



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4)
PARA UN ESTUDIO EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cr)
PRESENTES EN EL AGUA, COMO FORTALECIMIENTO A LOS PROCESOS DE
TRATAMIENTO CONVENCIONALES.

CESAR ENRIQUE ROJAS SILVA

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA

2017



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4)
PARA UN ESTUDIO EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cr)
PRESENTES EN EL AGUA, COMO FORTALECIMIENTO A LOS PROCESOS DE
TRATAMIENTO CONVENCIONALES.

CESAR ENRIQUE ROJAS SILVA

PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTORA:

MSC. ANGELA MARIA IDARRAGA VELEZ

CO-DIRECTORA:

PHD, MSC. JACQUELINE CORREDOR ACUÑA

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA

2017

DEDICATORIA

*A mis padres Ana Elizabeth Silva Manrique y Rolando Enrique Rojas Tolosa,
por los ejemplos de perseverancia y constancia que me han infundado siempre,
por ser mi apoyo y mi motivación para realizar mis metas,
por sus consejos y sus valores, pero más que nada por su amor.*

*A mis hermanas Sandy Rojas y Isabel Sofía Rojas,
por estar siempre a mi lado, darme tantas alegrías
y apoyarme en cada uno de mis pasos.*

*A mi abuela Lilia Tolosa y a la memoria de mi abuelo Cesar Iván Rojas,
quienes son y serán siempre un gran apoyo emocional.*

AGRADECIMIENTOS

El autor del presente trabajo desea expresar sus agradecimientos:

A Dios por permitirme sonreír ante todos mis logros, por darme salud y haberme acompañado a lo largo de mi carrera, además de su infinita bondad y amor.

A la Universidad de Pamplona, en especial al programa de Ingeniería Química por haberme formado en este largo camino y por brindarme las herramientas necesarias.

A la empresa EMPOPAMPLONA S.A. E.S.P por confiar en mí y brindarme mi primera oportunidad de aprender cosas nuevas para crecer tanto personal como profesionalmente.

A todos los profesores que me brindaron sus conocimientos tanto profesionales como personales, también por la confianza, el apoyo y la dedicación durante toda mi vida académica.

A la directora de mi proyecto Ángela Idarraga y a la codirectora Jacqueline Corredor por brindarme sus conocimientos y los recursos necesarios para realizar mi trabajo.

Al personal de laboratorios por la colaboración, los espacios y los recursos brindados para el desarrollo de mi proyecto.

A toda mi familia por su apoyo y el amor incondicional que me han dado siempre, más que nada a mis padres por ser mi inspiración y por darme la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida.

A mis amigos y a mi novia por regalarme tantas alegrías y permitirme aprender más de la vida, por motivarme a seguir adelante en momentos difíciles y sobre todo por hacer de su familia, una familia para mí.

Y finalmente a todas las personas que saben que son importantes para mí pero tal vez olvide mencionar, gracias por la aportación que han tenido en mi vida.

RESUMEN

En este documento, se sintetizó un adsorbente efectivo para la eliminación de algunos iones de metales pesados como Cr, Zn y Pb del agua, mediante el método de co-precipitación de sales férricas y ferrosas bajo presencia de gas nitrógeno y con la ayuda de un agente precipitante (NaOH), obteniendo así una reacción de acuerdo con la fórmula química de la magnetita, $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. La caracterización cristalográfica del material se realizó mediante DRX obteniendo un tamaño de cristal promedio de 6,9851 nm, en la caracterización química superficial del adsorbente se encontró predominancia de sitios básicos 2,119 (meq/g), sobre los ácidos 1,506 (meq/g) y se determinó el pH en el punto de carga cero el cual presenta un valor de 9,2. El área superficial del adsorbente se estimó mediante isotermas, donde se muestra que la adsorción de las nanopartículas de magnetita siguió el modelo de Langmuir y se obtuvo un área superficial de 1190,3908 m²/g. La adsorción de iones metálicos en el agua se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, dando como resultado un porcentaje de adsorción máxima de magnetita hacia Cr⁺, Zn⁺ y Pb⁺ en pH 3 de 96,1713 y 95,7856%; 99,6479 y 99,5136%; 99,8993 y 99,6014%; para un tiempo de 60 y 120 min respectivamente, en el caso de pH 7, se obtuvieron resultados ligeramente menores pero con un buen porcentaje de remoción de 97,6837 y 97,0510% para Cr; 99,9473 y 93,6272% para Zn y por último 98,2007 y 90,7694% para Pb en tiempos de 60 y 120 min. Los datos experimentales muestran que las nanopartículas de magnetita sintetizadas presentan buena eficiencia y pueden eliminar cuantitativamente iones de metales pesados del agua.

ABSTRACT

In this work, an effective adsorbent was synthesized for the elimination of some heavy metal ions such as Cr, Zn and Pb from water, by the method of co-precipitation of ferric and ferrous salts under the presence of nitrogen gas and with the help of a precipitating agent (NaOH), thus obtaining a reaction according to the chemical formula of magnetite, $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+2} \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. The crystallographic characterization of the material was carried out by means of XRD obtaining an average crystal size of 6.9851 nm, in the superficial chemical characterization of the adsorbent was found predominance of basic sites 2,119 (meq/g), on acids 1,506 (meq/g) and the pH was determined at the point of zero load which has a value of 9,2. The surface area of the adsorbent was estimated by isotherms, where it is shown that the adsorption of the magnetite nanoparticles followed the Langmuir model and a surface area of 1190.3908 m²/g was obtained. The adsorption of metal ions in water was determined by atomic absorption spectrophotometry, resulting in a maximum adsorption percentage of magnetite towards Cr⁺, Zn⁺ and Pb⁺ at pH 3 of 96.1713 and 95.7856%; 99.6479 and 99.5136%; 99.8993 and 99.6014%; for a time of 60 and 120 min respectively, in the case of pH 7, slightly lower results were obtained but with a good percentage of removal of 97.6837 and 97.0515% for Cr; 99,9473 and 93,6272% for Zn and finally 98,2007 and 90,7694% for Pb at times of 60 and 120 min. Experimental data show that synthesized magnetite nanoparticles have good efficiency and can quantitatively remove heavy metal ions from water.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	12
PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA	14
1. MARCO REFERENCIAL	16
1.1 Magnetita	16
1.1.1 Generalidades de la magnetita.....	16
1.1.2 Aplicaciones de la magnetita	19
1.1.3 Métodos para la síntesis de magnetita	19
1.1.3.1 Descomposición térmica	19
1.1.3.2 Sol – Gel	20
1.1.3.3 Co-precipitación química	20
1.2 Isotermas de Langmuir	21
1.3 Metales pesados	23
1.3.1 Generalidades de los metales pesados	23
1.3.2 Fuentes y distribución de metales pesados al ambiente	24
1.3.3 Toxicidad de los metales pesados	25
1.3.4 Métodos de remoción de metales pesados	26
1.3.4.1 Precipitación química	27
1.3.4.1.1 Precipitación de hidróxido.....	28
1.3.4.1.2 Precipitación de sulfuro	29
1.3.4.2 Intercambio iónico	29
1.3.4.3 Adsorción	30
1.3.4.3.1 Adsorbente de carbón activado	30
1.3.4.3.2 Adsorbentes de nanotubos de carbón	31
1.3.4.3.3 Biosorbentes	31
1.3.4.3.4 Adsorbentes de bajo costo	31
1.3.4.4 Filtración de membrana	32
1.3.4.4.1 Ultrafiltración	33
1.3.4.4.2 Osmosis inversa	33
1.3.4.4.3 Nanofiltración	34
1.3.4.4.4 Electrodiálisis	34
1.3.4.5 Tratamiento electroquímico	35
2. HIPOTESIS	36
3. OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo general.....	37

3.2 Objetivos específicos	37
4. METODOLOGIA	37
4.1 Síntesis de la magnetita	37
4.2 Determinación del área superficial de la magnetita (Modelo Langmuir)	38
4.3 Determinación de los sitios ácidos y básicos	39
4.4 Determinación del pH en el punto de carga cero (PCC)	39
4.5 Difracción de rayos X (DRX)	39
4.6 Adsorción de metales pesados en el agua con magnetita	40
4.6.1 Efecto del tiempo en equilibrio	41
4.6.2 Efecto del pH	41
4.7 Espectrofotometría de absorción atómica (AA)	41
5. ANALISIS DE RESULTADOS	42
5.1 Determinación del área superficial de la magnetita.....	42
5.2 Determinación de los sitios ácidos y básicos de la magnetita	45
5.3 Determinación del punto de carga cero (PCC)	47
5.4 Difracción de rayos X (DRX)	49
5.5 Adsorción de metales pesados en el agua.....	51
6. CONCLUSIONES	54
7. RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFIA	56
ANEXOS	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de la magnetita.

Tabla 2. Características de los adsorbentes más usados.

Tabla 3. Tamaños de partículas obtenidos en la síntesis de magnetita.

Tabla 4. Extracción de metales pesados mediante precipitación.

Tabla 5. Relación ácido acético y agua.

Tabla 6. Datos de la titulación con NaOH.

Tabla 7. Resultados de los números de moles adsorbidas por gramo y la concentración en equilibrio.

Tabla 8. Datos obtenidos para la determinación de grupos básicos.

Tabla 9. Datos obtenidos para la determinación de grupos ácidos.

Tabla 10. Caracterización química superficial de la magnetita.

Tabla 11. Datos para la determinación del pH en el punto cero.

Tabla 12. Datos de los ensayos de remoción en pH ácido.

Tabla 13. Datos de los ensayos de remoción en pH neutro

Tabla 14. Experimentos de adsorción en pH ácido.

Tabla 15. Experimentos de adsorción en pH neutro.

Tabla 15. Capacidad de adsorción en equilibrio de la magnetita.

Tabla A1. Datos de la titulación para la estandarización del NaOH.

Tabla A2. Factor de disolución.

Tabla B1. Datos de la titulación para la estandarización del ácido acético.

Tabla B2. Datos de la concentración exacta del ácido acético.

Tabla C1. Datos titulación para la estandarización del HCl.

Tabla C2. Concentración exacta de ácido clorhídrico.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Nanopartícula de óxido de hierro.

Figura 2. Estructura de la magnetita. (a) modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. (b) modelo en celda unitaria. (c) arreglo octaédrico y tetraédrico

Figura 3. Estructura cristalina de espinela inversa propia de la magnetita.

Figura 4. Tratamiento convencional.

Figura 5. Sistema de osmosis inversa.

Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis de la magnetita.

Figura 7. Diseño de experimentos.

Figura 8. Espectrofotómetro Shimadzu AA-7000.

Figura E1. Curva de calibración para el cromo.

Figura E2. Curva de calibración para el Zinc.

Figura E3. Curva de calibración para el Plomo.

LISTA DE GRAFICAS

Grafica 1. Regresión lineal del cociente de concentración vs la concentración en equilibrio.

Grafica 2. Curva de titulación para la determinación de los grupos básicos de la magnetita.

Grafica 3. Curva de titulación para la determinación de los grupos ácidos de la magnetita.

Grafica 4. pH en el punto cero.

Grafica 5. Difractograma de la magnetita (Fe_3O_4)

Grafica 6. Pico del difractograma con mayor intensidad (311).

Grafica D1. Estándar de calibración.

INTRODUCCION

En los últimos años, el interés en las nanopartículas magnéticas ha ido creciendo debido al gran rango de aplicaciones que poseen, tanto en la ingeniería como en la biomedicina, se usa en tratamiento de aguas residuales, obtención de imágenes por resonancia magnética, administración de drogas y tratamientos contra algunas enfermedades como el cáncer. Especialmente en la ingeniería, se han estudiado dos tipos de nanopartículas muy adecuadas como biomateriales debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad. Se trata de nanopartículas de hierro (Figura 1), tanto de magnetita (Fe_3O_4), como de maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) [1].

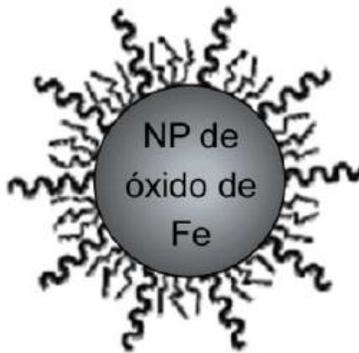


Figura 1. Nanopartícula de óxido de hierro [1].

Estas se caracterizan por tener una estructura cristalina de espinela, donde los iones oxígeno forman el empaquetamiento cúbico compacto y los iones de hierro se sitúan en los intersticios tetraédricos (Td) y octaédricos (Oh). En la estructura de la magnetita, los cationes Fe^{2+} ocupan únicamente posiciones Oh, mientras que los iones Fe^{3+} se distribuyen entre las posiciones Td y Oh como se muestra en la reacción 1 [1].



La magnetita (Fe_3O_4) presenta una amplia gama de aplicaciones, siendo los principales ferrofluidos, tratamiento de aguas, dispositivos de almacenamiento de datos y recientemente, en el área biomédica. En su tamaño nanométrico, al igual que cualquier otro material con estas dimensiones, las propiedades eléctricas, ópticas, químicas y magnéticas cambian respecto a su comportamiento macrométrico, razón por la cual recientemente ha tenido un nuevo auge su estudio

a nivel internacional [2]. Los óxidos de hierro son componentes muy comunes encontrados en muchas partes en la naturaleza y también pueden ser sintetizados fácilmente en el laboratorio. Debido a esta distribución de los óxidos de hierro en la naturaleza es que existen varias y muy diversas disciplinas del conocimiento que han abordado sus estudios. Por ejemplo: la mineralogía, geología, ciencia de suelos, geoquímica, biología, industria química, ambiental y medicina [3].

Existen varios métodos para la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 , por ejemplo el de descomposición térmica, hidrotermal, microemulsión, sol-gel, co-precipitación química entre otros. Sin embargo, estos métodos presentan el inconveniente de tener poco control en el tamaño de partícula y en la distribución de este tamaño [4].

Generalmente, el prefijo nano se aplica en un rango comprendido entre 1-1000 nm, acotándose a 100 nm debido a ciertas funciones, debido a que a partir de este valor se observan cambios significativos en las propiedades del material. Según la "National Nanotechnology Initiative" de los Estados Unidos, la nanotecnología se refiere a la investigación y desarrollo tecnológico a nivel atómico, molecular o macromolecular, en el rango de 1 a 100 nm, para proporcionar una comprensión fundamental de los fenómenos y materiales en la nano escala, y por otra parte, crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades y funciones novedosas debido a sus tamaños [1].

Para su estudio existen diversas técnicas de caracterización, dentro de ellas se encuentra la microscopía electrónica de transmisión utilizada para determinar el tamaño de las nanopartículas, la estructura atómica en imágenes de difracción de electrones y de alta resolución, la difracción de rayos X que identifica la cristalinidad de las nanopartículas de magnetita, y la espectroscopia Mössbauer que describe el comportamiento físico y químico a través de las interacciones hiperfinas incluyendo el estado de oxidación, la electronegatividad, el tamaño de partícula, sus propiedades eléctricas, entre otras [5].

Por otra parte, los metales pesados son elementos químicos que poseen interés ambiental por las repercusiones que éstos tienen con su presencia en los diferentes compartimientos ambientales. Se han reportado altas concentraciones de estos metales en aguas procedentes de procesos industriales, agricultura y también de las urbanizaciones, que al ser vertidas sin tratamientos a las fuentes hídricas constituyen uno de los grandes problemas ambientales [6].

Debido a esto se han estudiado diversos métodos para lograr remover metales pesados del agua y se han utilizado diferentes materiales para lograrlo. Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, la oxidación-reducción, intercambio iónico, separación sólido-líquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas. La adsorción es un método muy usado en los últimos años para remover metales, el adsorbente más utilizado y estudiado suele ser el carbón activado, sin embargo, su uso puede resultar muy costoso. La tendencia entonces, es encontrar un material absorbente que resulte económico y que sus porcentajes de remoción sean altos [7].

La magnetita es un adsorbente muy eficaz para la remoción de los metales pesados presentes en agua, estos nano-adsorbentes pueden llegar a ser una de las maneras más prometedoras para la purificación ambiental debido a la producción de oxígeno y la capacidad para tratar grandes cantidades de agua en muy poco tiempo [8].

PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA

Entre los 106 elementos (conocidos por el hombre) que necesitamos para sostener la vida, 84 son metales, por lo que no es de extrañar que las posibilidades de contaminación metálica en el ambiente sean numerosas. Entre los metales pesados los más importantes en cuestión de salud son el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd), el cromo (Cr) el cobre (Cu) y el zinc (Zn). Además, algunos elementos intermedios como el arsénico (As) y el aluminio (Al), son relevantes desde el punto de vista toxicológico y se estudian habitualmente junto a los metales pesados.

Normalmente en los ecosistemas acuáticos y terrestres existe un aporte natural de iones metálicos que es asimilable por el medio, ya que muchos de estos elementos son componentes necesarios para la corteza terrestre y para el desarrollo de algunos seres vivos, así, también muchas de las actividades humanas contribuyen al deterioro del medio ambiente debido a la gran variedad de residuos químicos que contienen metales pesados en el agua de los ríos.

Algunos de los metales pesados como el zinc y el hierro son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano, sin embargo, en altas concentraciones pueden ser fatales para la salud humana ya que causan serios efectos en un largo período de tiempo.

Por otro lado, el plomo es un metal muy blando y se utilizó en las tuberías y drenajes durante muchos años, sin embargo, aún existen millones de hogares que fueron construidos antes de 1940 que todavía contienen tuberías de plomo dando lugar a la exposición crónica de este metal a la intemperie, llegando a causar el envenenamiento debido a la contaminación en el agua de consumo.

Es conocido que las aguas tratadas contienen una gran variedad de compuestos contaminantes que provienen de la agricultura, industrias, núcleos de población, etc. Estos contaminantes pueden llegar a ser suministrados a los ciudadanos si no han contado con un tratamiento previo adecuado para su total remoción.

La actividad más frecuente cerca de las cuencas de los ríos es la agricultura, en la cual hacen del uso de químicos con metales una práctica común. Debido a esto las principales fuentes de abastecimiento a las plantas de tratamiento de agua potable convencionales no se encuentran exentas de contener dichos componentes y por lo tanto representar un riesgo para la comunidad.

La magnetita es un adsorbente muy eficaz para la remoción de los metales pesados presentes en agua, estos nano-adsorbentes pueden llegar a ser una de las maneras más prometedoras para la purificación ambiental debido a la producción de oxígeno y la capacidad para tratar grandes cantidades de agua en muy poco tiempo.

De esta manera se piensa proponer nuevas alternativas, ya que el tratamiento convencional no nos asegura la remoción de estos metales, por lo tanto, la propuesta de adaptar un sistema de adsorción para la remoción de estos componentes conllevaría al mejoramiento de las plantas de tratamiento de agua potable pretendiendo no solo mejorar la calidad de agua distribuida dentro del casco rural y urbano, sino también elevar la calidad de vida de los consumidores.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 MAGNETITA

1.1.1 Generalidades de la magnetita

La magnetita tiene una estructura de espinela inversa y típicamente incorpora una gran cantidad de cationes tales como Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn y Ga en su estructura, esta se ha considerado durante mucho tiempo como resistente a la descomposición mecánica ya la alteración química y, por lo tanto, puede ser representativa de los protolitos, lo que la hace útil en estudios de procedencias y petrología. Sin embargo, Hu et al. (2014) y Wen et al. (2017) en sus estudios demostraron que tanto las texturas como las composiciones de oligoelementos de magnetita hidrotérmica pueden modificarse significativamente mediante procesos de disolución-reprecipitación acoplados [9, 10], la magnetita es ferrimagnética con una estructura de dominio múltiple, pero cuando el tamaño de las nanopartículas de magnetita está por debajo de diámetro promedio (d_0) en un rango de 80-100 nm, estas partículas ya no pueden soportar paredes de dominio estático, y por lo tanto exhiben ferrimagnetismo con una estructura estable Dominio único, pero cuando el tamaño disminuye más hasta un punto crítico (d_s) entre los 20-30 nm, las nanopartículas de magnetita se vuelven superparamagnéticas a temperatura ambiente, ya que sus momentos magnéticos están térmicamente equilibrados [11]. En la tabla 1 se presentan las propiedades de la magnetita.

Tabla 1. Propiedades de la magnetita.

Propiedad	Parámetro
Sistema Cristalino	Cúbico
Dimensione de la celda	0,839 (nm)
Densidad	5,18 (g*cm ³)
Color	Negro
Dureza	5 ½ (escala de Mohs)
Tipo de magnetismo	Ferrimagnética
Temperatura Curi	850 K
Energía libre de formación estándar	-1012,6 (Kj/mol)
Parámetro de red	a: 0,839 (nm)
Resistividad Eléctrica	105 (Ω*cm)

Fuente: [3]

La magnetita cuenta con estructuras muy interesantes mostradas en las figuras 2 y 3, donde se muestra la estructura típica en espínela inversa y las red que denota los sitios octaédricos (32 espacios) y tetraédricos (64 espacios) [3].

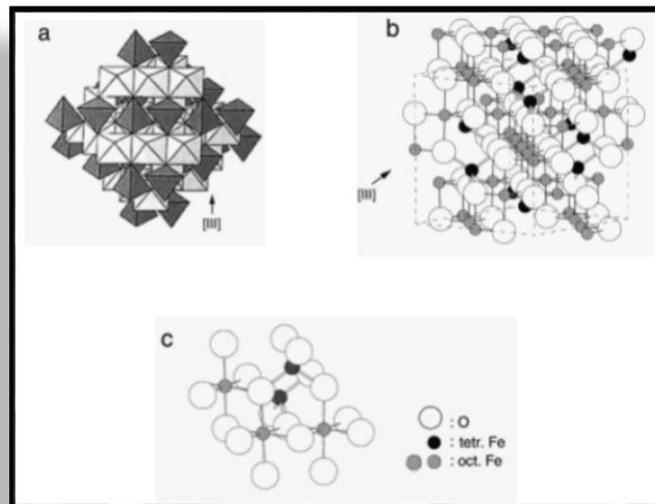


Figura 2. Estructura de la magnetita. (a) modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. (b) modelo en celda unitaria. (c) arreglo octaédrico y tetraédrico [3].

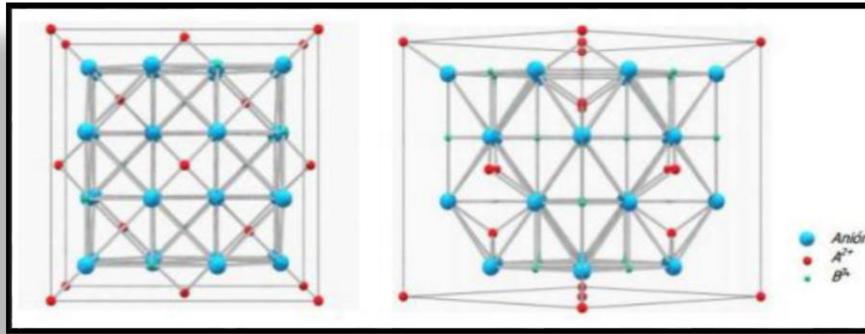


Figura 3. Estructura cristalina de espinela inversa propia de la magnetita [12].

Los óxidos e hidróxidos de hierro son componentes muy comunes que se encuentran en muchas partes en la naturaleza y que pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio. Debido a esta distribución de los óxidos de hierro en la naturaleza es que existen varias y muy diversas disciplinas del conocimiento que han abordado sus estudios, por ejemplo: la mineralogía, geología, ciencia de suelos, geoquímica, biología, industria química, ambiental y medicina [3]. En la tabla 2 se presentan algunas de las características de los óxidos e hidróxidos de hierro más comunes.

Tabla 2. Características de los adsorbentes más usados

Nombre	Formula	Forma	Densidad (gr/cm³)	Color	Características magnéticas
Magemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubo	4.87	Café	Ferrimagnético
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rombo o hexagonal	5.26	Rojo	Ferromagnético débil
Magnetita	Fe_3O_4	Cubo	5.18	Negro	Ferrimagnético
Wustita	FeO	Cubo	5.9-5.99	Gris-Negro	Antiferromagnético

Fuente: [3]

1.1.2 Aplicaciones de la magnetita

La mayoría de las nanopartículas de óxido de hierro se utilizan en aplicaciones ambientales. Estas partículas son reactivas de muchas maneras, estas han recibido un interés cada vez mayor debido a sus nuevas propiedades y posibles aplicaciones tecnológicas [13]. En las últimas décadas han logrado un gran interés en la investigación, no sólo por su ciencia fundamental, sino también por sus aplicaciones biológicas, en especial la magnetita (Fe_3O_4), un óxido de hierro magnético difundido en casi todos los diferentes compartimentos de las nanopartículas del sistema global, esta ha sido investigada para muchas aplicaciones, tales como almacenamiento de datos magnéticos, resonancia magnética, hipertermia y administración selectiva de fármacos [11].

La magnetita es muy utilizada en aguas debido al tamaño pequeño de los nanosorbentes de Fe_3O_4 ya que es favorable para la difusión de iones metálicos a partir de la solución sobre los sitios activos de la superficie de los adsorbentes. Ngomsik et al. (2005) realizó una revisión sobre la aplicación de nanomagnético y micropartículas en la eliminación de iones metálicos en aguas residuales, concluyendo que los nanocristales de Fe_3O_4 monodispersos pueden ser explotados para eliminar el arsénico del agua con separaciones magnéticas a muy bajos gradientes de campo magnético [14].

1.1.3 Métodos para la síntesis de magnetita

Existen varios métodos reportados en la literatura para sintetizar magnetita, a continuación se describen los principales.

1.1.3.1 Descomposición térmica

Es posible obtener nanocristales magnéticos monodispersos al sintetizar por descomposición térmica componentes organometálicos en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición conteniendo surfactantes como estabilizadores, estos precursores incluyen acetilacetatos metálicos, cupferronatos metálicos o

carbonilos. Como surfactantes, normalmente se emplean los ácidos grasos, ácido oleico y hexadecilamina. En principio, los parámetros decisivos para controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas magnéticas son las proporciones iniciales de los reactivos (componente organometálico, surfactante y disolvente). Para tener un control preciso en estas características, también son importantes la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y otros parámetros [4].

1.1.3.2 Sol-Gel

El proceso sol-gel es un método basado en la hidroxilación y condensación de moléculas precursoras en solución, originando un "sol" de partículas nanométricas, este es secado mediante una extracción con un solvente o mediante una reacción química para conseguir sistemas tridimensionales de óxidos metálicos. Las propiedades del gel son muy dependientes de la estructura creada durante el proceso de secado, el solvente usado normalmente en este tipo de reacciones es el agua, pero los precursores pueden también ser hidrolizados por un ácido o una base. La catálisis básica induce a la formación de un gel coloidal, mientras que la catálisis ácida produce una forma polimérica del gel, estas reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente, ya que solo se requieren altas temperaturas a la hora de obtener el estado cristalino final [15].

1.1.3.3 Co-Precipitación química

La co-precipitación química es un método de síntesis de magnetita relativamente fácil; consiste en mezclar en una disolución acuosa sales de Fe_2 y Fe_3 , preferencialmente a pH básico, en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre los 70 y 80 °C. Las características de las nanopartículas obtenidas dependen fuertemente del tipo de sales empleadas, la relación de las sales Fe_2/Fe_3 , el tiempo y la temperatura de reacción, el pH de la disolución y la fuerza iónica del medio. Una vez que las condiciones de síntesis son fijadas, se tienen resultados reproducibles [4].

Zhu et al. (1999) realizaron la síntesis de partículas de aproximadamente 6 nm de tamaño a partir de una disolución acuosa básica sin emplear surfactantes, en la cual se produjeron las nanopartículas a 80°C manteniendo la agitación por un período de 2 horas, trabajando con dos relaciones molares de Fe₂/Fe₃, con el cual encontraron que al aumentar la relación, el tamaño de partícula se incrementa como lo muestra la tabla 3 [16].

Tabla 3. Tamaños de partículas obtenidos en la síntesis de magnetita.

Relación molar Fe₂/Fe₃	Tamaño de partícula (nm)
0,5	5,9
1,0	12,8

Fuente: [16]

1.2 ISOTERMAS DE LANGMUIR

El modelo de isoterma de adsorción de Langmuir fue desarrollado en 1918 describe la cobertura superficial en una monocapa, en donde los sitios de superficie son idénticos y equivalentes con igual energía de activación de sorción de cada molécula dando como resultado adsorción homogénea y no transmigración o interacción entre las especies adsorbidas en el plano de la superficie [17].

La isoterma de Langmuir describiendo la adsorción del adsorbato (A) sobre la superficie del el adsorbente (S), la cual se muestra en la reacción 1 dada para la adsorción monocapa.



Dado esto, las isotermas de Langmuir requieren de tres suposiciones [18]:

1. La superficie del adsorbente debe estar en contacto con una solución que contiene un adsorbato que es fuertemente atraído a la superficie.

2. La superficie tiene un número específico de sitios donde las moléculas de soluto puede adsorberse.
3. La adsorción implica la unión de sólo una capa de moléculas a la superficie.

La isoterma de Langmuir se puede obtener mediante regresión lineal, esta expresada de la forma $y=mX+b$ como se muestra en la ecuación 1 [19].

$$\frac{C}{X} = a + bC \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

C = Concentración de ácido acético (mol/L)

X = Numero de moles de ácido adsorbidos por gramo de magnetita (mol/gr)

a = Constante o intercepto (gr/L)

b = Constante o pendiente (gr/mol)

De esta manera según Dunicz (1961) se deben obtener dos gráficas, X vs C_{eq} y C/X vs C, donde a partir de la segunda se obtiene el intercepto y la pendiente como se muestran en las ecuaciones 2 y 3 [20].

$$Pendiente = \frac{1}{X} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$Interseccion = \frac{1}{Xb} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

b = Coeficiente de adsorción.

Con el valor de X se puede obtener el área superficial mediante la ecuación 4.

$$S = N_A * X * \sigma \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

NA = Numero de Avogadro (6,023E+23)

X = Numero de moles por gramo de magnetita (mol/gr)

σ = Área superficial teórica del ácido acético (21E-20 m²)

1.3 METALES PESADOS

1.3.1 Generalidades de los metales pesados

Los metales pesados tienen una densidad superior a 5 g/cm³ y pesos atómicos entre 63,5 y 200,6 [21], estos se consideran como compuestos químicos de baja densidad que son altamente tóxicos. Además, estos metales pesados no son biodegradables, ubicuamente distribuidos y conducen a un mayor riesgo a la salud humana y el medio ambiente. Se acumulan en la biosfera y entran en los organismos vivos a través de la cadena alimenticia, lo que deteriora la salud humana. Su toxicidad se debe a la formación de enlaces de metales con el grupo tiol de proteínas y cuando entra en la célula, altera el ciclo de vida bioquímico. Algunos de estos metales pesados como el hierro, cobalto, zinc, cobre, manganeso, etc., son requeridos por los organismos vivos en menor cantidad, pero su presencia en mayores concentraciones conducen a efectos tóxicos y los metales pesados como el cadmio, el plomo, el arsénico, el cromo y el mercurio se consideran compuestos peligrosos, incluso en concentraciones inferiores [22].

Con el desarrollo de los países y las ciudades, los alimentos y el agua están siendo muy contaminados en nuestro medio ambiente, el agua se está contaminando con iones de metales pesados peligrosos y otras impurezas que causan un gran problema para los seres humanos. Algunos iones metálicos tales como Pb, Cd y Hg son muy tóxicos y pueden ejercer un efecto directo en el cuerpo humano que resulta en varias enfermedades. El rastro de un exceso de iones de metales pesados en el agua potable resulta en varias enfermedades mortales como el cáncer, las enfermedades

cardiovasculares, el daño cerebral, insuficiencia renal y el sistema nervioso [23]. La disponibilidad de agua potable limpia es una preocupación cada vez mayor. En particular, la escasez de agua se debe a una continua contaminación de ríos y lagos con metales pesados por la escorrentía industrial. Las industrias críticas tales como la minería, metalurgia, aleaciones y fabricación de acero, galvanoplastia, electrónica, producción de fertilizantes, etc. liberan una amplia variedad de metales en el medio [24].

1.3.2 Fuentes y distribución de metales pesados al ambiente

Los metales pesados están presentes en el agua, el suelo, los sedimentos, el aire y organismos que tienen origen natural y antropogénico, esta última fuente genera una constante y permanente contaminación, mientras que la fuente natural suele ser un fenómeno influido por el clima, y generalmente no genera una contaminación excesiva.

En la actualidad existen tres causas principales de contaminación antropogénica: industrias, agricultura y urbanización. Entre las industrias contaminadoras, las más importantes son los textiles, la metalurgia, la galvanización, fábricas, destilerías y fábricas que producen pesticidas, fertilizantes, pinturas, barnices y productos farmacéuticos [25].

Otra de las principales fuentes de metales pesados en agua son las curtiembres, en este proceso se someten las pieles de animales a una serie de tratamientos con diversas sustancias llamadas curtientes y otras diversas operaciones, en estos efluentes, el cromo puede encontrarse como hexavalente Cr^{6+} . En la mayoría de casos, el nivel de Cr total que se encuentra en los cuerpos de agua es bajo (10 ppm), sin embargo, cuando se vierten a los ríos los efluentes, la contaminación alcanza concentraciones superiores a los 25 ppm [26].

La rápida industrialización en los últimos años ha contribuido en gran medida a metales en el medio ambiente. Los metales pesados se tienden a acumular en los organismos vivos, ya que no son biodegradables, a diferencia de los contaminantes orgánicos [21]. Otra de las grandes fuentes de contaminación es la agricultura, ya que las tierras

agrícolas incluyen tierras de cultivo, bosques y pastizales, la contaminación de estos suelos con metales pesados está atrayendo considerable atención debido a la amenaza potencial para las tierras de cultivo, los bosques y los ecosistemas de pastizales. La contaminación antropogénica, incluido el uso de fertilizantes y pesticidas, riego con aguas residuales y la elevada deposición atmosférica, son principales fuentes de metales pesados en suelos agrícolas y cuencas de río cercanas. Estas son las fuentes que están causando cada vez más insumos de contaminantes los resultados del desarrollo económico y los niveles de la actividad humana [27].

1.3.3 Toxicidad de los metales pesados

Algunos metales pesados son elementos esenciales para la existencia de formas de vida conocidas, ya que desempeñan varias funciones. Sin embargo, las células poseen mecanismos homeostáticos para regular las concentraciones de metales pesados y minimizar los efectos tóxicos producidos por niveles excesivos. La toxicidad por metales pesados depende de la dosis absorbida, la vía de exposición y duración de la exposición. El envenenamiento con algunos metales pesados puede ocurrir, por ejemplo, en el agua potable. Este es el caso del plomo en la que la exposición aguda puede causar pérdida de apetito, hipertensión, disfunción renal, fatiga, artritis, alucinaciones y vértigo. La exposición crónica al plomo puede resultar en retraso mental, defectos de nacimiento, psicosis, autismo, alergias, pérdida de peso, hiperactividad, parálisis, debilidad muscular e incluso puede causar la muerte [25].

El mercurio es considerado uno de los metales pesados más tóxicos, y tiene la capacidad de combinar con otros elementos y formar el mercurio orgánico e inorgánico. El mercurio es liberado al medio ambiente por las actividades de diversas industrias y, en la mayoría de las especies marinas, a menudo se observa en mayores concentraciones con niveles tróficos cada vez más elevados [28].

Otros metales pesados tienen, a bajas concentraciones, un papel biológico definido. El cromo, por ejemplo, puede ocurrir en muchos estados diferentes, siendo Cr (VI) y Cr (III) las formas más estables en la naturaleza, aunque Cr (III) es un suplemento

nutricional esencial para animales y seres humanos y tiene un papel importante en el metabolismo de la glucosa, el Cr (VI) es altamente tóxico y ha sido catalogado como un contaminante prioritario y carcinógeno humano por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Cuando Cr (VI) entra en contacto con la piel rota, puede dar lugar a la formación de úlceras, que cicatrizan muy lentamente [29], también se han descrito las implicaciones de los metales pesados en el desarrollo de otras patologías específicas que resultan en el estrés oxidativo inducido por la formación de radicales libres. Las reacciones de óxido-reducción que surgen de los metales de transición, como Cu (II) y Zn (II), son el principal origen químico de los radicales y las especies de oxígeno reactivo. Los metales pesados como el cobre, el plomo, el mercurio, entre otros, se han relacionado con la esquizofrenia y la aterosclerosis [30].

1.3.4 Métodos de remoción de metales pesados

Existe una gran variedad de tratamientos aplicables en las plantas de agua, dependiendo del tipo de contaminante a eliminar. Entre la clasificación se destacan los tratamientos físicos, que son aquéllos en los que el compuesto no sufre ninguna transformación en su estructura; los tratamientos químicos, en los que se produce un cambio químico de los compuestos; y finalmente los tratamientos biológicos, en los que se recurre a la acción de los microorganismos para eliminar los contaminantes. Sin embargo, según algunos autores existe diferencia entre tecnologías convencionales y tecnologías emergentes, ya que las tecnologías convencionales se basan en los tratamientos para la eliminación de materia en suspensión y los tratamientos biológicos como se muestra en la figura 4, mientras que las emergentes señalan nuevas tecnologías que dependen de su potencial, eficacia e innovación para la eliminación de contaminantes, en este caso la nanotecnología [31].

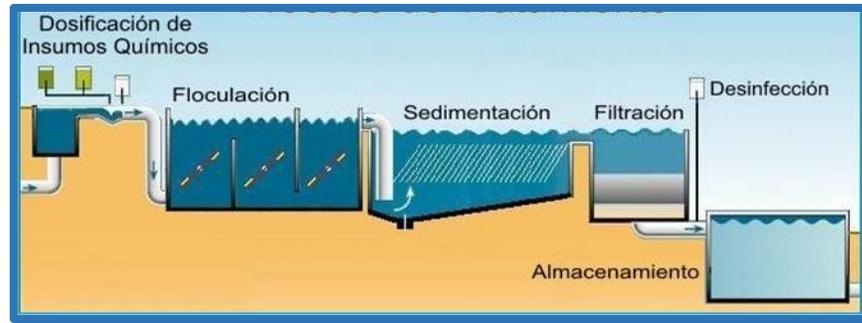


Figura 4. Tratamiento convencional

Para la elección de un método de tratamiento el parámetro más conveniente a conocer es la concentración del contaminante en el agua, así como el caudal de agua a tratar, porque en función de éstos, el tratamiento adecuado es diferente [32].

Una serie de métodos de purificación de las aguas se han propuesto y explorado en el pasado. Estos métodos incluyen precipitación, intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana y tratamiento electroquímico. Los equipos para algunos de estos métodos son costosos y cada uno de ellos puede tener sus ventajas y desventajas [24].

1.3.4.1 Precipitación química

La precipitación química es eficaz y, con mucho, el proceso más utilizado porque es relativamente sencillo y económico de operar. En los procesos de precipitación, los químicos reaccionan con iones de metales pesados para formar precipitados insolubles. Los precipitados formadores pueden separarse del agua por sedimentación o filtración, el agua tratada se decanta y se descarga apropiadamente o se reutiliza [33]. Los procedimientos convencionales de precipitación química incluyen precipitación con hidróxido y precipitación con sulfuro.

1.3.4.1.1 Precipitación de hidróxido

La técnica de precipitación química más utilizada es la precipitación con hidróxido debido a su relativa simplicidad, bajo costo y facilidad de control del pH [34].

Como las composiciones de tales aguas residuales generalmente son muy variables, es esencial que los métodos de suministro de aguas residuales tratamiento de la calidad. Es deseable que dichos métodos den lugar a intervalos de condiciones de tratamiento que puedan asegurar tratamiento independiente de la composición del efluente, siempre que la composición del efluente no se desvíe de los límites de tolerancia definidos. La Cal (CaO) es la elección preferida de la base utilizada en la precipitación de hidróxido en un contexto industrial. Cuando se utiliza cal para la precipitación con hidróxido, entonces, dependiendo del nivel de acidez y cantidad de metales pesados presentes en el efluente, se introducirán cantidades de Ca₂ en el sistema durante el proceso de precipitación [35]. En la tabla 4 se muestran los diferentes precipitantes usados para la remoción de metales pesados presentes en agua.

Tabla 4. Extracción de metales pesados mediante precipitación.

Precipitante	Metales removidos	PH Optimo	Eficiencia de remoción (%)	Autores
CaO	Zn, Cu, Cr, Pb	7-11	99.37-99.6	[36]
H ₂ S	Cu, Zn, Pb	3	92-100	[37]
CaO y MgO	Cr	8	>99	[38]
1,3-bencenodiamidoetanotiolato	Hg	4.7-6.4	>99.9	[39]
1,3,5 – hexahidrotiazinitrilocarbamato	CuEDTA	3	99-99.6	[40]

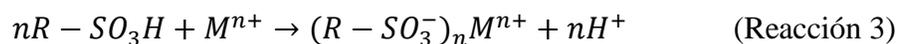
Fuente: Autor

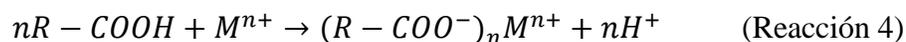
1.3.4.1.2 Precipitación de sulfuro

La precipitación de sulfuro es también un proceso efectivo para el tratamiento de iones de metales pesados tóxicos. Una de las principales ventajas de usar sulfuros es que las solubilidades de los precipitados de sulfuro metálico son dramáticamente inferiores a los precipitados de hidróxido y los precipitados de sulfuro no son anfóteros. Por lo tanto, el proceso de precipitación con sulfuro puede conseguir un alto grado de eliminación de metal en un amplio intervalo de pH en comparación con la precipitación con hidróxido. Los lodos de sulfuro metálico también presentan mejores características de espesamiento y deshidratación que los correspondientes lodos de hidróxido metálico [41].

1.3.4.2 Intercambio iónico

Los procesos de intercambio iónico han sido ampliamente utilizados para eliminar los metales pesados de las aguas residuales debido a sus muchas ventajas, tales como alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia de eliminación y cinética rápida. La resina de intercambio iónico, ya sea resina sintética o sólida natural, tiene la capacidad específica de intercambiar sus cationes con los metales en las aguas residuales. Entre los materiales utilizados en los procesos de intercambio iónico, comúnmente se prefieren resinas sintéticas, ya que son eficaces para eliminar casi por completo los metales pesados de la solución [42]. Los iones hidrógeno en el grupo sulfónico o grupo carboxílico de la resina pueden servir como iones intercambiables con cationes metálicos. A medida que la solución que contiene metal pesado pasa a través de la columna de cationes, se intercambian iones metálicos por los iones hidrógeno sobre la resina con el siguiente proceso de intercambio iónico:





La absorción de iones de metales pesados por las resinas de intercambio iónico es más bien afectada por ciertas variables como el pH, la temperatura, la concentración inicial de metal y el tiempo de contacto [43].

1.3.4.3 Adsorción

La adsorción se reconoce ahora como un método efectivo y económico para la remoción de metales pesados en agua. El proceso de adsorción ofrece flexibilidad en el diseño y operación y en muchos casos producirá efluentes tratados de alta calidad. Además, debido a que la adsorción es a veces reversible, los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado [41]. Por lo tanto, el proceso de adsorción es tomado como una de las principales técnicas para la remoción de metales pesados de aguas [44], existen varios tipos de adsorbentes usados para la remoción de metales pesados en los que se encuentran:

1.3.4.3.1 Adsorbente de carbón activado

El carbón activado granular (GAC) fue el adsorbente popular y se ha utilizado con gran éxito. Un estudio previo ha demostrado que este también puede eliminar metales pesados en el tratamiento del agua y por ende son ampliamente utilizados. Su utilidad se deriva principalmente de sus grandes volúmenes de microporos y mesoporos y la alta superficie resultante. Un gran número de investigadores está estudiando el uso de este adsorbente para eliminar metales [45].

1.3.4.3.2 Adsorbentes de nanotubos de carbón

La adsorción es una de los métodos más usados debido a su simplicidad y conveniencia. Los nanotubos de carbón (CNTs), como un nuevo nano material, han demostrado poseer gran potencial para la eliminación de metales pesados, como el plomo, cadmio, zinc, cobre y cromo del agua. Muchos investigadores han estudiado las propiedades de adsorción de CNTs a metales pesados tanto en termodinámica de adsorción como en cinética, lo cual es muy importante para analizar y guiar orientación experimental. Por lo tanto, el estudio del mecanismo de adsorción de CNTs a metales pesados es muy significativo y práctico [46].

1.3.4.3.3 Biosorbentes

Alternativamente, la biosorción ha sido introducida como un tratamiento alternativo de bajo costo en tecnología para aguas. Los biosorbentes típicos se derivan de tres fuentes como sigue: (1) Materiales con quitina, camarón, calamar, cáscara de cangrejo, etc. (2) biomasa microbiana, bacterias, hongos y levaduras, (3) Las algas poseen ventajas en la aplicación como biosorbente incluyen una amplia disponibilidad, bajo coste, capacidad de adsorción, calidad razonablemente regular. Además, son relativamente sencillos de usar sin necesidad de pretratamiento tal como secado para transporte y almacenamiento, mientras que los adsorbentes microbianos son a menudo demasiado pequeños en tamaño para aplicaciones de columna directa [47].

1.3.4.3.4 Adsorbentes de bajo costo

Recientemente, se han estudiado numerosos enfoques para el desarrollo de adsorbentes más baratos y eficaces. Se han propuesto muchos adsorbentes no convencionales de bajo costo, incluyendo materiales naturales y materiales de desecho de la industria y la agricultura. Estos materiales podrían utilizarse como

sorbentes para la eliminación de contaminantes, algunos de los sorbentes reportados incluyen materiales de arcilla (bentonita, caolinita), zeolitas, material silíceo (perlas de sílice, alúmina, perlita), desechos agrícolas (bagazo, mazorca de maíz, cáscara de arroz, cáscara de coco), lodo de hidróxido metálico), otros (almidón, ciclodextrina, algodón) [48].

Los adsorbentes de bajo costo son fácilmente utilizados para eliminar iones de metales pesados en el agua y se han convertido en un foco de investigación principal. Existen varias revisiones que discuten el uso de nano- adsorbentes de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados [49], estos pueden ser una de las formas más prometedoras para una nueva técnica de purificación ambiental debido a la capacidad de tratar gran cantidad de aguas residuales en un corto tiempo. Entre los nanomateriales, se han aplicado nanopartículas de óxido de hierro especialmente magnetita, hematita y magemita a la eliminación de diferentes iones de metales pesados [50].

1.3.4.4 Filtración de membrana

Las membranas se componen de polímeros ultra finos, que son materiales libres de imperfecciones. Ellos deben ser extremadamente fuertes para soportar la presión de agua en la alimentación. La Fig. 1 muestra los diversos tipos de membranas hechas de orgánicos básicos polímeros [51].

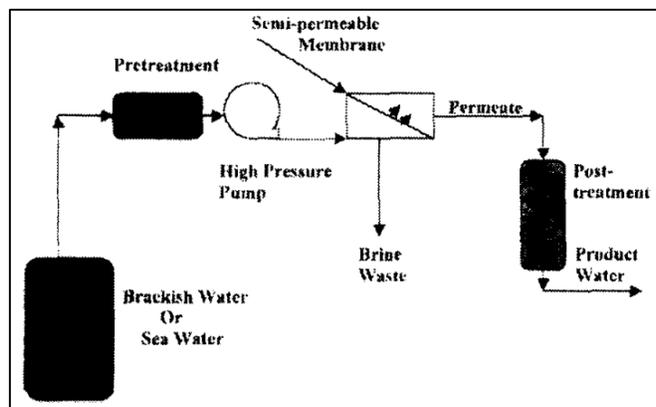


Figura 5. Sistema de osmosis inversa [51].

Las tecnologías de filtración de membrana muestran una gran promesa para la remoción de metales pesados por su alta eficiencia, fácil operación y ahorro de espacio. Los procesos de membrana utilizados para eliminar los metales de las aguas son la ultrafiltración, la ósmosis inversa, la nanofiltración y la electrodiálisis.

1.3.4.4.1 Ultrafiltración

Tradicionalmente, el estudio de las membranas ha sido realizado utilizando la una variable de enfoque a la vez, donde el efecto de cada factor es investigado por separado. Sin embargo, este enfoque implica una cantidad significativa de experimentos y por lo tanto, un uso ineficiente de los recursos. La ultrafiltración (UF) es una técnica de membrana que trabaja a bajas presiones transmembrana para la eliminación del material disuelto y coloidal. Dado que los tamaños de poro de las membranas UF son mayores que los iones metálicos disueltos en forma de iones hidratados o como complejos de bajo peso molecular, estos iones pasarían fácilmente a través de las membranas UF. Para obtener una alta eficacia de eliminación de iones metálicos, se propuso la ultrafiltración mejorada con micelares (MEUF) y la ultrafiltración mejorada con polímero (PEUF) [52].

1.3.4.4.2 Ósmosis inversa

El proceso de ósmosis inversa (RO) utiliza una membrana semipermeable, permitiendo que el fluido que se está purificando pase a través de él, mientras que rechaza los contaminantes. Esta es una de las técnicas capaces de eliminar una amplia gama de especies disueltas del agua. Representa más del 20% de la capacidad de desalación del mundo. La osmosis inversa es una opción de tratamiento de aguas residuales cada vez más popular en ingeniería química y ambiental [51].

Dialynas et al. (2009) aplicaron un sistema de biorreactor de membrana a escala piloto en combinación con osmosis inversa y encontraron que las eficiencias de remoción de metales pesados eran muy altas. El principal inconveniente de la osmosis es el alto consumo de energía debido a las presiones de bombeo, y la restauración de las membranas [53].

1.3.4.4.3 Nanofiltración

La nanofiltración (NF) es la más reciente membrana de presión para separaciones en fase líquida, esta ha reemplazado la osmosis inversa en muchas aplicaciones debido al menor consumo de energía y mayores tasas de flujo.

Las membranas comerciales de NF poseen una disociación de los grupos superficiales tales como sulfonados o carboxílicos. Las propiedades de las membranas de NF, por lo tanto, permitir que los iones sean separados por una combinación del tamaño y los efectos eléctricos de la UF y la interacción iónica mecanismos de osmosis inversa [54]. Las membranas de NF suelen ser asimétricas y negativamente cargadas, con pH neutro y alcalino en el agua potable. Por lo tanto, la separación de iones se basa tanto en el tamizado y la carga. Estas membranas son principalmente utilizadas para la separación de iones multivalentes, sin embargo, también es posible lograr una cierta separación de iones de la misma valencia seleccionando la membrana y las condiciones operativas [55].

Existen resultados que mostraron que la NF era capaz de reducir la concentración de metales pesados en el efluente a las normas locales para aguas residuales industriales descarga. Liu F. et al. (2008) estudió el rendimiento de diferentes membranas de NF en el tratamiento de los efluentes tóxicos de metales de la industria metalúrgica. Informaron que el agua del producto por la desalinización de la NF satisfizo la calificación de la reutilización del estado y es muy conveniente para la práctica industrial a gran escala [56].

1.3.4.4 Electrodiálisis

La electrodiálisis (ED) es un proceso electroquímico para la separación de iones a través de membranas cargadas de una solución a otra bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrica utilizada como fuerza motriz. Este proceso ha sido ampliamente utilizado para la producción de agua potable y de procesamiento de agua salobre y agua de mar, tratamiento de efluentes industriales, recuperación de materiales útiles de efluentes y producción de sal [57].

La ED es una membrana electro-accionada proceso en el que las sales minerales y los iones son transportados a través de membranas de un compartimento a otro bajo la influencia de un potencial eléctrico. Varios investigadores han estudiado la eliminación de cromo del agua usando membranas de ED, sin embargo, es necesario recuperar el cromo en diferentes compartimentos colectivamente con las sales del cromo hexavalente ya que son solubles en agua, por lo que se considera una contaminante debido a su capacidad para acceder a las aguas subterráneas y el suelo [58].

1.3.4.5 Tratamiento electroquímico

El uso de electricidad para tratar el agua fue propuesto por primera vez en Reino Unido en 1889. La aplicación de la electrólisis en el beneficio mineral fue patentado por en 1904. La Electrocoagulación (EC) con aluminio y hierro con electrodos fue patentado en los EE.UU. en 1909. La electrocoagulación de agua potable se aplicó por primera vez a una gran escala en los EE.UU. en 1946. Debido a las relativamente grandes inversiones de capital y el costoso suministro de electricidad, agua electroquímica o aguas residuales, las tecnologías no encontraron amplia aplicación en todo el mundo [59].

Los métodos electroquímicos implican la deposición de iones metálicos en una superficie de cátodo y pueden recuperar metales en el estado de metal elemental. Las tecnologías de aguas residuales electroquímicas implican inversiones de capital

relativamente grandes y el costoso suministro de electricidad, por lo que no se han aplicado ampliamente. Sin embargo, con las estrictas regulaciones ambientales con respecto a la descarga de aguas residuales, las tecnologías electroquímicas han recuperado su importancia en todo el mundo durante las últimas dos décadas [60]. La recuperación electroquímica de metales ha sido practicada en forma de electrometalurgia desde hace mucho tiempo. El mecanismo electroquímico para la recuperación del metal es muy simple, básicamente es la deposición catódica como:



La recuperación electroquímica de metales puede ser utilizada en la industria de acabado de superficies metálicas. Tiene que tener en cuenta que no puede proporcionar una solución completa a los problemas de gestión de residuos de la industria, ya que no puede tratar todos los metales técnicamente o económicamente [59].

2. HIPOTESIS

El tiempo de contacto y el pH del agua, influyen en el porcentaje de remoción de metales pesados, ya que si el pH es más ácido se obtiene una mejor adsorción debido a las cargas presentes en el material y el tiempo varía dependiendo del caudal.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de magnetita para el estudio en la remoción de los metales pesados presentes en el agua como fortalecimiento a las plantas de tratamiento convencionales.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita mediante el método de co-precipitación.
- ✓ Caracterizar las nanopartículas de magnetita por métodos espectrométricos.
- ✓ Determinar la caracterización química superficial y el área superficial de la magnetita mediante isothermas de Langmuir.
- ✓ Estudiar el uso de la magnetita como adsorbente para reducir las concentraciones de metales pesados presentes en agua.

4. METODOLOGIA

4.1 Síntesis de la magnetita

Se realizó mediante el método de co-precipitación a partir de una solución de cloruro ferroso (FeCl_2) y cloruro férrico (FeCl_3), con agitación magnética permanente y midiendo el pH constantemente. Esta solución se aumentara hasta llegar a una temperatura entre los 70 y 80 °C, sometiéndola a burbujeo continuo de nitrógeno con el fin de mantener atmosfera inerte durante la síntesis. Una vez la temperatura de la solución alcanzo los 80°C se va a adicionar gota a gota la solución alcalina compuesta por el agente precipitante el hidróxido de sodio (NaOH). Es allí donde inmediatamente comienza la reacción, el color

de la solución tiene que cambiar su color a negro, el cual es el color particular de la magnetita. Durante la síntesis se controló la temperatura y el tiempo de reacción. Por último, se dejó en reposo por 1 día, se lavó hasta que su conductividad igualo la del agua destilada y se secó a 40 °C durante 48 horas.

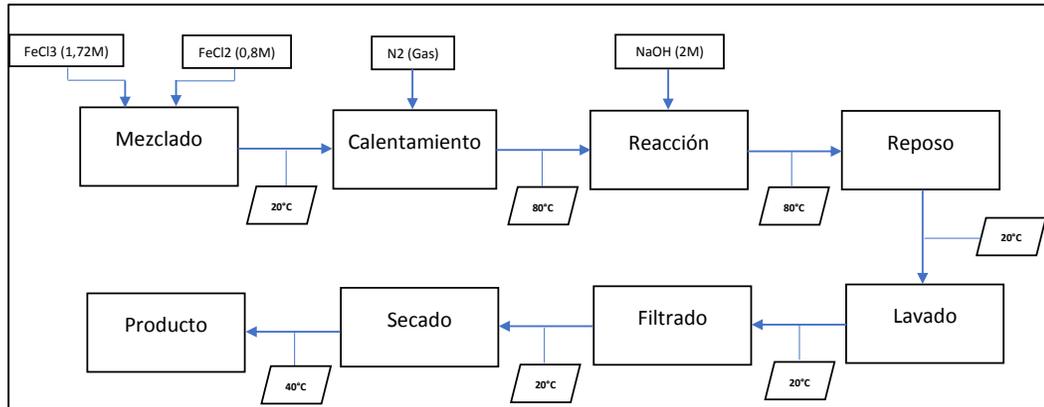


Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis de la magnetita.

4.2 Determinación del área superficial de la magnetita (Modelo Langmuir)

Se realizó mediante titulación de NaOH 0,1 N estandarizado (anexo A) en soluciones de ácido acético preparado y estandarizado (anexo B), donde se tomaron 5 ensayos de 50, 40, 30, 20 y 10 ml de ácido acético, como se muestra en la tabla 2 y aforando hasta 50 ml con agua destilada, cada uno de estos ensayos se llevó a contacto con 1 gr de magnetita mediante agitación por 1 hora. Pasado el tiempo se tomaron 10 ml de cada solución y se tituló con NaOH hasta obtener un pH neutro.

Tabla 5. Relación ácido acético y agua.

Ensayo	Ácido acético (ml)	Agua destilada (ml)
1	50	0
2	40	10
3	30	20
4	20	30
5	10	40

Fuente: Autor

4.3 Determinación de los sitios ácidos y básicos

La acidez y la basicidad total de la magnetita se determinó por el método de Boehm [61], colocando en contacto aproximadamente 1,0 g de adsorbente con 50 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N para los sitios básicos y 1,0 g con 50 ml de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N previamente estandarizado (anexo C), para los sitios ácidos, realizando este proceso por duplicado. Las soluciones se almacenaron a temperatura constante de 25 °C durante 5 días, agitando por lo menos dos veces por día de manera manual. Una vez pasados los 5 días se tomaron muestras de 10,0 ml de cada una de las soluciones y se titularon con la solución estándar de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico según sea el caso, midiendo durante la titulación el pH de la solución.

4.4 Determinación del pH en el punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero se llevó a cabo con el procedimiento presentado por Franz et al. [62]. La magnetita se moltura en un mortero de ágata y se pesan cantidades en un rango de 0,05 g a 0,600 g, colocando cada una de estas cantidades en un erlenmeyer de 50 ml. A cada una de las muestras se les agrego 10 ml de cloruro de sodio (NaCl) al 0,1 M. Los frascos se taparon y se dejaron en agitación a temperatura constante de 30 °C durante 48 horas, para que las cargas del adsorbente se equilibren. Pasado ese tiempo se midió el pH de cada una de las soluciones.

4.5 Difracción de rayos X (DRX)

Para la identificación cristalográfica de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, filtro de níquel, voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. El cual realiza un difractograma en un rango de 20° a 70° (2 θ), con una radiación CuK α 1 en un detector lineal LYNXEYE, previamente calibrado con hexaboruro de lantano (LaB₆) y registrado bajo las condiciones descritas anteriormente en un rango de 35° a 140° (2 θ) (figura D1 del anexo D).

El tamaño medio de la partícula cristalina fue calculado a partir del análisis de los picos de difracción más intensos mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K*\lambda}{\beta*Cos\theta} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde d es el tamaño medio de grano cristalino (\AA), λ es la longitud de onda de la radiación incidente $\text{CuK}\alpha 1$ igual a $1,542 \text{\AA}$, K es una constante que toma el valor de $0,9$ (previamente calibrada en el equipo a partir de muestras patrón de tamaño de grano conocido), β es la anchura del pico a la mitad de su intensidad máxima (FWHM) y θ es el ángulo de difracción para dicha intensidad.

4.6 Adsorción de metales pesados en el agua con magnetita

Los experimentos de adsorción de Zn, Pb y Cr fueron investigados y optimizados por el método “uno a la vez” mediante agitación magnética, colocando en contacto $0,5 \text{ g}$ de adsorbente y 50 ml de soluciones de iones metálico a temperatura ambiente (25°C), a las cuales se les estudio el efecto del pH en medio ácido y neutro, debido a que en pH básico las partículas se precipitan muy rápido y no permite que se dé la debida adsorción de los iones metálicos [63]. Después de un período de tiempo, el adsorbente magnético se separó de las soluciones usando un filtro de membrana de acetato de celulosa.

La eficiencia de la adsorción de iones metálicos con el adsorbente magnético se calculó de acuerdo con la Ecuación 5.

$$\text{Eficiencia de remocion (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde C_i (ppm) y C_f (ppm) son concentraciones iniciales y la concentración de iones de metales pesados después de la adsorción, respectivamente.

La capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e (mg/g) de iones de metales pesados se calculó usando la ecuación del balance de masa (ecuación (7)).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde C_i (ppm) y C_e (ppm) es la concentración inicial y de equilibrio de los iones metálicos, respectivamente; V (ml) es el volumen de la muestra y m (mg) es la masa del nanoadsorbente.

4.6.1 Efecto del tiempo en equilibrio

El efecto del tiempo de contacto en cada adsorción de iones metálicos fue estudiado en diferentes intervalos de tiempo estimados en 60 y 120 minutos (figura7), con la concentración inicial de iones metálicos de 5 ppm.

4.6.2 Efecto del pH

El comportamiento de la adsorción de Zn^{+} , Pb^{+} y Cr^{+} para la misma concentración inicial y el tiempo de equilibrio se estudiaron como una función del pH como se muestra en la figura 7. Los valores iniciales de pH se ajustaron a 3 para los ensayos ácidos y 7 para los ensayos neutros, usando NaOH 0,1 N.

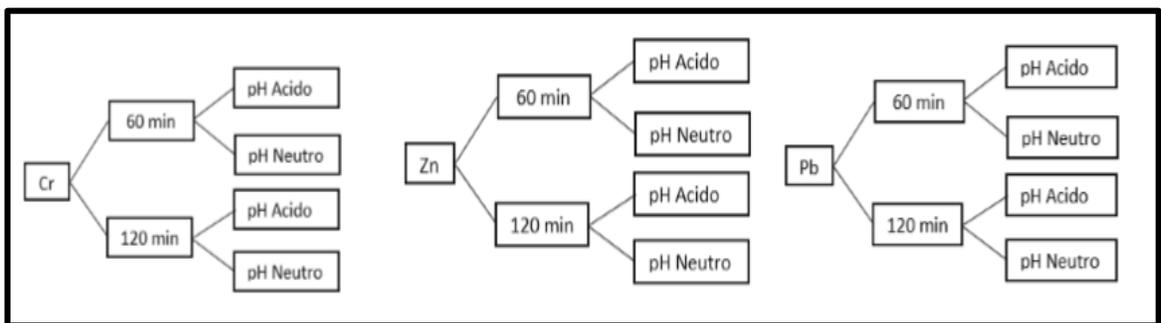


Figura 7. Diseño de experimentos.

4.7 Espectroscopia de absorción atómica (AA)

La determinación de metales pesados, se realizó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Shimadzu AA-7000 (figura 8). Tomando 5 soluciones para la

curva de calibración de cada uno de los metales en un rango de concentraciones de 0,1 – 5 ppm mostradas en las figuras E1, E2 y E3 del anexo E, las cuales se prepararon con un estándar analítico (100 ppm Cr, Zn y Pb, Merck) y se leyeron en el equipo a una longitud de onda de 357,9 nm para el cromo, 213,9 nm para el zinc y 283,3 nm para el plomo, utilizando una llama de acetileno-aire.



Figura 8. Espectrofotómetro Shimadzu AA-7000.

5. ANALISIS Y RESULTADOS

5.1 Determinación del área superficial de la magnetita

La determinación del área superficial de la magnetita se realizó mediante las isotermas de adsorción, con la titulación de NaOH 0,1M, obteniendo los datos resaltados en la tabla 6.

Tabla 6. Datos de la titulación con NaOH.

Ensayo	Peso magnetita (g)	Solución titulada de ácido acético (ml)	1 Ensayo	2 Ensayo
			NaOH gastado (ml)	NaOH gastado (ml)
1	1,0094	10	47,6	48
2	1,0061	10	37,9	38,4
3	1,0087	10	28,3	28
4	1,0045	10	18,5	18,3
5	1,004	10	8,6	8,5

Fuente: Autor

Teniendo en cuenta estos datos de la valoración, se calcularon las concentraciones de ácido acético en equilibrio mediante la ecuación 8 y las moles adsorbidas por gramo con la ecuación 9.

$$C_{eq} = \frac{NaOH_{Gastado} * C_{NaOH}}{ml_{Sol.titulada}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

$$X = (C_{CH_3COOH} - C_{Inicial}) * L_{Solucion} \quad (\text{Ecuación 9})$$

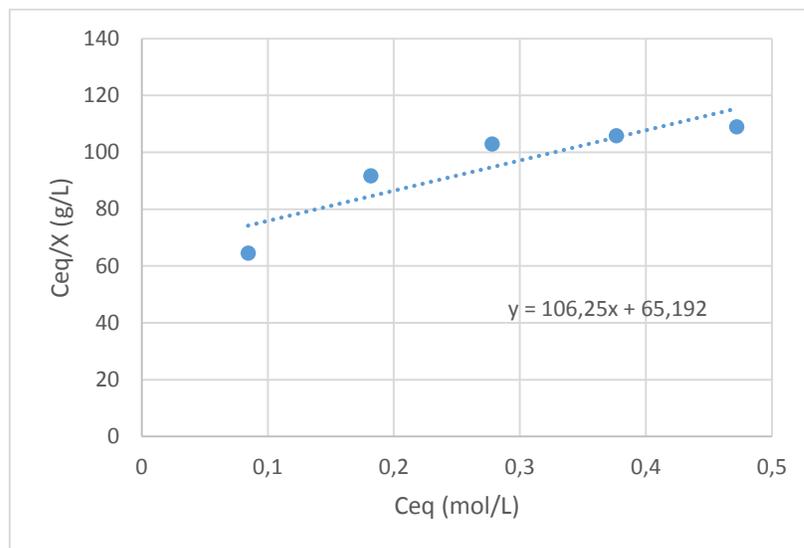
Obteniendo así los resultados mostrados en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de los números de moles adsorbidas por gramo y la concentración en equilibrio.

Ensayo	C _{eq} (M)	Molesadsorbidas/g	C _{eq} /Molesadsorbidas
1	0,471906984	0,471906984	109,0076336
2	0,376637059	0,376637059	105,7674419
3	0,277911749	0,277911749	102,9090909
4	0,181654571	0,181654571	91,73553719
5	0,08441014	0,08441014	64,5

Fuente: Autor

Graficando en Excel[®] C_{eq}/X Vs C_{eq} (grafica 1), en la cual se puede observar el modelo de Langmuir, se realiza de acuerdo al modelo una regresión lineal de los datos para obtener la ecuación de la recta.



Grafica 1. Regresión lineal del cociente de concentración vs la concentración en equilibrio.

De la gráfica 1 se obtiene la pendiente y la intersección con el eje “Y” usando la herramienta de regresión de Excel[®], las cuales dio 106,25 y 65,192 respectivamente. Usando la ecuación 2, se determinó el número de moles adsorbidos por gramo dando como resultado 0,0094 moles/g; este valor se reemplazó en la ecuación 4 y se obtuvo el área superficial de la magnetita sintetizada dando como resultado un área de 1190,3908 m²/g.

Según la literatura, las nanopartículas tienen una relación área superficial/volumen muy elevada, habitualmente, las nanopartículas con un diámetro $d < 100$ nm tiene un área superficial relativa muy elevada, pudiendo llegar a superar el valor de 600 m²/g, como se puede observar en este proyecto, el cual nos ofrece un muy buen resultado respecto a otros métodos como el de co-precipitación descrito por Magda M. [64], el cual obtienen valores correspondientes al área superficial de 379 m²/g para este método, teniendo como referencia un tamaño de partícula mucho mayor al obtenido en esta síntesis.

5.2 Determinación de los sitios ácidos y básicos de la magnetita

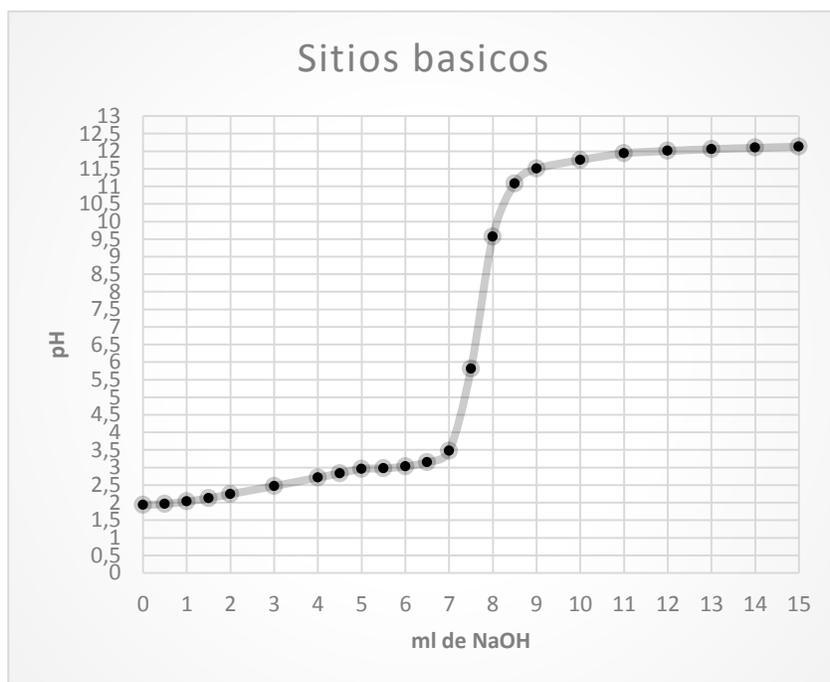
Las técnicas de titulación potenciométricas son de gran importancia en la caracterización de materiales heterogéneos en los procesos de adsorción; ya que es el método fisicoquímico usado para estudiar las propiedades ácido – base de sólidos.

La determinación de dichos grupos funcionales se logra mediante una caracterización de la química superficial del adsorbente, en este caso la magnetita, la cual depende de su contenido de heteroátomos, ya que éstos a su vez determinan la carga de la superficie, su acidez y basicidad total, tales factores intervienen en la capacidad de adsorción del material.

Por esta razón se ha cuantificado el contenido de los grupos de superficie ácidos y básicos totales, en las tablas 6,7 y las gráficas 2,3, muestran la cantidad total de grupos ácidos y básicos totales en meq/g.

Tabla 8. Datos obtenidos para la determinación de grupos básicos.

NaOH (ml)	pH	NaOH (ml)	pH
0	1,93	7	3,47
0,5	1,96	7,5	5,81
1	2,03	8	9,57
1,5	2,12	8,5	11,08
2	2,24	9	11,5
3	2,47	10	11,75
4	2,71	11	11,94
4,5	2,83	12	12,01
5	2,96	13	12,06
5,5	2,97	14	12,1
6	3,03	15	12,13
6,5	3,15	<i>Fuente: Autor</i>	

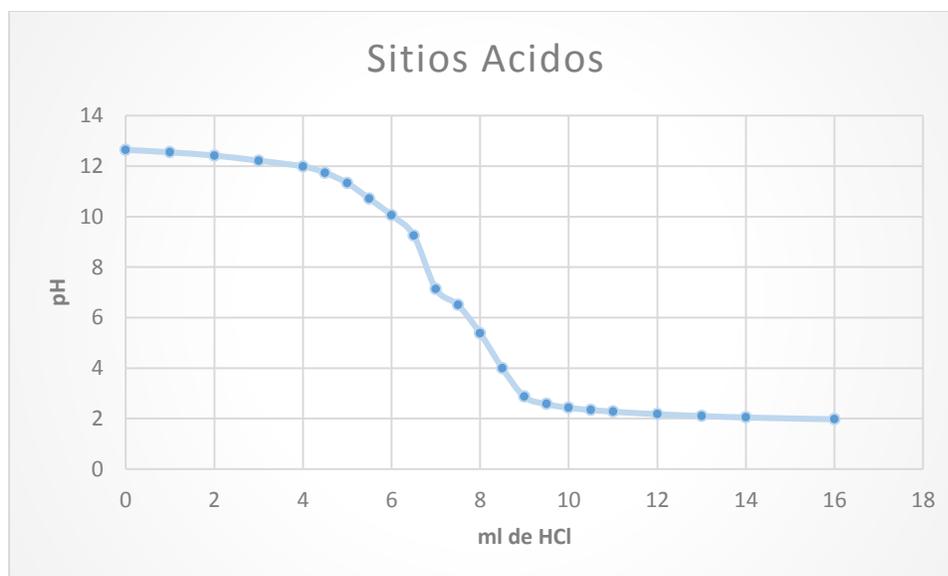


Grafica 2. Curva de titulación para la determinación de los grupos básicos de la magnetita.

Tabla 9. Datos obtenidos para la determinación de grupos ácidos.

HCl (ml)	pH	HCl (ml)	pH
0	12,65	8	5,38
1	12,55	8,5	4
2	12,42	9	2,87
3	12,22	9,5	2,58
4	11,99	10	2,43
4,5	11,74	10,5	2,35
5	11,33	11	2,28
5,5	10,71	12	2,18
6	10,06	13	2,11
6,5	9,25	14	2,05
7	7,14	16	1,98
7,5	6,5		

Fuente: Autor



Gráfica 3. Curva de titulación para la determinación de los grupos ácidos de la magnetita.

En la tabla 10 se reportan el total de sitios ácidos y básicos del adsorbente, en las gráficas 2 y 3 se observan las curvas de titulación de los sitios básicos y ácidos totales de la magnetita que permiten apreciar la interacción de la superficie con las soluciones de HCl y NaOH, a partir de las cuales se puede calcular la cantidad, expresada en miliequivalentes, de sitios ácidos y básicos del sólido. Como se puede observar, la diferencia entre sitios ácidos y básicos es de 0,613 (meq/g), esta característica favorece la adsorción de solutos cargados positivamente desde soluciones acuosas debido a que presenta una mayor cantidad de sitios básicos (OH⁻).

Tabla 10. Caracterización química superficial de la magnetita.

Determinación de sitios Ácidos (meq/g)	Determinación de sitios Básicos (meq/g)
1,506	2,119

Fuente: Autor

5.3 Determinación del punto de carga cero (PCC)

El PCC es un parámetro de caracterización de la superficie del adsorbente y está relacionado con el contenido de los grupos superficiales, es el pH en el punto de carga cero,

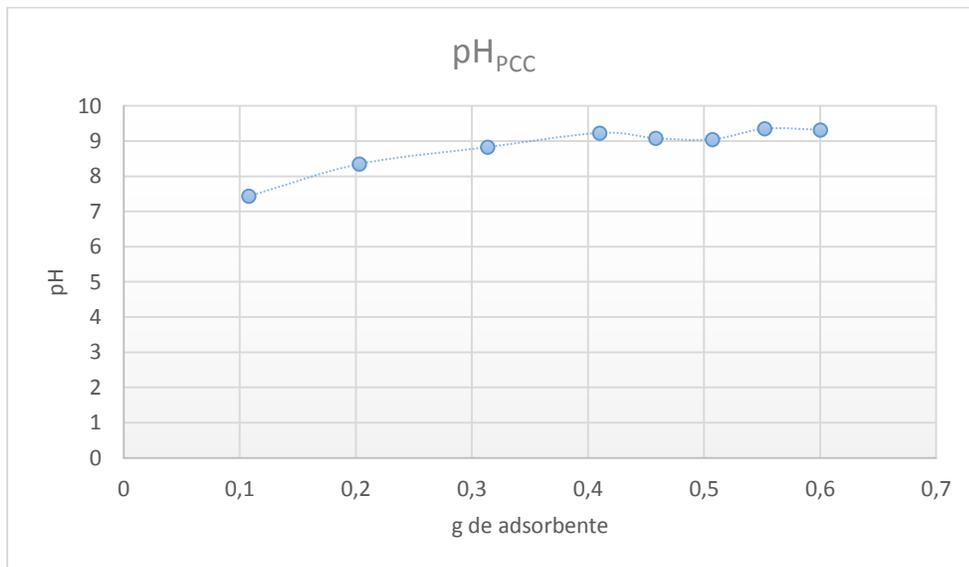
pH_{PCC} , que permite establecer la carga promedio de la superficie del sólido dependiendo de las condiciones de pH como ya ha sido mencionado en la revisión teórica.

La tabla 11 y la gráfica 4 muestran los datos obtenidos para determinar el pH en el punto de carga cero pH_{pcc} .

Tabla 11. Datos para la determinación del pH en el punto cero.

g Fe₂O₃	pH
0,1077	7,44
0,2031	8,35
0,3137	8,83
0,4102	9,23
0,4585	9,08
0,5075	9,05
0,5524	9,35
0,6004	9,32

Fuente: Autor



Gráfica 4. pH en el punto cero.

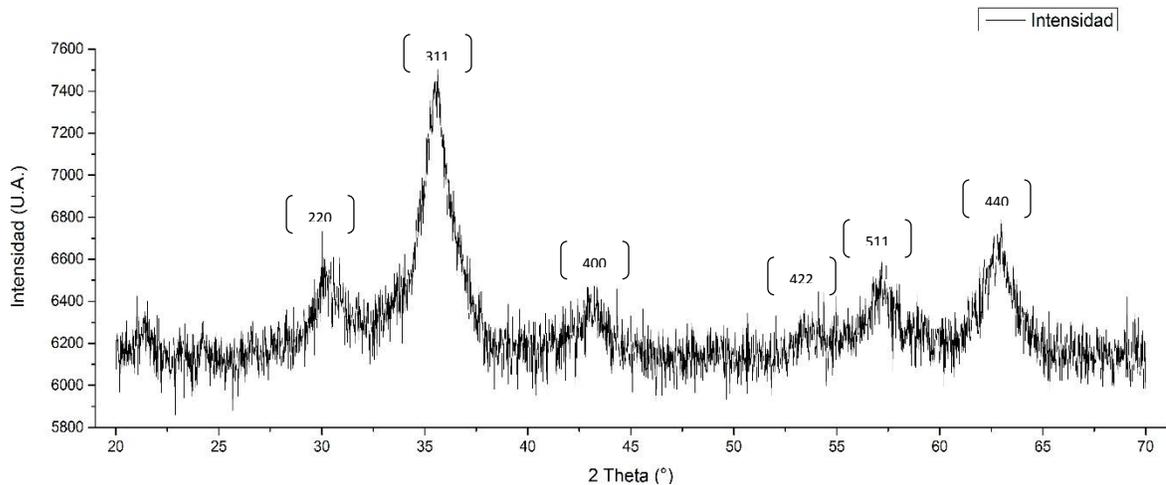
En la gráfica 4 se muestra la carga de la superficie de la magnetita y donde se observa que el pH en el punto de carga cero (pH_{pcc}), es el punto en el cual el pH se hace constante, en

este caso entre los 0,5 y 0,6 g de adsorbente. Como las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie deben ser iguales en el pH_{pcc} , siendo la carga de la superficie en este momento neutra.

En la misma grafica se puede observar que la carga superficial de la magnetita debe ser positiva para valores de pH menores al pH_{pcc} , neutra cuando el pH es igual al pH_{pcc} y negativa para valores de pH mayores al pH_{pcc} . De esta manera las condiciones en las que el adsorbente tiene una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes como lo son los iones de metales (Zn^+ , Pb^+ y Cr^+) y aquellas en la que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. El pH_{pcc} obtenido tiene un valor de 9,2, lo que indica en términos generales un comportamiento básico, corroborando lo obtenido en la determinación de grupos ácidos y básicos, por lo tanto se encuentra que para los pH de la solución menor a 9,2 la carga del adsorbente será positiva y para pH mayores a este valor será negativa, y por lo tanto por debajo de este pH se verá favorecida la adsorción de estos iones sobre la magnetita.

5.4 Difracción de rayos X (DRX)

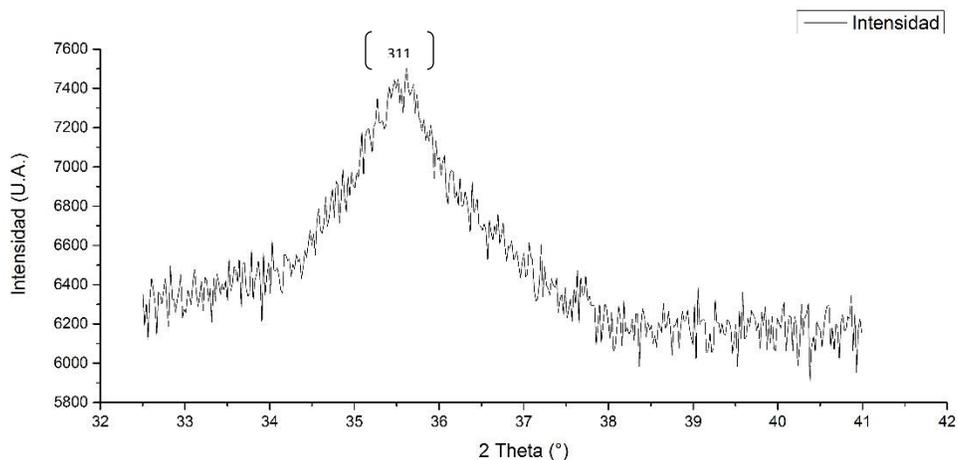
Las partículas de Fe_3O_4 se caracterizaron por XRD para la determinación estructural y la estimación del tamaño cristalino, el patrón de difracción de rayos X (grafica 5) de la muestra se registró usando radiación $CuK\alpha_1$ con una longitud de onda de 1.542 Å, a temperatura ambiente en el rango de 20 a 70 ° en la escala 2θ y un tiempo de paso de 0,6 s.



Grafica 5. Difractograma de la magnetita (Fe_3O_4)

En general, XRD se puede utilizar para caracterizar la cristalinidad de las nanopartículas, así como el diámetro promedio de las nanopartículas. Todos los picos de los patrones XRD se analizaron y se indexaron utilizando *Origin Pro 9*. El análisis del patrón de difracción mostró la formación en la muestra de una estructura de espinela cúbica, debido a la reflexión más fuerte que procede del plano (311) (figura 5), característica de dicha fase [66]. Los picos característicos en 30,8747; 35,6169; 43,3714; 53,4258; 57,1707 y 62,9917, los cuales corresponden a (220), (311), (400), (422), (511) y (440) característicos de una estructura de espinela cúbica [67]. Por lo tanto, se confirmó que la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita obtenidas estaba de acuerdo con la estructura de un óxido de tipo espinela inversa.

Las medidas del tamaño de cristalino se determinaron a partir del ancho máximo a la mitad (FWHM) del reflejo más fuerte del pico (311) (grafica6), usando la aproximación de Scherrer, que asume que el pequeño tamaño del cristalito es la causa del ensanchamiento de la línea (Ecuación 5), donde el tamaño del cristal calculado fue 6,9851 nm. Debido a las amplias líneas de patrón de difracción, se puede decir que las partículas tienen un tamaño nanométrico.



Grafica 6. Pico del difractograma con mayor intensidad (311).

5.5 Adsorción de metales pesados en el agua con magnetita.

Los resultados del estudio de adsorción realizado se realizaron en función del tiempo de contacto y el pH de las soluciones, para Cr^+ , Zn^+ y Pb^+ , presentados en las tablas 12 y 13. Donde se observan tiempos de contacto de 60 y 120 minutos y pH de 3 y 7 respectivamente para cada estudio.

Tabla 12. Datos de los ensayos de remoción en pH ácido.

Muestra	Metal	pH	Volumen solución (ml)	mg magnetita	Tiempo de contacto (min)
1	Cr	3	50	508,8	60
2			50	501	120
3	Zn	3	50	505	60
4			50	507,3	120
5	Pb	3	50	510	60
6			50	504,2	120

Fuente: Autor

Tabla 13. Datos de los ensayos de remoción en pH neutro

Muestra	Metal	pH	Volumen solución (ml)	mg magnetita	Tiempo de contacto (min)
1	Cr	7	50	0,5137	60
2			50	0,5055	120
3	Zn	7	50	0,5046	60
4			50	0,506	120
5	Pb	7	50	0,5052	60
6			50	0,5183	120

Fuente: Autor

Cada uno de estos ensayos se analizó por espectrofotometría de absorción atómica, obteniendo como resultados los datos mostrados en la tablas 14 y 15, tomando como referencia las curvas de calibración presentadas en las figuras D1, D2 y D3 del anexo D.

Tabla 14. Experimentos de adsorción en pH ácido.

Muestra	Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración final prom. (ppm)	Abs	% de remoción
1	Cr	4,6152	0,1767	0,0041	96,1713
2			0,1945	0,0044	95,7856
3	Zn	5,5110	0,0194	0,0136	99,6479
4			0,0268	0,0177	99,5136
5	Pb	5,1687	0,0052	-0,0009	99,8993
6			0,0206	-0,0011	99,6014

Fuente: Laboratorio control de calidad Universidad de Pamplona.

Tabla 15. Experimentos de adsorción en pH neutro.

Muestra	Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración final prom. (ppm)	Abs	% de remoción
1	Cr	4,6152	0,1069	0,0015	97,6837407
2			0,1361	0,0026	97,0510487
3	Zn	5,5110	0,0029	0,0076	99,947378
4			0,3512	0,1942	93,6272909
5	Pb	5,1687	0,093	0,0009	98,2007081
6			0,4771	0,0065	90,7694391

Fuente: Laboratorio control de calidad Universidad de Pamplona.

En la tabla 14 se mostró que la eliminación de los iones Cr^+ , Zn^+ y Pb^+ , por las nanopartículas de magnetita en pH ácido, presentan eficiencias superiores durante los 60 minutos superando el 96 % y en algunos casos llegando a dar un porcentaje mayor al 99 % como se puede observar en los ensayos de plomo el cual nos da una absorbancia negativa debido a que se disminuyó la concentración mucho más baja que la estipulada en la curva de calibración, con un tiempo mucho menor comparando con autores anteriores, tomando como referencia [68]. Sin embargo, se presentó solo un ligero cambio en los porcentajes de adsorción en el caso de iones Cr^+ , Zn^+ y Pb^+ en los 120 min, como podemos ver son porcentajes que no representan un gran cambio.

En la tabla 15 se observa la eliminación de los iones metálicos en pH neutro, donde es notable la disminución de los porcentajes de remoción con respecto al pH ácido, dándonos como resultado porcentajes mucho menores para un tiempo de 120 min como se puede notar con el plomo y el zinc el cual remueve un 90,7694 % y 93,6272, representando un gran cambio con respecto a los otros ensayos, pero igual siendo un buen resultado ya que se alcanza a remover un gran porcentaje en comparación con diferentes estudios. Entonces, se puede observar que un tiempo de contacto entre los 60 y 120 minutos se puede elegir para futuros experimentos tomando como base preferiblemente un pH ácido.

En base a los datos presentados en las tablas 14 y 15, se calculó la capacidad de adsorción en el equilibrio (Q_e) mediante la ecuación 7, los datos se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Capacidad de adsorción en equilibrio de la magnetita.

Muestra	Q_e (pH Acido)	Q_e (pH Neutro)
1	0,43617335	0,4388067
2	0,44118762	0,4430366
3	0,54372277	0,45702537
4	0,54052829	0,42134387
5	0,50622549	0,44756532
6	0,51052162	0,39919931

Fuente: Autor

En la tabla 15 se representan los mg de iones metálicos adsorbidos por cada gramo de adsorbente, en otras palabras la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material, donde se observa que la mayor capacidad obtenida en los ensayos se dan en las muestras 3 y 4 para pH ácido y en las muestras 3 y 5 para pH neutro. Este parámetro establece el coste de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, y por tanto su coste, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque), por lo que deducimos que para aguas con altos contenidos de iones metálicos es un proceso relativamente económico.

6. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar nanopartículas con diámetro menor a los 10 nm y se demostró la influencia del método de preparación de la magnetita en la cristalinidad. Las muestras preparadas por el método estipulado han permitido la formación de granos más pequeños y se confirmó que la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita obtenidas estaba de acuerdo con la estructura de un óxido de tipo espinela inversa.

Las técnicas de caracterización tanto físicas como químicas utilizadas en el estudio (DRX, Sitios ácidos y básicos, pH_{pcc}), fueron de gran ayuda ya permitieron identificar plenamente la información del material, obteniendo datos característicos como lo son los picos dados por el difractograma y el punto de carga cero de la magnetita.

El área superficial de la magnetita en este trabajo alcanzo los $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, el resultado cumplió con el objetivo del experimento al analizar el comportamiento de la adsorción de ácido acético en magnetita usando el modelo de Langmuir, el cual se obtuvo un valor óptimo para una adsorción con altas eficiencias, dando lugar a nuevas investigaciones para determinar las mejores condiciones en las que la síntesis de dicho óxido de hierro pueda originar áreas superficiales menores o mayores a la reportada.

Las nanopartículas sintetizadas fueron adecuadas para la remoción de iones metálicos presentes en el agua, como se observó en el trabajo se registraron porcentajes superiores al 90%, lo que nos indica que es un proyecto viable para llevarlo a cabo en una planta de agua con altas concentraciones de estos metales debido a contaminación por diferentes medios ya mencionados en la parte teórica.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda mantener el material en atmosfera inerte y al vacío para así disminuir la oxidación de la magnetita, ya que al momento de realizar los ensayos de remoción se pueden presentar algunos inconvenientes con respecto al color amarillento que libera el óxido presente en las nano μ partículas.

Por otra parte, es recomendable realizar un análisis también por microscopia electrónica de barrido (SEM) o microscopia electrónica de transmisión (TEM) para poder obtener datos morfológicos del material más precisamente y compararlo con los obtenidos en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Brito, K.A.L., *Síntesis de compuestos híbridos nanoestructurados y evaluación de su comportamiento supramolecular y actividad biológica*, in *Departamento de Química*. 2013, Universitat de les Illes Balears. p. 210.
2. Franger, S., P. Berthet, and J. Berthon, *Electrochemical synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2004. **8**(4): p. 218-223.
3. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses* Second Edition ed. 2003. 659.
4. An-Hui, D.L., D.S.E. L., and D.F. Schuth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*, in *Angewandte Chemie*. 2007 *Angewandte Chemie*. p. 1222-1244.
5. V., A.I., et al., *⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance studies of human liver ferritin, Ferrum Lek and Maltofer*. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **130**: p. 23-36.
6. Mejia, C.A.Z., J.T. Gonzales, and I.T. Monzon, *Concentración y distribución de metales pesados (Pb, Zn, Cu, Cd y Cr) en sedimentos viarios urbanos*. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2011(58): p. 53-62.
7. R., E.D., J.O. Verbel, and B.E.J. C., *Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camaron*. *Scientia et Technica* 2009. **2**(42): p. 290-295.
8. Villanueva, R.O.C., *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 2000. **42**: p. 131-143.
9. Hu, H., et al., *Dissolution–reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite*. *Ore Geology Reviews*, 2014. **57**: p. 393-405.
10. Wen, G., et al., *Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes: Insights from the*

- Handan-Xingtai iron district, North China Craton. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017. **213**: p. 255-270.
11. Zhang, H., et al., *Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. **423**: p. 386-394.
 12. Martínez, M.d.R.M., *Estudio y caracterización de la magnetita para su aplicación a la fertilización de suelos agrícolas*, in *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona* 2013, Universitat politecnica de catalunya
 13. Khan, U.S., et al., *Aging study of the powdered magnetite nanoparticles*. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. **189**: p. 86-89.
 14. Ngomsik, A.-F., et al., *Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review*. *Comptes Rendus Chimie*, 2005. **8**(6-7): p. 963-970.
 15. F. Hasany, S., et al., *Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles*. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2013. **2**(6): p. 148-158.
 16. Zhu, Y. and Q. Wu, *Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Precipitation with Forced Mixing*. *Journal of Nanoparticle Research*, 1999. **1**(3): p. 393-396.
 17. Ghosal, P.S. and A.K. Gupta, *Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited*. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. **225**: p. 137-146.
 18. Sime, R., *The Langmuir Adsorption Isotherm*. *Physical Chemistry: Methods, Techniques, Experiments*, 2000: p. 7.
 19. Corona, L., et al., *Área superficial del carbón activado usando la isoterma de adsorción deLangmuir*. *Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey*, 2015: p. 5.
 20. Dunicz, B.L., *Surface area of activated charcoal by Langmuir adsorption isotherm*. *Journal of Chemical Education*, 1961. **38**(7): p. 357.
 21. Ihsanullah, et al., *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications*. *Separation and Purification Technology*, 2016. **157**: p. 141-161.
 22. Gumpu, M.B., et al., *A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. **213**: p. 515-533.
 23. Verma, R. and B.D. Gupta, *Detection of heavy metal ions in contaminated water by surface plasmon resonance based optical fibre sensor using conducting polymer and chitosan*. *Food Chem*, 2015. **166**: p. 568-75.

24. Kolbasov, A., et al., *Heavy metal adsorption on solution-blown biopolymer nanofiber membranes*. Journal of Membrane Science, 2017. **530**: p. 250-263.
25. Alvarez, A., et al., *Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals*. Chemosphere, 2017. **166**: p. 41-62.
26. Porras, Á.C., *Descripcion de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo*. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 2010. **9**(17): p. 41-50.
27. Liu, Y., et al., *Heavy Metal Contamination of Agricultural Soils in Taiyuan, China*. Pedosphere, 2015. **25**(6): p. 901-909.
28. Hosseini, M., S.M. Nabavi, and Y. Parsa, *Bioaccumulation of trace mercury in trophic levels of benthic, benthopelagic, pelagic fish species, and sea birds from Arvand River, Iran*. Biol Trace Elem Res, 2013. **156**(1-3): p. 175-80.
29. Colin, V.L., L.B. Villegas, and C.M. Abate, *Indigenous microorganisms as potential bioremediators for environments contaminated with heavy metals*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012. **69**: p. 28-37.
30. Santos-Gallego, C.G. and I. Jialal, *Cadmium and atherosclerosis: Heavy metal or singing the blues?* Atherosclerosis, 2016. **249**: p. 230-2.
31. Job, N., et al., *Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(1): p. 24-34.
32. Arbizzani, C., et al., *Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 578-586.
33. Young, K. and J. In-Liang, *Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide* National Taiwan University of Science and Technology, 1999. **35**: p. 135-142.
34. Huisman, J.L., G. Schouten, and C. Schultz, *Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry*. Hydrometallurgy, 2006. **83**(1-4): p. 106-113.
35. A., B.K., et al., *Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime*. The University of Newcastle, 1997. **31**: p. 973-980

36. Chen, Q., et al., *Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide*. *Water Res*, 2009. **43**(10): p. 2605-14.
37. Alvarez, M.T., C. Crespo, and B. Mattiasson, *Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids*. *Chemosphere*, 2007. **66**(9): p. 1677-83.
38. Guo, Z.-R., et al., *Enhanced chromium recovery from tanning wastewater*. *Journal of Cleaner Production*, 2006. **14**(1): p. 75-79.
39. Blue, L.Y., et al., *Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand*. *Water Res*, 2008. **42**(8-9): p. 2025-8.
40. Fu, F., et al., *Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant*. *Chemosphere*, 2007. **69**(11): p. 1783-9.
41. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. *J Environ Manage*, 2011. **92**(3): p. 407-18.
42. Kang, S.Y., et al., *Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater*. *Chemosphere*, 2004. **56**(2): p. 141-7.
43. Gode, F. and E. Pehlivan, *Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature*. *J Hazard Mater*, 2006. **136**(2): p. 330-7.
44. Hua, M., et al., *Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review*. *J Hazard Mater*, 2012. **211-212**: p. 317-31.
45. Jusoh, A., et al., *A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*. *Desalination*, 2007. **206**(1-3): p. 9-16.
46. Wang, H., et al., *Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II)*. *J Colloid Interface Sci*, 2007. **316**(2): p. 277-83.
47. Apiratikul, R. and P. Pavasant, *Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera**. *Bioresour Technol*, 2008. **99**(8): p. 2766-77.
48. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. *Bioresour Technol*, 2006. **97**(9): p. 1061-85.

49. Bhattacharyya, K.G. and S.S. Gupta, *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review*. *Adv Colloid Interface Sci*, 2008. **140**(2): p. 114-31.
50. Karami, H., *Heavy metal removal from water by magnetite nanorods*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **219**: p. 209-216.
51. Shahalam, A.M., A. Al-Harthy, and A. Al-Zawhry, *Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East Desalination*, 2002. **150**: p. 235-245.
52. Landaburu-Aguirre, J., et al., *The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments*. *Desalination*, 2009. **240**(1-3): p. 262-269.
53. Dialynas, E. and E. Diamadopoulos, *Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater*. *Desalination*, 2008. **238**: p. 302-311.
54. Shon, H.K., et al., *Nanofiltration for water and wastewater treatment*. *Drinking water engineering and science*, 2013. **6**: p. 47-53.
55. Figoli, A., et al., *Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration*. *Water Res*, 2010. **44**(1): p. 97-104.
56. Liu, F., et al., *Performance of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in Metal Effluent Treatment*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008. **16**(3): p. 441-445.
57. Sadrzadeh, M., et al., *Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electro dialysis*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009. **48**(8): p. 1371-1381.
58. Nataraj, S.K., K.M. Hosamani, and T.M. Aminabhavi, *Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal*. *Desalination*, 2007. **217**(1-3): p. 181-190.
59. Chen, G., *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. *Separation and Purification Technology*, 2004. **38**(1): p. 11-41.
60. Wang, L.K., Y.-T. Hung, and N.K. Shamma, *Advanced physicochemical treatment technologies*. 1 ed. *Handbook of Environmental Engineering*. Vol. 5. 2007: Humana Press.
61. Boehm, H., *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. *Carbon*, 2002. **40**(2): p. 145-149.

62. Franz, M., H.A. Arafat, and N.G. Pinto, *Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon*. Carbon, 2000. **38**(13): p. 1807-1819.
63. R., M.G.R., S.A.M. D., and L.T. P., *Efecto de la cantidad de cromo hexavalente y el pH en la remocion de cromo 6+ en un reactor electroquimico de electrodos rotatorios* Universidad Autonoma Metropolitana, 2008(180): p. 5.
64. Mogollon, M.M.M., *Remocion de cromo en agua mediante adsorcion en nanoparticulas de magnetita*, in *Ingenieria Quimica 2016*, Universidad de Pamplona p. 56.
65. Picasso, G., et al., *Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la composición química y estructura*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2012. **78**(3): p. 170-182.
66. Lopez, J.A., et al., *Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2010. **30**(1): p. 60-66.
67. Fleet, M.E., *The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels*. Journal of Solid State Chemistry, 1986. **62**(1): p. 75-82.
68. Roy, A. and J. Bhattacharya, *Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from Water Using Microwave-Assisted Synthesized Maghemite Nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2012: p. 493-500.

ANEXOS

Anexo A. Estandarización de NaOH.

Se prepararon 1,5 L de solución de NaOH al 0,1 N previo a la estandarización, la cual se realizó con ftalato ácido de potasio como se muestra en la tabla A1. Para cada ensayo se tomaron aproximadamente 4 gr de ftalato ácido de potasio, se agregó 10 ml de agua destilada y 2 gotas de fenolftaleína como indicador, por último se tituló esta solución con NaOH 0,1N obteniendo los datos registrados en la tabla A1.

Tabla A1. Datos de la titulación.

Ensayo	Ftalato ácido de potasio (gr)	NaOH gastado (ml)
1	0,4027	19,3
2	0,404	19,7
3	0,409	21,4

Fuente: Autor

Tomando la ecuación A1, se calculó el factor de la disolución (F) para cada ensayo.

$$F = \frac{\alpha * 1000}{0,1 * V_{NaOH\ gastado} * Eq} \quad (\text{Ecuación A1})$$

Donde, α son los g de ftalato ácido de potasio, Eq el peso equivalente de ftalato ácido de potasio (204,22) y V el volumen en ml de NaOH 0.1 N gastados en la valoración.

Tabla A2. Factor de disolución.

Ensayo	F
1	1,02170625
2	1,00419225
3	0,93586081
Promedio	0,9872531

Fuente: Autor

Con el valor promedio de este factor se calculó la normalidad exacta del NaOH dando uso a la ecuación A2.

$$N_{Exacta} = 0,1 * F \quad \text{(Ecuación A2)}$$

Obteniendo como resultado una normalidad de 0,0987 para el NaOH preparado.

Anexo B. Estandarización de Ácido Acético.

La estandarización del ácido acético se realizó mediante titulación con el NaOH 0,1N ya preparado y estandarizado en el anexo A, dando como resultado los datos mostrados en la tabla B1.

Tabla B1. Datos de la titulación.

Ensayo	CH₃COOH (ml)	NaOH gastado (ml)
1	5	28,3
3	5	28,4
5	5	27,8

Fuente: Autor

Con la ecuación B1 se calculó la N de cada ensayo mostradas en la tabla B2, obteniendo como resultado una N_{Exacta} de 0,5561.

$$C = \frac{V_{\text{NaOH gastado}} * C_{\text{Exacta del NaOH}}}{V_{\text{Solucion acido acetico titulada}}} \quad (\text{Ecuación B1})$$

Tabla B2. Datos de la concentración exacta del ácido acético.

Ensayo	N
1	0,55878526
3	0,56075976
5	0,54891273
N_{Exacta}	0,55615258

Fuente: Autor

Anexo C. Estandarización del HCl.

La estandarización del ácido clorhídrico se realizó mediante titulación con el NaOH 0,1N ya preparado y estandarizado en el anexo A, dando como resultado los datos mostrados en la tabla C1.

Tabla C1. Datos titulación.

Ensayo	HCl (ml)	NaOH gastado (ml)
1	10	10,2
2	10	9,8
3	10	10,9

Fuente: Autor

Con la ecuación B1 se calculó la N de cada ensayo mostradas en la tabla B2, obteniendo como resultado una N_{Exacta} de 0,1016.

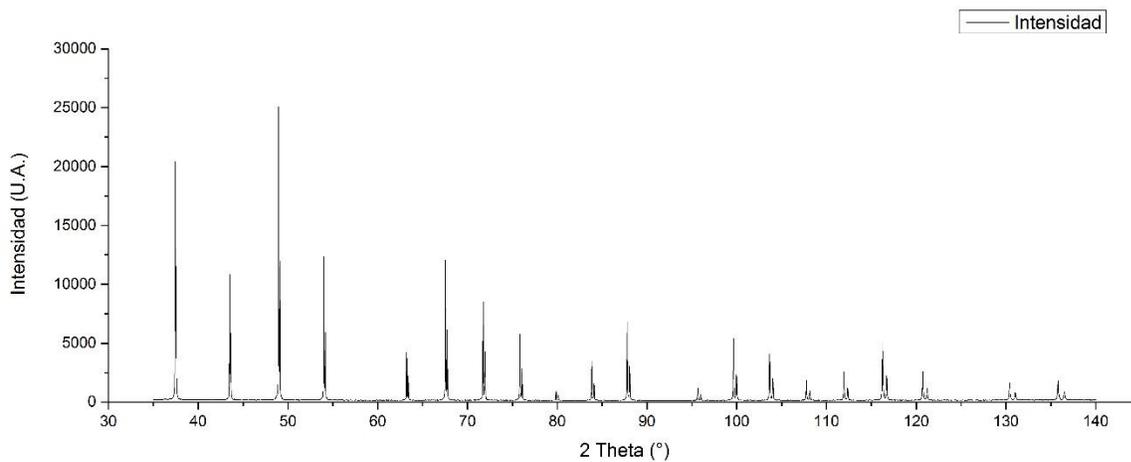
$$C = \frac{V_{\text{NaOH gastado}} * C_{\text{Exacta del NaOH}}}{V_{\text{Solucion acido clorhidrico titulada}}} \quad (\text{Ecuación C1})$$

Tabla C2. Concentración exacta de ácido clorhídrico.

Ensayo	N
1	0,10069982
3	0,0967508
5	0,10761059
N _{Exacta}	0,10168707

Fuente: Autor

Anexo D. Patrón de calibración medido exactamente a las mismas condiciones (Estándar de calibración).



Grafica D1. Estándar de calibración.

Anexo E. Curvas de calibración del espectrofotómetro para cada uno de los metales y concentraciones obtenidas por el equipo.

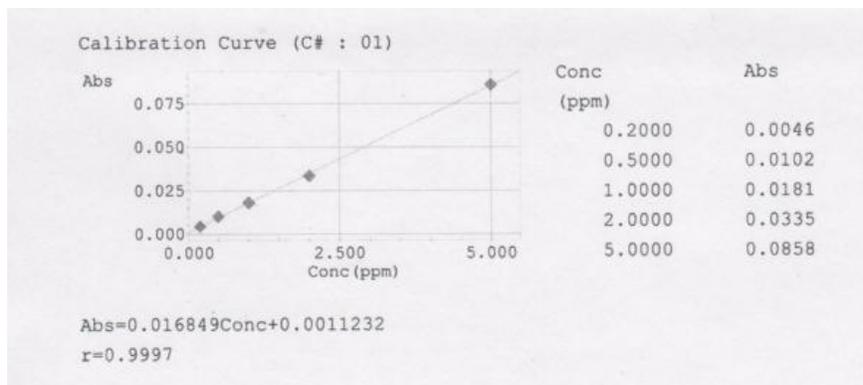


Figura E1. Curva de calibración para el cromo.

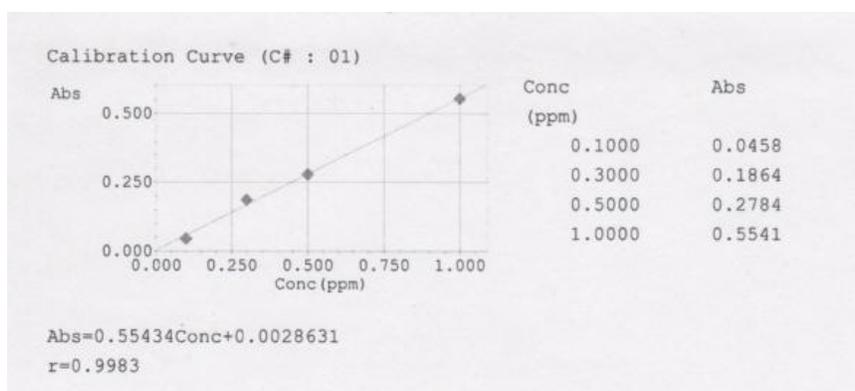


Figura E2. Curva de calibración para el Zinc.

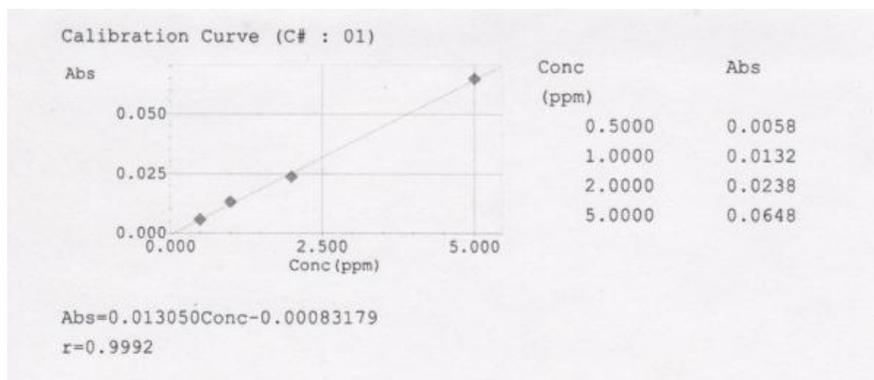


Figura E3. Curva de calibración para el Plomo.