

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

INFLUENCIA DEL IÓN Fe^{2+} Y DEL pH EN LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL Y SU POSTERIOR APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE CROMO (VI) DE SOLUCIONES SINTÉTICAS

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

MAYRA PAULINA CALVOPÍÑA PINCHA
mypaulie16@hotmail.com

DIRECTOR: VICTOR GUERRERO, Ph.D.
victor.guerrero@epn.edu.ec

CO-DIRECTORA: Ing. ALICIA GUEVARA
Alicia.guevara@epn.edu.ec

Quito, julio 2013

© Escuela Politécnica Nacional (2013)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Mayra Paulina Calvopiña Pincha, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Mayra Paulina Calvopiña Pincha

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Mayra Paulina Calvopiña Pincha, bajo mi supervisión.

Victor Hugo Guerrero, Ph.D.
DIRECTOR DE PROYECTO

Ing. Alicia Guevara
CODIRECTORA DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero de la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) y el Proyecto PIC-08-493 “Desarrollo de Nuevos Materiales para Aplicaciones Estructurales e Industriales”

DEDICATORIA

A mis padres, Luis y Blanca, por su apoyo incondicional, por guiarme en el camino de la vida y darme las fuerzas necesarias para no retroceder por mas grande que sea la adversidad.

A mi hermano, Lenin, por su apoyo y confianza, por ser hermano y amigo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradezco a Dios por darme las mejores oportunidades en la vida, por el valor que me ha dado para cumplir mis metas y por la bendición de haberme permitido culminar este proyecto.

Agradezco a mi familia, mis padres Luis y Blanca por sus valiosos consejos, su amor y apoyo incondicional y a mi hermano Lenin, por su apoyo y confianza.

Al Dr. Victor Hugo Guerrero, por haberme brindado la oportunidad de realizar este proyecto y haberme enseñado una luz al final de este camino, a la Ing. Carla Valdivieso por haber sido una guía y una amiga durante este camino, a la Ing. Alicia Guevara por su valiosa colaboración y aprecio. A todos, mis mayores agradecimientos, admiración y respeto.

A mis amigos polis, los viejos y los nuevos, por ser más que amigos, hermanos, por acompañarme en las alegrías y no abandonarme en las penas, por el apoyo, por la sonrisa y la confianza.

A las personas especiales que llegaron a poner luz en mi vida en el momento y lugar precisos.

A todos los profes que tuve durante la carrera, quienes impartieron sus conocimientos los cuales ahora serán la herramienta más importante en mi vida.

Y a todas las personas que de una u otra manera me brindaron su apoyo en el desarrollo de este proyecto.

“He llegado a un punto culminante en un ciclo de mi vida y sigo pensando que los logros que más esfuerzo requieren son las que más satisfacción producen”.

Paulina Calvopiña

INDICE DE CONTENIDO

	PÁGINA
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	xi
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Nanopartículas	1
1.2. Propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de Fe ₂ O ₃	10
1.3. Síntesis y caracterización de nanopartículas de hematita	14
1.3.1 Síntesis de nanopartículas de hematita	14
1.3.2 Caracterización de nanopartículas de hematita	20
1.3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	21
1.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	24
1.3.2.3. Dispersión dinámica de luz (DDL)	26
1.4. Técnicas para tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados	29
1.5. Uso de nanopartículas de hematita para la remoción de metales pesados	32
2. PARTE EXPERIMENTAL	36
2.1. Objetivos	37
2.2. Materiales	38
2.2.1 Materiales, equipos y reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de nanopartículas de hematita coloidal	38
2.2.2 Materiales, equipos y reactivos utilizados para la remoción de Cr ⁶⁺ de soluciones sintéticas	39
2.3. Síntesis de nanopartículas de hematita coloidal	40
2.4. Caracterización de las nanopartículas α-Fe ₂ O ₃ por dispersión de luz láser, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX)	44
2.4.1. Determinación del tamaño de partícula de las nanopartículas de hematita coloidal	44
2.4.2. Determinación de la composición mineralógica de las nanopartículas de hematita coloidal	45
2.4.3. determinación de la morfología de las nanopartículas de hematita	46

2.5. Determinación del pH y la relación en masa $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ que permita la mayor remoción de cromo (VI) de soluciones sintéticas	47
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
3.1. Influencia del Fe^{2+} y el pH en la obtención de nanopartículas de hematita coloidal	50
3.1.1. Influencia del ión Fe^{2+} y del pH sobre el tamaño de las partículas de hematita sintetizada	54
3.1.2. Influencia del Fe^{2+} y del pH sobre el tiempo de reacción y la composición mineralógica	61
3.2. Caracterización de las nanopartículas de hematita coloidal obtenidas	71
3.2.1 Determinación del tamaño de partícula de las nanopartículas de hematita coloidal	71
3.2.2 Determinación de la composición química de las nanopartículas de hematita coloidal obtenidas	72
3.2.3 Determinación de la morfología de las nanopartículas de hematita coloidal obtenidas	73
3.3. Influencia del pH y relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ en la remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas	76
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	88
4.1. Conclusiones	88
4.2. Recomendaciones	89
5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXOS	97

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Clasificación de las nanopartículas según su tamaño	4
Tabla 1.2.	Propiedades magnéticas de metales en tamaño volumétrico y nanoparticulado	8
Tabla 2.1.	Condiciones e identificación de los ensayos establecidos para la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal	42
Tabla 2.2.	Condiciones e identificación de ensayos para la remoción de Cr ⁶⁺	48
Tabla 3.1.	Valores de pH obtenidos al final de 4 horas de reacción en las diferentes condiciones de trabajo	52
Tabla 3.2.	Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los distintos ensayos	55
Tabla 3.3.	Mejores ensayos según el análisis de diámetro de partícula de hematita nanoparticulada en estado coloidal obtenidas mediante MPC	61
Tabla 3.4.	Comparación entre nanopartículas de hematita obtenidas en este y otros trabajos	75
Tabla 3.5.	Cantidad de Cr ⁶⁺ adsorbido por gramo de hematita nanoparticulada utilizada en los ensayos de remoción a pH 2,0	84
Tabla 3.6.	Cantidad de Cr ⁶⁺ adsorbido por gramo de hematita nanoparticulada utilizada en este trabajo y en otro	85
Tabla 3.7.	Algunos óxidos de hierro utilizados para la remoción de Cr ⁶⁺	86
Tabla 3.8.	Capacidad de adsorción de Cr ⁶⁺ de algunos adsorbentes convencionales	87
Tabla A I.1.	FeCl ₂ requerido para cada ensayo de síntesis de nanopartículas de hematita coloidal	100
Tabla AIII.1.	Peso de nanopartículas de hematita requeridas para cada ensayo de remoción de Cr ⁶⁺	103
Tabla AVII.1.	Concentración de Cr ⁶⁺ remanente y porcentaje de remoción logrado después de aplicar las nanopartículas de hematita en estado coloidal para la remoción de Cr ⁶⁺	113

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Imágenes de MEB de diferentes materiales nanoestructurados. A) Nanopartículas de Pd (0D), B) Nanotubo de sílice (1D), C) sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros conocida como MCM48 (3D)	3
Figura 1.2.	Clasificación de los métodos desde el enfoque ascendente para la obtención de nanopartículas	5
Figura 1.3.	Modelo idealizado de la estructura de la hematita	11
Figura 1.4.	Dominio magnético según el tamaño de partícula a) partículas superparamagnéticas b) y c) partículas de dominio simple d) partículas de doble dominio e) partículas de multidominio	12
Figura 1.5.	Fases de la formación de partículas coloidales por precipitación en soluciones homogéneas	16
Figura 1.6.	Esquema del mecanismo del formación de partículas de hematita en presencia de trazas de Fe^{2+}	19
Figura 1.7.	Difracción de rayos X: reflexión – transmisión	21
Figura 1.8.	Difracción de rayos X por planos sucesivos de átomos	22
Figura 1.9.	Difractogramas de productos obtenidos a distintos tiempos de reacción de obtención de hematita nanoparticulada, a) 20 min, b) 50 min, c) 90 min	23
Figura 1.10.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB) y sus componentes	24
Figura 1.11.	Micrografía de nanopartículas obtenida de mediante MEB	25
Figura 1.12.	EDX de la muestra de nanopartículas de hematita	26
Figura 1.13.	Diagrama de distribución de tamaño de nanopartículas	27
Figura 1.14.	Nanopartículas de hematita observadas por MET	28
Figura 1.15.	Espectro de Mossbauer de hematita y sus distintas fases	29
Figura 1.16.	Diagrama de Pourbaix para las especies del cromo en solución acuosa	34
Figura 2.1.	Esquema de la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal, caracterización y aplicación de las mismas para remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas	37

Figura 2.2.	Equipo utilizado en la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal	40
Figura 2.3.	Diagrama de flujo de la síntesis de nanopartículas de hematita en estado coloidal	43
Figura 2.4.	Equipo y esquema de Dispersión Dinámica de Luz Láser Brookhaven 90 Plus, Laboratorio de nuevos materiales - Escuela Politécnica Nacional	45
Figura 2.5.	Equipo utilizado en la remoción de cromo hexavalente	47
Figura 2.6.	Diagrama de flujo del proceso de remoción de Cr ⁶⁺ de soluciones sintéticas con nanopartículas de hematita coloidal	49
Figura 3.1.	Micrografía del precipitado de Fe(OH) ₃ luego de 4 ciclos de lavado Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 500X; WD = 22 mm	51
Figura 3.2.	Coloración anaranjada rojiza observada en los productos de las síntesis de nanopartículas de hematita coloidal	51
Figura 3.3.	pH obtenidos en los distintos ensayos al final de cuatro horas de reacción en función de pH inicial según las distintas cargas Fe ²⁺ /Fe ³⁺	53
Figura 3.4.	Diagrama de distribución de tamaño de partícula del producto obtenido bajo condiciones del ensayo SA1	56
Figura 3.5.	Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los diferentes ensayos después de 4 horas de reacción	57
Figura 3.6.	Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los diferentes ensayos de síntesis de nanopartículas de hematita en estado coloidal mediante MPC agrupado por concentraciones de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ a distintos pH	58
Figura 3.7.	Difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción del ensayo SA1 (pH= 4,0 y Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 0,2)	62
Figura 3.8.	Difractograma del producto obtenido a las 4horas de reacción del ensayo SA2 (pH= 4,0 y Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 0,5)	63
Figura 3.9.	Difractograma del producto obtenido a las 4horas de reacción del ensayo SB1 (pH= 5,0 y Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 0,2)	64
Figura 3.10.	Difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción del ensayo SB1 y posteriormente lavado (pH= 5,0 y Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 0,2)	65

Figura 3.11.	Difractograma de los productos obtenidos de la síntesis de nanopartículas de hematita mediante MPC en presencia de Fe^{2+} a las 3 horas de reacción de los productos obtenidos de los ensayos SB1, SB2 Y SB3	67
Figura 3.12.	Difractograma de los productos intermedios obtenidos a las 1, 2 y 3 horas de reacción del ensayo SB1 ($\text{pH}= 5,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$)	69
Figura 3.13.	Reducción de pH en el tiempo de reacción del ensayo SB1 ($\text{pH}= 5,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$)	70
Figura 3.14.	Diagrama de dispersión de tamaño de las nanopartículas de hematita en estado coloidal obtenidas mediante el MPC del ensayo SB1 ($\text{pH}= 5,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$, t reacción = 4 h)	72
Figura 3.15.	Difractograma obtenido del análisis de DRX de la muestra de hematita obtenida bajo las condiciones del ensayo SB1 y lavada con agua destilada	73
Figura 3.16.	Micrografía de las nanopartículas de hematita obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1 ($\text{pH}= 5,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$, t reacción = 4 h) Condiciones de la micrografía: 20,0 keV; 4 000X; WD = 18 mm	74
Figura 3.17.	Coloración amarillo intenso de la solución sintética de Cr^{6+} de concentración 40 ppm	77
Figura 3.18.	Concentración remanente de Cr^{6+} después de los ensayos de remoción de Cr^{6+} utilizando nanopartículas de hematita en estado coloidal	78
Figura 3.19.	Porcentajes de remoción en orden ascendentes de los ensayos de remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas	79
Figura 3.20.	Porcentajes de remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas a pH constante y carga de hematita variable	80
Figura 3.21.	Cambio de coloración de las soluciones de Cr^{6+} sintéticas tratadas con nanopartículas de hematita en estado coloidal bajo condiciones de los distintos ensayos	81
Figura 3.22.	Cambio de coloración y aspecto de la solución de Cr^{6+} durante el proceso de remoción con nanopartículas de hematita en condiciones del ensayo RC1	83
Figura A I.1.	Color de los óxidos de hierro	101
Figura A IV. 1.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SA1	104

Figura A IV. 2.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SA2	104
Figura A IV. 3.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SA3	105
Figura A IV. 4.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1	105
Figura A IV. 5.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB2 (a)	106
Figura A IV. 6.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB2 (b)	106
Figura A IV. 7.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB3	107
Figura A IV. 8.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SC1	107
Figura A IV. 9.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SC2	108
Figura A IV. 10.	Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SC3	108
Figura A V. 1.	Difractograma de las partículas de hematita obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1 y posteriormente calcinadas	110

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Cálculo de reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal	98
ANEXO II	
Colores de los óxidos de hierro	101
ANEXO III	
Cálculo de las cantidades de reactivos y hematita coloidal obtenida utilizados para la remoción de cromo hexavalente	102
ANEXO IV	
Diagramas de distribución de tamaño de partícula	104
ANEXO V	
Difractograma de las nanopartículas de hematita obtenidas mediante mpc en el ensayo SB1 y sometidas a calcinación	110
ANEXO VI	
Rendimiento en peso de la reacción de obtención de hematita a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	111
ANEXO VII	
Cantidad de Cr^{6+} remanente y porcentaje de remoción	113

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo determinar la influencia del ión Fe^{2+} y del pH inicial de reacción en la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal mediante el método de precipitación controlada (MPC). Al mismo tiempo se busca evaluar la eficiencia del uso de dichas nanopartículas en la remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas a diferentes pH y cargas de hematita nanoparticulada. Tanto para la síntesis de nanopartículas de hematita como para la remoción de Cr^{6+} con dichas nanopartículas, se trabajó con el diseño experimental factorial 3^2 con una paralela en el punto central.

Para estudiar la influencia del ión Fe^{2+} y del pH inicial de reacción en la obtención de nanopartículas de hematita coloidal mediante MPC, se trabajó con una solución de FeCl_3 0,1 M a la cual se adicionó NaOH_{sol} 6 M en cantidad estequiométrica para producir $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El producto formado de la reacción fue sometido a 4 ciclos de lavado y centrifugación con el fin de eliminar impurezas. En la dispersión de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ libre de impurezas se realizaron las variaciones de concentración de Fe^{2+} expresado como la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en valores iguales a 0,2, 0,5 y 0,7. Simultáneamente se modificó el pH en valores de 4,0; 5,0 y 6,5. La mezcla final obtenida fue sometida a ebullición para producir hematita. Los productos logrados fueron caracterizados mediante dispersión dinámica de luz (DDL), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los resultados obtenidos muestran que el pH influye directamente en el tamaño de las partículas, de manera que a pH igual a 6,5 el diámetro de partícula excede los 290 nm. En cambio, a valores de pH 4,0 o 5,0 el diámetro de oscila entre 74 y 104 nm bajo condiciones variables de concentración de Fe^{2+} .

Por otra parte se pudo determinar que el tiempo de reacción está influenciado tanto por la concentración el Fe^{2+} como por el pH, de manera que altas concentraciones de Fe^{2+} y bajos pH favorecen la reducción del tiempo de reacción. Sin embargo, la alta concentración de Fe^{2+} afecta desfavorablemente al tamaño de las partículas haciendo que estas salgan del rango de los nanómetros. Los resultados mostraron que a un valor de pH igual 5 y una relación molar

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 se obtienen nanopartículas de hematita de alta pureza con un diámetro promedio de 82 nm y morfología esférica en un tiempo de 4 horas.

Finalmente, las nanopartículas obtenidas a pH 5 y una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 se utilizaron para remover Cr^{6+} de soluciones sintéticas con una concentración inicial igual a 40 ppm. Durante los ensayos de remoción se variaron paralelamente el pH en valores de 2,0; 4,0 y 6,0 y la carga de hematita en 150, 200 y 250 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ (mg/mg). A continuación, se determinó la cantidad de Cr^{6+} removido mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados mostraron que a un pH igual 2 y una relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ igual a 250, se obtiene una remoción del 84,5% de Cr^{6+} . Es decir, que fueron removidos 20,8 mg de Cr^{6+} por cada g de Fe_2O_3 .

INTRODUCCIÓN

El método de precipitación controlada es un método sencillo que permite obtener partículas nanométricas de morfología definida con alta pureza del producto final. Una de sus desventajas radica en el tiempo que se requiere para este procedimiento, que llega a ser del orden de horas e incluso días (Liu et al., 2004, p.203).

Estudios realizados muestran que la adición del ión Fe^{2+} permite reducir el tiempo de reacción de este método. Sin embargo, se conoce que la adición de sustancias puede alterar el tamaño y/o morfología de las nanopartículas. En este trabajo se determina la influencia del ión Fe^{2+} en el tiempo de reacción, tamaño, morfología y composición de las nanopartículas obtenidas (Chou y Lee, 2009, p. 24, Liu et al., 2006, p.2, Capek, 2006, p. 138).

La hematita tiene varias aplicaciones como pigmento, material anticorrosivo, como catalizador en varios procesos químicos, material para tratamiento de aguas contaminadas y adsorbentes de metales pesados entre ellos As, Al, Cu, Co, Ni, Cd y Cr. La reducción de tamaño puede reforzar estas propiedades y conferirle unas nuevas (Capek, 2006, p 137, Castaño y Arroyave,1998, p. 275, Saad et al., 2012, p.335). En este proyecto se utilizan las nanopartículas de hematita para la remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas con el fin de determinar la eficiencia de la reducción de tamaño en la propiedad de adsorbente que tiene la hematita.

Las nanopartículas de hematita que se obtienen en este trabajo pueden ser utilizadas en el tratamiento de aguas residuales y sustituir a los métodos convencionales en los que se utilizan solventes o materiales que producen desechos y que además requieren de equipamiento costoso. La ventaja de utilizar estas nanopartículas de hematita en la remoción de metales pesados es la reducción de material requerido, espacio, equipos y por tanto reducción de costos. Por otra parte, la separación del adsorbente es sencilla y se la puede realizar mediante la aplicación de un campo magnético o mediante centrifugación como se realizó en este trabajo (Owald et al., 2008, p. 60). En Ecuador, desde hace algunos años, se ha realizado estudios relacionados con la síntesis de nanopartículas cerámicas y metálicas. La SENESCYT acorde con las

necesidades e importancia que representa el campo de la nanotecnología en la actualidad, brinda su apoyo constante en el desarrollo de proyectos relacionados con el desarrollo de la ciencia y tecnología como es el caso del presente proyecto.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas y los nanomateriales han captado la atención de la investigación científica durante las últimas décadas. Estos materiales han dado lugar a ciencias y tecnologías emergentes llamadas nanociencias y nanotecnologías. La nanotecnología integra la fabricación, la manipulación y el control de materiales del nivel molecular, con el fin de explotar sus nuevas propiedades que se asocian a la escala nanométrica y pueden ser aplicadas en diferentes productos como: catalizadores, aislantes mejorados, eliminación de contaminantes, sensores de alta sensibilidad, recubrimientos con propiedades mejoradas, etc. (Guerrero et al., 2011, p. 155).

El desarrollo de la nanotecnología y las nanopartículas se sustentan de gran manera en la química y la ingeniería química. Estas contribuyen en la continua mejora de las síntesis de nuevas formas de materia y su uso en la elaboración de materiales con propiedades únicas, los mismos que con una ingeniería adecuada pueden ser llevados a escala industrial de manera reproducible y económica (Capek, 2006, p. 16).

Los materiales a nanoescala han incidido en varios campos entre los cuales se puede mencionar a la química, física, biología, la electrónica y sus correspondientes ingenierías. Los nanomateriales han sido aceptados y aplicados dentro de estos campos debido a sus ventajosas propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, biológicas, catalíticas o por sus propiedades mecánicas (Capek, 2006, p. 1; Altavilla y Ciliberto, 2011 p. 1).

Los nanomateriales se definen como estructuras que poseen al menos una dimensión comprendida entre 1 y 100 nanómetros, que pueden presentar propiedades físicas, eléctricas, mecánicas y químicas únicas y distintas a las de sus semejantes de tamaño volumétrico. Esto se debe a que la relación entre el número de átomos que se encuentra en la superficie y el número total de átomos

en la partícula aumenta significativamente mientras disminuye el tamaño de la partícula. Es decir que, a menor tamaño, mayor área específica (Menéndez, 2010, p. 48).

Se puede clasificar a los nanomateriales en tres categorías según su origen: naturales, antropogénicos o accidentales y manufacturados. Los nanomateriales naturales son los creados por la naturaleza sin intervención del ser humano. Un ejemplo de los nanomateriales de este tipo son las arcillas que se encuentran en los suelos. Los nanomateriales antropogénicos son aquellos creados accidentalmente por el hombre, como el hollín que se forma de la combustión de combustibles fósiles. Los nanomateriales manufacturados son los que han sido diseñados y fabricados de forma intencional por el hombre con un propósito específico (Menéndez, 2010, p. 49).

Otra forma de clasificar a los nanomateriales es de acuerdo a sus dimensiones. De manera que un nanomaterial de n dimensiones fuera de la nanoescala (1-100 nm) es un nanomaterial n -dimensional. Bajo este criterio se puede tener nanomateriales cero-dimensionales (0-D) cuando ninguna de sus dimensiones esta fuera de la nanoescala, en esta clasificación se encuentran los puntos cuánticos o nanocristales y las nanopartículas. Los materiales monodimensionales (1-D) tienen una de sus dimensiones fuera de la nanoescala como es el caso de las nanofibras, los nanohilos y los nanotubos. Los bidimensionales (2-D) tienen 2 de sus dimensiones fuera de la nanoescala. A este grupo pertenecen las nanocapas o films delgados. Finalmente se tiene a los tridimensionales (3-D). Estos últimos no se los considera como nanomateriales propiamente a excepción de que internamente sea un materiales nanoestructurados; es decir, que estén compuestos por nanometariales 0D, 1D o 2D (Menéndez, 2010, p. 50). En la Figura 1.1 se muestran algunos ejemplos de materiales n -dimensionales (García, Abellán, Carrillo y Linares. 2006, p. 1)

Entre los nanomateriales, las nanopartículas o nanomateriales 0D han captado gran interés científico el cual se ha visto reflejado en el crecimiento exponencial del número de artículos científicos publicados con referencia a este tema.

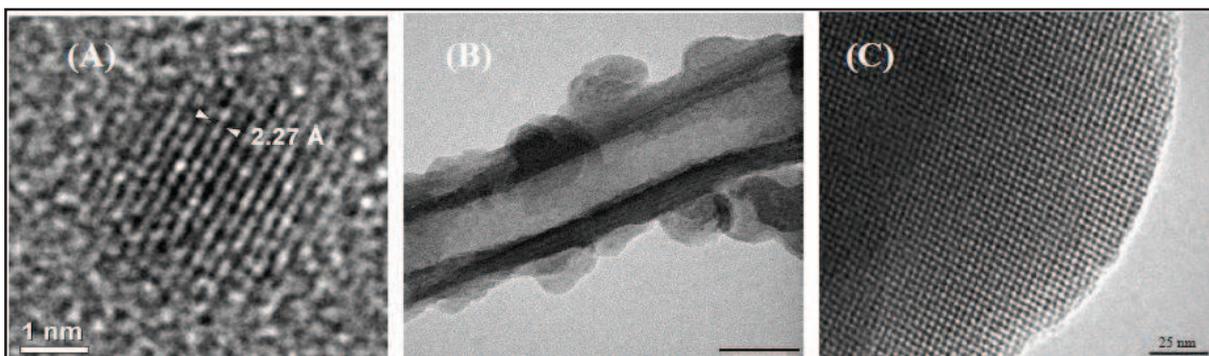


Figura 1.1. Imágenes de MEB de diferentes materiales nanoestructurados. A) Nanopartículas de Pd (0D), B) Nanotubo de sílice (1D), C) sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros conocida como MCM48 (3D)
(Garcia et al, 2006, p.1)

El tema de las nanopartículas abarca un amplio campo de investigación, fundamentalmente en la síntesis, caracterización y modelización de estos procesos. El estudio de las propiedades que presentan las nanopartículas magnéticas, metálicas, cerámicas, compósitos de nanopartículas y su influencia en suspensiones coloidales de metales, metales-polímeros, óxidos metálicos y partículas poliméricas, ha generado gran expectativa tanto en el ámbito científico como en el industrial (Capek, 2006, p. 21; Altavilla y Ciliberto, 2011, p. 2).

Mientras la dimensión de la partícula se reduce al orden de los nanómetros las propiedades de estas se vuelven dependientes del tamaño. Esto se debe a efectos cuánticos que alteran la estructura electrónica de las partículas. Por lo tanto las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas de las partículas son dependientes de su tamaño y forma y, son significativamente diferentes a las de sus homólogas de tamaño volumétrico. Asimismo, un grupo de nanopartículas puede poseer una combinación de propiedades que pueden ser diferentes a las mostradas por las nanopartículas individuales. Adicionalmente se debe mencionar que las propiedades de las nanopartículas también dependen de otros factores como los procesos de síntesis, temperatura y del medio en las que son obtenidas (Altavilla y Ciliberto, 2011, p. 5; Sugimoto, 2000, p. 2).

Por otra parte, las nanopartículas al igual que los nanomateriales se clasifican de acuerdo a su tamaño y composición como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de las nanopartículas según su tamaño

Nanopartícula	Descripción
Nanocluster	Entre 1 y 10 nm
Nanopolvos	Aglomerados de nanopartículas o nanoclusters
Nanocristales	Agregados de cientos y miles de nanopartículas enlazadas de forma cristalina
Nanopartículas sólidas lipídicas	Constituyen sistemas coloidales con una alta proporción de agua (70-95%), creados principalmente a partir de lípidos fisiológicos sólidos. Estos han sido utilizados como una forma alternativa de administración de fármacos ya que tienden a gelificar y a expulsar el fármaco durante el almacenamiento, presentan capacidad de carga limitada, son biodegradables y tienen buena tolerancia.
Nanopartículas poliméricas	Se obtienen a partir de polímeros naturales o sintéticos y su diámetro promedio es de 100 nm.
Estructuras metálicas	Son partículas metálicas o de óxidos metálicos que tienen al menos una de sus dimensiones dentro del rango nanométrico.

(Abhilash, 2010, p. 3, Capek, 2006, p. 22; Müller, Radtke y Wissing, 2002)

La producción de nanopartículas constituye uno de los mayores desafíos para la ciencia debido a la influencia que tiene la síntesis de éstas en su forma, tamaño y propiedades. Por lo que es primordial poseer un método general y reproducible que permita sintetizar nanopartículas con una distribución de tamaño uniforme y con morfología regular (Capek, 2006, p. 19).

Los métodos de obtención de los nanomateriales en general se pueden dividir en dos grandes grupos según su enfoque. Así, se tiene el enfoque descendente y el enfoque ascendente. Los métodos según el enfoque descendente parten de los materiales en tamaño grande con el fin de obtener partículas de tamaño menor mediante técnicas mecánicas (molienda, trituración y aleación), técnicas de deformación y técnicas de consolidación y densificación. Esta es una metodología poco eficiente ya que gran parte del material de partida es desperdiciado durante el proceso con lo cual se genera residuos y pérdidas. (Serena, 2010, p. 64; Instituto Riojano de Salud Laboral, 2010, p.28) Por otra parte, los métodos que forman parte del enfoque ascendente permiten obtener nanomateriales mediante la manipulación, reconocimiento y ensamblaje de sus componentes finales:

átomos, moléculas, proteínas, nanopartículas, nanotubos o nanohilos, nanofilms, etc. Esta metodología fue impulsada por Feyman y Dexter a quienes se los considera como los precursores de la nanotecnología (Serena, 2010, p. 64).

Los trabajos realizados en los últimos años con respecto a nanopartículas han utilizado métodos implícitos basados en el enfoque ascendente, los mismos que pueden dividirse en métodos físicos y químicos como se muestra en la Figura 1.2 (Instituto Riojano de Salud Laboral, 2010, p.27).

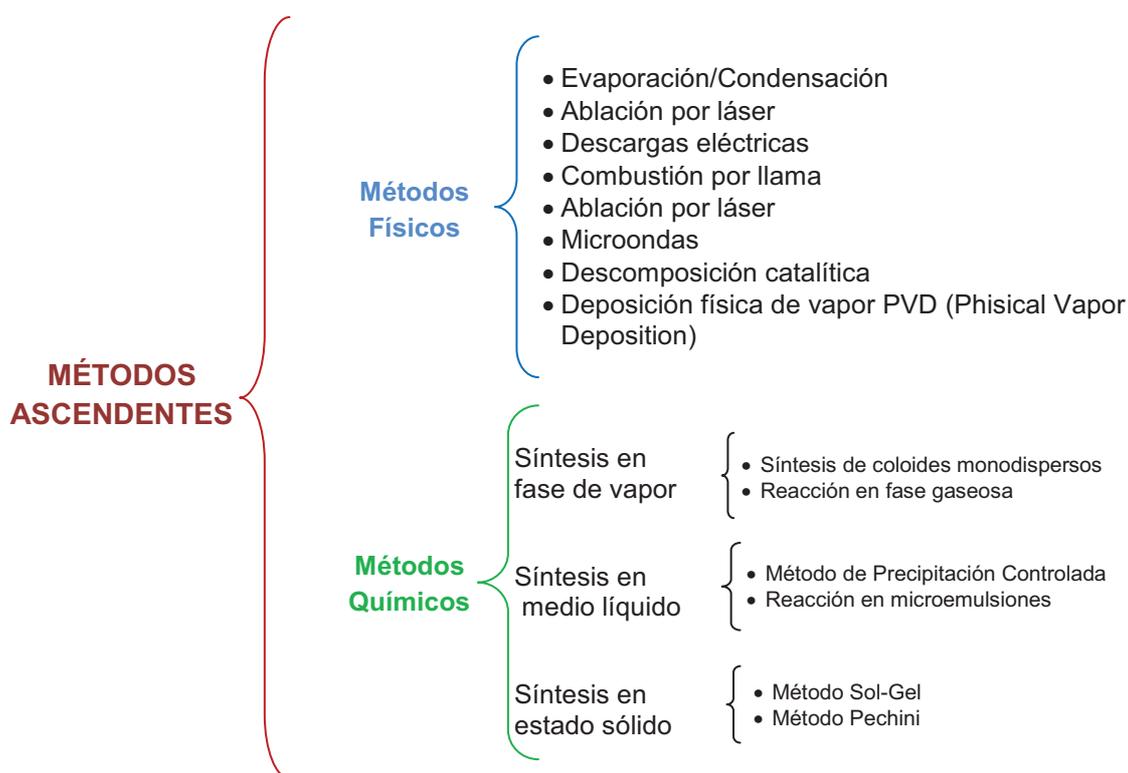


Figura 1.2. Clasificación de los métodos desde el enfoque ascendente para la obtención de nanopartículas

El presente trabajo está orientado a la obtención de nanopartículas de óxido hierro mediante síntesis química. Por ello se resaltarán los métodos de obtención de nanopartículas de óxidos metálicos desde el enfoque ascendente mediante procesos químicos.

La síntesis química de nanopartículas puede llevarse a cabo en fase de vapor, en medio líquido y en estado sólido. Estos procesos implican un control minucioso de variables como la temperatura, el pH, la concentración de la solución reactante, el

método de mezcla, etc. ya que una pequeña variación en uno de estos parámetros puede resultar en un cambio drástico de las propiedades de las nanopartículas. Pese a ello, estos métodos tienen como ventaja que pueden ser de bajo costo al utilizar una reacción sencilla que permite obtener nanopartículas de alta pureza con tamaño y forma de partícula definidos (Capek, 2006, p. 138).

Una desventaja de esta metodología es la baja estabilidad del producto final. Sin embargo, esto puede ser manejado mediante la síntesis química en un medio saturado con un estabilizante orgánico. En esos casos se debe considerar que la presencia de estos aditivos puede influir sobre las propiedades y estructura de las nanopartículas (Capek, 2006, p. 138).

Por otra parte, la formación de las partículas puede regirse por medio de la termodinámica o la cinética del proceso. En el caso de que la formación de las partículas sea gobernada por la termodinámica, el proceso de formación parte de un estado de sobresaturación seguido por la nucleación y subsecuente crecimiento de la partícula. En cambio, cuando la cinética rige el proceso la formación de las partículas se logra mediante el uso de una cantidad limitada de precursor disponible para potenciar la nucleación y el crecimiento (Capek, 2006, p. 141).

Entre los métodos químicos que se llevan a cabo en fase de vapor se puede mencionar la síntesis de coloides monodispersos por reacción química en aerosol y la reacción en fase gaseosa. Aunque estos procesos permiten obtener productos de alta pureza requieren equipos de alto costo, altas temperaturas, atmósferas controladas y un riguroso control de estas variables (Sugimoto, 2000, p. 98).

Entre los métodos de síntesis en medio líquido se pueden citar la precipitación controlada, la hidrólisis forzada en soluciones homogéneas y la reacción en microemulsiones. La ventaja de estos procesos es que el equipo requerido es sencillo, sin embargo suele demandar largos tiempos de envejecimiento o deshidratación. Las propiedades del producto final obtenido dependerán de la temperatura, pH, agitación y adición de agentes externos (Sugimoto, 2000, p. 2).

De los métodos de síntesis en estado sólido, el más representativo es el proceso Sol-Gel. Este método permite obtener buenos resultados. Sin embargo, requiere de ciertas condiciones, empezando por la concentración y pureza de reactantes que deben ser libres de impurezas insolubles, además se debe mantener una estabilidad del coloide para lo cual se suele usar compuestos estéricos o aplicar una fuerza electrostática lo que hace que este método sea de alto costo (Sugimoto, 2000, p. 36; Guerrero et al., 2011, p. 171).

De estos métodos se ha escogido trabajar con uno en medio líquido correspondiente al método de precipitación controlada (MPC) ya que no requiere temperaturas elevadas, ni equipos sofisticados. Por otra parte, las variables que deben ser controladas son el pH, la temperatura, la agitación y la presencia de agentes externos, ya que estas influyen en las propiedades y en la composición del producto final. En este trabajo se realizará el estudio de la influencia del pH y de la adición de Fe^{2+} . Más adelante se explica detalladamente cómo funciona este método.

Como se ha dicho anteriormente las propiedades de las nanopartículas están ligadas al método de obtención y a su tamaño. En cuanto a la influencia de reducción del tamaño se puede citar como ejemplo las propiedades magnéticas que adquieren las partículas de especies con comportamiento ferromagnético. Estas especies están constituidas por varios dominios magnéticos, pero existe un tamaño crítico por debajo del cual las partículas presentan un único dominio magnético y exhiben un comportamiento magnético inusual. Esto les permite llegar a un límite magnético en el cual desaparece la coercitividad y la remanencia. Este fenómeno es conocido como superparamagnetismo (Capek, 2006, p. 22).

En la Tabla 1.2 se presentan las propiedades magnéticas de algunos metales tanto en tamaño volumétrico como en tamaño nanoparticulado.

Tabla 1.2. Propiedades magnéticas de metales en tamaño volumétrico y nanoparticulado

METAL	TAMAÑO	
	PARTICULADO	NANOPARTICULADO
Na, K	Paramagnético	Ferromagnético
Fe, Co, Ni	Ferromagnético	Superparamagnético
Gd, Tb	Ferromagnético	Superparamagnético / Rotor
Cr	Antiferromagnético	Paramagnético frustrado
Rh	Paramagnético	Ferromagnético

(Capek, 2006, p. 22)

Debido a las propiedades únicas que presentan las nanopartículas, el interés en su uso ha crecido notoriamente, tanto que un gran sector industrial como la electrónica, la química, la remediación ambiental e incluso la medicina ha considerado que la aplicación de la nanotecnología tiene un gran futuro. De momento se ha trabajado con materiales nanoestructurados, nanoelectrónicos, magnéticos nanoparticulados, etc. (Starov, 2010, p.1131).

Algunas nanopartículas pueden ser manipuladas por campos magnéticos, como es el caso de las nanopartículas de cobalto, de hierro y algunos de sus derivados como los óxidos. Dichas nanopartículas debido a su carácter magnético han sido usadas con fines de terapéuticos, diagnóstico médico, tratamiento ambiental, almacenamiento de datos y de energía. Por lo cual se han realizado numerosos estudios sobre la síntesis, caracterización y aplicación de los mismos (Menéndez, 2010, p. 54; Capek, 2006, p. 24).

Las múltiples aplicaciones de las nanopartículas, en especial de los óxidos metálicos, ha generado interés en la industria, a tal punto que hoy en día es posible encontrar partículas de tamaño nanométrico disponibles en el mercado. Por ejemplo la compañía Ocean Nano Tech LLC produce partículas de óxido de hierro en tamaños de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 nanómetros para distintas aplicaciones médicas. El gran interés que tiene la medicina actual en las nanopartículas de hierro y sus óxidos se debe a la biocompatibilidad que tienen estas con el cuerpo humano. Por esto se realizan estudios para formular fármacos

que se unan a nanopartículas magnéticas y permitan concentrar la medicina en un lugar definido del cuerpo bajo la aplicación de un campo magnético. Alcanzar este fin ayudaría mucho en el área de tratamiento de distintos tipos de cáncer y disminuiría los efectos secundarios de las quimioterapias. (Menéndez, 2010, p.54)

Por otra parte, en los últimos años se han venido desarrollando trabajos de investigación relacionados con el uso de nanopartículas para la transformación y detoxificación de varios contaminantes ambientales como solventes orgánicos clorados, pesticidas organoclorado, bifenilos policlorados, HAP's, etc. presentes en aire, suelos, lodos y agua. Además, se ha estudiado la remoción de metales pesados como el Cr(VI) de aguas residuales de industrias de galvanoplastia utilizando nanopartículas magnéticas de lo que se ha obtenido resultados satisfactorios (Brar, Verma, Tyagi y Surampalli, 2009, p.508)

Se puede evidenciar que la aceptación y aplicación de la nanotecnología dentro del campo de remediación ambiental ha crecido rápidamente. Según el proyecto "Project on Emerging Nanotechnologies", en español "Proyecto de Nanotecnologías Emergentes", en Estados Unidos existen actualmente 42 proyectos referentes a remediación ambiental de suelos y aguas mediante el uso de nanomateriales. (Altavilla y Ciliberto, 2011, p. 397)

En la actualidad las nanopartículas han sido utilizadas para estudios de control de derrames o emisiones de sustancias químicas en los que las nanopartículas han actuado como adsorbentes de formulación segura en tratamientos primarios reemplazando al tratamiento químico. Luego del tratamiento el material adsorbido se dispone de una forma ambientalmente segura. Asimismo, la capacidad de adsorción que tienen las nanopartículas ha sido utilizada en la purificación de aire, principalmente en la adsorción de compuestos volátiles. (Fryxell y Cao, 2007, p. 3)

Un ejemplo más puntual del uso de nanopartículas de óxidos de hierro para tratamiento ambiental es la remoción de metales pesados presentes en las aguas residuales industriales. Dichos trabajos han reportado resultados alentadores, como en el caso de Chowdhury y Yanful (2010) quienes utilizan una mezcla de nanopartículas de magnetita-maghematita para la remoción de arsénico y de

chromo, por separado, y reportan la máxima remoción de 99% y 96% respectivamente.(p. 2241)

En vista del creciente interés por el uso de nanopartículas y en especial las nanopartículas de óxido de hierro, este trabajo se ha enfocado en la obtención de nanopartículas de hematita y su posterior aplicación en la remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas. Las nanopartículas de hematita pueden brindar muchas ventajas en el momento de su uso debido a sus propiedades y a la biocompatibilidad que estas tienen. A continuación se describe alguna de las propiedades que tiene la hematita en tamaño particulado.

1.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3

La hematita es conocida también como especularita u oligisto, su fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y en tamaño volumétrico presenta un comportamiento débilmente ferromagnético y aislante eléctrico. Su coloración puede variar entre rojiza y negra, se puede encontrar en la naturaleza asociada a rocas ígneas, como inclusión en varios minerales, en forma de producto de sublimación de lavas o como resultado del metamorfismo de contacto; y por la alteración de la siderita o magnetita (Castaño y Arroyave, 1998, p. 275).

La estructura de la hematita corresponde a una capa de octaedros de FeO_6 los cuales están enlazados por los bordes y caras compartidas que se apilan en la dirección c, como se puede observar en la Figura 1.3 (Chesworth, 2008, p. 365).

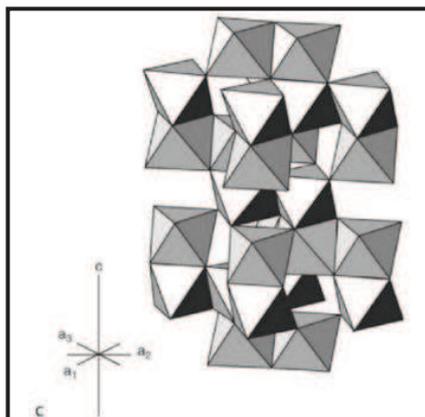


Figura 1.3. Modelo idealizado de la estructura de la hematita
(Chesworth, 2008, p. 365)

La hematita es utilizada habitualmente como pigmento en pinturas y barnices debido a su buena resistencia a la acción de ácidos y bases. Se han desarrollado procesos de obtención de hematita laminar con el fin de utilizar esta hematita en pinturas anticorrosivas ya que en comparación con la hematita convencional ésta presenta características de barrera muy superiores. La hematita sintética también se usa en el campo de la cosmética donde se la utiliza para eliminar trazas de arsénico que podrían causar daños en personas y animales. Además se utiliza la hematita como catalizador en varios procesos químicos (Castaño y Arroyave, 1998, p. 275).

La capacidad de adsorción de la hematita es aprovechada en la formación de oro coloidal. Además se utiliza como adsorbente de sulfatos y sustancias orgánicas como la poliacrilamida y el p-hidroxilbenzoato así como también en la fabricación de sensores (Castaño y Arroyave, 1998, p. 276).

La hematita es conocida normalmente como un óxido metálico de magnetismo débil o también llamado débilmente ferromagnético. La imanación espontánea de la hematita en estado sólido tiene un valor aproximado de 0,2 emu/g. Sin embargo, la hematita en tamaño nanométrico presenta propiedades magnéticas notoriamente diferentes a las de su semejante de tamaño volumétrico, este comportamiento se debe al efecto cuántico que se genera al reducir el tamaño de la partícula ya que ello favorece al superparamagnetismo (Sugimoto, 2000, p. 665, p. 676; Matijevic y Borkovec, 2004, p. 10).

El momento magnético de un material particulado o nanoparticulado se puede presentar de forma randómica, esto depende de la orientación espontánea que tenga el espín electrónico del material después de haber sido expuesto a un campo magnético. Asimismo, mientras el campo magnético sea más fuerte, el grado de orientación de los dipolos aumenta hasta saturar la magnetización y alcanzar una orientación perfecta de los dipolos a lo que se conoce como dominio simple y puede incluso llegar a ser superparamagnético (Sugimoto, 2000, p. 662). Los cambios que se pueden presentar en los dominios magnéticos de las partículas según la reducción de tamaño se ilustran en la Figura 1.4.

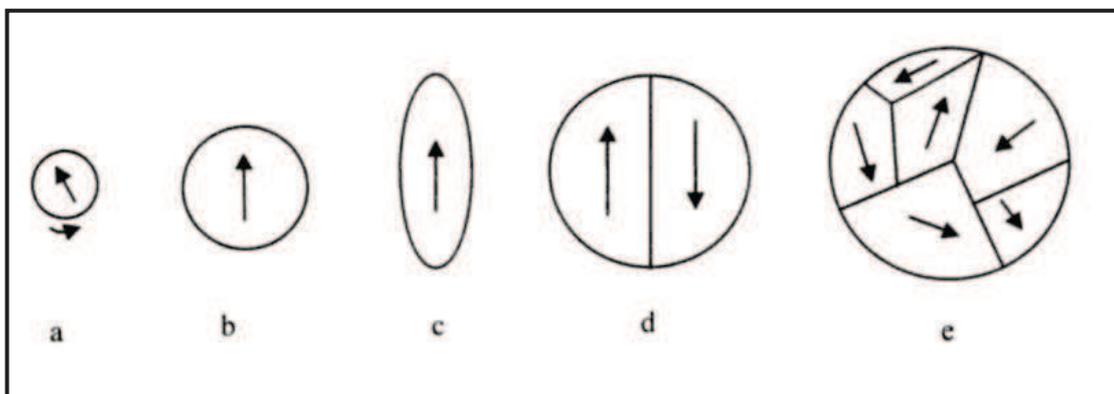


Figura 1.4. Dominio magnético según el tamaño de partícula a) partículas superparamagnéticas b) y c) partículas de dominio simple d) partículas de doble dominio e) partículas de multidominio (Matijević y Borkovec, 2004, p. 11)

El superparamagnetismo es un comportamiento característico de los materiales ferro o ferrimagnéticos de tamaño suficientemente pequeño. En estos materiales a cierta temperatura no se observan multidominios magnéticos y predomina un solo dominio en el cual las interacciones entre las nanopartículas son despreciables (Aldama et al., 2008, p. 15).

Por otra parte, la hematita en estado coloidal ha generado gran interés debido al cambio en su comportamiento magnético, de débilmente ferromagnético a superparamagnético. Cabe señalar que estudios de magnetismo realizados mediante espectroscopía Mössbauer a partículas de hematita de diferentes tamaños, muestran que el comportamiento débilmente magnético de las mismas se transforma en superparamagnético a medida que las partículas experimentan

una reducción de tamaño en el orden de los nanómetros (Badker, Hansen, Bender, Lefmann y Morup 1999, p 6827).

El superparamagnetismo de los óxidos de hierro de tamaño nanoparticulado es de gran importancia en el momento de utilizarlos como adsorbentes en la remoción de contaminantes del agua ya que presentan la facilidad de separación del sistema de remoción únicamente aplicando un campo magnético externo (Wang, Li, Jiang y Zhao, 2012, p. 4544).

Entre las propiedades fisicoquímicas de la hematita, la medida de su punto isoeléctrico es determinante durante su obtención y síntesis ya que permite establecer el pH en el cual la carga neta es cero. Esto facilita la formación de coloides estables debido a que a pH cercanos al punto isoeléctrico las fuerzas de atracción y repulsión se equilibran, se evita la aglomeración y por tanto el incremento en el tamaño de la partícula. Cabe indicar que, ensayos realizados muestran que el punto isoeléctrico de la nanohematita oscila entre 7,0 y 9,5 y, en los casos en que ésta es sintetizada a partir de cloruros dicho valor disminuye debido a la presencia de los iones Cl^- (Cromières, Moulin, Fourest y Giffaut, 2002, p. 102).

Asimismo, el fenómeno de agregación de las partículas suspendidas en medio líquido se ve afectado por la disminución de tamaño de estas. De manera que mientras más pequeño es el tamaño de las partículas mayor es la velocidad de aglomeración, esto se debe a la gran energía que tiene la superficie de cada nanopartícula pues un gran porcentaje de átomos se localizan en la superficie de las mismas lo que produce un incremento en la densidad de sitios activos de las partículas (Thomas, Jiamin y Tokunaga, 2007, p.330).

En el presente trabajo se sintetiza nanopartículas de hematita coloidal mediante el MPC con la finalidad de aprovechar las características que tienen los coloides de hematita. Entre ellas la gran área específica, la facilidad de trabajar en un medio líquido que impide que las nanopartículas se dispersen en el aire y la compatibilidad con el medio en el que posteriormente serán aplicadas para la remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas. Esto permite que estas nanopartículas se vuelvan excelentes adsorbentes y puedan ser aplicadas en la eliminación de

contaminantes solubles en el agua, como es el caso del Cr^{6+} (McGraw-Hill, 2007, p. 417).

1.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA

1.3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA

Entre los métodos de obtención de nanopartículas de hematita se pueden citar la coprecipitación de los iones férrico y ferroso en una solución de hidróxido de amonio seguida por subprocesos de agitación, separación, sonicación y precipitación en los cuales se utilizan sustancias químicas adicionales a los reactivos de partida. Asimismo, se ha logrado obtener nanopartículas de hematita acicular mediante la reacción de cloruro férrico con una solución de NaH_2PO_4 en agua a 100°C por tres días y con subsecuentes procesos de lavado, secado y tratamiento térmico a 500°C por 24 h (Capek, 2006, p. 198). Como se puede notar estos métodos requieren del uso de varios reactivos, tiempos largos y altas temperaturas por el método de precipitación controlada se convierte en un método sencillo, como se describe mas adelante.

Los coloides nanométricos de carácter magnético se pueden obtener generalmente por el método de precipitación de soluciones homogéneas. Los nanocristales pueden ser generados en un medio heterogéneo donde se forman micelas, las mismas que funcionan como microreactores. Los elementos de transición como el Fe, Co y Ni pueden formar óxidos metálicos coloidales y son importantes en el momento de estudiar y entender las propiedades de los coloides magnéticos en el rango nanométrico. Uno de los óxidos de hierro estudiados es la hematita cuya fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Capek, 2006, p. 196).

El método de precipitación controlada (MPC), también conocido como hidrólisis forzada en soluciones homogéneas, corresponde a una reacción en medio líquido y consiste en la formación de óxidos metálicos a partir de soluciones acuosas de sales metálicas. La mayoría de cationes metálicos que existen en solución se encuentran en forma de complejos o iones metálicos hidratados. Por ello, la fase

inicial de este método constituye en la formación de hidróxidos metálicos u oxihidróxidos (Sugimoto, 2000, p. 2).

El MPC se enfoca en la reacción química de hidrólisis del ión metálico, para lo que se han propuesto dos métodos: la adición controlada de iones hidroxilo y la deprotonación del ión metálico hidratado. La adición controlada de iones hidróxilo se lleva a cabo mediante la pausada descomposición de compuestos orgánicos, como la formamida o la úrea, en las soluciones acuosas de sales metálicas, y la posterior formación del óxido. La velocidad de formación del óxido dependerá del pH, temperatura, concentración de los reactantes y la presencia o ausencia de agentes de complejos metálicos. La deprotonación del ión metálico consiste en el calentamiento de la solución de la sal metálica, lo que conlleva la reducción en el pH debido a la liberación de protones del catión hidratado permitiendo así la formación del complejo hidróxido metálico (Sugimoto, 2000, p. 18).

Los parámetros como el pH inicial, la concentración de la sal metálica, fuerza iónica y la naturaleza de los iones en la solución reaccionante también influyen en las propiedades de las nanopartículas obtenidas (Sugimoto, 2000, p. 3)

La síntesis de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mediante el MPC depende de ciertos parámetros como la temperatura, pH, concentración de iones, método de mezcla, etc. Estos parámetros influyen directamente en la morfología y tamaño del producto final. Generalmente, las soluciones precursoras pueden ser de cloruro férrico (FeCl_3) o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Las nanopartículas de hematita obtenidas por éste método y utilizando FeCl_3 como precursor pueden presentar morfología esférica, elipsoidal, barras, cúbico, plaqueta, etc. Por otra parte, se han realizado estudios preliminares del uso de agentes estabilizantes y catalizadores trabajando con este método y los resultados de dichos estudios han concluido que la presencia o ausencia de estos agentes influyen en el tamaño y forma del producto obtenido (Lui et al, 2006, p. 3; Sugimoto, 2000, p 18)

Mecanismo de formación de las nanopartículas por MPC en soluciones homogéneas. Al hablar del mecanismo de formación de nanopartículas o coloides dispersos mediante MPC en soluciones homogéneas se debe considerar los

aspectos físicos y químicos los cuales interactúan durante la reacción y bajo ciertas condiciones uno de los dos predomina (Sugimoto, 2000, p. 7).

Los aspectos físicos se refieren a las condiciones físicas adecuadas para la síntesis como la concentración de soluto que permite la saturación de la solución a una determinada temperatura para formar el precipitado. El mecanismo propuesto por La Mer, que se ilustra en la Figura 1.5, es generalmente aceptado ya que explica de manera sencilla la formación de partículas uniformes, este mecanismo se divide en tres fases que son la prenucleación, nucleación y crecimiento y de estas dependen la composición, tamaño y forma de las partículas producidas (Luna y Mendoza, 2008, p. 245; Sugimoto, 2000, p. 7).

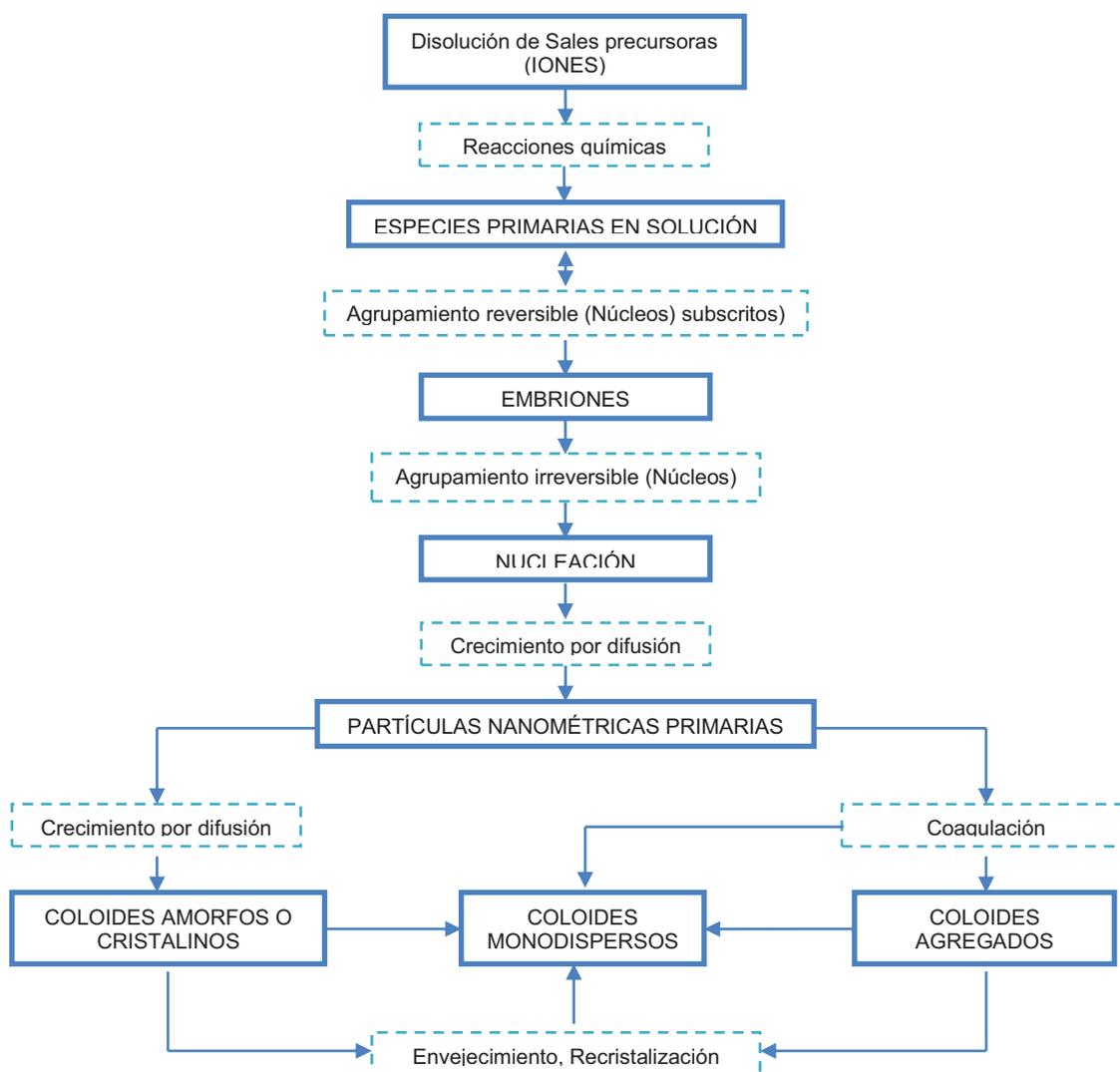
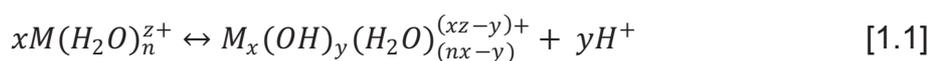


Figura 1.5. Fases de la formación de partículas coloidales por precipitación en soluciones homogéneas (Sugimoto, 2000, p.8; Luna y Mendoza, 2008, p. 246)

Sin embargo, estudios recientes demuestran que la formación de coloides monodispersos obedece a un mecanismo de agregación a partir de precursores más pequeños. Esto se ha comprobado al realizar experimentos con partículas de oro coloidal. El mecanismo de agregación asume que en un inicio ocurre la formación de núcleos nanométricos en la solución sobresaturada los mismos que crecen y forman nanopartículas primarias, que al agregarse finalmente producen las partículas coloidales. Este tipo de mecanismo se presenta en la formación de algunos coloides esféricos uniformes como SnO_2 , Fe_3O_4 , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , Au y otros. Este mecanismo se podría describir únicamente con el lado derecho del mecanismo propuesto por La Mer que se observa en la Figura 1.5 (Sugimoto, 2000, p. 9, Matijevic y Goia, 2007, p. 486).

Los aspectos químicos se enfocan en establecer las condiciones químicas adecuadas que permitan la reacción de formación del óxido metálico. En el caso de la precipitación por vía química se puede establecer un mecanismo de precipitación para lo cual es necesario determinar los posibles complejos que se obtienen durante la formación de las nanopartículas, especialmente los que afectan las condiciones de sobresaturación y posterior proceso de nucleación. (Sugimoto, 2000, p. 12)

Los iones metálicos hidrolizados son las primeras especies que se forman durante la obtención de los óxidos metálicos. Al trabajar con el método de hidrólisis forzada estos se forman por deprotonación de los cationes hidratados en la solución a temperaturas elevadas y se puede describir según la Ecuación química [1.1], donde M simboliza al metal y $M_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{(nx-y)}^{(xz-y)+}$ es el ión metálico hidrolizado (Sugimoto, 2000, p. 12).



Tanto la composición como la velocidad de formación de los solutos resultantes son dependientes de la concentración, el pH y la temperatura de la solución ya que estos a su vez influyen sobre la hidrólisis de los iones metálicos (Sugimoto, 2000, p. 12). Entre los trabajos pioneros realizados en Ecuador con respecto a la formación de nanopartículas de hematita se encuentra el trabajo realizado por

Berrones y Lascano (2009), quienes producen nanopartículas de hematita con un diámetro de 74 nm y morfología cuasi esférica mediante el MPC. El tiempo requerido para la obtención de nanopartículas de hematita fue de 5 horas de envejecimiento y adicional a esto un tratamiento térmico a 500°C por un tiempo de 2 horas (p. 91).

El largo tiempo de envejecimiento requerido para la obtención de nanopartículas de hematita mediante MPC constituye una desventaja para este proceso, ya que el tiempo de envejecimiento puede ser de largas horas e incluso días a altas temperaturas, como es el caso del trabajo presentado por Liu, Wei, Sun y Wei (2004) quienes reportan un tiempo mínimo de transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 igual a 8 horas en un pH de 4,5.(p. 203).

Por las razones expuestas se ha buscado la forma de mejorar este proceso y se han realizado estudios con el objetivo de reducir el tiempo de obtención de nanopartículas de hematita de días a horas e incluso minutos mediante la adición de agentes químicos que actúan como catalizadores (Liu et al., 2006, p. 1).

Es así que se ha experimentado con la adición de ión ferroso (Fe^{2+}) en la síntesis convencional por MPC con el fin de acelerar la fase de disolución y formación de embriones. Esta nueva propuesta ha sido estudiada en dos investigaciones independientemente y se han obtenido resultados levemente diferentes. Por un lado en el trabajo realizado por Chou y Lee (2009) reportan un tiempo de reacción de 40 minutos, mientras que en el trabajo hecho por Liu et al. (2006) el tiempo de reacción corresponde a 1 hora obteniendo como resultado hematita nanoparticulada de buena cristalinidad. (p.24; p. 2)

Liu et al. (2006) han propuesto un mecanismo de formación de nanopartículas de hematita con la intervención del ion Fe^{2+} como catalizador, este se puede observar en la Figura 1.6, en el mismo se muestra el proceso de transformación a partir del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que ha precipitado después de la adición de NaOH a la solución homogénea de FeCl_3 . El estudio se realiza a pH 5,0 y 7,0 a pesar que Liu et al (2004) proponen que el menor tiempo de obtención de hematita se da entre pH 4 y 6 (p. 5; p. 203)

Para determinar el comportamiento de la reacción entre pH 4,0 y un pH cercano a 7,0 se ha escogido trabajar en valores de pH igual a 4,0, 5, 0 y 6,5.

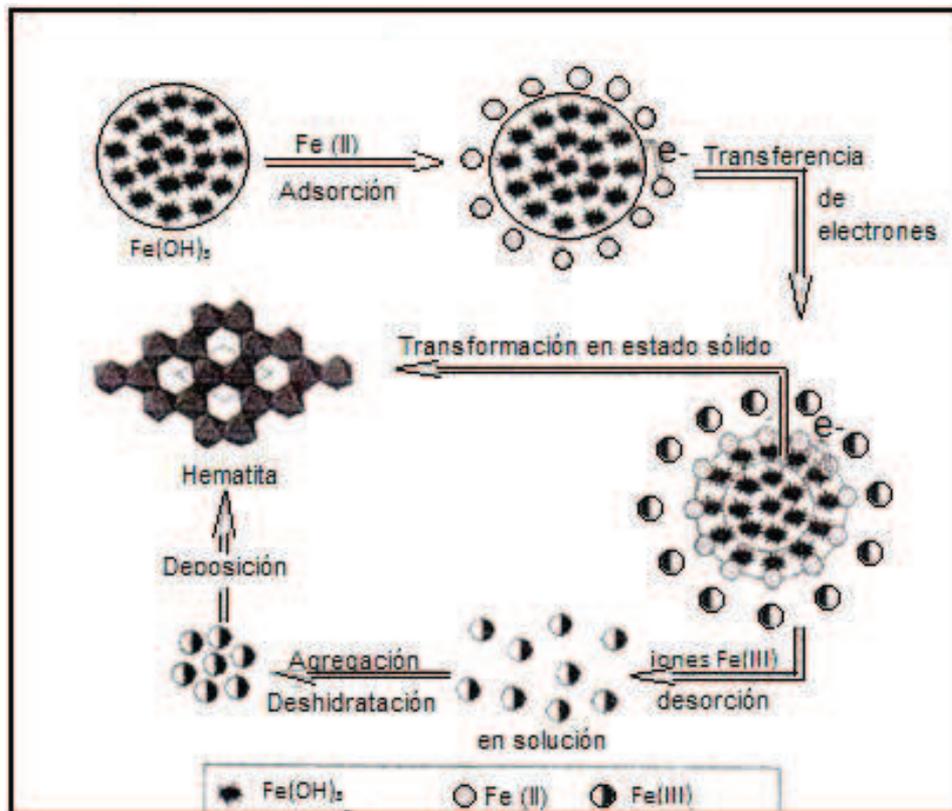


Figura 1.6. Esquema del mecanismo del formación de partículas de hematita en presencia de trazas de Fe²⁺
(Lui et al., 2006, p. 5)

Lui et al. (2006) y Chou y Lee (2009) proponen que la formación de la hematita en presencia de trazas de Fe²⁺ a partir de la fase gel de Fe(OH)₃, se divide en dos mecanismos paralelos (p. 5; p. 26)

i) Mecanismo de disolución/re-precipitación catalítica a partir del gel Fe(OH)₃ a hematita, donde el Fe(OH)⁺ producido por el Fe²⁺ cataliza la dilución del gel Fe(OH)₃

ii) Mecanismo de transformación catalítica en estado sólido inducida por la presencia del Fe(OH)₂ que se forma durante la reacción según se menciona a continuación.

El mecanismo de disolución/Re-precipitación inicia con la adsorción de Fe²⁺ sobre la superficie de Fe(OH)₃ lo que probablemente produce Fe(OH)⁺

mayoritariamente. Seguido a esto ocurre una posible transferencia de electrones repetitiva y de gran velocidad entre el Fe(OH)^+ y Fe^{3+} de la interface. La transferencia de electrones se da lote a lote y cuando la transferencia de e^- del primer lote termina, el Fe^{2+} original se oxida a Fe^{3+} y entra a formar parte de la solución. Paralelamente el Fe^{3+} superficial del Fe(OH)_3 se reduce a Fe^{2+} , al mismo tiempo que el Fe^{2+} se oxida y prosigue la transferencia de e^- del siguiente lote (Lui et al., 2006, p. 5).

La siguiente fase debe ser el mecanismo de formación en estado sólido inducido por Fe(OH)_2 formado a partir de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , el cual será consumido después de un tiempo y quedaría únicamente Fe^{2+} en solución. Según avanza la reacción el pH decrece y el Fe^{2+} se desorbe de la superficie del gel y regresa a formar parte de la solución (Lui et al., 2006, p. 5; Chow y Lee 2009, p. 26).

Con base en lo expuesto se decidió realizar la síntesis de nanopartículas de hematita mediante el MPC con adición de Fe^{2+} y distintos pH, con lo que se espera reducir el tiempo de reacción. El producto obtenido será caracterizado para posteriormente usarlo en la remoción de metales pesados.

1.3.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS DE HEMATITA

Entre las técnicas que se usan para la caracterización de nanopartículas se encuentran la difracción de rayos x (DRX), la microscopía electrónica de barrido (MEB), la dispersión dinámica de luz láser (DDL), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la espectroscopía de Mössbauer (EM).

Las técnicas que se emplearon en el presente trabajo son DRX, MEB y DDL para determinar la composición química, la morfología y el tamaño de partícula, respectivamente. Las demás técnicas mencionadas son utilizadas para el estudio de nanopartículas, pero en el momento no se dispone de los equipos requeridos para realizar los análisis correspondientes. A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas y sus usos.

1.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La DRX es una técnica ampliamente utilizada en la ciencia y la industria, y se ha utilizado en gran parte para estudiar la distribución y separación de átomos en los materiales cristalinos. Esto ha ayudado para comprender las propiedades físicas de los metales, polímeros y otros sólidos. Además, la DRX brinda la posibilidad de identificar cualitativamente los elementos cristalinos. (Skoog, Holler y Crouch, 2008, p. 325)

La DRX es un método rápido y preciso que se utiliza para la identificación de las fases cristalinas presentes en un material sólido. En ciertas ocasiones la muestra a identificarse presenta varias formas polimórficas del material presente en esta. En esos casos la DRX se convierte en la única herramienta para identificar las distintas formas que presenta la sustancia, como es el caso de los óxidos de hierro (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4). (Willard, Merryt y Dean, 1978, p. 321)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética producto de la incidencia de un frente de ondas de rayos X sobre un conjunto de átomos situados en un plano sobre el cual se produce la difracción. Esto se refiere a que parte del haz de rayos incidente es transmitida y la otra parte es reflejada por dichos átomos, lo que se ilustra gráficamente en la Figura 1.7. (Skoog, Holler y Nieman, 2001, p. 297; Pickering, 1980, p. 321)

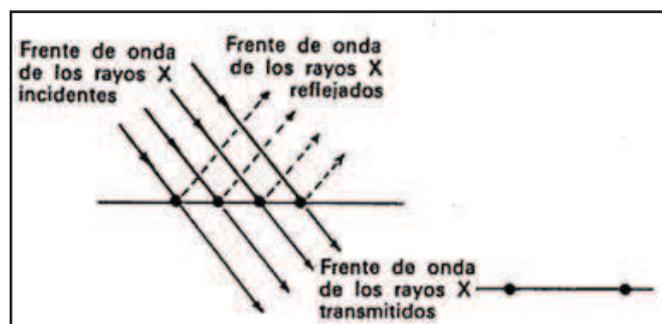


Figura 1.7. Difracción de rayos X: reflexión – transmisión
(Pickering, 1980, p. 321)

La disposición sistemática de los átomos en los retículos cristalinos forman una serie de planos separados por distancias finitas, en la Figura 1.8 se muestra un

ejemplo de dos planos donde los rayos X incidentes son difractados por cada átomo. Se puede notar que la longitud del recorrido del frente de onda incidente hasta el plano reflejante y de éste al frente de onda emergente es mayor en el caso del plano inferior de átomos, esto se demuestra mediante simples consideraciones geométricas que comprueban que el incremento de distancia es igual $2d \sin \theta$. (Pickering, 1980, p. 321)

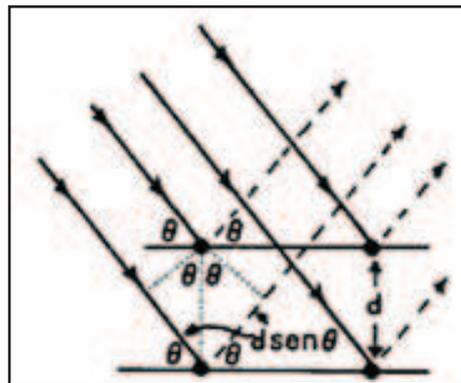


Figura 1.8. Difracción de rayos X por planos sucesivos de átomos
(Pickering, 1980, p. 321)

Los rayos emergentes deben estar en fase para lograr un haz reflejado intenso. Por lo tanto se debe cumplir la condición resumida en la Ecuación [1.2] a la cual se la conoce como la Ley de Bragg (Pickering, 1980, p. 321).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [1.2]$$

donde

n: un número entero

λ ; la longitud de onda de los rayos X

d: la distancia que separa los planos reflectantes

θ : el ángulo formado por el haz incidente con la dirección del plano de reflexión

Asimismo, se puede realizar un análisis cuantitativo ya que las intensidades de los picos correspondientes a las sustancias identificadas son proporcionales a la fracción del material en la muestra. Sin embargo, para esto es necesario realizar

algunas correcciones debido a las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto que se determina y la muestra (Willard et al., 1978, p. 322).

El método analítico de DRX de polvo cristalino es el único método que permite determinar la composición cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en una muestra sólida, para ello es necesario que la muestra cristalina se encuentre en forma de polvo fino homogéneo. (Skoog et al., 2008, p. 326)

Los resultados de identificación obtenidos en otros trabajos son de gran utilidad ya que permiten diferenciar los tipos de compuestos formados en la reacción. Tal es el caso de la caracterización de los productos obtenidos a distintos tiempos de reacción de una síntesis de hematita nanoparticulada. El difractograma que se puede obtener de las muestras analizadas se presenta en la Figura 1.9. En la imagen se puede observar la identificación clara de cada fase obtenida a distintos tiempos de reacción (Chou y Lee, 2009, p. 25).

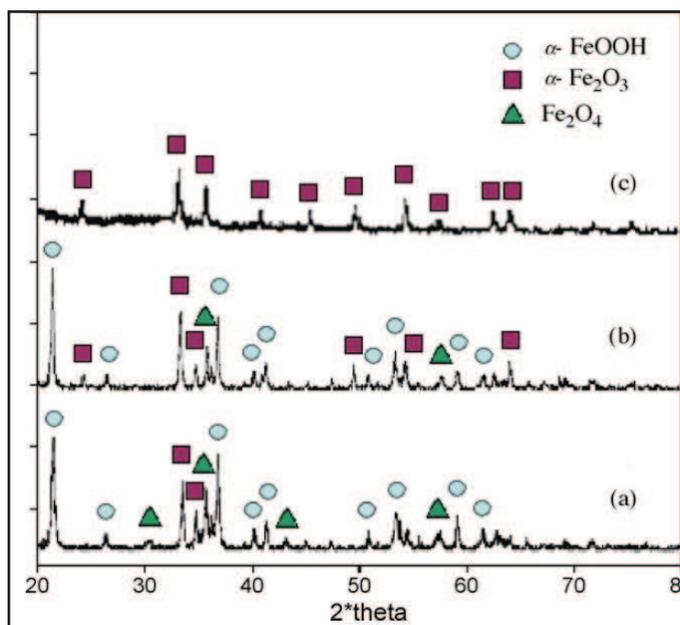


Figura 1.9. Difractogramas de productos obtenidos a distintos tiempos de reacción de obtención de hematita nanoparticulada, a) 20 min, b) 50 min, c) 90 min (Chou y Lee, 2009, p. 25)

En el presente trabajo la técnica de DRX será utilizada para determinar los productos finales y verificar la influencia de la presencia del ión Fe^{2+} en el tiempo de reacción.

1.3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite caracterizar materiales sólidos y es de gran utilidad dentro de los campos de la química, ciencia de materiales y la biología. Para realizar el barrido de la muestra se realiza un rastreo programado (Rasterpattern) con un haz de electrones muy fino y de unos 20 keV de energía. El barrido realizado genera varios tipos de señales sobre la superficie. Estas pueden ser electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Las más usuales en los estudios de superficie son las señales de electrones retrodispersados y secundarios. Estas señales son recibidas y almacenadas en un sistema computarizado que se encarga de transformarlas en una imagen (Skoog et al., 2001, pp. 592).

El microscopio electrónico de barrido consta de un elemento productor del haz de electrones o cañón de electrones, un sistema de lentes condensadoras, un sistema de barrido de la muestra, cámara de muestra, detector de señal y un sistema de proyección de las imágenes (Guerrero et al., 2011, p. 175). En la Figura 1.10 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido junto a sus componentes principales.

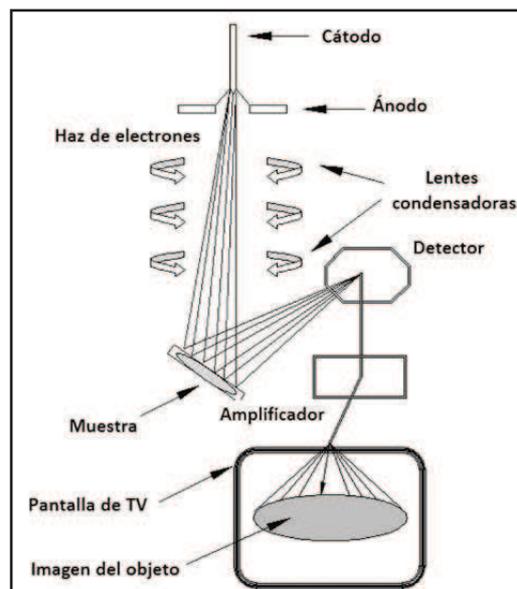


Figura 1.10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB) y sus componentes
(Guerrero et al, 2011, p. 175)

La principal aplicación del microscopio electrónico de barrido es obtener información sobre la morfología y topografía de superficies sólidas (Skoog et al, 2001, p. 596). En el caso particular del estudio de nanopartículas la MEB es una herramienta que permite determinar tamaño de partícula, morfología y la presencia de aglomerados (Guerrero et al., 2011, p. 177).

Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 1.11 que corresponde a la micrografía obtenida mediante MEB de una muestra de nanopartículas de hematita obtenidas en el trabajo realizado por Saad et al. (2012) (p.339).

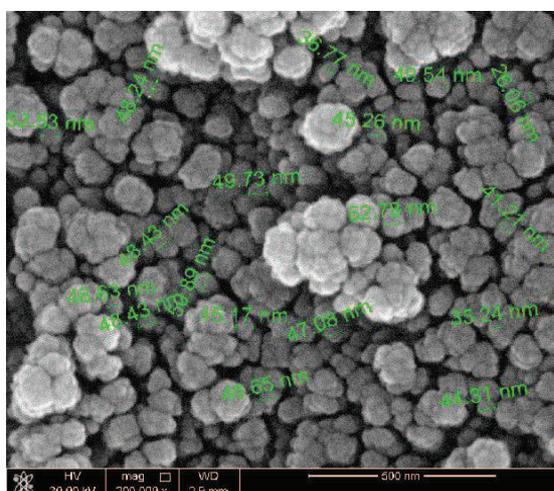


Figura 1.11. Micrografía de nanopartículas obtenida de mediante MEB (Saad et al., 2012, p. 339)

Además de la determinación de la morfología y tamaño de las partículas, la MEB permite realizar un análisis elemental por medio de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) que consiste en la incidencia de la energía sobre la muestra y esta emite un fotón de rayos X la cual se produce por el salto de electrones entre orbitales. La energía de los fotones emitidos se relaciona directamente con el peso atómico del elemento de la muestra analizada debido a que la diferencia de energía entre orbitales aumenta según se incrementa el peso atómico. De esta manera el valor de energía emitida está relacionada con un elemento de la tabla periódica. Con el detector apropiado de fotones adecuado se puede determinar el elemento presente y su concentración. Cabe señalar que esta metodología no es la más adecuada para realizar análisis cualitativos ni

cuantitativos, solo dan un indicio de los elementos que componen a una muestra (Universidad de Málaga). El resultado que se obtiene del análisis mediante EDX es un espectro como el que se exhibe en la parte inferior de la Figura 1.12 (Saad et al., 2012, p.339).

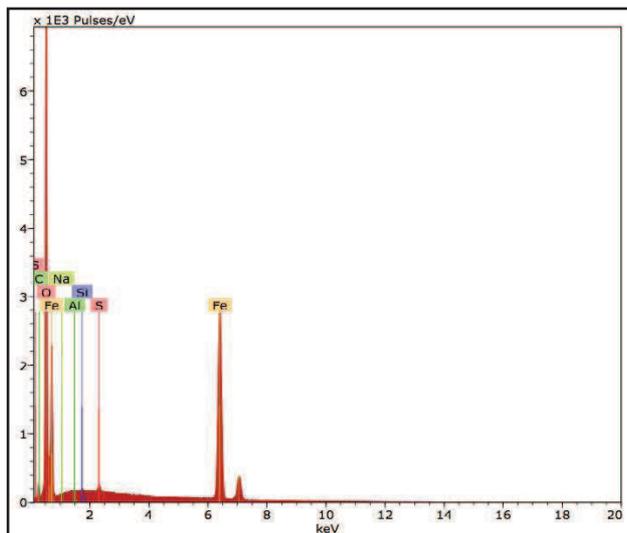


Figura 1.12. EDX de la muestra de nanopartículas de hematita (Saad et al., 2012, p. 339)

1.3.2.3. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DDL)

La dispersión dinámica de luz (DDL), también conocida como espectroscopía de correlación fotónica o dispersión cuasi-elástica de luz, es una técnica que permite explorar la dinámica de soluciones y medir tamaños de partícula en suspensiones, emulsiones, polímeros en solución, micelas, proteínas, nanopartículas o coloides. Esta técnica es útil para obtener información de tamaño en corto tiempo con resultados precisos y reproducibles en un rango entre 1 nm y 5 μ m aproximadamente (Skoog et al., 2008, p. 955).

La DDL detecta las fluctuaciones de la difracción de la luz láser debidas al movimiento browniano de las partículas en función del tiempo. Este movimiento depende del tamaño de las mismas de manera que las más pequeñas se mueven con mayor velocidad que las grandes (Guerrero et al., 2011, p. 187). El análisis de tamaño de partícula mediante DDL se realiza con una muestra líquida que se

encuentre bien dispersa sobre la que se deja incidir un haz láser de una sola longitud de onda. Las fluctuaciones de la luz que se dispersa al incidir sobre la muestra forman un ángulo de dispersión entre 10° y 90° , que depende del tamaño del diámetro de la partícula. El ángulo formado es detectado por un detector de fotones, los valores de la intensidad de la luz dispersada que se registran son utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión D el cual está relacionado directamente con el radio de las partículas mediante la Ecuación de Stokes Einstein [1.3] (Skoog et al., 2008 p. 956, Guerrero et al., 2011, p. 187).

$$D = \frac{kT}{6\pi R\mu} \quad [1.3]$$

Donde D es el coeficiente de difusión, k es la constante de Boltzman, T la temperatura, μ la viscosidad, y R el radio medio de las partículas (Costa, 2005, p. 162).

En el campo de las nanopartículas esta técnica se ha vuelto indispensable en la determinación del tamaño. La DDL permite obtener un diagrama de distribución de tamaño como el que se presenta en la Figura 1.13. En el eje de las ordenadas se muestra la intensidad, mientras que en el eje de las abscisas el tamaño de la partícula en nm (Chou y Lee, 2009, p.27).

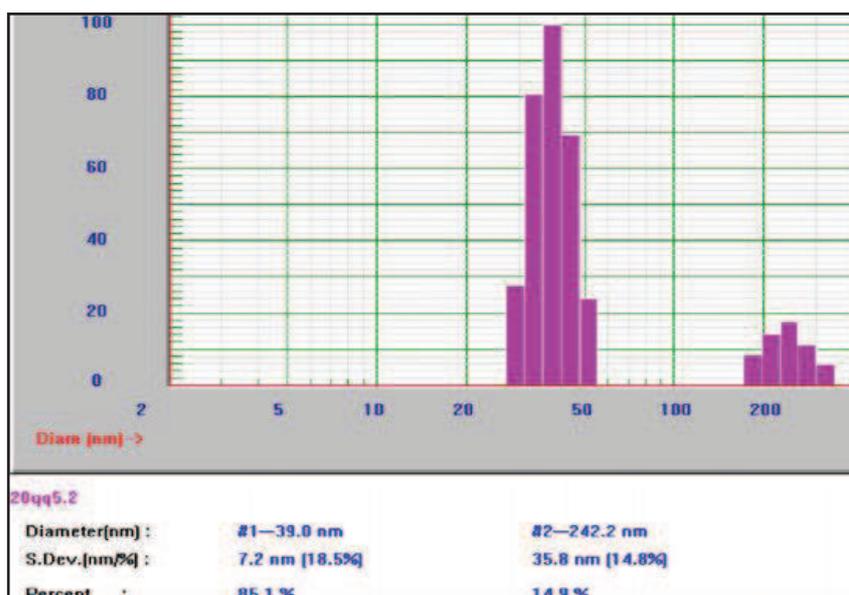


Figura 1.13. Diagrama de distribución de tamaño de nanopartículas (Chou y Lee, 2009, p. 27)

La DDL es una técnica confiable, sencilla ya que no requiere de procesos adicionales de la muestra de la que se va a determinar el tamaño. Esta técnica es la más adecuada cuando se realiza el estudio de tamaño de partícula de emulsiones, coloides, polvos, spray, fórmulas farmacéuticas, pinturas, pigmentos, etc. (Guerrero et al., 2011, p. 188).

Por otra parte la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la espectroscopía de Mössbauer (EM) son técnicas que se usan con más frecuencia en los estudios relacionados con las nanopartículas. Por un lado la MET tiene el mismo funcionamiento que la MEB. La diferencia es que ésta técnica utiliza un haz de electrones de mayor energía que la que se utiliza para la MEB, esta puede ser de 60 a 200 KeV. Esto permite obtener una mejor resolución de imagen de las nanopartículas ya que son atravesadas y se puede observar dimensiones hasta de 0,2 nm. Las imágenes que se pueden obtener permiten definir con mayor claridad la morfología y tamaño de las partículas, así como también evidenciar aglomerados (Guerrero et al., 2011, p. 179). En la Figura 1.14 se puede observar una micrografía obtenida mediante MET.

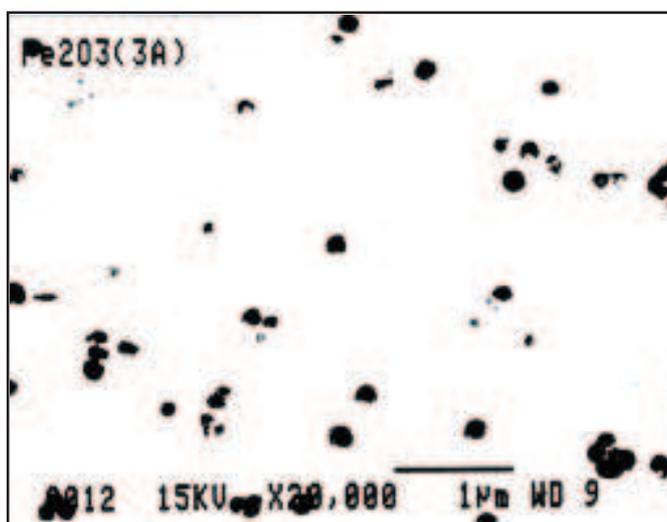


Figura 1.14. Nanopartículas de hematita observadas por MET
(Cromières et al., 2002, p. 103)

La EM es una técnica de caracterización utilizada en la determinación propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de compuestos procedentes del hierro. Con esta técnica se puede determinar la presencia de óxidos de hierro

superparamagnéticos, como es el caso de la hematita superparamagnética identificada en el trabajo realizado por Corredor y Echeverría (2007) de la cual se cita en la Figura 1.15 el espectro de Mössbauer obtenido (p. 996)..

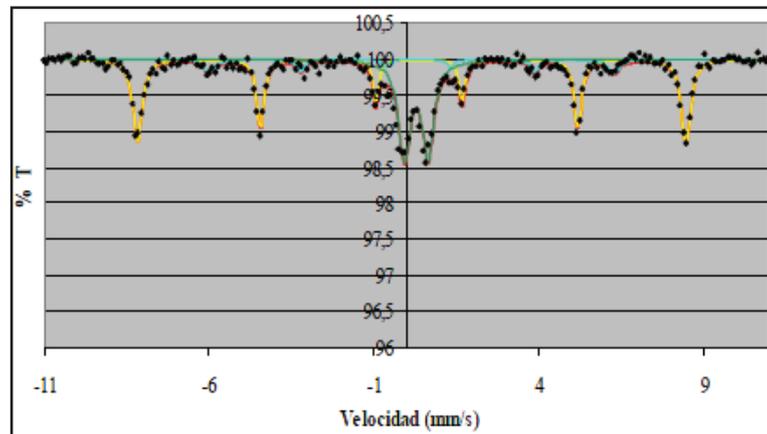


Figura 1.15. Espectro de Mossbauer de hematita y sus distintas fases
(Corredor y Echeverría, 2007, p. 996)

La caracterización de las nanopartículas permite determinar sus propiedades que pueden ser aplicadas en varios campos como se ha mencionado antes. Así, la hematita puede presentar varias propiedades las cuales se modificarán con la reducción del tamaño, entre ellas su capacidad de adsorción de metales pesados.

Existen varios métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, sin embargo estos métodos suelen implicar el uso de solventes, materiales y equipos de alto costo. A continuación se describe la problemática relacionada con la contaminación de los recursos hídricos y se mencionan algunas de estas técnicas utilizadas para remediar este mal.

1.4. TÉCNICAS PARA TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS

El desarrollo de nuevas tecnologías y de productos que satisfacen necesidades nos han brindado una vida cómoda como la conocemos ahora. Sin embargo, esto

ha dejado un remanente perjudicial al cual se lo conoce como contaminación ambiental. La mayor parte de esta contaminación se ha producido desde la revolución industrial del siglo XVIII, pero la cantidad y tipo de emisiones han variado en los últimos 50 o 60 años y ahora se presentan contaminantes como complejos químicos, líquidos de fase acuosa densa y metales radioactivos. Esta contaminación no solo perjudica al ambiente sino también a la población afectando su salud (Altavilla y Ciliberto, 2011, p. 394).

El cromo es uno de los contaminantes que se ha introducido en las fuentes acuíferas debido a las descargas de aguas residuales de industrias como la de curtido de cuero, galvanizado, oxidación selectiva de hidrocarburos, etc. En los efluentes de estos procesos industriales el cromo se presenta como trivalente Cr (III) y hexavalente Cr (VI). El Cr (III) en cantidades óptimas es esencial para mantener el metabolismo de los mamíferos. Sin embargo en altas concentraciones es tóxico, es así que la dosis letal promedio (DL50) de un cromato para el ser humano es de 50 mg/kg aproximadamente y a partir de 1 o 2 mg de Cr (VI)/kg puede ocasionar una insuficiencia renal aguda. Mientras que en soluciones de concentración mayor a 40 mg/l es tóxico. Es necesario señalar que el Cr (VI) es 30 veces más tóxico que el Cr (III) y se considera un agente mutagénico y carcinógeno. Como dato importante se debe mencionar que según la Organización Mundial de la Salud el límite permisible de cromo total en agua potable es de 0,05 mg/L (Owald, Kheireddine, Wan y Baroutian 2008, p. 59; Estrucplan, 2002).

En el Ecuador la contaminación de los recursos hídricos por metales pesados es uno de los problemas ambientales de mayor preocupación. Ambato es una de las ciudades más afectadas por este problema. Los niveles de concentración de cromo se encuentran fuera del límite permisible, tal es caso del río Ambato, cuya contaminación es producida en su mayor parte por la industria textil y de cuero ya que para sus procesos utilizan compuestos de cromo los cuales después de ser usados se desechan directamente al río. Este hecho afecta en gran medida al ecosistema e indirectamente a la salud, puesto que los productos agrícolas que se consumen en la zona son irrigados con agua proveniente de dicho río. Cabe señalar que la ingesta de productos contaminados por cromo puede producir

gastroenteritis aguda, alteraciones renales, trastornos gastrointestinales y envenenamiento (Da Ros, 1995, p. 69).

La normativa vigente en Ecuador para descarga de efluentes corresponde al libro VI, Anexo 1, del Texto Unificado de Legislación Medio Ambiental Secundario (TULMAS), que estipula que el límite permisible de cromo hexavalente o cromo total presente en aguas de descarga a cualquier fuente o sistema de alcantarillado debe ser 0,5 mg/l. Sin embargo, bajo ciertas condiciones ambientales se puede dar la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) por lo cual se considera que también el cromo (III) es riesgoso y por tanto debe ser eliminado de las aguas (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2003, p. 327; Hintermeyer B. Lacuora, Pérez y Tavana., 2004, p.1).

Actualmente existen varios métodos que permiten la remoción de cromo de las aguas, entre los más utilizados se pueden mencionar: la adsorción, biosorción, reducción, filtración por osmosis inversa, intercambio iónico, floculación y la electrólisis. Sin embargo estos procesos tienen sus limitantes, ya sea en costos, eficiencia o impacto en el medio ambiente ya que algunos suelen usar solventes que son considerados perjudiciales para el medio ambiente (Owald et al., 2008, p. 60).

El uso de nanopartículas en el tratamiento de aguas contaminadas podría resultar ventajoso frente a otras técnicas utilizadas para la remoción de iones metálicos de los efluentes acuosos como la precipitación, la evaporación, la extracción con solventes, el intercambio iónico, la osmosis inversa, la separación por membrana, entre otras. Además, la aplicación de las nanopartículas representa una reducción tanto del capital de inversión como de costos de operación del tratamiento de las aguas residuales ya que ofrece iguales o mejores resultados que los compuestos convencionales de tamaño volumétrico pero en menor masa lo que se traduce en reducción de costos, equipos y espacio requeridos (Atavilla y Cilberto, 2011, p. 395).

Se han realizado trabajos de investigación en los cuales se ha utilizado nanopartículas de óxidos de hierro para la adsorción de metales pesados presentes en el agua y se ha obtenido resultados satisfactorios. Por ejemplo en el

trabajo realizado por Chowdhury y Yanful (2010), una mezcla de magnetita-maghematita permitió obtener 92% y 85% de remoción de As^{5+} y Cr^{6+} respectivamente. Esto demuestra que las nanopartículas de óxidos de hierro con carácter magnético son apropiadas para la remoción de metales pesados y presentan la facilidad de ser separadas del sistema de remoción únicamente aplicando un campo magnético externo (p. 2241).

Si bien es cierto que las partículas de magnetita y maghematita presentan un porcentaje alto de remoción de Cr^{6+} se debe considerar que la síntesis de estos óxidos suele requerir atmósferas inertes controladas y altas temperaturas lo que dificulta y encarece la síntesis de las mismas (Shen, 2009, p. 313). Por lo que se presenta como una opción la síntesis de nanopartículas de hematita ya que su obtención por MPC es sencilla como se describió anteriormente.

1.5. USO DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS

Las nanopartículas, entre ellas las de hematita, han estado presentes en el medio ambiente desde siempre, en el aire se encuentran formando parte del polvo, en el agua se presentan de forma coloidal y se producen mediante procesos de precipitación de soluciones saturadas, evaporación de soluciones acuosas en suelos y por formaciones biológica de diferentes microorganismos. (Cornell y Schwertmann, 2003, p. 1)

La hematita es uno de los minerales de mayor abundancia en la naturaleza y uno de los papeles más importantes que juegan las nanopartículas de hematita es el control del transporte y destino de varios metales pesados los cuales son considerados contaminantes potenciales del agua, aire y suelos. Los mecanismos que utilizan las nanopartículas de hematita para realizar este trabajo son la adsorción y/o la precipitación de los metales pesados (Kersting et al., 1999, p. 56).

Los óxidos de hierro, entre ellos la magnetita, hematita, maghematita, lepidocrocita y goetita, tienen aplicación dentro del campo de remediación

ambiental, tanto de suelos como de aguas residuales. Este tipo de materiales pueden retener mediante adsorción gran parte de los contaminantes de agua y suelos. Además, trabajos realizados para tratamiento de aguas con una mezcla pulverizada de hematita y goethita han dado como resultado un mejoramiento en la propiedades de sedimentación y ha intensificado la oxidación biológica (Galán y Gonzales, 2006, p. 113; Castaño y Arroyave, 1998, p. 274, Altavilla y Ciliberto, 2011, p. 397).

Entre los metales pesados que se han logrado remover con nanopartículas de hematita se encuentran el Al (III), As (III), Cd(II), Co(II), Cu(II) y Ni(II). Se ha observado que la remoción de estas especies es dependiente del tiempo de contacto, pH y dosificación de las nanopartículas de hematita y que el posible mecanismo de adsorción que interviene es la atracción electrostática (Saad et al., 2012, p. 335).

Entre las razones por las que se utilizan las nanopartículas de óxidos de hierro para la remoción de metales pesados es su biocompatibilidad y facilidad de biodegradación en el organismo. Esto significa que las nanopartículas de óxidos de hierro son metabolizadas y forman iones de hierro que son anidados a los depósitos de hierro del organismo y eventualmente incorporados por los eritrocitos como parte de la hemoglobina. Esto implica un menor riesgo de trabajo. Sin embargo, no se debe olvidar el que todo compuesto tiene su grado de toxicidad. Al momento se siguen realizando estudios sobre la toxicidad de nanopartículas y aun no existen datos certeros sobre la toxicidad de las nanopartículas de hematita (Ramos y Castillo, 2011, p. 631).

La investigación realizada por Adegoke y Adekola, quienes trabajan con hematita sintética de 40 nm de tamaño para remover Cr^{6+} de soluciones sintéticas expone que existen varios factores que influyen en la remoción de este metal pesado. Entre las variables se encuentran el pH inicial, el tiempo de contacto, la fuerza iónica, la temperatura y la dosificación del adsorbente para un modelo batch. (p.420)

Para el presente trabajo se ha tomado a consideración algunos factores definidos por Adegoke y Adekola, entre ellos el tiempo de contacto que corresponde a 4

horas, tiempo en el cual, según los autores, el proceso de adsorción alcanza el equilibrio. Además la temperatura en la que se logra el mayor porcentaje de remoción se encuentra en el rango comprendido entre 30°C y 40°C, por lo que las remociones que se estudiarán en este trabajo se realizarán a 40°C (p. 423).

Para evitar la volatilización de estas nanopartículas de hematita se ha tomado la opción de mantenerlas en estado coloidal. El mecanismo aparente que utilizan este tipo de nanopartículas para la remoción del cromo es la adsorción por atracción electrostática, ya que estas presentan una carga superficial que al estar en pH bajos hace que los iones H^+ presentes en la solución sean adsorbidos en la superficie del adsorbente de manera que estos se cargan positivamente. Por otro lado, según el diagrama de Pourbaix para el cromo, las especies de cromo hexavalente que se encuentran en pH menores a 6,0 son H_2CrO_4 , $Cr_2O_4^{2-}$, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ como se muestra en la Figura 1.16 (Shen et al., 2009, p. 216).

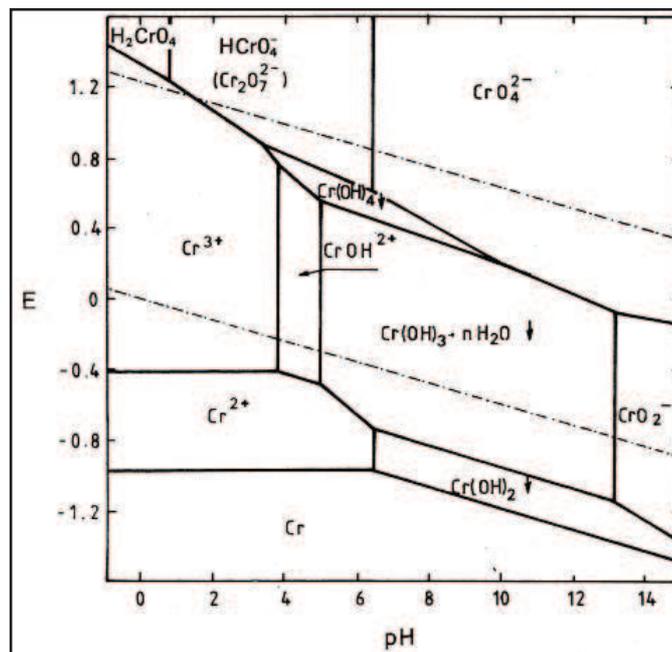


Figura 1.16. Diagrama de Pourbaix para las especies del cromo en solución acuosa (Burriel, Lucena, Arribas y Hernández, 2008, p. 592)

De esta manera por atracción electrostática las especies de Cr^{6+} que existen en los pH comprendidos entre 2,0 y 6,0 de carga negativa serán atraídas por las nanopartículas con carga positiva debida a los iones H^+ superficiales. Por lo tanto

los ensayos de remoción de Cr^{6+} que se realizan en este trabajo se realizarán en valores de pH comprendidos entre 2,0 y 6,0.

Se han realizado trabajos de remoción de Cr^{6+} con hematita de tamaño volumétrico y se han obtenido resultados satisfactorios, una remoción de 97% a 40°C y pH 2,7 con una concentración inicial de 1 ppm y una carga de 40 g/L de hematita. Sin embargo se espera que con la reducción del tamaño a la escala nanométrica de la hematita este resultado sea mejor utilizando una menor cantidad de hematita (Singh, Gupta, Prasad y Rupainwar, 1993, p. 1813).

Para demostrar que la remoción de Cr^{6+} con nanopartículas de hematita es más eficiente que la remoción de Cr^{6+} con hematita volumétrica se utilizarán las nanopartículas de hematita en estado coloidal de mejores características obtenidas en la primera parte experimental de este trabajo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La presente investigación se llevó a cabo en dos fases. En la primera fase se estudió la influencia del ión Fe^{2+} y del pH inicial de reacción en la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal mediante el método de precipitación controlada (MPC). La segunda fase consistió en determinar la eficiencia del uso de las nanopartículas obtenidas como adsorbentes de Cr^{6+} de aguas sintéticas, considerando diferentes pH y cargas de hematita nanoparticulada.

Para cada una de las fases del presente trabajo se utilizó el diseño experimental factorial 3^2 con una paralela en el punto central. Este modelo se aplica a ensayos en los que se estudia el efecto de 2 parámetros sobre la o las variables de salida y se utilizan 3 niveles distintos para cada factor de estudio. La paralela o repetición en el punto central se realiza para determinar la reproducibilidad de los ensayos. (Miller y Freund, 2004, p. 274)

Para determinar la influencia del ión Fe^{2+} y del pH inicial de reacción en la obtención de nanopartículas de hematita en estado coloidal mediante MPC se trabajó con 200 ml de una solución de FeCl_3 0,1M a la cual se adicionó una solución de NaOH 6M en cantidad estequiométrica necesaria para obtener el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Este precipitado fue dispersado en 200 ml de agua destilada para someterlo a ebullición. En la dispersión de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se realizaron las variaciones de concentración de Fe^{2+} expresado como la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en valores iguales a 0,2 0,5 y 0,7 y simultáneamente se modificó el pH en valores de 4,0; 5,0 y 6,5.

Las nanopartículas de hematita coloidal de mejores características fueron utilizadas posteriormente como adsorbente para la remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas de concentración inicial igual a 40 ppm de Cr^{6+} . En estas pruebas se varió la carga de hematita utilizada para cada ensayo en valores de 150, 200 y 250 mg de Fe_2O_3 por mg de Cr^{6+} inicial y simultáneamente se modificó el pH en valores iguales a 2,0, 4,0 y 6,0.

En la Figura 2.1 se presenta esquemáticamente de forma general el trabajo realizado.

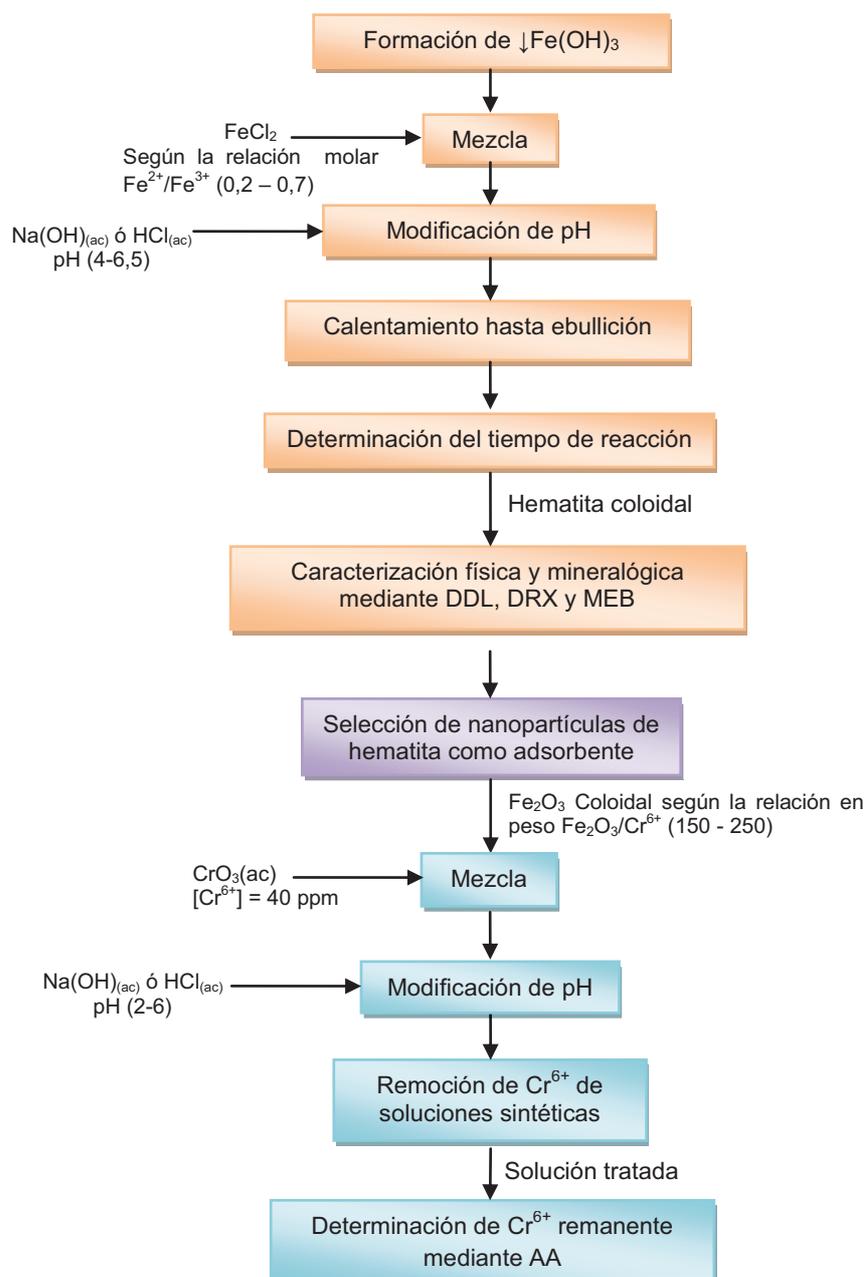


Figura 2.1. Esquema de la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal, caracterización y aplicación de las mismas para remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas

2.1. OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo general estudiar la influencia tanto del ión Fe^{2+} como del pH en la obtención de nanopartículas de

hematita coloidal y evaluar la capacidad de estas para remover el cromo (VI) de soluciones sintéticas.

Como objetivos específicos del trabajo se tienen los siguientes:

- Establecer la relación molar $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}]$ y pH que permita la mayor reducción de tiempo para la síntesis nanopartículas de hematita coloidal.
- Caracterizar el tamaño, morfología y composición mineralógica de las nanopartículas de hematita por dispersión de luz láser, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).
- Definir el pH y la relación en masa $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ que permita remover la mayor cantidad de cromo (VI) de las soluciones sintéticas.

A continuación, se describe de manera detallada el proceso experimental que se llevó a cabo tanto para la síntesis de nanopartículas como para la remoción de Cr^{6+} de las soluciones sintéticas. Además se listan los reactivos y equipos utilizados.

2.2. MATERIALES

Durante el desarrollo experimental del presente trabajo se utilizaron los siguientes equipos y materiales para cada fase del trabajo.

2.2.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS PARA LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE HEMATITA COLOIDAL

Para la síntesis de hematita coloidal mediante el método de precipitación controlada en presencia de Fe^{2+} se utilizaron los siguientes materiales, equipos y reactivos.

MATERIALES Y EQUIPOS

- Balanza analítica, Shimadzu, AUX 220, 220 g, 0,001 g
- Balón de 3 bocas, PYREX, 1 000 ml
- Tubo refrigerante, capacidad 250 ml
- Termómetro, máx 180°C
- Chaqueta de calentamiento, max: 200°C
- Agitador mecánico, Heidolph, AZA 2021
- Centrífuga, MRC, 4000 rpm
- pHmetro, Henway 3510 pHmeter
- Equipo de ultrasonido, Misonix Ultrasonic Liquid Processors
- Microscopio electrónico de barrido ASPEX, PSEM eXpresTM
- Analizador de tamaño de partícula por dispersión de luz láser, Brookhaven 90 Plus
- Equipo de Difracción de Rayos X D8Advance, Bruker
- Estufa Venticell 404, rango 10°C – 250°C, sensibilidad 1°C

REACTIVOS

- Cloruro de hierro (III) hexahidratado, Mallinckrodt Chemicals, grado analítico de pureza
- Hidróxido de sodio, Merck, grado analítico de pureza
- Cloruro de hierro (II), Merck, grado analítico de pureza
- Ácido clorhídrico, J. T. Baker, 36.5 – 38% grado de pureza

2.2.2 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS PARA LA REMOCIÓN DE Cr⁶⁺ DE SOLUCIONES SINTÉTICAS

En la remoción de Cr⁶⁺ de aguas sintéticas se utilizaron los siguientes materiales, equipos y reactivos:

MATERIALES Y EQUIPOS

- Balanza analítica, Shimadzu, AUX 220, 220 g, 0,001 g

- Termómetro, más 180 °C
- Plancha de calentamiento
- Agitador mecánico, Heidolph, AZA 2021
- Centrífuga, MRC, 4 000 rpm
- pHmetro, Henway 3510 phmeter
- Equipo de absorción atómica, AAnalyst 300, Perkin Elmer

RACTIVOS

- Óxido de cromo (VI), grado analítico de pureza
- Ácido clorhídrico, J. T. Baker, 36.5 – 38 % grado de pureza
- Hidróxido de sodio, Merck, grado analítico de pureza

2.3. SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE HEMATITA COLOIDAL

En la Figura 2.2 se muestra el esquema del equipo que se utilizó en la síntesis de nanopartículas de hematita en estado coloidal mediante MPC.

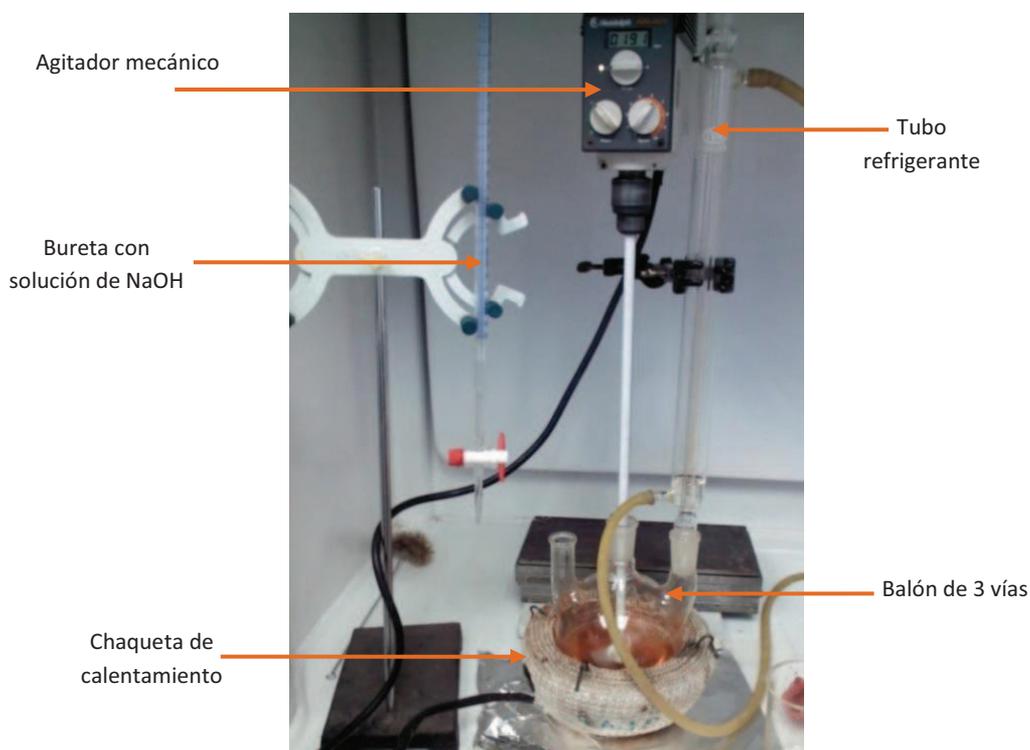


Figura 2.2. Equipo utilizado en la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal

Para la síntesis de hematita se utilizaron soluciones de FeCl_3 0,1 M, NaOH 6 M y HCl 0,5 N. Las cantidades de reactivos requeridas para cada ensayo fueron calculadas y se detallan en el Anexo I.

El procedimiento utilizado para la síntesis de nanopartículas de hematita mediante MPC se describe a continuación:

1. Se añadieron 10 ml de la solución de NaOH por goteo a 200 ml de la solución precursora de FeCl_3 para la obtención de $\downarrow\text{Fe}(\text{OH})_3$ según la reacción [2.1.] Durante este procedimiento de formación de precipitado se mantuvo una agitación constante a una velocidad de 180 rpm y una temperatura de 50°C .



2. Para separar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado se realizaron 4 lavados consecutivos con agua destilada mediante centrifugación a 4 000 rpm por periodos de 5, 10, 15 y 20 minutos, respectivamente. En cada uno de estos procesos se formaron dos fases, la sólida en la cual se retuvo el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que fue conservada y la acuosa donde se disolvió el NaCl que fue desechada.

3. Para determinar que el número de lavados sea el correcto se realizó un análisis elemental (EDX) en busca de elementos metálicos mediante MEB. La única presencia de Fe , asociado a la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, determinó el número de lavados adecuados para la eliminación de impurezas. Previo al estudio la muestra fue secada en la estufa a 90°C por 1 hora y luego molida hasta lograr un polvo. Como estudio adicional se determinó la morfología del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con el fin de compararla más adelante con la del Fe_2O_3 obtenido, el análisis se realizó de una sola muestra mediante MEB.

4. Continuando con el proceso, el $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ recuperado anteriormente fue dispersado en 200 ml de agua destilada. En esta mezcla se realizaron las distintas combinaciones de pH y concentración molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para lo cual se trabajó con el modelo experimental 3^2 y una repetición en el punto central. La concentración $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ hace referencia a la relación que existe entre las moles del ión Fe^{2+} procedentes del FeCl_2 y las moles del ión Fe^{3+} provenientes del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

En la Tabla 2.1 se muestran los valores de pH y relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ con las que se experimentó y a su vez la nomenclatura con la que se identificaron a los ensayos.

La nomenclatura de la Tabla 2.1 se define de la siguiente forma: S simboliza síntesis, las letras A, B y C corresponden a las diferentes condiciones de pH y los números 1, 2, 3 hacen referencia a los distintos valores de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. El punto central que se ha marcado con un asterisco (*) identifica al experimento que se realizó por duplicado para determinar reproducibilidad.

Tabla 2.1. Condiciones e identificación de los ensayos establecidos para la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal

			pH		
			4,0	5,0	6,5
			A	B	C
[Fe ²⁺ /Fe ³⁺]	0,2	1	SA1	SB1	SC1
	0,5	2	SA2	SB2*	SC2
	0,7	3	SA3	SB3	SC3

5. Una vez adicionado el FeCl_2 en la dispersión de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ según la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y modificado el pH de acuerdo al ensayo en curso, la mezcla se llevó a ebullición con una agitación constante igual a 200 rpm.

6. Con el objeto de determinar el punto final de la reacción, se tomaron los valores del pH cada 20 minutos durante la ebullición hasta que éste se mantenga relativamente constante. Para estimar el punto final de la reacción se tomaron en cuenta datos de trabajos similares realizados por autores como Liu et al. (2006) quienes reportan un pH final igual a 1, y por otra parte Chou y Lee (2009) quienes reportan un pH final igual a 3 aproximadamente. De acuerdo a la información bibliográfica se puede deducir que el pH final alcanzado dependerá de las condiciones de trabajo (p.5; p. 26).

7. Una vez que el pH permaneció relativamente constante se detuvo la ebullición y el producto obtenido fue sometido a un proceso de lavado mediante centrifugación a 4 000 rpm por 10 minutos y por 2 veces consecutivas con el fin de eliminar el FeCl_2 disuelto en la fase acuosa y conservar únicamente las nanopartículas de hematita retenidas en la fase sólida.

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama de flujo del proceso seguido para la síntesis de nanopartículas de hematita coloidal.

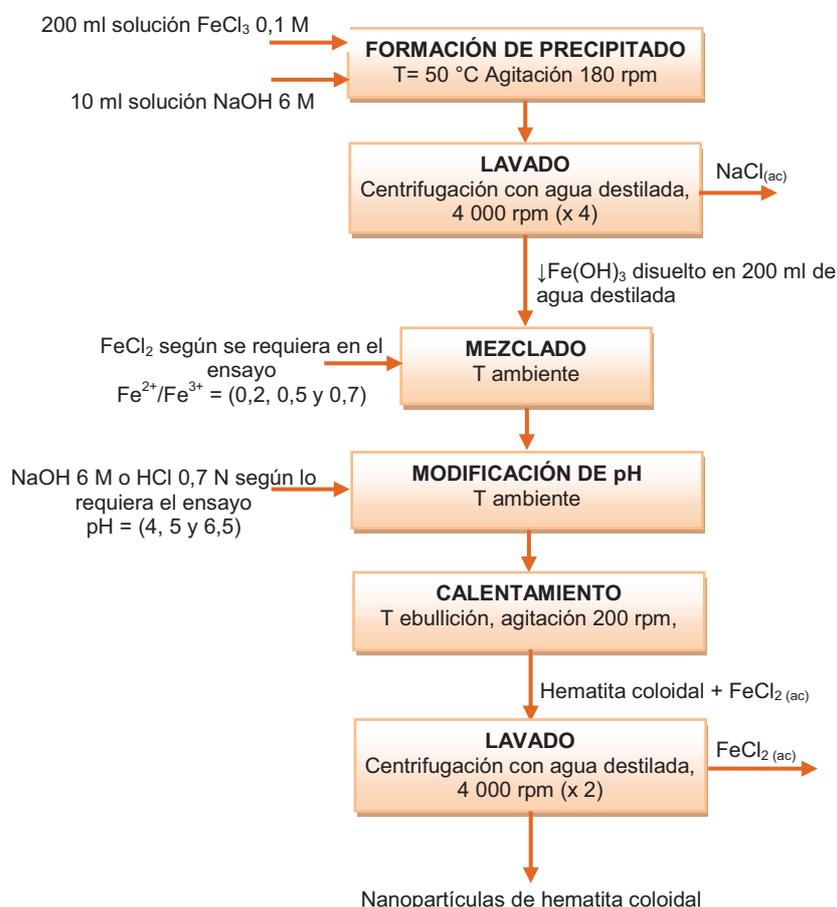


Figura 2.3. Diagrama de flujo de la síntesis de nanopartículas de hematita en estado coloidal

8. Para tener una idea preliminar del compuesto obtenido de la síntesis se comparó el color que adquiere la mezcla reaccionante con los indicadores de color de óxidos de hierro propuestos por Schwertmann y Cornell (2000) que se muestran en el Anexo II (p. XV).

9. El producto logrado de cada ensayo fue sometido a un análisis de tamaño de partícula mediante DDL para preseleccionar las condiciones de trabajo en las cuales se obtuvieron partículas con diámetros menores a 100 nm.

Los experimentos escogidos después de estas pruebas de descarte fueron sometidas a un análisis de DRX de los cuales se determinó la composición mineralógica de cada uno.

10. La mejor opción se definió según el ensayo en el que se obtuvo la mayor concentración de hematita. El procedimiento empleado para los análisis de tamaño de partícula y composición mineralógica se describen a continuación.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ POR DISPERSIÓN DE LUZ LÁSER, MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Para determinar la influencia del Fe^{2+} y del pH sobre el tamaño, morfología y composición química de las partículas obtenidas, se caracterizó el producto de cada ensayo mediante diferentes técnicas tales como dispersión dinámica de luz (DDL), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX), respectivamente. A continuación se describen los ensayos realizados para la caracterización.

2.4.1. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL

Para determinar el tamaño de las partículas en estado coloidal se utilizó la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DDL). Después de varias preliminares se definió como mejor opción la que se describe a continuación:

1. Del producto obtenido al final de la reacción se tomó una alícuota de 1 ml de hematita coloidal y se diluyó en 100 ml de agua destilada. Esta dilución se sonicó a 20 Hz por 5 minutos en el equipo de ultrasonido Misonix Ultrasonic Liquid Processors.
2. Se llenó las $\frac{3}{4}$ partes de la celda de análisis con la solución sonicada y se colocó en el compartimento de muestra.
3. Se procedió con el análisis del tamaño de partícula en el equipo de DLS Brooken Haven 90 Plus que se muestra en la Figura 2.4, junto con el esquema de funcionamiento de esta técnica. El tiempo de decantación que se utilizó para este

proceso fue 5 minutos y se utilizó el software 90 Plus Particle Sizing con el que se obtuvo el diagrama de distribución de tamaño de partícula.

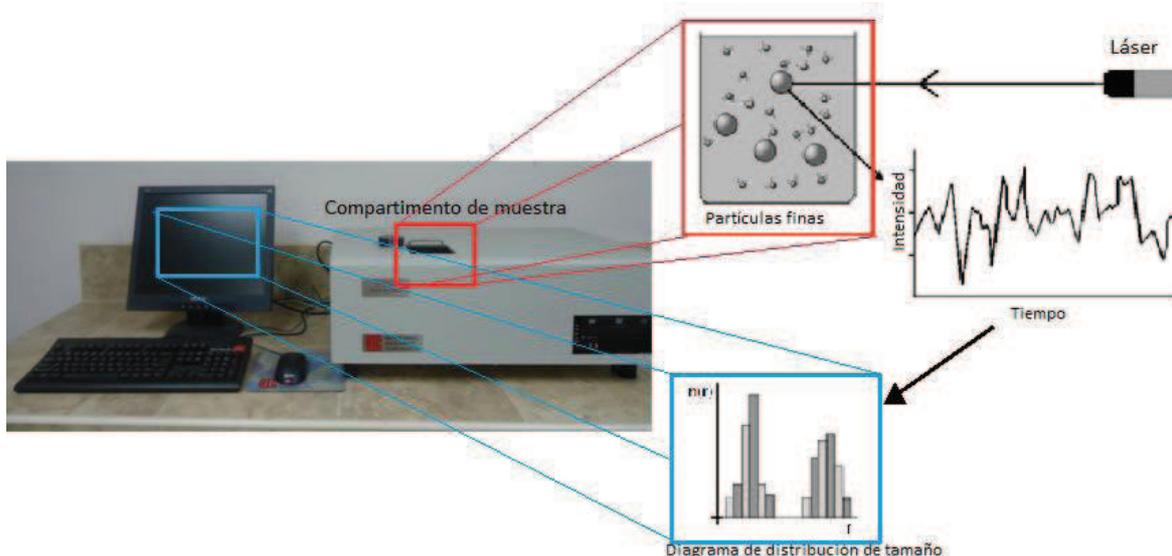


Figura 2.4. Equipo y esquema de Dispersión Dinámica de Luz Láser Brookhaven 90 Plus, Laboratorio de nuevos materiales - Escuela Politécnica Nacional

Este análisis fue empleado en la preselección de ensayos, para determinar las condiciones en las que se obtuvieron partículas con diámetros menores a 100 nm. Las muestras de estos tamaños de partícula se sometieron a la determinación de composición mineralógica.

2.4.2. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL

Para determinar la composición mineralógica de la hematita sintetizada se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Para este análisis las nanopartículas de hematita coloidal fueron sometidas a un proceso de secado a una temperatura de 100 °C por un periodo de 8 horas en la estufa. El producto obtenido después del secado fue molido en un mortero y almacenado en una bolsa con cierre hermético.

Las muestras pulverizadas fueron enviadas al Departamento de Metalurgia Extractiva de Escuela Politécnica Nacional para el análisis de DRX. Este análisis

permitió conocer la composición mineralógica y obtener el difractograma de las muestras analizadas.

El procedimiento general que se utiliza para esta técnica inicia con la pulverización del material cristalino que va a ser analizado. Después de esto se coloca una pequeña cantidad de muestra en un portamuestras y esta a su vez en la cámara para muestras. Un haz de rayos X incide sobre la muestra y genera una señal la cual es detectada y luego convertida por un sistema de transformación de señal que la plasma en una imagen correspondiente al difractograma de la muestra analizada con el que se puede determinar su composición mineralógica.

De la caracterización mineralógica de las muestras preseleccionadas se determinó el ensayo en el cual se obtuvo la mayor cantidad de hematita en un mismo tiempo de reacción para todos los experimentos. El producto obtenido del experimento en el que se logró la mayor cantidad de hematita fue caracterizado mediante MEB para determinar su morfología

2.4.3. DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA

La morfología de las nanopartículas de hematita se determinó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello se utilizó el equipo ASPEX, PSEM eXpresTM y se trabajó según el siguiente procedimiento.

1. Las nanopartículas de hematita coloidal fueron sometidas a un proceso de secado a una temperatura de 100 °C por un periodo de 8 horas en la estufa Venticell 404. El producto obtenido después del secado fue molido en un mortero.
2. Se tomó una pequeña cantidad de muestra, menor a 1 mg, y se colocó sobre el papel de carbón de doble faz y este a su vez en el portamuestras del equipo.
3. Finalmente se realizó el escaneo de la muestra para lo cual se trabajó con una energía igual a 20 keV y se obtuvo la micrografía correspondiente a la imagen magnificada del aspecto morfológico de las nanopartículas de hematita.

2.5. DETERMINACIÓN DEL pH Y LA RELACIÓN EN MASA [Fe₂O₃/Cr⁶⁺] QUE PERMITA LA MAYOR REMOCIÓN DE CROMO (VI) DE SOLUCIONES SINTÉTICAS

El esquema del equipo utilizado se muestra en la Figura 2.5.

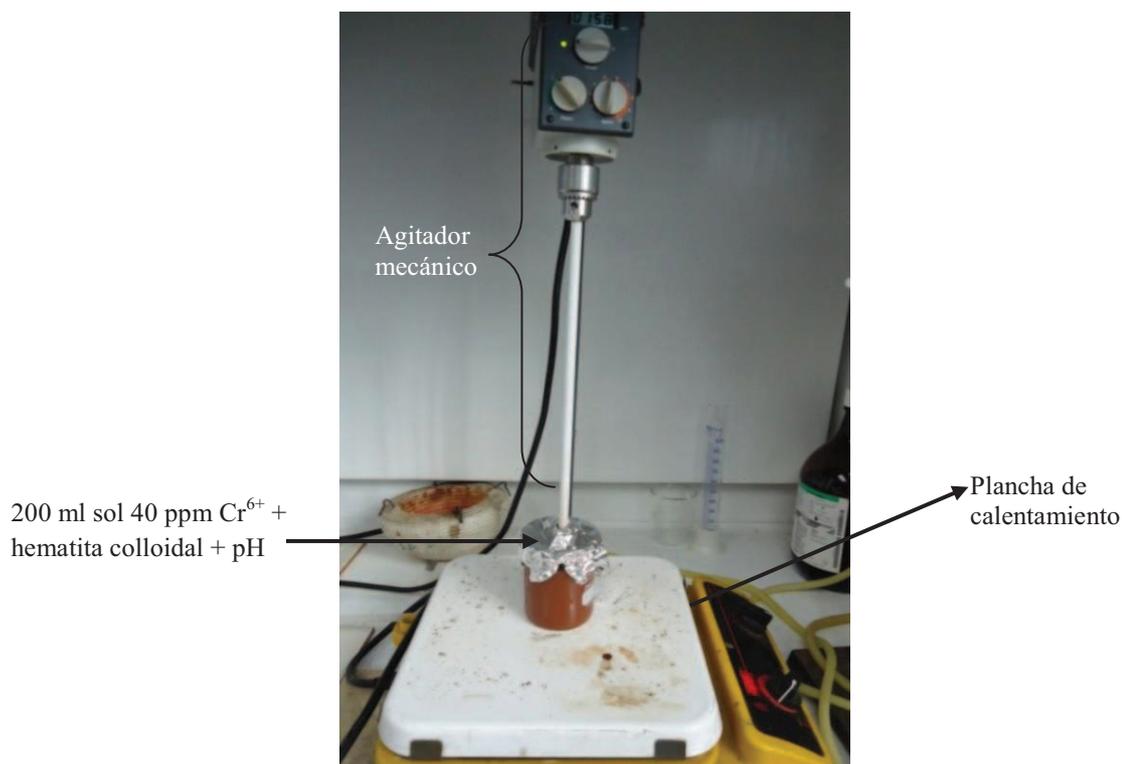


Figura 2.5. Equipo utilizado en la remoción de cromo hexavalente

Para la remoción de Cr⁶⁺ de soluciones sintéticas se utilizaron soluciones de CrO₃ con una concentración de 40 ppm, NaOH 6M y HCl 0,5 N. Las cantidades de reactivos requeridas para cada ensayo fueron calculadas y se detallan en el Anexo III.

Los ensayos se realizaron según el siguiente procedimiento.

1. Para cada ensayo se utilizaron 200 ml de una solución sintética de Cr⁶⁺ de concentración conocida e igual a 40 ppm, a la cual se le añadió la cantidad de hematita coloidal correspondiente al ensayo en curso. Posteriormente se modificó el pH utilizando una solución de NaOH para aumentar el valor del mismo o una solución de HCl para reducirlo. Para el proceso de remoción se utilizaron nanopartículas de hematita coloidal sintetizadas bajo las condiciones del

experimento escogido como mejor ensayo de la primera fase. Se empleó el modelo experimental 3^2 con una repetición en el punto central, esto permitió evaluar las distintas combinaciones de pH y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$. En la Tabla 2.2 se muestran dichas variaciones y la nomenclatura con la que se identificaron a los experimentos.

La nomenclatura de la Tabla 2.2 se define de la siguiente forma: *R* simboliza remoción; las letras *A*, *B* y *C* corresponden a las diferentes condiciones de relación en peso $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ y los números 1, 2, 3 hacen referencia a las distintas condiciones de pH en las que se trabajó. El asterisco (*) denota el punto central y corresponde al ensayo que se realizó por duplicado.

Tabla 2.2. Condiciones e identificación de ensayos para la remoción de Cr^{6+}

			$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$		
			150	200	250
			<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
pH	2,0	<i>1</i>	RA1	RB1	RC1
	4,0	<i>2</i>	RA2	RB2*	RC2
	6,0	<i>3</i>	RA3	RB3	RC3

2. La hematita nanoparticulada se mantuvo en contacto con la solución de 40 ppm de Cr^{6+} por un tiempo de 4 horas durante el cual se mantuvo una temperatura de 50°C y agitación constante con velocidad igual a 180 rpm.

3. Al final de las 4 horas la mezcla se dejó en reposo por una 1 hora y finalmente se centrifugó a 4 000 rpm por 15 minutos. La solución sobrenadante fue recuperada y los sólidos precipitados fueron almacenados en un recipiente destinado para dicho uso.

Por otra parte, para evitar la reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+} por efecto del pH, se utilizó el diagrama de Pourbaix, presentado anteriormente en la Figura 1.16, para definir el rango de pH de trabajo, el cual se estableció entre 2,0 y 6,0. Los procesos que se llevaron a cabo durante la remoción de Cr^{6+} de las soluciones sintéticas se resumen en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 2.6.

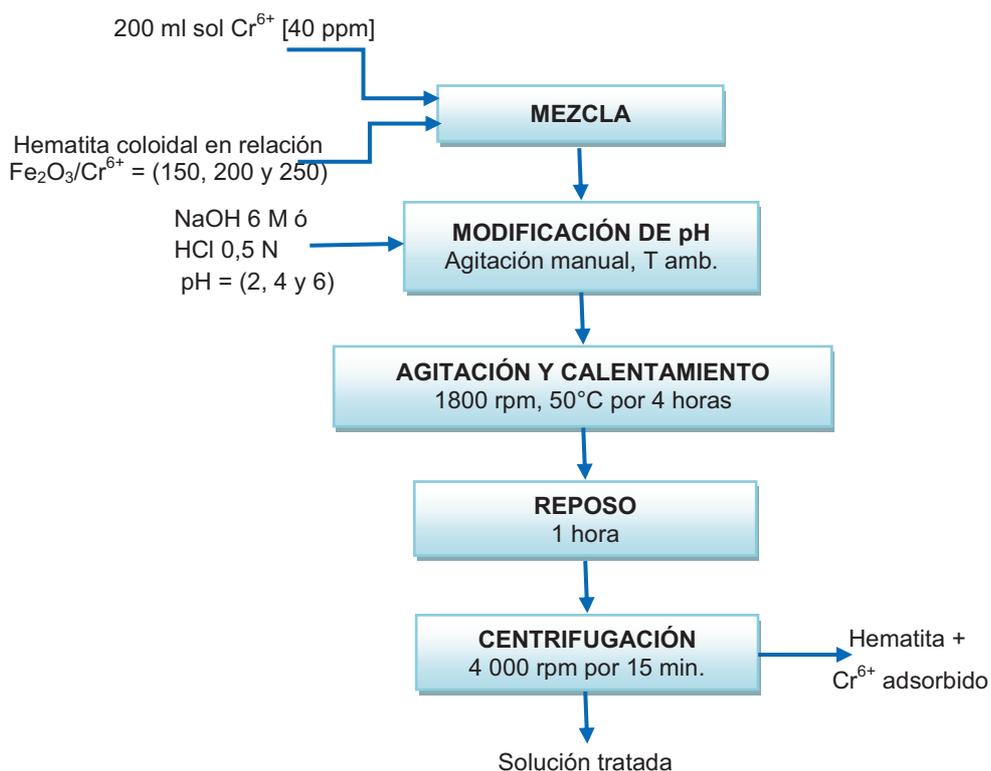


Figura 2.6. Diagrama de flujo del proceso de remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas con nanopartículas de hematita coloidal

4. La solución recuperada después de la centrifugación fue enviada al Departamento de Metalurgia Extractiva para un análisis de cromo total mediante la técnica de absorción atómica en el equipo AAnalyst 300, Perkin Elmer. Este ensayo permitió determinar la cantidad remanente de Cr^{6+}
5. Con los resultados de concentración remanente de Cr^{6+} en las soluciones tratadas se pudo determinar el porcentaje de remoción para cada ensayo y con esto se pudo establecer las condiciones de pH y carga de hematita con las que se obtuvo el mayor porcentaje de remoción.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del trabajo realizado según los métodos y modelos experimentales detallados en el Capítulo 2. Además, se estudia la influencia del Fe^{2+} y del pH en la obtención de nanopartículas de hematita coloidal y su capacidad para remover Cr^{6+} de soluciones sintéticas.

3.1. INFLUENCIA DEL Fe^{2+} Y EL pH EN LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL

La síntesis de nanopartículas de hematita coloidal mediante el MPC involucra la obtención de un producto intermedio correspondiente al $\text{Fe}(\text{OH})_3$ el cual fue sometido a un proceso cíclico de lavado y centrifugado como se mencionó en el Capítulo 2. Del análisis EDX en busca de elementos metálicos que se realizó a la muestra de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se obtuvo que esta presentaba únicamente Fe como elemento metálico. Esto permitió definir que el número de lavados realizados fue el correcto para eliminar impurezas correspondientes al NaCl producido durante la formación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Además se determinó la morfología del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mediante MEB. Esto permite observar el cambio de aspecto geométrico que se produce por la transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 .

En la Figura 3.1 se puede observar tanto el resultado del análisis de EDX como la morfología que presenta el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La cual muestra es un material con geometría de lados rectos. Es decir, se pueden ver triángulos, cuadrados, hexágonos, etc.

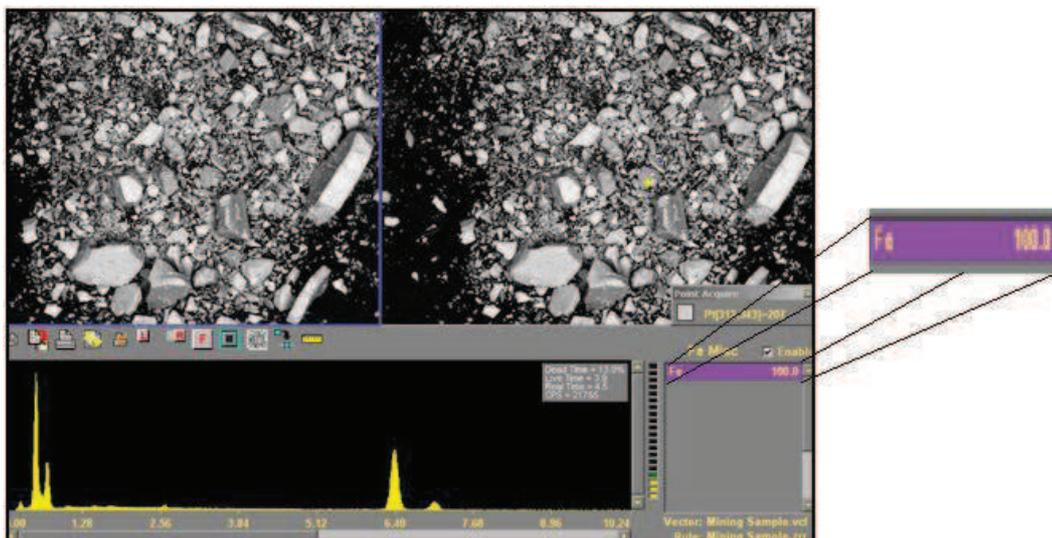


Figura 3.1. Micrografía del precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ luego de 4 ciclos de lavado
Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 500X; WD = 22 mm

Por otra parte, para determinar el tiempo de transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 se evaluaron los siguientes aspectos: el cambio de coloración de la solución de marrón oscuro a marrón rojizo y el pH final alcanzado durante el proceso de síntesis. El color marrón del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cambió a uno rojizo propio de la hematita, que se muestra en la Figura 3.2. Este color se puede comparar con la Figura de colores de los óxidos de hierro propuesta por Schwertmann y Cornell (2000) que se encuentra en el Anexo II. Este factor se puede considerar como un indicativo visual de que el producto obtenido es efectivamente hematita.



Figura 3.2. Coloración anaranjada rojiza observada en los productos de las síntesis de nanopartículas de hematita coloidal

Por otra parte, el pH obtenido de los diferentes ensayos fue medido hasta que se mantuvo relativamente constante como se menciona en el ítem 2.1. El tiempo aproximado en que el pH llegó a ser relativamente constante fue entre 4 horas y 4 horas 30 minutos. Con el fin de que los resultados sean comparables a un tiempo definido se realizaron los ensayos en un tiempo 4 horas de reacción a partir de la transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 para todos los casos. Los valores de pH final obtenidos en cada ensayo se muestran a continuación en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores de pH obtenidos al final de 4 horas de reacción en las diferentes condiciones de trabajo

Ensayo	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	pH_o	pH_f
SA1	0,2	4,0	2,74
SA2	0,5	4,0	2,70
SA3	0,7	4,0	2,65
SB1	0,2	5,0	2,75
SB2	0,5	5,0	2,69 2,65
SB3	0,7	5,0	2,63
SC1	0,2	6,5	2,90
SC2	0,5	6,5	2,69
SC3	0,7	6,5	2,61

El ensayo SB2 corresponde al que se realizó por duplicado y se puede notar que en ambos casos los valores son cercanos a la media del pH final que corresponde a 2,67. Esto muestra que este procedimiento es replicable.

Es oportuno mencionar que según Liu et al. (2006) al culminar la reacción de transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 se logra un valor de pH igual a 1. Por otra parte, Chou y Lee (2009), quienes realizaron un trabajo similar al presente, reportan un pH final de 2,8 y 3,0 en condiciones de pH inicial de reacción iguales a 3,0 y 5,0 respectivamente. Esto coincide con los resultados de pH final que se muestran en este trabajo en un tiempo promedio de 4 horas. (p. 5; p. 26)

Los datos de pH finales detallados en la Tabla 3.1 se pueden visualizar en la Figura 3.3. En esta se observa que existe una tendencia repetitiva en los grupos

de pH constante en los que se realizó la variación concentración de Fe^{2+} . Se puede notar que a medida que la carga del ión Fe^{2+} aumenta, el pH final se reduce. Esto es una premisa que indica que la presencia del Fe^{2+} reduce en el tiempo de reacción, si se considera al pH final como un indicativo de fin de la reacción. Esto se comprobará más adelante con los resultados obtenidos.

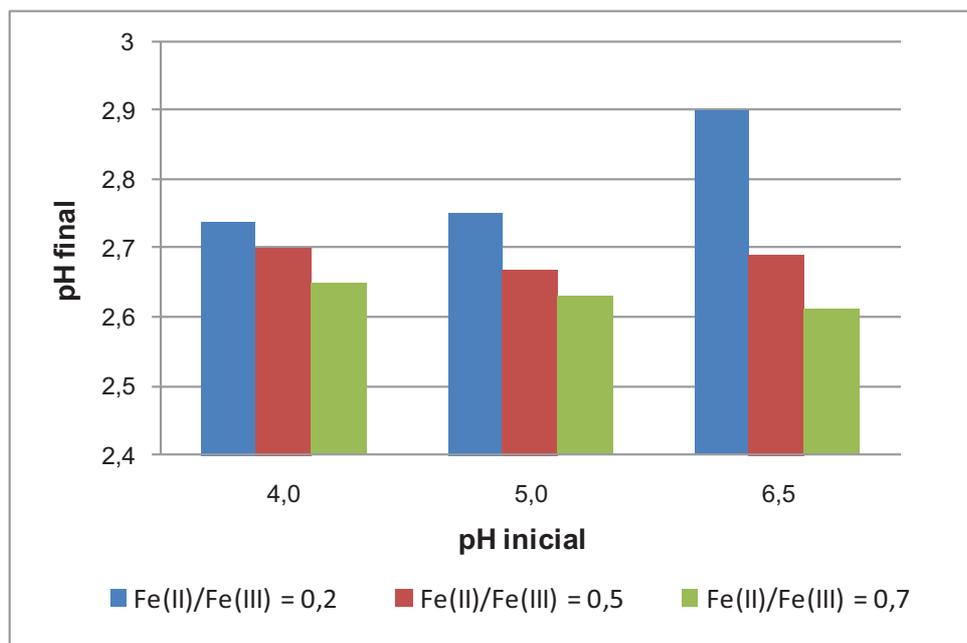


Figura 3.3. pH obtenidos en los distintos ensayos al final de cuatro horas de reacción en función de pH inicial según las distintas cargas $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Por otra parte, se puede notar que cuando el pH inicial es igual a 4,0 o 5,0 los valores de pH final son muy cercanos entre las mismas condiciones de relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Esto puede indicar que el valor final de pH, y por ende el tiempo de reacción, es más fuertemente dependiente de la carga de Fe^{2+} que del pH con el que arranca la reacción de transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 .

Además se puede observar que en los ensayos con pH inicial igual a 6,5 la tendencia a obtener un pH final menor mientras mayor es la concentración de Fe^{2+} es más evidente. Cabe señalar que los valores de pH finales logrados en pH inicial igual a 6,5 son notoriamente diferentes a los que se obtuvieron a pH 4,0 y 5,0. Este comportamiento se acentúa en los casos en que se experimentó con una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2. Esto puede indicar que en esta condición

el pH es una variable de mayor influencia sobre el tiempo de reacción. Esta conducta se puede presentar por la baja concentración de Fe^{2+} lo que hace que se observe un comportamiento semejante al de una reacción en ausencia del aditivo. Es decir, mientras menor es el pH en el que arranca la transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 menor es el tiempo requerido para lograr la transformación completa. (Liu et al. 2004, p. 203)

Cabe anotar que la definición previa de tiempo de reacción facilitó el estudio de la influencia de las variables de concentración de Fe^{2+} y del pH sobre el tamaño de partícula y morfología. Como se mencionó anteriormente, todos los ensayos y comparaciones se realizaron con un tiempo de reacción de 4 horas. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de la variación de los mencionados parámetros sobre el tamaño de partícula.

3.1.1. INFLUENCIA DEL IÓN Fe^{2+} Y DEL pH SOBRE EL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE HEMATITA SINTETIZADA

El parámetro más importante que define a una nanopartícula como tal es su tamaño, por lo que las partículas de hematita sintetizadas fueron caracterizadas mediante DDL. Este método de análisis permitió conocer el diámetro hidrodinámico de las partículas y el diámetro promedio, con lo cual se determinó el efecto de la concentración del ión Fe^{+2} y del pH sobre el tamaño de las partículas de hematita obtenidas de los distintos ensayos.

En la Figura 3.4 se muestra el reporte de distribución de tamaño de partícula del producto obtenido bajo las condiciones del ensayo SA1 junto con el respectivo diagrama de distribución de diámetro en el cual se puede visualizar dos grupos de diámetros hidrodinámicos de partícula.

Al observar el reporte se puede ver que estos grupos están en dos rangos de medida. El uno se encuentra entre 60,8 y 79,7 nm mientras que el otro está entre 251,3 y 352,3 nm. Lo mismo ocurre en el análisis de tamaño de partícula de los demás productos obtenidos en los distintos ensayos. A continuación en la tabla

3.2 se muestra los diámetros dinámicos de partícula de mayor intensidad en cada grupo de la curva bimodal detectado por el equipo de DDL.

Tabla 3.2. Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los distintos ensayos

Ensayo	Diámetro hidrodinámico de partícula del grupo de menor tamaño (nm)		Diámetro hidrodinámico de partícula del grupo de mayor tamaño (nm)	
SA1	70		308	
SA2	79		331	
SA3	432		3 034	
SB1	82		320	
SB2	205	201	783	830
SB3	104		440	
SC1	294		948	
SC2	1595		8 729	
SC3	1733		8 691	

Es probable que el grupo de partículas con tamaños mayores a 100 nm se deba al fenómeno de agregación que presentan las nanopartículas, ya que mientras menor es el tamaño de la partícula mayor es la velocidad de agregación (Thomas et al., 2007, p.330). Otra posibilidad es que las partículas tiendan a coagularse debido a fuerzas electrostáticas propias de las partículas.

De los dos grupos que conforman la curva bimodal, se consideró trabajar con los datos correspondientes al rango de menor medida para todos los casos ya que el objetivo de la presente investigación es el estudio de la hematita de tamaño nanométrico.

Una vez seleccionado el rango de medida a considerarse para el estudio, se escogió el valor con mayor intensidad como una medida representativa de este grupo. Para el ensayo SA1, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.4, este diámetro corresponde a 69,6 nm que equivale a 70 nm. El mismo tratamiento se aplicó para todos los experimentos realizados.

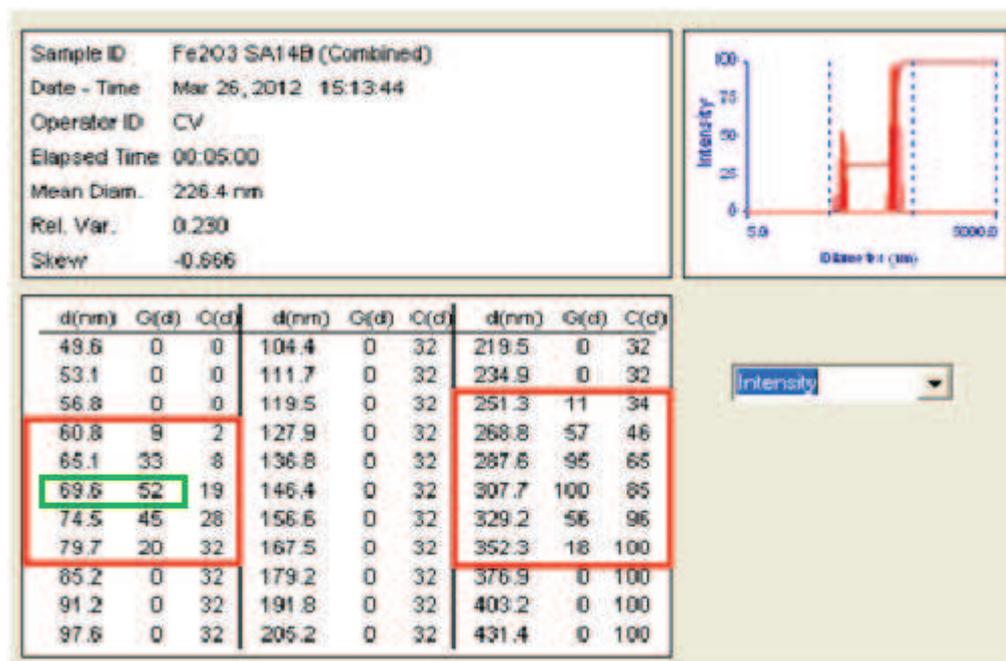


Figura 3.4. Diagrama de distribución de tamaño de partícula del producto obtenido bajo condiciones del ensayo SA1

Los valores de diámetro de partícula que se obtuvieron en cada uno de los ensayos se presentan tabulados en el Anexo IV junto con los diagramas de distribución de tamaño de partículas de todos los ensayos. El mismo criterio que se aplicó para las partículas del ensayo SA1 se utilizó en todos los demás experimentos.

Los valores de diámetros de partícula tabulados en el Anexo IV se pueden observar gráficamente en la Figura 3.5 donde se puede evidenciar con mayor facilidad la variación del diámetro de partícula de los ensayos según el cambio de condiciones de concentración de Fe^{2+} y pH.

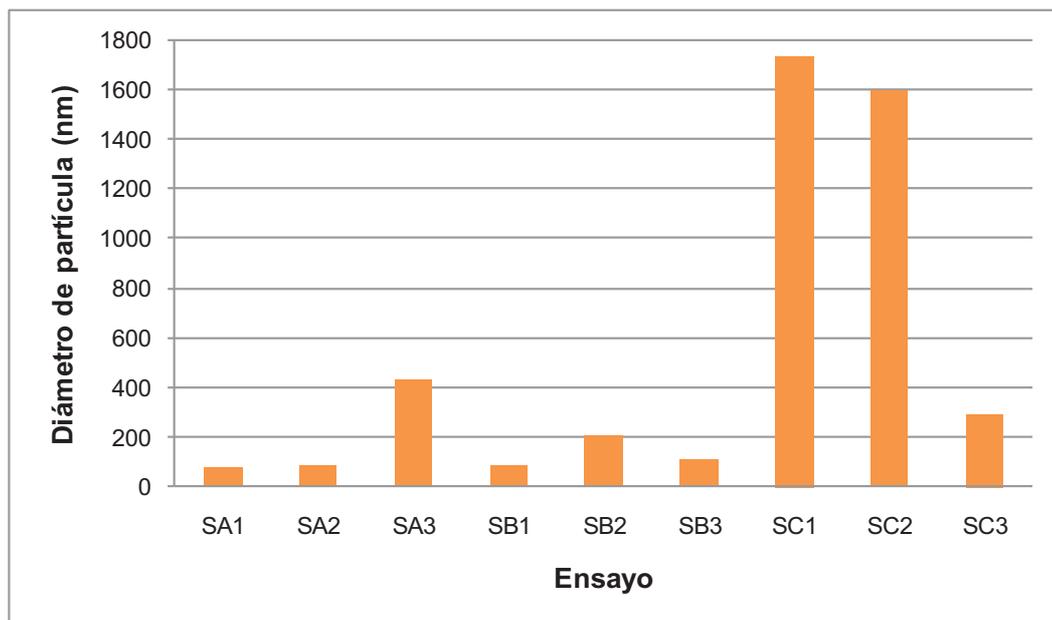


Figura 3.5. Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los diferentes ensayos después de 4 horas de reacción

Una de las condiciones que debe cumplir las partículas para ser denominadas nanopartículas es que su diámetro menor o igual a 100 nm. Esto ocurre en los ensayos SA1, SA2 y SB1. Para analizar la influencia del pH y de la concentración de Fe^{2+} sobre el tamaño de partículas se dividirá a los ensayos por grupos de pH y por grupos de concentración de Fe^{2+} .

Para tener visualizar la influencia del pH sobre el tamaño de partícula se presenta la Figura 3.6, donde se puede ver claramente las tendencias crecientes y irregulares de tamaño de partícula en función del pH.

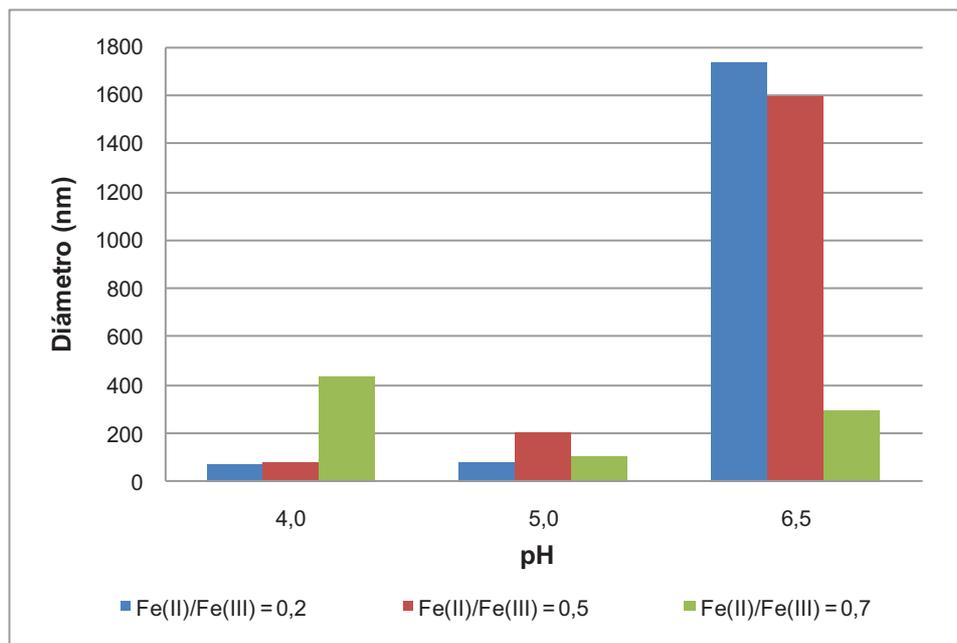


Figura 3.6. Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los diferentes ensayos de síntesis de nanopartículas de hematita en estado coloidal mediante MPC agrupado por concentraciones de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a distintos pH

Al analizar el grupo de ensayos que se realizaron en condiciones de relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 se puede observar que a medida que aumenta el pH aumenta el tamaño de partícula. Este comportamiento es leve al pasar de pH 4,0 a 5,0, pero en el paso de 5,0 a 6,5 es claramente notorio. Un comportamiento semejante se replica cuando la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es igual a 0,5. En este caso el incremento del diámetro de partícula con respecto al pH se manifiesta de forma gradual entre pH 4,0 y 5,0. Sin embargo a pH 6,5 el incremento es de mayor magnitud.

Para los estudios realizados a relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 y 0,5 se puede afirmar que el diámetro de partícula se incrementa a medida que crece el pH y cuando este toma el valor de 6,5 el tamaño de las partículas es sumamente mayor.

Un comportamiento peculiar se presenta en el último grupo de pruebas en las que la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es igual a 0,7. En este conjunto el diámetro de partícula no sigue una tendencia definida ya que de pH 4,0 a pH 5,0 el tamaño de partícula disminuye y de pH 5,0 a pH 6,5 el tamaño de partícula aumenta. Esto

puede indicar que en concentraciones altas de Fe^{2+} la dimensión de las partículas es muy sensible a otros factores que no se han considerado en este trabajo. Cabe mencionar que en todos los casos en los que el pH es 6,5 el diámetro de partícula es mayor a 290 nm, lo que los aleja de ser nanopartículas.

Por otra parte, según Cromières et al. (2002) la velocidad de coagulación aumenta cuando la carga superficial decrece y esta a su vez disminuye cuando las fuerzas electrostáticas repulsivas se debilitan mientras que las fuerzas de atracción como las de Van der Waals se fortalecen y se vuelven predominantes. Esto ocurre cuando el pH es cercano al punto isoeléctrico que en el Capítulo 1 ya se ha mencionado que se encuentra entre 7,0 y 8,5, es por esto que para los casos donde la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es igual a 0,2 y 0,5 el mayor diámetro de partícula se obtiene a pH 6,5 (p. 109).

Además, según el trabajo realizado por Liu et al.(2006), quienes realizan la síntesis catalítica de hematita con una concentración de Fe^{2+} igual a 0,02 y distintos valores de pH correspondientes a 7,0 y 9,0, muestran que el aumento de pH favorece a la reducción de tamaño. Sin embargo, se debe tener en cuenta que este comportamiento se presenta en rangos de pH mayores a 7,0 los cuales no fueron estudiados en este trabajo. De esto se puede deducir que el crecimiento de partícula a pH ácido es distinto al que presenta a pH básico. Es decir que en el rango de pH comprendido entre 4,0 y 6,5 la tendencia es que a mayor pH, mayor tamaño de partícula. Mientras que a pH mayor a 7,0 sucede lo contrario (p. 3)

Aunque el pH final de reacción para todos los casos se encuentra lejano del punto isoeléctrico se puede observar que el pH inicial influye directamente en el diámetro de las partículas, este parámetro también puede estar influenciado por la presencia del ión Fe^{2+} .

Para determinar la influencia de la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ se puede observar inicialmente de la Figura 3.6 el grupo de ensayos realizados a pH 4,0 y 5,0 en el que se muestra que el incremento en la concentración del ión Fe^{2+} es directamente proporcional al diámetro de partícula. Un comportamiento diferente se presenta en el grupo de pH 5,0 y en el grupo de pH 6,5 donde los valores de diámetro de partícula no siguen una tendencia definida, para este grupo se puede

afirmar de manera general que a mayor presencia de Fe^{2+} mayor tamaño de partícula.

En cuanto al grupo de pH 5,0 se observa que en los ensayos con relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,5 se obtienen las partículas de mayor tamaño, mientras que la tendencia para las relaciones molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que van de 0,2 a 0,5 es creciente, la tendencia de relaciones molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que van de 0,5 a 0,7 es decreciente.

De este gráfico se puede reafirmar que a pH 6,5 se obtiene los mayores diámetros de partícula. Además, se puede ver que éste crece con el incremento de concentración del ión Fe^{2+} aunque para todos los casos de este grupo se encuentran fuera de la definición de nanopartícula. Con esta premisa se pueden delimitar las siguientes pruebas únicamente en el rango de pH entre 4,0 y 5,0.

De manera general se puede observar que en los casos en que la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 0,5 y 0,7 se obtienen las mayores dimensiones. Esto se puede explicar con el modelo de las fases de formación de partículas coloidales por precipitación en soluciones homogéneas y además los modelos propuestos por Liu et al. (2006) y Chou y Lee (2009) quienes afirman que la presencia del ión Fe^{2+} favorece a los mecanismos paralelos que participan en la reacción de formación de hematita mediante MPC, como se señaló en el ítem 1.3.1 de este trabajo. Con esto se puede determinar que la alta concentración de ión Fe^{2+} hace que la agregación de las partículas nanométricas primarias se produzca con mayor velocidad debido al efecto catalítico del Fe^{2+} . Por lo cual una concentración alta del Fe^{2+} puede favorecer a la reducción de tiempo de reacción pero afecta negativamente el tamaño nanométrico ya que la agregación de las partículas será más acelerada y formará aglomerados de mayores dimensiones con lo cual se pierde la característica de nanopartícula requerida para esta investigación.

Una vez realizado el análisis y comparados los resultados, se han escogido los probables mejores ensayos según el diámetro de partícula obtenidos. De esta observación se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Mejores ensayos según el análisis de diámetro de partícula de hematita nanoparticulada en estado coloidal obtenidas mediante MPC

Ensayo	Condiciones de reacción		Diámetro (nm)
	pH _o	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	
SA1	4,0	0,2	70
SA2	4,0	0,5	79
SB1	5,0	0,2	82

En la Tabla 3.3 se puede notar que el aumento de pH a una misma relación de Fe²⁺/Fe³⁺ favorece al incremento de tamaño de partícula. Esto denota la clara influencia que tiene el pH en el tamaño de partícula y su vez se observa que en un mismo pH el incremento en la concentración de Fe²⁺ hace que el diámetro de partícula también crezca, en resumen a pH y concentración de Fe²⁺ altos el diámetro de partícula es mayor. Los experimentos que se muestran en la Tabla 3.3 fueron estudiados mediante DRX, para determinar su composición mineralógica y obtener sus difractogramas.

3.1.2. INFLUENCIA DEL Fe²⁺ Y DEL pH SOBRE EL TIEMPO DE REACCIÓN Y LA COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

A continuación se presenta los difractogramas de los productos obtenidos de los ensayos SA1, SA2 y SB1 para determinar el ensayo en el que se ha logrado la mayor cantidad de hematita en el tiempo de 4 horas de reacción. Seguido se muestran los difractogramas de estos mismos ensayos pero a un tiempo de 3 horas para determinar el estado de la reacción a ese tiempo. Más adelante se expone la evolución de la reacción del ensayo SB1 con lo cual se puede determinar los productos intermedios formados durante la reacción.

El producto de los ensayos SA1, SA2 y SB1 fueron analizados mediante DRX, de estos ensayos se obtuvieron los difractogramas que se muestran en las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9.

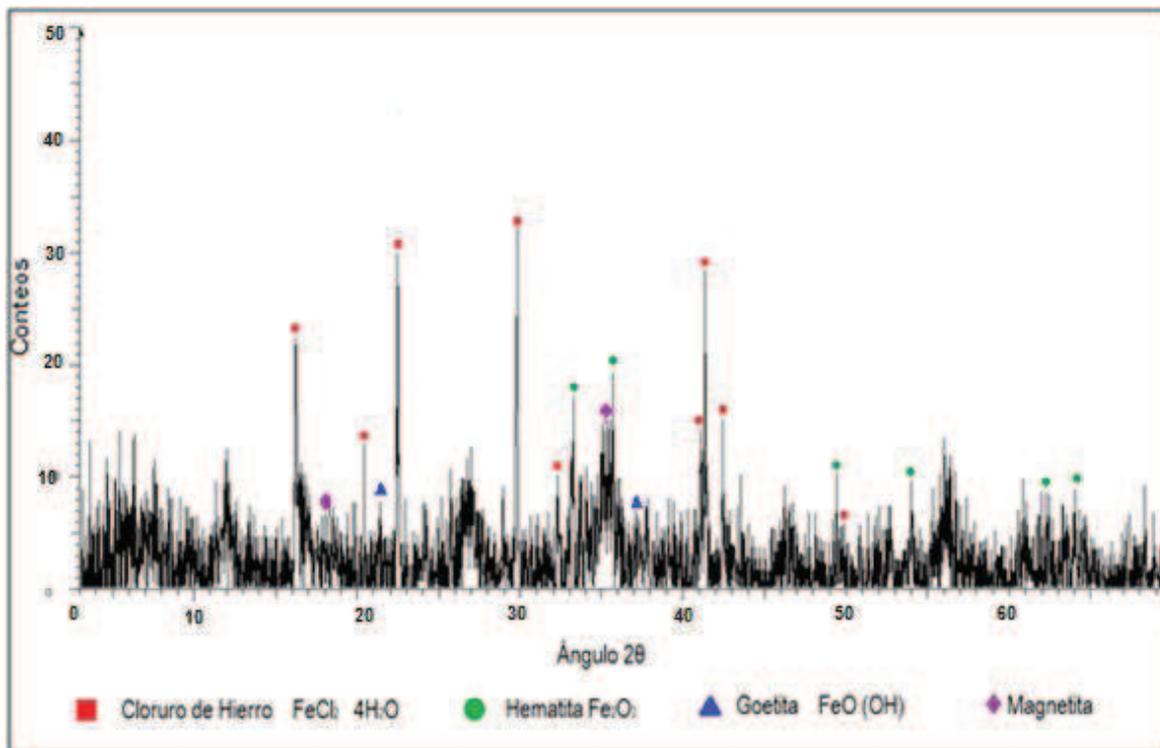


Figura 3.7. Difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción del ensayo SA1 (pH= 4,0 y $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,2$)

En la Figura 3.7 se muestra el difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción bajo los parámetros de pH inicial de reacción y concentración de Fe^{2+} del ensayo SA1. En esta imagen se puede notar la presencia de cloruro ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) que se ha utilizado como catalizador para esta reacción y se ha conservado como tal, el siguiente producto de mayor intensidad corresponde a la hematita, seguido por la goetita, una pequeña presencia de magnetita y una cantidad de material amorfo.

La goetita y magnetita se pueden considerar como productos intermedios a la obtención de hematita. Cabe señalar que bajo las condiciones de este experimento se obtuvo el menor tamaño de partícula pero no se ha logrado la mayor conversión. A continuación en la Figura 3.8 se presenta el difractograma del producto resultante del ensayo SA2 después de 4 horas de reacción.

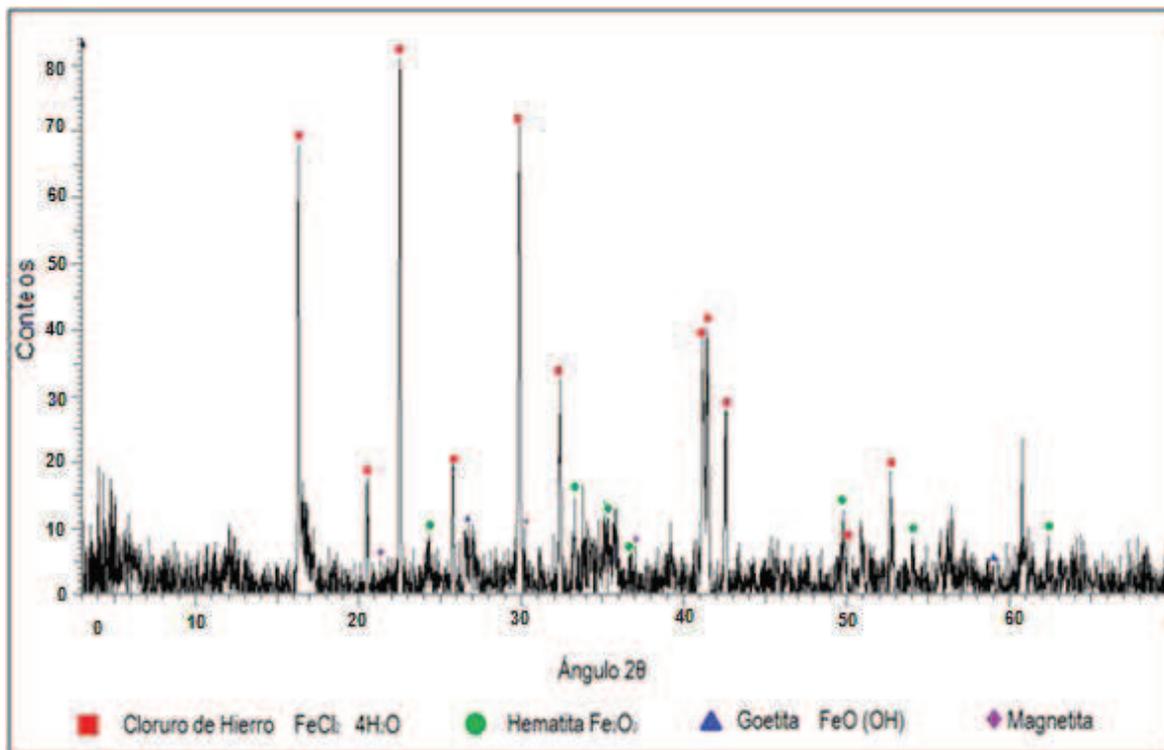


Figura 3.8. Difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción del ensayo SA2 ($\text{pH} = 4,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$)

Inicialmente, al comparar este difractograma con el obtenido del ensayo SA1 se puede apreciar que la cantidad de material amorfo es menor. Por lo tanto el ruido es menor, lo que puede indicar que la conversión a material cristalino es mayor en estas condiciones. Por otra parte, aún se presentan goetita y magnetita en baja intensidad como parte de la composición de esta muestra, por lo que se podría presumir que la reacción aun no ha concluido. En contraste con el anterior difractograma se observa que la intensidad de la hematita es menor, pero esto se debe a que la línea base tiene menor cantidad de ruido, además esta se ve opacada por la intensidad del $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que es mayor que en el difractograma del ensayo SA1 debido a que la concentración de este compuesto en el ensayo SA2 es mayor que en el SA1. Finalmente, en la Figura 3.9 se presenta el difractograma de la muestra obtenida en las condiciones del ensayo SB1.

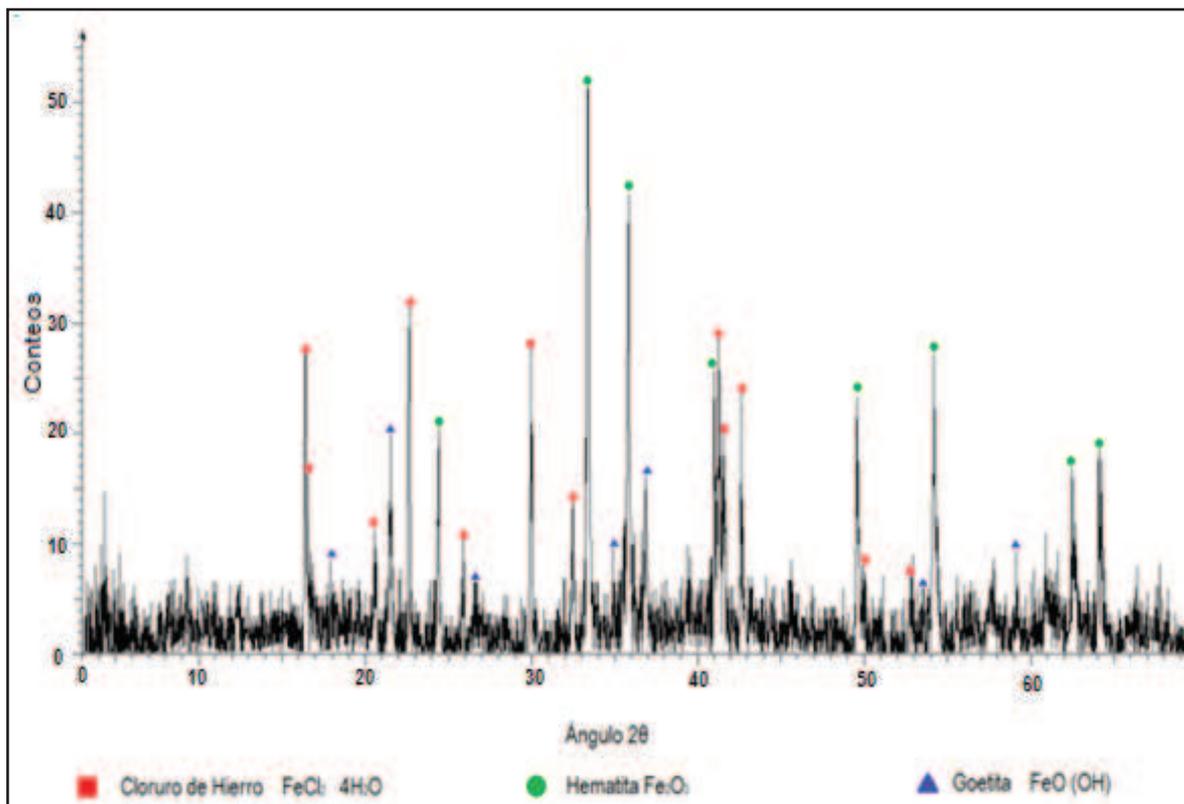


Figura 3.9. Difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción del ensayo SB1 (pH= 5,0 y $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,2$)

De la comparación con los dos difractogramas anteriores es evidente que la cantidad de material amorfo es menor, la magnetita ya no es parte de la composición mineralógica de la muestra analizada y la intensidad de la hematita es mucho mayor.

En la Figura 3.9 se puede observar que el producto obtenido a las 4 horas de reacción bajo las condiciones del ensayo SB1 corresponde a una mezcla de hematita Fe_2O_3 , Goetita $FeO(OH)$ Cloruro de hierro $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y una baja cantidad de material amorfo. De esto se puede determinar que la magnetita se ha transformado a hematita, probablemente por redisolución a temperatura de ebullición, como se menciona en el trabajo realizado por Chou y Lee (2009) quienes determinan que la magnetita se forma como producto intermedio cuando la reacción se da a pH 7,0 y que esta misma se redisuelve a temperatura de ebullición para formar la hematita. Asimismo, advierte que a pH mayores a 7,0 la magnetita se vuelve estable (p. 25)

Por otra parte, la goetita no se ha transformado en su totalidad a hematita. Es posible que esto se deba a la estabilidad termodinámica similar que presentan entre la hematita y la goetita. Durante la nucleación, la formación de la hematita compite con la formación de la goetita la cual se produce por disolución de la ferrihidrita, Sin embargo, la formación de goetita se puede evitar mientras mayor sea la temperatura de reacción o se trabaje en presión de vacío.

Para eliminar el FeCl_2 se realizó un lavado como se describe en el capítulo anterior. El producto obtenido después del lavado fue secado y analizado por DRX, de lo cual se obtuvo el difractograma que se presenta en la Figura 3.10.

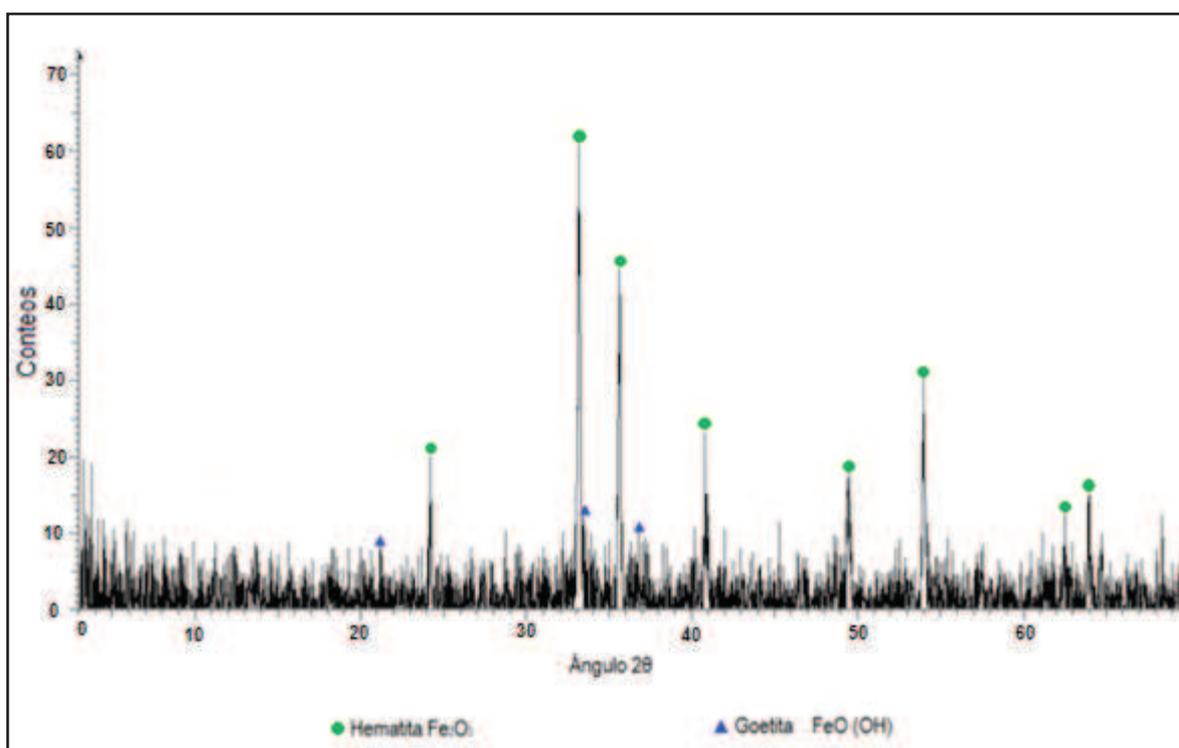


Figura 3.10. Difractograma del producto obtenido a las 4 horas de reacción del ensayo SB1 y posteriormente lavado ($\text{pH} = 5,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$)

En el presente trabajo se obtuvo nanopartículas con la composición mineralógica que se presenta en la Figura 3.10 en un tiempo de 4 horas. A pesar que este tiempo es mucho mayor a los 40 minutos logrados por Chou y Lee (2009) quienes trabajaron con una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,75$ y pH inicial igual a 5,0, se puede considerar que el resultado obtenido es satisfactorio al comparar con los resultados obtenido por Berrones y Lascano (2009) quienes mediante el MPC obtienen únicamente ferrihidrita después de 5 horas de reacción a un pH igual a

6,0 y para lograr obtener hematita se realiza un proceso adicional de calcinación a 500°C por un tiempo de 2 horas. Asimismo los resultados expuestos por Liu et al. (2004) muestran que se puede obtener hematita mediante MPC en un tiempo cercano a 9 horas de reacción a pH inicial igual a 5,0. Con esta comparación se puede confirmar que la presencia del Fe^{2+} reduce el tiempo de reacción para la obtención de hematita por el MPC (p. 24; p. 95; p. 205).

La calcinación es un proceso por el cual se puede obtener hematita a partir de goetita y para comprobar esto la muestra de hematita obtenida del ensayo SB1 fue lavada y calcinada a una temperatura de 500 °C por un tiempo de 2 horas, de este producto se obtuvo el difractograma que se muestra en el Anexo V. En este se evidencia que la goetita ya no es parte de la muestra con lo que se puede afirmar que ésta se ha transformado en totalidad a hematita. Además, el material amorfo se ha reducido notoriamente (Schwetermann y Cornell, 2000, p. 129).

Cabe acotar que el objetivo de este trabajo es aprovechar las características de las nanopartículas de hematita en estado coloidal ya que el proceso de secado y mas aún el de calcinado hace que estas partículas se confinen y su tamaño sea mayor. Por lo tanto, estos procedimientos adicionales solo se realizaron con fines de comprobar la hipótesis durante el trabajo.

Adicionalmente, para determinar la influencia de la concentración de Fe^{2+} en el tiempo de reacción se realizaron los ensayos a pH 5,0 con las distintas relaciones molares $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Se ha escogido trabajar en pH 5,0 ya que las nanopartículas de menor diámetro y mayor concentración de hematita se lograron obtener a pH igual a 5,0.

Por otra parte, como un estudio adicional, se trabajó con el ensayo SB1 y se analizaron las muestras a distintos tiempos mediante DRX para determinar los productos intermedios que se forman durante la reacción, se eligió este ensayo ya que este corresponde al ensayo de mejores características.

Para establecer la influencia de la carga $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre el tiempo de transformación de hidróxido de hierro a hematita se realizaron los ensayos bajo las condiciones SB1, SB2 y SB3, es decir pH igual a 5,0 y relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

iguales a 0.2, 0.5 y 0.7, respectivamente. Los productos obtenidos a las tres horas de reacción fueron analizados mediante difracción de rayos X. En la Figura 3.11 se muestran los difractogramas obtenidos a las 3 horas de reacción. Como se puede observar los difractogramas muestran presencia de cloruro ferroso, magnetita y goetita, los cuales se encuentran identificados en la misma figura.

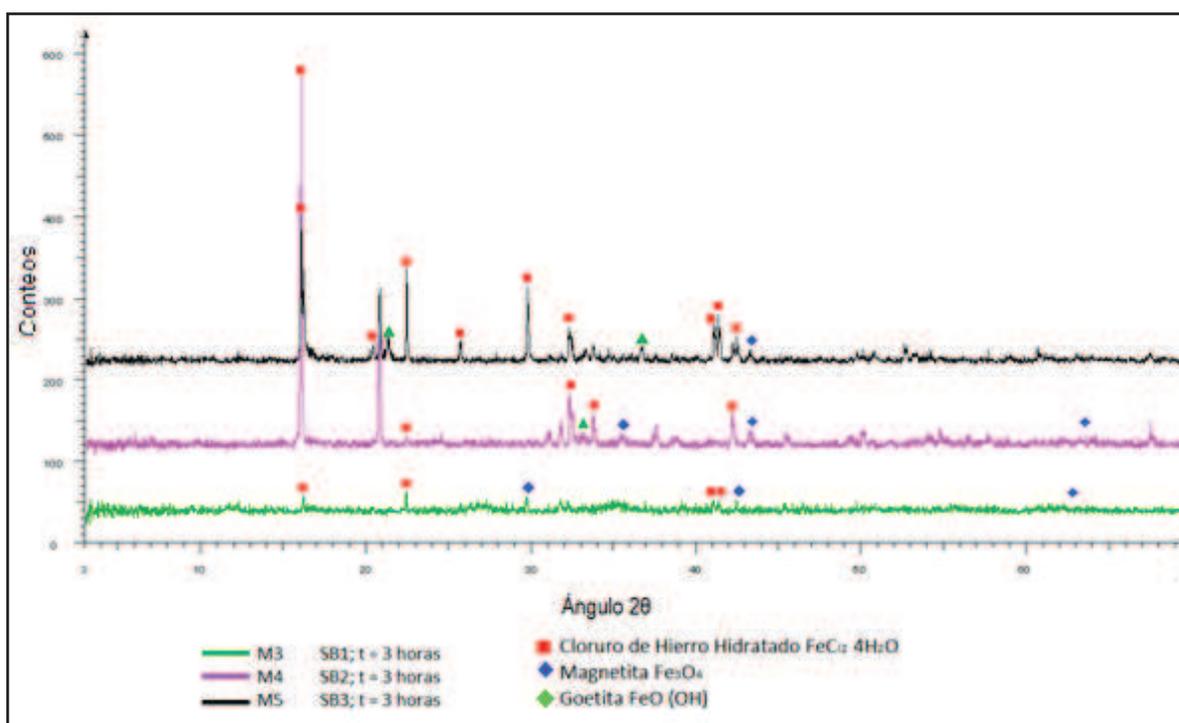


Figura 3.11. Difractograma de los productos obtenidos de la síntesis de nanopartículas de hematita mediante MPC en presencia de Fe^{2+} a las 3 horas de reacción de los productos obtenidos de los ensayos SB1, SB2 Y SB3

De acuerdo a los estudios realizados por Chou y Lee (2009) los posibles productos intermedios que se forman durante la reacción a pH 5 corresponden a hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y goetita FeOOH . Estos productos se transforman por calentamiento en hematita y otra parte correspondiente al catalizador regresa a su forma inicial como cloruro ferroso FeCl_2 . En el presente trabajo, según los difractogramas de la Figura 3.11, los productos intermedios formados a pH 5,0 y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,7 corresponden a goetita FeOOH , cloruro ferroso FeCl_2 y adicionalmente magnetita Fe_3O_4 , se puede asumir que el FeCl_2 para estas instancias ha regresado a su

estado inicial y que además la presencia del mismo puede inducir a la formación de magnetita como producto intermedio. (p.25)

Según la Figura 3.11 la mayor cantidad de magnetita se presenta en los ensayos SB2 y SB3. Es decir, en los casos en que la relación molar Fe^{2+}/Fe^{3+} es mayor a 0,2 la presencia de magnetita y goetita es mayoritaria al comparar con el ensayo SB1, además la goetita se presenta con mayor intensidad en el difractograma del ensayo SB3. Con esto se puede deducir que la presencia de Fe^{2+} influye directamente en la formación de los productos intermedios. Es decir que mientras mayor sea la relación molar Fe^{2+}/Fe^{3+} los productos intermedios se forman en menor tiempo y por ende el producto final correspondiente a la hematita también se formará en menor tiempo.

La presencia de productos intermedios formados en el ensayo SB3 presentan una mayor intensidad al compararlos con los de los demás ensayos analizados. Esto se puede deber a que la mayor presencia de Fe^{2+} favorece a los mecanismos paralelos de dilución/reprecipitación y por otro la transformación catalítica en estado sólido que proponen Liu et al. (2006) en su trabajo. (p.5)

Por otro lado, Liu et al. (2004), afirman que el mecanismo de formación de la hematita a partir de $Fe(OH)_3$ mediante MPC también se conforma por los mismos mecanismos propuestos por Liu et al (2006) y que en pH cercano al punto isoeléctrico el mecanismo que predomina es el de transformación catalítica en estado sólido. Sin embargo, en ausencia del ión Fe^{2+} el tiempo que se requiere para esta transformación a una temperatura cercana a los $100^{\circ}C$ y pH igual a 5 es de 9 horas (p. 203). Con esto se comprueba que la presencia del $FeCl_2$ actúa como un catalizador.

En cuanto a la formación de la hematita a condiciones del ensayo SB1 los productos intermedios se determinaron por ensayos de DRX a diferentes tiempos, 1, 2 y 3 horas. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.12. En estas se puede apreciar que inicialmente a la 1 hora de reacción existe una gran cantidad de material amorfo, casi no se identifica presencia de goetita o magnetita, se logra observar una cantidad de $FeCl_2$ que al pasar a las 2 y 3 horas

reduce su intensidad. Con esto se puede decir que el FeCl_2 participa en el mecanismo de reacción paralelo y en la formación de los productos intermedios.

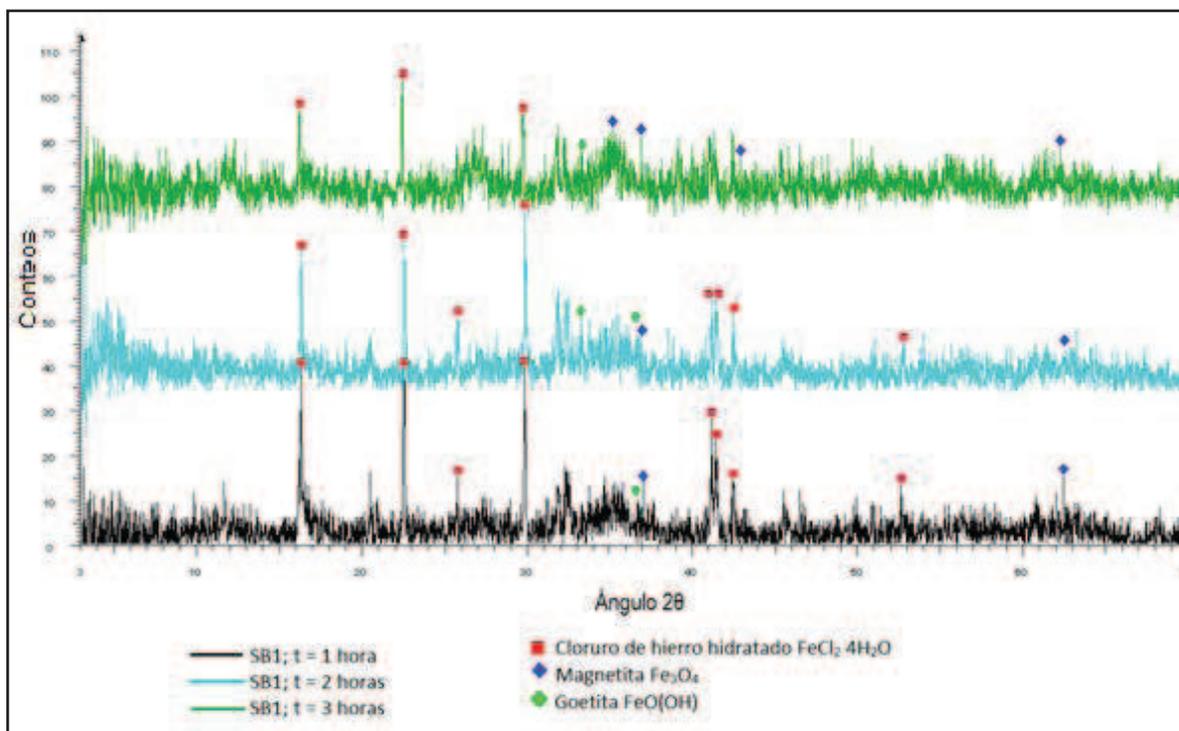


Figura 3.12. Difractograma de los productos intermedios obtenidos a las 1, 2 y 3 horas de reacción del ensayo SB1 ($\text{pH} = 5,0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$)

De las discusiones previas se puede afirmar que la mayor actividad del catalizador se da a partir de la tercera hora ya que para la cuarta hora la hematita se encuentra totalmente desarrollada. Esto se evidencia en el difractograma del producto obtenido a las cuatro horas de reacción según las condiciones del ensayo SB1 como se mostró anteriormente. Además coincide con el comportamiento de reducción de pH con el tiempo como se muestra en la Figura 3.13.

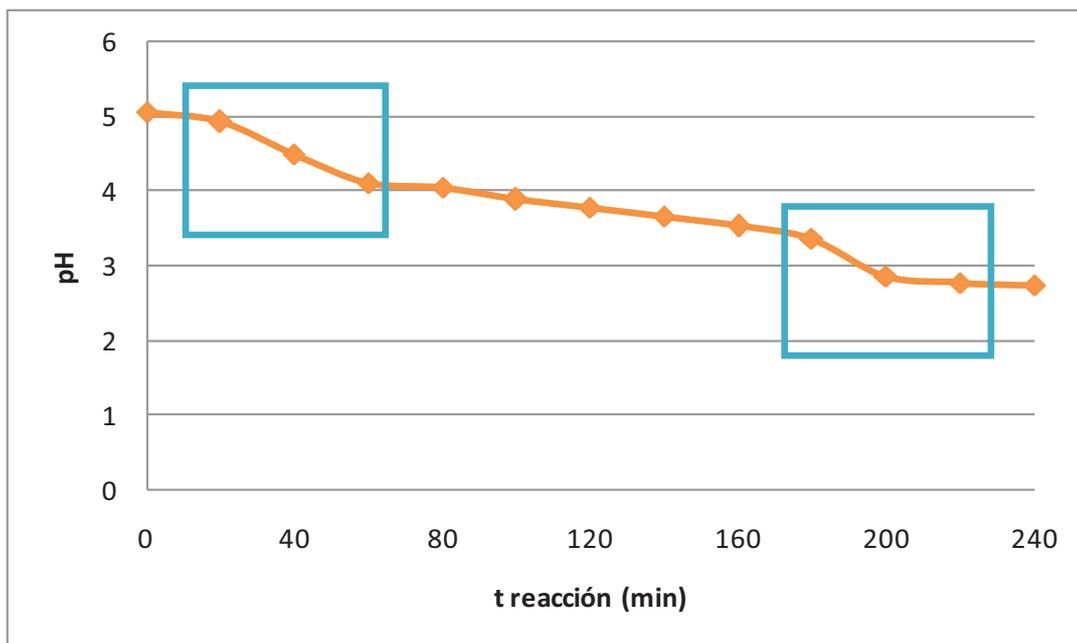


Figura 3.13. Reducción de pH en el tiempo de reacción del ensayo SB1 (pH= 5,0 y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$)

En la Figura 3.13 se puede observar que el pH tiene cambios fuertes en dos tramos de la reacción, el uno se da entre los 0 y 60 minutos y el otro entre los 180 y 240 minutos que corresponde al tramo de la última hora de reacción. Esto puede indicar que la acción del catalizador es mayor en dichos tiempos, lo cual explica que a la tercera hora únicamente se han formado productos intermedios como se puede observar en la Figura 3.12, pero a la cuarta hora según la Figura 3.9 ya existe hematita formada con menor cantidad de material amorfo y presencia de goetita. Además, esto coincide con la estabilización del pH ya que a partir del minuto 200 el pH se vuelve casi constante.

Adicionalmente se puede decir que entre las ventajas que presenta el método utilizado en este trabajo es la facilidad de eliminar el catalizador regenerado mediante lavados, esto permite obtener un producto de alta pureza. La presencia del goetita no se considera como contaminación en este trabajo ya que esto es producto de la reacción pero no es un agente externo como es el caso del FeCl_2 que actuó como catalizador o las soluciones de NaOH o HCl utilizadas para la modificación de pH de la suspensión de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Una de las posibles razones para que no se haya logrado la reacción en un tiempo de 1 hora o menos, es la

oxidación del Fe^{2+} . Esto puede ser evitado, según Liu et al. (2006), al utilizar una atmósfera de nitrógeno puro (p. 5).

Por otra parte, las condiciones de pH en las que se obtiene el menor tiempo de reacción coincide con el trabajo realizado por Liu et al (2006) quien propone que el menor tiempo de reacción se logra entre pH 4,0 y 5,0, aunque para dicho estudio en el que se obtiene hematita mediante MPC en ausencia de aditivos, el tiempo mínimo corresponde a 8 horas (p. 203)

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL OBTENIDAS

A continuación se presentan las características de tamaño, composición mineralógica y morfología de las nanopartículas de hematita coloidal obtenidas a pH 5,0 y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 por un tiempo de 4 horas de transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 , ya que estas fueron las condiciones de síntesis que permitieron obtener la mejor muestra de nanopartículas de hematita coloidal.

3.2.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL

Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DDL) se determinó el tamaño de partícula de hematita en estado coloidal, el diagrama de distribución de tamaño es el que se presenta en la Figura 3.14 en la cual se puede observar una curva bimodal que muestra la presencia de dos grupos de tamaños de partículas. Una de las probables causas es el magnetismo que deben tener las partículas del tamaño nanométrico que hace que las partículas se aglomeren y aumenten su tamaño. Otra posibilidad puede ser la atracción electrostática propia de las partículas.

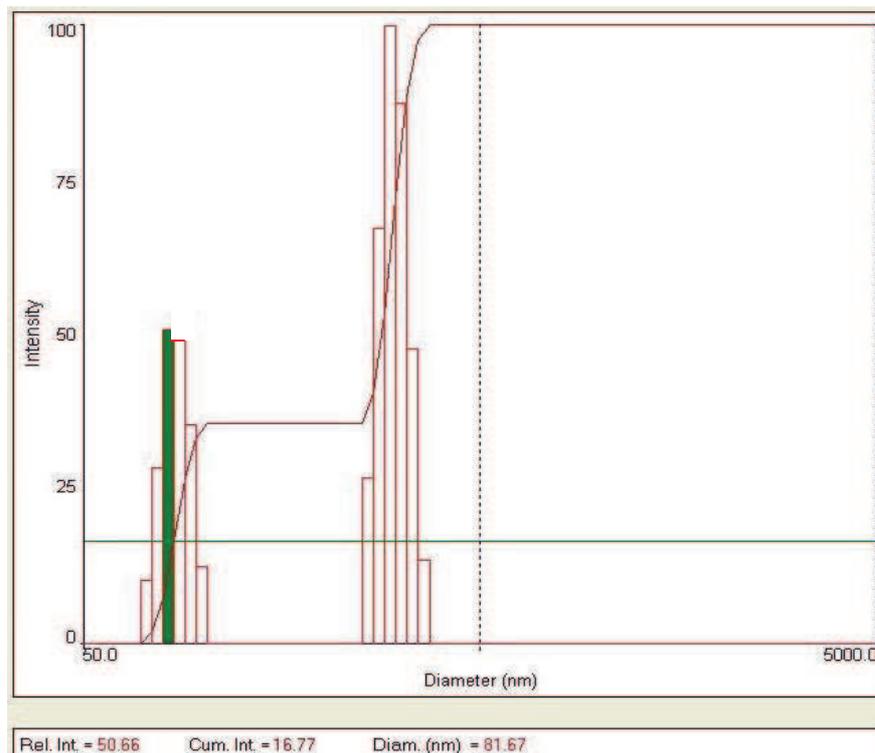


Figura 3.14. Diagrama de dispersión de tamaño de las nanopartículas de hematita en estado coloidal obtenidas mediante el MPC del ensayo SB1 ($\text{pH} = 5$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$, t reacción = 4 h)

De la Figura 3.14 se puede observar que el diagrama de distribución de tamaño está conformado por dos curvas, de las cuales se escogió trabajar con la que abarca las partículas de menor tamaño y de esta se consideró el tamaño de partícula que mayor intensidad presenta, el cual corresponde a 82 nm. Es decir, bajo las condiciones correspondientes a experimento SB1 en el cual se sintetizó nanopartículas de hematita a pH inicial igual a 5,0 y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2.

3.2.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL OBTENIDAS

Las nanopartículas de hematita en estado coloidal obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1 en un tiempo de reacción de 4 horas fueron sometidas a un proceso de secado como se indica en el punto 2.2 y posteriormente fueron

analizadas mediante la técnica de DRX para determinar la composición mineralógica del producto obtenido.

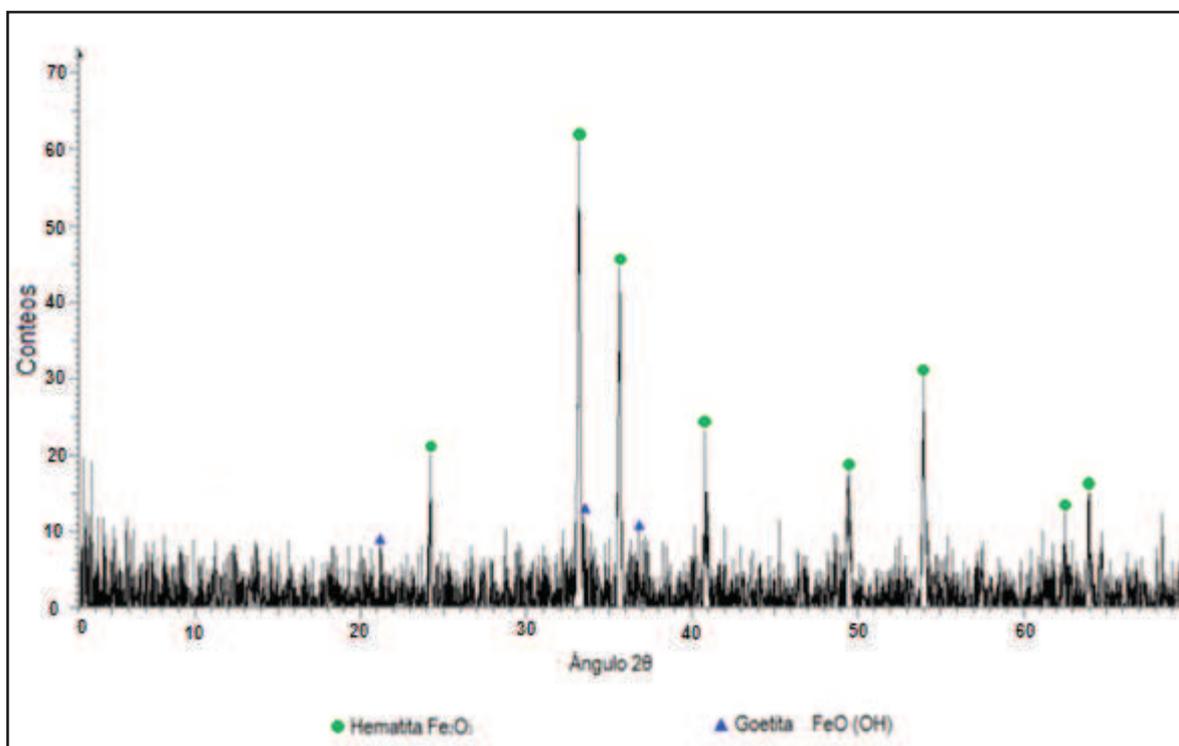


Figura 3.15. Difractograma obtenido del análisis de DRX de la muestra de hematita obtenida bajo las condiciones del ensayo SB1 y lavada con agua destilada

Según se muestra en el difractograma de la Figura 3.15 se puede estimar que la composición del producto obtenido es aproximadamente un 90% hematita, el restante 10% lo comparten entre la goetita y material amorfo.

Después del lavado y secado se determinó que el peso final obtenido es de 1,94 g, la determinación del peso fue realizado como se muestra en el Anexo VI.

3.2.3 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA COLOIDAL OBTENIDAS

En la micrografía que se muestra en la Figura 3.16 se exponen las partículas de hematita obtenidas a pH 5,0 y relación molar Fe^{2+}/Fe^{3+} igual a 0,2, las mismas que muestran una morfología esférica. Además, se puede evidenciar que sobre

las partículas más grandes existen anexadas otras de menor tamaño. Esto permite tener un indicio acerca de las características particulares de la hematita en tamaño nanoparticulado que es el magnetismo ya que una de las causas de la aglomeración de las nanopartículas de óxidos de hierro es el gran magnetismo que adquieren en la escala nanométrica. Con esto se podría confirmar que el carácter débilmente ferromagnético de la hematita en tamaño volumétrico desaparece y se convierte en magnético o superparamagnético debido a la reducción de tamaño. (Badker et al., 1999, p 61; Corredor y Echeverria, 2007, p. 996)

Actualmente en el país la nanotecnología es una ciencia reciente, aunque a nivel mundial ya se encuentre en auge. Por esto aún no se dispone de todos los equipos necesarios para la caracterización de este tipo materiales. Para una mejor demostración del superparamagnetismo de las nanopartículas de hematita sería necesario realizar un estudio del magnetismo de estas nanopartículas por medio de espectroscopia Mössbauer.

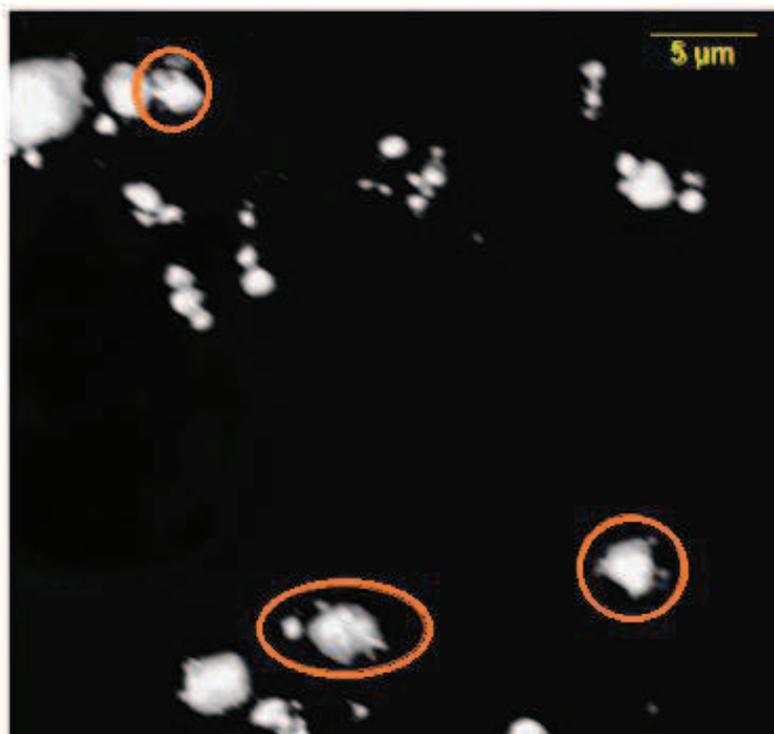


Figura 3.16. Micrografía de las nanopartículas de hematita obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1 (pH= 5,0 y $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,2$, t reacción = 4 h) Condiciones de la micrografía: 20,0 keV; 4 000X; WD = 18 mm

A más de lo mencionado, se puede acotar que existió un cambio en el aspecto morfológico de las partículas al transformarse de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 . Esto se puede afirmar al comparar las micrografías de la Figura 3.1 con la Figura 3.16.

Como corroboración del trabajo efectuado se puede realizar varias comparaciones con trabajos de otros autores quienes han utilizado el MPC para la síntesis de hematita nanoparticulada, esto se resume en la Tabla 3.4 que se presenta a continuación, donde se compara el tiempo de reacción requerido para la obtención de nanopartículas de hematita, y el tamaño y morfología del producto final.

Tabla 3.4. Comparación entre nanopartículas de hematita obtenidas en este y otros trabajos

Nanopartículas de hematita	Método de síntesis	Tiempo reacción	Tamaño (nm)	Morfología	Composición
Sintetizada por Cromières et al.	MPC	48 h	145	Esféricas	Hematita
Sintetizada por Berrones y Lascano	MPC	5 horas de ebullición	---	---	Ferrihidrita
Sintetizada por Berrones y Lascano	MPC + Calcinación	5 + 2 horas de calcinación	74	Cuasi esférica	Hematita + trazas de cloruro de sodio
Sintetizada por Liu et al.	MPC en presencia de Fe^{2+} en atmósfera de N_2	1 hora	60 - 80	Esféricas	Hematita
*Sintetizadas en este trabajo bajo las condiciones del ensayo SB1	MPC en presencia de Fe^{2+}	4 horas	82	Esféricas	Hematita + goetita

(Cromeries et al., 2002, p.104; Berrones y Lascano, 2009, p. 91; Liu et al, 2006, p. 2)

*Sintetizada en el presente trabajo

De este cuadro resumido se puede observar la coincidencia en morfología de las partículas en todos los casos, con esto se comprueba que el método de precipitación controlada es útil para obtener nanopartículas de hematita de forma esférica y que la presencia de un aditivo como el ión Fe^{2+} no ha afectado el resultado de morfología esperado.

Por otra parte, se confirma que la presencia del Fe^{2+} actúa como catalizador ya que reduce el tiempo de obtención de nanopartículas de hematita a 4 horas cotejado con el producto obtenido por Berrones y Lascano (2009) quienes

trabajan con el mismo MPC pero en ausencia de Fe^{2+} y como resultado obtiene ferrihidrita a las 5 horas de reacción y requiere un proceso térmico adicional para deshidratar la ferrihidrita y obtener hematita. Asimismo, se puede notar que en comparación con la hematita coloidal sintetizada por Cromières et al. (2002) el tiempo de reacción requerido en el presente trabajo se reduce a la doceava parte de este. Esto corrobora la actividad catalítica que presenta el Fe^{2+} en la obtención de nanopartículas de hematita coloidal mediante MPC. (p. 94; p. 103)

Para determinar la eficiencia del uso de las nanopartículas de hematita coloidal sintetizadas en este se realizaron ensayos de remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas y los resultados obtenidos de esta remoción se compararon con los de remoción Cr^{6+} con hematita de tamaño volumétrico obtenidos en el trabajo de Singh et al. 1993 (p. 1813).

3.3. INFLUENCIA DEL pH Y RELACIÓN $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ EN LA REMOCIÓN DE Cr^{6+} DE SOLUCIONES SINTÉTICAS

La segunda parte de esta investigación consistió en utilizar las nanopartículas de hematita coloidal de mejores características obtenidas en la primera fase de este estudio para aplicarlas en la remoción de Cr^{6+} presente en soluciones sintéticas.

Se debe mencionar que los óxidos de hierro son conocidos como adsorbentes naturales que se encuentran como componentes del suelo y son parte de arcillas que se utilizan en tratamientos de aguas residuales. Adicionalmente se debe acotar que la hematita es utilizada como un modelo de adsorbente debido a su estructura cristalina compuesta de octaedros (Ward, 2008, p. 365, Kersting et al., 1999, p. 56, Shen et al., 2009, p.216).

El fundamento de la remoción de Cr^{6+} con nanopartículas de hematita en estado coloidal es la adsorción, el cual es un fenómeno superficial. Por lo tanto el grado de adsorción está relacionado directamente con el área superficial específica del adsorbente, mientras que su capacidad de adsorción es inversamente proporcional al diámetro de la partícula. (Weber, 2003, p. 241)

Por lo explicado anteriormente, se investiga la eficiencia del uso de nanopartículas de hematita en procesos de remoción de metales pesados y en este caso particular el Cr^{6+} .

Los ensayos se realizaron de forma aleatoria según el modelo experimental que se propuso en el ítem 2.3 y se trabajó bajo las condiciones que se indican en este mismo literal. Para cada prueba de remoción se realizó una síntesis de nanopartículas de hematita coloidal obtenidas a pH inicial de reacción igual a 5,0 y relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2.

Por otra parte, el color de la muestra tratada resulta ser un indicador de la cantidad de Cr^{6+} presente en la solución, cabe indicar que la muestra inicial tiene una concentración igual a 40 ppm de Cr^{6+} , por lo cual, su coloración es amarilla intensa como se puede ver en la Figura 3.17.



Figura 3.17. Coloración amarillo intenso de la solución sintética de Cr^{6+} de concentración 40 ppm

En el Anexo VI se resumen los resultados de concentración de Cr^{6+} remanente de las soluciones tratadas con los diferentes pH y carga de nanopartículas de hematita coloidal y con un tiempo de contacto de 4 horas. Asimismo se muestra los porcentajes de remoción logrados en las distintas condiciones de tratamiento

de las soluciones sintéticas de Cr^{6+} . Los análisis de Cr^{6+} remanente se ejecutaron por absorción atómica en las instalaciones del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional.

El ensayo RB2 corresponde al punto central del modelo experimental aplicado a esta fase de la investigación por lo cual se realizó por duplicado y para las siguientes observaciones, cálculos y discusiones se trabajó con el promedio de los resultados.

De los datos tabulados en el Anexo VII se observa que en todos los ensayos de remoción se ha logrado reducir la concentración de Cr^{6+} con lo cual se puede afirmar que las nanopartículas de hematita en estado coloidal son efectivas para la remoción de Cr^{6+} .

Para observar de manera general el efecto que tienen la carga de hematita y el pH en la remoción de Cr^{6+} , los ensayos realizados bajo las distintas condiciones se resumen en gráfico de la Figura 3.18.

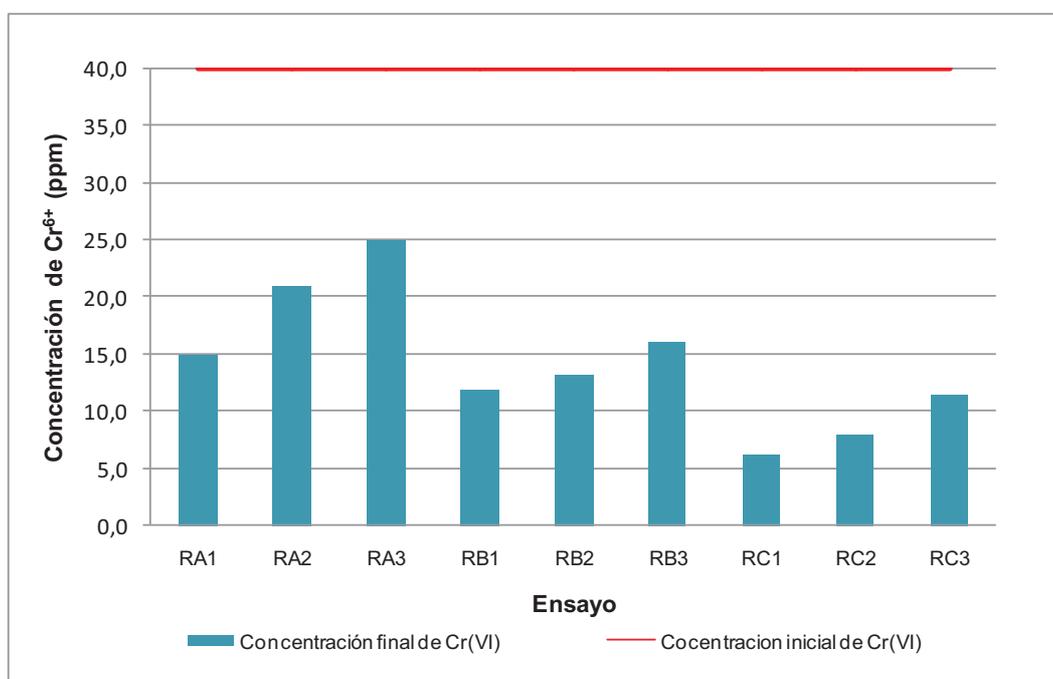


Figura 3.18. Concentración remanente de Cr^{6+} después de los ensayos de remoción de Cr^{6+} utilizando nanopartículas de hematita en estado coloidal

Como se puede observar en la Figura 3.18, los valores de concentración remanente más bajos obtenidos son 6,2 ppm, 8 ppm y 11,4 ppm, correspondientes a los ensayos RC1, RC2 y RC3 respectivamente.

Por otra parte, la Figura 3.19 permite observar que el porcentaje de remoción es variable entre un ensayo y otro, el porcentaje de remoción varía entre 37,5 % y 84,5%. Todos los ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones de agitación, temperatura y tiempo de contacto, como se indica en la metodología detallada en el Capítulo anterior. Por lo tanto, la variación del porcentaje de remoción entre un experimento y otro se debe al pH y a la carga de hematita nanoparticulada con los que se trabajó en cada ensayo. El objetivo de esta parte del trabajo es precisamente, determinar la influencia del pH y la carga de hematita nanoparticulada en estado coloidal sobre la remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas.

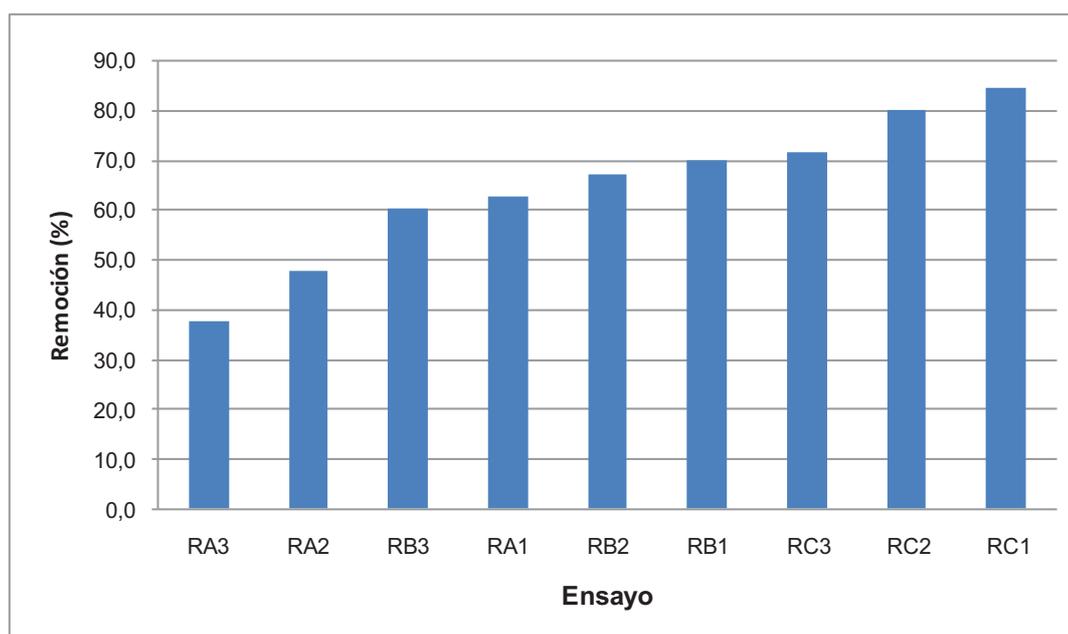


Figura 3.19. Porcentajes de remoción en orden ascendentes de los ensayos de remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas

En los ensayos realizados se ha variado tanto el pH como la carga de hematita utilizada para la remoción. Para determinar la influencia de cada uno de estos parámetros se analizaron los resultados obtenidos de acuerdo a las siguientes

consideraciones i) carga de hematita variable y pH constante y ii) pH variable y carga de hematita constante.

De acuerdo a los resultados expuestos en la Figura 3.20 se puede observar que a pH constante el porcentaje de remoción es mayor a medida que la carga de hematita aumenta, es decir que la remoción de Cr^{6+} es directamente dependiente de la carga de hematita nanoparticulada. Sin embargo, es notorio que a valores de pH entre 2,0 y 4,0 dicha tendencia es marcada. Asimismo, se puede observar que a medida que el pH aumenta la remoción de Cr^{6+} se vuelve mayormente dependiente de la carga de hematita, ya que a pH 6.0 la diferencia en el porcentaje de remoción entre un ensayo y otro es mayor al compararlo con los casos de pH 4,0 y pH 2,0.

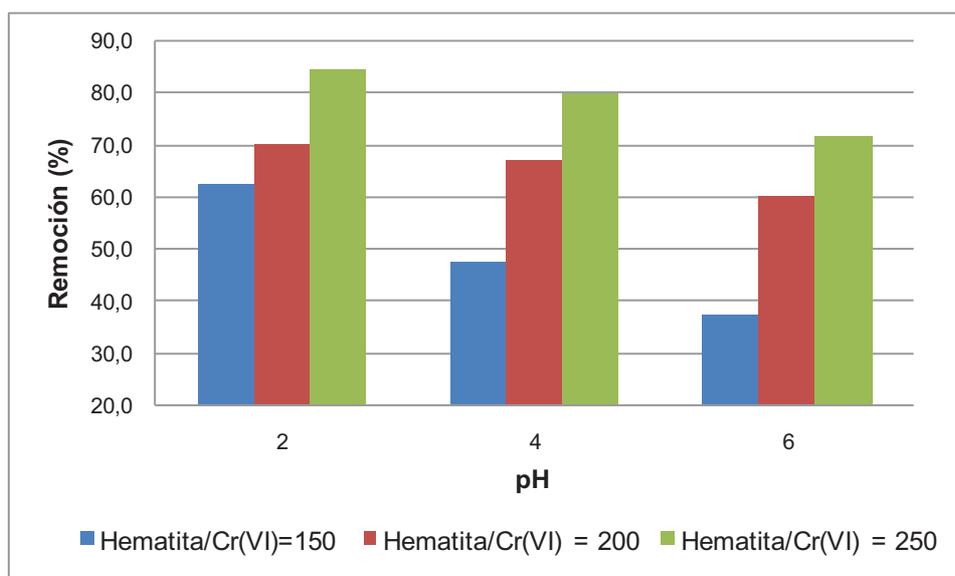


Figura 3.20. Porcentajes de remoción de Cr^{6+} de aguas sintéticas a pH constante y carga de hematita variable

Acorde a la Figura 3.20, se observa que la variación del pH constituye un parámetro determinante durante la remoción del Cr^{6+} , ya que a pesar del incremento de la carga de hematita, el porcentaje de remoción disminuye de manera drástica con el incremento del pH. Cabe indicar que estudios realizados por Chowdhury y Yanful (2010), muestran que a valores de pH comprendidos

entre 2,0 y 4,0, una mezcla de magnetita-maghematita nanoparticulada es capaz de remover mayor cantidad de Cr^{6+} debido a que a pH bajos la atracción electrostática entre las nanopartículas y la especie metálica se intensifica. De acuerdo a los valores de Cr^{6+} removido de las muestras, este fenómeno ocurre también en el caso de la hematita y coincide con lo expuesto por Adegoke y Adekola, (2011). Por esto las condiciones a las que se obtuvo mayor remoción de Cr^{6+} de las soluciones sintéticas fueron a pH igual a 2,0 y carga $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ igual a 250. (p. 2230; p. 423)

La remoción de Cr^{6+} se evidencia a primera vista ya que la coloración de la muestra inicial se reduce después de aplicar la hematita nanoparticulada por un tiempo de 4 horas. El color final de las soluciones sintéticas tratadas se muestran en la Figura 3.21, se nota que la prueba en que se redujo mayoritariamente el color fue el ensayo RC1 que corresponde a pH 2,0 y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ es igual a 250 y coincide con el mayor porcentaje de remoción.



Figura 3.21. Cambio de coloración de las soluciones de Cr^{6+} sintéticas tratadas con nanopartículas de hematita en estado coloidal bajo condiciones de los distintos ensayos

Con estos resultados se puede afirmar que la hematita nanoparticulada presenta mayor capacidad de adsorción mientras más bajo es el pH y mayor carga de hematita nanoparticulada en estado coloidal. Adicionalmente se tiene la evidencia fotográfica que se muestra en la Figura 3.22 donde se puede observar el cambio de aspecto que mostro la solución tratada durante el proceso de remoción utilizando las condiciones del ensayo RC1.

De esta figura se puede observar que la solución de Cr^{6+} inicia con una coloración amarilla clara la cual se pasa a ser marrón rojizo al mezclarla con el adsorbente que corresponde a las nanopartículas de hematita y manteniendo la agitación. Se puede notar que después de 30 minutos de reposo la hematita ha precipitado parcialmente.

Este efecto es mas notorio después de una hora. Además, a este tiempo la solución es casi transparente con una ligera coloración anaranjada la cual se puede atribuir a la presencia de la hematita nanoparticulada. Esta coloración desaparece después de la centrifugación y separación de las nanopartículas. La solución tratada es transparente cristalina y sin coloración.

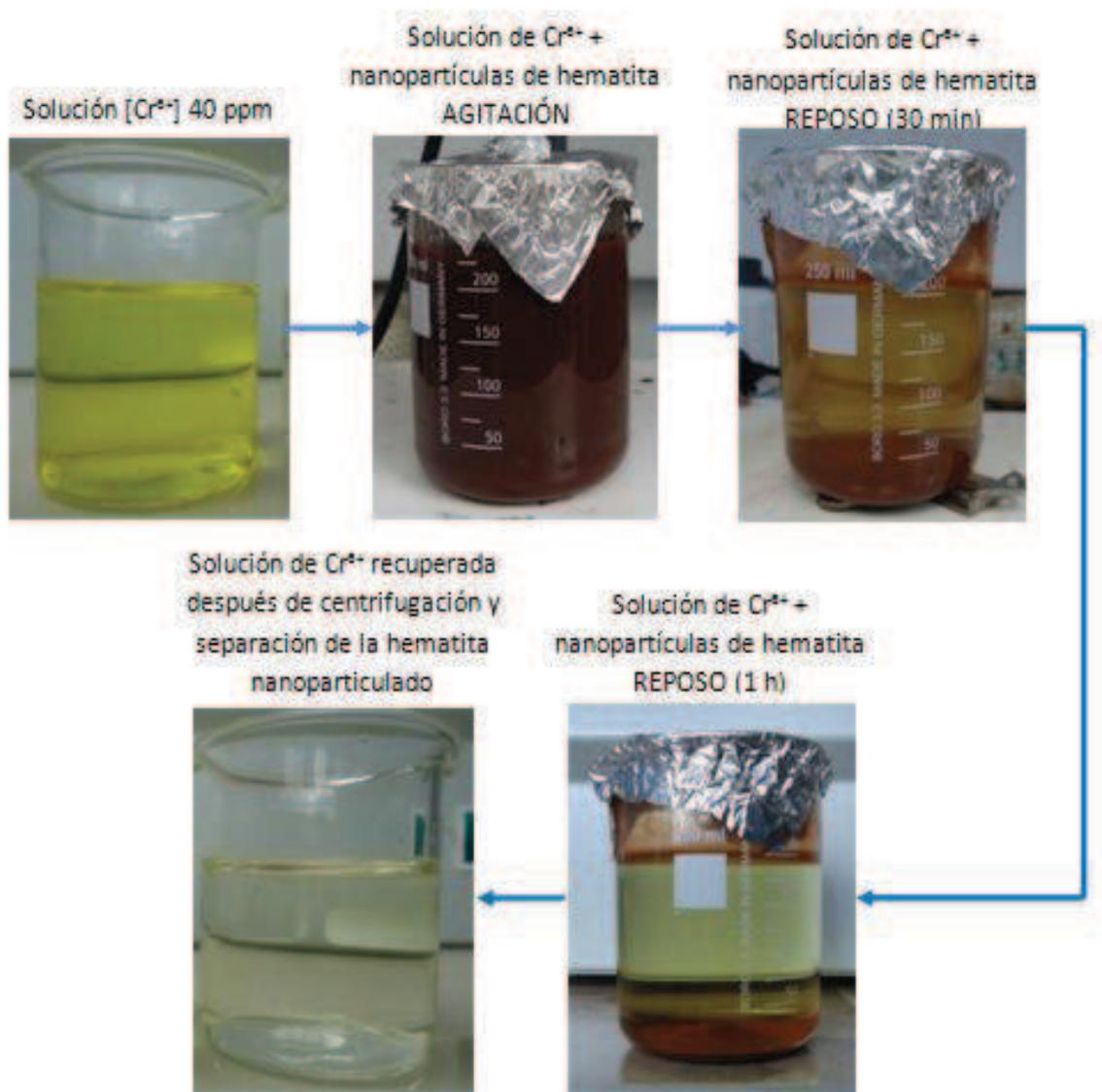


Figura 3.22. Cambio de coloración y aspecto de la solución de Cr^{6+} durante el proceso de remoción con nanopartículas de hematita en condiciones del ensayo RC1

La adsorción que permite la remoción de Cr^{6+} se da por atracción electrostática como se ha propuesto en el trabajo realizado por Adegoke y Adekola (2011) (p. 423). Es decir, las hematita tiene una carga superficial y al estar disuelta en el medio acuoso y pH bajos se forma una capa superficial con H^+ que se adhieren a las nanopartículas, esto hace que las especies de Cr^{6+} correspondientes a, $HCrO_4^{1-}$ y $Cr_2O_7^{2-}$, que se presentan en el rango de pH comprendido entre 2,0 y 6,0, sean adsorbidos por la hematita nanoparticulada.

Una de las posibles causas de disminución de la capacidad de adsorción de la hematita a medida que aumenta el pH es que las partículas de hematita se aglomeran al acercarse a su punto isoeléctrico. Esto hace que el diámetro de las partículas crezca y el área específica disminuya y por ende se reduzcan los espacios activos para la remoción.

Por otra parte se puede afirmar que las nanopartículas de hematita presentan una mayor afinidad por los iones HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que se forman en la solución a pH 2 ya que en esta condición de pH se ha obtenido los mayores porcentajes de remoción.

Para comparar la capacidad de remoción de la hematita nanoparticulada frente a la hematita volumétrica fue necesario determinar la cantidad de Cr^{6+} removido por la cantidad de hematita utilizada para cada ensayo a pH 2,0. Dichos resultados se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Cantidad de Cr^{6+} adsorbido por gramo de hematita nanoparticulada utilizada en los ensayos de remoción a pH 2,0

pH	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ [mg/mg] utilizado	Cantidad de Cr^{6+} adsorbido [mg]	Cantidad de hematita nanoparticulada utilizada en el ensayo [g]	Cr^{6+} adsorbidos/ hematita nanoparticulada [mg/g]
2,0	150	25,0	1,2	20,8
	200	28,0	1,6	17,5
	250	33,8	2,0	16,9

Según Singh et al. (1993) quienes utilizan hematita para la remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas reportan un porcentaje de remoción del 97% para una concentración inicial de Cr^{6+} de $19,23 \mu\text{mol/l}$, para ello utilizan 40g/l de hematita a un pH igual a 2,7. Esto quiere decir que la capacidad máxima de remoción lograda fue de $0,023 \text{ mg/g}$ de hematita. Si se compara este resultado con los obtenidos en este trabajo es evidente que la remoción se magnifica incluso para el ensayo de menor carga de hematita realizado a pH igual a 2,0 (p. 1813). A continuación, en la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos por Singh et al. y los resultados logrados en el presente trabajo.

Para ver de manera puntual la ventaja que tiene la reducción de tamaño de la hematita se comparan dichos resultados incluso con el ensayo en el que se obtuvo el menor porcentaje de remoción.

Tabla 3.6. Cantidad de Cr^{6+} adsorbido por gramo de hematita nanoparticulada utilizada en este trabajo y en otro

pH	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}$ [mg/mg]	Cr^{6+} adsorbido/ hematita [mg/g]	Referencia
2,0	150	20,800	Presente estudio, ensayo RC1
6,0	150	12,500	Presente estudio, ensayo RA3
2,7	40 526	0,023	Singh et al, 1993, p. 1813

Como se puede observar en la Tabla 3,6 la capacidad de remoción de la hematita nanoparticulada es mucho mayor que la capacidad que presenta la hematita volumétrica, es decir que la capacidad de adsorción de las partículas sintetizadas de acuerdo al ensayo RC1 aumenta 900 veces con relación a la capacidad de las partículas obtenidas por Singh et al. (1993) (p. 1813).

Como se ha mencionado al inicio de la discusión acerca de la remoción de Cr^{6+} mediante adsorción, esta depende de su tamaño, de manera que a menor tamaño, mayor capacidad de adsorción ya que se tiene una mayor área específica. Asimismo dependerá de la naturaleza del adsorbente. En la Tabla 3.7 se muestran algunos ejemplos de trabajos en los que se ha utilizado de óxidos de hierro de distintos tamaños para la remoción de Cr(VI) y su capacidad de adsorción.

Tabla 3.7. Algunos óxidos de hierro utilizados para la remoción de Cr^{6+}

Adsorbente	Tamaño de partícula (nm)	pH de tratamiento	Capacidad de adsorción (mg/g)
Magnetita ¹	10	4,0	35,46
Maghematita ²	10	2,5	19,20
Hematita ³	Volumétrica	2,7	0,023
Hematita + goetita obtenida en el presente trabajo	82	2,0	20,8
Hematita ⁴	40	3,0	200

(¹ Shen et al., 2009, p.318; ² Hu, Chen y Lo-Irene, 2005, p.4528; ³ Singh et al., 1993, p.1813; ⁴ Adegoke y Adekola, 2011, p. 424)

En la Tabla 3.7 se puede observar que la magnetita que es un material que ha sido utilizado en varios trabajos y en mayor número que la hematita presenta una capacidad de adsorción de 35,46 mg/g. Esto con un tamaño de partícula de 10 nm, al comparar este valor con la maghematita se ve que este decrece, a pesar de que el tamaño de partícula para ambos adsorbentes es el mismo, es decir que la naturaleza del óxido también es un factor influyente en la remoción.

Por otra parte se puede observar que al usar hematita en un pH comprendido entre 2 y 3 con distintos tamaños la capacidad de adsorción aumenta a medida que disminuye el tamaño. Entre la hematita volumétrica y la obtenida en el presente estudio la capacidad de adsorción aumenta 900 veces como se mencionó anteriormente. Por otra parte, las nanopartículas de hematita de 40 nm presenta una capacidad de adsorción casi 10 veces mayor a la que posee la hematita sintetizada en este trabajo. Con esto queda comprobado que mientras menor sea el tamaño de la partícula mayor será su capacidad de adsorción.

En cuanto al adsorbente que presenta una mayor afinidad para la remoción del Cr^{6+} se puede decir que corresponde a la hematita de 40 nm. Sin embargo quedan otros factores por estudiar como el tiempo de contacto, la influencia de la concentración inicial de Cr^{6+} y la fuerza iónica de los adsorbentes. A continuación, en la Tabla 3.8 se realiza una comparación con otro tipo de adsorbentes utilizados para la remoción de Cr^{6+} de aguas contaminadas.

Tabla 3.8. Capacidad de adsorción de Cr^{6+} de algunos adsorbentes convencionales

Adsorbente	pH de tratamiento	Capacidad de adsorción (mg/g)
Goetita ¹	8,0	1,95
Carbón activado de cáscaras de coco ²	4,0	6,00
Hidróxido de hierro ³	5,6	0,50
Escoria de alto horno ⁴	---	7,50
Hematita + goetita obtenida en el presente trabajo	2,0	20,8

¹ Cornell y Schwertmann, 2003, p. 395; ² Namasivayam y Ranganathan, 1993, p. 11 ³ Namasivayam y Ranganathan, 1993, p. 425; ⁴ Srivastava et al. 1997, p. 461

En comparación con adsorbentes presentados, la hematita coloidal nanoparticulada obtenida en este trabajo presenta la mayor capacidad de adsorción. Cabe señalar que pueden existir adsorbentes con los que se logre mayor remoción pero estos se podrían ver beneficiados con la incorporación de la hematita nanoparticulada. Con esto la capacidad de remoción de cualquier adsorbente de Cr^{6+} puede mejorar.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- El pH inicial de la reacción de formación de Fe_2O_3 a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ influye en el tamaño de partícula de manera que a pH igual a 6,5 se obtienen partículas con diámetros mayores a 290 nm, mientras que a pH 5,0 se obtienen partículas de 82 nm y a pH 4,0 se obtienen partículas de 74 nm. Es decir que el tamaño de las partículas crece con el aumento del pH.
- El uso del ión Fe^{2+} , expresado como la relación molar entre el Fe^{2+} proveniente del FeCl_2 y el Fe^{3+} procedente del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en bajas cantidades como la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 y en un pH de reacción de 5,0, favorece a la reducción del tiempo síntesis de hematita mediante el método de precipitación controlada (MPC) pasando de 9 a 4 horas de reacción.
- La alta relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,5 o 0,7 incrementa el tamaño de partícula, sin importar el pH en el que se inicie la reacción de transformación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe_2O_3 .
- La síntesis de nanopartículas de hematita coloidal mediante MPC a pH igual a 5 y en presencia de Fe^{2+} como catalizador en una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 0,2 permitió obtener un producto con una concentración estimada de 90% de hematita y 10% de goetita y material amorfo.
- La aplicación de las nanopartículas de hematita en estado coloidal obtenidas mediante el MPC en presencia de Fe^{2+} es efectiva para la remoción de Cr^{6+} de soluciones sintéticas de concentración inicial 40 ppm y se obtuvo como mayor porcentaje de remoción 80,5%.

- Las condiciones en modelo batch en que se logró la mayor remoción de Cr⁶⁺ fueron pH 2 y relación Fe₂O₃/Cr⁶⁺ igual a 250 mg de hematita por mg de Cr⁶⁺ inicial.
- La capacidad máxima de remoción fue de 20,8 mg de Cr⁶⁺ por g de hematita y es 900 veces mayor a la capacidad de remoción de la hematita de tamaño volumétrico.

4.2. RECOMENDACIONES

- Efectuar un análisis por espectroscopía de Mössbauer para determinar el magnetismo de las nanopartículas de hematita obtenidas mediante MPC en presencia de Fe²⁺ y comprobar que la reducción de tamaño produce un cambio en el comportamiento magnético de las partículas y las transforma de débilmente ferromagnéticas a superparamagnéticas.
- Estudiar el efecto de la adición de sustancias modificadoras de carga como la glicina, etilen glicol polivinil pirrolidona u otra, sobre la dispersión de las partículas.
- Realizar un estudio para reforzar la capacidad de remoción de la hematita nanoparticulada, introduciéndola en una matriz compatible, por ejemplo una matriz de carbono.
- Se debe realizar un estudio de escalado del proceso de remoción de Cr⁶⁺ presentado en este trabajo para determinar si éste es eficiente a escala industrial.
- Determinar un método de desorción del Cr⁶⁺ retenido en las nanopartículas de hematita para que estas puedan ser reutilizadas.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abhilash, M. (2010). Potential applications of Nanoparticles. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 1 (1),1-10.
2. Adegoke, H. y Adekola, F. (2011) Equilibrium sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using synthetic hematite. *Colloid Journal*, 74 (4) 420 – 426.
3. Aldama I., Arévalo, P., Cubero, A., Pérez, M., Castelain M., Molina J. y Isasi, J., (2008) Preparación y estudio de materiales nanoparticulados de óxido de hierro. *Serie Química de Materiales* 1 (4), 15 – 25.
4. Altavilla, C. y Ciliberto, E., (2011). *Inorganic Nanoparticles, Synthesis, Applications and Perspectives*, Nueva York, Estados Unidos: Taylor & Francis Group.
5. Badker, F., Hansen, F., Bender, C., Lefmann, K. y Morup, S., (1999). Magnetic properties of hematite nanoparticles *The American Physical Society*, 61 (10) 6826 – 6837.
6. Berrones M. y Lascano L. (2009). Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada. *Revista Politécnica* 2009 30 (1) 91-92.
7. Brar, S., Verma, M., Tyagi, R. y Surampalli, R. (2009). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and Impacts. *Waste Management*, 30 (2010) 504 – 520.
8. Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S. y Hernández J. (2008) *Química Analítica Cualitativa*. (18 ava ed.), Madrid, España: Paraninfo.

9. Capek, I., (2006) *Nanocomposites Structures and Dispersion, Science and Nanotechnology: Fundamental Principles and Colloidal Particles*. (1era ed.). Amsterdam, Países Bajos: Elsevier.
10. Castaño, J. y Arroyave, C. (1998). Funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de metalurgia* 34(3), 274 – 280.
11. Chesworth W., (2008) *Encyclopedia of Soil Science*. Recuperado de <http://books.google.com.ec/books?id=EOYYM0-DAGQC&printsec=frontcover&dq=encyclopedia+of+soil+science+chesworth&hl=en&sa=X&ei=-aB2UbjjFpLj4APcxoDQDg&ved=0CCoQ6wEwAA> (Diciembre, 2012)
12. Chou, K. y Lee, S., (2009) Facile methods to synthesize nanosized iron oxide colloidal dispersion and its characterization. *Coloidal and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 336(2009), 23 - 28.
13. Chowdhury S. y Yanful E., 2010, Arsenic and Chromium removal by mixed magnetite-maghematite nanoparticles and the effect of phosphate on removal *Journal of Environmental Management*, 91(2010), 2238 – 2247.
14. Costa, J. M., (2005) *Diccionario de Química – Física* (1era Ed) Madrid, España: Diaz de Santos.
15. Cornell, R. y Schwertmann, U. (2003) *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and uses*. (3ra ed.) Darmstadt, Alemania: Wiley VCH.
16. Corredor, J. y Echeverria, F. (2007). Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados. *Scientia et Technica*, 18(36) 993 – 998.

17. Cromières, L., Moulin, V., Fourest, B. y Giffaut, E., (2002) Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 202(1), 101 – 115.
18. Da Ros, G. (1995). *La contaminación de las aguas en Ecuador: Una aproximación económica*. (1era ed.), Quito, Ecuador: AbyaYala.
19. Estrucplan (2002) Salud, seguridad y medio ambiente en la industria Recuperado de <http://www.estrucplan.com.ar/producciones/entrega.asp?identrega=40>, (Septiembre 2012).
20. Fryxell, G. y Cao, G. (2007). *Environmental Application of Nanomaterials. Synthesis, Sorbents and Sensors*, Londres, Inglaterra: Imperial College Press.
21. Galán E. y Gonzáles I. (2006). *Minerales y rocas industriales usados para protección ambiental: Utilización de las rocas y minerales industriales*. Recuperado de http://www.ehu.es/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_101.pdf. (Marzo 2013)
22. Garcia, J., Abellán, G., Carrillo, A. y Linares, N., (2006). *Nanomateriales para aplicaciones avanzadas*. Recuperado de http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3857/1/paper_jgarcia.pdf (Noviembre, 2012)
23. Guerrero, V., Dávila, J., Galeas, S., Pontón, P., Rosas, N., Sotomayor, V. y Valdivieso, C.(2011). *Nuevos Materiales, Aplicaciones Estructurales e Industriales*, (1era ed.), Quito, Ecuador: Imprefepp.
24. Hintermeyer, B., Lacuora, N., Pérez, A. y Tavana, E. (2004). *Análisis comparativo de la remoción de cromo (III) de un líquido curtiende residual por precipitación, ósmosis inversa y adsorción*, CONICET C.C. 49 (1987) 1- 12.

25. Hu, J., Chen, G. y Lo, I. (2005). Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghematite nanoparticles. *Water Research* 39, (18). 4528 – 4536.
26. Instituto Riojano de Salud Laboral (2010). *La seguridad y la salud en la exposición a nanopartículas*. (1era Ed.) Rioja, España: Gobierno de la Rioja.
27. Kersting, A., Efur, D., Finnegan, D., Rokop, D., Smith, D. y Thompson, J. (1999). Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* 397(1997) 56 – 59.
28. Liu, H., Wei, Y., Sun, Y. y Wei, W. (2004) Dependence of the mechanism of phase transformation of Fe(III) hydroxide on pH. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252 (2005) 201 – 205.
29. Liu, H., Wei, Y., Li, P., Zhang, Y. y Sun, Y. (2006) Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution. *Material Chemistry and Physics* 102 (2007) 1 – 6.
30. Luna, C. y Mendoza, R. (2008). Formación de partículas nanométricas en soluciones saturadas, *Ciencia UANL*, 11(3), 244 - 255.
31. Matijevic E. y Borkovec M. (2004) *Surface and Colloid Science* (1era. Ed.) New York, Estados Unidos: Plenum Publishers.
32. Matijevic, E. y Goia, D., (2007) Formation Mechanisms of Uniform Colloid Particles *Croatica Chemica Acta* 80 (3-4) 485 – 491.
33. McGraw-Hill (2007). *Encyclopedia of Science & Technology* (10ma. ed.). New York, McGraw Hill.

34. Menéndez A. (2010) *Una revolución en miniatura: Nanotecnología al servicio de la humanidad*. (1era ed.), Valencia, España: Publicaciones de la Universidad de Valencia.
35. Miller, I. y Freund, J. (2004) *Probabilidad y Estadística Para Ingenieros* (1era ed.), Barcelona, España: Reverté S.A.
36. Ministerio del Ambiente del Ecuador (2003) *Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario, Libro VI, Anexo 1, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: recurso agua*.
37. Müller R., Radtke M. y Wissing S. (2002). Nanostructured lipid matrices for improved microencapsulation of drugs. *International Journal of pharmaceutics*, 2002(242) 121-128.
38. Namasivayam, C., y Ranganathan, K. (1993). Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*, 82(3) 255–261.
39. Oswald, M., Kheireddine, M., Wan, W. y Baroutian, S. (2008) Removal of Hexavalente Chromium – Contaminated Water and Wastewater: A Review, *Water Air Soil Pollut*, 2009 (200) 59 – 77.
40. Pickering, W. F., (1980), *Química Analítica Moderna*, (13ra Ed.), Barcelona, España: Reverté S.A.
41. Ramos, M. y Castillo, C., (2011), Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas. *Concyteg 6* (72) 629 – 646.
42. Saad, A., Amr, M., Hadi, D., Arar, R., Sulaiti, M., Abdulmalik, T., Alsahamary, M. y Kwak, J. (2012). Iron Oxide nanoparticles: applicability for heavy

metal removal from contaminated water. *Arab Journal of Nuclear Science and Application*. 45 (2) 335 – 346.

43. Schwertmann U y Cornell R. (2000) *Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization* (2da. Ed.) Alemania, Wiley- VCH.
44. Selomulya, C., Meeyoo, V., y Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(2), 111–122.
45. Serena, P., (2010), *¿Qué sabemos de?: La nanotecnología* (1era. Ed.), Madrid, España: Catarata.
46. Shen, Y., Tang, J., Nie Z., Wang Y. D., Ren Y. y Zuo L. (2009) Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 68(2009) 312-319.
47. Singh, D., Gupta, G., Prasad G. y Rupainwar, D., (1993) The use of hematite for Chromium (VI) removal *Journal of environmental science and health Part A: Environmental science and engineering and toxicology* 28(8) 1813 – 1826.
48. Skoog D., Holler J. y Nieman T. (2001) *Principios de análisis instrumental*, (5ta ed.), Madrid, España: McGraw-Hill .
49. Skoog, D., Holler J. y Crouch, S. (2008) *Principios de análisis instrumental* (6ta ed.), México DF, México: Cengage Learning.
50. Srivastava, S., Gupta, V., y Mohan, D. (1997). Removal of lead and chromium by activated slag - A blast-furnace waste. *Journal of Environmental Engineering*, 123(5), 461–468

51. Starov, V. (2010), *Nanoscience, colloidal and interfacial aspects* (1era ed.) Florida, Estados Unidos: CRC Press Taylor & Francis Group.
52. Sugimoto, T., 2000, *Fine Particles, Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth* (1era ed.) Sendai, Japón: Marcel Dekker.
53. Thomas, H., Jiamin, W. y Tokunagua, T., (2007) Kinetic Stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *Journal Nanoparticles Research* 2008 (10) 321 – 332.
54. Universidad de Málaga, Microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS). Recuperado de <http://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf> (Mayo, 2013)
55. Weber, W. (2003) *Control de la calidad del agua: Procesos Fisicoquímicos*. (1era Ed.) , Sevilla, España: Reverté.
56. Wang, L., Li, J., Jiang, Q. y Zhao, L. (2012). Water-soluble Fe₃O₄ nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions from waste water. *The Royal Society of Chemistry* 2012(41) 4544 – 4551.
57. Willard, H., Merritt L. y Dean J., 1978, *Métodos instrumentales de análisis*, (1era ed.) México D. F., México: Continental S. A.

ANEXOS

ANEXO I

CÁLCULO DE REACTIVOS UTILIZADOS PARA LA SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE HEMATITA COLOIDAL

- La preparación de los 200 ml de la solución 0,1M de FeCl₃ se realizó según las ecuaciones Al.1, Al.2 y Al.3.

$$\text{PM FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} = 270,3 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \quad [\text{Al.1}]$$

$$0.1 \text{ M} = \frac{0.1 \text{ mol FeCl}_3}{1 \text{ l sol}} \quad [\text{Al.2}]$$

$$200 \text{ ml sol} \times \frac{0.1 \text{ mol FeCl}_3}{100 \text{ ml sol}} \times \frac{270,3 \text{ g FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeCl}_3} = 5,406 \text{ g FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} \quad [\text{Al.3}]$$

Se requiere 5.406g de FeCl₃x 6H₂O para preparar 200 ml de una solución 0.1M en agua destilada.

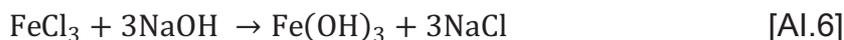
- La preparación de 200 ml de una solución 6M de NaOH se realizó según las cantidad calculada en las ecuaciones Al.4 y Al.5

$$\text{PM NaOH} = 40 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \quad [\text{Al.4}]$$

$$200 \text{ ml sol} \times \frac{6 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml sol}} \times \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 48 \text{ g NaOH} \quad [\text{Al.5}]$$

Se requieren 40g de NaOH para preparar 200 ml de una solución 6M en agua destilada.

- La determinación de la cantidad estequiometria de la solución 6M de NaOH para la obtención del precipitado de Fe(OH)₃ a partir de la solución 0.1M de FeCl₃ se realiza a partir de las ecuaciones de la Al.6 a la Al.9.



$$5,406 \text{ g FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}}{270,3 \text{ g FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_3}{1 \text{ mol FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{3 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol FeCl}_3} \quad [\text{Al.7}]$$

$$\times \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 2,4 \text{ g NaOH} \quad [\text{Al.8}]$$

$$2,4\text{g NaOH} \times \frac{200 \text{ ml sol}}{48\text{g NaOH}} = 10\text{ml sol} \quad [\text{Al.9}]$$

Se necesita 10 ml de la solución 6M de NaOH para obtener el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir de los 200ml de la solución 0.1M de FeCl_3

- Las cantidades de FeCl_2 necesarias para cada ensayo de síntesis de nanopartículas de hematita en estado coloidal se determinaron según las ecuaciones de la Al.10 a la Al.13.



$$5,406\text{g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{270,3\text{g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_3}{1 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3}{1 \text{ mol FeCl}_3} \quad [\text{Al.11}]$$

$$\times \frac{1 \text{ mol Fe}^{3+}}{1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3} = 0,02\text{mol Fe}^{3+} \quad [\text{Al.12}]$$

$$\text{PM FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 198,93 \text{ g/gmol} \quad [\text{Al.13}]$$

En todos los ensayos la cantidad de Fe^{3+} presente es igual a 0,02 moles

- De la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,2$ se determina la cantidad en g según la ecuación Al.14

$$0,02\text{mol Fe}^{3+} \times \frac{0,2\text{mol Fe}^{2+}}{1\text{mol Fe}^{3+}} \times \frac{1\text{mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol Fe}^{2+}} \times \frac{198,93\text{g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0,796\text{g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad [\text{Al.14}]$$

- De la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ se determina la cantidad en g según la ecuación Al.15

$$0,02\text{mol Fe}^{3+} \times \frac{0,5\text{mol Fe}^{2+}}{1\text{mol Fe}^{3+}} \times \frac{1\text{mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol Fe}^{2+}} \times \frac{198,93\text{g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 1,989\text{g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad [\text{Al.15}]$$

- De la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,7$ se determina la cantidad en g según la ecuación Al.16

$$0,02\text{mol Fe}^{3+} \times \frac{0,7\text{mol Fe}^{2+}}{1\text{mol Fe}^{3+}} \times \frac{1\text{mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol Fe}^{2+}} \times \frac{198,93\text{g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 2,785\text{g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad [\text{Al.16}]$$

En la Tabla A I.1 se muestra la cantidad de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ requerida para cada ensayo.

Tabla A I.1. FeCl_2 requerido para cada ensayo de síntesis de nanopartículas de hematita coloidal

ENSAYO	PESO DE $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ NECESARIO
SA1	0,795 mg
SB1	
SC1	
SA2	1,989 mg
SB2	
SC2	
SA3	2,785 mg
SB3	
SC3	

ANEXO II

COLORES DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO



Figura A I.1. Color de los óxidos de hierro
(Schwertmann y Cornell, 2000)

ANEXO III

CÁLCULO DE LAS CANTIDADES DE REACTIVOS Y HEMATITA COLOIDAL OBTENIDA UTILIZADOS PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE

- **Preparación de una Solución 40 ppm/l de Cr⁶⁺ a partir de CrO₃**

1ppm = 1mg/l

PM CrO₃ = 99.99 mg

PM Cr = 51.99 mg/mg-mol

Se requiere 76.93 mg de CrO₃ y aforar a 1 l con agua destilada para obtener una solución de Cr⁶⁺ con concentración 40ppm.

- **Determinación de peso de hematita requerida para cada ensayo de remoción.**

Hematita requerida para los ensayos RA1, RA2 y RA3 para los 3 ensayos la relación hematita/Cr⁶⁺ es igual a 150 mg hematita/g Cr⁶⁺

Para cada ensayo se utilizó 200ml de solución 40 ppm Cr⁶⁺, la cantidad de Cr⁶⁺ presente en esta solución se determina según la ecuación AIII.1

$$200\text{ml de solución} \times \frac{40 \text{ mg Cr}^{6+}}{1000 \text{ ml solución}} = 8 \text{ mg Cr}^{6+} \quad [\text{AIII.1}]$$

Relación Hematita/ Cr⁶⁺ = 150 mg hematita/mg Cr⁶⁺

La cantidad de hematita nanoparticulada que se requiere para este ensayo se determinó a partir de las ecuaciones AIII.2 y AIII.3

$$8 \text{ mg Cr}^{6+} \times \frac{150 \text{ mg hematita}}{1 \text{ mg Cr}^{6+}} = 1200 \text{ mg hematita} \quad [\text{AIII.2}]$$

$$1200 \text{ mg hematita} = 1,2 \text{ mg hematita} \quad [\text{AIII.3}]$$

Para cada ensayo RA1, RA2 y RA3 se requiere 1.2 g de hematita sintetizada.

La cantidad de hematita nanoparticulada requerida para los ensayos RB1, RB2 y RB3 se definió de la ecuación AIII.4

Relación hematita/ Cr^{6+} = 200 mg hematita/1mg Cr^{6+}

$$8\text{mg Cr}^{6+} \times \frac{200\text{mg hematita}}{1\text{ mg Cr}^{6+}} = 1\ 600\text{ mg hematita} \quad [\text{AIII.4}]$$

1 600mg hematita = 1,6 mg hematita

Para cada ensayo RB1, RB2 y RB3 se requiere 1,6 g de hematita sintetizada.

La cantidad de hematita nanoparticulada requerida para los ensayos RC1, RC2 y RC3, se determinó según los cálculos realizados en las ecuaciones AIII.5 y AIII.6

Relación hematita/ Cr^{6+} = 250 mg hematita/1mg Cr^{6+}

$$8\text{ mg Cr}^{6+} \times \frac{250\text{ mg hematita}}{1\text{ mg Cr}^{6+}} = 2\ 000\text{ mg hematita} \quad [\text{AIII.5}]$$

$$2\ 000\text{mg hematita} = 2,0\text{ mg hematita} \quad [\text{AIII.6}]$$

Para cada ensayo RC1, RC2 y RC3 se requiere 2,0 g de hematita sintetizada.

La cantidad de nanopartículas de hematita coloidal requerida para cada ensayo se resumen en la Tabla AIII.1.

Tabla AIII.1. Peso de nanopartículas de hematita requeridas para cada ensayo de remoción de Cr^{6+}

ENSAYO	PESO DE NANOPARTICULAS DE HEMATITA COLOIDAL NECESARIO
RA1	1.2g por cada ensayo de remoción.
RA2	
RA3	
RB1	1.6g por cada ensayo de remoción.
RB2	
RB3	
RC1	2.0g por cada ensayo de remoción.
RC2	
RC3	

ANEXO IV

DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

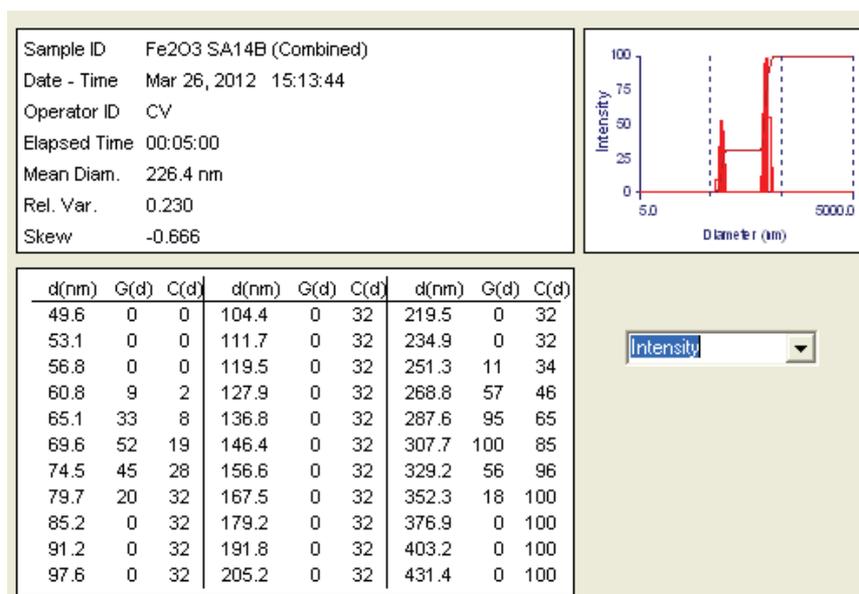


Figura A IV. 1. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SA1

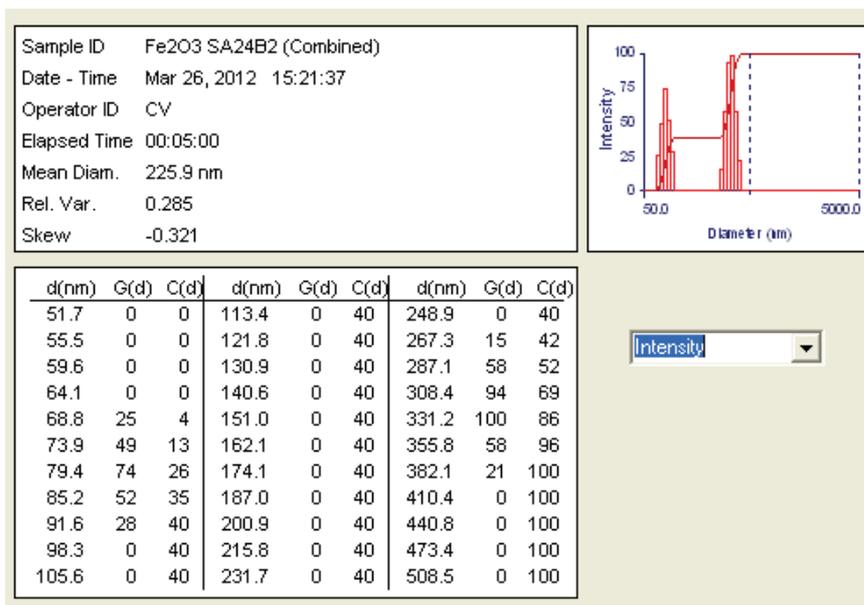


Figura A IV. 2. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SA2

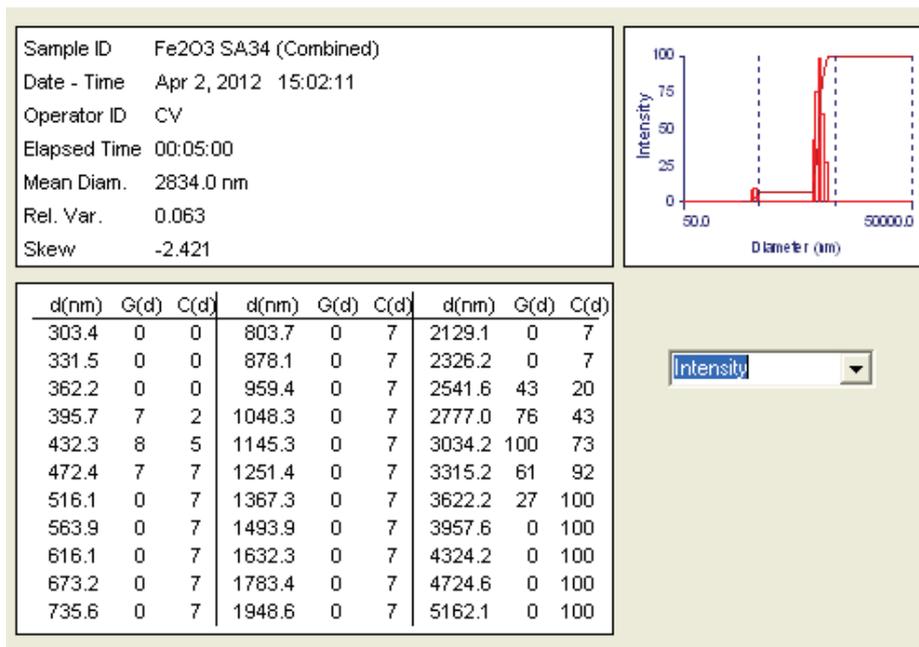


Figura A IV. 3. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SA3

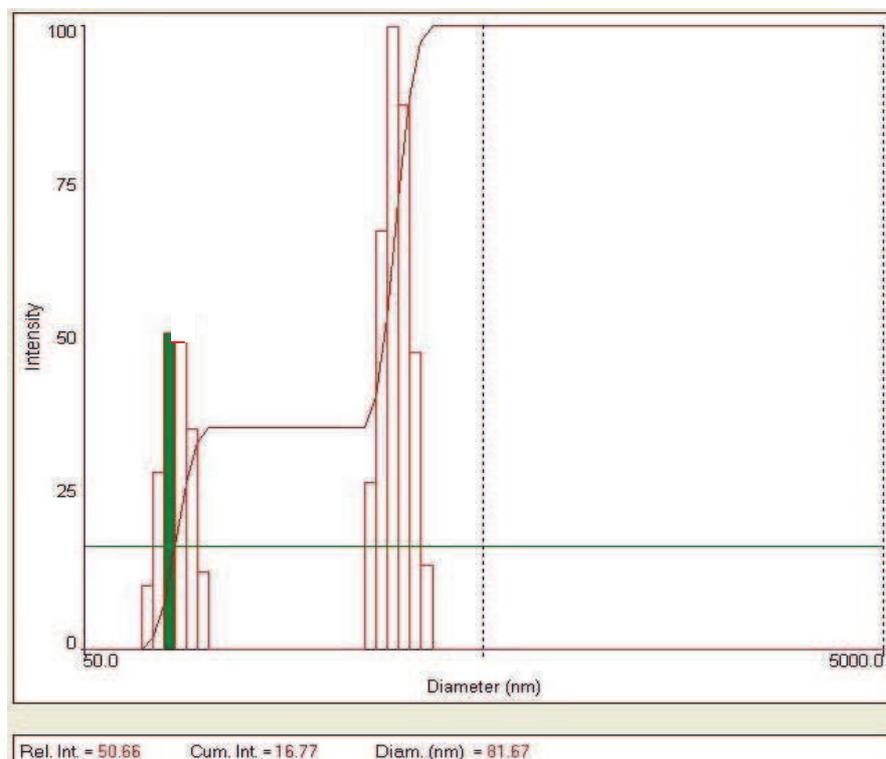


Figura A IV. 4. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1

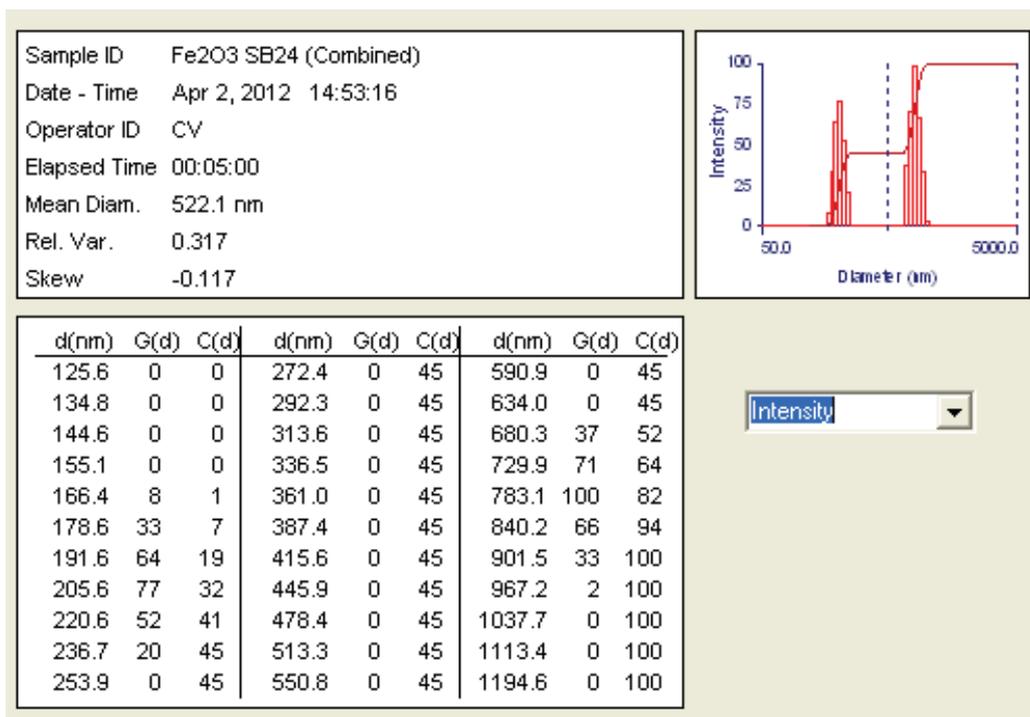


Figura A IV. 5. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB2 (a)

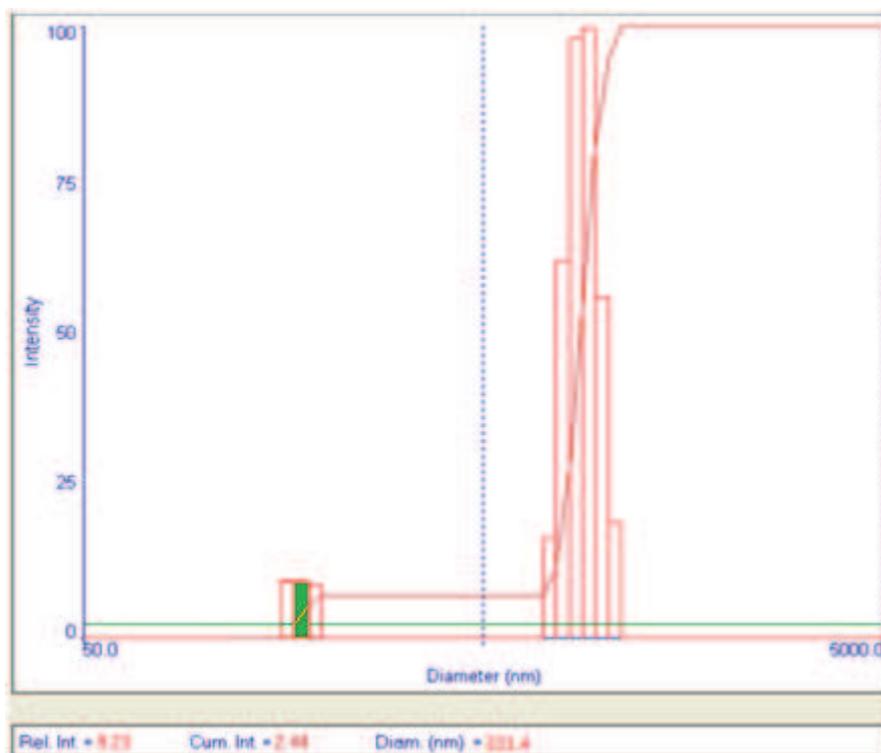


Figura A IV. 6. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB2 (b)

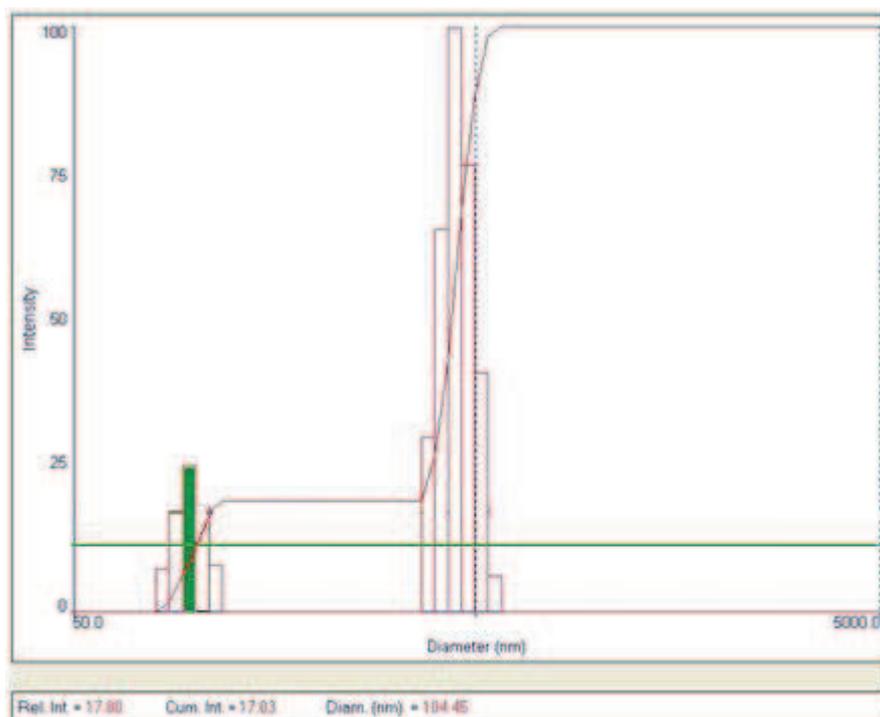


Figura A IV. 7. Diagrama de distribución de tamaño de las partículas obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB3

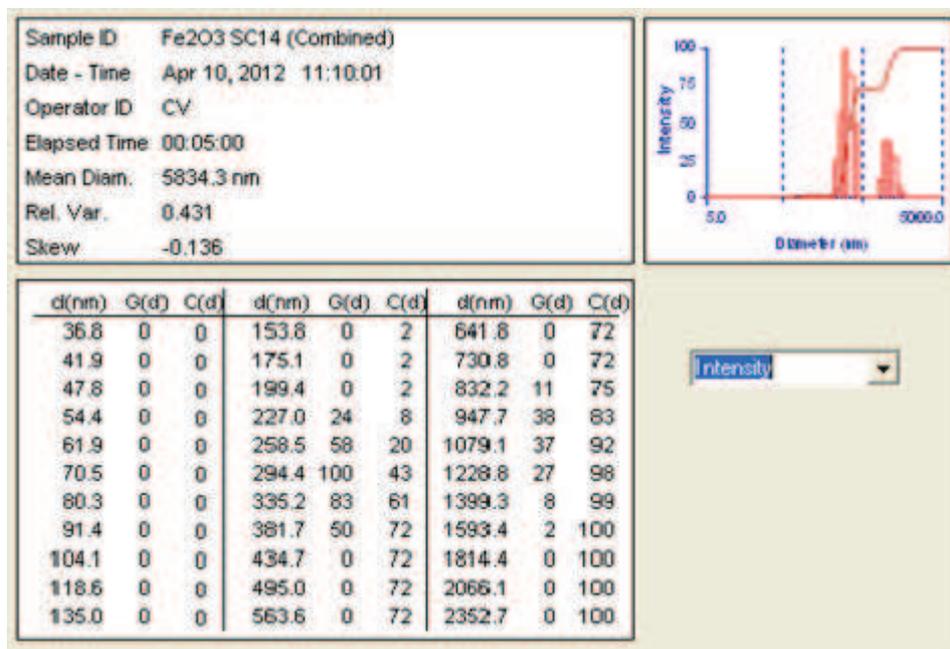


Figura A IV. 8. Diagrama de distribución de tamaño de las partículas obtenidas bajo las condiciones del ensayo SC1

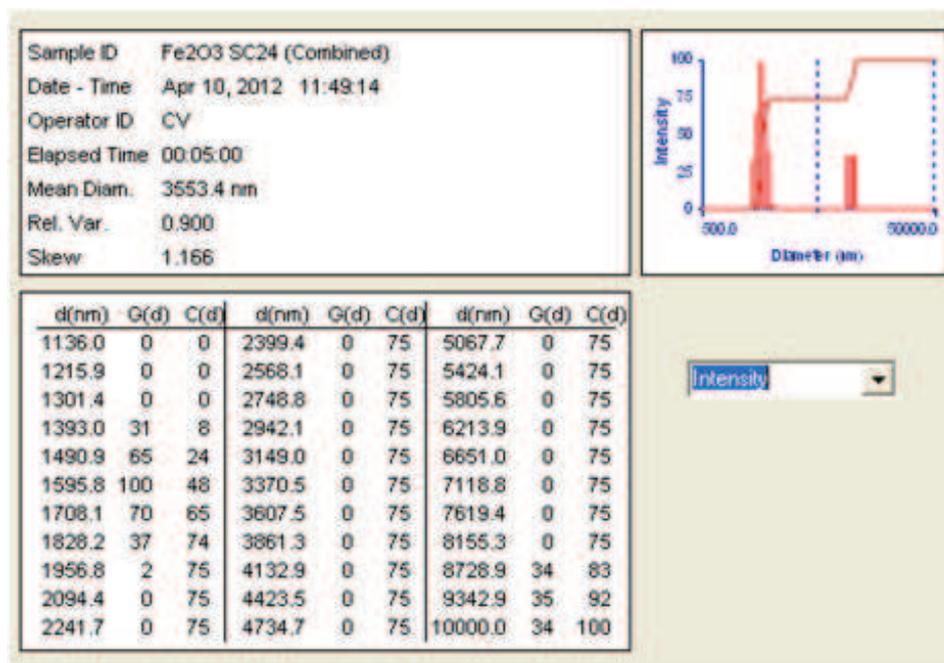


Figura A IV. 9. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SC2

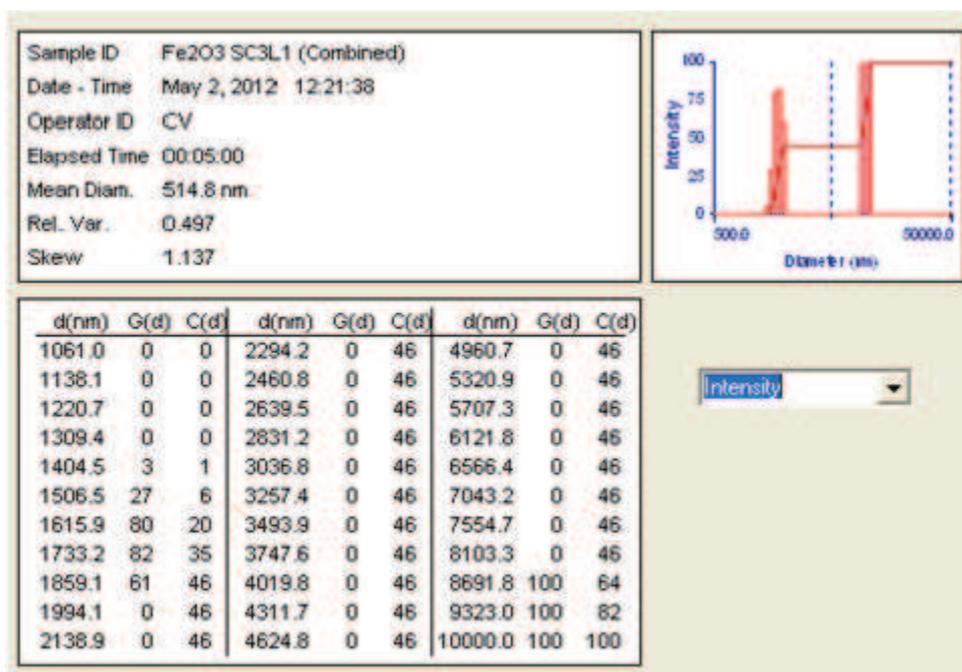


Figura A IV. 10. Diagrama de distribución de tamaño de las partícula obtenidas bajo las condiciones del ensayo SC3

Tabla AIV.1 Diámetros de partícula de los productos obtenidos en los distintos ensayos

Ensayo	nFe²⁺/nFe³⁺	pH_o	Diámetro (nm)	
SA1	0,2	4,0	70	
SA2	0,5	4,0	79	
SA3	0,7	4,0	432	
SB1	0,2	5,0	82	
SB2	0,5	5,0	205	201
SB3	0,7	5,0	104	
SC1	0,2	6,5	294	
SC2	0,5	6,5	1595	
SC3	0,7	6,5	1733	

ANEXO V

**DIFRACTOGRAMA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA
OBTENIDAS MEDIANTE MPC EN EL ENSAYO SB1 Y SOMETIDAS
A CALCINACIÓN**

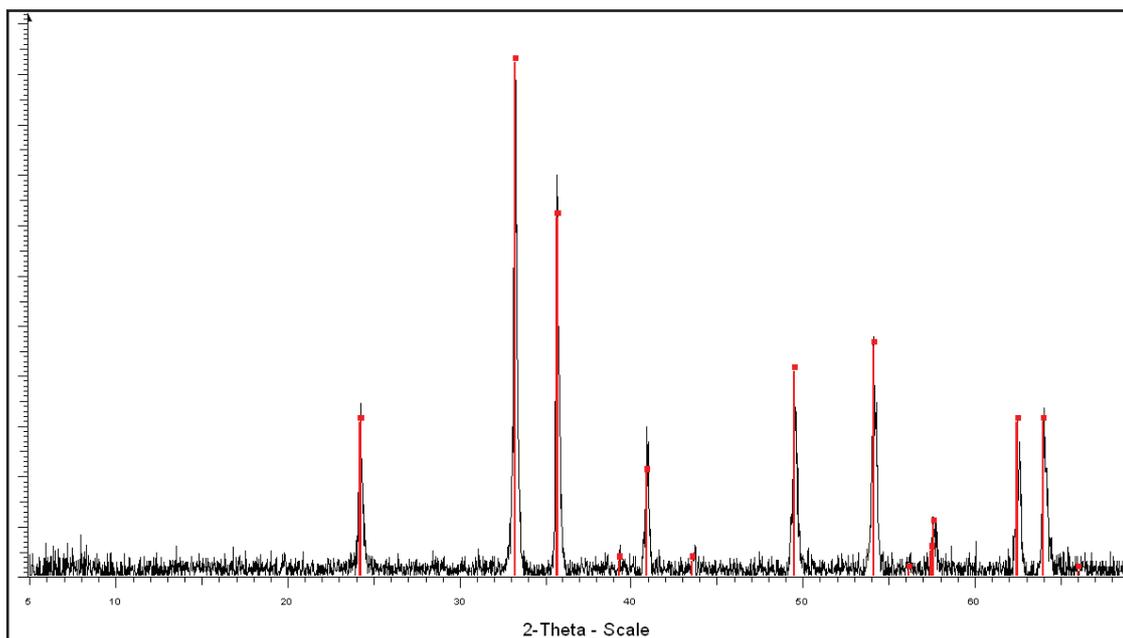


Figura A V. 1. Difractograma de las partículas de hematita obtenidas bajo las condiciones del ensayo SB1 y posteriormente calcinadas

ANEXO VI

RENDIMIENTO EN PESO DE LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE HEMATITA A PARTIR DE $\text{Fe}(\text{OH})_3$

La reacción reducida según la cual se forma el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se presenta en la ecuación química AVI.1, mientras que la reacción con la que se obtiene la Fe_2O_3 se muestra en la ecuación AVI.2.



Las cantidades teóricas que se obtienen tanto del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como del Fe_2O_3 se calcularon según las ecuaciones AVI.3 y AVI.4

$$5,406 \text{ g FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_3}{270,3 \text{ g FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3}{1 \text{ mol FeCl}_3} = 0,02 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3 \quad [\text{AVI.3}]$$

$$0,2 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3 \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3} \times \frac{159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 3,194 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \quad [\text{AVI.4}]$$

Teóricamente se obtiene 3,19 g de hematita.

El peso real de hematita que se obtiene del ensayo SB1 se determinó por peso de la hematita coloidal secada; la hematita fue secada utilizando 2 capsulas de porcelana.

$$W = \text{peso cápsula (1)} = 94,80\text{g}$$

$$X = \text{peso cápsula (2)} = 83,05\text{g}$$

$$Y = \text{peso cápsula (1)} + \text{hematita secada} = 95,88\text{g}$$

$$Z = \text{peso cápsula (2)} + \text{hematita secada} = 83,92\text{g}$$

$$Y + Z - W - X = \text{peso de hematita sintetizada}$$

$$[95,88 + 83,92 - 94,80 - 83,05] \text{ g} = 1,95 \text{ g de hematita}$$

Se asume que todo lo obtenido es hematita.

El rendimiento de la reacción se determina según las ecuaciones AVI.5, AVI.6 y AVI.7

$$\text{Rendimiento de la Reacción} = \frac{\text{peso real de hematita}}{\text{peso teórico de hematita}} \times 100 \quad [\text{AVI.5}]$$

$$\text{Rendimiento de la Reacción} = \frac{1.95 \text{ g hematita}}{3.19 \text{ g hematita}} \times 100\% \quad [\text{AVI.6}]$$

$$\text{Rendimiento de la Reacción} = 61.12\% \quad [\text{AVI.7}]$$

Cada síntesis de hematita realizada bajo las condiciones del ensayo SB1 produce 1,95 g de hematita.

ANEXO VII

CANTIDAD DE Cr⁶⁺ REMANENTE Y PORCENTAJE DE REMOCIÓN

El porcentaje de remoción fue calculado con la ecuación [AVII.1] para cada ensayo realizado.

$$\%Cr(VI) \text{ Adsorbido} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad [AVII.1]$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_f corresponde a la concentración remanente de Cr⁶⁺.

Tabla AVII.1. Concentración de Cr⁶⁺ remanente y porcentaje de remoción logrado después de aplicar las nanopartículas de hematita en estado coloidal para la remoción de Cr⁶⁺

Ensayo	Concentración remanente de Cr ⁶⁺ [ppm]		Remoción (%)
RA1	15,0		62,5
RA2	21,0		47,5
RA3	25,0		37,5
RB1	12,0		70,0
RB2	13,4	12,9	66,5
RB3	16,0		60,0
RC1	6,2		84,5
RC2	8,0		80,0
RC3	11,4		71,5

