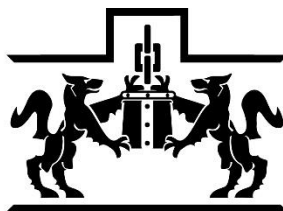


# **UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA**

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial  
Del 3 de abril de 1981



LA VERDAD  
NOS HARÁ LIBRES

**UNIVERSIDAD  
IBEROAMERICANA**

CIUDAD DE MÉXICO ®

“Potencial de Transporte de Nanopartículas de Oxido de Cobre a Través  
de Matrices Granulares Representativas de Suelo”

## **TESIS**

Que para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA**

P r e s e n t a

**JOSÉ MANUEL SALAZAR SERIÑÁ**

Director: Dr. Rafael Quevedo Partida

Lectores: Dr. Elier Ekberg Neri Torres

Dr. Jorge Alberto Mendoza Pérez

Ciudad de México, 2019

# Tabla de Contenido

Tabla de Contenido.....	2
I. Lista de Figuras .....	4
II. Lista de Tablas .....	5
III. Lista de Gráficas .....	6
IV. Abreviaturas .....	7
V. Resumen .....	8
VI. Agradecimientos.....	10
1 Introducción .....	11
1.2 Antecedentes.....	11
1.3 Justificación .....	14
1.4 Objetivos.....	15
1.5 Actividades propuestas.....	16
1.6 Contribuciones del estudio.....	18
2 Marco Teórico y Estado del Arte .....	19
2.1 Nanomateriales manufacturados .....	19
2.1.1. Norma ISO / TS 27687 .....	19
2.1.2. Norma ASTM 2456-06.....	19
2.2 Nanopartículas de Oxido de Cobre .....	21
2.3 Nanomateriales en el medio ambiente.....	25
2.4 Teoría de filtración de coloides .....	28
2.5 Importancia del tamaño en la deposición de coloides .....	32
2.6 Importancia de las condiciones del medio.....	33
2.7 Caracterización fisicoquímica de nanomateriales.....	35
2.7.1 Tamaño de Partícula.....	35
2.7.2 Potencial Zeta.....	38
2.8 Número DLVO ( $N_{DLVO}$ ) .....	43
2.9 Conclusiones al estado del arte .....	45
3 Materiales y Métodos .....	47
3.1 Selección y Preparación de Materiales .....	47

3.1.1	Látex Sulfatado.....	49
3.1.2	Óxido de Cobre.....	49
3.2	Caracterización de materiales.....	51
3.2.1	Composición por espectroscopía de absorción atómica.....	51
3.2.2	Potencial zeta .....	53
3.2.3	Tamaño de partícula por DLS .....	56
3.2.4	Tamaño de partícula por NTA (Nanoparticle Tracking Analysis) .....	58
3.3	Sistema de columnas empacadas con medios porosos acopladas a un espectrofotómetro UV-Visible. ....	61
3.3.1	Etapa 1 .....	64
3.3.2	Etapa 2 .....	66
3.3.3	Etapa 3 .....	67
3.3.4	Etapa 4 .....	70
4	Presentación y Discusión de Resultados .....	71
4.1	Caracterización de Nanopartículas .....	71
4.2	Estabilidad coloidal de las nanopartículas estudiadas.....	75
4.3	Transporte y Deposición en medios porosos saturados.....	79
5	Conclusiones finales y trabajos futuros .....	91
6	Bibliografía.....	93

# I. Lista de Figuras

Figura 1.	Comparativo a escala de tamaños de partícula.....	21
Figura 2.	Distribución de tamaños de partícula (DLS vs NTA).....	36
Figura 3.	Representación de la estabilidad coloidal: a) partículas aglomeradas y b) partículas dispersas.....	38
Figura 4.	Representación de la doble capa en una partícula coloidal con carga.....	39
Figura 5.	Aproximación al potencial zeta en una partícula coloidal cargada.....	40
Figura 6.	Muestras de CuO-NPs usadas en el estudio.....	41
Figura 7.	Equipo Zetaseizer de Malvern.....	52
Figura 8.	Celda con electrodos para medición del Potencial Zeta.....	53
Figura 9.	Funcionamiento del DLS.....	55
Figura 10.	Instalación y representación de la metodología del NTA.....	58
Figura 11.	Representación en el laboratorio de suelos saturados en el medio ambiente....	59
Figura 12.	Diseño experimental en columnas empacadas.....	60
Figura 13.	Representación de las etapas a través de las que se simula el transporte de nanopartículas en columnas empacadas.....	61
Figura 14.	Metodología propuesta para la silanización de arena sílica.....	63

## II. Lista de Tablas

Tabla 1.	Propiedades del óxido de cobre.	23
Tabla 2.	Condiciones para experimentos en columnas empacadas utilizando Látex Sulfatado en electrolito	64
Tabla 3.	Condiciones para experimentos en columnas empacadas utilizando CuO-NPs (M1) en electrolito.	64
Tabla 4.	Condiciones para experimentos en columnas empacadas utilizando M1 en electrolito con MON.	68
Tabla 5.	Comparativo de concentraciones de las muestras de óxido de cobre en partes por millón (Reportadas vs. Obtenidas por absorción atómica).	69
Tabla 6.	Caracterización fisicoquímica para las nanopartículas de Látex Sulfatado y CuO-NPs (M1, M2 y M3) a diferentes concentraciones de electrolito puro y con MON.	71
Tabla 7.	Potencial de transporte de CuO-NPs (M1) a diferentes concentraciones de electrolito puro y suplementado con MON.	83

### III. Lista de Gráficas

Gráfica 1.	Barreras energéticas calculadas utilizando teoría DLVO clásica para predecir la aglomeración de látex sulfatado a distintas fuerzas iónicas	73
Gráfica 2.	Barreras energéticas calculadas utilizando teoría DLVO clásica para predecir la aglomeración de CuO-NPs (M1) a distintas fuerzas iónicas.	74
Gráfica 3.	Barreras energéticas calculadas utilizando teoría DLVO clásica para predecir la aglomeración de CuO-NPs (M1) en electrolito suplementado con MON: a) ácidos fúlvicos, b) ácidos húmicos.	75
Gráfica 4.	Curvas de avance (ruptura) representativas de la elusión de: a) látex sulfatado, b) CuO-NPs a través de columnas empacadas con arena de cuarzo limpio a distintas fuerzas iónicas.	76
Gráfica 5.	a) Eficiencia de retención ( $\alpha$ ) con respecto a la fuerza iónica. b) Eficiencia de retención con respecto al número adimensional $N_{DLVO}$ .	77
Gráfica 6.	Curvas representativas de elusión en arena de cuarzo limpio en presencia de MON en un rango de fuerza iónica. a) ácidos fúlvicos. b) ácidos húmicos.	78
Gráfica 7.	Curvas de avance (ruptura) representativas de la elusión de CuO-NPs a través de columnas empacadas con arena de cuarzo limpio en presencia de MON a distintas fuerzas iónicas: a) ácidos fúlvicos. b) ácidos húmicos.	80
Gráfica 8.	Curvas de avance (ruptura) representativas a la elusión de CuO-NPs a través de columnas empacadas con arena de cuarzo silanizada en un rango de fuerza iónica: a) Electrolito puro b) Electrolito suplementado con ácidos fúlvicos. c) Electrolito suplementado con ácidos húmicos.	81
Gráfica 9.	Eficiencia de retención ( $\alpha$ ) en arena silanizada con respecto a la fuerza iónica de las suspensiones descritas en la Gráfica 8.	82

## IV. Abreviaturas

AA	Absorción Atómica
AADM	3-aminoetil 3-aminopropil dimetoxi metilo
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
ASTM	American Society for Testing and Materials (Asociación Americana para pruebas y materiales)
CAS	Chemical Abstract Service
CuO	Óxido de cobre
CuO-NP	Nanopartículas de óxido de cobre
DLS	Dynamic Light Scanning (Dispersión dinámica de Luz)
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DRX	Difracción de Rayos X
EAA	Espectroscopía de Absorción atómica
EMI	Electromagnetic Interference (Interferencia electromagnética)
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)
FA	Ácido Fúlvico
FDA	Food Drug Administration (Administración de Medicamentos y Alimentos de los Estados Unidos)
HA	Ácido Húmico
IHSS	International Humic Substances Society
ISO	International Organization for Standardization (Organización Internacional de Normalización)
LDV	Laser Doppler Velocimetry (Velocimetría por Láser Doppler)
MEB	Microscopía de Barrido de Electrones
MET	Microscopía de Transmisión de Electrones
mM	Milimolar
mm	Micrómetro
MON	Materia Orgánica Natural
$n\text{CuO}$	Óxido de Cobre nanométrico
$N_{\text{DLVO}}$	Número DLVO
nm	nanómetros
NPs	nanopartículas
NTA	Nanoparticle Tracking Analysis (Análisis de rastreo de partículas)
OMS	Organización Mundial de la Salud
PDI	Polydispersity Index (Índice de polidispersidad)
ppm	Partes por millón
RT	Rajagopalan y Tien
SCENIHR	Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (Comité Científico sobre Riesgos para la Salud Emergentes y Recientemente Identificados)
TE	Tufenkji y Elimelech
TS	Technical Specification (Especificación Técnica)
UV	Ultravioleta

## V. Resumen

Los nanomateriales han estado disponibles en el mercado desde hace unos quince años, y sus aplicaciones son tan variadas que incluyen: recubrimientos, textiles, medicina, transporte, energía, industria alimentaria y tratamiento de efluentes. Los nanomateriales (partículas en el rango de 1 a 100 nm en al menos una de sus dimensiones) tienen propiedades únicas comparadas con sus contrapartes más grandes, debido a sus características fisicoquímicas (ej., aumento en su área superficial, reactividad, capacidad de infiltrarse en espacios inaccesibles para partículas más grandes, entre otros.). Sin embargo, al ser una tecnología de reciente creación y sin regulación estricta por parte de entidades federales (FDA, EPA), sus efectos a largo plazo en la salud humana y el medio ambiente siguen siendo una incógnita. La comunidad científica y los consumidores de estos productos han alzado la voz expresando sus inquietudes en la forma en que pueden comportarse una vez presentes en el medio ambiente. Y ya que, desde un punto de vista ecotoxicológico los riesgos asociados a los nanomateriales están directamente relacionados a su transporte y destino en las matrices ambientales una vez liberados. Resulta muy relevante el estudio de este tipo de contaminantes emergentes bajo condiciones controladas, con el fin de predecir su potencial de daño a la naturaleza.

Este estudio experimental contempló tres partes: *(i)* la caracterización de nanopartículas de óxido de cobre (CuO-NPs) comúnmente usadas en la industria de alimentos, energética, de pintura y recubrimientos, así como moléculas comúnmente encontradas en el medio ambiente, con las cuales puedan interactuar (ej., presencia de materia orgánica), *(ii)* el estudio del potencial de movilidad de CuO-NPs en distintos medios granulares (como modelo de suelos saturados) y *(iii)* el análisis de las características



fisicoquímicas y posibles interacciones entre este tipo de contaminantes emergentes con matrices complejas comúnmente encontradas en el medio ambiente.

A su vez, en este estudio se identificaron las características fisicoquímicas que facilitan o inhiben el transporte y destino de estas nanopartículas; tales como salinidad, pH y naturaleza de la materia orgánica. Los resultados obtenidos han sido interpretados con modelos de filtración de coloides ya establecidos y cálculos de estabilidad coloidal utilizando la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).

## VI. Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Iberoamericana, por haberme permitido formarme en ella y brindarme la oportunidad de una beca para cumplir mi sueño de estudiar una maestría en esta institución. De la misma manera, agradezco al CONACYT, por el apoyo económico de manutención brindado durante todo el proceso.

Agradezco al departamento de Química por el apoyo brindado, ya sea en trámites administrativos o tutorías en términos técnicos para mis clases o mi proyecto. En particular a mi asesor y director de carrera, el Dr. Iván R. Quevedo, por la paciencia y apoyo que siempre me brindó a lo largo de este proyecto. Así como a mis sinodales, el Dr. Eliezer Neri y el Dr. Jorge Mendoza, que me brindaron su apoyo y conocimiento en la elaboración de este trabajo.

A mis profesores, a quienes recordaré con gusto y cariño, porque me enseñaron una manera distinta de ver la ingeniería y como abordarla. A mis compañeros, por esos buenos momentos y amistades que quedan.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mi familia (papás, abis y tíos) por su apoyo emocional a lo largo de mi vida, por creer en mí. En especial, a mi ahora esposa María, que siempre me brindó su apoyo y me elevó los ánimos en tiempos de desesperación; que sin tener obligación me apoyaba en redacción y en motivarme a terminar este proyecto.

De igual manera me gustaría dedicarle este logro a mi hijo Manolo que, aunque no estuvo presente en la mayor parte de esta etapa, es mi motor y me impulsa a ser mejor hombre, padre, esposo y profesionista diariamente.

A todos, ¡muchas gracias!

Manolo

# 1 Introducción

El desarrollo de la tecnología en los últimos años ha permitido fabricar materiales en rangos menores a 100 nm. Esta nueva capacidad para adaptar materiales a dimensiones nanométricas ha llevado al desarrollo de un floreciente sector industrial que crea productos para una amplia gama de aplicaciones [1]. La gran versatilidad de los nanomateriales ha llevado a su inclusión en productos de consumo cotidiano como: pesticidas, lubricantes, catalizadores, compuestos antimicrobianos, tintas, recubrimientos, productos para la remediación ambiental, entre otros [2].

Sin embargo, en fechas recientes, diversos estudios han alertado sobre los riesgos tóxicos de los nanomateriales causando alerta en la comunidad científica. Por lo que, dichas investigaciones se han enfocado en estudiar el transporte de estos materiales en el medio ambiente [3]. La mayoría de estos estudios se han realizado con nanomateriales tales como: fulerenos, nanotubos de carbono, plata y dióxido de titanio. Todos ellos con resultados muy diversos, por lo que cada nanomaterial debe ser investigado de manera particular [4].

## 1.2 Antecedentes

Debido a la complejidad de los ambientes naturales subterráneos para estudiar procesos de filtración, el transporte de nanopartículas comerciales ha sido estudiado en el laboratorio bajo condiciones controladas utilizando matrices granulares que funcionan como medios filtrantes a través de los cuales se hacen pasar este tipo de contaminantes en medio acuoso [1,4]. En este tipo de estudios, los autores determinan experimentalmente

la retención de nanomateriales y los resultados son analizados mediante la teoría de filtración de coloides [5-6].

Para correctamente predecir el transporte y el destino de contaminantes particulados en medios porosos, como los nanomateriales, es importante examinar los diferentes mecanismos fisicoquímicos involucrados en el contacto y su posible retención en matrices naturales (e.j., granos de arena, arcillas y areniscas en suelos) [7]. Cuando una corriente fluye a través de una matriz granular porosa y la partícula pasa cerca de la superficie, un cierto número de las partículas arrastradas en el efluente llegarán lo suficientemente cerca de la superficie colector para contactarlo y retenerse. Este proceso, es bien conocido en el campo de la teoría de filtración de coloides y se ha encontrado que está en función de tres mecanismos: intercepción, sedimentación y difusión browniana [6-8]. Calculando la contribución de cada uno de los mecanismos de transporte de forma independiente y posteriormente sumándolos se puede determinar de forma teórica la eficiencia global del colector una vez que la suspensión entre en contacto con él; estos parámetros son incluidos dentro de una correlación comúnmente conocida como: eficiencia de contacto [6-8].

En el caso del estudio de transporte de nanopartículas en suelos saturados, es necesario conocer su potencial de movilidad, destino y consecuentemente su biodisponibilidad en el medio ambiente. Siendo posible la experimentación en laboratorio bajo distintas condiciones controladas, con el fin de determinar el nivel de riesgo que los nanocontaminantes pudieran ocasionar al ser liberados en cuerpos de agua subterráneos, suelos y biota [4].

Si bien, existen en la literatura algunos estudios preliminares en el transporte y transformación de algunos nanomateriales comúnmente usados en la industria [4]; la interacción de nanocontaminantes con medios naturales más reales y complejos (presencia de materia orgánica y suelos naturales) es prácticamente inexplorado. Aún hay muchas incógnitas sobre el comportamiento de las nanopartículas en el medio ambiente y su transporte entre las diferentes interfases [3].

Publicaciones recientes han demostrado que algunos nanomateriales exhiben un alto grado de ecotoxicidad, por lo que también han sido etiquetados como potenciales contaminantes emergentes [9]. Este aspecto es de gran preocupación en las ciencias ambientales contemporáneas, ya que hoy en día se conoce muy poco sobre el comportamiento de contaminantes de talla nanométrica (1 nm a 100 nm) una vez liberados en suelo y/o agua.

En el caso de las nanopartículas de óxido de cobre (CuO NPs), están siendo ampliamente utilizadas en diferentes productos como lo pueden ser: los electrónicos, cerámicas, polímeros, tintas metálicas, aceites lubricantes, revestimientos y productos para el cuidado de la salud, entre otros [10]. Debido a su excelente conductividad eléctrica, se pronosticó que, junto con las nanopartículas de plata, las nanopartículas de cobre capturarán una gran parte del mercado de la tinta conductora [11], además de su uso en remediación ambiental y para patógenos resistentes a los fármacos [12-13].

Debido a la popularidad en usar estas nanopartículas metálicas, es importante tener una comprensión del transporte y el impacto ambiental de las mismas partículas. Se prevé que las nanopartículas de cobre entrarán en el suelo involuntariamente a través de las

emisiones atmosféricas, aguas residuales domésticas, agricultura y liberación accidental durante la fabricación y el transporte, o directamente, durante los proyectos de remediación [14]. Esto representa una amenaza ecotóxica para los ecosistemas que entren en contacto con dichas nanopartículas.

### **1.3 Justificación**

El desarrollo tecnológico nos ha llevado a incorporar el uso de nanomateriales tanto a nivel industrial como a nivel doméstico. De tal modo que estos materiales están en constante contacto con los consumidores y una vez desechados con el medio ambiente. El principal problema radica en que se ha evaluado muy poco el impacto ambiental que puedan ocasionar debido a los desafíos asociados con la caracterización de estos. Muchos de estos retos son evidentes cuando se consideran fenómenos asociados tales como la agregación y transporte de nanopartículas en diferentes ecosistemas, debido a que para lograr una caracterización a profundidad de partículas es necesario comprender completamente la movilidad de estas partículas. En general, hay dificultades debido a la falta de herramientas analíticas para caracterizar y cuantificar partículas en matrices ambientales complejas. Como resultado, la mayor parte de la deposición y los estudios de agregación se han llevado a cabo con sistemas modelo a nivel laboratorio. Sin embargo, aunque estos estudios proporcionan una visión general, el comportamiento de partículas en el laboratorio con sistemas modelo pueden no ser representativos a lo observado en entornos naturales más complejos.

Es de suma importancia estudiar el impacto que tienen los nanomateriales en el ambiente, por lo que el presente estudio contempló la capacidad de transporte de nanopartículas de cobre en medios granulares (arena, arcillas, entre otras.), y a partir del

transporte de las nanopartículas en suelo, predecir si estas partículas constituyen un riesgo potencial para la contaminación de los mantos freáticos.

#### **1.4 Objetivos**

*Objetivo General:* Evaluar el potencial de transporte de CuO-NPs en medios granulares saturados bajo condiciones controladas y comparar los resultados con modelos de filtración de coloides ya establecidos.

*Objetivos Específicos:*

- Proponer los métodos de caracterización fisicoquímica más apropiados para CuO NPs y nanopartículas estándar a base de látex en distintas suspensiones representativas de medios acuosos naturales.
- Determinar el potencial de migración de CuO NPs en los distintos medios porosos saturados, comparándolos con un modelo de nanopartículas estándar a base de látex y utilizando modelos de filtración de coloides ya establecidos para interpretar su potencial de movilidad.
- Analizar las características fisicoquímicas y posibles interacciones entre las nanopartículas estudiados con matrices complejas comúnmente encontradas en el medio ambiente.

## 1.5 Actividades propuestas

✓ *Definición del problema en estudio.*

En este punto se definieron los métodos de caracterización que nos ayudarían a definir cómo y en qué medida los mecanismos afectan a las nanopartículas y el medio. También se definieron las características de los diferentes escenarios que se presentaron como medios saturados:

- Materiales utilizados en el estudio.
- Definición de métodos de caracterización.
- Diseño de las etapas experimentales.
- Caracterización fisicoquímica de las muestras de las CuO-NPs.

✓ *Experimentos en columnas empacadas con arena sílice libre de impurezas y en electrolito puro.*

Esta etapa de experimentación ayudó a establecer un parámetro de comportamiento de las nanopartículas en un ambiente controlado.

- Lavado de arena con ácido clorhídrico.
- Ensayos en columnas de arena a diferentes fuerzas iónicas.
- Determinación y evaluación de las concentraciones a través de la columna por espectrofotometría UV-Visible.
- Caracterización de las nanopartículas por dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés), análisis de rastreo de nanopartículas (NTA, por sus siglas en inglés y Potencial Zeta.



- ✓ *Experimentación en columnas empacadas con arena y en electrolito suplementado con ácidos húmicos y fúlvicos (por separado).*

Esta etapa de la investigación ayudó a determinar cómo sería el comportamiento de las nanopartículas en un medio cuyas condiciones se asemejan a las de la naturaleza.

- Estabilización de arena con materia orgánica.
  - Ensayos en columnas de arena a diferentes fuerzas iónicas.
  - Determinación y evaluación de las concentraciones a través de la columna por espectrofotometría UV-Visible.
  - Caracterización de las nanopartículas por DLS, NTA y Potencial Zeta.
- ✓ *Experimentación en columnas empacadas con arena modificadas con grupos silano (carga electroestática positiva).*

En esta sección se determinó el comportamiento de las nanopartículas al modificar la carga superficial del colector.

- Silanización de arena con aminosilano.
  - Ensayos en columnas de arena a diferentes fuerzas iónicas.
  - Determinación y evaluación de las concentraciones a través de la columna por espectrofotometría UV-Visible.
- ✓ *Experimentación en columnas empacadas con arena silanizada y en presencia de electrolito suplementado con ácidos húmicos y ácidos fúlvicos.*

En esta sección se determinó el comportamiento de las nanopartículas al modificar la carga superficial del colector en presencia de materia orgánica.

- Acondicionamiento de las dos clases de arenas con la materia orgánica.

- Ensayos en columnas de arena a diferentes fuerzas iónicas.
- Determinación y evaluación de las concentraciones a través de la columna por espectrofotometría UV-Visible.

## **1.6 Contribuciones del estudio**

Este estudio permite tener una mejor comprensión a los mecanismos de transporte en medios porosos saturados que actúan sobre las CuO-NPs una vez que sean liberadas al medio ambiente. A la vez se estudian los efectos del medio de suspensión en las nanopartículas causados por fuerzas coloidales: hidrofóbicas, hidrofílicas, estéricas y electrostáticas. El presente estudio es uno de los primeros intentos para entender el transporte de las CuO-NPs en medios granulares saturados, y que podemos encontrar en el mercado como suplementos alimenticios. Los factores que influyen en estos procesos son examinados y comparados con modelos de filtración de coloides ya establecidos en un esfuerzo para predecir su destino en el medio ambiente.

## **2 Marco Teórico y Estado del Arte.**

### **2.1 Nanomateriales manufacturados**

Con el fin de facilitar el entendimiento de los rangos de tamaño a los cuales se refiere en este estudio, se deben dejar en claro las definiciones más aceptadas de que es un nanomaterial manufacturado. Un nanomaterial, en general se define como una partícula menor a 100 nm en al menos una de sus tres dimensiones. Para una definición más completa los expertos de las normas ISO y ASTM que se muestran a continuación proporcionan matices adicionales a dicha definición [15-16].

El acuerdo actual entre ambos estándares es que la escala de 1 - 100 nm define el rango de tamaño de una nanopartícula. Ya que por debajo de 1 nm se pueden excluir para evitar definir a los grupos de átomos como una partícula. Sin embargo, a diferencia de la Norma ISO, dado que las partículas son tridimensionales, la norma ASTM define que dos de las tres dimensiones de la partícula deben estar entre 1 y 100 nm.

#### **2.1.1. Norma ISO / TS 27687**

La Norma ISO / TS 27687 enumera varios términos y definiciones relacionados con las partículas en el área de nanotecnología. La definición descrita en el documento para la nanoescala es: rango de tamaño de entre 1 nm a 100 nm.

#### **2.1.2. Norma ASTM 2456-06**

Este estándar ASTM define varios términos incluyendo nanopartículas, partículas finas, partículas ultrafinas, y muchos otros. La definición ASTM también es esencialmente 1 - 100 nm, pero menciona el número de dimensiones y lleva un precepto titulado.

Las nanopartículas corresponden a una subclasificación de partículas ultrafinas con longitudes en dos o tres dimensiones superiores a 0.001 micrómetros (1 nanómetro) y menores que alrededor de 0.1 micrómetros (100 nanómetros) y que pueden (o no) presentar como propiedad intensiva un tamaño.

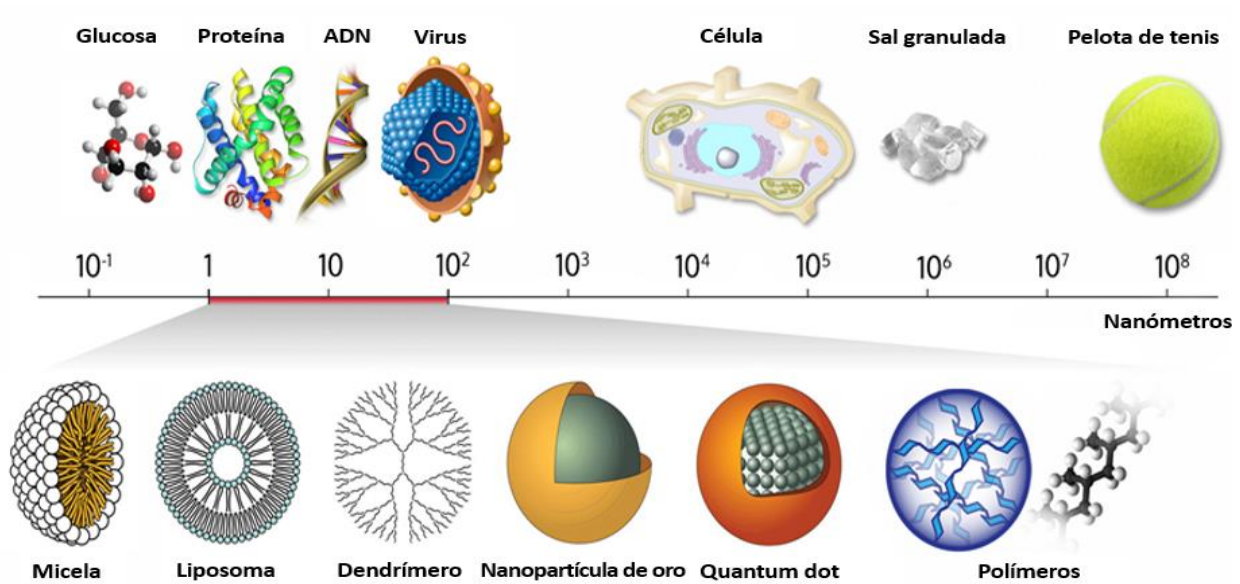
Este término es tema de controversia en cuanto al rango de tamaño y la presencia de una propiedad relacionada con el tamaño. Ya que si bien, la definición actual enfatiza el tamaño en su aplicación, no ocurre con las propiedades resultantes.

El Comité Científico sobre Riesgos para la Salud Emergentes y Recientemente Identificados (SCENIHR, por sus siglas en inglés) de la comunidad económica europea ha publicado un documento que ofrece un enfoque más específico para el caso de los nanomateriales manufacturados. Este documento subdivide las nanopartículas en tres categorías:

1. Si el tamaño del material es mayor a 500 nm: Se supone que la distribución del tamaño en el extremo inferior estará probablemente por encima del umbral inferior designando de 100 nm.
2. Si el tamaño está entre los 500 y 100 nm: Cuando el tamaño es menor a 500 nm, es más probable que parte de la distribución del tamaño sea inferior a 100 nm y que el material pueda considerarse un nanomaterial.
3. Si el tamaño está entre los 100 y 1 nm: El material se considera un nanomaterial [16].

En conclusión, la definición básica de una nanopartícula (entre 1 - 100 nm) es común a los documentos a los que se hace referencia aquí. Hasta hace relativamente pocos años

las nanopartículas eran netamente de tipo biológico (ej., proteínas, ADN, Virus). Sin embargo, el desarrollo de equipos de laboratorio como el microscopio de fuerza atómica (MFA) o el microscopio electrónico de barrido (MEB) han permitido la manipulación de la materia al grado de construir nanomateriales con propiedades muy particulares y aplicaciones diversas (ej., Quantum Dots, Nanopartículas de Oro) (Figura 1). [17]



**FIGURA 1. COMPARATIVO A ESCALA DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA**

[17].

## 2.2 Nanopartículas de Oxido de Cobre

Distintos estudios han reportado que las nanopartículas metálicas tienen múltiples aplicaciones en industrias muy diversas, tales como la optoelectrónica, el desarrollo de nanodispositivo, nanoelectrónicos o nanosensores, y hasta en la industria química como catalizadores. En el caso de nanopartículas metálicas, las de cobre, atraen mucho la

atención debido a sus múltiples propiedades ópticas, eléctricas, antifúngicas y antibacterianas [18].

Las nanopartículas a base de cobre son de 1 a 100 nm de tamaño. Como muchos otros nanomateriales, este tipo de nanopartículas se pueden formar por procesos naturales o por síntesis química.

El cobre es un elemento del bloque *D*, período 4. Es un metal dúctil con una conductividad térmica y eléctrica muy alta, con punto de fusión alto, baja migración electromecánica y bajo costo [19]. Dichas características lo hacen atractivo para su uso dentro de la nanotecnología ya que existen diversos métodos de sintetizarlo. La morfología de las nanopartículas de cobre es redonda y aparecen como un polvo marrón a negro. Dado que el cobre es un material demasiado blando para ciertas aplicaciones mecánicas a menudo se combina con otros metales para formar numerosas aleaciones como el latón (cobre-zinc).

Las CuO-NPs se clasifican como sólidos altamente inflamables, por lo que deben almacenarse lejos de fuentes de ignición. También ha habido estudios sobre la exposición de CuO-NP que han demostrado que conduce a estrés oxidativo, daño al ADN, crecimiento inhibido de organismos [19], y muerte celular [20-21]. La toxicidad de varios nanomateriales ha sido investigada en roedores; donde se demostró que CuO-NP causan una mayor inflamación en comparación con los óxidos de titanio (Ti), hierro. (Fe) o plata (Ag). Además, junto con la evidencia de inflamación causada en ratones expuestos a CuO-NP, estos son considerados unos de los nanomateriales tóxicos clave para los mamíferos expuestos [22].



**Tabla 1. Propiedades del óxido de cobre.**

<b>Datos Químicos</b>	
<b>Símbolo químico</b>	CuO
<b>No. CAS</b>	1317-38-0
<b>Masa molar</b>	79.545 g / mol
<b>Densidad</b>	6.315 g / cm <sup>3</sup>
<b>Masa molar</b>	79.545 g / mol
<b>Punto de fusión</b>	1326 °C
<b>Punto de ebullición</b>	2000 °C

Las CuO-NPs pueden fabricarse utilizando numerosos métodos. El método de electrodeposición es considerado por muchos como el más adecuado y sencillo. El electrolito utilizado para el procedimiento es una solución acuosa acidificada de sulfato de cobre con aditivos específicos [23].

Una capa esponjosa de partículas de cobre se deposita sobre la superficie del cátodo cuando la tensión de entrada de CC varía con una corriente constante. Las partículas se caracterizan típicamente y se evalúan mediante DRX (Difracción de Rayos X) y UV-Visible (Espectroscopía Ultravioleta-Visible). La caracterización morfológica de la superficie se realiza mediante microscopía de barrido de electrones (MBE) y microscopía de transmisión de electrones (MET). Sin embargo, se ha reportado que la exposición a la humedad tiende a afectar el rendimiento de la dispersión y las propiedades utilizables de las CuO-NPs; por lo que este material tiene que ser sellado al vacío y almacenado en una habitación fresca y seca. No debe ser expuesto al aire, y no debe estar bajo tensión. Algunas aplicaciones son listadas a continuación [24]:

- Agente antibiótico, antimicrobiano y antifúngico en plásticos, revestimientos y textiles.
- Suplementos alimenticios.
- Metales y aleaciones de alta resistencia.



- Blindaje EMI.
- Disipadores de calor y materiales altamente conductores térmicos.
- Catalizador en reacciones químicas y para la síntesis de metanol y glicol.
- Como aditivos de síntesis y materiales en condensadores.
- Las tintas y pastas conductoras que contienen nanopartículas de Cu pueden utilizarse como sustituto de metales nobles muy costosos utilizados en electrónica impresa, pantallas y aplicaciones de película delgada conductora transmisiva.
- Tratamiento superficial de revestimiento conductor de metales y metales no ferrosos.
- Producción de componentes electrónicos en suspensión electrónica para la miniaturización de dispositivos microelectrónicos.
- Como aditivos lubricantes nanométricos. Varias investigaciones sobre nanopartículas de cobre siguen en curso para descubrir sus potenciales propiedades dieléctricas, magnéticas, eléctricas, ópticas, de imagen, catalíticas, biomédicas y de biociencia.

### **2.3 Nanomateriales en el medio ambiente**

Dadas las especificaciones físicoquímicas de las CuO-NPs y la y a pesar de las innumerables aplicaciones benéficas, incluso en salud y medicina, existe preocupación respecto a los efectos adversos derivados de la exposición a los nanotateriales, tanto para la salud humana como para el medio ambiente [9]. En consecuencia, la seguridad sanitaria de la nanotecnología se ha convertido en un problema importante para los científicos e instituciones regulatorias [4, 69].

Junto con los basados en el carbono, los óxidos metálicos y metálicos se transforman en las nanopartículas (NP) más utilizadas en la industria de la nanotecnología, se producen en todo el mundo en varios miles de toneladas por año y están ampliamente distribuidos

en productos comerciales. Por lo tanto, su impacto sobre la salud humana y el medio ambiente se prevé que sea cada vez mayor [25].

Por ejemplo, por inhalación, al menos desde un punto de vista ocupacional, o desde uno genéricamente ambiental, es probable que sea una de las rutas de exposición más importantes. Las partículas de tamaño nanométrico tienen un alto potencial de eficiencia para la deposición en el sistema respiratorio, ya que pueden ser retenidas en los pulmones por un período prolongado, induciendo un proceso de oxidación más fuerte [26].

El óxido de cobre de entre los óxidos metálicos, cuando se lleva a tamaño nanométrico ( $n\text{CuO}$ ) es uno de los más reactivos biológicamente, lo que plantea la preocupación por su seguridad, producción y uso.

Como se comentó anteriormente, el incremento del uso y fabricación de las nanopartículas durante las últimas décadas, ha contribuido a una mayor exposición a posibles contaminantes al medio ambiente y seres vivos. Como consecuencia, se debe tomar en cuenta los posibles efectos que las nanopartículas puedan ocasionar en los diferentes sistemas en los que se vean involucradas [27]. Estas partículas también se utilizan de forma abundante en muchos sectores industriales tales como el de electrónica, la industria farmacéutica y cosmética, de tal manera que se debe prestar atención por la seguridad de ambos trabajadores expuestos y los ecosistemas aledaños.

En el caso particular de las  $\text{CuO-NP}$  se utilizan para preparaciones antimicrobianas, transferencia de calor, anticonceptivos intrauterinos, como aditivos en tintas, recubrimientos metálicos, lubricantes y productos de piel. En las industrias textiles, se

utilizan para lograr actividad biocida [28-31]. Además, las CuO NPs están comúnmente presentes en partículas emitidas desde centrales eléctricas, fundiciones de metal, asfalto y producción de neumáticos de caucho [32].

Se ha demostrado que la toxicidad de las CuO NP en el pulmón humano es mayor cuando en comparación con partículas de CuO del tamaño de micras u otras nanopartículas basadas en metales [33-35]. A su vez, se ha reportado que el CuO nanométrico produjo daños de ADN y muerte celular significativamente más altos que las partículas micrométricas, y que estos efectos citotóxicos son mucho más relacionados con las partículas mismas que con el ion cobre disuelto. Ningún daño en el ADN fue de hecho inducido por el ion cobre disuelto [32, 36].

Por lo que el CuO nanométrico debe ser considerado un fuerte agente citotóxico en las células epiteliales alveolares humanas, y su toxicidad depende de los iones de cobre disueltos y de las propias nanopartículas. El efecto tóxico se inicia muy pronto después de la exposición celular y probablemente depende de un deterioro rápido del equilibrio oxidativo que conduce a la peroxidación de los sistemas de membrana, que alteran la estructura de las células, como mitocondrias, lisosomas, retículo endoplásmico y núcleos, y finalmente conducen a la muerte celular.

Datos técnicos han sido provistos recientemente sobre la toxicidad del *n*CuO y sobre el diferente papel desempeñado por las nanopartículas y iones de cobre disueltos, y se destacan con mucho más conocimiento detallado sobre los daños que ocurren en el lípido y la proteína interfaces de células de pulmón humano es importante para el control de los efectos del CuO tempranos a concentraciones de exposición real. Tales resultados

podrían ayudar a establecer advertencias tempranas para los biosistemas expuestos al CuO nanométrico y en la implementación del conocimiento de la huella de este nanomaterial altamente tóxico y ampliamente utilizado [36]. A su vez en experimentos controlados, se ha mostrado que las CuO-NPs inhibieron actividad antimicrobiana contra cinco cepas bacterianas y tres cepas fúngicas [18].

Es importante estudiar la toxicología de las nanopartículas de cobre debido a que un mal uso de estas puede convertirse en un contaminante potencial en ecosistemas que no deben verse desequilibrados. A continuación, se describirá la teoría de filtración de coloides con el objeto de estudiar el potencial de transporte de las nanopartículas de cobre en medios saturados.

## **2.4 Teoría de filtración de coloides**

Para poder entender el transporte y el destino de los nanomateriales en medios porosos saturados, es importante primero obtener una comprensión de los mecanismos que son involucrados en el contacto y posible unión de partículas a un colector (*en el caso particular de este estudio, un grano de arena*). Cuando el flujo del fluido en el que se encuentran suspendidas las nanopartículas pasa cerca de la superficie de un colector individual dentro de una matriz granular, existe la posibilidad de que las partículas sean arrastradas por esa línea hidrodinámica y llegando lo suficientemente cerca del colector para contactar a su superficie.

Generalmente se acepta que este proceso es una función de tres mecanismos principales: intercepción, sedimentación y difusión browniana [6]. La intercepción ocurre cuando el diámetro de la partícula es lo suficientemente grande como para que el flujo lo

lleve directamente a la superficie del colector. Por otro lado, cuando la acción de gravedad provoca el contacto entre partículas y los colectores que de otro modo no habrían contactado, este mecanismo se conoce como sedimentación. Y finalmente, como todas las partículas experimentan movimiento browniano (o difusión) en una pequeña escala a medida que viajan a lo largo de un flujo dinámico dado, esta difusión browniana puede hacer que entren en contacto con la superficie del colector. La difusión browniana es de crucial importancia para partículas más pequeñas como las nanopartículas consideradas en este trabajo [6]. En pocas palabras entre mayor sea el tamaño de la partícula, esta experimentará un mecanismo de sedimentación, y entre menor sea el tamaño de dichas partículas, estas experimentarán el mecanismo de difusión.

La eficiencia global con la que una determinada suspensión de partículas entrará en contacto con la superficie de un colector se puede considerar como la suma de las contribuciones individuales de cada uno de los tres mecanismos mencionados anteriormente. Esto se conoce comúnmente como la eficiencia global de contacto de un colector y se describe mediante la siguiente expresión (1):

$$\eta_0 = \eta_I + \eta_G + \eta_D \quad (1)$$

Donde  $\eta_0$  es la eficiencia global de contacto de un solo colector,  $\eta_I$  es la contribución debida a la intercepción,  $\eta_G$  es la contribución debida a la gravedad (sedimentación), y  $\eta_D$  es la contribución debida a la difusión Browniana [7]. Quienes sugieren que tres mecanismos de transporte pueden expresarse como funciones de importancia de los grupos adimensionales que se cree que influyen en el transporte de partículas a la superficie colector. (Por ejemplo,  $\eta_0 = aA_S^b N_R^c N_{Pe}^d N_{vdW}^e$ , donde  $a$  -  $e$  son constantes).

Varios investigadores han intentado desarrollar métodos semiempíricos de correlaciones que pueden usarse para describir las contribuciones individuales de cada uno de los tres mecanismos a la eficiencia global de contacto de un solo colector. Durante muchos años, la ecuación propuesta por Rajagopalan y Tien (RT) fue el enfoque más comúnmente utilizado para determinar la eficiencia de contacto del colector individual para el transporte de coloides en medios saturados granulares (ver ecuación 2) [8].

$$\eta \approx \gamma^2 [4A_S^{1/3} N_{Pe}^{-2/3} + A_S N_{LO}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.00338 A_S N_G^{1.2} N_R^{-0.4}] \quad (2)$$

Sin embargo, en fechas más recientes, Tufenkji y Elimelech han propuesto una nueva ecuación de correlación para predecir la eficiencia de contacto de un solo colector (ver ecuación 3). Esta nueva correlación está ganando rápidamente aceptación ya que proporciona más atención a los procesos fundamentales que gobiernan el transporte de partículas y se ha demostrado que proporcionan mejor acuerdo con datos experimentales, particularmente para el caso de partículas en rangos nanométricos. Tufenkji y Elimelech (TE) propusieron un método con el cual los valores óptimos de las constantes de ley de potencia para cada uno de los tres mecanismos de transporte se pueden obtener a través del análisis de regresión (ver ecuación 3) [6]:

$$\eta_0 = 2.4A_S^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{vdW}^{0.052} + 0.55A_S N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdW}^{0.053} \quad (3)$$

Donde  $A_S$  es un parámetro dependiente de la porosidad del modelo de Happel  $A_S = 2(1 - \gamma^5)/(2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6)$ ,  $N_R$  es el radio de partícula,  $N_{Pe}$  es el número de Peclet,  $N_{vdW}$  es el número van der Waals,  $N_A$  es el número de atracción y  $N_G$  es el número gravedad.

A su vez, se debe considerar que bajo las condiciones de la mayoría de los sistemas acuáticos, la eficiencia real de eliminación de un solo colector ( $\eta$ ) es menor que la eficiencia de contacto de un solo colector ( $\eta_0$ ) debido a las fuerzas coloidales repulsivas entre las partículas y granos colectores. Por lo que representamos la eficiencia real de eliminación de un solo colector como producto de una eficiencia empírica de apego (colisión) ( $\alpha$ ) y la eficiencia de contacto de un solo colector (ver ecuación 4) [7]:

$$\eta = \alpha\eta_0 \quad (4)$$

Donde  $\alpha$ , es la eficiencia de la unión es la relación de las tasas de unión de partículas con partículas y  $\eta$  es la eficiencia de eliminación de un solo colector. La eficiencia de unión varía desde 0 (sin unión de partículas) a 1 (todas las partículas que entran en contacto con la superficie del colector y son retenidas). Actualmente, no hay modelos teóricos satisfactorios para describir la eficiencia de unión. El modelo clásico presentado por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek, es decir, la teoría DLVO intenta determinar una función relacionada con la partícula de potencial de interacción total a la suma de fuerzas atractivas y repulsivas, fuerzas hidrodinámicas y la distancia de separación entre la partícula y el colector [37-38]. Sin embargo, la evidencia experimental no respalda satisfactoriamente las predicciones hechas usando este modelo [39-42]. De forma alternativa [7], propusieron una expresión para la eficiencia de unión que obtuvieron a través de la integración de un balance de masa de partículas sobre un volumen diferencial de los medios porosos (ver ecuación 5):

$$\alpha = -\frac{2d_c}{3(1-\varepsilon)\eta_0 L} \ln(C/C_0) \quad (5)$$

Donde  $d_c$  es el diámetro medio de un colector (grano de arena),  $L$  es la longitud de la columna del medio poroso,  $\varepsilon$  es la porosidad del medio poroso,  $C$  y  $C_0$  son respectivamente las partículas efluentes y concentraciones de partículas totales [43]. El valor de concentración que es considerado como el valor de "efluente" es la concentración promedio en estado estacionario de partículas efluentes de la columna después de la inyección inicial de una suspensión coloidal [6], la concentración de partículas totales se obtiene midiendo directamente la partícula concentración de la suspensión coloidal antes de pasar por el medio granular (columna empacada).

## 2.5 Importancia del tamaño en la deposición de coloides

Algo importante que se debe tomar en cuenta en la filtración de coloides, es el tamaño de las partículas suspendidas. Debido a que conforme el tamaño de partícula cambia, la contribución de cada uno de estos mecanismos también. Además, tanto las fuerzas van der Waals como la doble capa eléctrica tienen una dependencia al tamaño de partícula que resulta de la necesidad de tomar en cuenta el radio de curvatura de las dos superficies en los cálculos de fuerza [42], para ilustrar mejor el significado del tamaño de partícula, es conveniente representar el potencial de interacción total entre las dos superficies como (ver ecuación 6):

$$\phi_T = G(\psi_1, \psi_2, A, \kappa, h)F(a) \quad (6)$$

Donde  $\phi_T$  es el potencial de interacción total entre las superficies y es un producto de  $G$  (una función de potenciales de superficie, constante de Hamaker, longitud de Debye y



distancia de separación) y  $F(a)$  dada por  $F(a) = (a_1 a_2) / (a_1 + a_2)$  para partículas de radios  $a_1$  y  $a_2$  y por  $a_p$  para una partícula interactuando con una placa plana [9].

La teoría DLVO clásica predice un aumento dramático en la energía de interacción total de una suspensión coloidal con un tamaño de partícula creciente y posteriormente predice disminuciones significativas en la eficiencia de unión y el rango de agregación.

Sin embargo, se ha observado que un número de fuerzas coloidales de interacción, como lo pueden ser la hidrofobicidad, fuerzas de hidratación, fuerzas estéricas, fuerzas magnéticas, y otras no han sido consideradas en su derivación. Aunque pueden ser insignificantes en separaciones más grandes, su contribución a la interacción total puede llegar a ser significativa en distancias cortas [42]. Al contrario de las predicciones de la teoría DLVO, una gran cantidad de evidencia experimental ha encontrado que la estabilidad coloidal y la eficacia de la unión pueden ser independientes del tamaño de partícula [6].

## **2.6 Importancia de las condiciones del medio**

Ha sido descubierto que las interacciones entre varios contaminantes y granos de sedimentos es altamente dependiente de las condiciones fisicoquímicas e hidrodinámicas que son predominantes en el ambiente subterráneo [44-47]. Un factor ambiental que no se toma en cuenta muy a menudo en los estudios de transporte es la presencia de macromoléculas orgánicas en agua subterránea. Esta materia orgánica natural (MON) es probable que tenga un impacto significativo sobre el potencial de superficie de las partículas coloidales [48-49], e influencia en el transporte coloidal en sistemas subterráneos [45].

El término "materia orgánica natural" es un término colectivo para un grupo de macromoléculas orgánicas que se encuentran tanto en aguas subterráneas como superficiales que se conforman desde residuos complejos de estructuras de pared celular hasta polisacáridos, proteínas y ácidos orgánicos como lo son los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. Estas macromoléculas se forman a través de descomposición del tejido vegetal, animal y bacteriano y las contribuciones relativas de estos componentes a la materia orgánica natural son propias de cada área en particular [50].

Si bien se conoce que estas macromoléculas tienen un efecto importante sobre el suelo y los sistemas acuáticos debido a su función de amortiguar el pH y aumentar la capacidad de intercambio catiónico, su influencia en la estabilidad de las suspensiones coloidales es en gran medida incierta. Una fracción particular de MON conocida como ácido húmico (HA) y ácido fúlvico (FA), son polielectrolitos naturales y se consideran ácidos orgánicos a pesar de tener una amplia variedad de grupos funcionales.

Los exámenes microscópicos *in-situ* de HAs y FAs han encontrado que su estructura macromolecular no solo depende en gran medida de la química de la solución debido a la protonación / desprotonación de sus diversos grupos funcionales, pero también de su origen (suelo versus fluvial) [51].

Para este estudio en particular se utilizó una fracción de MON en particular, como lo son los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos, y se determinó el efecto del tamaño de partícula en junto con el de la presencia de MON en el transporte de nanomateriales bajo condiciones saturadas representativas de los ambientes de aguas subterráneas.

## 2.7 Caracterización fisicoquímica de nanomateriales

### 2.7.1 Tamaño de Partícula.

De acuerdo con la teoría de DLVO, el transporte de partículas debería verse significativamente influenciado por el tamaño de partícula. En caso de que el tamaño de partícula aumente, la presencia de barreras de energía aumentadas debería aumentar la estabilidad de una suspensión coloidal [42]. Aunque esto podría parecer contraintuitivo, Elimelech y O'Melia [42] han reportado en un estudio teórico y experimental que entre más pequeña sea una partícula, la barrera energética será menor ya que está fuertemente influenciada por las fuerzas atractivas de Van der Waals, resultando en una menor estabilidad coloidal. Lo contrario ocurre en el caso de agregados o partículas de mayor tamaño, donde las fuerzas de repulsión electrostática son las dominantes y resultan en una mayor estabilidad coloidal. Y dado que un fenómeno similar también se observa en el caso de la deposición de partículas en medios porosos saturados, la correcta determinación del tamaño de partícula es fundamental.

Para la realización de este estudio se utilizaron dos técnicas de medición del tamaño de partículas conocidas como dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) y análisis de rastreo de nanopartículas (NTA, por sus siglas en inglés).

Al estar suspendidas en un medio, las nanopartículas están constantemente en colisión con moléculas del solvente y partículas vecinas y como resultado se someten al movimiento browniano, el cual es directamente proporcional a su coeficiente de difusión ( $D$ ). La relación de Einstein en los estados de la teoría cinética lo demuestra de la siguiente manera (ver ecuación 7):

$$D = \mu k_B T \quad (7)$$

Donde  $\mu$  es la movilidad de partícula,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Lo que demuestra que la difusión es proporcional a la temperatura. A régimen de flujo laminar (bajos números de Reynolds), la ley de Stokes determina (ver ecuación 8):

$$\frac{1}{\mu} = 6\pi\eta a_p \quad (8)$$

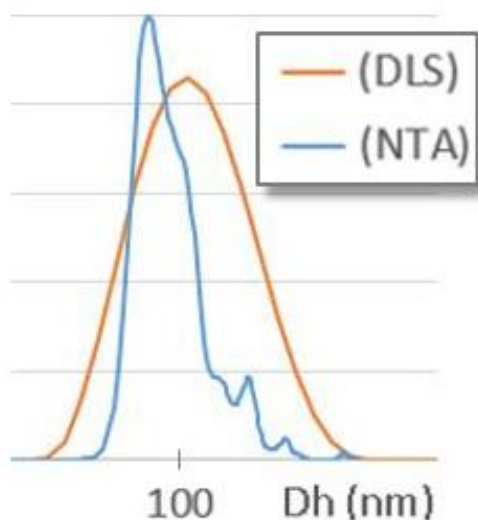
Donde  $\eta$  es la viscosidad y  $a_p$  es el radio de partícula. Combinando y resolviendo para el diámetro hidráulico de la partícula ( $d_H$ ) da como resultado la ecuación de Einstein-Stokes, la cual demuestra que la difusión Browniana es inversamente proporcional al diámetro hidráulico de la partícula (ver ecuación 9):

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (9)$$

Tanto la técnica de NTA como la de DLS determinan el coeficiente de difusión y derivan el tamaño de partícula a partir de la relación (9). Sin embargo, hay algunas diferencias en la manera en la que los resultados son interpretados por ambas técnicas.

El NTA puede dar el porcentaje por número de partículas agregadas directamente. DLS puede proporcionar el porcentaje por intensidad de partículas agregadas directamente. La figura 2 muestra la diferencia de como obtienen los rangos de las medidas de tamaño el NTA y DLS [52]. Este resultado en DLS se puede transformar matemáticamente a un

porcentaje en peso y un porcentaje por número (siempre que tenga buena calidad de datos). Sin embargo, para esa transformación, se debe conocer el índice de refracción del material y se supone que se modela como partículas esféricas. En la conversión de intensidad a volumen o distribución numérica, se supone que todas las partículas de la distribución son del mismo material y tienen las mismas propiedades de índice de refracción. Además, DLS no puede dar la concentración de partículas por mL.



**FIGURA 2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA (DLS VS. NTA) [53].**

Al usar mediciones del tamaño de partícula con DLS, es fundamental tomar en cuenta que a medida que la luz llega a las partículas pequeñas, la luz se dispersa. La aproximación Rayleigh indica que  $I \propto d^6$  donde  $I$  es la intensidad de la luz dispersa [53]. Cuando muchos rayos de luz están dispersos por muchas partículas pequeñas, los haces interfieren entre ellos dando como resultado un patrón de puntos complejo y dinámico. La razón a la que la intensidad cambia con el tiempo puede estar relacionada con el

tamaño de las partículas. Para partículas monodispersas, se puede usar una ecuación de correlación para trazar la variación de intensidad vs tiempo (ver ecuación 10):

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle \geq G(\tau) = A[1 + B \exp(-2D \left( \left( \frac{4\pi n}{\lambda} \right) \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \right)^2 \tau)] \quad (10)$$

Donde  $A$  es la función de correlación de línea base,  $B$  es la intersección de la función de correlación,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $n$  es el índice de refracción de la solución,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser,  $\theta$  es el ángulo de dispersión,  $t$  es el tiempo y  $\tau$  es la diferencia de tiempo de la correlación [54]. El diámetro promedio (z - average) y el rango de la distribución (polidispersidad) se calculan a partir de los valores de la ecuación correlación versus tiempo (ver ecuación 11).

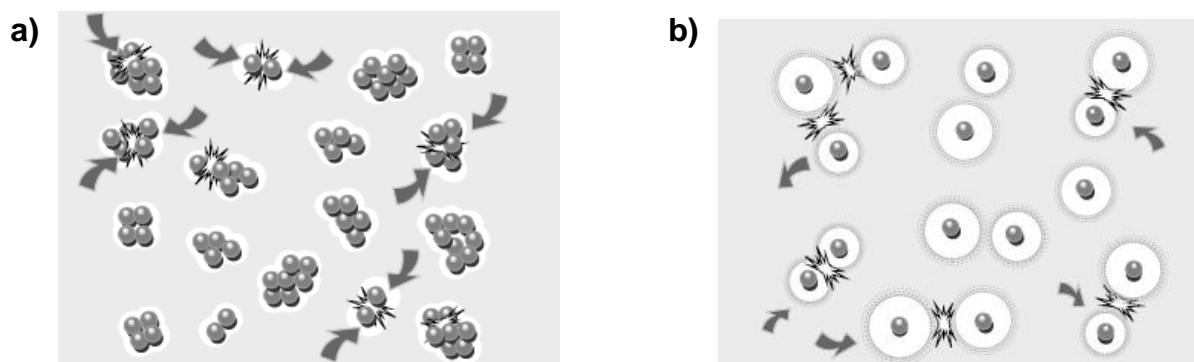
$$\ln(G_1) = a + b\tau + c\tau^2 \quad (11)$$

Donde  $b$  es diámetro promedio del coeficiente de difusión y  $2c/b^2$  es el índice de polidispersidad.

### 2.7.2 Potencial Zeta

La teoría de DLVO predice que la energía total de interacción entre las partículas en la suspensión coloidal depende de una serie de factores, incluido el potencial de superficie. Por lo que es necesario caracterizar el potencial de superficie de los coloides en el rango de las condiciones experimentales investigadas. Este potencial es conocido como la potencial zeta, el cual puede ser determinado haciendo uso de un proceso conocido como Velocimetría por Láser Doppler (LDV, por sus siglas en inglés) [55].

La mayoría de las partículas en una suspensión acuosa llevan una carga en su superficie. Esta carga superficial es el resultado de la ionización de grupos funcionales (ácidos y básicos) presentes en la superficie de la partícula. La disociación de un grupo funcional ácido da como resultado una superficie cargada negativamente, mientras que la ionización de un grupo básico conducirá a la formación de una superficie con carga positiva. La carga neta superficial de una partícula es entonces una función de las fuerzas relativas de sus diversos grupos funcionales ácidos y básicos y del pH de la solución. El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta las fusiones de distribución local y conduce al desarrollo de una capa límite donde existe una mayor concentración de los contra-iones que la de la fase masiva.



**FIGURA 3. REPRESENTACIÓN DE LA ESTABILIDAD COLOIDAL:**

**A)PARTÍCULAS AGLOMERADAS Y B) PARTÍCULAS DISPERSAS [55]**

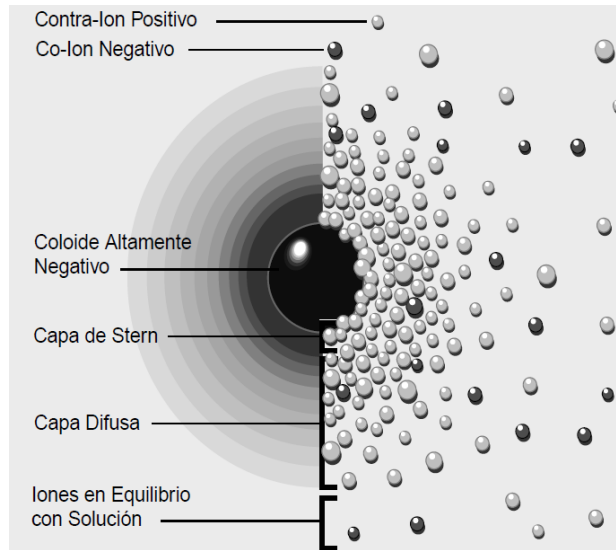
En las figuras 3a y 3b se muestra la diferencia entre las partículas sin carga, las cuales están libres para chocar y aglomerar; y las partículas cargadas las cuales se repelen unas a otras debido a las diferentes cargas electrocinéticas, respectivamente [55]. Para

visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión se utiliza el modelo de la doble capa. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa.

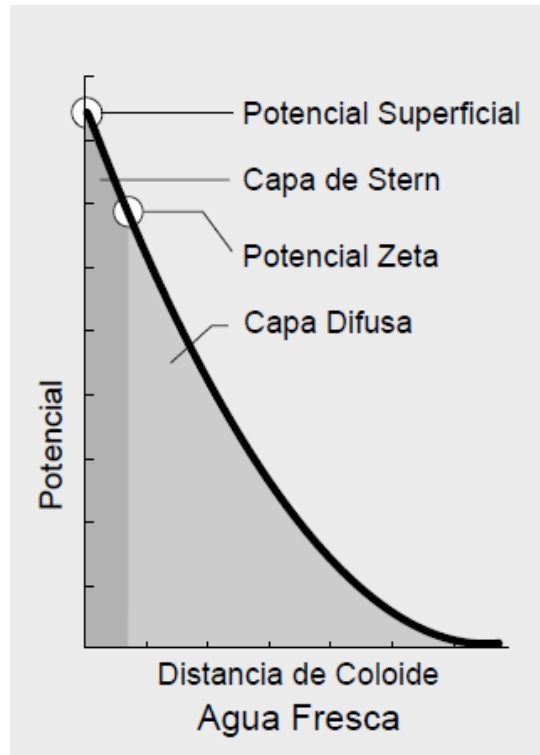




**FIGURA 4. REPRESENTACIÓN DE LA DOBLE CAPA EN UNA PARTICULA COLOIDAL CON CARGA ELÉCTRICA [55].**

La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de la carga alrededor del coloide, mientras que el lado derecho muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado [55].

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.



**FIGURA 5. APROXIMACIÓN AL POTENCIAL ZETA EN UNA PARTICULA COLOIDAL CARGADA [55].**

La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende del nivel de iones en la solución. En agua fresca, la gran doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial superficial [55].

Una propiedad importante de las partículas cargadas es su tendencia a interactuar con un campo eléctrico aplicado. Estas interacciones se conocen como los efectos electrocinéticos y el interés de esta discusión es el efecto conocido como electroforesis. Como las partículas cargadas suspendidas en un electrolito se someten a un campo eléctrico aplicado, tendrán tendencia a ser atraídos por el electrodo con carga opuesta. La velocidad de una partícula en un campo eléctrico se denomina movilidad

electroforética y puede ser relacionado con el potencial zeta de una partícula mediante el uso de la ecuación de Henry (ver ecuación 12) [47].

$$U_{\varepsilon} = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a_p)}{3\eta} \quad (12)$$

Donde  $U_{\varepsilon}$  es la movilidad electroforética,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica de la solución,  $z$  es el potencial zeta,  $f(\kappa a_p)$  es la función de Henry (la cual depende de  $\kappa$  que es la longitud de Debye y  $a_p$  es el radio de la partícula). El recíproco de la longitud de Debye a menudo se considera como el "espesor" de la doble capa eléctrica. Para partículas pequeñas en presencia de menos de  $10^3$  molar de electrolito "1:1", se utiliza la aproximación de Huckel y para 1.0 se utiliza para la función de Henry [56], en otras palabras, cuando el grosor de la doble capa eléctrica es pequeño en relación con el tamaño de la partícula Smoluchowski se utiliza una aproximación y cuando el tamaño de partícula es pequeño en relación con el espesor de la doble capa eléctrica, se utiliza la aproximación de Hückel. Alternativamente, la longitud de Debye  $\kappa$  puede calcularse usando (ver ecuación 13):

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B}{2000 I N_A e^2} \right)^{0.5} \quad (13)$$

Donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del espacio libre (F / m),  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa del medio,  $I$  es la fuerza iónica del medio (mol / L),  $N_A$  es el número de Avogadro y  $e$  es la carga electrónica [55].

## 2.8 Número DLVO ( $N_{DLVO}$ )

Como se mencionó anteriormente, existen estudios limitados que examinen el transporte la deposición de las CuO-NPs en sistemas granulares saturados. Por lo que en el

presente estudio fue desarrollado un enfoque semi-empírico para predecir la eficiencia de retención de las partículas en medios porosos.

Este desarrollo fue basado en un análisis dimensional, una relación cuantitativa entre la eficiencia de retención y un conjunto de parámetros que caracterizan las propiedades coloidales del sistema. Los resultados de este análisis mostraron que la eficiencia de retención puede ser caracterizada por un parámetro unidimensional. A su vez, las eficiencias de retención experimentalmente determinadas mostraron una fuerte correlación con este parámetro adimensional.

Este parámetro adimensional lo conocemos como  $N_{DLVO}$  (Ecuación 14), el cual toma en consideración condiciones clave para la experimentación que realizamos.

$$N_{DLVO} = \frac{\kappa A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \psi_c \psi_p} \quad (14)$$

Aquí,  $\kappa$  es la longitud de Debye inversa,  $A$  es la constante de Hamaker para los sistemas saturados de colector y partícula utilizados en cada estudio,  $\psi_c$  es el potencial de superficie (zeta) para la superficie del colector,  $\psi_p$  es el potencial de superficie (zeta) para las nanopartículas,  $\varepsilon_0$  es la permitividad dieléctrica en vacío, y  $\varepsilon_r$  es la permitividad dieléctrica relativa del agua. Es importante señalar que el parámetro adimensional  $N_{DLVO}$  no considera las posibles contribuciones estéricas que pudiesen presentar las partículas examinadas [57-58].

## 2.9 Conclusiones al estado del arte

Como se ha comentado anteriormente, las innovaciones en el ramo de la tecnología han ocasionado el uso en desmedida de las nanopartículas por lo que es de gran importancia estudiar los efectos negativos que estos pueden ocasionar en diferentes ecosistemas.

La exposición puede ocurrir en las etapas de producción, consumo y eliminación de la vida de las partículas. Las nanopartículas ingresan directamente al medio ambiente (por ejemplo, debido a la liberación involuntaria o para fines de remediación) o indirectamente a través de plantas de incineración de residuos, plantas de tratamiento de aguas residuales y vertederos. Una vez liberadas, las nanopartículas interactuarán entre sí y con los entornos que las rodean, ya sea en el aire, el agua o el suelo [4]. Con lo que respecta a los suelos saturados es importante estudiar como las nanopartículas se transportan por medio de diferentes mecanismos de filtración que son específicos para cada medio granular: ya que, el suelo consta de diferentes características fisicoquímicas (porosidad, pH, contenido de materia orgánica, saturación de líquido) que repercuten al transporte del contaminante. Estudios han demostrado que cada nanopartícula se comporta de diferente manera, por lo cual es primordial conocer como las CuO-NPs se transportan por medio de las diferentes matrices que seleccionamos para aparentar suelos homogéneos y heterogéneos.

Es evidente que nuestra comprensión actual de la deposición y agregación de nanopartículas excluye una respuesta unificada definitiva. Aunque las generalizaciones sobre el papel de las partículas específicas y las propiedades ambientales todavía no se pueden establecer, un análisis exhaustivo de los estudios publicados revela que la teoría tradicional de la DLVO puede describir de forma semicuantitativa el comportamiento de

la agregación y la deposición de la nanopartícula. Sin embargo, ciertas propiedades de las partículas pueden llevar a un comportamiento no DLVO. Por ejemplo, las modificaciones de la superficie, como los polímeros o los recubrimientos superactivos, dan lugar a una estabilización estérica que resulta en una disminución de la deposición o agregación de los nanomateriales [6].

Además, partículas recubiertas con agentes estabilizantes como puede ser el caso de las CuO-NPs usadas en el presente estudio, pueden dar lugar a mecanismos de captura diferentes, que dan como resultado patrones de transporte de nanomateriales imprevisibles.

## 3 Materiales y Métodos

### 3.1 Selección y Preparación de Materiales

Las propiedades fisicoquímicas (ej., tamaño, carga superficial, tamaño, hidrofobicidad y cinéticas de agregación y disolución) de diversos contaminantes de talla nanométrica (ej., nanomateriales, y/o contaminantes asociados) fueron determinadas antes de realizar los experimentos. De la misma manera, se estudió el rol que la concentración de sales en el medio y las macromoléculas presentes en el medio ambiente (ej., ácidos húmicos y ácidos fúlvicos) juegan en la estabilidad de CuO-NP y látex mediante el análisis de sus propiedades fisicoquímicas.

Todos los materiales con los cuales se trabajó se obtuvieron de forma comercial. Los resultados de estos experimentos fueron evaluados dentro del contexto de la teoría de coloides propuesta por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (teoría DLVO) [37-38], por lo que todas las partículas fueron caracterizadas bajo todas las condiciones experimentales estudiadas:

- i.* Tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz y análisis de seguimiento de nanopartículas (DLS y NTA, por sus siglas en inglés)
- ii.* Potencial zeta por velocimetría láser de tipo Doppler (LDV, por sus siglas en inglés).
- iii.* Determinación de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  por espectrometría de masas o espectrometría de emisión atómica.

Para comprender el transporte de nanocontaminantes, se realizaron experimentos de transporte utilizando columnas empacadas (arena 70 – 50 dp), las nanopartículas, trazadores (nitrato de potasio) así como una fase móvil de sales (Cloruro de potasio), para generar un ambiente controlado. El efluente “sal – agua” se inyectó por medio de un flujo constante dentro de la columna y se hicieron pasar concentraciones conocidas del contaminante para conocer el volumen poroso que queda retenido en la arena empacada.

Por métodos espectrofotométricos, el lixiviado de la columna se hizo pasar sobre una celda de flujo continuo (Espectrofotómetro de barrido UV-Visible), para determinar la absorbancia del efluente dentro de un espectro continuo. Se elaboró una gráfica de concentración y absorbancia para determinar el volumen poroso retenido en la columna.

Se realizaron diferentes empacados de columnas de arena (50 – 70 dp) previamente lavada y materia orgánica para simular suelos reales y con ello obtener diagramas de cinética de absorción, y con ellos determinar un volumen poroso de diferentes condiciones de suelos.

Se analizó la concentración de las muestras de CuO-NPs por medio de Absorción Atómica (AA), para asegurar que las concentraciones en la etiqueta sean reales y no causen alguna discrepancia.

Se caracterizaron diferentes tipos de nanopartículas con el fin de aprender a utilizar los diferentes equipos, como lo es el Nanosight, el cual opera con un software de Análisis de Rastreo de partículas (NTA). El cual utiliza las propiedades tanto de la dispersión de



la luz como del movimiento browniano para obtener la distribución del tamaño y la medición de la concentración de partículas en suspensión líquida.

Para la identificación de los distintos tipos de materia orgánica natural MON (humus, ácidos húmicos, biosurfactantes y ácidos fúlvicos) y minerales.

### **3.1.1 Látex Sulfatado**

Se utilizaron estas nanopartículas ya que son un ejemplo clásico de nanocoloides modelo. Las nanopartículas de látex son comercializadas en una amplia gama de grupos funcionales y cuentan con propiedades superficiales bien conocidas, las que se utilizaron aquí son de 40 nm y fueron compradas de la marca TermoFisher Scientific.

### **3.1.2 Óxido de Cobre**

Para este estudio se adquirieron diferentes productos de cobre coloidal, enfocándonos en los suplementos alimenticios, ya que estos llegan a ser los más cercanos al público promedio. Estos productos fueron comprados en plataformas en línea como lo es Amazon y Sigma Aldrich, posteriormente se realizaron experimentos corroborando la información proporcionada en la ficha técnica de estos de estos productos.

Las marcas obtenidas para este trabajo fueron las siguientes: Ultra Colloidal Copper, a la cual nos referimos en este trabajo como muestra 1 (M1); Organa, a la cual nos referimos como muestra 2 (M2); Sigma Aldrich a la cual nos referimos como muestra 3 (M3).

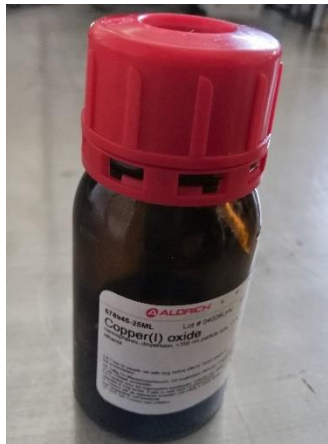
Para corroborar la autenticidad y concentración de los productos se utilizaron pruebas analíticas a las 3 muestras y se decidió cuales se utilizarían para los experimentos de transporte.



**Muestra 1 (M1)**



**Muestra 2 (M2)**



**Muestra 3 (M3)**

**Figura 6. Muestras de CuO-NPs usadas en el estudio**

## **3.2 Caracterización de materiales**

### **3.2.1 Composición por espectroscopía de absorción atómica**

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores. Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son los similares a los de un fotómetro o espectrofotómetro de flama, excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito.

Los componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica son:

- 1) Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.
- 2) Un nebulizador, que, por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Un quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- 4) Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema.

5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.

6) Un amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.

7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, entre otros.

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura. En el caso particular de este experimento, se utilizó para poder corroborar la autenticidad y la

concentración de las muestras, estas se analizaron por medio de EAA. Para lograr esto se digestaron las muestras previamente con un 10 % de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para garantizar resultados óptimos [59]. De las cuales se realizaron tres mediciones por cada muestra de producto y tres puntos en la concentración (25 %, 75 % y 100 % de concentración de la muestra). Esto para asegurarnos de la veracidad de los resultados obtenidos.

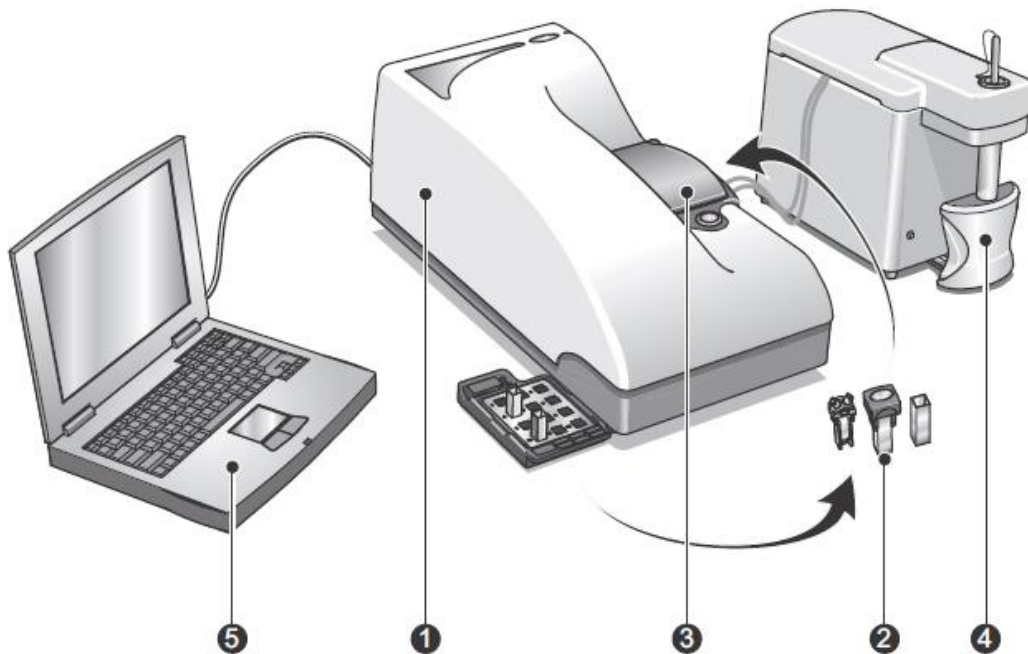
### **3.2.2 Potencial zeta**

El potencial zeta es un potencial entre la superficie de la partícula y el líquido dispersante que varía de acuerdo con la distancia desde la superficie de la partícula. El potencial Zeta se mide utilizando una combinación de técnicas de medición:

Electroforesis y Velocimetría Doppler Láser. Este método mide qué tan rápido se mueve una partícula en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico, es decir, su velocidad.

Una vez que conocemos la velocidad de la partícula y el campo eléctrico podemos obtener el potencial zeta usando la viscosidad y la constante dieléctrica. Al obtener el potencial zeta de la muestra se determina si las partículas dentro de un líquido tienden a agregarse o no.

Para obtener el potencial zeta se utilizó el equipo Zetasizer Nano de Malvern, el cual lo calcula determinando la movilidad electroforética, la cual se obtiene realizando un experimento de electroforesis en la muestra y midiendo la velocidad de las partículas usando Velocimetría Doppler Láser (LDV) y aplicando la ecuación de Henry como se muestra en la sección 2.7.2:



**FIGURA 7. EQUIPO ZETASEIZER DE MALVERN [54].**

Instalación típica y los componentes del equipo Zetaseizer de Malvern (figura 6) [54]:

Unidad Zetasizer Nano óptica (1): mide la muestra usando longitudes de onda de luz roja y verde.

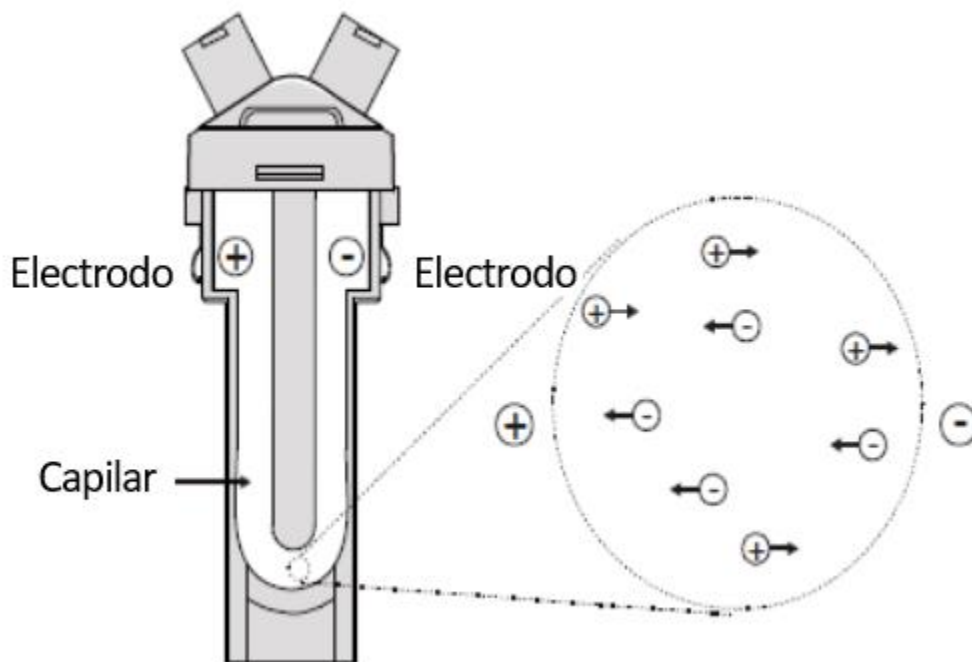
Celdas (2): la muestra se presenta en una selección de celdas de medición para que pase a través de la trayectoria del láser del instrumento.

Área de la celda (3): el área de la celda es donde se insertan todas las celdas para realizar una medición.

Se puede incluir un Titrator MPT-2 (4): se muestra al costado, para formar parte del sistema en general. (No se utilizó en el estudio)

Computadora con el software Zetasizer (5): controla la unidad óptica para procesar y presentar los datos medidos para dar el tamaño, peso molecular o potencial zeta para la muestra medida.

Para comenzar la medición es necesario homogenizar las muestras agitándolas con un vórtex por tres minutos. Posteriormente se inyectó la muestra en la celda desechable por cada una de las entradas para evitar introducir aire al capilar (burbujas) y se tapó, esto es de suma importancia, ya que la mínima contaminación afectará en los resultados. Luego se introdujo la celda en el equipo es necesario asegurarse que los electrodos embonen con los del equipo, se cerró la tapa y se comenzó la medición. Al finalizar se retiró la celda del equipo y se enjuagó detalladamente para poder evaluar la siguiente muestra. La celda utilizada fue una celda con electrodos para medir la movilidad electroforética y potencial zeta (figura 7) [54].



## **FIGURA 8. CELDA CON ELECTRODOS PARA MEDICIÓN DEL POTENCIAL ZETA [54].**

### **3.2.3 Tamaño de partícula por DLS**

El Zetasizer Nano realiza mediciones de tamaño mediante un proceso llamado Dispersión de Luz Dinámica (DLS), midiendo el movimiento browniano y relacionándolo con el tamaño de la partícula. Esto es posible al utilizar la ecuación de Einstein-Stokes, la cual relaciona el movimiento con el tamaño.

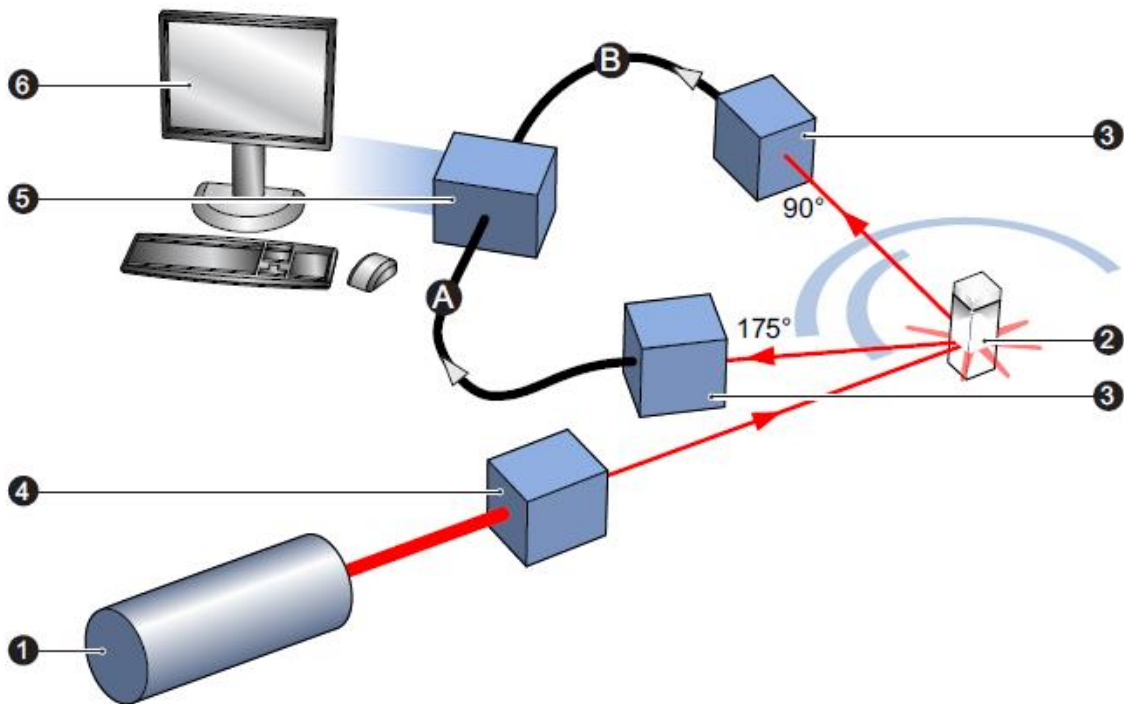
Aunque la distribución de tamaño generada por DLS es una distribución intensidad, esto se puede convertir usando la teoría Mie, en una distribución de volumen [54]. Esta distribución de volumen también se puede convertir a una distribución numérica. Sin embargo, las distribuciones numéricas son de uso limitado ya que se pueden presentar pequeños errores en la recopilación de datos.

Un sistema DLS típico comprende seis componentes principales (figura 8): En primer lugar, un láser (1) el cual es utilizado para proporcionar una fuente de luz para iluminar las partículas de muestra dentro de una celda (2). La mayoría del rayo láser pasa directamente a través de la muestra, pero algunos están dispersos por las partículas dentro de la muestra. Un detector (3) que se usa para medir la intensidad de la luz dispersa. Como una partícula dispersa la luz en todas las direcciones es (en teoría), es posible colocar el detector en cualquier posición y aún detectará la dispersión.



La intensidad de la luz dispersa debe estar dentro de un rango específico para que el detector pueda medirlo con éxito. Si se detecta demasiada luz, entonces el detector puede sobrecargarse. Para superar esto, se usa un "atenuador" (4) para reducir la intensidad del láser y, por lo tanto, reducir la intensidad de la dispersión.

La señal de intensidad de dispersión para el detector se pasa a un procesamiento de señal digital llamado correlacionador (5). El software compara la intensidad de dispersión en intervalos de tiempo sucesivos para derivar la velocidad a la que varía la intensidad. Esta información del correlacionador se pasa luego a una computadora (6), donde el software Zetasizer analizará los datos y obtendrá información de tamaño.



**FIGURA 9. FUNCIONAMIENTO DEL DLS [54].**

Para el caso particular de este experimento se utilizaron una celda desechable como la que se muestra en la figura y un detector posicionado a 173°. Debido a que se reduce

un efecto conocido como dispersión múltiple, donde la luz dispersa de una partícula es dispersada por otras partículas en suspensión.

Para la medición es necesario homogenizar las muestras agitándolas con un vótex por un tiempo de tres minutos. Posteriormente se inyectó la muestra en la celda desechable hasta la línea que marca el volumen necesario para la medición y se tapó. Luego se introdujo la celda en el equipo, se cerró la tapa y se comenzó la medición. Al finalizar se retiró la celda del equipo y se enjuagó detalladamente para poder evaluar la siguiente muestra.

### **3.2.4 Tamaño de partícula por NTA (Nanoparticle Tracking Analysis)**

El instrumento NanoSight NS300 es un sistema de dispersión de luz basado en un láser y una plataforma reproducible para la caracterización de nanopartículas específicas y generales. Utiliza el método análisis de seguimiento de nanopartículas (NTA) para visualizar y analizar partículas en líquidos relacionando la velocidad del movimiento browniano con el tamaño de partícula. El NS300 puede analizar la presencia, distribución de tamaños, concentración y fluorescencia de todos los tipos de nanopartículas,

La velocidad de movimiento está relacionada solo con la viscosidad y la temperatura del líquido; no está influenciado por la densidad de partículas o el índice de refracción. NTA permite la determinación de un perfil de distribución de tamaño de partículas pequeñas con un diámetro de aproximadamente 10-1000 nanómetros (nm) en suspensión.

Las partículas suspendidas en un líquido se cargan en la cámara de muestra del módulo láser y se ven muy cerca de la óptica elemento. El dispositivo NS300 ilumina las partículas con un rayo láser especialmente alineado y enfocado. Esto permite

extremadamente partículas pequeñas para ser vistas directa e individualmente mediante microscopía convencional.

Las partículas en la muestra de líquido que pasan a través de la trayectoria del rayo se ven como pequeños puntos de luz que se mueven rápidamente bajo movimiento browniano, que permite obtener información sobre las propiedades de las partículas.

El módulo láser contiene elementos termoeléctricos Peltier, lo que permite controlar la temperatura de la muestra. Esto es de suma importancia ya que la temperatura es directamente proporcional a la difusión browniana.

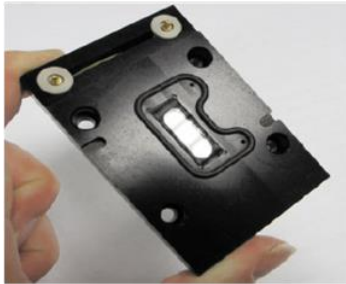
Es importante mencionar que, de acuerdo a las especificaciones del fabricante, el equipo siempre debe dejarse limpio y seco cuando el sistema no esté en uso. El software NTA debe cerrarse y el interruptor de alimentación del NS300 apagado.

Para este trabajo, se utilizó un láser de luz verde con una longitud de onda de 532 nm y una placa superior de anillo que requiere una inyección y limpieza manual después de cada muestra.

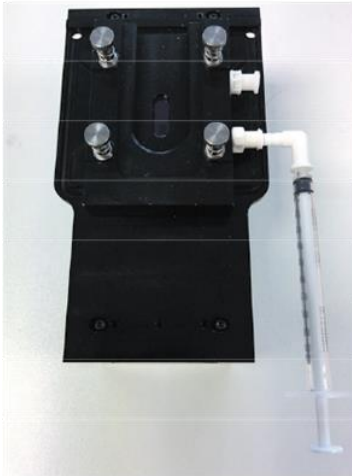
A su vez, se agitaron las muestras en un vórtex con el fin de homogenizar las muestras y que estas no afecten las mediciones. Después de usar el sistema se enjuagó con un diluyente limpio (agua desionizada) para eliminar todos los rastros de muestra del tubo y superficies ópticas. Después de que el sistema de fluidos se limpió, se vació la placa superior extrayendo todo el líquido con una jeringa y luego se desmontó manualmente y se secó detalladamente.



Tornillos de fijación con resorte



Sello de placa superior de anillo



1.

Se atornilló en orden transversal la placa superior de anillo sobre el lente electrónico. Posteriormente se inyectó la muestra cuidadosamente para evitar contaminación por aire.



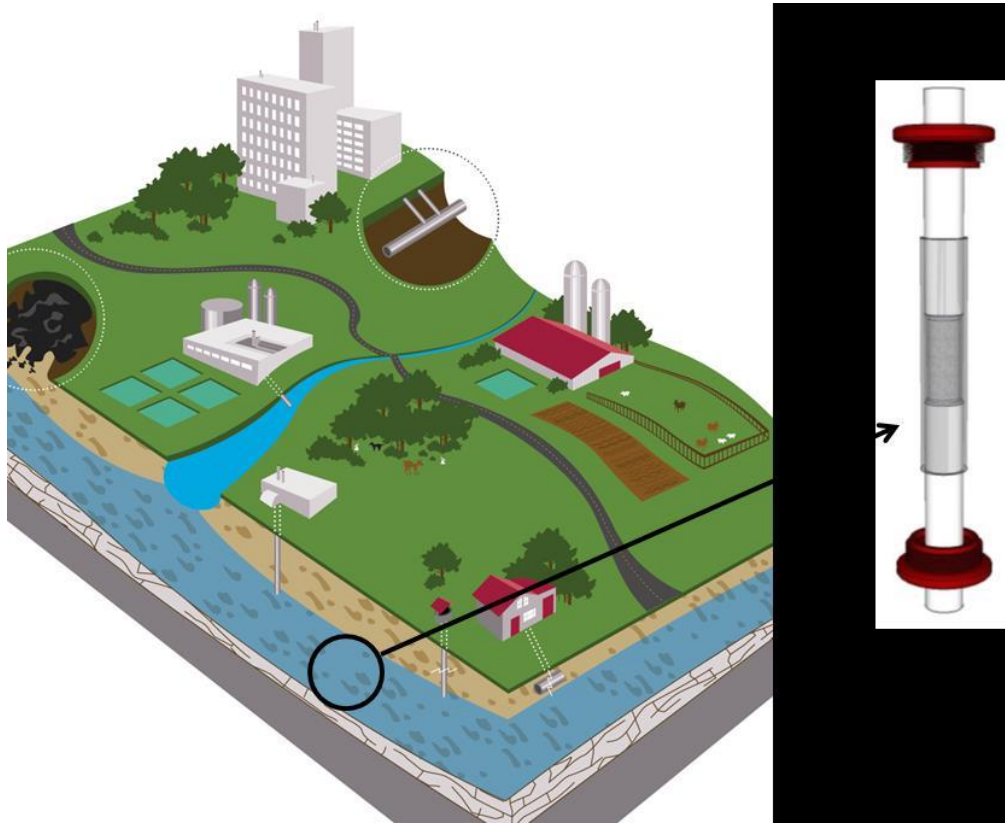
2.

Se insertó la jeringa desechable dentro del puerto lateral.

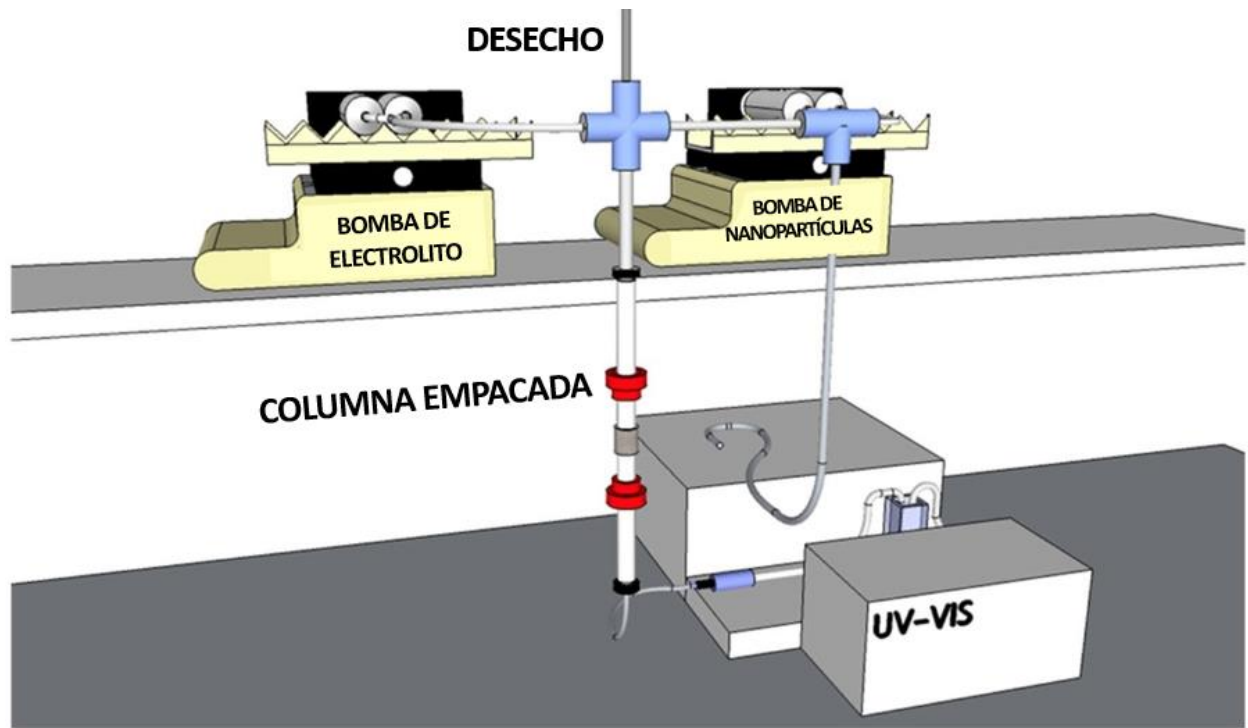
Una vez que la muestra fue inyectada, se insertó el modulador láser dentro del NS300.

**FIGURA 10. INSTALACIÓN Y REPRESENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA DEL NTA [54].**

**3.3 Sistema de columnas empacadas con medios porosos acopladas a un espectrofotómetro UV-Visible.**



**FIGURA 11. REPRESENTACIÓN EN EL LABORATORIO DE LOS SUELOS SATURADOS EN EL MEDIO AMBIENTE.**



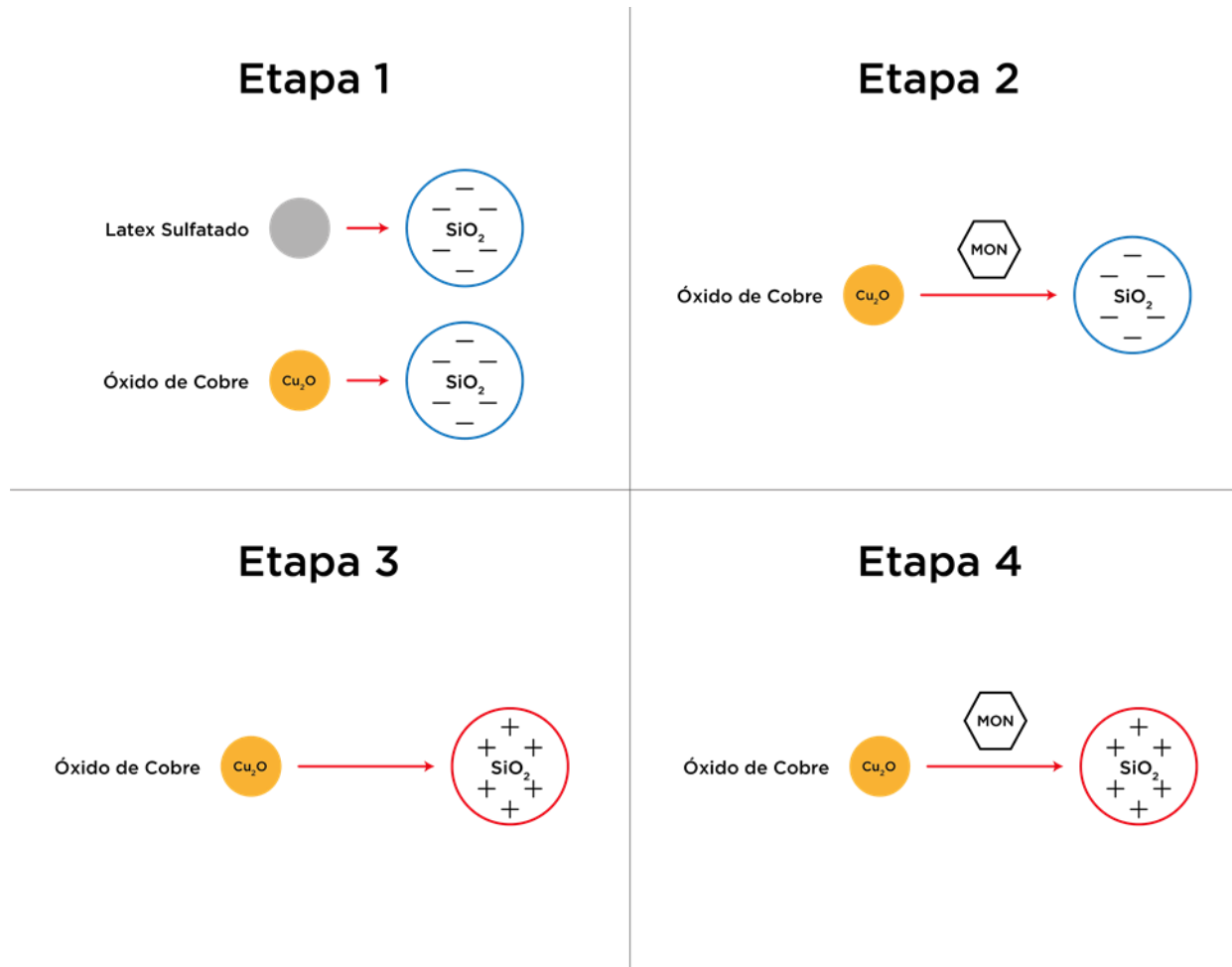
**FIGURA 12. DISEÑO EXPERIMENTAL EN COLUMNAS EMPACADAS.**

Para conseguir los objetivos propuestos en este proyecto usaremos la siguiente metodología:

Con base a la revisión bibliográfica, noticias de interés y artículos referentes al estado del arte referente a las nanopartículas, delimitar el tema de estudio, basándose en las nanopartículas de látex sulfatado y de cobre I y II. La experimentación para conocer la deposición en el medio poroso se delimitó a cuatro etapas donde se simuló el transporte de las nanopartículas en las columnas empacadas, en los cuales el empaque será distinto en cada etapa.

- ✓ Etapa 1: Arena lavada en medio neutro con nanopartículas de látex sulfatado y CuO-NPs.
- ✓ Etapa 2: Arena lavada con materia orgánica natural (MON) como son los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos (alginatos) y biosurfactantes con CuO-NPs.

- ✓ Etapa 3: Arena silenizada con CuO-NPs.
- ✓ Etapa 4: Arena silenizada con materia orgánica natural (MON) como son los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos (alginatos) y biosurfactantes con CuO-NPs.



**FIGURA 13. REPRESENTACIÓN DE LAS ETAPAS A TRAVÉS DE LAS QUE SE SIMULA EL TRANSPORTE DE NANOPARTÍCULAS EN COLUMNAS EMPACADAS.**

Se prepararon para todas las etapas soluciones stock de las nanopartículas de látex sulfatado y CuO-NPs a diferentes salinidades. Se prepararon concentraciones de electrolito de KCl entre 0.1 mM y 500 mM.

### 3.3.1 Etapa 1

Se utilizó una arena de estándar de 70 – 50 Sigma Aldrich, previamente lavada con HCl 12 N y secada a una temperatura inicial de 110 °C por una hora y posteriormente a 800 °C por 5 horas. La arena lavada [47, 60] es acondicionada durante 24 horas en vasos de precipitados con el electrolito de KCl a diferentes concentraciones. En todos los casos, se realizaron al menos dos experimentos para evaluar la reproducibilidad. Para las partículas de látex sulfatado se utilizaron 6 concentraciones de electrolito: 0.1 mM, 0.3 mM, 1 mM, 3 mM, 10 mM y 30 mM; mientras que para la M1 de cobre sulfatado se realizaron experimentos con 8 concentraciones: 0.1 mM, 1 mM, 10 mM, 30 mM, 100 mM, 300 mM y 500 mM. Verificando que el medio poroso tenga un pH de 7 aproximadamente, que es el pH predominante en el suelo real para la simulación. También se acondicionaron las nanopartículas a una concentración de  $2.1 \times 10^{11}$  part / ml de nanopartículas de látex sulfatado y  $2.3 \times 10^{11}$  part / ml de nanopartículas de cobre en tubos falcón de 50 ml con la solución de KCl correspondiente durante 24 horas, ajustando a un pH de  $7.0 \pm 0.2$ . Previamente agitadas con un vórtex por 3 minutos, para tratar de eliminar cualquier aglomeración de electrolito o nanopartículas.

Debido a que el propósito de este estudio es examinar la interacción entre partículas y recolectores granulares en condiciones saturadas, es esencial que se ponga vital atención en eliminar todo el aire del sistema para evitar la formación de burbujas de aire que puedan afectar la deposición coloidal observada. Para poder lograr esto se ha seguido un procedimiento meticuloso y riguroso de empacamiento de columnas previamente desarrollado. En primer lugar, se coloca en la parte inferior de la columna una malla fina de nylon para asegurarse de que ninguno de los colectores (granos de



arena) salga de la columna. En caso de que los colectores salgan de la columna, podrían obstruir la línea de efluentes de la columna o podrían entrar en la celda de medición y afectar las lecturas de absorbancia.

A fin de garantizar que la columna se empaque eficientemente cada vez, la columna deberá ser vibrada suavemente a lo largo de la adición del medio a la columna. La cual debe de ser lenta para evitar la formación de burbujas. El diámetro de la columna empacada es de 1 cm y su longitud de 15 cm. Vease la instalación en la figura 11.

Para la experimentación, se ajusta el espectrofotómetro UV-Visible con un blanco de aire y posteriormente un blanco de electrolito, para así proceder a circular las muestras. Se inyectan las muestras con una bomba tipo pistón, en un flujo de 1.50 ml / min agua, se inyectan 10 ml del mismo electrolito para formar la línea base, la cual es la absorbancia mínima. Posteriormente se inyectan 15 ml de la solución con las nanopartículas, teniendo cuidado de que no entren burbujas de aire a la columna en esta transición. Después de este paso se vuelven a inyectar 10 ml de electrolito para regresar a la concentración base. Para finalizar se inyectan 10 ml de solución de nanopartículas directamente a la celda para poder obtener la absorbancia máxima con la ayuda de una segunda bomba pistón. Condiciones del sistema de simulación nanopartícula – arena lavada, en la tabla 4 se muestran las condiciones para la prueba con látex sulfatado y en la tabla 5 se muestra la tabla que presenta las condiciones para la prueba con las CuO-NPs .

**Tabla 2. Condiciones para experimentos en columnas empacadas utilizando Látex Sulfatado en electrolito.**

<b>Látex Sulfatado</b>	
<b>Parámetro</b>	<b>Medida</b>
<b>Datos de la columna</b>	
Altura de la columna	<b>15 cm</b>
Diámetro de la columna	<b>1 cm</b>
Peso de arena (50 - 70 dp)	<b>18.76 g</b>
Flujo volumétrico	<b>1.50 ml / min</b>
Velocidad de flujo	<b>0.0382 cm / min</b>
Volúmen de columna empacada	<b>11.78 cm<sup>3</sup></b>
<b>Condiciones del espectrofotómetro UV-Visible</b>	
Longitud de onda	<b>254 nm</b>
Tiempo de corrida	<b>2000 segundos</b>
Trazador	<b>KNO<sub>3</sub> (0.1 mM)</b>
Nanopartículas	<b>Látex Sulfatado - 0.055 mm (2.1x10<sup>11</sup> part / ml)</b>

**Tabla 3. Condiciones para experimentos en columnas empacadas utilizando CuO-NPs (M1) en electrolito.**

<b>CuO-NPs M1</b>	
<b>Parámetro</b>	<b>Medida</b>
<b>Datos de la columna</b>	
Altura de la columna	<b>15 cm</b>
Diámetro de la columna	<b>1 cm</b>
Peso de arena (50 - 70 dp)	<b>18.76 g</b>
Flujo volumétrico	<b>1.50 ml / min</b>
Velocidad de flujo	<b>0.0382 cm / min</b>
Volúmen de columna empacada	<b>11.78 cm<sup>3</sup></b>
<b>Condiciones del espectrofotómetro UV-Visible</b>	
Longitud de onda	<b>200 nm</b>
Tiempo de corrida	<b>2000 segundos</b>
Trazador	<b>KNO<sub>3</sub> (0.1 mM)</b>
Nanopartículas	<b>CuO-NPs - 0.105 mm (2.3x10<sup>11</sup> part / ml)</b>

### 3.3.2 Etapa 2

Utilizando la arena lavada, se realizará una mezcla de materia orgánica compuesta de ácidos húmicos y fúlvicos a concentraciones de 5 ppm. La mezcla resultante es

acondicionada en tubos de 50 ml con el electrolito a base de KCl a las diferentes concentraciones que se utilizaron previamente, verificando que el medio tenga un pH de  $5.5 \pm 0.2$ .

- Suwannee River ácido húmico (2S101H de IHSS).
- Suwannee River ácido fúlvico (2S101F de IHSS).

Se seguirán los pasos para la cuantificación de las concentraciones por el método analítico de Espectrometría UV-Visible para las muestras cobre, pero se debe tener en cuenta que la absorbancia de la materia orgánica en la región de UV, para ello cada estándar para la curva de calibración se preparará igual para cada muestra, con una proporción de materia orgánica del 20 % (w / w) y se seguirán los mismos pasos para los experimentos de transporte en esta etapa.

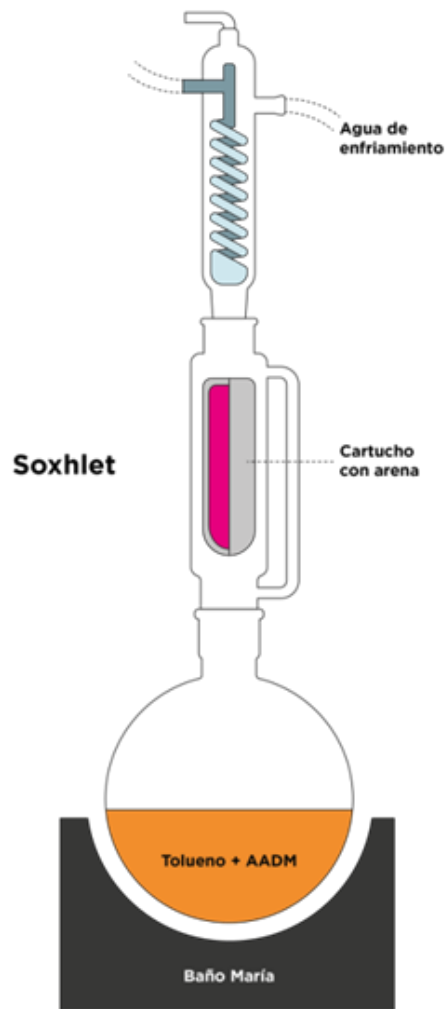
Para esta etapa se utilizaron únicamente 4 diferentes concentraciones de electrolito (KCl) suplementado con HA ó FA para suspensiones de CuO-NPs M1 a distintas fuerzas iónicas: 1 mM, 10 mM, 30 mM, 300 mM.

### **3.3.3 Etapa 3**

Con el fin modificar arena libre de impurezas con aminosilanos. De manera general se busca que alkylsilanos en forma líquida sean adsorbidos en fase gaseosa, reaccionando con silanoles en la superficie de la arena para formar enlaces siloxanos que alteren la humectabilidad de la arena. Esto cambios darán como resultado que la arena modificada tenga una capa con carga superficial invertida (de negativa a positivo) en el intervalo de pH de la solución (básica y acida) para realizar experimentos de sorción de contaminantes. Este proceso se empleará para evitar la formación de polisilano que se

produce en silanización acuosa. El agente de silanización elegido fue 3-aminoetil 3-aminopropil dimetoxi metilo (AADM), debido a la estabilidad hidrolítica mejorada en comparación con los derivados de trietoxi. El método para la silanización fue el siguiente [61]:

- ✓ Agregar 2 ml de AADM en un vaso de precipitado y adicionar poco a poco 2 ml de HCl a 12 N para prevenir la condensación.
- ✓ Incorporar 50 g de arena limpia en el cartucho para condensador soxhlet y colocarlo en el interior de sistema de condensación.
- ✓ Añadir cuidadosamente 98 ml de tolueno dentro del matraz bola y la mezcla de AADM acidificada, posteriormente sellar el matraz y el condesador.
- ✓ Armar las partes del condensador soxhlet (baño maría, pinzas para soporte, matraz bola) y conectar las mangueras para la recirculación de agua de enfriamiento con una bomba.
- ✓ Calentar a 130 °C por 1 horas bajo la campana de extracción. En esta etapa se va a eliminar el agua y el metanol formado durante la reacción de silanización.
- ✓ Desmontar el condensador soxhlet y dejar enfriar la arena silanizada.
- ✓ Secar la arena silanizada durante 2 horas a 110 °C en una estufa.



**FIGURA 14. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA SILANIZACIÓN DE ARENA SÍLICA.**

De igual manera, la arena silanizada es acondicionada durante 24 horas en vasos de precipitados con el electrolito de KCl a la concentración que se esté evaluando, y las partículas se acondicionan de igual manera que en pasos anteriores. Las características de la columna están representadas en la Tabla 6 y las concentraciones de electrolito utilizadas son las mismas que en la etapa 2 (1 mM, 10 mM, 30 mM, 300 mM).

### 3.3.4 Etapa 4

Similar a la metodología aplicada en la arena sílice en presencia de materia orgánica natural, se acondicionó por separado la materia orgánica a concentraciones de 10 mg / l. Pero en esta fase se ocupó la arena silanizada, carga positiva; la cual fue acondicionada de igual manera que en las etapas anteriores. Las características experimentales se encuentran en la Tabla 6.

**Tabla 4. Condiciones para experimentos en columnas empacadas utilizando M1 en electrolito con MON.**

<b>CuO-NPs M1 con MON</b>	
<b>Parámetro</b>	<b>Medida</b>
<b>Datos de la columna</b>	
Altura de la columna	<b>15 cm</b>
Diámetro de la columna	<b>1 cm</b>
Peso de arena (50 - 70 dp)	<b>18.76 g</b>
Flujo volumétrico	<b>1.50 ml / min</b>
Velocidad de flujo	<b>0.0382 cm / min</b>
Volúmen de columna empacada	<b>11.78 cm<sup>3</sup></b>
<b>Condiciones del espectrofotómetro UV-Visible</b>	
Longitud de onda	<b>205 nm</b>
Tiempo de corrida	<b>2000 segundos</b>
Trazador	<b>KNO<sub>3</sub> (0.1 mM)</b>
Nanopartículas	<b>CuO-NPs - 0.105 mm (2.3x10<sup>11</sup> part / ml)</b>

## 4 Presentación y Discusión de Resultados

### 4.1 Caracterización de Nanopartículas

Como se mencionó anteriormente, para poder corroborar la autenticidad y la concentración de las muestras se analizaron por medio de Absorción Atómica (AA). Para lograr esto se digestaron las muestras con un 10 % de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) previamente para garantizar resultados óptimos. Los resultados fueron los siguientes:

**Tabla 5. Comparativo de concentraciones de las muestras de CuO-NPs en partes por millón (Reportadas vs. Obtenidas por absorción atómica).**

Muestras	Concentración de cobre		
	Etiqueta (ppm)	Medición por Absorción atómica (ppm)	Porcentaje de variación
Muestra 1	100	$22.4 \pm 5.5$	346 %
Muestra 2	30	$0.1 \pm 0.3$	29900 %
Muestra 3	1	$4.3 \pm 0.8$	-77 %

Al observar los resultados encontramos que en efecto los tres productos contienen cobre. Sin embargo, existen grandes diferencias entre las concentraciones reportadas. Para el caso de la muestra 3 (nanopartículas de cobre con grado analítico) el porcentaje de variación es del 77 % por encima de lo reportado en la etiqueta, en tanto que para la muestra 2, un suplemento alimenticio que se vende directamente al consumidor de suplementos alimenticios, solo cuenta con trazas del metal ( $0.1 \text{ ppm de Cu}^{2+}$ ). Estas diferencias deben ser motivo de preocupación y debería ser sujeto a un estudio particular que identifique las razones de dichas discrepancias. Ya que se ha reportado que en estudios con píldoras de vitamina D, las cuales son regularmente prescritas por nutriólogos, en las cuales se encontró que las píldoras contenían del 9 % al 140 % de las dosis indicadas en las etiquetas [62].

La segunda parte de la caracterización involucró el estudio de las propiedades coloidales de las nanopartículas investigadas. Los resultados se presentan en la Tabla 8 para cada una de las nanopartículas (látex sulfatado, muestras 1 y 2) a distintas fuerzas iónicas y contenido de MON. La muestra 3 no ha sido analizada mediante las técnicas descritas, debido a que la suspensión de nanopartículas de cobre tiene una muy baja solubilidad en suspensiones acuosas como las estudiadas aquí. Los resultados están divididos en los siguientes parámetros: Potencial zeta, índice de polidispersidad (PDI) y tamaño de partícula por ambas técnicas (DLS y NTA). Las variaciones representan la desviación estándar de al menos 3 mediciones independientes a cada una de las condiciones descritas.

Durante la caracterización observamos que el potencial zeta fluctúa entre -26 mV a -40 mV en látex sulfatado, cuando la fuerza iónica está entre 0.1 mM y 30 mM. Siendo más negativo a mayor fuerza iónica. La razón por la que se utilizaron dichas fuerzas iónicas, es porque éstas ya se habían utilizado anteriormente en estudios previos. Algo interesante de destacar es, que en mi experimento, las NP de látex presentaron una mayor retención a fuerzas iónicas menores. Por lo que se decidió utilizar estas fuerzas iónicas. Estos resultados son interesantes, ya que estas fluctuaciones no parecieran estar acordes a lo que predice la teoría de DLVO. Donde un incremento en la concentración de electrolito resultaría en un aumento en la compresión de la doble capa lo que resultaría un potencial zeta menos negativo. Por otra parte, los resultados en tamaño obtenidos por medio de DLS muestran un aumento en el PDI de la muestra. Es decir, existe un incremento en el tamaño y polidispersidad de la muestra como resultado del incremento en la fuerza iónica. Lo cual, si es de esperarse como resultado a la



compresión de la capa iónica y en línea con las predicciones de la teoría de DLVO. Por lo que puede concluirse que es probable que la potencial zeta del látex presente un efecto poco convencional debido a su estado de agregación como otros autores han observado bajo condiciones semejantes. [1, 58]

**Tabla 6. Caracterización fisicoquímica para las nanopartículas de Látex Sulfatado y CuO-NPs (M1, M2 y M3) a diferentes concentraciones de electrolito puro y con MON.**

Electrolito	Fuerza iónica	NP	Potencial Zeta			PDI	Tamaño DLS			Tamaño de Partícula NTA		
	mM		mV					nm		nm		nm
KCl	0.1	Látex Sulfatado	-26	±	2.4	0.080	45	±	1	114	±	62
	0.3		-32	±	2.3	0.101	43	±	3	76	±	64
	1		-29	±	0.8	0.135	44	±	2	72	±	51
	3		-34	±	1.5	0.126	43	±	1	71	±	51
	10		-35	±	1.9	0.323	53	±	3	94	±	63
	30		-40	±	6.7	0.223	44	±	1	106	±	59
KCl	0.1	Cobre Muestra 1	-9	±	3.1	0.790	106	±	64	155	±	70
	1		-14	±	4.9	0.720	169	±	42	213	±	42
	10		-16	±	2.5	0.850	61	±	48	149	±	43
	30		-9	±	3.7	0.360	69	±	18	90	±	37
	100		-6	±	0.6	0.740	69	±	29	215	±	104
	300		-8	±	0.6	0.500	223	±	90	296	±	93
	500		-7	±	1.4	0.450	284	±	48	285	±	96
KCl	0.1	Cobre Muestra 2	-11	±	0.0	0.920	173	±	103	138	±	85
	1		-7	±	0.0	0.870	81	±	39	138	±	61
	10		-7	±	0.0	0.910	325	±	124	91	±	46
	100		-6	±	0.2	0.760	419	±	138	120	±	54
KCl	1	Cobre Muestra 1 HA	-38	±	5.6	0.540	186	±	33	142	±	66
	10		-37	±	5.9	0.484	192	±	56	235	±	64
	30		-43	±	1.2	0.570	193	±	61	225	±	67
	300		-14	±	1.3	0.580	170	±	67	195	±	60
KCl	1	Cobre Muestra 1 FA	-42	±	1.1	0.420	229	±	51	231	±	74
	10		-25	±	5.0	0.468	273	±	23	247	±	81
	30		-30	±	1.8	0.490	198	±	41	226	±	71
	300		-13	±	4.1	0.600	211	±	75	229	±	62

Para la caracterización de la muestra M1 podemos observar que el potencial zeta si exhibe una tendencia de acuerdo con la teoría de DLVO, ya que los valores fluctúan entre los -16 mV y -6 mV y el tamaño de partícula pasa de 61 nm a 284 nm, cuando existe una fluctuación de concentración entre 1 mM y 500 mM. Por lo que se puede hipotetizar que el mecanismo de estabilidad es electrostático.

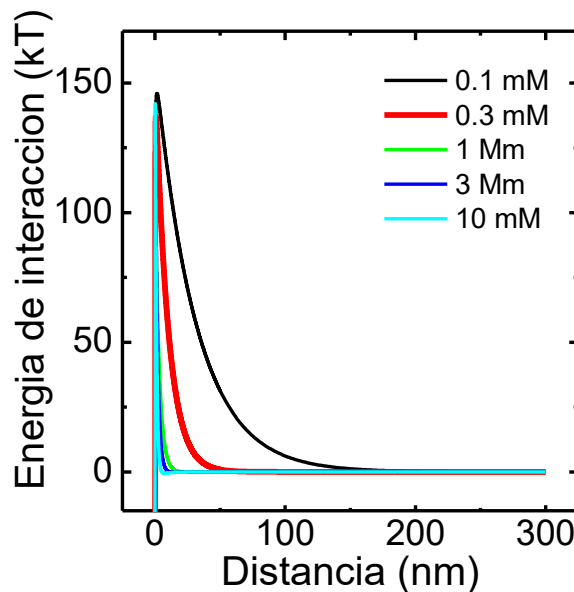
Con respecto a M2, tomando en cuenta que el potencial zeta de la muestra se vuelve menos negativo con respecto al aumento de la fuerza iónica en un rango de 0.1 mM a 100 mM y que el tamaño se comporta de manera directamente proporcional a la fuerza iónica, podemos decir que M2 se comporta de acuerdo a lo que marca la teoría de DLVO clásica.

Sin embargo, si hay diferencias entre ambas muestras, ya que M1 es más estable que M2. Y esto bajo la interpretación de nuestros estudios, puede resultar en que diferentes muestras de cobre pueden comportarse de diferente manera en el medio ambiente.

En todos los casos al adicionar materia orgánica (MON) a las muestras de cobre, podemos observar que el Potencial Zeta es menor comparado con las muestras sin MON, manteniendo una tendencia al alta. El PDI nos indica que la solución es más estable y contamos con un tamaño de partícula constante, lo cual nos hace suponer que existe un efecto de puenteo (bridging) entre las partículas [63]. Para corroborar las hipótesis previamente descritas, se han calculado las barreras energéticas a todas las condiciones experimentalmente descritas y utilizando las ecuaciones expuestas en el marco teórico.

## 4.2 Estabilidad coloidal de las nanopartículas estudiadas

La medición de la energía que se requiere para la agregación de partículas es de suma importancia en esta investigación. De esta manera podemos determinar la agregación de las partículas y dependiendo de esto se puede estudiar el transporte de estas en medios saturados. Se realizaron mediciones para partículas de látex, cobre y cobre en presencia de MON.

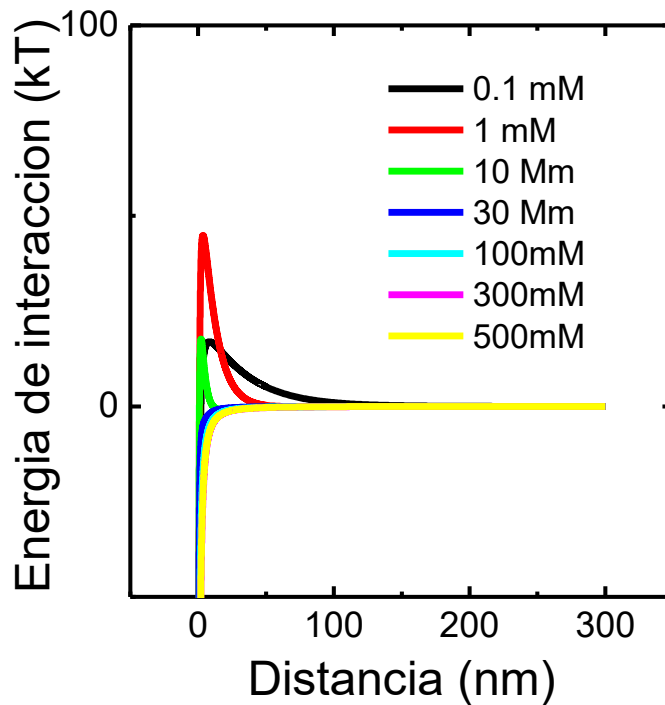


**GRÁFICA 1. BARRERAS ENERGÉTICAS CALCULADAS UTILIZANDO TEORÍA DLVO CLÁSICA PARA PREDECIR LA AGLOMERACIÓN DE LÁTEX SULFATADO A DISTINTAS FUERZAS IÓNICAS.**

Como podemos observar en la gráfica 1, para las nanopartículas de látex la barrera energética es prácticamente igual en todos los casos. Sin embargo, se puede observar

que al comprimir la capa difusa se genera agregación, lo que genera que se comporte como DLVO tradicional.

A diferencia de estudios anteriores, como lo podemos observar en los resultados reportados por A. Pelley con partículas de látex adjuntadas a diferentes grupos funcionales, en este estudio podemos observar que la energía de interacción de las partículas no difiere cuando se modifica la fuerza iónica de la muestra, lo que sugiere que nuestras partículas están siendo afectadas por otra fuerza no considerada en la teoría tradicional.

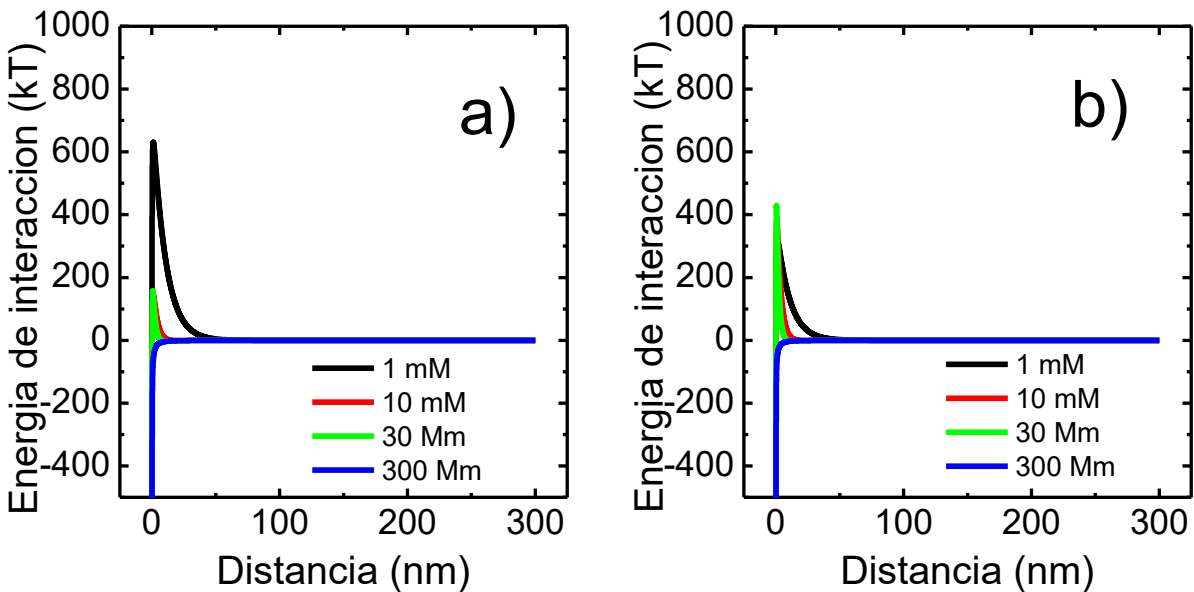


## **GRÁFICA 2. BARRERAS ENERGÉTICAS CALCULADAS UTILIZANDO TEORÍA DLVO CLÁSICA PARA PREDECIR LA AGLOMERACIÓN DE CUO-NPs (M1) A DISTINTAS FUERZAS IÓNICAS.**

La gráfica 2 muestra que, en las partículas de cobre no se cumple la teoría tradicional DLVO. Al aumentar la fuerza iónica de las partículas podemos observar que a barrera energética se comprime absolutamente a partir de una fuerza iónica de 30 mM.

La teoría predice que las partículas deberían agregarse. Sin embargo, esto no ocurre, se presume que el fabricante de las soluciones de cobre aplica un estabilizante adicional a las partículas para mantenerlas suspendidas y esto impide la agregación por las fuerzas involucradas en la teoría DLVO.

Otro punto importante de mencionar es la diferencia de la fuerza de repulsión que tienen las CuO-NPs comparado con el látex sulfatado. Esto sugiere que las CuO NP tienden a ser menos estables que las de látex sulfatado.



**GRÁFICA 3. BARRERAS ENERGÉTICAS CALCULADAS UTILIZANDO TEORÍA DLVO CLÁSICA PARA PREDECIR LA AGLOMERACIÓN DE CUO-NPs (M1) EN ELECTROLITO SUPLEMENTADO CON MON: A) ÁCIDOS FÚLVICOS, B) ÁCIDOS HÚMICOS.**

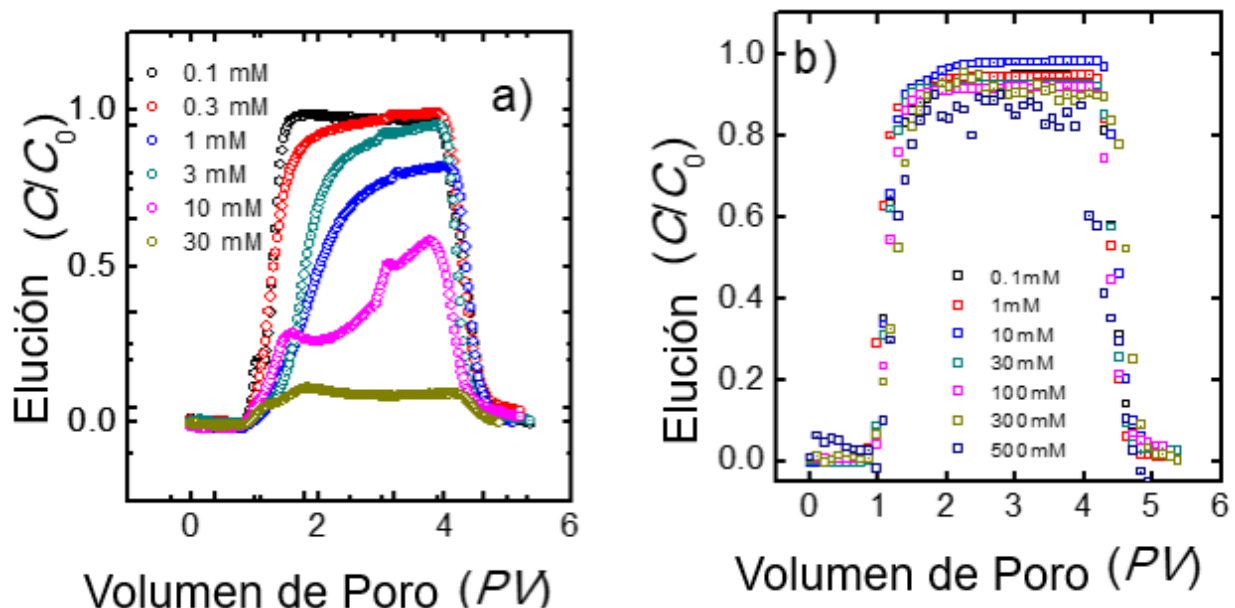
En la gráfica 3 podemos ver cómo se comporta el cobre en presencia de MON. Lo primero que notamos es el incremento en la barrera energética, lo que nos hace pensar que, al adicionar materia orgánica a las soluciones de cobre, estas se vuelven más estables. Esto debido a que se requiere una mayor energía para lograr una agregación entre partículas.

Sin embargo, también podemos observar que la compresión de dicha barrera empieza a la misma distancia que las partículas que no se encuentran en presencia de MON. Lo cual

sugiere que las fuerzas de atracción y repulsión siguen teniendo el mismo efecto sobre ellas, y otras fuerzas no consideradas en la teoría de DLVO son más dominantes.

### 4.3 Transporte y Deposición en medios porosos saturados

Durante la investigación se realizaron experimentos de transporte. Se utilizaron columnas simuladas con diferentes condiciones que asemejaban diferentes tipos de suelos (homogéneos y heterogéneos).



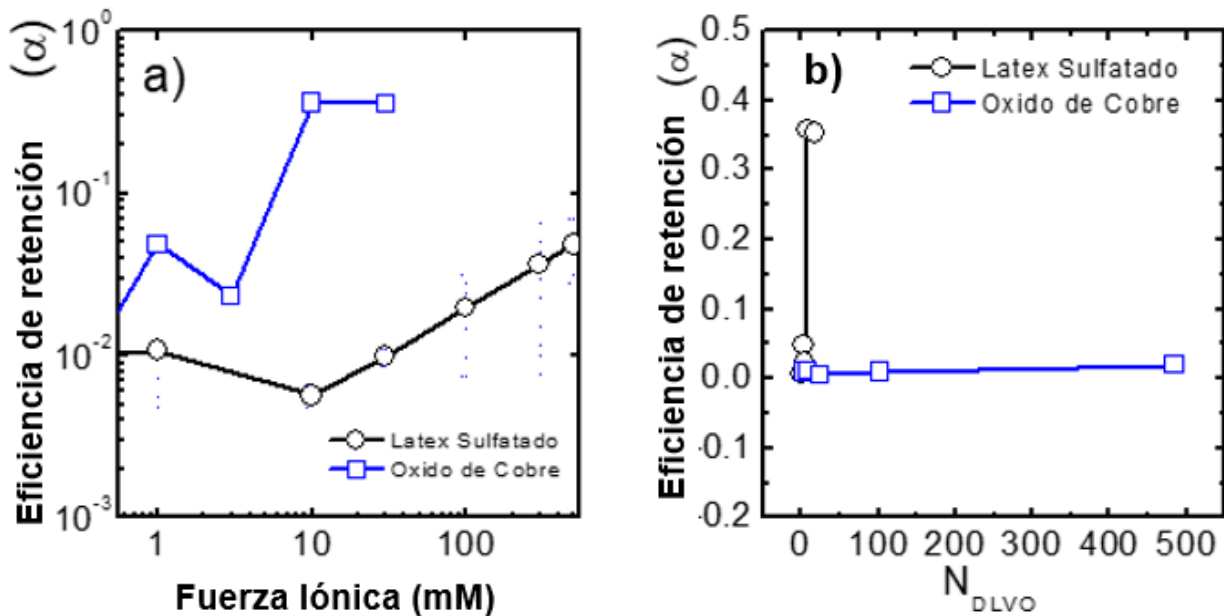
**GRÁFICA 4. CURVAS DE AVANCE (RUPTURA) REPRESENTATIVAS DE LA ELUSIÓN DE: A) LÁTEX SULFATADO, B) CUO-NPs A TRAVÉS DE COLUMNAS EMPACADAS CON ARENA DE CUARZO LIMPIO A DISTINTAS FUERZAS IÓNICAS.**

Como podemos observar, en la gráfica 4a, los datos muestran una disminución en la concentración de las partículas en el efluente de la columna, es decir, un incremento en la retención de las partículas conforme se incrementa la fuerza iónica.

Sin embargo, y como se mencionó anteriormente, estos resultados difieren a estudios anteriores. Dado que en este experimento se observa una mayor retención a fuerzas iónicas menores, comparado con los resultados de Pelley. Esto demuestra que, al cambiar la carga de la partícula, en este caso dado por la diferencia en el grupo funcional, se puede llegar a obtener diferentes resultados.

Para comparar cuantitativamente el comportamiento del transporte de los coloides bajo diferentes condiciones experimentales, se calculó la eficiencia de retención utilizando la teoría de la filtración coloides como posteriormente se mostrará.

La gráfica 4b también muestra que entre mayor la fuerza iónica, existe una mayor retención de partículas en la columna. Sin embargo, el cambio en el porcentaje de retención al modificar la fuerza iónica no se ve drásticamente afectado comparado con la gráfica 4a. Una vez más, esto sugiere que fuerzas diferentes a las consideradas en la teoría DLVO están actuando sobre las NP.





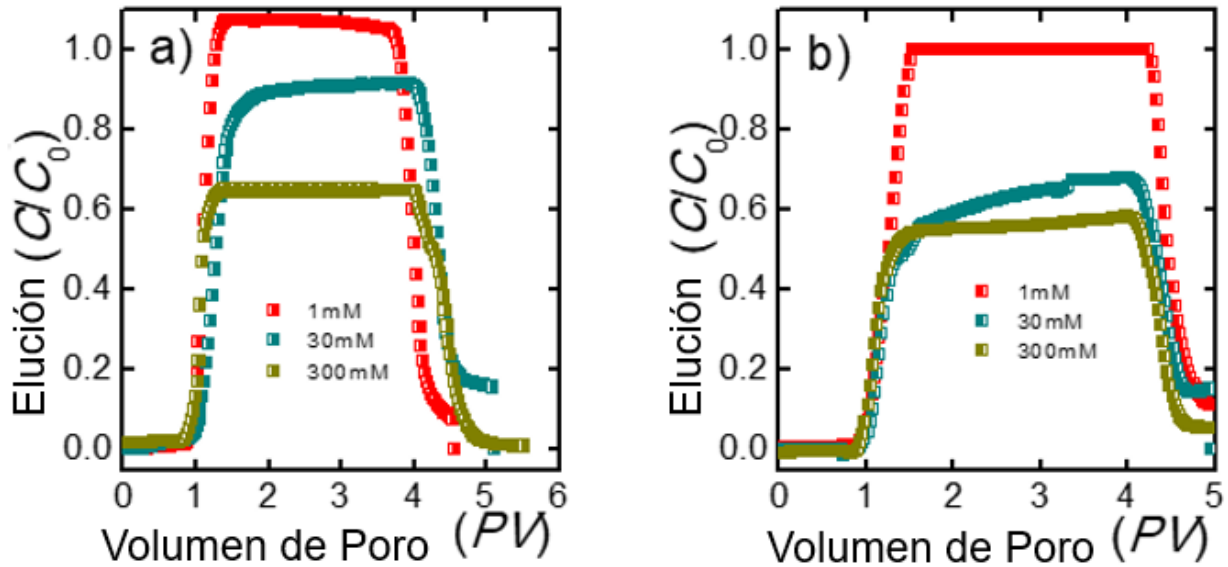
**GRÁFICA 5. A) EFICIENCIA DE RETENCIÓN ( $\alpha$ ) CON RESPECTO A LA FUERZA IÓNICA. B) EFICIENCIA DE RETENCIÓN ( $\alpha$ ) CON RESPECTO AL NÚMERO ADIMENSIONAL  $N_{DLVO}$ .**

La gráfica 5a muestra que la eficiencia de retención de las nanopartículas de látex sulfatado es mayor que las CuO-NPs, mostrándose más afectada a fuerzas iónicas menores a 10 mM; mientras que la eficiencia de retención de las nanopartículas de tiene una tendencia lineal de incremento a partir de 10mM.

La gráfica 5b muestra del número de DLVO el cual es un número adimensional que toma en cuenta las fuerzas atractivas y repulsivas que afectan el transporte de nanopartículas y la eficiencia de retención. En esta se muestra un incremento de  $N_{DLVO}$  para las CuO-NP, mientras que para las nanopartículas de látex el cambio de este número adimensional es insignificativo.

**Experimentos de transporte en presencia de MON (ácidos húmicos y fúlvicos)**

Para simular una matriz de suelo natural y heterogéneo se empacaron las columnas de arena de cuarzo en presencia de materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos).

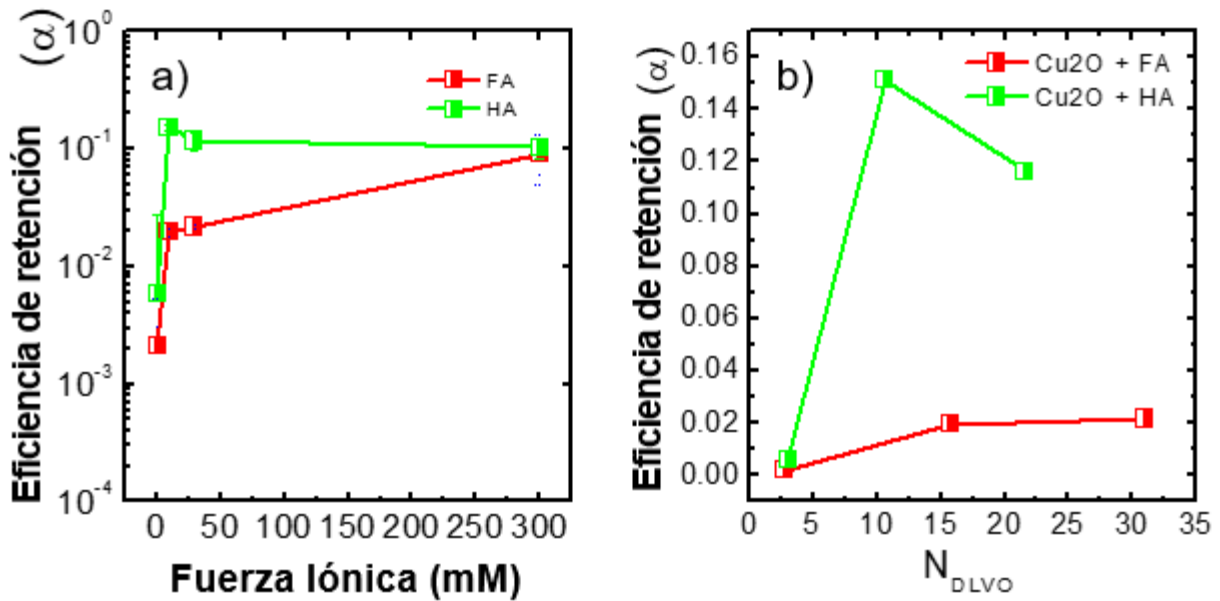


**GRÁFICA 6. CURVAS DE AVANCE (RUPTURA) REPRESENTATIVAS DE LA ELUSIÓN DE LAS CUO-NPS A TRAVÉS DE COLUMNAS EMPACADAS CON ARENA DE CUARZO LIMPIO EN PRESENCIA DE MON A DISTINTAS FUERZAS IÓNICAS: A) ÁCIDOS FÚLVICOS. B) ÁCIDOS HÚMICOS.**

Como podemos observar, en la gráfica 6a, el cobre en presencia de ácidos fúlvicos tiende a tener un porcentaje de retención mayor conforme se aumenta la fuerza iónica (ver gráfica 6a). Sin embargo, aunque las curvas de avance, demuestran que hay un incremento en retención con respecto a la fuerza iónica (1 – 300 mM de KCl), los valores de elución son significativamente menores (1-0.6) comparativamente a los observados en electrolito puro (gráfica 4b).

La gráfica 6b muestra que al estar en presencia de ácidos húmicos el cobre también muestra mayor retención entre la fuerza iónica es mayor. Sin embargo, el cambio en la eficiencia de retención al modificar la fuerza iónica se ve más afectado al aumentar la fuerza iónica. La razón por la cual no se presentan resultados para látex sulfatado, es debido a que existe un estudio previo del comportamiento de estas partículas con MON [1], en el cual se observó una similitud con los medidos en ausencia de esta. En general, la eficiencia de retención de los coloides de látex en presencia de NOM es menor o igual a lo medido en ausencia de la misma. Por lo que este resultado está de acuerdo con otros estudios que investigan la influencia de MON en la cinética de deposición de coloides.

Tomando en cuenta esto, y reafirmando lo mencionado anteriormente, al observar que las CuO-NPs no se comportan de la misma manera. Nos permite concluir, que los estudios que investigan la filtración de coloides en presencia de MON, se deben realizar de manera particular para cada de tipo de NPs.

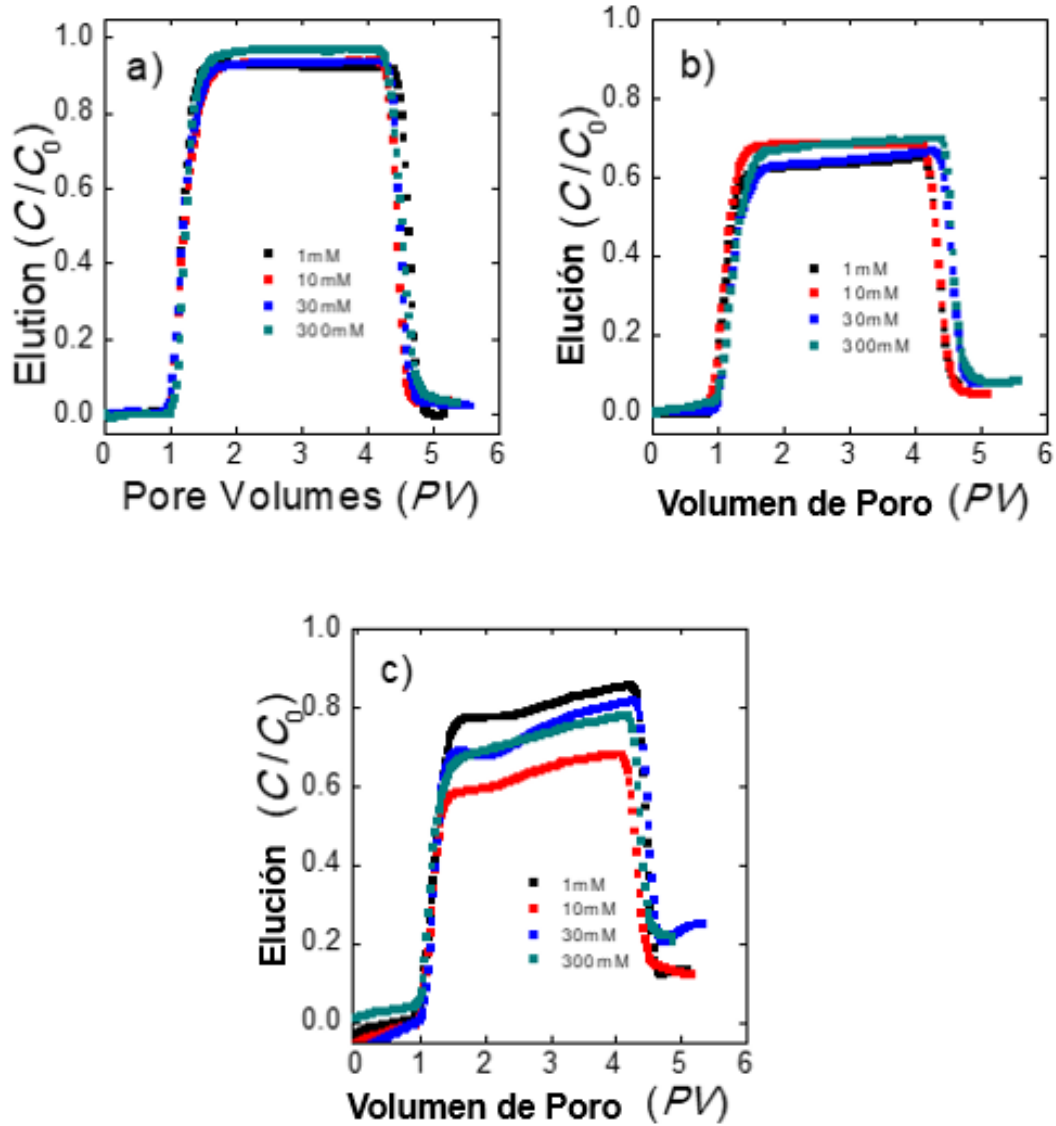


**GRÁFICA 7. A) EFICIENCIA DE RETENCIÓN ( $\alpha$ ) CON RESPECTO A LA FUERZA IÓNICA DE LAS SUSPENSIONES. B) EFICIENCIA DE RETENCIÓN ( $\alpha$ ) CON RESPECTO AL NÚMERO ADIMENSIONAL  $N_{DLVO}$ .**

La gráfica 7a muestra que la eficiencia de retención de las CuO-NP en presencia de materia orgánica tiende a ser lineal a partir de una fuerza iónica de 10 mM y muestra una mayor eficiencia de retención en presencia de ácidos húmicos a bajas fuerzas iónicas. Lo que resultaría en una menor filtración a través de los suelos y podría evitar la contaminación de mantos acuíferos subterráneos. Sin embargo, se debería tener en cuenta que esto podría ocasionar una contaminación de las áreas superficiales del suelo.

Para realizar una comparación entre los valores de eficiencia de retención con respecto a las barreras energéticas se ha utilizado el parámetro de  $N_{DLVO}$ , descrito en la metodología de este trabajo. En la gráfica 7b se muestra un aumento lineal en el número

adimensional  $N_{DLVO}$  cuando las nanopartículas se encuentran en presencia de ácido fúlvico, mientras que para el ácido húmico muestra un incremento irregular. Esto debido a que los ácidos húmicos y fúlvicos recubren las nanopartículas y estabilizan los potenciales zeta de las partículas, lo cual las vuelve más propensas a retenerse al colector. Este tipo de fenómenos se había observado con quantum dots los cuales se encontraban recubiertos por polímeros. Por lo que es de suma importancia tomar en cuenta los recubrimientos orgánicos que se puedan formar alrededor de las partículas y el colector cuando se está estudiando la movilidad de NPs en ambientes naturales saturados.



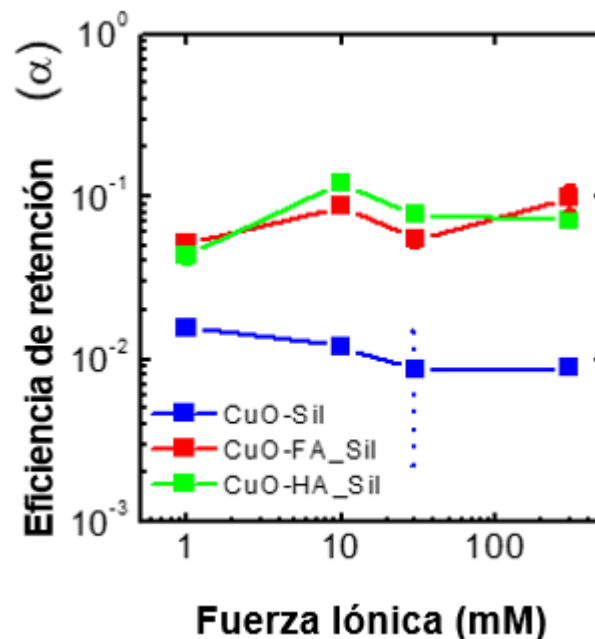
**GRÁFICA 8. CURVAS DE AVANCE (RUPTURA) REPRESENTATIVAS A LA ELUSIÓN DE CUO- NP A TRAVÉS DE COLUMNAS EMPACADAS CON ARENA DE CUARZO SILANIZADA EN UN RANGO DE FUERZA IÓNICA: A) ELECTROLITO PURO B) ELECTROLITO SUPLEMENTADO**

## CON ÁCIDOS FÚLVICOS. C) ELECTROLITO SUPLEMENTADO CON ÁCIDOS HÚMICOS.

Como podemos observar, en la gráfica 8a, al pasar las nanopartículas de cobre por las columnas empacadas con arena silanizada tiende a tener una elusión del 90 % o más, por lo que porcentaje de retención es casi nulo sin importar el aumento de fuerza iónica.

La gráfica 8b al estar en presencia de ácidos fúlvicos y arena silanizada, las nanopartículas de cobre tampoco muestran una relación entre la fuerza iónica y la elusión. No obstante, si muestran un incremento en el porcentaje de retención.

La gráfica 8c al estar en presencia de ácidos húmicos y arena silanizada, las nanopartículas de cobre tampoco muestran un incremento en el porcentaje de retención. Sin embargo, si muestran una diferencia en la elusión al cambiar la fuerza iónica.



**GRÁFICA 9. EFICIENCIA DE RETENCIÓN ( $\alpha$ ) EN ARENA SILANIZADA CON RESPECTO A LA FUERZA IÓNICA DE LAS SUSPENSIONES DESCRITAS EN LA GRÁFICA 8.**

La gráfica 9 muestra la eficiencia de retención de las CuO-NP en arena de cuarzo silanizada con relación a las diferentes fuerzas iónicas. Se puede observar que las nanopartículas en presencia de materia orgánica muestran una mayor eficiencia de retención con respecto a las que no lo están.

**TABLA 7. POTENCIAL DE TRANSPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE LAS CUO-NPs (M1) A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ELECTROLITO PURO Y SUPLEMENTADO CON MON.**



Muestra	IS	C/Co	$\eta_0 = \eta_D + \eta_I + \eta_G$	$\alpha$	L (mm)	LT
M1	0.1	0.01	1.10E-02	9.76E-03	11670	11.67
M1	1	0.01	8.78E-03	1.07E-02	13401	13.40
M1	10	0.01	1.14E-02	5.64E-03	19598	19.60
M1	30	0.01	1.68E-02	9.84E-03	7620	7.62
M1	100	0.01	8.70E-03	1.96E-02	7388	7.39
M1	300	0.01	7.14E-03	3.64E-02	4833	4.83
M1	500	0.01	7.30E-03	4.84E-02	3563	3.56
FA	1	0.01	8.32E-03	2.09E-03	72374	72.37
FA	10	0.01	7.96E-03	1.96E-02	8076	8.08
FA	30	0.01	8.44E-03	2.16E-02	6888	6.89
FA	300	0.01	8.36E-03	9.00E-02	1671	1.67
HA	1	0.01	1.18E-02	5.81E-03	18343	18.34
HA	10	0.01	8.22E-03	1.51E-01	1011	1.01
HA	30	0.01	8.46E-03	1.16E-01	1277	1.28
HA	300	0.01	9.34E-03	1.03E-01	1314	1.31
M1 SIL	1	0.01	8.78E-03	1.55E-02	9232	9.23
M1 SIL	10	0.01	1.14E-02	1.21E-02	9156	9.16
M1 SIL	30	0.01	1.68E-02	8.57E-03	8751	8.75
M1 SIL	300	0.01	7.14E-03	8.87E-03	19863	19.86
FA SIL	1	0.01	1.68E-02	5.15E-02	1455	1.46
FA SIL	10	0.01	8.44E-03	8.72E-02	1709	1.71
FA SIL	30	0.01	1.68E-02	5.47E-02	1371	1.37
FA SIL	300	0.01	8.36E-03	9.87E-02	1525	1.52
HA SIL	1	0.01	1.18E-02	4.34E-02	2457	2.46
HA SIL	10	0.01	8.22E-03	1.20E-01	1276	1.28
HA SIL	30	0.01	8.46E-03	7.77E-02	1914	1.91
HA SIL	300	0.01	9.34E-03	7.11E-02	1893	1.89

En la tabla 9 se muestra el potencial de transporte que pueden llegar a tener las nanopartículas de cobre en las diferentes matrices y a diferentes fuerzas iónicas. Considerando un 99 % de elusión, podemos observar que las CuO-NP se pueden llegar a transportar en un rango de 3 a 12 metros. Mientras que en presencia de materia orgánica este rango puede llegar a disminuir al metro de profundidad.

A su vez, observamos que en un sistema heterogéneo el transporte se ve invertido con forme al incremento de la fuerza iónica, y el rango se ve aumentado de 9 a 20 metros de

profundidad. En presencia de materia orgánica y un sistema heterogéneo el potencial de transporte tiende a disminuir dramáticamente a un rango de 1 y 2 metros.

Esto es de suma importancia ya que, de acuerdo con el Diario Oficial de la Federación y la USGS (United States Geological Survey) se pueden encontrar acuíferos freáticos en un rango de profundidad que va de escasos centímetros por debajo de la superficie terrestre hasta los 45 metros. Por lo que los resultados preliminares de esta tesis parecen apuntar a que este tipo de nanomateriales constituyen un contaminante potencial para estos medios.

## 5 Conclusiones finales y trabajos futuros

Este estudio logra una contribución a los estudios en la deposición de coloides en suelos saturados. En un rango de IS, KCl 0.1 mM a 500 mM, la tasa de deposición de las CuO-NPs se midió en sistemas diferentes de medios porosos: arena de cuarzo limpia, arena de cuarzo con materia orgánica, arena de cuarzo silanizada y arena de cuarzo silanizada con materia orgánica.

Algunos de los resultados muestran una tendencia creciente a la eficacia de la conexión a medida que aumenta la IS de la solución de fondo. Este resultado está en acuerdo cualitativo con la teoría DLVO.

Sin embargo, las anomalías que se observaron en el comportamiento de las suspensiones coloidales en la presencia de MON y en suelos heterogéneos, con lleva a la conclusión de que alguna fuerza de corto alcance (fuerzas de Hidrofobicidad) que normalmente no se considera en la teoría tradicional de DLVO podría ser, al menos en parte, responsable.

Dicho esto, las CuO-NPs tienen una gran elusión en presencia de MON y suelos heterogéneos, lo que lo convierte en un posible contaminante de mantos acuíferos que se encuentren a profundidades menores a los 10 metros, o suelos altamente salinos.

Por lo que, se deben hacer más estudios con diferentes tipos de nanomateriales, ya que como lo hemos dicho antes cada uno se comporta de diferente manera en los diferentes medios que se han propuesto.

A su vez, se logró observar a través de métodos analíticos que existen grandes diferencias entre lo que comunican las etiquetas de los productos de suplementos alimenticios utilizados con los resultados obtenidos. Lo cual debe de crear conciencia en la regulación de estos productos debido a la facilidad con la cual se pueden obtener los mismos y pueden llegar a causar estragos en la salud de los consumidores.

Para finalizar, las diferencias en el transporte de látex sulfatado, el cual se comporta de una manera parecida a como lo comenta la teoría de DLVO; y las CuO-NPs, el cual muestra ser afectado por otro tipo de fuerzas que no toma en cuenta dicha teoría; demuestran la importancia de continuar analizando las nanopartículas de manera individual.

## 6 Bibliografía

1. Pelley, A., Tufenkji, N. Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano and microscale latex particles in saturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2008**, 321, 74–83.
2. Shoults-Wilson, A., Reinsch, B., Tsyusko O., Bertsch, P., Lowry, G., Unrine, J. Role of Particle Size and Soil Type in Toxicity of Silver Nanoparticles to Earthworms *Soil Science Society of America*. **2011**, 75, 365-377.
3. Lin, D., Tian, X., Wu, F., & Xing, B. Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment. *Journal of Environmental Quality*. **2010**, 39(6), 1896-908.
4. Petosa, A. R., D. P. Jaisi, I. R. Quevedo, M. Elimelech, y N. Tufenkji. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology*. **2010**, 6532-6549.
5. Wiesner, M., Bottero, B. *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*. McGraw-Hill **2007**.
6. Tufenkji, N., Elimelech, M., Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science and Technology*. **2004**, 38(2), 529-536.
7. Yao, K.M., Habibian, M.T., OMelia, C.R., *Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications*. *Environmental Science and Technology*. **1971**, 5(11), 1105-1112.
8. Rajagopalan, R., Tien, C., Trajectory analysis of deep-bedfiltration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE Journal*. **1976**, 22(3): p. 523-533.
9. Klaine, S. J., y otros. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology Chemistry*. **2008**, 27, 1825-1851.
10. F. Rispoli, et al. Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 180(1–3), 212-216.
11. K. Ghaffarzadeh, H. Zervos. Silver Flake, Silver Nanoparticles, Copper, Graphene, PEDOT and Beyond, Conductive Inks Market 2014–2024. *Forecasts, Technologies, Player*, **2015**.
12. Yanan Y., Jie G., Xiaojuan W., Wen S., Kaiyu Z., Wei S., Xin Z., Yajun Z., and Haichao L., Effects of Copper Addition on Copper Resistance, Antibiotic Resistance Genes, and intl1 during Swine Manure Composting *Front. Microbiol.* **2015**, 2017, 8-344.
13. R.Y. Pelgrift, A.J. Friedman. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2013**, 65, 1803-1815.
14. Stampoulis, D., Sinha S., and White J., Assay-Dependent Phytotoxicity of Nanoparticles to Plants. *Environmental Science & Technology*. **2009**, 43 (24), 9473-9479.
15. ISO ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano objects - nanoparticle, nanofibre and nanoplate. Accesado el 15 de marzo del 2018. Disponible en [http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue.htm](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue.htm)
16. ASTM 2456-06 Standard Terminology Relating to Nanotechnology. Accesado el 15 de marzo del 2018. Disponible en: <http://www.astm.org/Standard/index.shtml>
17. <http://www.wichlab.com/research/>. Accesado el 11 de marzo del 2018.

18. Ramyadevi, J., Jeyasubramanian, K., Marikani, A., Rajakumar, G., Rahuman, A. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles *Materials Letters*. **2012**, Volume 71, 114-116.
19. Baek Y-W, An Y-J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb 2 O 3) to Escherichia coli, Bacillus subtilis, and Streptococcus aureus. *Sci Total Environ*. 2011, 409, 1603–1608.
20. Karlsson HL. et al. (2008) Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chem Res Toxicol*. **2008**, 21, 1726–1732.
21. Midander K. et al. Surface characteristics, copper release, and toxicity of nano- and micrometer-sized copper and copper (II) oxide particles: a cross-disciplinary study. *Small*. **2009**, 5(3), 389–399.
22. Kim JS. et al. Effects of copper nanoparticle exposure on host defense in a murine pulmonary infection model. *Particle and fibre toxicology*. **2011**, 8, 8-29.
23. Huang, L., Lee, E.-S., & Kim, K.-B. Electrodeposition of monodisperse copper nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite electrode with modulation potential method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2005**, 262(1-3), 125–131.
24. COPPER (CU) NANOPARTICLES - PROPERTIES, APPLICATIONS En el texto: (AZoNano.com, 2018) Bibliografía: *AZoNano.com.Copper (Cu) Nanoparticles - Properties, Applications*. **2018**. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3271> Consultado 22 Mar. 2018.
25. Elisa Moschini, E., Maurizio Gualtieri, M., Colombob, M., Fascioc, U., Camatinia, M., Mantecca, P. The modality of cell–particle interactions drives the toxicity of nanosized CuO and TiO<sub>2</sub> in human alveolar epithelial cells. *Toxicology letter*. **2013**, 102-116.
26. Madl, A.K., Pinkerton, K.E., Health effects of inhaled engineered and incidental nanoparticles. *Critical Reviews in Toxicology*. **2009**, 39, 629–658.
27. Rogaczewska, T., Matczak, W., Evaluation of occupational exposure to cadmium based on air analysis of the work area. I. Cadmium oxide level in the air of work areas in a cadmium and nickel cumulator factory. *Medycyna Pracy*. **1985**, 36, 273–279.
28. Cioffi, N., Torsi, L., Ditaranto, N., Tantillo, G., Ghibelli, L., Sabbatini, L., Bleve-Zacheo, T., D'Alessio, M., Zambonin, P.G., Traversa, E., Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties. *Chemistry of Materials*. **2005**, 17, 5255–5262.
29. Gabbay, J., Borkow, G., Mishal, J., Magen, E., Zatcoff, R., Shemer-Avni, Y., Copper oxide impregnated textiles with potent biocidal activities. *Journal of Scientific and Industrial Research*. **2006**, 35, 323–335.
30. Aruoja, V., Dubourguier, H-C., Kasemets, K., Kahru, A., Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment* 407, 1461–1468. 2009.
31. Huang, Y.-W., Wu, C.-H., Aronstam, R.S., Toxicity of transition metals oxide nanoparticles: recent insights from in vitro studies. *Materials*. **2010**, 3, 4842–4859.
32. Midander, K., Cronholm, P., Karlsson, H.L., Elihn, K., Moller, L., Leygraf, C., Odnevall Wallinder, I., Surface characteristics, copper release, and toxicity of nano and

- micrometer-sized copper and copper (II) oxide particles: a cross-disciplinary study. *Small*. **2009**, 3, 389–399.
33. Karlsson, H.L., Cronholm, P., Gustafsson, J., Moller, L., Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chemical Research in Toxicology*. **2008**, 21, 1726–1732.
  34. Karlsson, H.L., Gustafsson, J., Cronholm, P., Moller, L., Size-dependent toxicity of metal oxide particles-A comparison between nano- and micrometer size. *Toxicology Letters*. **2009**, 188, 112–118.
  35. Fahmy, B., Cormier, S.A. Copper oxide nanoparticles induce oxidative stress and cytotoxicity in airway epithelial cells. *Toxicology In Vitro*. **2009**, 23, 1365–1371.
  36. Ahamed, M., Siddiqui, M.A., Akhtar, M.J., Ahmad, I., Pant, A.B., Alhadlaq, H.A. Genotoxic potential of copper oxide nanoparticles in human lung epithelial cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. **2010**, 396, 578–583.
  37. Derjaguin, B.V., Landau, L.D. Acta Physicochim. *USSR*. **1941**, 14, 633.
  38. Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th.G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier publishing company **1948**.
  39. Penners, N.H.G., Koopal, L.K., The effect of particle size on the stability of haematite ([alpha]-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hydrosols. *Colloids and Surfaces*. **1987**, 28, 67.
  40. Reerink, H., Overbeek, J.Th.G., The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discuss. Faraday Soc* **1954**, 18, 74 - 84.
  41. Wiese, G.R., Healy, T.W., Effect of Particle Size on Colloid Stability. *Trans Faraday Soc*. **1970**, 66, 490-499.
  42. Elimelech, M., O'Melia, C.R., Effect of Particle Size on Collision Efficiency in the Deposition of Brownian Particles with Electrostatic Energy Barriers. *Langmuir*. **1990**, 6, 1153-1163.
  43. Lecoanet, H.F., Bottero, J.-Y., Wiesner, M., Laboratory Assessment of the Mobility of Nanomaterials in Porous Media. *Environmental Science and Technology*. **2004**, 38(19), 5164-5169.
  44. Hancock, P. J. Aquifers and hyporheic zones: Towards an ecological understanding of groundwater. *Hydrogeology journal*. **2005**, 13(1), 98.
  45. McCarthy, J.F., McKay, L.D. Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges. *Vadose Zone J*. **2004**, 3(2): p. 326-337.
  46. Ranville, J.F. Particle-size and element distributions of soil colloids: Implications for colloid transport. *Soil Science Society of America journal*. **2005**, 69(4), 1173.
  47. Ryan, J.N., Elimelech, M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surf A Physicochem*. 1996, 107, 1-56.
  48. Chen, Z., Cai, Y., Solo-Gabriele, H., Snyder, G.H., Cisar, J.L. Interactions of Arsenic and the Dissolved Substances Derived from Turf Soils. *Environ. Sci. Technol*. **2006**, 40, 4659-4665.
  49. Mylon, S.E., Chen, K.L., Elimelech, M. Influence of Natural Organic Matter and Ionic Composition on the Kinetics and Structure of Hematite Colloid Aggregation: Implications to Iron Depletion in Estuaries. *Langmuir*. **2004**, 20(21), 9000-9006.
  50. Wilkinson, K.J., Negre, J.-C., Buffie, J. Coagulation of colloidal material in surface waters: the role of natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*. **1997**, 26, 229-243.

51. Myneni, S.C.B., Brown, J.T., Martinez, G. A., Meyer-Ilse, W. Changes in the Macromolecular Structures of Isolated Humic Substances Under Different Solution Chemical Conditions. *American Chemical Society*. **1999**, 217.
52. <http://www.materials-talks.com/blog/2016/09/15/nta-or-dls/>
53. Bohren, C.F., Huffman, D., Absorption and scattering of light by small particles. *New York: John Wiley*. **1983**.
54. Morfesis, A., Rodolewicz, J., Fraser, M., Particle Sizing by Dynamic Light Scattering, in Zetasizer Nano Z/ZS Training Course. *Malvern Instruments USA*. **2006**, p. 83.
55. Morfesis, A., Watson, L., Fraser, M. The Zeta Potential, in Zetasizer Nano Z/ZS Training Course. *Malvern Instruments USA*. **2006**, p. 83.
56. Taylor, JR., Zafiratos, C.D., Dubson, M-A., Modern Physics for Scientists and Engineers. *Upper Saddle River: Prentice Hall*. **2004**.
57. Elimelech, M. Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media. *Water Res*. **1992**, 26 (1), 1–8.
58. Quevedo, I., Tufenkji, N., Mobility of Functionalized Quantum Dots and a Model Polystyrene Nanoparticle in Saturated Quartz Sand and Loamy Sand. *Environ. Sci. Technol*. **2012**, 46, 4449–4457.
59. Rocha Castro, E. Principios Básicos de Espectroscopía. *Editorial UACh, México*. **2000**, pág 123-203.
60. Litton G., Olson, T. Particle size effects on colloid deposition kinetics: evidence of secondary minimum deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **1996**, 107, 273-283.
61. Elimelech, M.; Nagai, M.; Ko, C.-H.; Ryan, J. N., “Relative Insignificance of Mineral Grain Zeta Potential to Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media”. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, 2143-2148.
62. E. LeBlanc, et al. Over-the-Counter and Compounded Vitamin D: Is Potency What We Expect? *JAMA Intern Med*. **2013**.
63. Aikon, G. Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids *Environ. Sci. Technol*. **2011**, 45, 3196–3201.
64. Litton, G.M., Olson, T.M., “Colloid Deposition Rates on Silica Bed Media and Artifacts Related to Collector Surface Preparation Methods”. *Environmental Science and Technology*. **1993**, 27, 185-193.
65. Elimelech, M. “Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media.” *Water Res*. **1992**, 26 (1), 1–8.
66. Scientific Basis for the Definition of the Term "nanomaterial", ISSN 1831-4783, ISBN 978-92-79-12757-1.
67. Huang, L., Lee, E.-S., & Kim, K.-B. Electrodeposition of monodisperse copper nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite electrode with modulation potential method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2005**, 262(1-3), 125–131.
68. Hughes, E. Big problems with little particles? *Chemistry World*. **2015**.
69. Durán, N; Guterres-Silvia S; Alves-Oswaldo L. *Nanotoxicology: Materials, Methodologies, and Assessment*. Springer New York. DOI: 10.1007/978-1-4614-8993-1. **2014**.