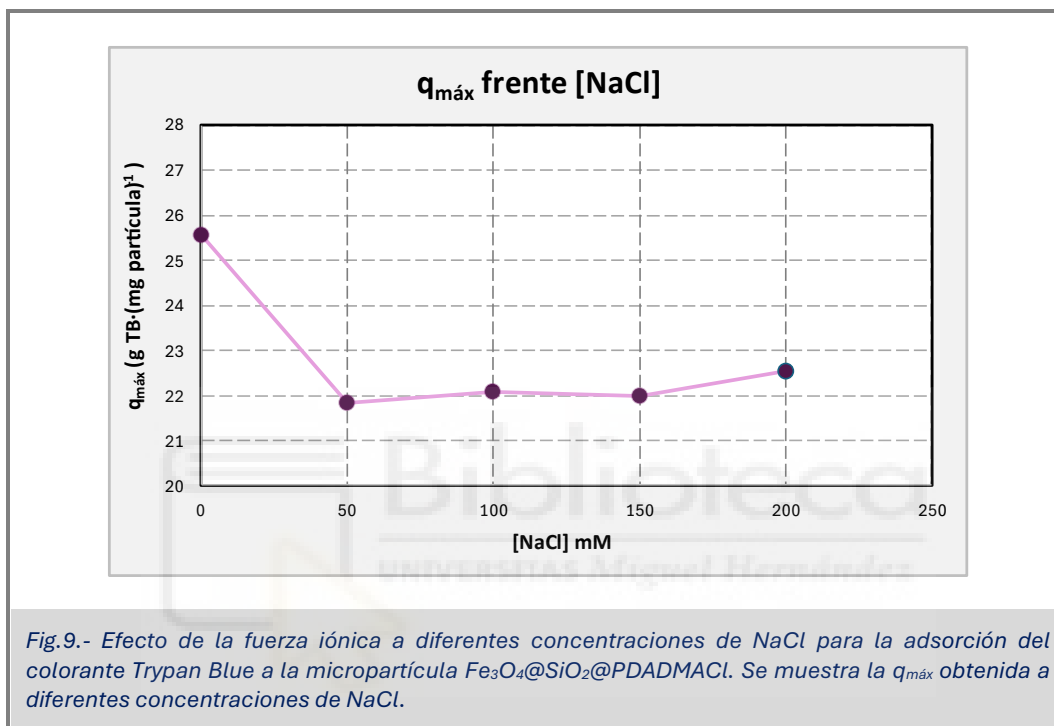
$$q_{\text{máx}} = 26.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol de TB}}{\text{g de partícula}} \times 960.81 \frac{\text{g de TB}}{\text{mol de TB}} = 0.0256 \frac{\text{g de TB}}{\text{g de partícula}} = 25.6 \frac{\text{mg de TB}}{\text{g de partícula}}$$



Por tanto, 1 g de partícula Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl es capaz de adsorber 26.6 mmoles (25.6 mg) de azul de tripano. La posterior decantación magnética de la dispersión resultante eliminaría esta cantidad de colorante del medio acuoso. Todo ello demuestra la capacidad de estas partículas para capturar y eliminar de las aguas continentales contaminantes orgánicos aniónicos.

5.2.1 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Trypan Blue a las micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$

Como se ha anticipado anteriormente, la fuerza motriz de la adsorción del azul de tripano por las partículas recubiertas de polialilamonio es la atracción electrostática que se establece entre especies de carga opuesta. Por tanto, es previsible que la interacción sea apantallada cuando aumente la fuerza iónica en el medio acuoso. Por ello, se estudió, la dependencia de la $q_{m\acute{a}x}$, obtenida mediante experimentos similares a los presentados en la Fig. 8 en presencia de NaCl, con la fuerza iónica.



Los resultados obtenidos muestran que el aumento de fuerza iónica apantalla la atracción electrostática, aunque menor que el que podría anticiparse: la capacidad de adsorción de las partículas por el colorante disminuye desde $25.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ en ausencia de sal hasta alrededor de $22.0 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ en presencia de NaCl en concentración 50 mM (alrededor de un 14 %). Sin embargo, un aumento de la concentración de NaCl por encima de este valor no tiene apenas efecto sobre la $q_{m\acute{a}x}$ (en el rango de concentración de NaCl entre 50 y 200 mM). El resultado parece indicar que la atracción entre la superficie de la micropartícula y la molécula de colorante tiene un componente (minoritario) debido a la atracción electrostática, siendo otro tipo de fuerzas (atracción dipolo – dipolo o la debida al efecto hidrofóbico) responsables mayoritarios.

Las moléculas de colorante, tal como el azul de tripano, contienen anillos aromáticos conjugados con orbitales π deslocalizados lo que les dota, entre otras propiedades, de ser capaces de absorber fotones muy efectivamente (aumento de su absorptividad molar). Por otro lado, las moléculas individuales de

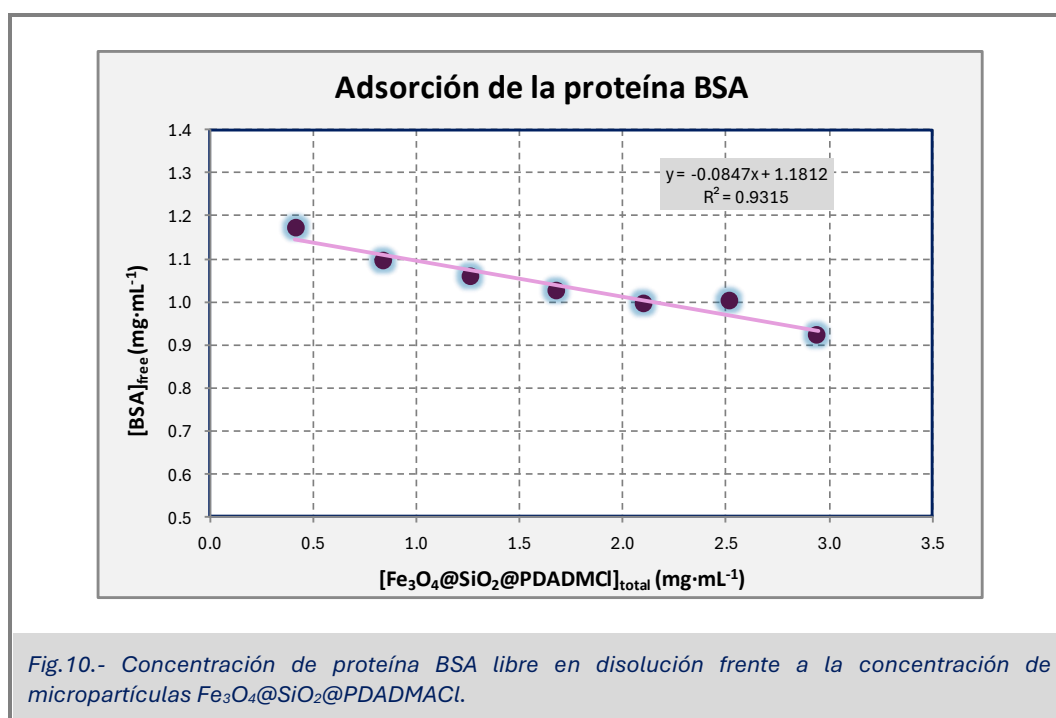
colorante tienen tendencia a atraerse entre sí mediante interacciones $\Pi - \Pi$ (efecto conocido como Π -stacking) mientras que se establecen interacciones electrostáticas repulsivas entre cada una de las moléculas cargadas. Al aumentar la fuerza iónica, las interacciones electrostáticas sufren un importante apantallamiento lo que hace que las moléculas individuales de colorante tiendan a formar oligómeros cuya carga superficial total es menor que la suma de la carga de las moléculas individuales.

Por tanto, al aumentar la fuerza iónica, los agregados de moléculas de colorante son la especie que se une a la superficie de las partículas magnéticas recubiertas de polielectrolito. La condensación parcial de las cargas del polielectrolito por el aumento de concentración del contraión (Cl^-) y la disminución de carga de los agregados de moléculas de colorante hace que el componente electrostático de la atracción que se establece sea menos importante, ganando protagonismo las interacciones dipolares e hidrofóbicas.

5.3 Adsorción de BSA a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$

Con objeto de evaluar la capacidad de las partículas para adsorber biomoléculas, tales como proteínas, se tomó la BSA como proteína modelo. Dado que su pI es 4.6, la proteína tendrá carga global negativa a $\text{pH } 7$ y, como consecuencia, debería ser atraída por la superficie de la micropartícula recubierta de PDADMACl.

En este experimento, se estudia la capacidad de adsorción de la proteína BSA a las micropartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$, utilizando un enfoque similar al aplicado para el colorante azul de tripano. Los resultados se presentan en la Fig. 10.



La gráfica se interpreta de manera similar que la anterior, con el caso del azul de tripano, observándose cómo la concentración de proteína de suero bovino disminuye linealmente conforme aumenta la concentración de micropartícula magnética. De acuerdo con la pendiente de la correlación lineal, $-q_{\text{máx}}$, cada miligramo de micropartícula magnética $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$ es capaz de adsorber 0.0847 mg de proteína BSA (84,7 μg de BSA por mg de partícula).

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el apartado anterior, observamos que la cantidad de BSA que se adsorbe a las partículas por unidad de masa de éstas (84,7 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) es significativamente mayor que la cantidad de azul de tripano equivalente (25,6 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$). La razón de esta diferencia habría que buscarla en la relación carga:masa de cada uno de los ligandos: el colorante presenta 4 moles de cargas negativas (grupo sulfonato, Fig. 6) por mol de ligando (960,81 g) mientras que esta relación es de 18 moles de cargas por mol de BSA (66430 g) a pH 7. La relación de masa de cada ligando por carga resulta ser:

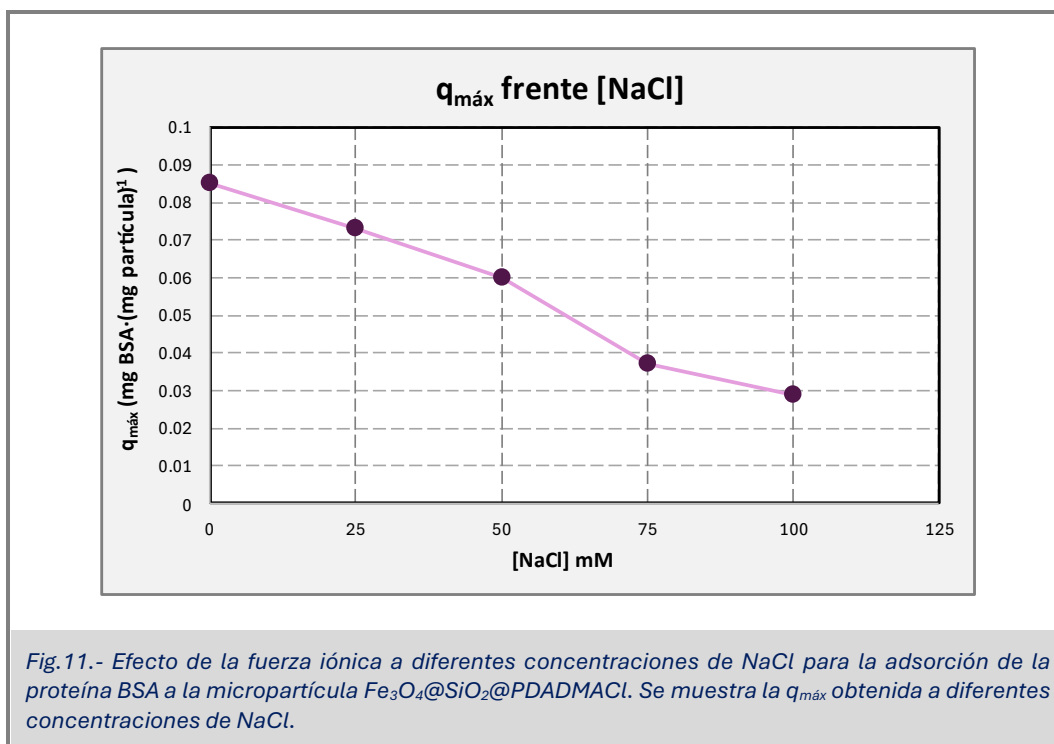
$$\text{azul de tripano: } \frac{\text{masa}}{\text{carga}} = \frac{960,81}{4} = 240,2 \text{ g por mol de carga}$$

$$\text{BSA: } \frac{\text{masa}}{\text{carga}} = \frac{66430}{18} = 3690,5 \text{ g por mol de carga}$$

Por tanto, la relación carga:masa para la BSA es unas 15 veces mayor. Debido al tamaño de la molécula de azul de tripano, parece razonable que cada molécula de colorante pueda compensar sus 4 cargas con grupos amonio del polielectrolito del recubrimiento. Sin embargo, dado el mayor tamaño de la proteína, únicamente parte de las 18 cargas negativas de su superficie establecerán interacciones atractivas con la superficie de la partícula, quedando el resto expuestos al disolvente.

5.3.1 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de la proteína BSA a las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$

Al igual que en el caso del azul de tripano, se estudia el comportamiento de la adsorción de la proteína BSA a las micropartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$ en función de la fuerza iónica. Tal y como muestra la Fig. 11, la $q_{\text{máx}}$ de las partículas por la BSA disminuye monotónicamente con la fuerza iónica, indicando que la atracción electrostática es mayoritaria en la interacción ligando – partícula.



Este fenómeno puede explicarse por el aumento del apantallamiento electrostático en soluciones salinas: a medida que aumenta la fuerza iónica, los iones de NaCl en la solución interfieren con las interacciones electrostáticas entre la proteína y las micropartículas, reduciendo así la capacidad de adsorción.

Además, es relevante destacar que la disminución en la adsorción con la fuerza iónica podría afectar la eficiencia de las micropartículas en aplicaciones donde se requiere la captura de proteínas en entornos salinos, como en el tratamiento de aguas.

Como se mencionó anteriormente, en el estudio de la proteína BSA se analiza la adsorción bajo condiciones de salinidad a concentraciones de NaCl de 25, 50, 75 y 100 mM. Esta investigación es particularmente relevante en comparación con el análisis del colorante azul de tripano, ya que se observa una diferencia significativa en la cantidad de sal utilizada. En el caso del colorante, se estudia su adsorción en una gama más amplia de concentraciones de NaCl, que van desde 50 hasta 200 mM. Esta diferencia en las concentraciones de sal permite una comparación detallada de cómo diferentes concentraciones afectan la adsorción de ambos compuestos.

5.4 Adsorción de partículas de sílice, SiO₂, a las micropartículas

Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl

El objetivo último del presente Trabajo Fin de Grado es evaluar la capacidad de las partículas de magnetita recubierta de sílice y polielectrolito catiónico, PDADMACl, (Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl) para

capturar nanopartículas distinta naturaleza, habiéndose elegido las de sílice y poliestireno como representativas de algunos de los nanomateriales más utilizados en la actualidad.

La superficie de las partículas de sílice está recubierta de grupos silanoles, R-Si-OH, que se deprotonan a medida que aumenta el pH. El punto de carga nula de la superficie se alcanza a pH 2 – 3, aumentando el número de cargas negativas a medida que aumenta el pH hasta alcanzar su máximo nivel de carga alrededor de pH 10.5 – 11. Por tanto, a pH fisiológico, las partículas de sílice se encuentran cargadas negativamente y, por tanto, deberían poder ser capturadas mediante su adsorción a las partículas de magnetita recubiertas mediante interacciones electrostática.

El primer problema con el que nos encontramos es la cuantificación de las partículas de sílice en una dispersión acuosa ya que no adsorben radiación electromagnética en el intervalo UV-vis. Como cualquier dispersión sobre la que incide radiación electromagnética, parte de ésta es dispersada lo que hace que la intensidad de la luz que atraviesa una muestra es menor que la intensidad incidente. La densidad óptica (D.O.) de la dispersión representa, al igual que la absorbancia, el logaritmo decimal del cociente de la intensidad incidente ($I_{\text{incidente}}$) y la intensidad que alcanza el receptor ($I_{\text{transmitida}}$):

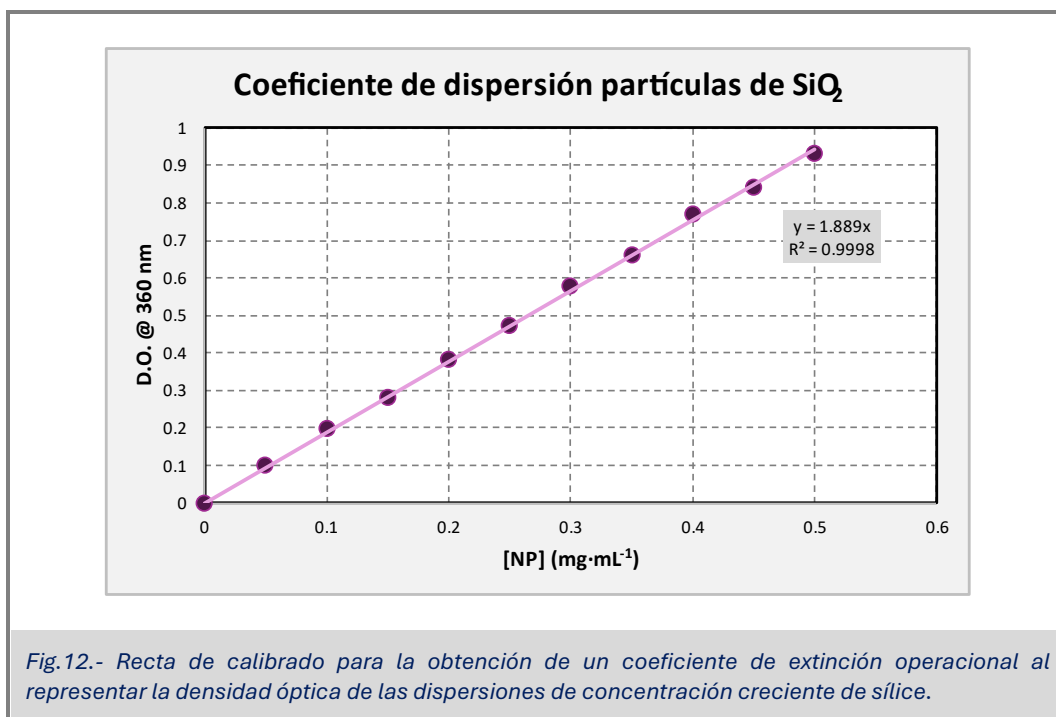
$$D.O. = \log \left(\frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmitida}}} \right)$$

Cuando la dispersión se encuentra suficientemente diluida, la densidad óptica de la dispersión resulta ser proporcional a la concentración de partícula sólida:

$$D.O. = \varepsilon \cdot [NP] \cdot l$$

Expresión que es idéntica a la Ley de Lambert-Beer, donde ε es el coeficiente de dispersión de la muestra, [NP] es la concentración de la nanopartícula y l el paso óptico de la celda espectrofotométrica.

Por consiguiente, en primer lugar, determinamos el coeficiente de dispersión de las nanopartículas de sílice mediante la construcción de la correspondiente curva de calibrado representando la densidad óptica de la dispersión en función de la concentración de la nanopartícula. Los resultados se muestran en la Fig. 12).

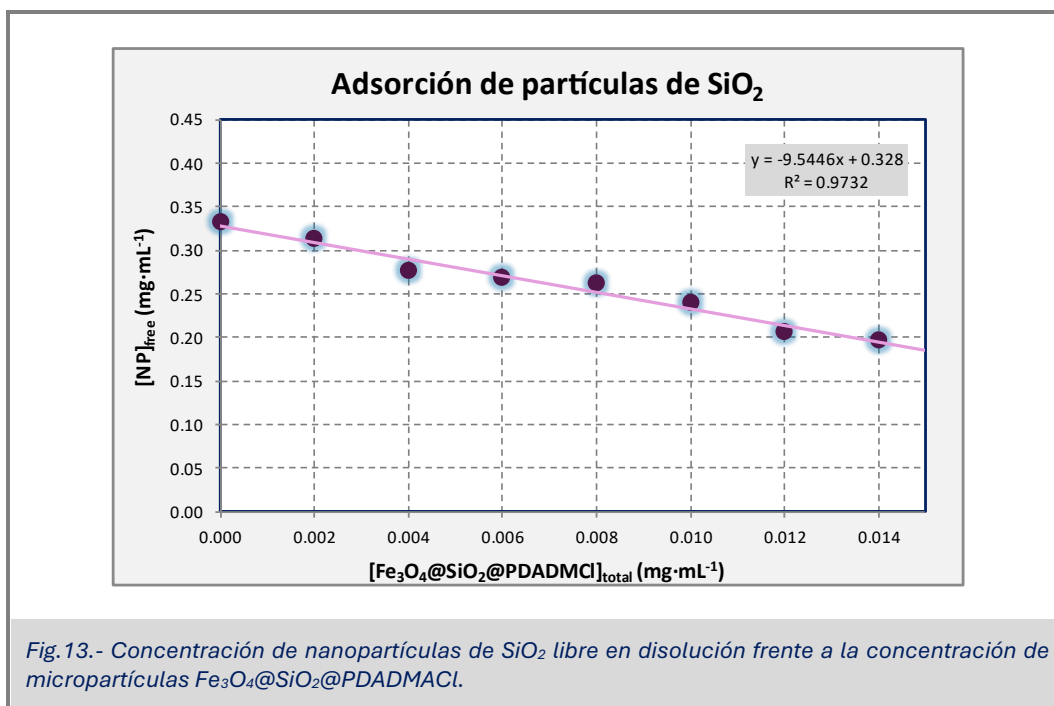


El coeficiente de dispersión de las partículas de sílice a 360 nm, resultó ser 1.89 (mg·mL⁻¹)⁻¹·cm⁻¹, es decir, que una dispersión de concentración 1 mg·mL⁻¹ tendrá una densidad óptica de 1.89.

Conocido el coeficiente de dispersión, es inmediato determinar la concentración de sílice en el sobrenadante de muestras incubadas con las partículas de magnetita simplemente midiendo su densidad óptica:

$$[NP]_{\text{sobrenadante}} = \frac{D.O.}{\epsilon \cdot l}$$

En la Fig. 13, se muestra la recta de adsorción que resulta del experimento de obtener la capacidad máxima de adsorción de partículas de sílice (SiO₂) a las micropartículas magnéticas Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACl.



En base a los resultados que se muestran en la Fig. 13, se puede interpretar que la cantidad máxima que puede adsorber cada miligramo de micropartícula magnética Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACI es de 9.54 miligramos de partículas de SiO₂.

Conviene comparar este resultado con el correspondiente para los dos ligandos solubles anteriormente estudiados. Mientras que para el azul de tripano y para la BSA 1 mg de micropartícula de magnetita era capaz de adsorber 0,0256 y 0,0847 mg de ligando, la misma cantidad de micropartícula magnética puede adsorber una cantidad de sílice 9,54 veces su propia masa (unas 370 veces mayor que la masa de azul de tripano y 112 veces la cantidad de BSA).

El resultado obtenido muestra la extraordinaria capacidad de adsorción de las partículas de magnetita obtenidas para la captura de nanopartículas de sílice en dispersiones acuosas cuya eliminación es prácticamente imposible con los medios habitualmente utilizados en el tratamiento de aguas residuales.

5.5 Adsorción de partículas de látex, LB, a las micropartículas

Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACI

Como apartado final de este TFG, se evaluó la capacidad de las partículas de magnetita recubiertas de sílice y PDADMACI, Fe₃O₄@SiO₂@PDADMACI, para adsorber partículas de látex (que se obtienen a partir de poliestireno) de 100 nm de diámetro. Se eligieron estas nanopartículas como modelo para el estudio de la viabilidad para la captura y eliminación de nanoplasticos.

Para estudiar la adsorción de las partículas de látex, se puede aplicar un modelo similar al utilizado para estudiar las partículas de sílice. Del mismo modo, se puede determinar experimentalmente un coeficiente de dispersión a 360 nm. Los resultados se muestran en la Fig. 14, determinándose un valor de $6.86 \text{ (mg}\cdot\text{mL}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, es decir, que una dispersión de las partículas de látex de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ tendrá una densidad óptica de 6.86.

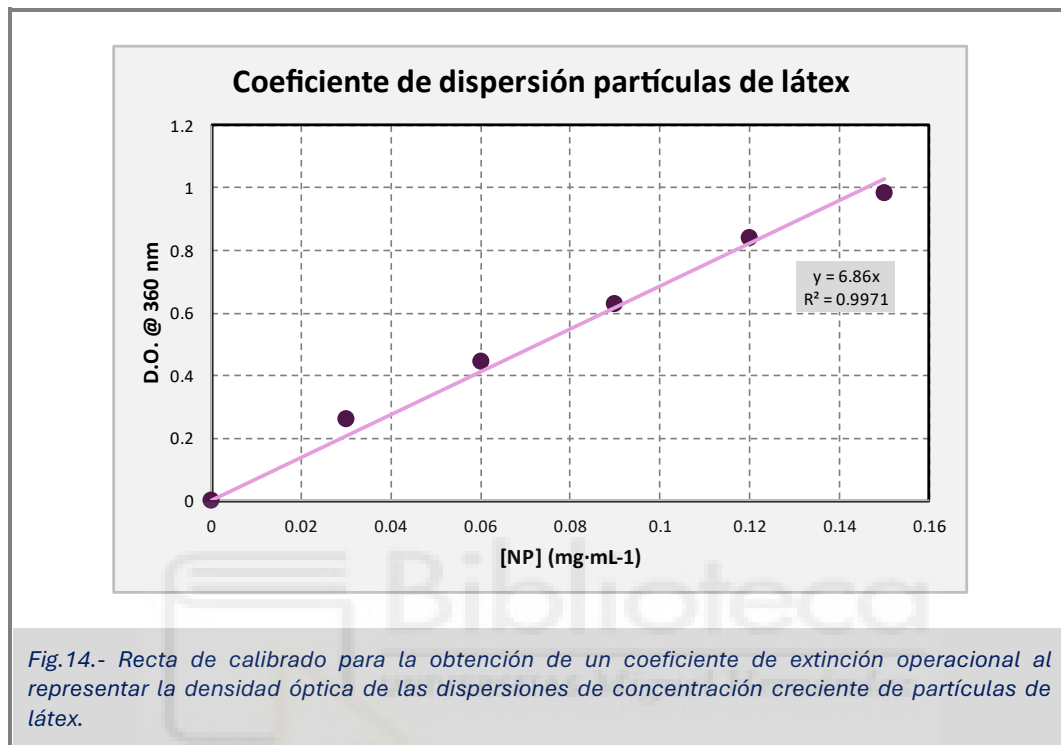
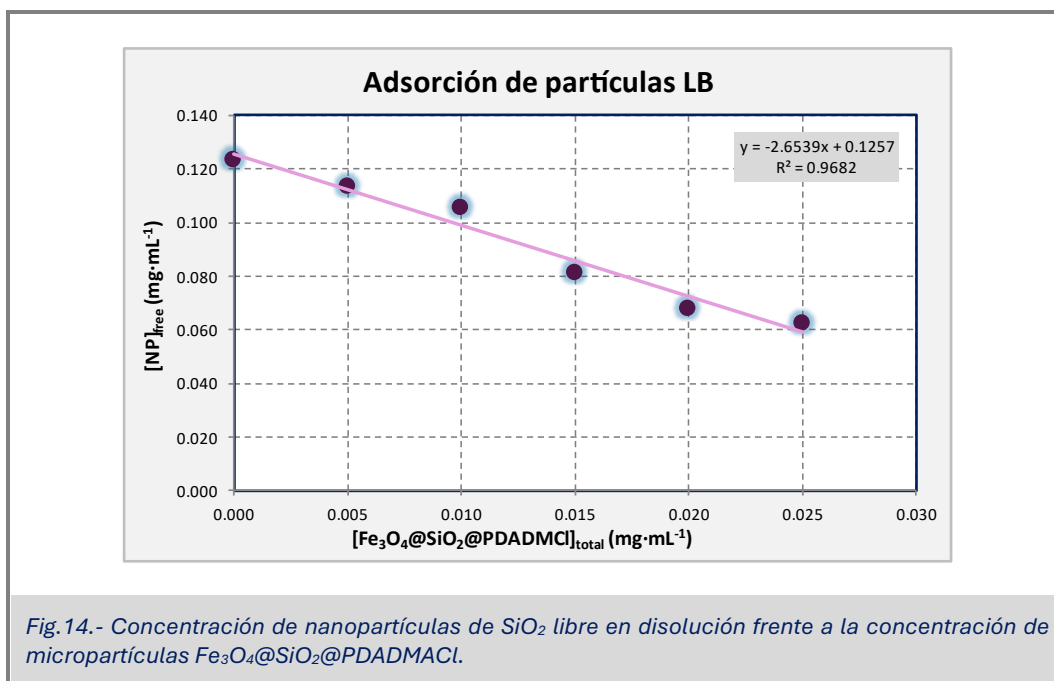


Fig.14.- Recta de calibrado para la obtención de un coeficiente de extinción operacional al representar la densidad óptica de las dispersiones de concentración creciente de partículas de látex.

De forma análoga a como se hizo para el resto de especies químicas estudiadas, se determinó la capacidad máxima de adsorción de partículas de látex a las micropartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$, mostrándose los resultados en la Fig. 14.



Los resultados muestran que 1 mg de las partículas magnéticas es capaz de adsorber 2.65 mg de partículas de látex, lo cual demuestra la elevada capacidad de la micropartículas para eliminar de forma cuantitativa nanoplasticos, un problema de creciente interés.

La capacidad de adsorción de las micropartículas de magnetita para la adsorción de las distintas especies químicas estudiadas, tanto solubles (azul de tripano y BSA) o sólidas (micropartículas de sílice y látex) se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Capacidad máxima de adsorción, $q_{\text{máx}}$, de las micropartículas de magnetita por distintos ligandos.

Ligando	$q_{\text{máx}}$ (mg de ligando por mg de partícula)
Azul de tripano	0.0256
Albúmina del suero bovino, BSA	0.0847
Nanopartículas de sílice (d = 180 nm)	9.54
Nanopartículas de látex (d = 100 nm)	2.65

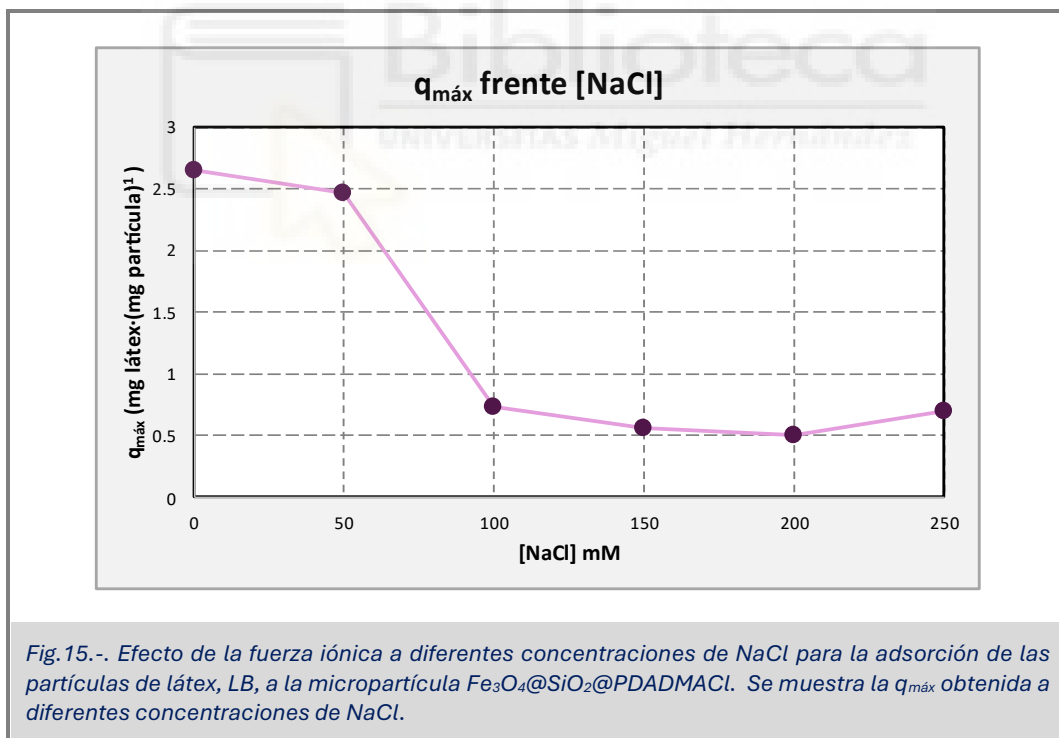
Al analizar los resultados es necesario tener en cuenta que existe una enorme diferencia entre la proporción de masa de los ligandos que se adsorben a la micropartícula de magnetita. Para el caso de el azul de tripano virtualmente toda la molécula está formando parte del recubrimiento. Al aumentar el tamaño del ligando soluble (la BSA tiene una masa molar casi 70 veces mayor) solo una parte de la

molécula está en contacto con la micropartícula de magnetita mientras que amplias regiones de la proteína se encuentran expuestas al disolvente. Podemos afirmar, que mientras que casi el 100 % de la molécula de azul de tripano se encuentra en contacto con la superficie de la partícula de magnetita, solo una pequeña parte de la molécula de BSA se encuentra en la zona de contacto con la micropartícula. Por tanto, a medida que aumenta el tamaño del ligando, es previsible que aumente la masa total de ligando adsorbido.

En el caso de las nanopartículas sólidas, este efecto hace que las micropartículas de magnetita presenten una extraordinariamente alta capacidad de adsorción para nanopartículas de sílice y látex, 9.54 y 2.65 veces, respectivamente, la masa de la primera.

5.5.1 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de las proteínas de látex, LB, a las micropartículas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$

Para estudiar el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de partículas de látex, se ha estudiado el comportamiento de las micropartículas magnéticas $Fe_3O_4@SiO_2@PDADMACl$ en condiciones de salinidad creciente. El experimento se realizó a diferentes concentraciones de NaCl (50, 100, 150, 200 y 250 mM) y se comparó con la capacidad máxima de adsorción ($q_{m\acute{a}x}$) obtenida en ausencia de NaCl.



Los resultados muestran que a medida que aumenta la concentración de NaCl, disminuye la $q_{m\acute{a}x}$ obtenida en los experimentos, aunque se alcanzan valores de $q_{m\acute{a}x}$ prácticamente inalterables para concentraciones de NaCl superiores a 100 mM.

Este fenómeno puede explicarse por la interacción electrostática predominante en la disolución. A diferencia del caso de las proteínas BSA, donde la adsorción se vio afectada principalmente por la fuerza iónica, en el caso de las partículas de látex también interviene una interacción hidrofóbica. Idealmente, la interacción hidrofóbica debería dominar y permitir que las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$ adsorban eficientemente los contaminantes en agua marina. Sin embargo, en este caso, la interacción electrostática parece predominar sobre la interacción hidrofóbica, lo que limita la eficacia de adsorción en presencia de sal.

Los resultados sugieren que en condiciones de alta salinidad, como las encontradas en el agua marina, la capacidad de adsorción de contaminantes por las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$ puede verse comprometida. Esto implica que, para aplicaciones en ambientes marinos, puede ser necesario optimizar las características de las micropartículas o emplear métodos alternativos para mejorar la eficacia de adsorción.

6. Conclusiones

En el marco de este estudio, se han diseñado micropartículas magnéticas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$ para la captura de diversos contaminantes en aguas continentales, incluyendo el colorante azul de tripano, la proteína BSA, partículas de sílice y partículas de látex. Además, se ha investigado su posible aplicación en aguas marinas, evaluando el impacto de la fuerza iónica sobre el proceso de adsorción.

A continuación, se presentan las conclusiones derivadas de estos experimentos:

- Las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$ tienen una capacidad de adsorción moderada frente al colorante azul de tripano (25.6 mg de colorante por mg de micropartícula), que se mantiene eficiente incluso en condiciones de salinidad moderada, lo que sugiere su capacidad para la eliminación de colorantes en aguas de baja y moderada salinidad.
- En el caso de la proteína BSA, la capacidad de adsorción es notablemente mayor (84,7 mg de proteína por mg de micropartícula) y altamente sensible a la fuerza iónica. La predominancia de la interacción electrostática limita la eficacia de la adsorción en soluciones salinas.
- Las partículas de magnetita recubiertas de sílice y PDADMACl muestran una extraordinaria alta capacidad de adsorción de nanopartículas sólidas de sílice o látex (9.54 y 2.65 mg de nanopartícula por mg de micropartícula de magnetita, respectivamente).
- Las micropartículas de magnetita sintetizadas han demostrado una elevada capacidad para adsorber y eliminar nanopartículas de disoluciones acuosas, evidenciando su potencial para el tratamiento de aguas continentales que presenten estos contaminantes.

7. Perspectivas futuras

Los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado pueden poner las bases para:

- La recuperación y reutilización de las micropartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDADMACl}$, aprovechando sus propiedades magnéticas, presenta un potencial significativo y debería ser objeto de futuras investigaciones para optimizar su aplicación en procesos de adsorción.
- Futuros estudios deberían explorar la adsorción de los ligandos estudiados bajo diferentes condiciones de pH y temperatura, así como evaluar la estabilidad y eficiencia a largo plazo de las micropartículas mediante su reutilización.
- La modificación de la superficie de las micropartículas o la incorporación de otros agentes modificadores podría ser necesaria para mejorar la adsorción de contaminantes específicos, como las partículas de sílice.



8. Bibliografía

- Alexiou, C., Jurgons, R., Seliger, C., & Iro, H. (2006). Medical applications of magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(9–10), 2762–2768. <https://doi.org/10.1166/JNN.2006.464>
- Avio, C. G., Gorbi, S., & Regoli, F. (2017). Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 128, 2–11. <https://doi.org/10.1016/J.MARENRES.2016.05.012>
- Brusseau, M. L., Pepper, I. L., & Gerba, C. P. (2019). The Extent of Global Pollution. *Environmental and Pollution Science*, 3–8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00001-X>
- Chandra, S., & Walsh, K. B. (2024). Microplastics in water: Occurrence, fate and removal. *Journal of Contaminant Hydrology*, 264, 104360. <https://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2024.104360>
- del Pilar, R. (2019). Clarificación de un agua residual sintética de una industria cerámica mediante coagulación con poliDADMAC Clarification of synthetic ceramic industry wastewater by coagulation using polyDADMAC. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 40(1), diciembre-marzo.
- Desidery, L., & Lanotte, M. (2022). Polymers and plastics: Types, properties, and manufacturing. *Plastic Waste for Sustainable Asphalt Roads*, 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85789-5.00001-0>
- Duguet, E., Vasseur, S., Mornet, S., & Devoisselle, J. M. (2006). Magnetic Nanoparticles and Their Applications in Medicine. *Nanomedicine*, 1(2), 157–168. <https://doi.org/10.2217/17435889.1.2.157>
- Falke, S., & Betzel, C. (2019). Dynamic Light Scattering (DLS). *Bioanalysis*, 173–193.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2010.11.011>
- Gubin, S. P. (Ed.). (2009). *Magnetic nanoparticles*. Wiley-VCH.
- Gutiérrez, L., de La Cueva, L., Moros, M., Mazarío, E., de Bernardo, S., de La Fuente, J. M., Morales, M. P., & Salas, G. (2019). Aggregation effects on the magnetic properties of iron oxide colloids. *Nanotechnology*, 30(11), 112001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AAFBBF>
- Jiang, B., Lian, L., Xing, Y., Zhang, N., Chen, Y., Lu, P., & Zhang, D. (2018). Advances of magnetic nanoparticles in environmental application: environmental remediation and (bio)sensors as case studies. *Environmental Science and Pollution Research* 2018 25:31, 25(31), 30863–30879. <https://doi.org/10.1007/S11356-018-3095-7>
- Kaszuba, M., Corbett, J., Mcneil, F., & Jones, A. (2010). High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Trans. R. Soc. A*, 368, 4439–4451. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0175>

Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87(1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.09.017>

Kordbacheh, F., & Golnaz Heidari, &. (2023). Water Pollutants and Approaches for Their Removal. *Materials Chemistry Horizons*, 2(2), 139–153. <https://doi.org/10.22128/MCH.2023.684.1039>

Li, S., Zhang, T., Tang, R., Qiu, H., Wang, C., & Zhou, Z. (2015). Solvothermal synthesis and characterization of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 226–231.

Lim, J., Yeap, S. P., Che, H. X., & Low, S. C. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-381/FIGURES/10>

Liosis, C., Papadopoulou, A., Karvelas, E., Karakasidis, T. E., & Sarris, I. E. (2021). Heavy Metal Adsorption Using Magnetic Nanoparticles for Water Purification: A Critical Review. *Materials* 2021, Vol. 14, Page 7500, 14(24), 7500. <https://doi.org/10.3390/MA14247500>

Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D., & Zhu, J. (2017). Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. *Particuology*, 30, 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.PARTIC.2016.06.001>

Muthulakshmi, L., Mohan, S., & Tatarchuk, T. (2023). Microplastics in water: types, detection, and removal strategies. *Environmental Science and Pollution Research* 2023 30:36, 30(36), 84933–84948. <https://doi.org/10.1007/S11356-023-28460-6>

Novoselova, L. Y. (2021). Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure and properties. *Applied Surface Science*, 539, 148275. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148275>

Petralito, S., Spera, R., Memoli, A., D’Inzeo, G., Liberti, M., & Apollonio, F. (2012). Preparation and characterization of lipid vesicles entrapping iron oxide nanoparticles. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 7(SUPPL. 3), S335–S341. <https://doi.org/10.1002/APJ.1653>

Rhodes, C. J. (2018). Plastic Pollution and Potential Solutions. <https://doi.org/10.3184/003685018X15294876706211>, 101(3), 207–260. <https://doi.org/10.3184/003685018X15294876706211>

Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P. R., & Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, 130595. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130595>

Skoog, D. A., Crouch, S. R., & Holler, F. J. (2007). *Principles of instrumental analysis* (6th ed.). Thomson Brooks/Cole.

Spengler, J., & Jekel, M. (2000). Ultrasound conditioning of suspensions – studies of streaming influence on particle aggregation on a lab- and pilot-plant scale. *Ultrasonics*, 38(1-8), 624–628.

Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*, 8(4), 409–427.

Stueber, D. D., Villanova, J., Aponte, I., Xiao, Z., & Colvin, V. L. (2021). Magnetic Nanoparticles in Biology and Medicine: Past, Present, and Future Trends. *Pharmaceutics* 2021, Vol. 13, Page 943, 13(7), 943. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS13070943>

Ullah Khan, A., Chen, L., & Ge, G. (2021). Recent development for biomedical applications of magnetic nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 134, 108995. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2021.108995>

Xiang, Y., Jiang, L., Zhou, Y., Luo, Z., Zhi, D., Yang, J., & Lam, S. S. (2022). Microplastics and environmental pollutants: Key interaction and toxicology in aquatic and soil environments. *Journal of Hazardous Materials*, 422, 126843. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126843>

