

Estabilización de membranas líquidas emulsionadas con nanopartículas de Fe_3O_4 con potencial aplicación en la recuperación de plomo.

Stabilization of emulsion liquid membranes with Fe_3O_4 nanoparticles for potential application in lead recovery.

Isabel Guadalupe Mendoza Reyes¹, Luna Edith Aguirre González², María Fernanda Badillo Ranero¹, Diana Esmeralda Martínez Rodríguez¹, Mario Avila Rodríguez³.

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

²Escuela del Nivel Medio Superior de Guanajuato, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

³Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

ig.mendozareyes@ugto.mx¹; le.aguirregonzalez@ugto.mx²; mf.badilloranero@ugto.mx¹; de.martinezr@ugto.mx¹; avilam@ugto.mx³

Resumen

En este trabajo se evaluó la estabilización de membranas líquidas emulsionadas (MLE) mediante la incorporación de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), con el objetivo de desarrollar un sistema potencialmente eficiente para la recuperación de plomo de medios acuosos. Las nanopartículas fueron sintetizadas por el método de coprecipitación y estabilizadas con polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares, seleccionando las nanopartículas estabilizadas con PEG 4000 por su equilibrio entre estabilidad coloidal y dispersión. La caracterización mediante potencial zeta y tamaño hidrodinámico confirmó la estabilidad de las nanopartículas. Paralelamente, se evaluó la eficiencia de los extractantes ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfónico (Cyanex 272) y ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) con respecto a la extracción líquido-líquido de plomo en función del pH; destacando el alto rendimiento de D2EHPA a pH 4 (>99 %). Posteriormente, se formularon emulsiones con distintos tipos y concentraciones de surfactantes, siendo el ABIL® EM 90 el más eficaz. Finalmente, se incorporaron diferentes concentraciones de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 a las emulsiones, observándose un efecto estabilizante a bajas concentraciones (< 0.05 % p/p), atribuido a un comportamiento tipo Pickering. Estos resultados demuestran el potencial de las nanopartículas de Fe_3O_4 como estabilizantes funcionales en sistemas de membranas líquidas emulsionadas para futuras aplicaciones en la recuperación de plomo.

Palabras clave: Membranas líquidas emulsionadas; Nanopartículas; Emulsiones Pickering; Extracción; Plomo.

Introducción

Contexto ambiental y problema del plomo.

Durante los últimos años, el plomo ha sido objeto de atención tanto a nivel nacional como internacional debido a los daños que puede causar a la salud humana. La exposición constante a este metal pesado puede provocar síntomas que, en casos graves, conducen a la muerte, incluso cuando la cantidad consumida diariamente sea mínima. Esto se debe a que el plomo se acumula en el cuerpo y es de difícil eliminación. Cada año, miles de personas mueren en todo el mundo por esta causa. Los síntomas de la intoxicación por plomo suelen pasar desapercibidos, ya que no se presentan de forma inmediata y pueden confundirse con otras enfermedades; esto dificulta su detección. Entre las afecciones más comunes se encuentran anemia, asma, fatiga, cólicos abdominales, dificultad para respirar, dolor de cabeza y vómito. Incluso los fetos pueden verse afectados, ya que la madre puede transmitir el plomo a través de la placenta. A largo plazo, la exposición al plomo puede causar enfermedades cardíacas, hipertensión, daño renal (disminuyendo la función de los riñones), debilitamiento del sistema inmunológico, dificultades de concentración, atención y memoria (funciones esenciales para el aprendizaje), así como alteraciones en el control de los impulsos,

generando conductas más impulsivas o agresivas. Los daños neurológicos provocados por una exposición prolongada al plomo son irreversibles y pueden llegar a ser mortales¹.

Métodos actuales de remoción/extracción de plomo.

Se han desarrollado diversos métodos físicos, químicos y biológicos para la remoción de plomo de medios acuosos. Entre los más utilizados se encuentran la precipitación química, adsorción, intercambio iónico, membranas, extracción líquido-líquido y tecnologías emergentes con nanopartículas o biomateriales. La precipitación química es uno de los métodos más tradicionales, basado en la formación de compuestos insolubles de plomo como $Pb(OH)_2$ o $PbSO_4$, los cuales se separan por sedimentación o filtración. Sin embargo, esta técnica suele generar grandes volúmenes de lodos y requiere un ajuste fino del pH².

La adsorción ha cobrado gran relevancia por su eficiencia, bajo costo y simplicidad operativa. Se han investigado materiales como carbón activado, zeolitas, óxidos metálicos y biosorbentes³. En especial, los materiales modificados con grupos funcionales específicos han mostrado una alta afinidad por los iones Pb^{2+} .

Por otro lado, los procesos con membranas líquidas y emulsionadas han ganado interés por su alta selectividad. En estas técnicas, el plomo es transportado selectivamente a través de una fase orgánica que contiene un extractante, como D2EHPA, facilitando su recuperación^{4,5}.

En cuanto a métodos más recientes, la utilización de nanopartículas, especialmente de óxidos de hierro o materiales magnéticos, ha demostrado ser eficiente para capturar plomo gracias a su alta área superficial y capacidad de funcionalización⁶.

En conjunto, la elección del método depende del tipo de efluente, la concentración de plomo, los costos y los objetivos del tratamiento (remoción total o recuperación).

Membranas líquidas emulsionadas (MLE).

El plomo, al ser un metal pesado, no se elimina fácilmente mediante técnicas convencionales de limpieza o purificación. Por ello, en este proyecto se propone una alternativa basada en el uso de membranas líquidas emulsionadas. Estas membranas se preparan a partir de una emulsión primaria, compuesta por dos fases inmiscibles entre sí, que posteriormente se ponen en contacto con una tercera fase acuosa que contiene el metal a recuperar, denominada fase de alimentación. Es fundamental que la emulsión sea altamente estable, lo cual se logra mediante la adición de uno o más surfactantes o tensoactivos, encargados de estabilizar las interfaces.

En términos operativos, las membranas líquidas emulsionadas consisten en gotas o microesferas de una emulsión que se mezclan con una fase acuosa externa que contiene el material a recuperar o eliminar (en este caso, plomo), junto con un surfactante y un disolvente orgánico. Este proceso involucra tres etapas principales: primero, la formación de la emulsión, compuesta por una fase acuosa interna y una fase orgánica (que incluye el surfactante y el diluyente); en segundo lugar, la dispersión de la emulsión en la fase de alimentación, también conocida como fase acuosa externa, que contiene el analito a extraer. Finalmente, tras un periodo de agitación constante, durante el cual ocurre la transferencia de masa del metal hacia el interior de las gotas de emulsión, se procede al rompimiento de la emulsión, con el fin de separar nuevamente la fase orgánica y la fase acuosa interna, recuperando así el metal⁷. Este proceso se representa en la Figura 1.

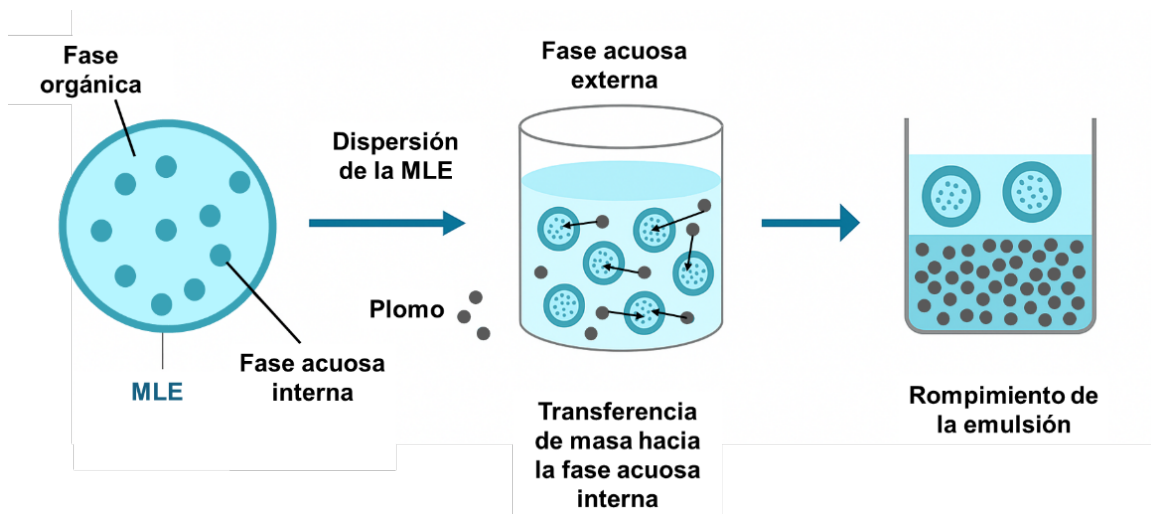


Figura 1. Diagrama del procedimiento de preparación de MLE para la recuperación de plomo.

Estabilización de emulsiones con nanopartículas (emulsiones Pickering).

Debido a que las emulsiones tienen una amplia gama de aplicaciones en la vida cotidiana, se requieren agentes emulsionantes para aumentar su estabilidad y así evitar la coalescencia de las gotas dispersadas en la emulsión. Comúnmente se suelen utilizar surfactantes de distinta naturaleza para lograr este objetivo. Sin embargo, se han estudiado materiales de tamaño nanométrico y micrométrico para lograr que las emulsiones se mantengan estables. Estos materiales logran este efecto debido a que por su tamaño logran adsorberse en la interfaz líquido-líquido y forman una película entre la fase acuosa interna y la fase orgánica, a este tipo de emulsiones se les denomina Pickering⁸ y están representadas en la Figura 2.

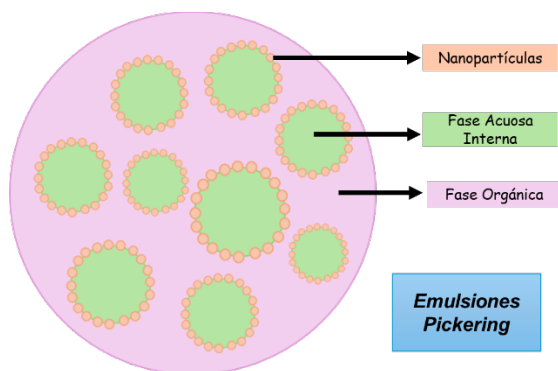


Figura 2. Representación esquemática de las emulsiones Pickering.

Ventajas de las nanopartículas de Fe_3O_4 en emulsiones Pickering.

El uso de nanopartículas de hierro, especialmente óxidos como Fe_3O_4 , en la estabilización de emulsiones Pickering representa una estrategia altamente eficiente y versátil. Estas partículas no solo ofrecen una estabilización física robusta debido a su adsorción irreversible en la interfaz líquido-líquido, sino que además aportan propiedades funcionales como respuesta a campos magnéticos y variaciones de pH, permitiendo el control externo de la emulsión. Gracias a su baja toxicidad, bajo costo, biocompatibilidad y posibilidad de funcionalización superficial, las nanopartículas de hierro se posicionan como una alternativa prometedora

frente a los emulsionantes convencionales. Estas ventajas abren el camino para su aplicación en sectores como la industria farmacéutica, la recuperación de petróleo, la remediación ambiental y el diseño de sistemas inteligentes para liberación de sustancias, consolidando su valor en la investigación y desarrollo de tecnologías basadas en emulsiones⁹.

Bajo este contexto, el objetivo del proyecto fue evaluar el efecto de la incorporación de nanopartículas de Fe_3O_4 en la estabilidad de membranas líquidas emulsionadas con D2EHPA y queroseno, con enfoque en su aplicación potencial en la extracción de plomo.

Sección Experimental

Materiales

Las disoluciones acuosas se realizaron con agua desionizada (Marca: Karal), y su conductividad fue de $1.2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La síntesis de nanopartículas requirió los siguientes materiales: cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Marca: Karal), polietilenglicol (Marca: Polioles) de pesos moleculares 600, 1000, 4000, 6000 y 8000 g/mol, ácido ascórbico (Marca: Karal).

Para las pruebas de extracción líquido-líquido de Pb^{2+} se utilizaron los extractantes Cyanex 272 (Marca: Cytec) y D2EHPA (Marca: Lanxess), disueltos en decanol (Marca: Aldrich) y queroseno (Marca: Karal) en una relación 10:90, respectivamente. El metal se obtuvo de un estándar de plomo de 1000 ppm en una matriz de HNO_3 1% (Marca: Karal).

Para preparar emulsiones se emplearon dos surfactantes Tensapol 80T® (Marca: Polioles) que es un éster de sorbitán etoxilado no iónico y ABIL® EM 90 (Marca: Evonik) el cual es un surfactante no iónico a base de silicona.

Los ácidos y bases requeridos para la preparación de disoluciones y ajuste de pH fueron ácido sulfúrico (H_2SO_4), HCl y NaOH (Marca: Karal).

Síntesis de Nanopartículas de hierro (Fe).

Las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas mediante el método de coprecipitación, una técnica ampliamente empleada debido a su simplicidad, bajo costo y capacidad para producir partículas con tamaño controlado y alta pureza. Se utilizaron como precursores sales de hierro específicamente cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido ascórbico en solución acuosa (para generar una relación molar $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ de 2:1). La reacción se llevó a cabo bajo condiciones alcalinas, generando la precipitación de Fe_3O_4 .

Con el objetivo de controlar el crecimiento de los cristales, evitar la agregación y mejorar la estabilidad coloidal, se añadió polietilenglicol (PEG) como agente estabilizante estérico. Se evaluó el efecto del peso molecular del PEG sobre la morfología de las nanopartículas, utilizando PEG con masas molares de 600, 1000, 4000, 6000 y 8000 g/mol. Además, se incorporó ácido ascórbico como agente reductor, con el fin de mantener estables los iones Fe^{2+} , evitar su oxidación y promover una nucleación controlada bajo condiciones suaves de síntesis.

Caracterización de las Nanopartículas de Fe.

El potencial zeta de las nanopartículas de hierro fue determinado utilizando la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS, por sus siglas en inglés), mediante un analizador de tamaño de partículas equipado con un láser de haz fijo y ángulo de detección de 90° . Previo a la medición, las nanopartículas fueron dispersadas

en agua desionizada a una concentración adecuada para evitar múltiples de dispersión y garantizar una lectura precisa. La suspensión se sonificó durante 10 minutos para asegurar una dispersión homogénea antes del análisis.

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), y cada muestra fue analizada por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados. Los valores de potencial zeta se obtuvieron a partir de la movilidad electroforética de las partículas, utilizando la ecuación de Smoluchowski. Esta medición permitió evaluar la estabilidad coloidal de las nanopartículas y el efecto del agente estabilizante utilizado en su síntesis.

Evaluación del extractante en la recuperación de plomo mediante la modificación del pH de la fase acuosa.

Se realizaron ensayos de extracción líquido-líquido, representados en la Figura 3, poniendo en contacto 5 mL de fase acuosa (FA) con 5 mL de fase orgánica (FO), bajo agitación mecánica a velocidad moderada de 200 rpm. La fase acuosa consistía en una solución de plomo a 10 ppm, preparada en agua acidificada con ácido sulfúrico o alcalinizada con hidróxido de sodio, ambos a una concentración de 0.1 M, según el pH objetivo (1, 2, 3 o 4). La fase orgánica estaba compuesta por Cyanex 272 o D2EHPA como extractantes, a una concentración de 0.1 M, disueltos en queroseno como diluyente con un 10 % (v/v) de decanol como modificador de fase. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Evaluación de la recuperación de plomo utilizando D2EHPA en ausencia de agente modificador de fase.

En un segundo conjunto de experimentos (Figura 3), se utilizó una fase acuosa de plomo a 10 ppm ajustada a pH 4, la cual se puso en contacto con 5 mL de fase orgánica compuesta únicamente por D2EHPA como extractante y queroseno como diluyente (omitiendo al modificador de fase).

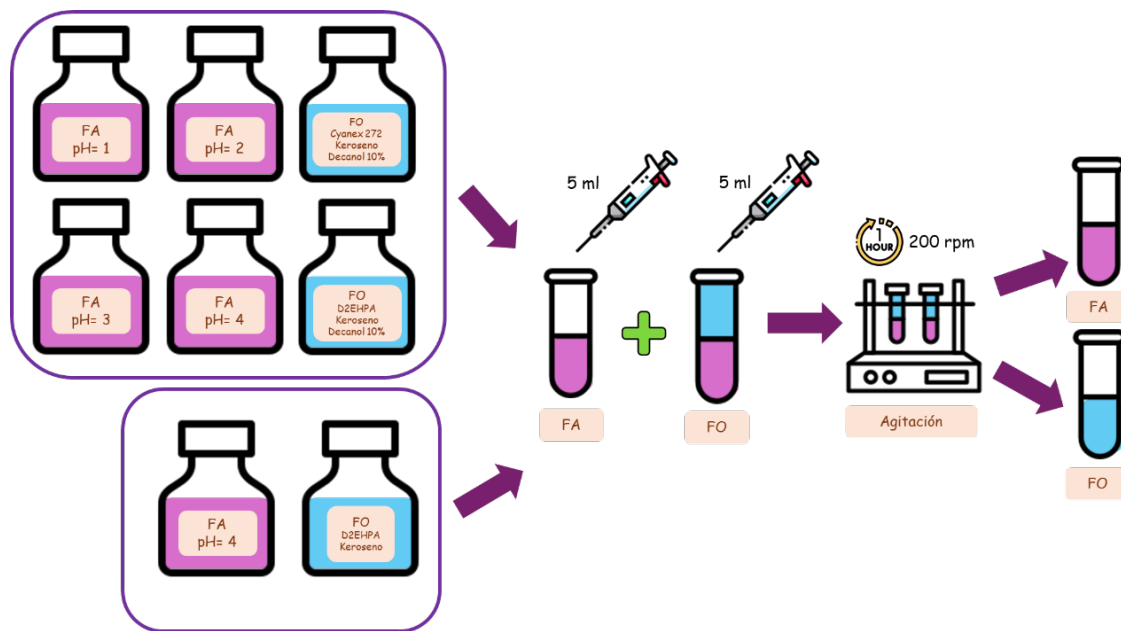


Figura 3. Diagrama de la evaluación de la eficiencia del extractante para la recuperación de plomo en función del pH de la fase acuosa.

Cuantificación de plomo en medio acuoso por espectroscopía UV-Vis.

La cuantificación de plomo en medio acuoso se realizó por espectrofotometría UV-Vis utilizando el reactivo 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) como ligante y un sistema buffer amonio/amoniaco ajustado a pH 9. Para ello, se prepararon soluciones estándar de plomo a diferentes concentraciones (1 a 10 ppm) a partir de una solución madre de 1000 ppm de Pb^{2+} . En matraces aforados, se añadieron 0.2 mL de la solución estándar, 1 mL de PAR 10^{-3} M y se ajustó el pH a 9 con la solución buffer amonio/amoniaco. Posteriormente, se llevó a un volumen final a 10 mL con agua desionizada. Las mezclas se dejaron reaccionar durante 10 minutos a temperatura ambiente, y posteriormente se midió la absorbancia del complejo Pb-PAR a una longitud de onda de 520 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Marca: Varian, Modelo: Cary 50 Probe) utilizando una celda de 1 cm de paso óptico. Las muestras problema fueron tratadas bajo las mismas condiciones que los estándares, y la concentración de plomo se determinó interpolando su absorbancia en la curva de calibración previamente construida. Las mediciones incluyeron un blanco reactivo sin plomo.

Evaluación de la estabilidad de emulsiones en función del tipo y concentración del surfactante.

Para evaluar la estabilidad de las emulsiones, se prepararon cinco sistemas variando la concentración de surfactante en la fase orgánica (FO). El proceso general se muestra en la Figura 4 y consistió en D2EHPA a 0.1 M como extractante, keroseno como diluyente y el surfactante Tensapol 80T® en concentraciones de 1 a 9 % (v/v). La fase acuosa interna (FAI) utilizada fue una solución de ácido sulfúrico a 0.1 M, ajustada a pH 1. Cada emulsión fue agitada con un equipo Ultra-turrax® durante 3 minutos a 13 000 rpm.

Como comparación, se preparó una segunda serie de emulsiones en las mismas condiciones, sustituyendo Tensapol 80T® por el surfactante ABIL® EM 90, con el fin de comparar su efecto sobre la estabilidad del sistema.

Posteriormente, se evaluó la influencia de la relación volumétrica entre la fase orgánica y la fase acuosa interna (FO:FAI) utilizando las relaciones 2:1 y 1:1 para determinar las condiciones óptimas de formación y estabilidad de la emulsión.

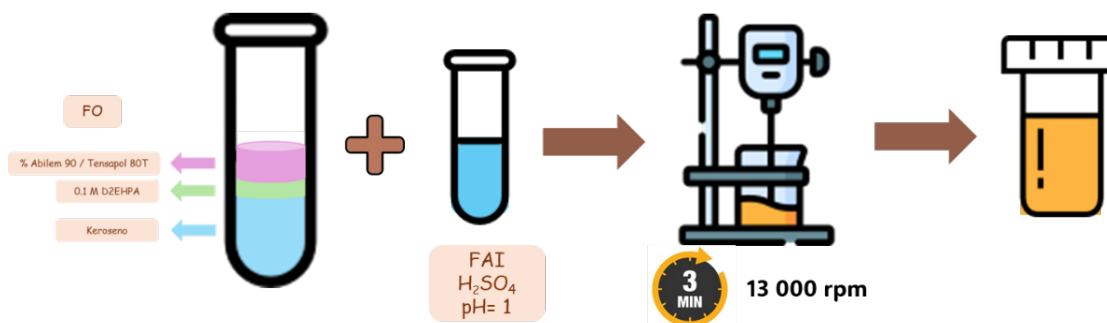


Figura 4. Diagrama de la preparación de emulsiones con diferentes tipos y concentraciones de surfactante.

Preparación de las emulsiones adicionando nanopartículas para evaluar su estabilidad.

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de estabilidad de la emulsión, se prepararon emulsiones a las cuales se les adicionó nanopartículas con el objetivo de comparar la estabilidad de las membranas líquidas emulsionadas bajo la presencia de las nanopartículas. Para ello, se evaluó el efecto de la concentración de nanopartículas en la emulsión, utilizando los siguientes porcentajes en peso: 1 %, 0.5 %, 0.25 %, 0.1 %, 0.05 % y 0.01 %.

La fase orgánica (FO) se formuló con: D2EHPA a 0.1 M como extractante, 9 % (p/p) de ABIL® EM 90 como surfactante, el porcentaje en peso correspondiente de las nanopartículas y se completó el peso total con queroseno como diluyente. La fase acuosa interna (FAI) consistió en una solución de ácido sulfúrico a 0.1 M,

ajustada a pH 1, este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 5.

Estas formulaciones permitieron evaluar el impacto de las nanopartículas sobre la estabilidad de las membranas líquidas emulsionadas.

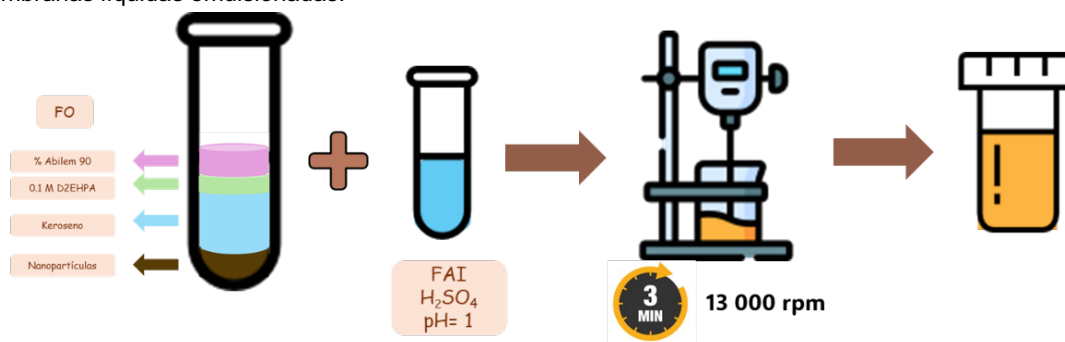


Figura 5. Diagrama de la preparación de emulsiones con la adición de nanopartículas de hierro (Fe).

Resultados

Síntesis y caracterización de nanopartículas de hierro (Fe).

La síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) fue exitosa, como se evidenció por su respuesta a un campo magnético, lo cual es indicativo de la formación del material deseado. En la Figura 6 se muestra dicha respuesta, observada al acercar un imán de neodimio a las nanopartículas.



Figura 6. Respuesta magnética de las partículas de magnetita (Fe_3O_4) ante la proximidad de un imán de neodimio.

Como puede observarse en la Figura 7, en donde se representa la variación del potencial Zeta en función del pH, y de acuerdo con las barreras energéticas reportadas, la muestra con PEG 8000 presenta un valor cercano a 40 mV a pH 2, superando significativamente el umbral de estabilidad de 30 mV. Esto sugiere que las partículas no se agregan entre sí, incluso durante almacenamiento prolongado. El resto de las muestras a este mismo pH muestran valores entre 18 mV y 30 mV, lo que indica una agregación lenta. Adicionalmente, se observa que, al aumentar el pH, las curvas presentan una disminución progresiva del potencial zeta, sugiriendo una pérdida de estabilidad coloidal. Finalmente, el punto isoeléctrico de todas las muestras se encuentra entre pH 6.5 y 7.

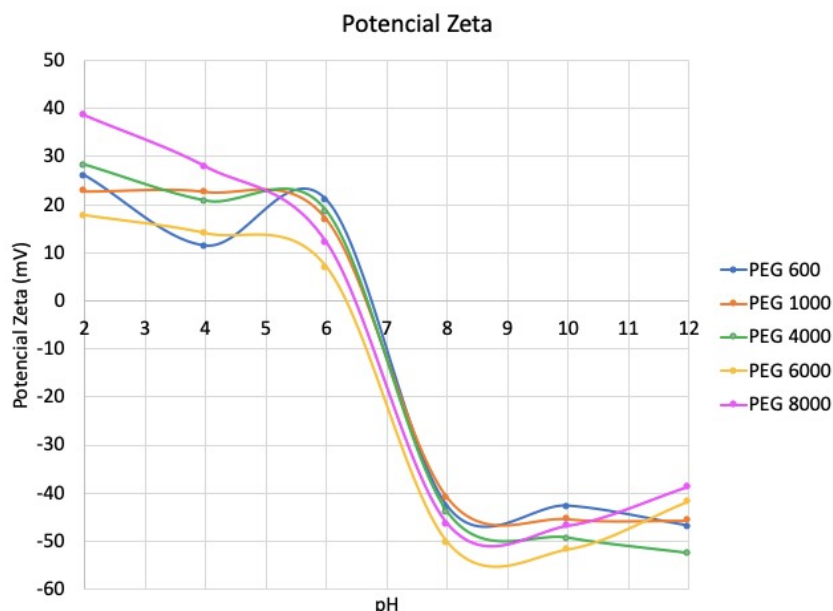


Figura 7. Variación del potencial Zeta de partículas de Fe_3O_4 en función del pH.

La Figura 8 muestra la variación del tamaño hidrodinámico de las partículas en función del pH (2–12) para distintos pesos moleculares de polietilenglicol (PEG): PEG 600, 1000, 4000, 6000 y 8000 g/mol. Se observa que los PEG de bajo peso molecular (PEG 600 y PEG 1000) presentan tamaños de partícula relativamente constantes en todo el rango de pH, con valores promedio entre 200 y 1000 nm. Esto sugiere una buena estabilidad coloidal y una baja tendencia a la agregación, posiblemente debido a una menor interacción entre las cadenas cortas de PEG y la superficie de las partículas.

En contraste, los PEG de mayor peso molecular (PEG 4000, PEG 6000 y PEG 8000) tienden a tener una variación significativa en el tamaño de partícula. En particular, PEG 4000 presenta un incremento pronunciado del tamaño hidrodinámico en condiciones ácidas, alcanzando hasta ~2700 nm a pH 3. De forma similar, PEG 6000 muestra picos alrededor de pH 4–5, y oscilaciones adicionales a pH neutro y básico. Estas fluctuaciones indican una mayor tendencia a la formación de aglomeraciones.

Estas diferencias pueden atribuirse a dos factores principales: (1) el mayor número de sitios de interacción en las cadenas largas de PEG, que favorecen la formación de puentes entre partículas; y (2) el efecto del pH sobre la carga superficial de las partículas, lo cual afecta tanto la repulsión electrostática como la conformación del polímero en solución. A pH ácido, la disminución de la repulsión superficial favorece la agregación, especialmente en presencia de PEGs de mayor peso molecular.

Con estos resultados, se eligieron las nanopartículas estabilizadas con PEG 4000 porque tiene un comportamiento intermedio: no forma partículas tan grandes como PEG 6000 o 8000, pero aun así interactúan bien con la superficie. Además, se mantienen tamaños relativamente estables en casi todo el rango de pH y no se agregan tanto como los PEG de peso molecular mayor. Esta es una buena opción si se busca estabilidad, pero también cierta capacidad de modificación superficial sin perder dispersión.

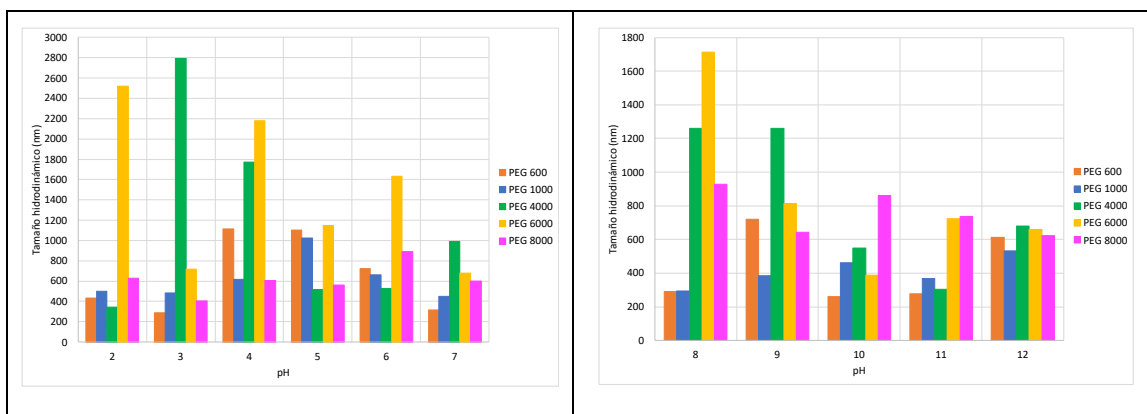


Figura 8. Variación del tamaño hidrodinámico de partículas de Fe_3O_4 en función del pH.

Evaluación del extractante para la recuperación de plomo mediante la modificación del pH de la fase acuosa.

Los resultados que se muestran en la Figura 9 reflejan claramente la influencia del pH sobre la eficiencia de extracción de plomo usando dos extractantes distintos: Cyanex 272 y D2EHPA.

Para el extractante Cyanex 272, la extracción de plomo es relativamente constante y baja (entre 30 – 35 %) en todos los valores de pH estudiados. Esto puede ser un indicio de que el Cyanex 272 no tiene una alta afinidad por el plomo en estas condiciones (pH 1 – 4). También se podría inferir que el mecanismo de extracción de Cyanex 272 no se ve favorecido a pH bajos para este metal.

Por otro lado, con el extractante D2EHPA la eficiencia de extracción aumenta significativamente con el pH: ~35 % en pH 1-2, ~90 % en pH 3 y ~98 – 100 % en pH 4. Este comportamiento es típico de los extractantes ácidos como D2EHPA, los cuales trabajan por un mecanismo de intercambio catiónico. A pH más alto, el equilibrio se desplaza hacia la extracción de Pb^{2+} .

En conclusión, el D2EHPA es mucho más eficiente que Cyanex 272 para extraer plomo, especialmente a pH > 2. Es importante destacar que en esta etapa se utilizó decanol como agente modificador de fase para evitar la formación de emulsiones y poder evaluar la eficiencia de cada extractante, por ello, en los siguientes resultados se omite la presencia de decanol ya que posteriormente se desea preparar emulsiones con el D2EHPA.

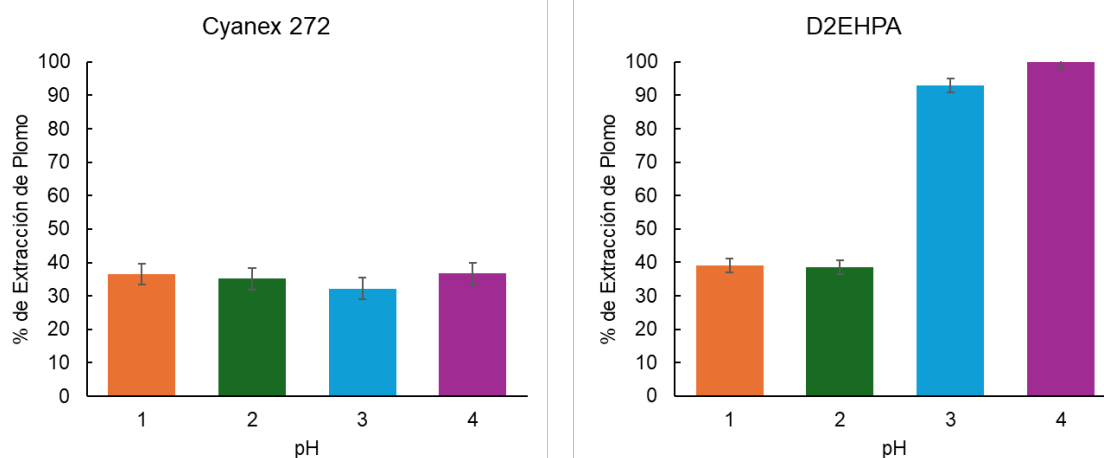


Figura 9. Porcentaje de extracción de plomo (Pb^{2+}) mediante extracción líquido-líquido utilizando los extractantes Cyanex 272 y D2EHPA disueltos en decanol: keroseno (10:90), en función del pH.

Evaluación de la recuperación de plomo utilizando D2EHPA sin agente modificador de fase.

Con los resultados anteriores, se continuó el estudio de extracción de plomo a pH 4 en la fase acuosa y utilizando el extractante D2EHPA ahora disuelto en queroseno sin la presencia del agente modificador de fase (decanol). Los resultados que se obtuvieron en esta sección experimental mostraron que la extracción de plomo continúa siendo eficiente ($> 99\%$). Este comportamiento es debido a que el D2EHPA (RH) es un extractante ácido que funciona mediante un mecanismo de intercambio iónico con formación de complejos, el cual se representa en la Figura 10. En esta figura se puede observar que a pH bajo hay un exceso de protones (H^+), por lo tanto, se inhibe la reacción hacia la derecha. Al aumentar el pH, la cantidad de protones disminuye y, por lo tanto, se favorece la formación del complejo PbR_2 en la fase orgánica.

En otro aspecto, el D2EHPA es un extractante altamente hidrofóbico y soluble en disolventes orgánicos como el queroseno, a pesar de ello no se formó una emulsión en la interfase acuosa/orgánica aún sin utilizar un agente modificador de fase, como el decanol, que comúnmente se emplea para evitar la formación de emulsiones y mejorar la separación de las fases. Esta observación es particularmente relevante, ya que la siguiente etapa experimental contempla la preparación de emulsiones utilizando las condiciones óptimas determinadas para la extracción de plomo.

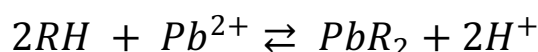


Figura 10. Reacción de extracción de D2EHPA con Pb^{2+} .

Influencia del tipo y la concentración del surfactante en la estabilidad de las emulsiones.

La evaluación de la estabilidad de las emulsiones formuladas en la sección experimental se realizó mediante la observación macroscópica de la emulsión en reposo y observando la separación de fases el función del tiempo. Como criterio de estabilidad, se consideró que una emulsión estable, para fines de laboratorio o extracción, suele mantenerse sin separación visible por al menos 12 horas. Para considerarse altamente estable, debería durar más de 24 horas sin ruptura o separación significativa de fases. Para una emulsión inestable se consideró un tiempo < 1 hora.

En la Tabla 1 puede observarse que el surfactante ABIL® EM 90 es claramente más efectivo que Tensapol 80T® para estabilizar emulsiones. ABIL® EM 90 logra formar emulsiones estables desde concentraciones bajas como 1 % p/p. En la concentración 9 % p/p se observa una emulsión muy estable, lo cual indica que su capacidad estabilizante mejora con la concentración.

Por otro lado, Tensapol 80T® no logra estabilizar emulsiones en ninguna de las concentraciones evaluadas ya que en menos de una hora las fases comenzaban a separarse. Esto puede indicar que el Tensapol 80T® no tiene buena afinidad con las fases empleadas. Su tipo de HLB (balance hidrofílico-lipofílico) no es adecuado para el sistema específico. Sin embargo, podría formar emulsiones temporales que se rompen rápido.

En conclusión, ABIL® EM 90 es el tensoactivo más adecuado para formular emulsiones estables en este sistema. Tensapol 80T®, en cambio, no es funcional para este fin, al menos dentro del rango de concentraciones evaluado.

Tabla 1. Resultados de estabilidad de las emulsiones preparadas con dos tensoactivos, Tensapol 80T® y ABIL® EM 90, en función de su concentración (% p/p).

	ESTABILIDAD			
CONCENTRACIÓN	Tensapol 80T®		ABIL® EM 90	
1% p/p	Inestable	✗	Estable	✓
3% p/p	Inestable	✗	Estable	✓
5% p/p	Inestable	✗	Estable	✓
7% p/p	Inestable	✗	Estable	✓
9% p/p	Inestable	✗	Muy Estable	✓

En conclusión, ABIL® EM 90 es el tensoactivo más adecuado para formular emulsiones estables en este sistema. Tensapol 80T®, en cambio, no es funcional para este fin, al menos dentro del rango de concentraciones evaluado.

En otra etapa experimental, se modificó la relación de fase orgánica (FO) y fase acuosa interna (FAI) para observar la estabilidad de la membrana al cambiar este factor. En la Tabla 2 se muestra que el Tensapol 80T® continuó siendo un surfactante ineficiente para mantener las emulsiones estables durante un periodo > 1 hora. Por otro lado, ABIL® EM 90 mantuvo una buena estabilidad de las emulsiones incluso disminuyendo la cantidad de FAI.

El ABIL® EM 90 (9 % p/p) mantiene emulsiones estables en ambas proporciones, su eficacia en la relación FO:FAI de 2:1 es particularmente importante, porque a mayor cantidad de fase orgánica, la emulsión tiene más volumen continuo para encapsular gotas de fase acuosa, lo cual podría facilitar la formación de membranas más estables. La mayor relación de FO también significa menos gotas acuosas por unidad de volumen, reduciendo el riesgo de coalescencia si el surfactante es eficiente. Utilizar la mayor concentración (9 %) asegura una cobertura completa de la interfaz, incluso con menor cantidad de FAI.

Con estos resultados, se decidió trabajar con emulsiones con la formulación: D2EHPA 0.1 M, ABIL® EM 9 % p/p y keroseno, para hacer el posterior estudio de estabilidad adicionando las nanopartículas.

Tabla 2. Resultados de estabilidad de las emulsiones preparadas con dos tensoactivos, Tensapol 80T® (1 % p/p) y ABIL® EM 90 (9 % p/p), en función de la relación de fase orgánica (FO) y fase acuosa interna (FAI).

	ESTABILIDAD			
RELACIÓN DE FASES (FO:FAI)	Tensapol 80T® (1 % p/p)		ABIL® EM 90 (9 % p/p)	
1:1	Inestable	✗	Estable	✓
2:1	Inestable	✗	Estable	✓

Evaluación de la estabilidad de emulsiones con nanopartículas de hierro.

La adición de nanopartículas de Fe_3O_4 puede influir significativamente en la estabilidad de las emulsiones, y este efecto depende de factores como su concentración, tamaño, carga superficial y compatibilidad con los componentes del sistema. En este estudio, se evaluó el impacto de distintas concentraciones de nanopartículas sobre la estabilidad de la emulsión anteriormente formulada.

Como se muestra en la Figura 11, se observó que concentraciones superiores a 0.05 % p/p provocaron la precipitación visible de las nanopartículas, lo cual puede ser perjudicial para la formación y mantenimiento de la emulsión. Esta precipitación podría deberse a una sobresaturación del sistema o a la aglomeración de partículas por inestabilidad coloidal, lo que interfiere con la distribución uniforme en la interfaz y esto puede contribuir a la ruptura de la emulsión.

Esto último se verificó al dejar las emulsiones en reposo durante 24 horas. En la Figura 12, se aprecia que la emulsión presenta mayor estabilidad a medida que disminuye la concentración de nanopartículas, particularmente por debajo de 0.05 % p/p. Se puede observar como la alta concentración de nanopartículas causa que la emulsión se rompa más rápido que a bajas concentraciones. Por lo tanto, a bajas concentraciones, las nanopartículas podrían actuar como estabilizantes interfaciales, reforzando la barrera física entre fases (efecto tipo Pickering), siempre que se mantengan bien dispersas y no interfieran negativamente con el tensoactivo presente.

Estos resultados sugieren que una dosificación controlada de nanopartículas de hierro puede mejorar la estabilidad de emulsiones, pero que una concentración excesiva conduce a efectos indeseados como precipitación, desestabilización y posible coalescencia de gotas. Por lo tanto, la optimización de la concentración de nanopartículas es crítica para lograr una emulsión estable y funcional.

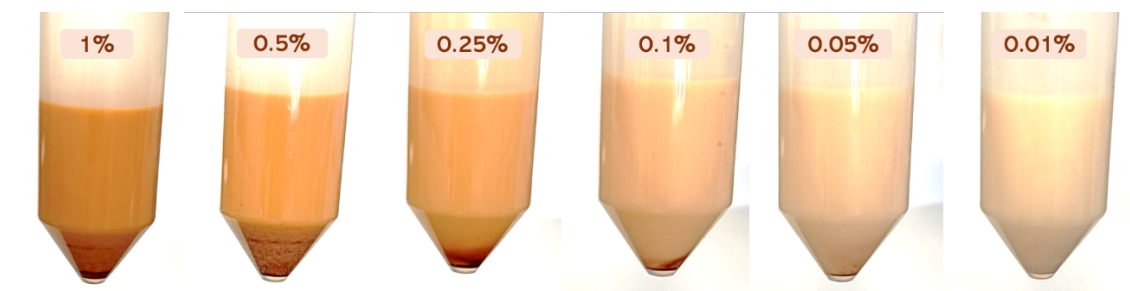


Figura 11. Preparación reciente de emulsiones con nanopartículas de hierro para evaluación de estabilidad.

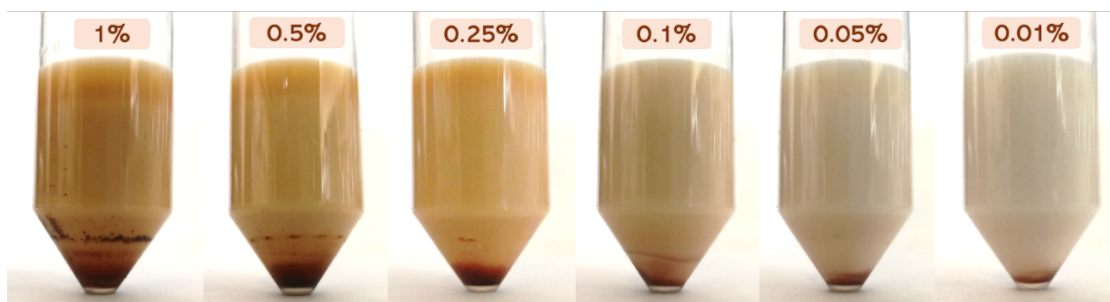


Figura 12. Emulsiones con nanopartículas de Fe_3O_4 después de 24 horas de reposo tras su preparación, utilizadas para evaluar la estabilidad del sistema.

Aunque posterior a esta etapa del estudio no se llevaron a cabo pruebas de extracción de plomo utilizando las membranas líquidas emulsionadas con nanopartículas, los resultados obtenidos en los ensayos de extracción líquido-líquido con D2EHPA muestran una eficiencia superior al 99 % en condiciones óptimas de pH. Este comportamiento sugiere que, al incorporar D2EHPA como extractante en las membranas, el sistema podría presentar una alta eficiencia en la recuperación de plomo, especialmente considerando la estabilidad alcanzada en las formulaciones con nanopartículas de Fe_3O_4 .

Conclusiones

La síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) fue exitosa, obteniéndose partículas estables mediante el uso de PEG como agente estabilizante. La caracterización por potencial zeta y tamaño hidrodinámico permitió seleccionar condiciones óptimas para su aplicación en las emulsiones. El extractante D2EHPA mostró una alta eficiencia para la recuperación de plomo en condiciones ácidas, sin necesidad de modificadores de fase. En cuanto a la formulación de las emulsiones, se determinó que el surfactante ABIL® EM 90 proporciona una estabilidad superior frente a Tensapol 80T®. La adición controlada de nanopartículas de Fe_3O_4 contribuyó positivamente a la estabilidad de las emulsiones, especialmente a concentraciones menores a 0.05 % p/p, evidenciando un comportamiento tipo Pickering. Estos hallazgos apoyan el desarrollo de sistemas emulsionados funcionales para la extracción de metales pesados, con futura aplicación en procesos de remediación ambiental, recuperación de metales y tratamiento de aguas contaminadas.

Bibliografía/Referencias

- Danesi, P. R. (1984). Separation of metal species by supported liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 19(11-12), 857-894.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Gobierno de México. (s.f.). ¿Qué daños a la salud causa el plomo? Promosalud. <https://www.gob.mx/promosalud/es/articulos/que-danos-a-la-salud-causa-el-plomo?idiom=es>
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., & Wang, Z. (2016). Removal of Pb(II) ions by magnetic multiwalled carbon nanotubes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 223, 1-8.
- Molina, D., Hernández, L., & González, M. (2023). Emulsion liquid membranes for the selective extraction of lead ions: influence of surfactant and extractant concentration. *Journal of Membrane Science*, 681, 120923.
- Vargas Cortés, F. E. (2007). Extracción de metales desde soluciones acuosas ácidas mediante membranas líquidas emulsificadas y microencapsulación de extractantes (Tesis de grado, Universidad de Chile). Repositorio institucional.
- Wang, J., Chen, C., & Li, Y. (2020). Efficient removal of lead ions from water using magnetic Fe_3O_4 @MOF composites. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118737.
- Zhou J, Qiao X, Binks BP, Sun K, Bai M, Li Y, Liu Y. Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe_3O_4 nanoparticles. *Langmuir*. 2011 Apr 5;27(7):3308-16.