

Gestión Ambiental de Nanopartículas

Valdivia Alvarez Y.
Guzmán Martínez F.
Maury Toledo A.
Centro de Estudios Avanzados de Cuba (CEAC)
La Habana, Cuba.
yolice.va@cea.cu

Xuárez Marill L
Instituto Superior de Ciencias
y Tecnologías Aplicadas (InSTEC)
La Habana, Cuba.
lisbetx@instec.cu

Recibido: 27 Octubre de 2014 ; Aceptado: 14 de Enero de 2015

Pág: 96 - 105

RESUMEN- Las nanopartículas (NPs) artificiales se diseñan y fabrican intencionadamente con una morfología, geometría y propiedades específicas. Son producto de la creación del hombre y empleadas en distintos campos de las ciencias como son: la biomedicina, las comunicaciones, la energía, entre otros. Las técnicas de nanocaracterización son importantes para lograr un mayor conocimiento de las características de los nano-objetos, su aplicación y su manejo. Es necesario destacar que las nanopartículas metálicas pueden ser más tóxicas y dañinas que el metal en su estado natural, este aumento de toxicidad se debe a la existencia de un mayor número de átomos superficiales, lo que conlleva a un aumento de su reactividad. El nivel actual de las aplicaciones de las nanopartículas no implica una liberación significativa al medioambiente. No obstante resulta conveniente y necesario comenzar a establecer las bases, que permitan a los órganos regulatorios establecer pautas para la prevención de problemas ambientales futuros, que pueden ser efectos transfronterizos accidentales o no. Las investigaciones actuales muestran, que en el manejo solo se tienen en cuenta dentro del proceso de síntesis y la fabricación de nano-objeto. El resto de las etapas del ciclo de vida del producto, como la fase de utilización y su liberación al medio ambiente así como, la recuperación o reutilización no son consideradas. [1] [2]

Palabras Clave: nanopartículas metálicas, gestión ambiental de nano-objetos, manejo de material nanoestructurado.

6.1. Introducción

Gestionar compuestos nanoestructurados de manera adecuada constituye una prioridad para el sector científico, industrial y para la sociedad en general, si se tiene en cuenta que en la actualidad no existen procedimientos estandarizados incorporados en la legislación actual, ni técnicas fiables o sistematizadas para su cuantificación en matrices complejas, ni tampoco existen diseños metodológicos generalizados para su gestión.

Por ejemplo, las normas para la contaminación en agua por metales pesados y los requerimientos impuestos a las industrias no tienen en cuenta si ese metal está o forma parte de un nanomaterial sino que solamente se refiere a su composición química y a porcentuales y no a sus dimensiones ni patrones. Al tener otras variables necesarias para la caracterización de un material y al evaluar su posible impacto en el ambiente, las normas existentes o los métodos tradicionales necesitan modificaciones o inclusiones. En este mismo sentido, se puede constatar que no existe tampoco una comprensión total ni datos lo suficientemente amplios de cuál es el comportamiento de dichos nanomateriales en matrices complejas como aquellas que caracterizan las muestras ambientales. Se abre por tanto un campo no totalmente explorado para el estudio de los materiales en este tipo de contexto lo cual debe conducir a la incorporación, revisión o modificación de los indicadores tradicionales existentes. Por ejemplo, de la capacidad de adsorción que poseen ciertos nanomateriales y de sus posibilidades de perforar la membrana celular, además de que fronteras más profundas pueden ser violentadas por la incidencia de estos en organismos vivos con un posible efecto, evaluados parcialmente en el ambiente. Cobra por tanto la gestión ambiental de este tipo de compuestos creados por el hombre, una necesidad imperiosa para el desarrollo presente y futuro de la humanidad. Cada día se percibe con mayor intensidad la creciente preocupación mundial por la protección, conservación, defensa y mejora del medio ambiente, dadas las alteraciones que sufre y que amenazan la preservación de todas las formas de vida encaminada a lograr la máxima racionalidad.

En la actualidad se presencia una nueva revolución científica y tecnológica basada en la capacidad desarrollada de medir, manipular y organizar la materia a escala nanométrica. Esta actuación cambia la manera de pensar, hacer y elaborar los materiales.

La investigación se concentrará en el estudio de la dinámica de las nanopartículas de óxido de hierro en el suelo. La utilización de suelos en este estudio obedece en primer lugar al papel importante que desempeña desde el punto de vista ambiental, ya que, entre otros factores el mismo puede considerarse como un reactor bio-físico-químico en donde se descompone material de desecho que es reciclado dentro de él [3], a lo que se puede añadir que los mismos constituyen matrices complejas que en general han sido poco estudiadas desde el punto de vista del comportamiento de nanoestructuras artificiales en su interacción con sus componentes. En este sentido cabe señalar que gestionar nano-objetos de manera adecuada constituye una prioridad para el sector científico, al identificarse que el nivel del mismo no está establecido en la legislación actual.

Desde el punto de vista de normativas y legislaciones, a nivel internacional se han encontrado algunos prototipos que provienen de un documento elaborado por BSi, PD 6699-2:2007 el cual recoge información del Departamento de energía de los Estados Unidos (DOE 2007) y de la agencia de medio ambiente británica (EA) que se aplican a residuos que contienen nanomateriales líquidos y sólidos [4]

que incluyen:

- Nanomateriales puros.
- Objetos o artículos contaminados con nanomateriales (filtros, equipos de protección como guantes, mascarillas, monos de trabajo desechables, material de laboratorio, etc).
- Suspensiones líquidas que contengan nanomateriales.
- Matrices sólidas que contienen nanomateriales o tienen nanoestructuras que se puedan desprender o romper en contacto con el aire o agua o cuando estén sometidos a algún tipo de fuerza mecánica.

En esta documentación falta por abordar los posibles efectos que los nanomateriales tienen sobre el medio ambiente lo cual de una forma u otra pueden tener también consecuencias para la salud humana incluso, a largo plazos, por lo que resulta preciso describir su manejo en cada proceso teniendo en cuenta que puede diferir de uno a otro.

Una de las limitaciones que impide la clara implantación y comercialización de productos basados en nanotecnología, es la ausencia de claridad científica sobre los efectos potenciales sobre la salud de la exposición ocupacional a las nanopartículas.

En publicaciones recientes en noviembre 2012 por “Carboninspired, Red para la transferencia de conocimiento en nanomateriales” afirman que Canadá ha desarrollado la primera norma ISO sobre Nanotecnologías (CSA Z12885) para garantizar la seguridad en los lugares de trabajo. La norma sigue reconocidos enfoques a la gestión de riesgos, e incluye la identificación de peligros, procedimientos de evaluación de riesgos, necesidades de formación y la participación de los trabajadores. La CSA Z12885 contiene revisiones a la norma ISO / TR 12885 y orientación adicional para reflejar las prácticas canadienses y las consideraciones de seguridad.

Por otra parte La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), publicó en su Boletín informativo del órgano técnico de normalización, la AEN/GET 15 “Nanotecnologías”. Hasta el momento constituye una propuesta de norma internacional que se encuentra en periodo de consulta a los miembros nacionales de ISO. [5] La Organización Internacional de Normalización (ISO) sigue trabajando en las Normas de términos y definiciones de nanotecnologías (Serie ISO/TS 80004), y en las guías metodológicas de Clasificación y Categorización de nanomateriales (Serie ISO/TR 11360). Por su parte Francia en los años 2009 y 2010 adoptó las leyes Grenelle I y II además del Decreto 2010 No 2012-232 y 2012-233 durante el 2012, para satisfacer las inquietudes de los conocimientos de los nanomateriales en el mercado, la trazabilidad y la evaluación de su riesgo para la protección de la población y el medio ambiente. Por lo tanto, el gobierno francés ha emprendido un conjunto completo y coherente de acciones para comprender y gestionar el uso de nanomateriales. Cada año, las empresas y los laboratorios deben reportar las cantidades y usos de los nanomateriales que producen. Las declaraciones y los datos que contienen, son gestionados por HANDLE que es la Agencia Nacional de Seguridad Alimentaria, Medio Ambiente y Trabajo. [6] Todo lo antes expuesto apunta a promover el desarrollo de métodos, herramientas e indicadores para evaluar el vínculo entre fuente y la exposición, la exposición y la dosis, la dosis y los efectos sobre la salud [7] cobrando fuerza la determinación del tamaño y de los posibles patrones.

6.2. Materiales y Métodos

Hasta el momento sólo algunas técnicas analíticas cuantitativas para medir NPs en los sistemas naturales están disponibles en la literatura [8] lo que implica una deficiencia para gestionar y controlar su aparición en el medio ambiente. El hierro es abundante en la corteza terrestre, además de presentar buenas propiedades catalíticas, alta reactividad química, alta estabilidad térmica y especiales propiedades conductoras. [9]

En este trabajo se realizó el estudio de nanopartículas basadas en óxido de hierro como referencia para ser aplicable a otras matrices. Las nanopartículas (NPs) se sintetizaron por el método de coprecipitación a partir de sales de hierro dos y hierro tres. En este proceso se obtienen nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita) recubiertas de ácido oleico, con un tamaño promedio aproximado de 10 nm (NPs). [10]

Se utilizaron como patrones de referencia R060190 para la hematita, Florence mine, Egremont, Cumbria, England; Fe_2O_3 ; RRUFF y R060222 para la magnetita, Cerro Huañaquino, Potosi Department, Bolivia; $\text{Fe}_2+\text{Fe}_3+2\text{O}_4$; RRUFF.

6.3. Evaluación del comportamiento de las nanopartículas de óxido de hierro en el suelo.

Para la preparación de la muestra se tomó de la parte superior del suelo no más de 5 cm de espesor y se secó en una estufa durante 48 horas a una temperatura constante de 180°C . Las muestras de suelo fueron Ferralítico Rojo y Arcilloso. Luego se maceró por separado cada una para la homogenización de las mismas. Se pesaron 2 g de cada tipo de suelo para conformar las muestras y el blanco. Las muestras de suelo-NPs se doparon con 100 mg de nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita). Se agitó con agitador magnético por un espacio de 2h para lograr turbulencia. Posteriormente se dejó reposar por un plazo de 7 días. El equipo empleado fue el Microscopio de Barrido de Sonda con Espectrómetro RAMAN acoplado, fig.1 [11]. Para el análisis por Espectroscopía RAMAN, se tomó una porción de cada muestra y se prensó en forma de pastilla de aproximadamente 0.3 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor.

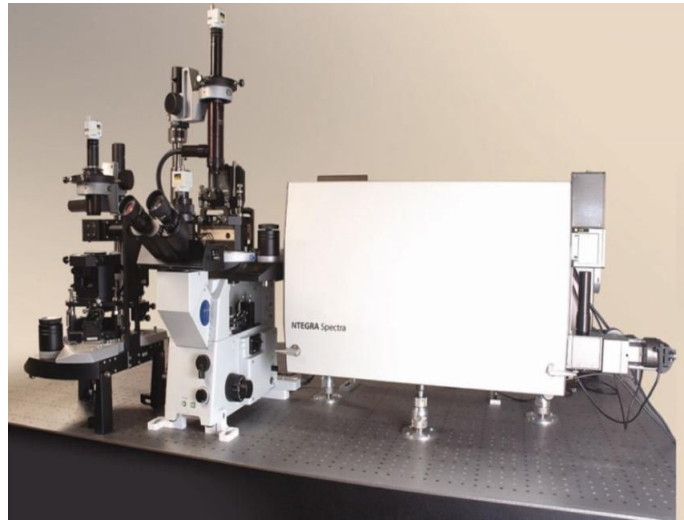


Figura 6.1: Microscopio de Barrido de Sonda con Espectrómetro RAMAN acoplado. Modelo: SPECTRA, NT-MDT.

Mediciones Raman

- Temperatura: $(25 \pm 3)^\circ \text{C}$
- Humedad relativa: $(45 \pm 5)\%$
- Microscopio invertido IX71 de Olympus con objetivo de 100X

N.A	θ ($^\circ$)	Ω
0.90	64.16	3.544
λ (nm)	d_0 (μm)	A_0 (μm^2)
473	0.23	0.041
633	0.31	0.074

Cuadro 6.1: Parámetros del objetivo empleado

- Elemento sensor: Andor CCD enfriado por Peltier a -40°C , 1024 x 128 pixeles, tamaño de pixel $26 \mu\text{m}$
- Monocromador: MS 5004i simple con distancia focal de 520 mm, red de difracción de 600 líneas con un poder dispersivo en el orden del nm/mm
- Tiempo de exposición: 20 s

- Aperturas de slit (SW): 100 μm
- Potencia irradiada: 1 MW/ cm^2

Longitud de Onda del Láser (nm)	473	633	785
Resolución cm^{-1}	32	18	11

Cuadro 6.2: Longitud de onda del laser y resolución de las mediciones

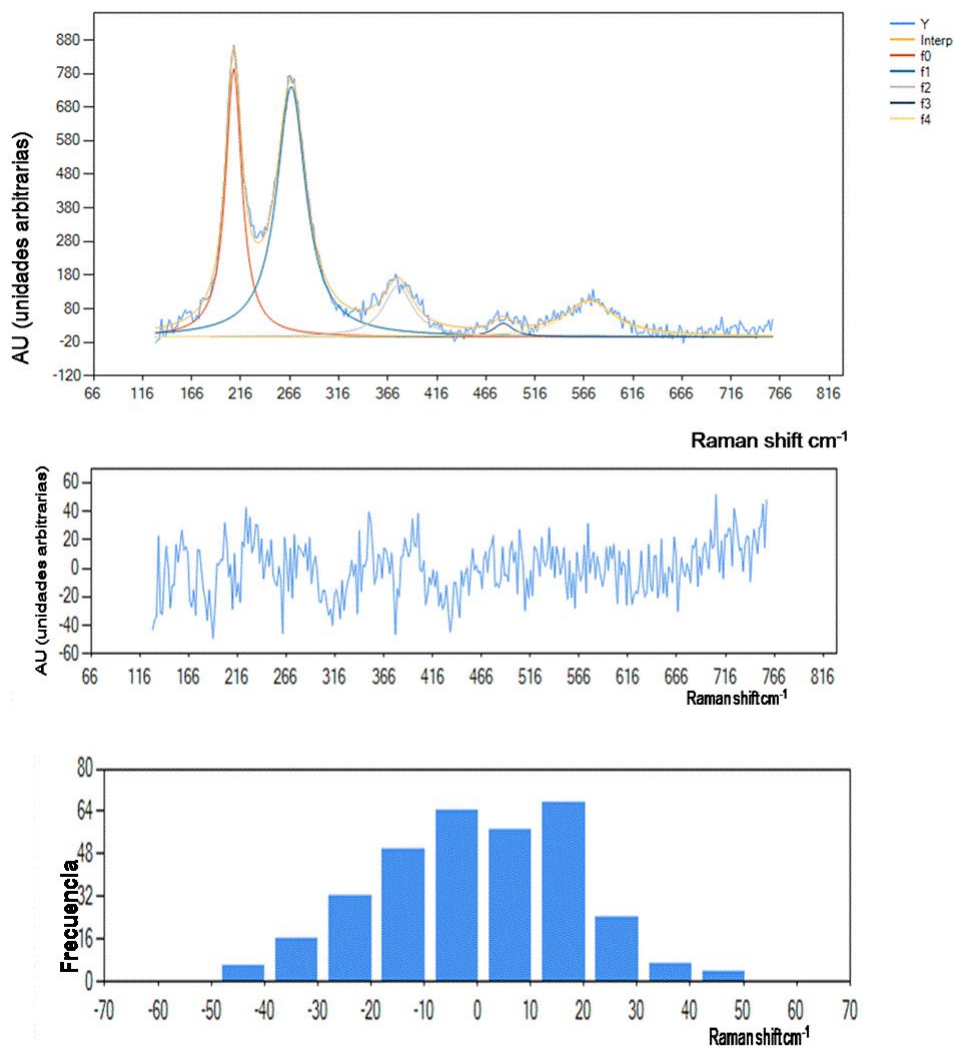


Figura 6.2: Procesamiento de la señal Raman

6.4. Resultados y Discusión

Para determinar la presencia de las nanopartículas en la matriz suelo se utilizó, como técnicas de rastreo la Microscopía de Barrido de Sonda con Espectrómetro RAMAN, su análisis no destructivo permite una buena alternativa para el trabajo con el matrices ambientales.

En la preparación de las muestra se evidenció el cambio de coloración al dopar con nanopartículas. La muestra de suelo arcilloso (A-Nps) cambió de anaranjado amarillento a color carmelita y la de suelo ferralítico (F-Nps) de carmelita marrón a carmelita negruzco. En las imágenes ópticas, independientemente del aumento se observa falta de homogeneidad en las muestras lo que indica que debe buscarse otro procedimiento para su preparación. Como resultado se encontró que existen señales en la muestra (F-Nps) que coinciden con el patrón de la Magnetita y Hematita, esta última es un polimorfo alfa de la magnetita. En el blanco para suelo ferralítico Rojo (Bf) no se encontraron estas señales lo que demuestra que ambas contribuciones deben estar originadas por las nanopartículas.

El efecto matriz debe ser estudiado pues no se encontró señal en el caso del suelo arcilloso con nanopartículas (A-Nps), aun cuando las concentraciones son iguales. La Fig.2 indica un ajuste de una región del espectro de la muestra (F-Nps) conjuntamente con el residuo y se histograma. Se observan fenómenos dependientes de la longitud de onda incidente como fluorescencias para las longitudes de onda de 473 y 633 nm que disminuyen al emplear el laser más energético. Todos estos fenómenos se eliminaron al emplear filtros de Savitsky-Golay, Wavelet Daubechies o Polinomios ortogonales. Los ajustes se realizaron por el método de mínimos cuadrados no lineales en la variante Levenberg-Marquardt. El mismo demuestra la calidad del ajuste, ya que el residuo es pequeño y normal.

Los valores de las posiciones de los picos con señal Raman para la muestra (F-Nps). En la tabla 3 para la hematita y la tabla. 4 para la magnetita.

	F-Nps			R060190 ¹	Diferencia
Longitud de Onda del láser (nm)	473	633	785	745	
Picos Raman (cm⁻¹)	160,959	x	x	x	x
	215,41	208,896	221,1	223,4	-2,3
	x	x	239,88	x	x
	282,58	267,6	288,319	288,886	-0,567
	397,25	376,45	405,073	406,11	-1,037
	489,7	483,7	493,29	495,07	-1,78
	598,03	572	606,76	607,55	-0,79
	x	1068,1	x	x	x
1298,3	1241,5	x	x	x	

Cuadro 6.3: Detección de hematita en la muestra F-Nps

	F-Nps	R060222 ²	Diferencia
Longitud de onda del laser (nm)	473	532	
Picos Raman (cm⁻¹)	685,4	675,07	10,33
	1378,2	1331,8	46,4
	1575,8	1529,3	46,55
	5		

Cuadro 6.4: Detección de Magnetita en la muestra F-Nps

Se observa en ambos casos la presencia de Magnetita y Hematita la primera mucho más concordante. En el segundo caso puede que estos picos sean más sensibles a la longitud de onda de radiación y por ello la mayor diferencia. Cuando se obtenga mejor homogeneidad se podrán realizar imágenes Raman y observar la dispersión de estas en la matriz, es decir si se aglomeran o se dispersan. Además debe estudiarse el límite de detección del protocolo para establecer la máxima dilución detectable. Con estos resultados se puede establecer las condiciones primarias para el monitoreo de nano-objetos en matrices ambientales con el empleo de la técnica de Microscopía antes mencionada.

6.5. Conclusiones

Como se mencionó, existen pocos estudios sobre las técnicas que permitan la identificación y cuantificación de la presencia de nano-objetos en el medio ambiente, no se han elaborado normas ni estrategias de gestión de nano-objetos artificiales en matrices ambientales.

En este contexto, en el presente trabajo se abordó las posibilidades de detección de nanopartículas artificiales en matrices complejas en dos tipos de suelos con la finalidad de evaluar como las

técnicas conocidas de caracterización pudieran ser empleadas para sustentar la idea de que es posible establecer indicadores de la presencia de dichos compuestos en muestras ambientales. Como caso de estudio se seleccionó como nanopartícula incorporada, a la magnetita (Fe_3O_4) previamente caracterizada, en dos tipos de suelo: arcilloso y ferralítico. La selección preliminar de estos tipos de suelos obedeció a la posibilidad de que en el suelo ferralítico con contenido de hierro pudiera enmascararse la presencia de nanopartículas. Los resultados muestran la presencia de las citadas nanopartículas mediante la técnica de Microscopía de Barrido de Sonda con Espectrómetro RAMAN acoplado. La misma permitió monitorear la presencia de nano-objetos en matrices complejas como el suelo correspondiente a la muestra F -NPs a pesar de que el procedimiento empleado puede ser mejorado.

Interesante resulta señalar que en esta primera aproximación, los resultados indican el papel de la preparación de las muestras en la determinación de las citadas nanoestructuras desde el punto de vista de la homogeneidad. De igual forma se requiere un estudio sistematizado de las concentraciones con vistas a poder discernir los límites de detección al menos con este tipo de espectroscopia.

Otros estudios con otros tipos de nanocompuestos y el empleo de otras técnicas de caracterización están en progreso, con el objetivo final de poder establecer métodos confiables e indicadores pertinentes para la gestión segura de compuestos nanoestructurados.

Bibliografía

- [1] KÖPFFER, W. ET AL. *Nanotechnology and Life Cycle Assessment. Synthesis of Results Obtained at a Workshop* Washington DC, 2-3 October 2007.
- [2] MAYER, D. ET AL. *An examination of existing data for the industrial manufacture and use of nanocomponents and their role in the life cycle impact of nanoproducts* Environ. Sci.Technol., 43(5):1256-1263. 2009.
- [3] HILLEL, D. *Environmental Soil Physics: Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations*. 1998.
- [4] INSTITUTO SINDICAL DE TRABAJO, AMBIENTE Y SALUD. *Medidas preventivas y de control para nanopartículas y nanomateriales* [Folleto]. Realizado por el Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS). Depósito Legal: M-0000-2008. España. 2008.
- [5] AENOR. *Actualidad Normativa – Nanotecnologías. Boletín informativo del órgano técnico de normalización de AENOR: AEN/GET 15 “Nanotecnologías”* N°1, Marzo 2010. SEDE SOCIAL, Génova- MADRID. 2010.
- [6] MD ET L'ÉQUIPE. *Le registre R-Nano - La déclaration annuelle des "substances à l'état nanoparticulaire"*.^{en} France. 2012. (dernière modification 26 février 2014). Disponible en: <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=DeclarationObligatoireNanoFrance> Consultado: (06/05/2014).
- [7] FILSER, J., AND KÖSER, J. *Environmental Impact Assessment for Nanotechnologies: Integrating the Ecological and the Chemical Perspective*. Centre for Environmental Research and Sustainable Technology Dept. of Ecology Dept. of Sustainable Chemistry. Meeting, March 23-26, 2011.
- [8] *La Universidad de Zaragoza desarrolla una nueva técnica para detectar y caracterizar nanomateriales* 2013. Disponible en: http://www.heraldo.es/noticias/sociedad/2013/10/01/la_universidad_zaragoza_desarrolla_una_nueva_tecnica_para_detectar_caracterizar_nanomateriales_251278_310.html. Consultado (17/01/2014).
- [9] GINO PICASSO, G. *Catalizadores nanoestructurados basados en óxido de Fe para la combustión de n-Hexano*. Rev Soc Quím Perú. 75 (2) 2009.
- [10] GONZÁLEZ-ALFARO, Y ET AL. *Multifunctional Porous Materials Through Ferrofluids* Adv. Mater. 2011, 23, 5224-5228. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, Y. González-Alfaro, Spanish Patent 201030333, 2010; PCT ES2011/070145, 2011
- [11] NT-MDT *Microscopio de Barrido de Sonda con Espectrómetro RAMAN acoplado. Modelo: SPECTRA* 2012. Disponible en: <http://www.ntmdt.com/afm-raman/ntegra-spectra>