

# Evaluación de un nuevo composite de nanopartículas magnéticas y nylon-6 como sorbente en técnicas de microextracción en fase sólida dispersiva

EMILIA M<sup>a</sup> REYES-GALLARDO, RAFAEL LUCENA, SOLEDAD CÁRDENAS Y MIGUEL VALCÁRCEL  
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA, Departamento de Química Analítica, Grupo de Investigación FQM-215.  
Edificio Marie Curie (anexo). Campus de Rabanales. Universidad de Córdoba. 14071 Córdoba  
E-mail: [ga1caarm@uco.es](mailto:ga1caarm@uco.es)

## 1. Introducción

Las técnicas de microextracción han evolucionado en los últimos años siguiendo dos tendencias bien definidas: por un lado, el desarrollo de nuevas modalidades o la mejora de las ya existentes y por otro, el diseño/empleo de nuevos materiales que permitan mejorar la eficiencia de estos procesos [1]. El potencial de los materiales nanoestructurados en este segundo contexto está, a día de hoy, fuera de toda duda. Además, la gran variedad existente de nanopartículas (NPs), que proporcionan diferentes químicas de interacción, permite aplicarlas a un gran número de problemas analíticos de diferente naturaleza [2].

En los últimos años se ha incrementado el uso de nanopartículas magnéticas (magnetic nanoparticles, MNPs) en las técnicas de microextracción. Este hecho se fundamenta en tres de sus características más relevantes. En primer lugar, su elevada área superficial (derivada de su tamaño nanométrico) permite mejorar la cinética del proceso al maximizarse el contacto extractante/muestra. En segundo lugar, este tipo de NPs son de fácil síntesis y pueden derivatizarse en superficie para mejorar su interacción con los analitos diana, pudiendo diseñarse ad hoc para un determinado analito o familia de analitos. Por último, por debajo de un cierto tamaño, que depende del tipo de MNPs que se considere, estas partículas son superparamagnéticas. Este superparamagnetismo, que hace que dichas nanopartículas sean magnéticas sólo bajo la influencia de un campo magnético

externo, es esencial para entender su relevancia en técnicas de microextracción dispersiva ya que permite que estas MNPs puedan mantenerse en íntimo contacto con la muestra durante la etapa de interacción con los analitos y separarlas fácilmente a continuación mediante el uso de un imán externo. Esta característica simplifica sobremanera los procesos de extracción al soslayar etapas tediosas como la centrifugación o filtración.

La funcionalización de las MNPs permite incrementar la eficacia y la selectividad del proceso de extracción. Normalmente, esta etapa incluye la formación de un recubrimiento de sílice del core magnético para protegerlo y generar una superficie más fácilmente funcionalizable. Los recubrimientos de estas MNPs son diversos y engloban tanto las funcionalidades comunes en extracción en fase sólida como otras más novedosas.

Los recubrimientos poliméricos presentan una gran versatilidad debido a que existe una gran variedad de polímeros disponibles que pueden contener grupos funcionales muy diversos. Además, muchos de ellos presentan características mecánicas y químicas (como la estabilidad en pH extremos) que no se observan con los recubrimientos convencionales. Los nanomateriales composite que se obtienen tras la combinación de MNPs y polímeros pueden presentar dos morfologías diferentes. Por un lado, se pueden recubrir las MNPs con una capa del polímero seleccionado de manera

que se mantienen sus dimensiones nanométricas. Por otro lado, se pueden incluir las MNPs dentro de la red polimérica de manera que el material resultante combina dimensiones nano y micrométricas. En ambos casos, se pretende combinar las propiedades favorables de ambos componentes del composite para mejorar el proceso de extracción [3].

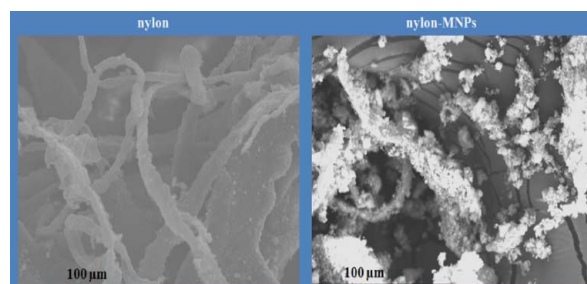
## 2. Composites magnéticos de poliamidas

Las poliamidas son polímeros obtenidos por la síntesis controlada de un ácido dicarboxílico y una diamina. La reacción de ambos monómeros genera una cadena polimérica en la que se encuentran regularmente enlaces amidas (consecuencia directa de la reacción) que le dan nombre a estos polímeros. Estos enlaces amida juegan un papel fundamental en la estabilidad del polímero ya que permite el apilamiento de las cadenas poliméricas mediante enlaces por puentes de hidrógeno. Las poliamidas pueden comprarse ya sintetizadas pero también es posible sintetizarlas a partir de ciertos monómeros. Esta segunda opción es especialmente interesante si se quiere introducir funcionalidades especiales.

La obtención de un composite magnético de poliamida se realiza en dos etapas bien diferenciadas. La primera etapa es la síntesis de las nanopartículas y su recubrimiento, si procede, con una capa protectora de sílice. Se pueden emplear para esta etapa diferentes métodos descritos en la bibliografía, si bien, nosotros hemos optado por un proceso de coprecipitación [4]. Para ello, se disuelven 24 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 9,8 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 100 mL de agua destilada, manteniendo la disolución a 80 °C durante 30 min en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añaden 50 mL de hidróxido amónico (25% v/v) gota a gota generando las MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Las MNPs se separan mediante un imán de neodimio externo y se lavan secuencialmente con agua y metanol, y finalmente se secan. El

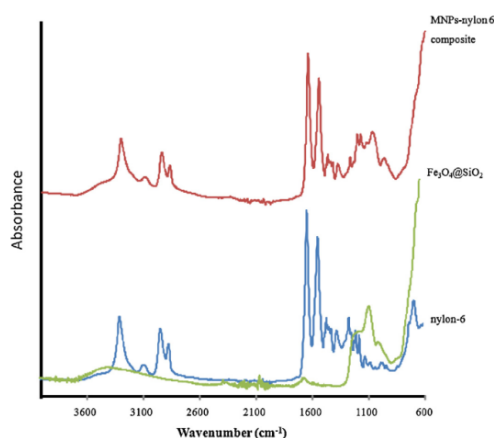
recubrimiento de las MNPs con una capa de sílice para proteger el core magnético se realiza dispersando 1 g de MNPs en 20 mL de etanol. A continuación, se añaden 120 mL de agua destilada, 25 mL de trietoxisilicato (TEOS) y 15 mL de una disolución amoniacal de pH 10. La mezcla se agita durante 24 h en atmósfera de nitrógeno. Las nanopartículas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ ) se separan con la ayuda del imán, se lavan y se secan.

La segunda etapa es la más novedosa y explota la solubilidad diferencial de las poliamidas en ácido fórmico y agua. En esta etapa, se disuelven 150 mg de poliamida (Nylon-6 en nuestro caso) en 5 mL de ácido fórmico y se dispersan 200 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  en esta disolución con la ayuda de ultrasonidos. Esta dispersión se inyecta mediante una jeringa en un vaso de precipitados que contiene 50 mL de agua destilada. El cambio de disolvente (de un medio 100 % de ácido fórmico a otro acuoso en su mayoría) produce la gelificación del polímero alrededor de las MNPs. El sólido resultante se recoge, se lava secuencialmente con agua destilada y metanol y se separa del líquido de lavado con la ayuda de un imán. Finalmente, se seca quedando listo para su uso. Una vez sintetizado, el composite se caracterizó mediante distintas técnicas. La estructura del material se evaluó mediante microscopía de barrido (scanning electron microscopy, SEM). Como se puede ver en la Figura 1, tras la síntesis, la superficie se vuelve más rugosa como consecuencia de la formación de la red polimérica con las MNPs incluidas en la estructura.



**Figura 1.** Imágenes de microscopía de barrido (SEM) del Nylon 6 (izquierda) y el composite Nylon-6-MNPs (derecha) a 500× y 1600×. Reproducida de la referencia 4 con permiso.

La composición química del composite se corroboró mediante espectroscopía de infrarrojo, registrando el espectro de infrarrojo del material obtenido en cada una de las etapas de la síntesis. Como puede verse en la Figura 2, el composite resultante combina las bandas de absorción correspondientes a cada uno de los componentes del composite.



**Figura 2.** Espectros de infrarrojo del Nylon 6, MNPs recubiertas de sílice y del composite Nylon-6-MNPs. Reproducida de la referencia 4 con permiso.

### 3. Extracción de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) de muestras de agua

Los PAHs constituyen un grupo de contaminantes prioritarios, dado su efecto perjudicial sobre la salud de los seres vivos y el medio ambiente. La determinación en compartimentos ambientales como suelo y agua es fundamental para garantizar que no se exceden los niveles máximos establecidos. Por ello, se seleccionó este problema analítico para evaluar la capacidad extractiva del sólido composite sintetizado [4]. El procedimiento de microextracción en fase sólida dispersiva optimizado es el siguiente. Se añaden 40 mg del composite Nylon-6-MNPs a 25 mL de estándar acuoso o muestra de agua. La mezcla se agita secuencialmente en un vortex, un baño de ultrasonidos y finalmente en un vortex (1/30/1 min) para favorecer la interacción entre los analitos y el sólido. El sorbente, enriquecido con los analitos, se separa de la fase líquida con la ayuda de un

imán externo y se lava. Los PAHs se eluyen con 500  $\mu$ L de acetona que se transfieren a un vial de 2 mL para su análisis por cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución y detección UV-visible.

En estas condiciones se establecieron las características analíticas del método propuesto para los PAHs seleccionados. Los límites de detección se calcularon siguiendo dos aproximaciones. En primer lugar se consideró la relación señal/ruido de 3, oscilando los valores entre 0,05  $\mu$ g/L (benzo(b)fluoranteno) y 0,58  $\mu$ g/L (fenantreno). Se consideró también el límite de detección del método (MDL, method detection limit), calculado según la definición de la EPA, para establecer la mínima concentración detectable. En este caso, los valores estuvieron comprendidos en un intervalo más estrecho, 0,11  $\mu$ g/L (indeno(1,2,3cd)pireno) y 0,19  $\mu$ g/L (fenantreno). La repetibilidad del método, expresada como desviación estándar relativa y calculada a un nivel de concentración igual al límite de cuantificación para cada analito, estuvo comprendida entre 3,4% (fluoranteno) y 6,8% (benzo(b)fluoranteno). Los factores de enriquecimiento (18,1-43,5) así como las recuperaciones absolutas (32,6-87,0%) fueron aceptables en todos los casos. Finalmente, se llevó a cabo un estudio de recuperación de los analitos en diferentes muestras de agua fortificadas a una concentración de 5  $\mu$ g/L. Todos los valores de recuperación estuvieron comprendidos en el intervalo 80-111%, cumpliendo el requisito del 70-130% para todos los analitos y muestras.

### 4. Extracción de bisfenol A (BPA) de muestras de leche

El bisfenol A es un disruptor del sistema endocrino que se utiliza habitualmente en la industria de fabricación de plásticos. De hecho, está presente en muchos de los envases destinados a contener alimentos, por lo que existe un riesgo elevado de que éste contamine el alimento mediante un proceso de migración durante el almacenamiento.

Se seleccionó la determinación de bisfenol A en muestras de leche para evaluar la versatilidad del composite sintetizado. El principal problema que presenta esta aplicación es que el marcado carácter hidrofóbico del analito favorece su interacción con la fracción grasa de la leche, lo que reduce notablemente el rendimiento del proceso de extracción. Usando el buffer McIlvaine para precipitar la fracción proteica de la muestra, que es una etapa inevitable en la mayoría de los procedimientos que se encuentran en la bibliografía, no se consiguió extraer más del 40% del BPA añadido a una muestra de leche. Este hecho se debe a que parte del analito se queda interaccionando con la grasa de la leche, que como se ha comprobado queda ocluida en el precipitado proteico. Se optó entonces por añadir acetonitrilo al medio de precipitación, pero aunque la presencia de disolvente orgánico reducía la interacción BPA-grasa, disminuía a la vez su interacción con el composite. Como solución de compromiso se optó por realizar un proceso de dos etapas. En la primera etapa se precipitan las proteínas en un buffer que además contiene acetonitrilo. Una vez separada la fracción proteica y la grasa ocluida, se diluye el medio con agua (reduciendo así el porcentaje de acetonitrilo) antes de la extracción final con el composite. El procedimiento de microextracción optimizado permitió la detección de BPA en leche a una concentración de 3.05 µg/L, inferior al SML establecido por la Unión Europea. La repetibilidad del método fue del 9.1%, a una concentración de 100 µg/L. Finalmente, se analizaron distintas muestras de leche con distinto contenido graso (entera, semidesnatada y desnatada) en las que no se detectó la presencia de BPA. Para evaluar la exactitud del método, se llevó a cabo un estudio de recuperación añadiendo el BPA a una concentración de 100 µg/L a muestras de leche con distinto contenido graso, encontrándose todos los valores entre 86-99 %, lo que demuestra la aplicabilidad del método para el problema analítico seleccionado.

## 5. Conclusión

En este artículo, se ha presentado la síntesis de un nuevo material composite Nylon-6-MNPs que combina las excelentes propiedades sorbentes del polímero con la simplificación del proceso de extracción aportado por las MNPs. El sólido se caracterizó mediante SEM, TEM, curva de magnetización y FT-IR y se evaluó en la modalidad de microextracción en fase sólida dispersiva determinando PAHs y BPA en muestras de agua y leche, respectivamente. Las poliamidas, en su combinación con MNPs, generan composites con dos propiedades fundamentales: (a) carácter superparamagnético que permite simplificar los procesos de extracción y (b) selectividad modulable mediante la selección de la poliamida adecuada para la resolución del problema analito abordado.

## 6. Agradecimientos

La investigación que se ha presentado en este artículo ha sido financiada por el proyecto CTQ 2014- 52939-R.

## Referencias

- [1] Lucena, R., Cárdenas S., Valcárcel, M. Analytical Microextraction Techniques. *Special issue. Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 6 (8) (2014).
- [2] Lucena, R., Simonet, B.M., Cárdenas S., Valcárcel, M. Potential of nanoparticles in sample preparation. *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 620-633.
- [3] Mahouche-Chergui, S., Guerrouache, M., Carbonnier, B., Chehimi, M.M. Polymer-immobilized nanoparticles. *Colloids and Surfaces. A* 439 (2013) 43-68.
- [4] Reyes-Gallardo, E., Lucena, R., Cárdenas S., Valcárcel, M. Magnetic nanoparticles-nylon 6 composite for the dispersive microsolid phase extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Journal of Chromatography A* 1345 (2014) 43-49.

	<p><b>Emilia Mª Reyes Gallardo</b> (Córdoba, 1988) inició sus estudios de Química en la Universidad de Córdoba en 2006. A partir de 2009 empezó a investigar en el departamento de Química Analítica (FQM-215) como alumna colaboradora. En 2012, finalizó sus estudios de Máster de Química Fina Avanzada en la misma universidad y al siguiente año, consiguió una beca de Formación del Profesorado Universitario (FPU) para realizar sus estudios de Doctorado. Su Tesis Doctoral está enfocada al desarrollo de nuevos sorbentes que combinen distintos tipos de polímeros y nanopartículas para su posterior aplicación en muestras ambientales y biológicas. Entre sus aplicaciones desarrolladas se encuentran la determinación de compuestos nitroaromáticos e hidrocarburos policíclicos aromáticos en muestras de agua mediante extracción en fase sólida magnética dispersiva.</p>
	<p><b>Rafael Lucena</b> es natural de Córdoba, en cuya universidad se licenció en 2001 y se doctoró en 2006. Actualmente, es profesor contratado doctor en el Departamento de Química Analítica de la UCO. Su campo de investigación está centrado en el desarrollo de nuevas técnicas de microextracción y en el uso de líquidos iónicos y nanopartículas en ese contexto. Además, también ha trabajado en el desarrollo de sensores de infrarrojo. Es co-autor de 70 artículos científicos y tres capítulos de libro en estos tópicos. Además ha dirigido 5 tesis doctorales.</p>
	<p><b>Mª Soledad Cárdenas Aranzana</b> es catedrática de Universidad del Departamento de Química Analítica de la UCO 2009. Licenciada en Ciencias Químicas (1992) y Doctora en Ciencias (1996), es coautora de 165 artículos científicos publicados en revistas indexadas y 14 capítulos de libro en editoriales internacionales. Ha presentado 150 comunicaciones a congresos nacionales e internacionales en distintos formatos. Ha codirigido 15 tesis doctorales, 11 con la mención de doctorado europeo/internacional y 4 con premio extraordinario de doctorado. En el contexto de la transferencia, ha participado en 6 contratos con empresas y es coautora de una patente. La investigación desarrollada se centra en las técnicas de microextracción y la nanociencia y nanotecnologías analíticas.</p>
	<p><b>Miguel Valcárcel</b> es Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Córdoba desde 1976. Es autor y co-autor de más de 900 artículos científicos, 7 monografías en inglés, 8 libros de texto y 16 capítulos de libros. Ha sido investigador principal de 25 proyectos nacionales e internacionales y responsable de 14 contratos con empresas públicas y privadas, así como impulsor de la creación de la EBT "SINATEC" dedicada a la Nanotecnología. Ha dirigido 76 tesis doctorales y ha impartido 80 conferencias por invitación en mítines internacionales. Entre las distinciones recibidas, destaca el Premio Nacional de Química "Enrique Moles" en 2005, la Medalla "Robert Boyle" de la Royal Society of Chemistry (UK) en 2004 y el premio DAC-EuChMS en 2015. Es Doctor Honoris Causa por la Universidad de Valencia (2011).</p>