

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN

4.1 Contaminación del suelo

En este estudio fueron utilizadas muestras de suelo contaminado artificialmente. Las ventajas de contaminar deliberadamente un suelo según Lim, *et al.* (2004) son que a más de que se consiguen muestras homogéneas, la concentración y especiación de los metales, se logra en un periodo de contaminación controlado. Esto puede minimizar la ambigüedad en la extracción que resulta de la heterogeneidad de la muestra. Además, se erradican otras fuentes potenciales de ambigüedad. De todas formas se espera que los suelos contaminados en el laboratorio puedan arrojar mejores eficiencias de extracción comparados con suelos en campo, ya que los metales pesados en las muestras del laboratorio tienden a estar presentes en las fases más móviles así en la fase intercambiable, la fase de carbonato o en las fracciones óxido reducibles. En un estudio realizado por Macauley & Hong, (1995) se demostró que no existe diferencia significativa en cuanto a la efectividad de la remoción del compuesto objeto en suelos frescos contaminados artificialmente y suelos envejecidos durante 25 días. Sin embargo, según Lim, *et al.* (2004), para minimizar esta discrepancia entre los suelos de campo y los contaminados en el laboratorio, éstos últimos deben ser envejecidos durante 42 días antes de la extracción para asegurar la exposición de cada partícula de suelo a la contaminación.

4.2 Extracción de níquel a través del método de digestión ácida.

De los dos tipos de ácidos que se utilizaron, se comprobó que la mezcla 1N de HNO₃: HCl en proporción 3:1 fue más efectiva en cuanto a la extracción del níquel comparada con la solución 2N de H₂SO₄. Las técnicas de digestión ácida normalmente no son digestiones totales (Greenberg, *et al.* 1992), algunas muestras pueden requerir adición

de otro ácido para lograr una digestión completa. El HNO_3 es uno de los más utilizados para digerir carbonatos. Con la mezcla HNO_3 -HCl (3:1) se obtienen altas recuperaciones en la mayoría de metales (Totland *et al.* 1992). En este caso se presume que el HNO_3 necesitó del HCl para trasladar el níquel asociado a material particulado a su forma libre. Mientras que el H_2SO_4 no logró una digestión completa ya que para eso requeriría del HNO_3 y calentamiento. La mezcla de los ácidos HNO_3 - H_2SO_4 proporciona buenos resultados para la determinación de arsénico y mercurio. (Adelaju *et al.* 1983)

La concentración del metal en el suelo juega un rol determinante, pues a medida que el contenido de níquel en el suelo aumenta, el porcentaje de extracción ácida del metal disminuye. Como puede apreciarse en el gráfico de perfil de la figura 3.2, los mayores porcentajes de extracción de níquel se observan a concentraciones bajas como 10 y 20 mg/kg. Aunque la mezcla HNO_3 :HCl resultó más efectiva, el porcentaje de extracción del níquel es inversamente proporcional a la concentración inicial de éste en el suelo y en el mejor de los casos se remueve aproximadamente un 49% del metal, porque la fracción intercambiable del suelo no es elevada (10,5 meq/100g) por lo que no es posible transferir más níquel a la fase ácido. El resto del metal permanece en el suelo en las fracciones carbonatadas, orgánicas, inorgánicas (óxidos, sulfuros) y residuales.

Adicionalmente, la extracción ácida requiere un período de extracción más prolongado. Otro factor que desfavorece a la digestión ácida son los costos operacionales ya que se requiere una solución extremadamente ácida $\text{pH} < 2.0$ y los costos de los químicos aumentarían significativamente. Por otro lado, la solución ácida puede causar una extensiva disolución de minerales del suelo, la alteración de las propiedades físicas, químicas y biológicas y la desintegración de sus estructuras (Macauley & Hong, 1995). Como consecuencia, el suelo no sería apropiado para la vegetación. Este procedimiento dejaría ácido el suelo tratado; por consiguiente, se incrementaría la lixiviación futura de metales residuales desde el suelo tratado. En este contexto, los nanodendímeros pueden ser más

amigables con el ambiente en lo que respecta a la limpieza de suelos contaminados con metales pesados.

4.3 Utilización de nanodendímeros para la remoción de níquel.

Los nanodendímeros a diferencia de los ácidos no afectan las propiedades físico-químicas del suelo y además son solubles en agua.

Éstas macromoléculas tienen varios grupos donadores de electrones capaces de formar numerosos enlaces covalentes con iones metálicos. Los iones metálicos, como el níquel, son ácidos de Lewis, puesto que pueden compartir pares de electrones cedidos por los ligandos, los cuales en consecuencia se comportan como bases de Lewis (N, O). La mayoría de los iones de los metales de transición son susceptibles de recibir seis átomos por ligadura (Harris, 1992).

Según Yinhui & Zhao (2005), los nanodendímeros pueden ser vistos como ligandos multidentados multifuncionales, que contienen átomos donadores en el interior de la macromolécula, así como también grupos funcionales terminales como COOH, NH₂ y OH. Consecuentemente, la captura del níquel, por los nanodendímeros, puede estar relacionada con siguientes mecanismos: complejamiento con átomos donadores externos, complejamiento con átomos donadores internos, como el nitrógeno y el oxígeno, interacción electrostática con grupos terminales cargados y otras interacciones no específicas como la encapsulación física en las cavidades internas, interacciones con iones con carga contraria atrapados en el interior de la macromolécula o con moléculas de agua.

Según Polole & Owens, (2007) las estructuras supramoleculares que contienen metales de transición tienen forma de cuadrados moleculares con un alto nivel de simetría. Diallo *et al.* (2004) utilizaron absorción extendida de rayos X y observaron la formación de complejos octaédricos en los que el metal central está coordinado con cuatro aminas terciarias del nanodendímero y dos moléculas de agua en el interior del mismo.

Cada molécula del nanodendímero PAMAM G4.5 posee tanto nitrógenos como oxígenos en su interior que actúan como átomos donadores y 128 grupos carboxílicos. Por lo tanto, potencialmente se unen a los cationes en varios sitios de coordinación. Además, cuando estos átomos de nitrógeno y oxígeno se unen a un ión metálico, los átomos ligandos pierden sus protones. Adicionalmente, Yinhui & Zhao (2005) verificaron que un ión de cobre puede formar cuatro enlaces de coordinación con dos grupos carboxílicos vecinos y con dos átomos de nitrógeno adyacentes. Además operan las interacciones electrostáticas entre el Cu^{+2} y los grupos COO^- lo que fomenta la afinidad.

En sistemas acuosos el níquel puede dispersarse libremente en el agua, esta particularidad le permite utilizar la capacidad que captura del nanodendímero tanto interior (macroporos) como la de los grupos funcionales. A diferencia de los sistemas homogéneos, cuando se pretende capturar un metal pesado previamente adsorbido en el suelo, se requieren los siguientes pasos: i) El transporte de las moléculas de nanodendímeros libres de metal pesado que se encuentran en solución acuosa hacia la interfase agua-suelo, ii) la unión de los nanodendímeros con el metal pesado adsorbido en la superficie del suelo, iii) la desorción de los complejos nanodendímero-metal de la superficie del suelo y iv) finalmente, la difusión de estos complejos hacia la fase acuosa (Yinhui & Zhao, *et al.* 2005).

Según Ottaviani, *et al.* (1997) debido a que la capa final de los PAMAM G4.0 y G4.5 es muy rígida y densa, físicamente sólo los grupos superficiales, o cercanos a la

superficie (incluidos los grupos funcionales terminales y algunas aminas terciarias cercanas a la superficie) de los nanodendímeros pueden llegar a tener contacto con los iones de níquel situados en la superficie del suelo. Por consiguiente, la eficiencia de la remoción del metal del suelo dependería tanto de la afinidad como del número de colisiones entre los iones de níquel y los grupos funcionales del nanodendímero.

En cuanto a la concentración inicial de níquel en el suelo, el porcentaje de metal extraído a partir de un suelo contaminado con 100 mg/kg de níquel no fue significativamente diferente al obtenido a partir de aquel que contuvo 200 mg/kg de níquel. Sin embargo el nanodendímero que capturó la mayor cantidad de níquel (87,42%) fue aquel con grupos carboxílicos embebidos en su matriz (PAMAM G4.5) a una concentración del 0,1%. Según Yinhui & Zhao (2005), mientras más alta es la concentración del nanodendímero, más colisiones entre los iones y los grupos terminales de las macromoléculas se producen, lo que da como resultado mayor remoción. Para hacer uso de la capacidad de unión interna del nanodendímero, se requeriría mayor transferencia del metal objeto hacia el interior de la macromolécula, proceso que sería mucho más lento.

Sekowski *et al.* (2009) logró un porcentaje de remoción de metal del 90% usando el PAMAMG3.5-COOH, esto se debe a que las ramificaciones del PAMAMG3.5 son mucho más flexibles que las del PAMAMG4.5. Además el impedimento estérico es mayor en el PAMAMG4.5 que en el PAMAM G3.5, por lo que la estructura éste último permite la captura de más iones del metal.

A pesar de que no existe un valor de pK_a en la literatura para el G4.5-COOH, Manriquez *et al.* (2003) reportan que el pK_a promedio es 3.79 para los grupos terminales del compuesto análogo cercano el PAMAM G3.5-COOH. Este valor bajo de pK_a sugiere que a pH mayor a cinco los grupos terminales del G4.5-COOH se encuentran disponibles para unirse con iones metálicos. Ottaviani *et al.* (1994) detectaron mediante resonancia

paramagnética electrónica (RPE) señales fuertes para complejos (Cu-N₂O₂) entre cobre y grupos terminales del PAMAM G2.5-COOH a pH menor a 4.

En investigaciones anteriores Yinhui & Zhao (2005) consideran dos sitios de protonación en cada molécula de nanodendímero, las aminas terciarias internas y los grupos funcionales terminales. Diallo, *et al.* (1999) reportaron que las constantes de ionización (pK_a) para los nanodendímeros G4.0-NH₂ son 6.30-6.85 para las aminas terciarias internas y 9.00-10.29 para las aminas primarias terminales. Según Niu *et al.* (2003) los valores de pK_a para las aminas internas del nanodendímero G4.0-OH son aproximadamente 6.30. Además se cree que la protonación en los microambientes internos se efectúa a pH más bajos que en la superficie. El pK_a de las aminas internas es 1-2 unidades de pH inferiores al de sus análogos monoméricos, mientras que el pK_a de los grupos terminales es casi el mismo que el de sus análogos monoméricos. Niu *et al.* (2003) atribuyó esta diferencia entre las aminas internas y terminales al microambiente hidrofóbico que existe dentro del nanodendímero.

El alto porcentaje de remoción de níquel obtenido por el PAMAM G4.5-COOH, se le atribuye a que tiene un diámetro hidratado mayor al de PAMAM G4.0-OH, por lo tanto los sitios de unión disponibles para el metal se incrementan. Según Diallo *et al.* (1999) se obtienen altas remociones de metal cuando la superficie del nanodendímero está superpoblada debido al aumento del número de COOH terminales. Esto hace que la macromolécula se empaquete y se fomente la interacción de los iones metálicos con los nitrógenos terciarios de las aminas ya que su pK_a reportado es 6.3 por lo que al pH =7 en el que se trabajó se encuentran desprotonadas.

Se mantuvo un pH= 7.0 ya que según Yinhui & Zhao (2005) si se bajara el pH aumenta la protonación de los sitios formados por bases débiles o de los ácidos débiles que

constituyan al nanodendímero y consecuentemente, se reduce la capacidad de unión con el metal pesado.

4.4 Afinidad del níquel, cadmio, calcio y magnesio hacia los nanodendímeros.

Se seleccionaron cationes electrostáticamente idénticos, los cuatro tienen dos cargas positivas. De todas maneras, el níquel y el cadmio funcionan como ácidos de Lewis fuertes o aceptores de electrones y relativamente cationes suaves. Mientras que el calcio y el magnesio funcionan como ácidos de Lewis débiles.

Los altos porcentajes de remoción de níquel y cadmio se deben a las interacciones ácido-base de Lewis, ya que estos cationes no son esféricamente simétricos, y su configuración electrónica no es igual a la de los gases inertes por lo tanto, forman complejos de esfera interna con ligantes que contienen átomos de oxígeno y nitrógeno (donadores de electrones) porque pueden aceptar electrones debido a que su última capa no está llena. Mientras que el calcio y el magnesio tienen su capa electrónica más externa llena y la formación del octeto está satisfecha (SenGupta, 2002).

Se presume que los porcentajes de remoción de níquel y de cadmio por parte del nanodendímero PAMAM G4.5 (92,7% y 79,7%, respectivamente, pueden ser atribuidos a la formación de complejos metálicos fuertes y estables que superan al enlace de adsorción entre los metales pesados y los sólidos del suelo. Además, el catión divalente calcio que fue adicionado funciona como electrolito y puede reemplazar o desorber del suelo a los metales níquel y cadmio mediante el mecanismo de intercambio catiónico (Lim, *et al.* 2004).

Según SenGupta (2002), los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} son cationes esféricamente simétricos y con una configuración electrónica similar a la de los gases inertes. Estos cationes forman complejos de esfera externa con ligantes fuertes que contienen átomos donadores de oxígeno. Adicionalmente, su afinidad con ligantes de nitrógeno es baja.

Los porcentajes de remoción de calcio bajos son atribuidos según SenGupta (2002) a que el calcio tiene la configuración del gas noble kriptón, su capa electrónica más externa está completamente llena y el octeto de formación está satisfecho. Por lo tanto, el calcio no es un buen aceptor de electrones; consecuentemente, es un ácido de Lewis débil. Los iones como el calcio no son deformados por los campos electrónicos y tienen por lo tanto polaridades bajas. Se los considera como cationes “duros”, y únicamente forman complejos de esfera externa con ligandos en fase acuosa que contengan principalmente átomos donadores de oxígeno.

La presencia de altos porcentajes de remoción Mg en los nanodendímeros puede explicarse, por uno de los factores que gobierna la remoción de los metales: el radio iónico hidratado. El magnesio tiene un radio iónico más grande que el níquel y el cadmio, lo cual evita que se difundan al interior de la estructura de las partículas de suelo durante el período de contaminación. Como resultado el magnesio puede acumularse principalmente en los sitios externos superficiales. Consecuentemente, el Mg estuvo ubicado en los sitios fácilmente accesibles y es capturado sin ninguna dificultad por los nanodendímeros. Los estudios de Lim *et al.* (2004) permiten extraer conclusiones similares.

4.5 Número teórico de átomos de níquel en el nanodendímero.

Para estimar el número de iones de níquel y cadmio unidos a cada molécula de nanodendímero se utilizó la gráfica de Scatchard-Klotz (Scatchard & Ann, 1949)

recomendada por Sekowski *et al.* (2009). A pesar de que la transformación de Scatchard se conoce por amplificar el error experimental, facilita la interpretación de los resultados.

De acuerdo con SenGupta, (2002) los cationes cobre y el níquel pertenecen al mismo grupo de clasificación según la afinidad a la formación de complejos. Consecuentemente pueden establecerse similitudes entre ellos. Según Otavianni, *et al.* (2009) el cobre forma cuatro enlaces de coordinación con las aminas terciarias de la estructura interna de los nanodendímeros PAMAMG4.5-COOH. A diferencia de los nanodendímeros de generación completa donde los ligandos varían. Adicionalmente, Otavianni *et al.* (2009) sugieren que los iones de cobre penetran en la estructura del nanodendímero donde las ramificaciones tienen mayor libertad de movimiento que en las capas externas congestionadas.

Ottaviani, *et al.* (2009) proponen que el cobre forma complejos estables con dos grupos carboxilo y dos aminas terciarias. Consecuentemente, cada molécula de PAMAMG4.5-COOH podría capturar 64 átomos de níquel dado que cada una contiene 128 grupos carboxílicos. Este valor se aproxima al número de átomos de níquel estimado experimentalmente.

Cada molécula de PAMAM G4.5-COOH se calcula que contiene 62 átomos de níquel como se aprecia en la figura 3.7. Este número es mayor con respecto a los nanodendímeros PAMAM G4.0-OH y PAMAM G4.0-NH₂ (59 y 13 átomos, respectivamente). Esto concuerda con los resultados anteriores. El PAMAM G4.5-COOH captura una mayor cantidad de níquel.

En cuanto a los nanodendímeros PAMAM G4.0, los resultados obtenidos experimentalmente difieren del número teórico (n) de centros de unión $n = 95$ estimado

empleando la ecuación de Mansfield-Tomalia-Rakesh (Sekowski *et al.* 2009). La diferencia puede explicarse al notar que los PAMAM G4.0 poseen 64 grupos terminales en su superficie. Como los átomos de níquel y cadmio tienen carga 2+, dos grupos terminales reaccionarán con cada átomo metálico. Consecuentemente, el número de átomos metálicos capturados en la superficie sería 32. Este valor se aproxima al obtenido experimentalmente y sugiere que la mayoría de iones están unidos a los grupos superficiales. Únicamente algunos penetraron al nanodendímero y reaccionaron con los grupos internos.

4.6 Regeneración de los nanodendímeros.

Comparados con otros quelatos, los nanodendímeros tienen un tamaño molecular bien controlado. Esta ventaja permite que los nanodendímeros utilizados y los metales inmovilizados en su matriz sean recuperados con facilidad porque la resina DOW 3N es selectiva para metales en la secuencia que se indica: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{2+} = \text{Al}^{3+}$ (Zhao & SenGupta, 2000)

Después de la regeneración una alícuota de cada solución de nanodendímeros es analizada por níquel, calcio, magnesio y cadmio. Los resultados para níquel y cadmio fueron alentadores ya que prácticamente la resina extrajo estos metales en su totalidad a diferencia del calcio y magnesio que permanecieron en el nanodendímero debido a la selectividad mencionada anteriormente. Es por este motivo que en la figura 3.13 se presentan altos porcentajes de remoción para el calcio y el magnesio ya que estos iones fueron removidos parcialmente en la regeneración.

4.7 Efecto del potencial iónico.

Según Yinhui & Zhao (2005), el potencial iónico de la solución afecta las interacciones tanto del metal con el suelo como el desempeño de los nanodendímeros. La presencia de sales puede influenciar el potencial superficial, el grosor de la doble capa y pueden competir con los iones del metal por los sitios de unión.

En investigaciones similares, Rampley & Ogden (1998), estudiaron los efectos del aumento de la concentración de NaCl en la adsorción de plomo en un polímero aniónico con grupos carboxilo y observaron que a bajas concentraciones de sal, la adsorción aumentó, por el contrario altas concentraciones de electrolito la adsorción permaneció constante. Este resultado se debe a los cambios conformacionales que ocurren durante la adición de especies iónicas. El nanodendímero estudiado en este proyecto fue el PAMAM G4.5 que tiene grupos funcionales ionizados localizados en su periferia. Según la literatura científica, el porcentaje de remoción de cadmio se espera que varíe, ya que los grupos funcionales se repelen unos a otros cuando hay baja concentración de iones y el nanodendímero se expande. Consecuentemente, cuando se adiciona más sal, la expansión del nanodendímero se suprime, por el efecto de que las especies iónicas tienden a atraerse y no a interactuar con el nanodendímero. Este fenómeno se conoce como el efecto de Debye-Huckel.

Como se evidencia en la tabla 3.11, el porcentaje de remoción de cadmio disminuyó al utilizar las concentraciones de NaCl que pertenecen al subgrupo 2 obtenido por la prueba de Tukey. Mientras que la concentración del subgrupo 1, que corresponde a 0,1 mM, presenta un porcentaje de remoción de cadmio mayor, lo cual indica que el proceso de adsorción de cadmio se ve afectado a concentraciones mayores a 1mM, ya que los iones Na^+ adicionados pueden promover el desplazamiento de los átomos de cadmio

adsorbidos (Elliot & Brown, 1989); sin embargo, el potencial iónico encontrado en aguas subterráneas lejanas al mar es bajo.

4.8 Fracción de metal capturada por interacción electrostática.

El mecanismo de interacción de los diferentes cationes con el ácido carboxílico más simple, ácido acético, resulta de la formación de diacetatos metálicos. Como se aprecia en la Tabla 3.12, el grupo carboxílico interactúa preferencialmente con el magnesio, seguido por el calcio, cadmio y finalmente por el níquel. Este comportamiento puede atribuirse al radio hidratado que presenta cada metal. Resultados similares se obtuvieron en la investigación de Bala, *et al.* (2007) quienes comprobaron que la fuerza de unión de los cationes con el grupo carboxílico varía de la siguiente manera: $\text{Ca}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$. Se observaron desviaciones del comportamiento esperado basado en consideraciones del radio iónico ya que a pesar de que el calcio tiene mayor radio iónico, es el que mayor afinidad presenta. Sin embargo, si se considera el radio hidratado, éste es mayor a medida que el peso molecular aumenta; consecuentemente, el magnesio presenta el menor radio hidratado de los cuatro metales, lo que justifica su alto porcentaje de extracción, mientras que el cadmio posee un radio hidratado mayor que el calcio y por lo tanto se dificulta su interacción con el grupo carboxílico. Además, Bala, *et al.* (2007) aseguran que la naturaleza iónica del enlace acetato-Ca es más fuerte que la del enlace acetato-Cd.

En el caso del Ni^{+2} , su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^8$; es decir que tiene su orbital d parcialmente lleno con más de la mitad de los electrones para los que tiene capacidad (10). En este caso un orbital de energía superior está parcialmente ocupado con cuatro electrones y el sistema es inestable de acuerdo con el teorema de Jahn-Teller. (Bala, *et al.* 2007)

Los estudios de Bala, *et al.* (2007) mencionan que la geometría juega un rol crucial en la determinación de las fuerzas de unión entre los diferentes cationes y el grupo carboxílico, expusieron que el calcio y el cadmio tienen coordinación tetraédrica, mientras que el níquel exhibe coordinación planar con 4 dobles.

Adicionalmente, el ión Ca^{+2} en el diacetato de calcio tienen su estructura electrónica $[\text{Ar}] 3d^0$, mientras que el Cd^{+2} en el diacetato de cadmio tienen $[\text{Kr}] 4d^{10}$. (Bala, *et al.* 2007) Para estos iones metálicos con orbitales completamente llenos o vacíos, las interacciones electrónicas que se dan por su naturaleza iónica resultan en una estructura tetraédrica.

De manera que el níquel es removido casi completamente por los átomos donadores internos del nanodendímero (N,O). Es decir que se ubica en los macroporos internos de la macromolécula.