

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE SÓLIDOS MONOLÍTICOS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS EN TÉCNICAS DE MICROEXTRACCIÓN

Autora: Beatriz María Fresco Cala
Directora: Soledad Cárdenas Aranzana



Comúnmente un monolito es un bloque de piedra de gran tamaño compuesto de un solo elemento. Por extensión, este término se usa en química para referirse a una pieza continua de un material o polímero poroso [1]. De hecho, según su tamaño, se pueden distinguir dos tipos de poros en su estructura. Los de mayor tamaño o macroporos, suelen tener un diámetro superior a 50 nm, mientras que los más pequeños o mesoporos oscilan entre 2 y 50 nm. De esta manera, los macroporos están relacionados con la permeabilidad del sólido, mientras que los mesoporos son los que realmente aumentan la superficie de adsorción del material. A su vez, según su naturaleza, los sólidos monolíticos se clasifican en tres grandes grupos; orgánicos, inorgánicos (principalmente de sílice) e híbridos.

Un punto a tener en cuenta es que el método usado para la preparación de este tipo de sólidos depende principalmente de su naturaleza. De esta manera, los polímeros orgánicos generalmente se obtienen mediante polimerizaciones radicálicas, las cuales consisten en la mezcla de los monómeros, porógenos e iniciador seleccionados. Tras esto, el polímero se forma por la adición sucesiva de los monómeros, gracias a la elevada reactividad de los radicales libres generados por el iniciador como consecuencia de la aplicación de una fuente de energía que puede ser térmica, lumínica o química. Sin embargo, cuando se trata de sólidos monolíticos basados en sílice, el proceso implica la conversión de los monómeros que se encuentran en una solución coloidal, conocida como sol, a un sistema bifásico parecido a un gel. Este proceso se puede controlar con el pH de la mezcla, lo que facilita el control de la porosidad del sólido resultante.

Los sólidos monolíticos presentan numerosas ventajas, entre las que destacan su elevada estabilidad mecánica, su fácil y reproducible síntesis, así como su buena permeabilidad. Sin embargo, el principal problema de este tipo de sólidos es la

baja superficie específica que presentan en comparación con otras fases estacionarias [1, 2]. Así, con el objetivo de solventar este problema, el objetivo principal de la Tesis Doctoral ha sido la síntesis de sólidos monolíticos modificados con nanoestructuras de carbono y su uso como material sorbente en técnicas de microextracción en fase sólida, culminando con el desarrollo de estructuras monolíticas formadas únicamente por nanopartículas.

Como resultado de la introducción de nanopartículas en la red polimérica, se combinan o se potencian determinadas propiedades; por ejemplo, la capacidad extractiva del polímero base mediante el aumento de su superficie específica. En este contexto, existen dos estrategias para incorporar las nanopartículas en la estructura monolítica. La primera es la inmovilización de las nanopartículas en la superficie del monolito. En este caso, el polímero monolítico se prepara primero, y a continuación, se anclan o retienen las nanopartículas en su superficie. La segunda estrategia consiste en la adición directa de las nanopartículas en la mezcla de polimerización de manera que, una vez se forme la red polimérica, estas quedan embebidas en su interior.

Siguiendo esta división, en esta Tesis Doctoral se abordó en primer lugar la preparación de sólidos monolíticos con nanopartículas ancladas en superficie usando dos subestrategias de anclaje diferentes. La primera de ellas se basa en la formación de un enlace químico entre un grupo reactivo presente en la superficie del polímero y uno presente en la nanopartícula. Para conseguir este objetivo, se sintetizó un polímero orgánico de base acrílica en el interior de un capilar de sílice fundida mediante una polimerización radicálica en un horno a 70 °C durante 24 h [3]. A continuación, una vez la estructura monolítica estuvo formada, se modificó su superficie introduciendo grupos amino y se bombeó a través del capilar una dispersión de las nanopartículas de carbono seleccionadas: nanocuernos de carbono y nanotubos de carbono tanto de pared simple como múltiple, todas ellas modificadas con grupos carboxilo en su superficie. Como resultado, las nanopartículas quedaron inmovilizadas en la superficie del polímero, como se puede observar en la Figura 1. Dicha unidad de microextracción se aplicó a la determinación de herbicidas en muestras de agua de grifo y agua de río, así como en zumo de naranja.

Por otro lado, la segunda aproximación abordada para inmovilizar nanopartículas de carbono, en concreto nanocuernos de carbono, en un polímero orgánico se basó en la activación tanto de la superficie del polímero como la de los nanocuernos de carbono con luz ultravioleta [4]. En este sentido, se usó un método de fotoanclaje secuencial en dos pasos. La primera etapa consistió en la activación de la superficie del sólido, llenando el capilar con una disolución de benzofenona e irradiándolo con luz UV durante 10 min. Mientras que, en la segunda etapa el capilar se vuelve a llenar con una dispersión de los nanocuernos de carbono en

dimetilsulfoxido, y se irradia con luz durante otros 10 min. En este caso, los sólidos sintetizados se usaron como fases estacionarias en separaciones cromatográficas.

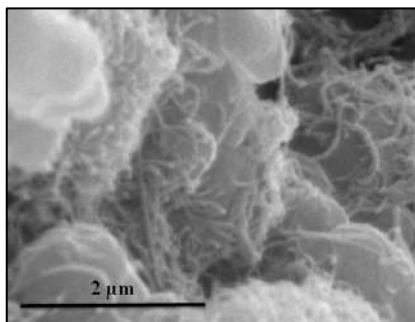


Figura 1. Imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie del sólido monolítico después del anclaje de los nanotubos.

Como alternativa a la inmovilización de nanopartículas en la superficie monolítica, también se realizó la adición directa de nanopartículas en la mezcla de polimerización. En este caso, se prepararon materiales híbridos basados tanto en sílice como en polímeros de metacrilato. Respecto al proceso de síntesis del sólido monolítico basado en sílice [5], fue muy fácil y rápido. Las nanopartículas de carbono se dispersaron en la mezcla de polimerización, siendo la homogeneidad y la estabilidad de la dispersión un punto crucial. Los monolitos híbridos se prepararon por hidrólisis y policondensación de sus precursores a través del proceso sol-gel. El capilar se llenó con la dispersión y luego se introdujo en un horno a 40 °C durante 12 h. Finalmente, esta unidad de extracción se aplicó para la determinación de compuestos no polares (hidrocarburos policíclicos aromáticos) en muestras de agua. Por otro lado, con respecto a las contribuciones de la Tesis Doctoral sobre sólidos de metacrilato con nanopartículas de carbono embebidas, se pueden distinguir dos líneas de trabajo: (a) la preparación de sólidos con nanotubos de carbono en su interior [6] y (b) con nanocuernos de carbono [7-9]. De esta manera, a su vez, se prepararon y evaluaron diversos formatos de microextracción; puntas de pipeta [6], capilares [7], *spin columns* [8] y *stir bars* [10]. En todos los casos, tanto los nanotubos como los nanocuernos de carbono se dispersaron directamente en la mezcla de polimerización. Además, en todos los casos se modificaron y pretrataron con luz UV las paredes internas de los sistemas de extracción donde iba a tener lugar la reacción de polimerización, para así conseguir unir covalentemente los sólidos y evitar problemas de desprendimiento o rotura durante las etapas de extracción. En cada trabajo se optimizó la mezcla de polimerización con el fin de obtener sólidos permeables pero lo suficientemente rígidos para garantizar la reusabilidad de los distintos sistemas de extracción. El potencial de los sólidos resultantes se evaluó de manera independiente en cada uno de los trabajos usando distintas familias de compuestos, tales como antidepressivos tricíclicos, antiinflamatorios no esteroideos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y benzofenonas.

De forma general, una de las mayores limitaciones de la preparación de sólidos monolíticos con nanopartículas embebidas en la estructura polimérica es que cantidades o porcentajes altos de nanopartículas en la mezcla de polimerización afectan de forma negativa tanto al proceso de polimerización como a la estructura final. Por este motivo, el

siguiente objetivo de la Tesis Doctoral fue desarrollar y evaluar nuevos procesos de síntesis donde las propias nanopartículas fuesen los monómeros, para así obtener sólidos formados únicamente por nanopartículas de carbono. En este sentido, se han puesto a punto tres vías diferentes de preparación.

La primera de ellas aborda la formación de un monolito a partir de una dispersión de nanocuernos de carbono [11]. Para preparar este sólido monolítico sin la ayuda de componentes adicionales tales como dispersantes, reticuladores o promotores de gelificación, se preparó una dispersión en cloroformo con una alta concentración de nanocuernos, la cual se homogenizó mediante sonicación durante 5 min. Gracias a la alta reactividad de este tipo de nanopartículas, así como a la reducida distancia a la que se encuentran una nanopartícula de otra en dicha dispersión, se favorece no sólo la formación de interacciones de tipo Van der Waals y π - π sino también enlaces simples C-C entre diferentes nanocuernos. Visualmente, se observó la formación de un gel, el cual se incubó a 25 °C durante 48 h para así evaporar lentamente el cloroformo de su interior, obteniendo el sólido poroso que vemos en la Figura 2.

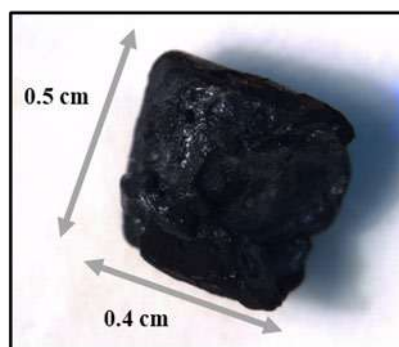


Figura 2. Sólido monolítico formado exclusivamente por nanocuernos de carbono.

A continuación, se evaluó el potencial del material para aplicaciones analíticas. Para esto, se estudió su estabilidad en varios disolventes de distinta naturaleza y, en todos los casos, el monolito exhibió una gran estabilidad, manteniendo su forma y rigidez. Sin embargo, debido al elevado carácter hidrofóbico, la modalidad elegida para realizar el proceso de microextracción fue el espacio de cabeza con la elución química de los analitos extraídos. Dicho método se aplicó para la determinación de compuestos volátiles en muestras de agua. Sin embargo, a pesar de la sencillez del proceso de preparación y de la estabilidad del monolito final, la contracción del sólido producida al evaporarse el disolvente generó una estructura monolítica prácticamente mesoporosa en su totalidad. Esto podría ser una desventaja ya que generaría demasiada presión en sistemas de microextracción donde los disolventes fluyen a través del sólido, como ocurre por ejemplo en una punta de pipeta. Por este motivo, el siguiente trabajo [12] se centró en desarrollar un monolito de nanocuernos de carbono, esta vez con poros y canales de mayor tamaño. Para ello, se utilizó una fotopolimerización en emulsión, partiendo de dos fases inmiscibles: la fase acuosa o polar, que será la encargada de generar la porosidad del sólido resultante y la fase orgánica o apolar, que consiste en una dispersión de los nanocuernos de carbono en cloroformo. Para conseguir una mezcla estable de ambas fases, se usó un tensioactivo que formó micelas circulares que albergaron la fase acuosa. De esta manera, en la fase externa quedaron las

nanopartículas, las cuales polimerizaron al irradiar la mezcla con luz ultravioleta, formando una estructura sólida continua. Todo este proceso, se llevó a cabo en el interior de una punta de pipeta, obteniendo la unidad de microextracción que se muestra en la Figura 3, la cual se usó para la extracción de parabenos en muestras de orina.



Figura 3. Unidad de microextracción desarrollada sintetizando un monolito de nanocuernos de carbono en el interior de la punta de pipeta.

Hasta ahora, en todos los trabajos se han preparado sólidos monolíticos a partir de nanopartículas de carbono comerciales. Sin embargo, en la última aproximación se aunó la síntesis de las nanopartículas y la formación del sólido poroso en el mismo procedimiento [13]. En este caso la síntesis, la cual estuvo asistida por microondas, consistió en la formación de puntos cuánticos de grafeno a partir de sus precursores orgánicos, tales como la urea y la glucosa, en medio ácido. Dichos puntos cuánticos se auto-ensamblaron espontáneamente formando una estructura continua y porosa. Una vez preparado el sólido, se procedió en primer lugar a evaluar su estabilidad en diversos disolventes orgánicos, encontrando que era estable durante días tanto en medios apolares como polares apróticos. Una vez comprobada su estabilidad en disolventes orgánicos, se evaluó su capacidad sorbente en un medio apolar como es el hexano, y para ello se usaron triazinas como problema analítico. Sin embargo, al introducir el sólido sintetizado en medios próticos polares, tales como el agua, metanol y etanol, éste se disolvía quedando los puntos cuánticos completamente dispersos. En este estado, los puntos cuánticos presentan fluorescencia, lo cual fue aprovechado para su uso como sensor. Así, se encontró que la intensidad de la emisión característica de las nanopartículas disminuyó en presencia de las triazinas. Es decir, en presencia de los analitos se produce un efecto de *quenching*, que se puede medir y relacionar con la concentración de los compuestos que están presentes en la muestra.

Para finalizar con una visión global de la Tesis Doctoral, se exponen las conclusiones generales más relevantes:

- En cuanto a la síntesis y caracterización de los sólidos monolíticos, cabe destacar que se han propuesto una amplia variedad de rutas y vías según el objetivo específico de cada trabajo.
- Además, se han evaluado diferentes estrategias de incorporación de las nanopartículas a los polímeros base, incluyendo anclajes químicos y fotoquímicos a la superficie, así como su adición directa a la mezcla de polimerización.
- Por otro lado, también se han desarrollado nuevos procesos de preparación de materiales monolíticos únicamente formados por nanopartículas de carbono.

- En cuanto a su aplicación analítica, se han empleado y desarrollado diversas unidades de microextracción, y posteriormente se han aplicado para la determinación de compuestos de interés en muestras biológicas, ambientales, y/o de alimentos. En todos los casos, se obtuvieron valores de límites de detección y cuantificación competitivos con otras metodologías existentes.

- Finalmente, también se ha extendido el uso de dichos sólidos al campo de la cromatografía.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad por el soporte económico (Proyectos CTQ2014-52939-R y CTQ2017-83175R). Beatriz Fresco Cala expresa también su agradecimiento por la beca predoctoral FPU (ref. FPU13/03896) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, así como a la Sociedad Española de Química Analítica por la concesión del Accésit Premio ‘Miguel Valcárcel’ a la mejor Tesis Doctoral 2019.

Referencias

- [1] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, Potential of nanoparticle-based hybrid monoliths as sorbents in microextraction techniques, *Anal. Chim. Acta*, (2018).
- [2] B. Fresco-Cala, Á.I. López-Lorente, M.L. Soriano, R. Lucena, S. Cárdenas, Recent Nanomaterials-Based Separation Processes, *Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry*, (2019) 273-308.
- [3] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Improved microextraction of selected triazines using polymer monoliths modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes, *Microchim. Acta*, 183 (2016) 465-474.
- [4] B. Fresco-Cala, E.J. Carrasco-Correa, S. Cárdenas, J.M. Herrero-Martínez, Carbon nanostructures incorporated on methacrylate monoliths for separation of small molecules by nano-liquid chromatography, *Microchem. J.*, 139 (2018) 222-229.
- [5] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Preparation and evaluation of micro and meso porous silica monoliths with embedded carbon nanoparticles for the extraction of non-polar compounds from waters, *J. Chromatogr. A*, 1468 (2016) 55-63.
- [6] B. Fresco-Cala, Ó. Mompó-Roselló, E.F. Simó-Alfonso, S. Cárdenas, J.M. Herrero-Martínez, Carbon nanotube-modified monolithic polymethacrylate pipette tips for (micro)solid-phase extraction of antidepressants from urine samples, *Microchim. Acta*, 185 (2018) 127.
- [7] B. Fresco-Cala, F. Tovar-Moraga, S. Cárdenas, Effect of carbon nanohorns in the radical polymerization of methacrylate monolithic capillary columns and their application as extractant phases, *Talanta*, 191 (2019) 149-155.
- [8] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, J.M. Herrero-Martínez, Preparation of porous methacrylate monoliths with oxidized single-walled carbon nanohorns for the extraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs from urine samples, *Microchim. Acta*, 6 (2017) 1863-1871.
- [9] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, Nanostructured hybrid monolith with integrated stirring for the extraction of UV-filters from water and urine samples, *Talanta*, 182 (2018) 391-395.
- [10] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, Nanostructured hybrid monolith with integrated stirring for the extraction of UV-filters from water and urine samples, *Talanta*, (2018).
- [11] B. Fresco-Cala, Á.I. López-Lorente, S. Cárdenas, Monolithic Solid Based on Single-Walled Carbon Nanohorns: Preparation, Characterization, and Practical Evaluation as a Sorbent, *Nanomaterials*, 8 (2018) 370.
- [12] B. Fresco-Cala, S. Cárdenas, Preparation of macroscopic carbon nanohorn-based monoliths in polypropylene tips by medium internal phase emulsion for the determination of parabens in urine samples, *Talanta*, (2019).
- [13] B. Fresco-Cala, M.L. Soriano, A. Sciortino, M. Cannas, F. Messina, S. Cardenas, One-pot synthesis of graphene quantum dots and simultaneous nanostructured self-assembly via a novel microwave-assisted method: impact on triazine removal and efficiency monitoring, *RSC Adv.*, 8 (2018) 29939-29946.