

**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**Departamento de Ingeniería en Minas**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS  $Fe_3O_4$ -C COMO  
POSIBLES ADSORBENTES DE CATIONES EN  
AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA MINERO-  
METALÚRGICA**

**TESIS**

**Que para obtener el título de:  
INGENIERO MINERO**

**PRESENTA:**

**SUSANA YESENIA MARIÑEZ ENRIQUEZ**

**HERMOSILLO, SONORA.**

**DICIEMBRE 2015**

# Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se encuentran de forma natural en la corteza terrestre. Sin embargo, si su distribución en el medio ambiente se altera mediante actividades humanas estos pueden transformarse en contaminantes con efectos nocivos para la salud y el ambiente. La extracción minerales, el refinamiento de productos mineros, la descarga de efluentes industriales y emisiones vehiculares al ambiente, son algunas de las principales fuentes de emisión y generación de metales pesados.[1]

Los principales contaminantes que se encuentran en aguas residuales provenientes de la industria minero-metalúrgica son Cu, Pb, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg y algunos aniones.[2,3] Muchos de estos cationes son metales pesados que se encuentran comúnmente por arriba de los límites permisibles de concentración los cuales no son tratados apropiadamente antes de ser vertidos en ríos o mares.[4]

De acuerdo a las Normas Oficiales Mexicanas establecidas para metales pesados en agua, se encuentran la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, asimismo la NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y finalmente la NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se rehúsen en servicios al público.[5]

Los procesos de adsorción de iones metálicos han mostrado ser técnicas de tratamiento de aguas residuales eficientes y económicamente viables en comparación a otras técnicas convencionales.[4]

De manera que recientemente las nanopartículas han captado gran interés, no solo porque poseen adecuadas propiedades físico-químicas si no también un incremento drástico en la relación superficie-volumen respecto a adsorbentes de

escala molecular; es decir, tiene una mayor área superficial y sitios activos.[4] Estos factores han logrado gran interés en diferentes áreas de aplicación y recientemente se ha observado el gran potencial que tienen los nano materiales para generar técnicas de tratamiento de aguas residuales sin efectos adversos al medio ambiente y con mejor relación costo-beneficio, en comparación a otras técnicas convencionales.[4]

Particularmente, las nanopartículas con un núcleo metálico y protegidas por una capa de carbono, poseen las adecuadas propiedades fisicoquímicas para crear una nanopartícula funcional en la remoción de iones metálicos tóxicos, además de existir la posibilidad de modificar la superficie de la capa de carbono para incrementar su eficiencia y especificidad de remoción.[4]

Por tanto, el presente proyecto pretende la síntesis y adecuada caracterización de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  para su aplicación como nanoadsorbentes de iones metálicos en solución acuosa. Así también se discute la viabilidad de su aplicación en tratamiento de aguas residuales de la industria minero-metalúrgica.

# ÍNDICE

APROBACIÓN.....	ii
RESUMEN.....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
INTRODUCCIÓN.....	viii
ÍNDICE.....	x

## CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1. Agua.	1
1.2. Calidad del agua.	1
1.3. Escasez.	2
1.4. Aguas residuales.	3
1.5. La minería y su impacto ambiental.	4
1.6. Uso del agua en la industria minero-metalúrgica.	5
1.7. Jales mineros.	6
1.8. Metales pesados frecuentemente encontrados en efluentes industriales minero metalúrgicos.	7
1.9. Métodos convencionales utilizados en el tratamiento de aguas residuales.	11
1.10. Métodos no convencionales utilizados en el tratamiento de aguas residuales.	13
1.11. Nanomateriales para remoción de contaminantes.	14

## CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1. Nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ y su aplicación.	16
2.2. Métodos de síntesis para nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .	17
2.3. Método solvotérmico.	18

## **CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA**

3.1. Metodología.	20
3.1.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita cubierta con carbono.	20
3.1.2. Proceso de síntesis.	20
3.1.3. Lavado de nanopartículas.	24
3.2. Técnicas de caracterización.	26
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).	26
3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	26
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	27
3.2.4. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).	28

## **CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1. Determinación de la estructura cristalina.	29
4.2. Grado de cristalinidad y morfología.	30
4.3. Morfología y análisis elemental.	32
4.4. Distribución de elementos en superficie.	34

## **CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES** 31

## **CAPÍTULO 6 ACTUACIONES FUTURAS** 38

## **BIBLIOGRAFÍA** 39

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. AGUA

El agua se consume como una sustancia esencial de soporte vital por todos los seres vivos, incluidos los seres humanos.[6] Cubre aproximadamente el 70% de la superficie de la tierra y es la única sustancia que existe en forma natural en los tres estados físicos de la materia: gas, líquido y sólido.[7] Este importante elemento se compone de dos partes de hidrógeno y una de oxígeno.

Posee una gran cantidad de propiedades, además de ciertas cualidades que la convierten en un importante recurso en el planeta. Comparándola con una reacción química, estaríamos satisfechos con un rendimiento que nos asegure un 99.95% de pureza. Sin embargo, en el caso del agua éste nivel de impurezas es inaceptable.[8] Por tanto, es indispensable confrontar los grandes problemas ante el agotamiento y el deterioro de los recursos hídricos.[9]

### 1.2. CALIDAD DEL AGUA

La calidad del agua no es un parámetro absoluto, sino que es más un atributo determinado socialmente en función de la aplicación que se le piense dar al líquido; cada uso requiere un determinado estándar de calidad. Por esta razón, para evaluar la calidad del agua es necesario considerar el contexto del uso probable que tendrá.[10]

Actualmente el progresivo aumento de las alteraciones de los cursos de agua y la sensibilidad a este problema por parte de los organismos competentes, han hecho que en todos los países desarrollados se pongan en marcha programas de control y vigilancia de la calidad de los volúmenes de agua. De manera que se han desarrollado numerosos métodos que tratan de interpretar la situación real, o

grado de alteración de los ecosistemas acuáticos. Unos se basan exclusivamente en análisis de las condiciones químicas, que si bien en principio son de una gran precisión, presentan el problema de ser testigos, tan sólo, de las condiciones instantáneas de las aguas. En cambio, los índices biológicos informan de la situación tanto momentánea como de lo acontecido algún tiempo antes de la toma de muestras.[11]

La valoración de la calidad del agua puede ser entendida como la evaluación de su naturaleza química, física y biológica en relación con la calidad natural, los efectos humanos y usos posibles.[12] Para simplificar la interpretación de los datos de su monitoreo, existen índices de calidad de agua (ICA) e índices de contaminación (ICO), los cuales reducen una gran cantidad de parámetros a una expresión simple de fácil interpretación entre técnicos, administradores ambientales y el público en general.[12]

En México se empleó por varios años el Índice de Calidad del Agua (ICA), que agrupa de manera ponderada 18 parámetros fisicoquímicos; entre los que se encuentran la demanda bioquímica de oxígeno, oxígeno disuelto, coliformes, fosfatos, pH y sólidos suspendidos. Estos denotan el deterioro de la calidad del líquido, donde el índice considera valores en una escala de 0 a 100, donde a mayor valor, mejor calidad.[10]

### **1.3. ESCASEZ**

Determinar la abundancia o escasez de agua expresa la situación relativa cuando se comparan por un lado las necesidades de una sociedad con un determinado grado de desarrollo económico y social; por otro lado están los recursos de agua dulce, de calidad adecuada a su uso previsto y a un coste determinado que se pueden poner a disposición para su uso. En un determinado contexto geográfico y teniendo en cuenta las infraestructuras existentes para su captación, se tiene que tomar en cuenta el transporte, almacenamiento, distribución y tratamiento.



Las necesidades de agua que conforman la demanda comprenden tanto las cantidades necesarias en un tiempo determinado para cubrir las dotaciones mínimas poblacionales que definen el nivel de vida y sanitario, como las que se necesitan para atender al bienestar social, las actividades económicas y las de conservación de los valores naturales.[13] Estos últimos hacen referencia a los aspectos ecológicos y medioambientales asociados al agua.

El desarrollo de estas actividades influye, directa o indirectamente, en las fuentes proveedoras de agua. La explotación exagerada de una fuente puede tener efectos sobre las características de la calidad del agua ofrecida y alternar su dinámica de flujo, al tomarla de algunas fuentes abastecedoras y verterlas contaminada en otros cuerpos de agua. Finalmente, la excesiva presión sobre una fuente de agua puede conducir a su desaparición. En este sentido es importante para las labores de planificación sostenible del recurso, conocer la cantidad de agua disponible ofrecida por la fuente, los niveles de demanda y las restricciones de uso necesarias para mantener la salud de la fuente abastecedora.[14]

Las actividades agropecuarias son las que demandan mayor consumo de agua, tanto en México como en el mundo; solo en México, la agricultura y la ganadería consumen el 77% del agua. Mundialmente, estas actividades consumen el 70% del agua. En segundo lugar de consumo de agua se encuentran la industria y la generación de energía; en México con un 13% y en el mundo un 22%. Finalmente el consumo doméstico del agua en 10% y 8%, en México y el mundo respectivamente.[15]

#### **1.4. AGUAS RESIDUALES**

Las aguas residuales son una mezcla de desechos domésticos e industriales. Representa más de 99% de agua, pero el resto contiene algunos iones, sólidos en suspensión y bacterias dañinas.[16] Este tipo de aguas tienen un origen doméstico, industrial, subterráneo y meteorológico, reciben el nombre, respectivamente, de domésticas, industriales, de infiltración y pluviales.[10]

Las aguas residuales domésticas o municipales provienen de actividades domésticas y comerciales, corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado municipales y rurales.[17] Por otro lado, las aguas residuales industriales son aguas residuales en la cual predominan vertidos industriales.[18] En la industria, el agua es una sustancia que se usa en tan grandes cantidades que tanto en sus cantidades netas como en los volúmenes totales sobrepasa por mucho a todos los otros materiales.[19]

## **1.5. LA MINERÍA Y SU IMPACTO AMBIENTAL**

Las actividades mineras comprenden una amplia gama de entornos y los desafíos son a menudo únicos y específicos para cada sitio de la mina. Sin embargo, las actividades mineras, invariablemente tendrán un impacto en los ambientes de agua a través del contacto directo o indirecto de cualquiera, ya sea en la superficie o en las aguas subterráneas. Del mismo modo pueden producir la contaminación de agua a través de las descargas de relaves u otros contactos directos o indirectos, de mezcla o el uso de agua en el procesamiento de los minerales.[20]

Además la erosión de suelos tiene un impacto desfavorable sobre la tierra y sus habitantes; generando cambios en la topografía, propiedades del suelo, productividad, infiltración de agua en el subsuelo, así como también efectos negativos en la salud pública, principalmente por partículas contaminantes como son metales pesados. Mientras tanto en todas las fases de los procesos mineros, se generan aguas residuales, residuos peligrosos y, en determinados casos, emisiones a la atmosfera.[21]

No obstante, el hombre necesita de la minería para proveerse de recursos minerales. Sin embargo es importante destacar que las actividades mineras son considerablemente menos impactantes que otras actividades industriales, como el desarrollo de obras civiles (impacto visual, modificación del medio original) y la agricultura (uso masivo de productos químicos: pesticidas, fertilizantes).[22]

Asimismo, actualmente existen normativas muy estrictas sobre el impacto que puede provocar una explotación minera, que incluyen una reglamentación de la composición de los vertidos líquidos, de las emisiones de polvo, de ruidos, de restitución del paisaje, entre otros, los cuales deben ser asumidos para llevar a cabo la explotación.[22]

Además, las actividades mineras no solo producen un impacto sobre el medio ambiente, de igual forma produce una alteración sobre los modos de vida y la economía de la región en la que se establece, promoviendo lo que se denomina como impacto socioeconómico.[22]

## **1.6. USO DEL AGUA EN LA INDUSTRIA MINERO-METALÚRGICA**

En la minería, el agua es usada principalmente como medio de transporte en los procesos metalúrgicos aplicados. Primeramente en los procesos de flotación como medio de transporte de residuos y mineral, por otra parte, en la lixiviación como exportación de reactivos y soluciones enriquecidas. El agua también es utilizada en procesos de molienda, abatimiento de polvo en frentes de explotación y caminos, instalaciones sanitarias y abastecimiento de agua potable en campamentos.[23]

Sin embargo aunque el consumo de agua por parte de la industria minera en México es un porcentaje pequeño del consumo total, existen muchos factores que incrementan la necesidad del reciclaje de agua que se utiliza.[24] Entre estos factores destacan: la ubicación del recinto minero puede representar una porción importante de las fuentes de agua locales resultando en una escasez de agua para otros usos; la producción y transporte del agua fresca normalmente es caro, de modo que incrementa los costos de operación de la industria minera; las descargas de las operaciones mineras son potencialmente dañinas al ambiente ya que contienen sólidos suspendidos, así como muchos compuestos químicos tóxicos en solución.[24]

En respuesta a los desafíos de escasez, las empresas mineras se han comprometido a conservar los recursos hídricos mediante la reducción del consumo de agua de primer uso y aumentar el uso del agua residual tratada en sus operaciones.[23]

## **1.7. JALES MINEROS**

Los jales son residuos mineros, los cuales son generados durante los procesos de recuperación de minerales después de la trituración de las rocas originales que los contienen y mezclar las partículas que se forman con agua y cantidades pequeñas de reactivos químicos que facilitan la liberación de los metales.[25]

La captación de estos residuos en las llamadas presas de jales, representan un alto riesgo desde la perspectiva geotécnica, ya que son materiales no consolidados cuyas partículas pueden moverse con facilidad, tanto por acción del viento como por el impacto de las aguas de lluvia, disgregándose muy fácilmente.[21]

El principal problema ambiental asociado a los jales se relaciona con la dispersión de los mismos hacia su entorno. En las zonas lluviosas, esta problemática ambiental está relacionada con la generación de drenaje ácido y su dispersión a través de los escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas se relaciona con la dispersión provocada por el viento (dispersión eólica).[26]

Los retos con el almacenamiento de jales son cada vez mayores. Por lo cual se establecieron requisitos más rigurosos a la industria minera, en relación con estos depósitos y la gestión del agua. De manera que la reutilización de agua de los jales es un parámetro de diseño importante que influye en el balance hídrico de un proyecto minero.[27]

En circunstancias normales de operación de las presas de jales, y como efecto de tormentas y derrames, puede ocurrir la contaminación de los cuerpos de abastecimiento de agua, con el posible deterioro de la calidad de la misma, principalmente si los jales presentan un pH o un contenido de metales que pueden volver el agua temporal o permanentemente no apta para el consumo.[25]

Es importante señalar que una actividad prioritaria para muchas instituciones y proyectos mineros es ubicar, cuantificar y caracterizar los residuos, tanto de las minas que se encuentran activas como las que están abandonadas, en los diferentes distritos mineros históricos de México, esto debido a los grandes problemas de contaminación que se han presentado.[21]

#### **1.8. METALES PESADOS FRECUENTEMENTE ENCONTRADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES MINERO-METALÚRGICOS**

Los metales pesados se encuentran de forma natural en la corteza terrestre. Sin embargo, si su distribución en el medio ambiente se altera mediante actividades humanas estos pueden transformarse en contaminantes con efectos nocivos para la salud y el ambiente.[1]

En un enfoque específico a la actividad minera, los efluentes provenientes de dichas actividades son sin duda una fuente importante de contaminación de metales pesados en aguas superficiales y por tanto representa un reto de salud pública urgente de resolver.[2] Algunos de los principales contaminantes que se encuentran en aguas residuales provenientes de la industria minero-metalúrgica son Cu, Pb, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, y algunos aniones.[3]

A continuación se muestra una tabla de los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales correspondientes a las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), propiamente para la NOM-001-SEMARNAT-1996.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS																				
PARÁMETROS (*)	RÍOS						AGUAS COSTERAS						SUELO							
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
(miligramos por litro)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(\*) Medidos de manera total.

P.D.= Promedio Diario, P.M.= Promedio Mensual; N.A.= No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Tabla 1. Valores de las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, NOM-001-SEMARNAT-1996.

Las fuentes potenciales de descargas de contaminantes relacionadas a las operaciones mineras y de beneficio son:

a) Drenaje de la Mina

Mientras que en las operaciones de drenaje se deben eliminar grandes cantidades de agua derivada de las labores mineras. El agua resultante de dichos procesos de drenaje de mina (superficial o subterránea), es descargada generalmente en aguas superficiales, sin embargo algunas pueden ser utilizadas como agua de reemplazo para los procesos de beneficio.

El agua que se genera de los procesos mineros puede contener alta concentración de metales de forma natural y consecuentemente contaminar las aguas superficiales. Además, el drenaje ácido de mina (DAM) producto de las labores mineras subterráneas y en los tajos (minería superficial), puede ser bombeado y descargado a las aguas superficiales.[28]

b) Operaciones durante el Proceso de Beneficio

Las descargas residuales del proceso pueden ser almacenadas en relaves donde los contaminantes se pueden lixiviar y contaminar las aguas superficiales o subterráneas, también pueden ser acarreados por las corrientes y áreas cercanas, mediante los flujos de agua superficiales. Durante considerables operaciones de beneficio, el efluente del proceso se descarga directamente en el suelo o en corrientes receptoras sin tratamiento, lo que conduce a la contaminación del agua. Aunque la calidad de algunos efluentes puede ser relativamente buena y estos pueden ser reciclados o eliminados con mínimo o sin tratamiento, normalmente se mezclan con otros de menor calidad y son desechados.

De igual forma en los procesos de beneficio se generan residuos sólidos y si los efluentes del proceso se tratan antes de la descarga, también pueden originarse lodos durante el tratamiento del agua. Regularmente estos residuos se colocan en relaves y pueden contener niveles elevados de metales pesados y reactivos que pueden lixiviar en aguas subterráneas o superficiales o ser

transportadas en áreas y corrientes adyacentes a través de escurrimientos superficiales. Igualmente, si se depositan directamente en el suelo o en depósitos que pueden filtrarse o derramarse se puede producir la contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

Las presas de agua de proceso, son fuentes adicionales de contaminación asociadas con el proceso de beneficio. En las operaciones de lixiviación en pilas, las presas de proceso se utilizan para almacenar soluciones cargadas para la extracción de metales o soluciones gastadas para el reciclaje. Pueden ser una fuente de contaminación de agua a través de la filtración de soluciones en las aguas superficiales y subterráneas y flujos que se derraman.[28]

#### c) Depósitos y Pilas de Mineral

Los depósitos incluyen, pilas de desechos de material de desmonte y estéril, pilas de material residual de lixiviación, relaves, y desechos de agua residual. Estos pueden contribuir a la contaminación del agua a través de degeneración de drenaje ácido de mina (DAM), el transporte subsecuente de metales a las aguas superficiales y subterráneas a través de escorrentías superficiales y lixiviación; descarga de sedimentos en aguas superficiales a través de la erosión y transporte en flujos de agua superficiales; filtración y derrame de presas de aguas residuales.[28]

#### d) Actividad Humana

Las causas de contaminación de agua derivado del aumento de la actividad humana en instalaciones mineras incluyen las aguas residuales y la basura. Las aguas residuales domésticas descargadas en aguas superficiales contribuirán a la presencia de microorganismos patógenos en el agua que pueden causar enfermedades, dar sabor y olor al agua y, posiblemente, interferir con los procesos de tratamiento del agua. Los tanques sépticos mal diseñados y los campos de lixiviación pueden ocasionar impactos en aguas superficiales y subterráneas. Las áreas de depósito de basura también pueden ocasionar impactos en el agua a



través de la lixiviación y transporte de desechos en las corrientes de aguas superficiales.[28]

## **1.9. MÉTODOS CONVENCIONALES UTILIZADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

Se conoce como tratamiento de aguas residuales a los distintos procesos relacionados con la extracción y control sanitario de los productos de desecho arrastrados por el agua y procedentes de viviendas e industrias.[23]

Para establecer qué contaminantes contenidos en el agua residual y a qué niveles deben ser eliminados, es preciso analizar las condiciones y necesidades locales en cada caso. Así como aplicar tanto los conocimientos científicos como la experiencia previa de ingeniería, respetando la legislación y las normas reguladores de la calidad de agua existentes.

A grandes rasgos el tratamiento de aguas residuales se realiza a base de procesos físicos, así como también de químicos o biológicos. Los cuales se agrupan entre sí para constituir el adecuado tratamiento del agua.

El tratamiento primario contempla el uso de operaciones físicas tales como la sedimentación y el desbaste para la eliminación de los sólidos sedimentados y flotantes presentes en el agua residual. En el tratamiento secundario son procesos biológicos y químicos los que se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. En el tratamiento terciario se emplean combinaciones adicionales a los procesos físicos, químicos y biológicos, con el fin de eliminar otros compuestos.[11]

Debido a la problemática de la contaminación por metales pesados y el impacto a la salud pública,[29] se han buscado alternativas para resolver este problema, utilizando métodos como son:

- a. Osmosis inversa: Es un proceso en el que los metales pesados son separados por una membrana semipermeable a una presión mayor que la presión osmótica causada por los sólidos disueltos en las aguas residuales.
- b. Electrodialisis: En este proceso, los componentes iónicos (metales pesados) se separan mediante membranas selectivas de iones semipermeables. La aplicación de un potencial eléctrico entre los dos electrodos provoca una migración de los cationes y aniones hacia electrodos respectivos. La desventaja de esta técnica es la formación de hidróxidos de metal, que obstruyen la membrana.
- c. Ultrafiltración: Esta operación consiste en la remoción de partículas coloidales y dispersas de un líquido que consiste en hacer pasar el mismo a través de una membrana porosa aplicando alta presión. La principal desventaja de este proceso es la generación de lodos.
- d. Intercambio iónico: En este proceso, los iones metálicos no deseados son sustituidos por otros iones, que están unidos a las partículas de una resina; normalmente los iones hidrógeno de la resina, se cambian por los cationes y los iones hidroxilo de la resina se cambian por los aniones. Los iones hidrógeno e hidroxilo se combinan, formando agua pura. Las desventajas que presenta este proceso es que tiene un alto costo, además de eliminar parcialmente ciertos iones.
- e. Precipitación química: Este proceso se desarrolla con la precipitación de metales por la adición de coagulantes tales como el alumbre, cal, sales de hierro y otros polímeros orgánicos. Sin embargo la gran cantidad de lodos contienen compuestos tóxicos que se producen durante el proceso es un gran inconveniente de la técnica.
- f. Fitorremediación: Es el uso de ciertas plantas para limpiar el suelo, los sedimentos y el agua contaminada con metales. Las desventajas incluyen que se necesita mucho tiempo para la eliminación de metales y es difícil la regeneración de la planta para realizar más biosorción.

De igual forma se han investigado tratamientos alternativos para la remediación de sitios contaminados, con técnicas no convencionales que en comparación con las técnicas convencionales prometen mayor eficiencia y ser económicamente viables.[4]

#### **1.10. MÉTODOS NO CONVENCIONALES UTILIZADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

Los procesos de adsorción han mostrado ser uno de los más populares métodos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de iones de metales pesados, debido a su simplicidad, conveniencia y alta eficiencia de remoción, además de ser económicamente factibles en comparación a otras técnicas convencionales.[4] De este modo, adsorbentes de origen natural como zeolitas o quitosano (biopolímero natural obtenido del caparazón de crustáceos) han sido actualmente estudiados para esta aplicación.[8]

Por otro lado, los nanomateriales han sido estudiados exhaustivamente en diferentes áreas de la ciencia y tecnología; pues poseen adecuadas propiedades físico-químicas inherentes y mayor relación superficie-volumen en relación con su material macroscópico, lo que representa una mayor área superficial y sitios activos.[4]

Así pues, los nanomateriales han captado gran interés en diferentes áreas de aplicación y recientemente se ha observado el gran potencial que tienen para crear técnicas de tratamiento de aguas residuales con bajos efectos adversos al medio ambiente y con mejor relación costo-beneficio.

Las nanopartículas por sus dimensiones (1–100 nm) pueden transportarse de manera efectiva por el flujo de agua. Además, permanecen en suspensión en la zona de tratamiento durante largos periodos de tiempo. Igualmente importante, es que proporcionan enorme flexibilidad tanto en aplicaciones in situ como ex situ.[30] Algunas nanopartículas pueden poseer propiedades magnéticas que permiten ser recuperadas y reutilizadas con facilidad después del proceso de captación

mediante una simple filtración magnética,[31] tal es el caso de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sin embargo por su tendencia a aglomerarse se ha optado por recubrirlas con diferentes materiales.[32] Por otro lado, las propiedades químicas de ciertos nanomateriales ofrecen una apropiada cinética de recuperación, usualmente por mecanismos redox, debido a una amplia diferencia en el potencial de reducción estándar de la nanopartícula y del ion a remover.[33]

### 1.11. NANOMATERIALES PARA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES

La investigación del comportamiento de la materia en la escala nanométrica abre una prometedora perspectiva en todas las áreas de conocimiento. Estas partículas poseen propiedades que son muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química. Actualmente comienzan a emplearse de manera frecuente técnicas experimentales que permiten sintetizar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño minúsculo que llamamos nanopartículas.[34]

Las nanopartículas del tamaño de un nanómetro presentan dos características relacionadas con las propiedades magnéticas: a) la enorme fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y, por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor que el volumen y b) una estructura del espectro de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles.[34]

Los nanomateriales con núcleo ferromagnético como Co, Ni y Fe son de gran interés debido a sus propiedades magnéticas inusuales, asimismo por sus propiedades químicas catalíticas derivadas de su pequeño tamaño y gran superficie específica.[35] Estas nanopartículas pueden ser revestidos por una capa de carbono que le confiere alta estabilidad química hacia la oxidación del aire y soluciones ácidas, en comparación con las nanopartículas ferromagnéticas sin recubrimiento.[36]

Recientemente, estas nanopartículas de núcleo magnético con coraza de carbono han demostrado una fuerte capacidad para eliminar eficazmente varios iones metálicos como el cromo hexavalente en las aguas residuales a través de la cáscara de carbono por adsorción física con un 95% de efectividad.[4]

La aplicación de nanopartículas para la eliminación de contaminantes, ha emergido actualmente como un área interesante de investigación. Las propiedades únicas de nanoabsorbentes están proporcionando oportunidades sin precedentes para la eliminación de metales en los enfoques altamente eficiente y rentable, y varias nanopartículas han sido ampliamente estudiadas para este fin.[4]

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEORICO

#### 2.1. NANOPARTÍCULAS $Fe_3O_4$ -C Y SU APLICACIÓN

Las nanopartículas  $Fe_3O_4$  cubiertas con carbono han captado cada vez más la atención debido a sus diversas aplicaciones, se han convertido en objeto de una intensa investigación por su importancia científica y tecnológica. Estas nanopartículas son más estables que las nanopartículas magnéticas sin cubierta de carbono porque esta capa no sólo protege a las nanopartículas de núcleo magnético de la degradación del medio ambiente, sino que también evita la aglomeración,[37] ofrece una mayor superficie de adsorción, mejor biocompatibilidad y proporciona una barrera de oxidación efectiva.[38]

Actualmente, las nanopartículas han tomado un papel importante en el estudio de la eliminación eficaz de metales pesados de las aguas contaminadas. Pues como se ha mencionado anteriormente poseen adecuadas propiedades fisicoquímicas, su bajo costo de producción, reducción de tiempos de procesamiento, habilidad de remoción de compuestos tóxicos en diferentes medios debido a sus pequeñas dimensiones y posibilidad de eliminación selectiva de contaminantes.[39, 40]

En las últimas décadas se han encontrado numerosas aplicaciones para este tipo de materiales, y como muchas de ellas tienen importancia en áreas clave como industria farmacéutica, medicina, bioseguridad, ingeniería ambiental, industria química, industria automotriz e industria de telecomunicaciones, ha surgido un gran interés por desarrollar mejores técnicas para síntesis y caracterización estructural.[41]

## 2.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA NANOPARTÍCULAS DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C

Una variedad de métodos químicos han sido desarrollados para la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C nanoestructuras de núcleo-corteza,[42] entre los más comúnmente utilizados se encuentran:

Método de co-precipitación, la cual es una manera fácil para sintetizar los óxidos de hierro, ya sea magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a partir de soluciones acuosas de sales de iones de hierro (Fe<sup>2+</sup>) y iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) por la adición de una base bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

Otro de los métodos frecuentemente utilizado es la descomposición térmica que sintetiza nanopartículas magnéticas a través de la descomposición térmica de compuestos organometálicos a un alto punto de ebullición que contienen tensioactivos estabilizadores.

La microemulsión es un proceso termodinámicamente estable, formado por una mezcla líquida de aceite, agua y surfactante. La fase acuosa puede contener sales u otros ingredientes, y el aceite puede ser una mezcla compleja de diferentes hidrocarburos. A diferencia de las emulsiones comunes, las microemulsiones se forman sobre la simple mezcla de los componentes y no requieren las condiciones generalmente utilizados en la formación de emulsiones ordinarias.

El uso de la pirólisis de aspersión por llama como proceso de recubrimiento, los materiales de revestimiento para pulverización térmica incluyen metales, aleaciones, cerámicas, plásticos y compuestos. Los polvos se funden por medio de la combustión o descarga de arco eléctrico, la fuente de energía para la pulverización térmica. Los revestimientos resultantes se hacen por la acumulación de numerosas partículas pulverizadas.

Además de éstos existen una gran cantidad de técnicas más que han sido desarrolladas para sintetizar nanopartículas magnéticas cubiertas con carbono,

incluyendo técnicas de descarga por arco, magnetrón, recocido a alta temperatura de las mezclas de carbono a base de materiales y precursores metálicos, deposición química de vapor, descomposición catalítica de metano y métodos de pulverización.[43]

### 2.3. MÉTODO SOLVOTÉRMICO

Con el nombre general de síntesis solvotermal, este método es ampliamente utilizado en la síntesis de las nanopartículas, la cual agrupa una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica.[44] A diferencia de la mayoría de otros procesos de síntesis, la síntesis solvotermal es de una química suave y con condiciones de experimentación poco riesgosas. Esto en comparación con los métodos que requieren calcinación y molienda, tales como sol-gel, co-precipitación, y las reacciones de estado sólido, que tienden a resultar en la formación y la degradación de las superficies de aglomerado.[45] El procesamiento hidrotérmico mantiene las partículas en la solución durante todo el proceso de manera que los nanomateriales agregados se pueden obtener fácilmente.

En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). La síntesis hidrotérmica se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar de presión. Otra característica distintiva del método es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.[44] Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como "mineralizadores", tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitrato, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección.



Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida”. En este sentido, cationes orgánicos con geometría definidas como el terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados con gran éxito en la síntesis de nuevas especies nanométricas.[44]

El método solvotermal, aunque no es realmente un método de muy altas presiones, ni de altas temperaturas, tiene ciertamente interesantes ventajas ya que se puede aplicar a la preparación de materiales que se descompongan a elevadas temperaturas, materiales muy poco solubles o reactivos, polimorfos de baja temperatura, especies con estados de oxidación controlados (añadiendo oxidantes o reductores) y monocristales.[42]

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGÍA**

#### **3.1 METODOLOGÍA**

##### **3.1.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA CUBIERTA CON CARBONO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C)**

Actualmente, los materiales magnéticos nanoestructurados núcleo-corteza han tomado gran relevancia en diferentes áreas de la ciencia y tecnología. Sin embargo pocos han sido estudiados para la remediación de sitios contaminados y en el tratamiento de aguas residuales, donde se ha observado una alta eficiencia en remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos.[3]

En este trabajo se sigue un método conveniente para la síntesis de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsuladas con carbono a través de una ruta química en condiciones hidrotermales por un solo paso. En este caso los núcleos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se formaron a través de la reducción de Fe<sup>3+</sup> por la glucosa bajo condición alcalina obtenida por la descomposición de la urea. Simultáneamente, las cubiertas de carbono que se han carbonizado de la glucosa protegen los núcleos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. [43]

##### **3.1.2 PROCESO DE SÍNTESIS**

El procedimiento para la síntesis por el método solvotérmico se desarrolla siguiendo el protocolo establecido por Xuan S. y colaboradores, aplicando distintas rampas de enfriamiento y modificando el método de lavado. El método experimental consiste en utilizar glucosa (0.01 mol), FeCl<sub>3</sub> (0.006 mol) y urea (0.1 mol); disolviéndose en 40 ml de agua bajo agitación vigorosa.

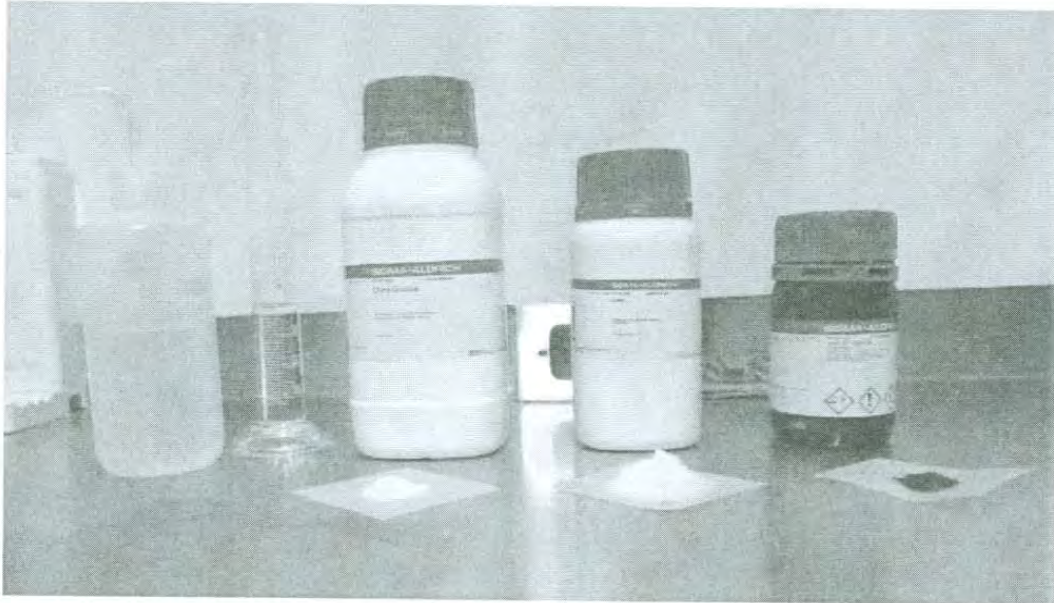


Ilustración 1. Reactivos utilizados en la síntesis (agua deionizada, glucosa, urea, cloruro de hierro).

Después de agitar durante 10 min, la solución se transfirió a un autoclave con cubierta de teflón-sellado con capacidad de 50 ml, el cual se mantuvo a 180°C durante 14 h.

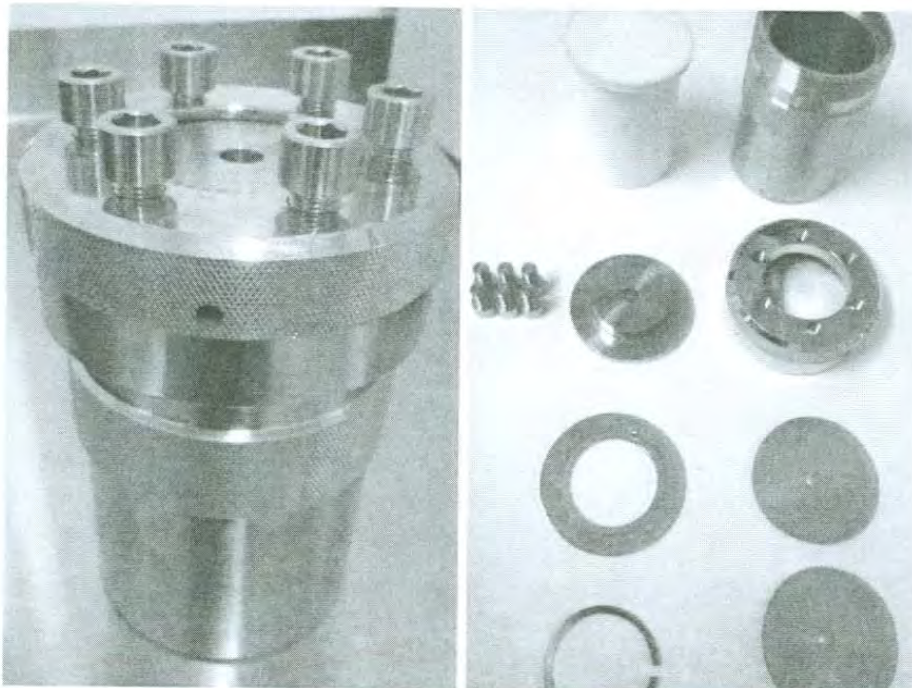


Ilustración 2. Bomba de digestión ácida Parr (Autoclave). Del lado derecho se observa ensamblada y de lado izquierda sus componentes.

Posteriormente se dejó enfriar a tres diferentes rampas de enfriamiento ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), para observar su influencia en la cristalinidad y finalmente se procedió a lavar las muestras.

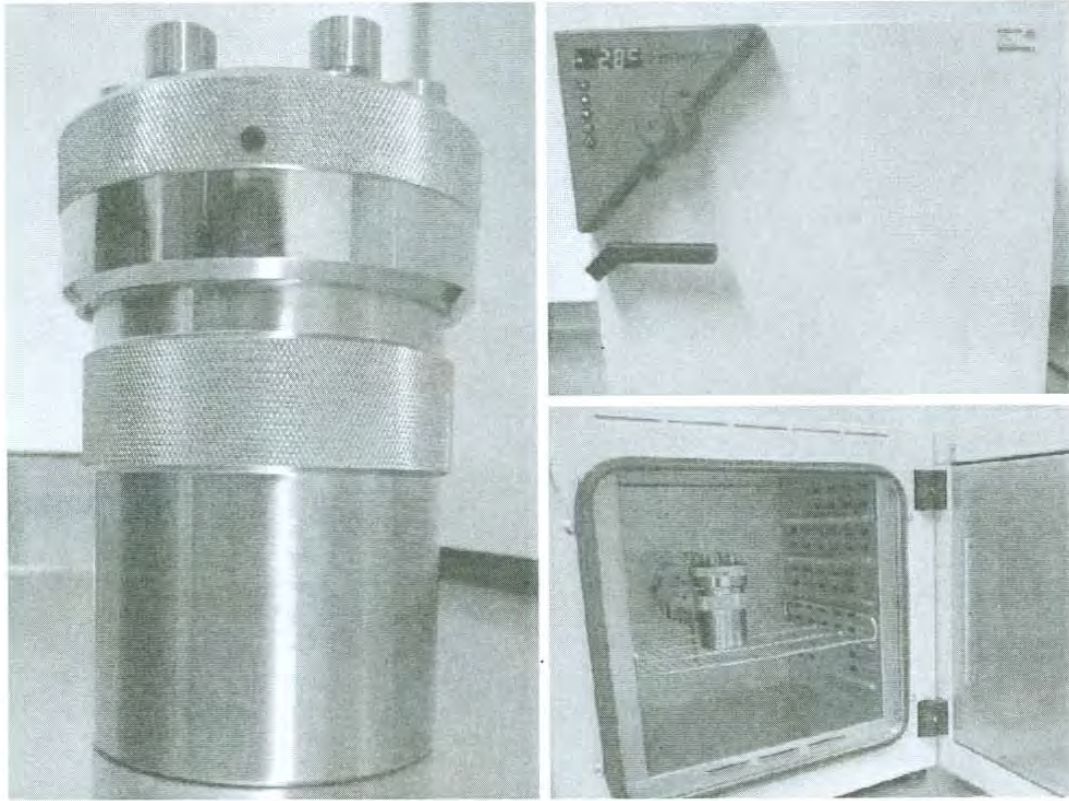


Ilustración 3. Distintas rampas de enfriamiento (sobre placa metálica, dentro del horno, horno abierto).

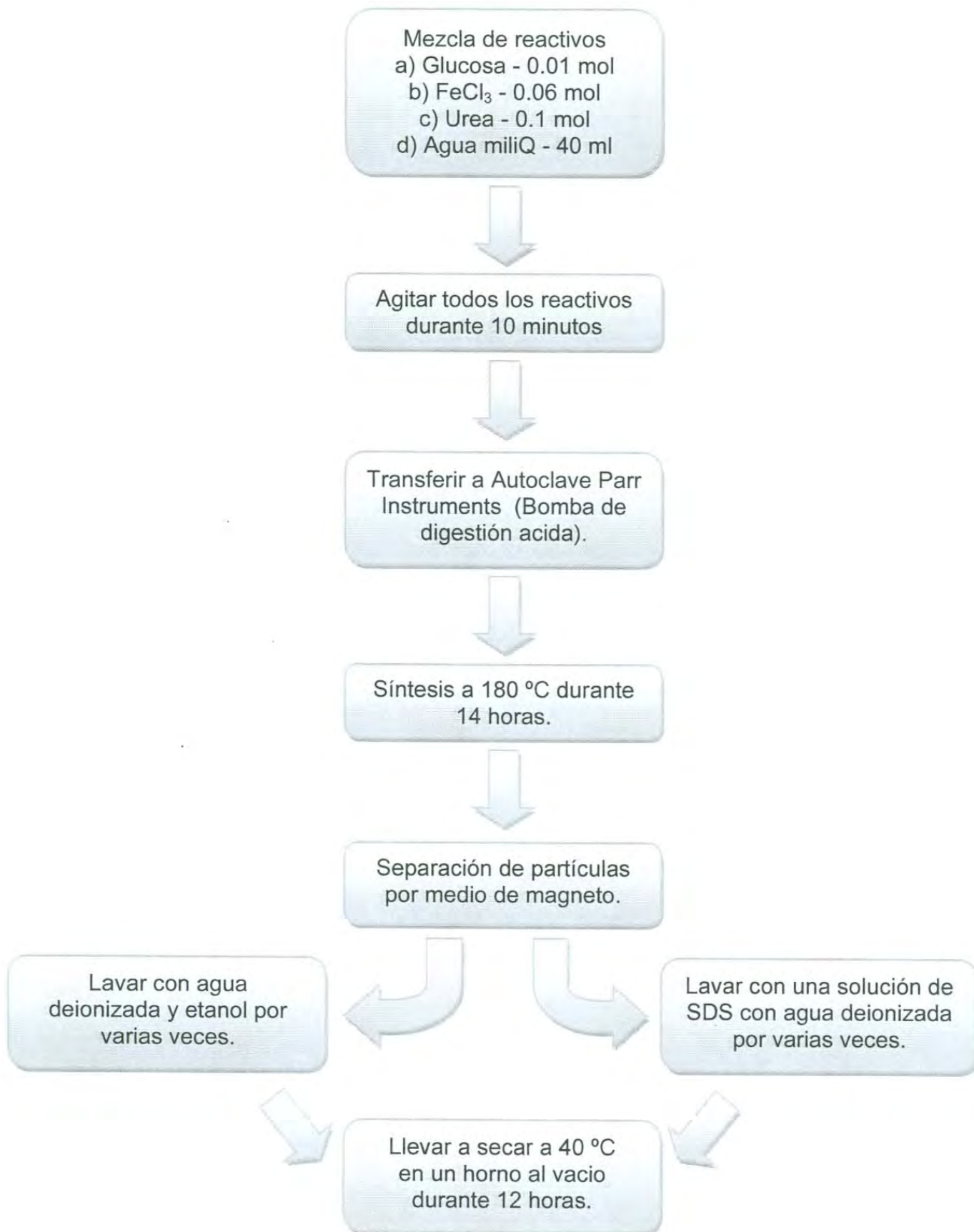


Figura 1. Esquema de la síntesis de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C mediante el método solvotérmico.

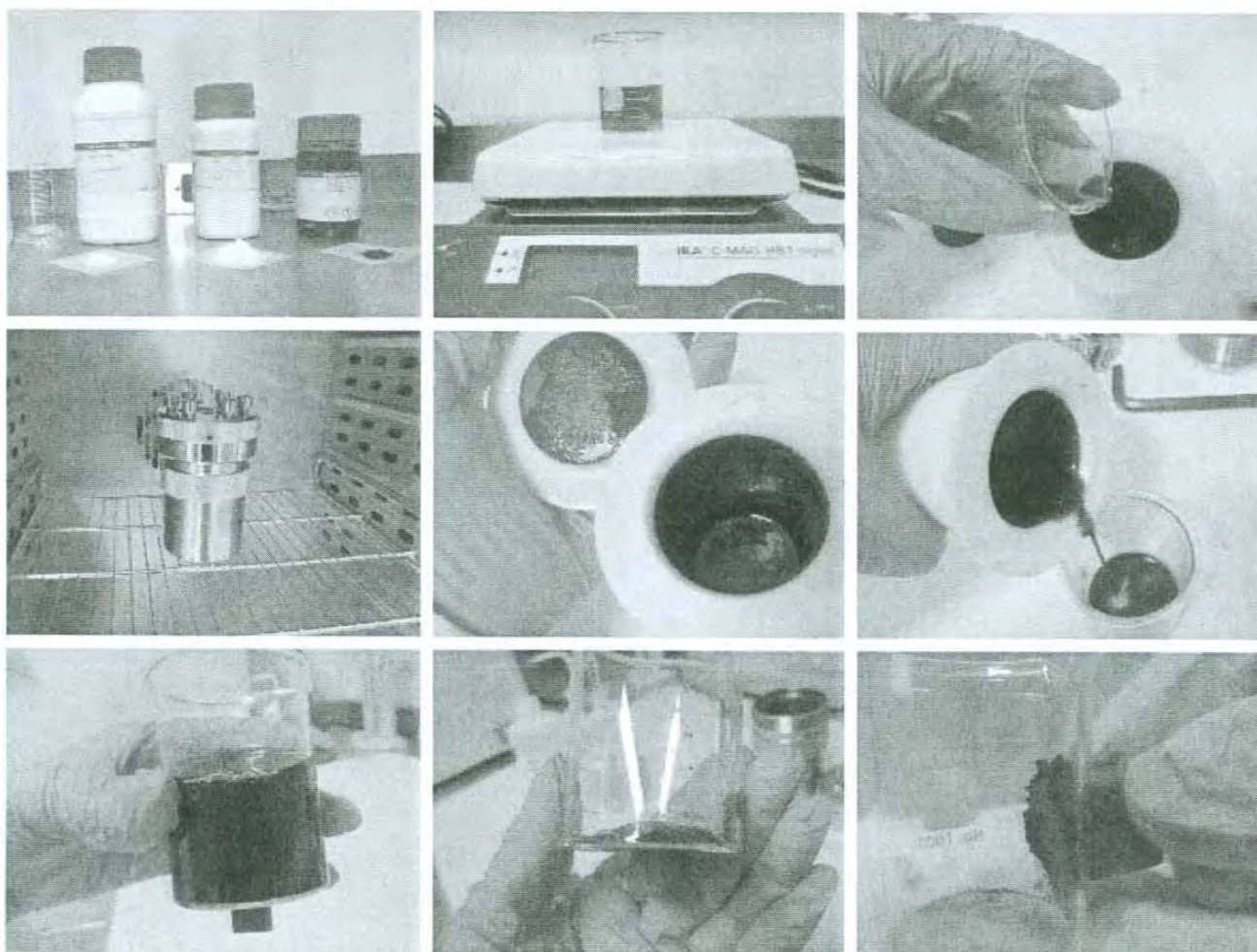


Ilustración 4. Proceso de síntesis ilustrado.

### 3.1.3 LAVADO DE NANOPARTÍCULAS

Los productos se separaron mediante un imán permanente y se lavaron con agua desionizada y etanol de forma consecutiva, varias veces. A continuación, los productos se secaron a 40°C en un horno al vacío durante 12 horas. El propósito del lavado es eliminar el exceso de carbono y las nanopartículas magnéticas que no estuvieran cubiertas de carbono.

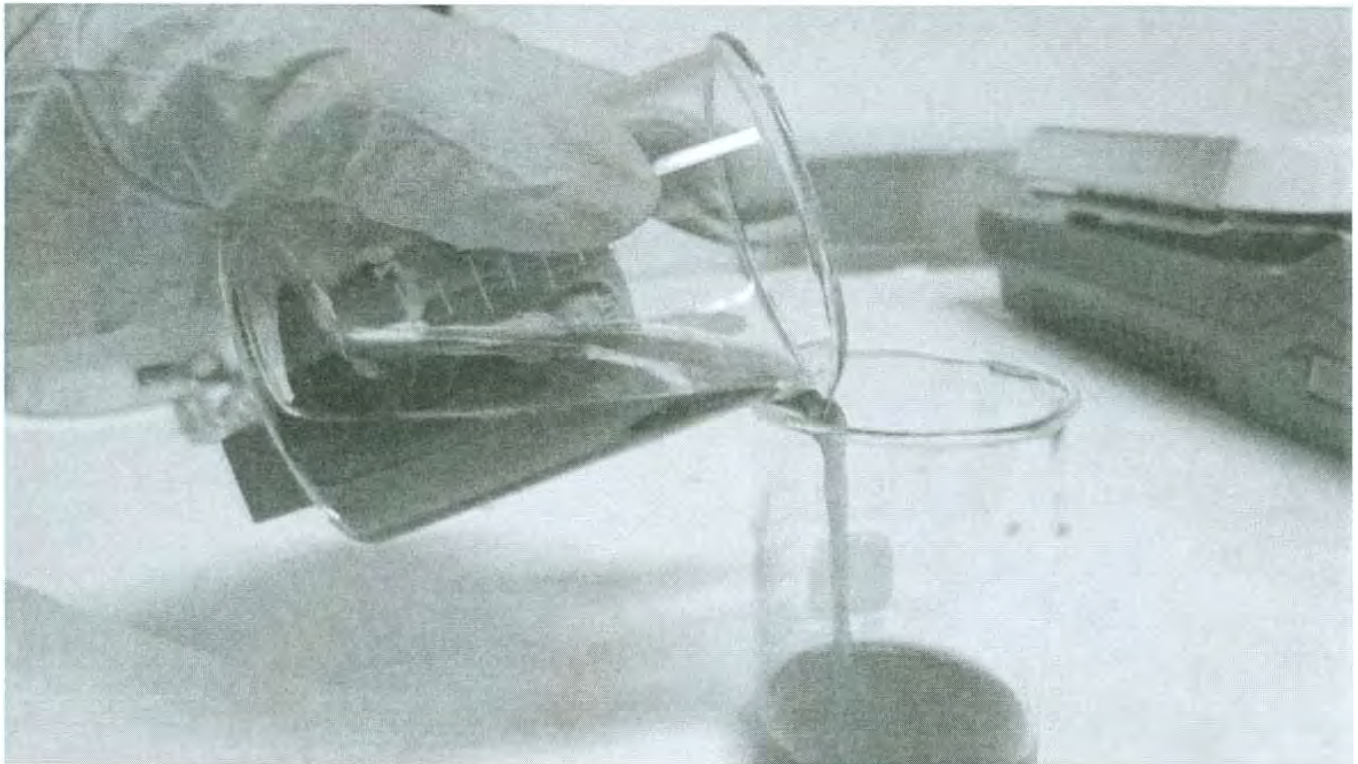


Ilustración 5. Separación del producto mediante magneto permanente.

Asimismo, se probó con una distinta forma de lavado, la cual implica dodecilsulfato sódico (SDS) como su componente de lavado. El propósito de éste compuesto es estabilizar las  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  en suspensión y cargar negativamente la superficie de las nanopartículas para su eventual aplicación como adsorbente selectivo de cationes presentes en solución acuosa.[46] El procedimiento comienza nuevamente con la separación de los productos por medio de un magneto, posteriormente las partículas se lavan en una solución de 2.5g de SDS en 500ml de agua deionizada, nuevamente se separan las partículas por medio de magneto y se lavan con la solución de SDS, repitiendo el este paso varias veces, después se lava el polvo que queda en el vaso precipitado con agua deionizada, pero evitar que quede algún residuo por aproximadamente 5 veces. Finalmente, las nanoestructuras se someten a evaporación a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

## **3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)**

La técnica de difracción de rayos X ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, que cumplen con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues la información obtenida de la interacción entre los rayos X y los cristales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado.

La difracción de los rayos X por materiales cristalinos es, esencialmente, un proceso de dispersión coherente. Esta radiación coherente se origina por el choque de los fotones incidentes contra los electrones firmemente ligados a los átomos. Cada átomo irradiado del material dispersa de manera individual en todas las direcciones. Dado que un material está formado por muchos átomos y cada uno de ellos es una fuente de radiación coherente, ocurren fenómenos de interferencia constructiva o destructiva entre los rayos X dispersados. En determinadas direcciones del espacio, los rayos dispersos están en fase y producen interferencia constructiva de ondas, y es en estas direcciones en donde se observan máximos de intensidad en la difracción.[47]

### **3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**

La caracterización analítica y de imágenes de nanopartículas por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión es comúnmente una herramienta que sirve para evaluar la forma de las nanopartículas, tamaño, morfología y distribución elemental.

Los haces electrónicos no sólo son capaces de proporcionar información cristalográfica sobre las superficies de las nanopartículas, también se pueden utilizar para producir imágenes de las superficies, las cuales son el principio de los microscopios electrónicos. En el Microscopio Electrónico de Transmisión los



electrones de una fuente, como la de un cañón de electrones, entran en las muestras, se dispersan al pasar a través de ella y se enfocan con un lente de objetivo, se amplifican y finalmente se obtiene una imagen. Las imágenes se forman debido a que los átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. La técnica TEM permite resolver la separación entre átomos individuales de elementos pesados.

Cuando se utiliza la Microscopía Electrónica de Transmisión, la muestra debe ser muy delgada y la energía del haz de electrones muy alta. Para examinar las nanopartículas deben estar propagadas de forma dispersa y extendida sobre una superficie de manera que puedan ser analizadas de forma individual. Con ayuda de la alta resolución se pueden observar las estructuras de las nanopartículas. Particularmente los planos atómicos de núcleos cristalizados pueden ser diferenciados de redes irregulares y de una capa amorfa a través de la disposición regular de los átomos en los planos atómicos.[21]

### **3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de la morfología de la microestructura y composición química.[48] Examina la estructura microscópica mediante el escaneo de la superficie de materiales, pero con mucha mayor resolución y mayor profundidad de campo. Una imagen SEM está formada por un haz de electrones enfocado que escanea sobre la superficie de una muestra. La característica más importante de un SEM es el aspecto tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo. Un SEM es relativamente fácil de operar en comparación con un TEM. Además, un sistema de SEM nos permite obtener información química de un espécimen mediante el uso de diversas técnicas, incluyendo al equipar el espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Un microscopio electrónico de barrido se compone de un cañón de electrones y una serie de lentes electromagnéticas, similar a un sistema TEM. En

un SEM, sin embargo, el haz de electrones emitida desde un cañón de electrones se condensa a una multa sonda para la exploración de la superficie. El cañón de electrones para generar un haz de electrones es la misma que en un TEM; el voltaje de aceleración para generar un haz de electrones está en el intervalo 1-40 kV (kilovoltio), que es aproximadamente un orden de magnitud menor que la de un TEM.[48]

### **3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)**

Cuando los electrones interactúan con la muestra de manera inelástica, una pérdida de energía ocurre y distintos tipos de señales son creadas. Una de las más importantes son los rayos X, los cuales permiten obtener y cuantificar la composición química del espécimen. Para la producción de rayos X característicos un haz de electrones con alta energía debe penetrar la capa de electrones más externa del átomo del material a analizar, de modo que éste choque con los electrones de la capa interna, causando su eyección a través del campo atractivo del núcleo, de tal manera que el átomo ionizado queda en un estado excitado. El átomo ionizado puede retornar a su mínimo de energía mediante el llenado de la vacancia con un electrón de un nivel más externo. Esta transición puede estar acompañada por una emisión de rayos X o de electrones Auger. En ambos casos la energía de emisión es característica de la diferencia de energía de las dos capas de electrones involucradas y es única para cada átomo. El análisis mediante EDS produce un espectro en el cual se presentan las cuentas de rayos X (intensidad) respecto a la energía de rayos X.

Este método permite una resolución espacial muy alta porque la información se obtiene de un volumen de muestra muy pequeño, del orden de unos pocos nanómetros. Por eso, se llama también microanálisis de rayos X. Al emplearlo con microscopios electrónicos de transmisión en modo barrido (en este caso S-TEM), el sistema EDS puede utilizarse para analizar la distribución de elementos a lo largo de una línea (línea de barrido) o dentro de una zona de interés (mapeo).[48]

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura cristalina y pureza de las nanopartículas de magnetita con cubierta de carbono ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ ) fue examinada mediante difracción de rayos X (XRD), el equipo en el que se realizó el análisis es un equipo Bruker, modelo D8 Advance ( $\lambda=0.198\text{nm}$ ) del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora. En la Figura 2 se presenta el patrón de difracción de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ , sintetizadas mediante un proceso solvotérmico, el cual implicó la preparación de núcleos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se formaron a través de la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  por la glucosa bajo condición alcalina obtenida por la descomposición de la urea. La muestra en suspensión y una vez secada en un horno de vacío, presentó un color negro.

En el difractograma se observa la presencia de ciertos picos característicos de la magnetita con una celda unitaria cúbica centrada en las caras (fcc) que de acuerdo a la tarjeta JCPDS No19-0629 corresponden de mayor a menor intensidad con los planos (311), (440), (511) y (400) a valores  $2\theta$  de  $35.71^\circ$ ,  $62.75^\circ$ ,  $57.36^\circ$  y  $43.17^\circ$ , respectivamente.

Este difractograma es de gran valor para la caracterización de las muestras obtenidas en el proceso de síntesis. Pues nos permite asegurar la presencia de la estructura cristalina de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Por otro lado, la presencia del carbono normalmente se observa en XRD como un pequeño hombro antes de los  $30^\circ$  y que en este caso no es claro observarse. Sin embargo, más adelante será posible verificar que se tiene el carbono como cubierta en las nanopartículas magnéticas a través de imágenes TEM.

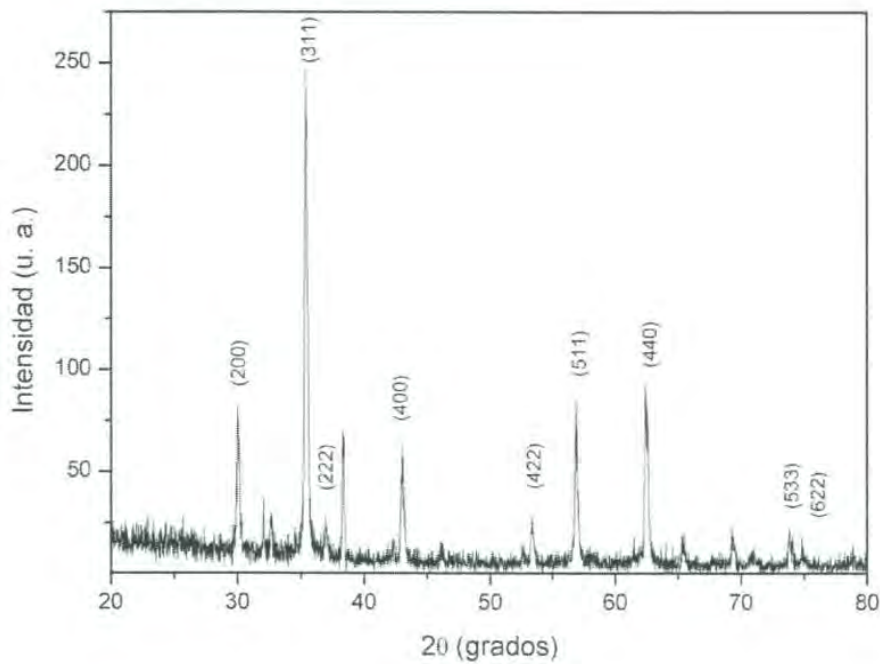


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .

## 4.2 GRADO DE CRISTALINIDAD Y MORFOLOGÍA

La morfología, distribución y tamaño de las nanopartículas se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un equipo JEOL de emisión de campo FEG ZrO/W Schottky, modelo JEM-2010F.

Para la preparación de la muestra en esta técnica de caracterización, se realizó una dilución en etanol, posteriormente ésta se sometió a un baño ultrasónico por unos pocos minutos para lograr una buena dispersión de la muestra. Una vez dispersa, se agrega una gota sobre una rejilla de cobre con una membrana de carbono y se deja secar para su posterior análisis.

En la Figura 3 (a y b) se observa claramente que todas las nanopartículas poseen la capa de carbono, sin embargo se aprecia también un exceso de carbono, que no pudo ser eliminado con el proceso de lavado. Además, en ambas imágenes se puede observar la geometría cuadrática homogénea de las

nanopartículas presentes en el análisis, las cuales se encuentran relativamente monodispersas.

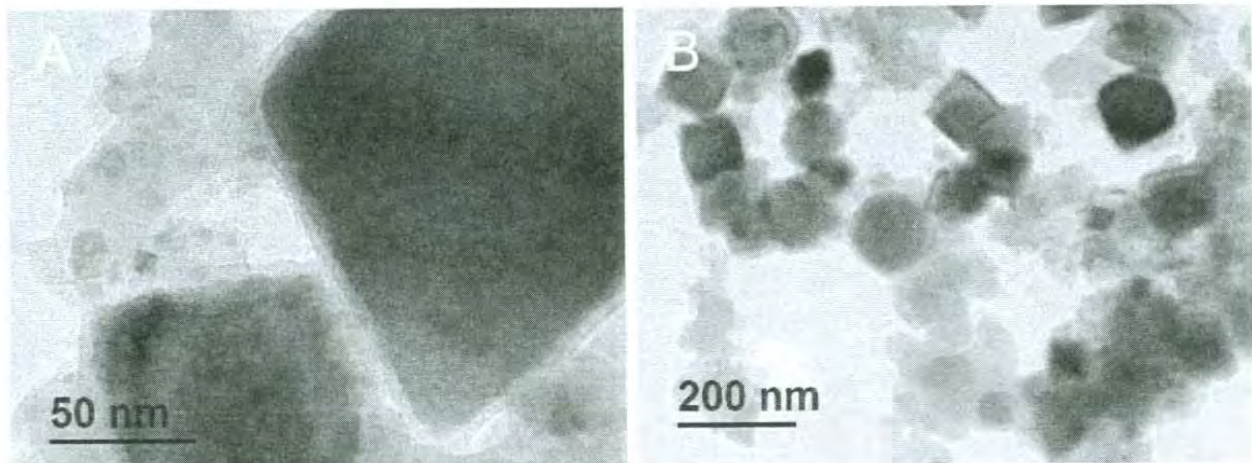


Figura 3. Imágenes TEM de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  con mayor (a) y menor aumento (b).

Por otra parte, en la Figura 4 (a) se muestra una imagen de alta resolución de la superficie de una nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con cubierta de carbono. Desafortunadamente, no fue posible determinar los diferentes grados de cristalinidad entre las muestras enfriadas con distintas rampas de calentamiento mediante imágenes TEM de alta resolución debido al tamaño de partícula de las muestras que oscila en 130-140 nm. Por tanto, no fue posible determinar la influencia de los métodos de enfriamiento utilizados en la cristalinidad de las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .

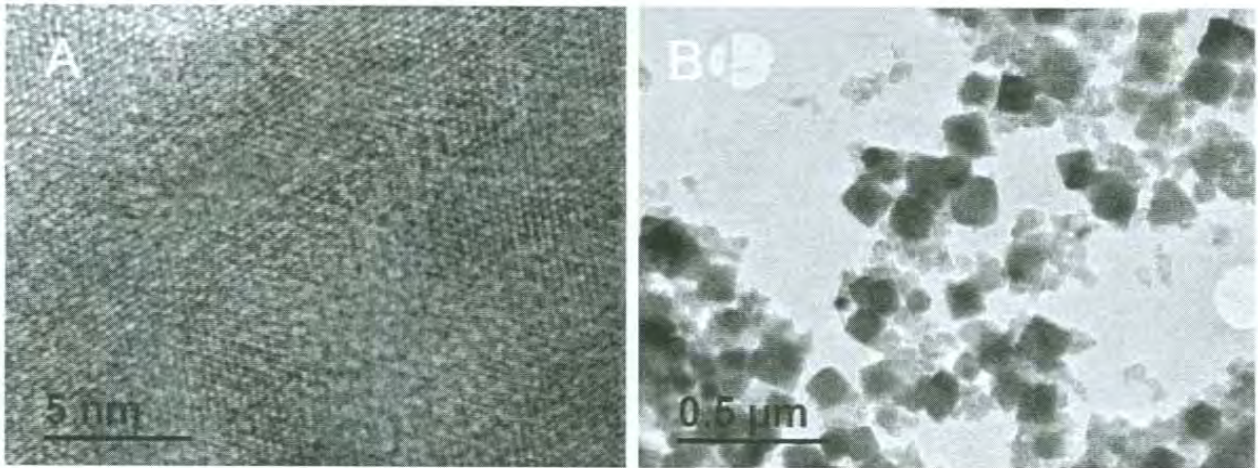


Figura 4. Imágenes TEM de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C. Imagen de alta resolución (a) de la superficie de una nanopartícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubierta con carbono. Imagen con bajo aumento (b) donde se observa la distribución de las nanopartículas.

#### 4.3 MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS ELEMENTAL

La información morfológica de la superficie de estas nanopartículas se obtuvo a partir de un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se colocaron las muestras que se enfriaron con una razón de 2°C/min sobre unos soportes especiales de superficie circular, se adhirieron al soporte con una cinta de carbono con doble cara adhesiva, para hacerla conductora.

En la figura 5(a) y (b) podemos observar la superficie de la muestra en escalas de 300 y 50 μm respectivamente. Estas imágenes no nos permiten observar claramente la forma cúbica que se identificaron mediante la técnica TEM.

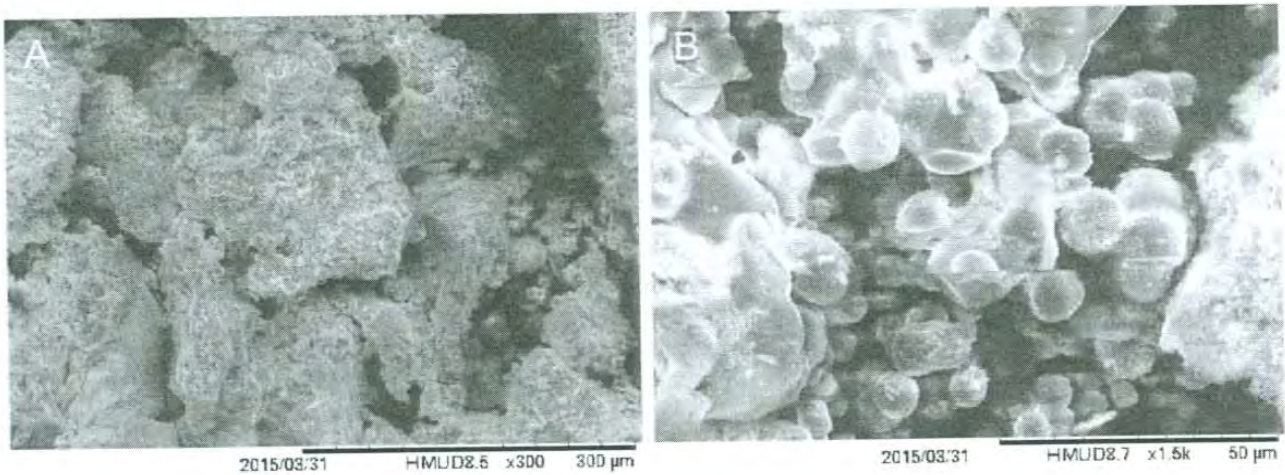


Figura 5. Imágenes SEM de distintos puntos de una misma muestra, con resoluciones de x300 (a) y x1500 (b).

En la Figura 6 (a) y (b) se observa la superficie de una muestra en la cual se aplicó un método de enfriamiento intermedio dentro del horno con la puerta abierta ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), con escalas de 300 y 30  $\mu\text{m}$  correspondientemente. Comparando ambas figuras, se puede observar que entre las imágenes 5 (a) y 6 (a), no hay una gran diferencia entre ambas superficies. Sin embargo al analizar las imágenes 5 (b) y 6 (b), teniendo en cuenta que la escala de las muestras es similar, se observa que en la imagen 5 (b) se presentan pequeñas esferas bien definidas, en comparación a la imagen 6 (b), donde se observa una muestra más amorfa.

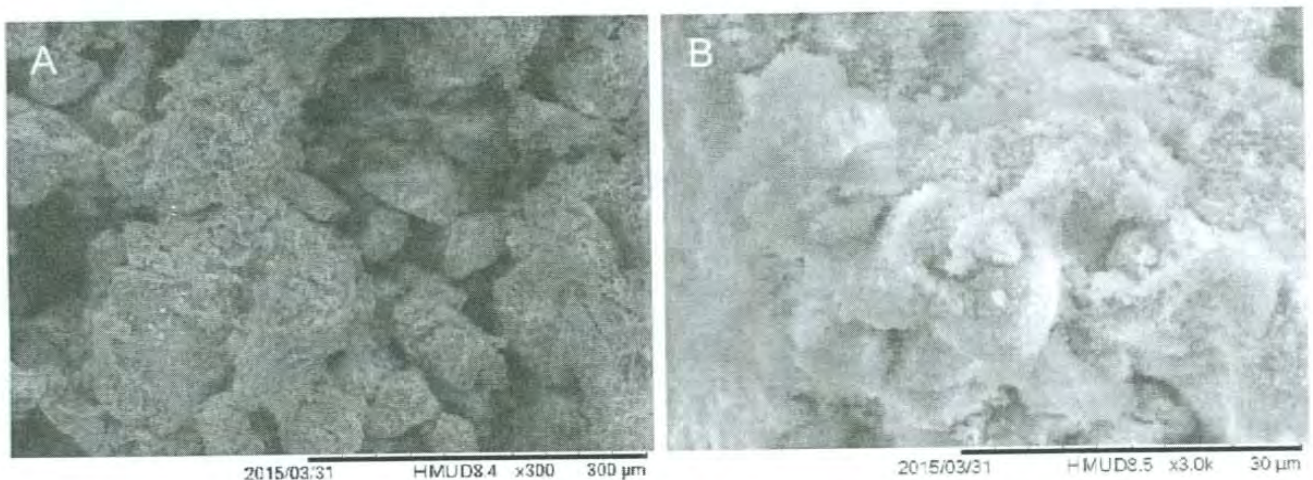


Figura 6. Imágenes SEM de distintos puntos de una misma muestra, con resoluciones de x300 (a) y x3000 (b).

#### 4.4 DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS EN SUPERFICIE

Para estudiar la distribución y composición elemental en la superficie de las nanopartículas, se llevó a cabo un análisis químico detallado usando un mapeo de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), empleando nuevamente el microscopio electrónico de transmisión Hitachi - TM3030 Plus de las instalaciones del Instituto de Geología UNAM, estación regional del noroeste.

Las imágenes corresponden a diversas muestras, que se realizaron bajo el mismo protocolo de síntesis, aunque el proceso de enfriamiento se realizó bajo diferentes rampas de temperatura, como ya se ha mencionado anteriormente.

De manera general, según los espectros arrojados por el sistema para cada una de las muestras se puede observar claramente la presencia de Fe y en menor o mayor cantidad de C. Sin embargo, podemos observar también la presencia de elementos contaminantes en la muestra como son el Cl, Al y Si.

La justificación de la presencia de estos contaminantes puede explicarse ubicando los elementos en algún punto del proceso experimental. De este modo, la presencia de Cl, puede pertenecer a los residuos de síntesis (se utilizó  $\text{FeCl}_3$ ) que no fueron eliminados en su totalidad durante el proceso de lavado. Las otras impurezas pudieron provenir de contaminación dentro del equipo de caracterización.

Por otro lado, se considera que la geometría cúbica homogénea observada en las nanopartículas, se deba mayormente a la concentración de glucosa presente en la síntesis. Recuérdese que éste sirve como precursor de la capa de carbono y no solo su apropiada carbonización a carbono es de importancia; sino además se ha reportado que el tamaño y forma geométrica de las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  disminuye y varía conforme se incrementa la cantidad de glucosa.[38]

Sin embargo, mientras se disminuye el tamaño de las nanopartículas y su forma esférica es más definida conforme se incrementa la cantidad de glucosa en la síntesis, se va obteniendo un  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cada vez menos puro.



La zona que se muestra en el mapa EDS de la Figura 7, presenta la distribución de los elementos constitutivos de dicha muestra, donde aparentemente podemos apreciar un porcentaje mayor de Fe, seguido por un cantidad menor de C y aún menor de oxígeno.

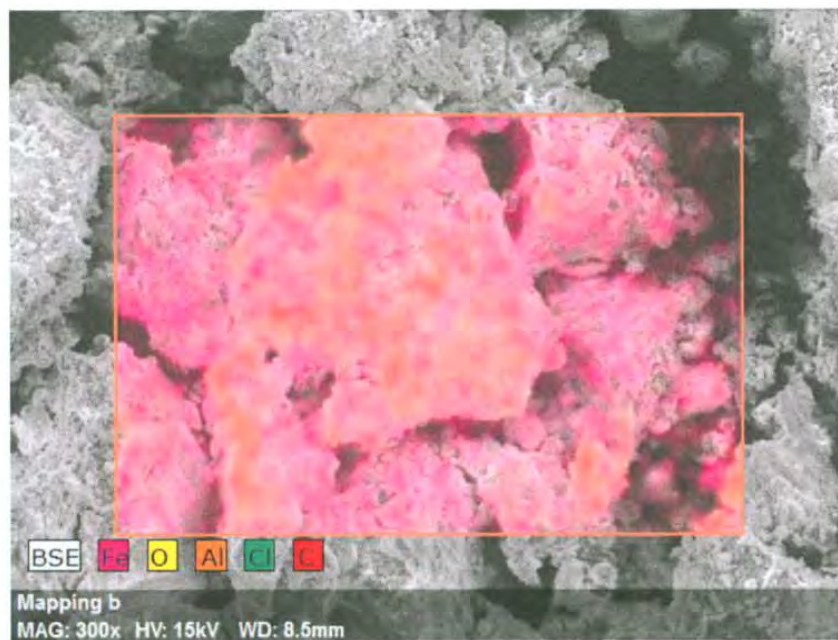


Figura 7. Mapa EDS de la figura 5 (a) donde se muestra la distribución de los elementos constitutivos, resaltando la presencia de Fe, O y C.

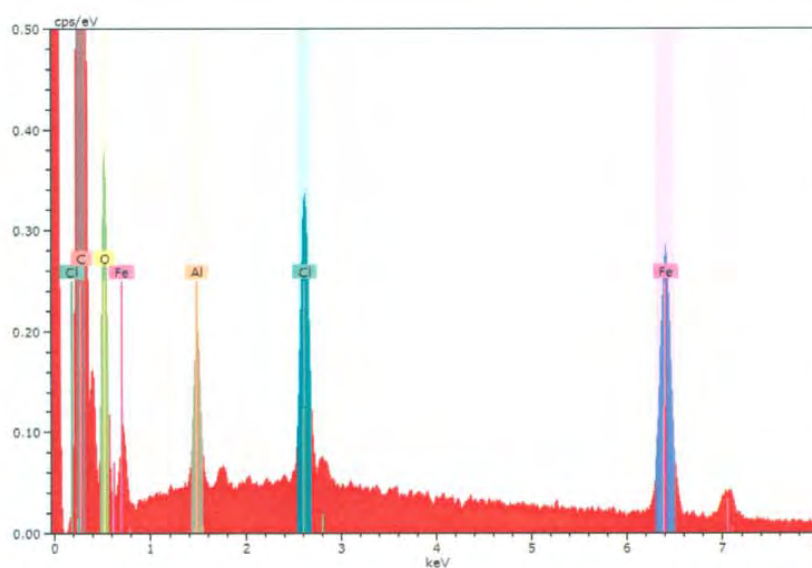


Figura 8. Espectro de las nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , de la figura 7.

En la Figura 9 se observa un mapa EDS de una zona diferente de la muestra, el cual en comparación al antes mostrado, podemos observar que la presencia de C, es mayor que en la muestra anterior, seguido por el Fe y un pequeño porcentaje de oxígeno en su distribución de elementos constitutivos.

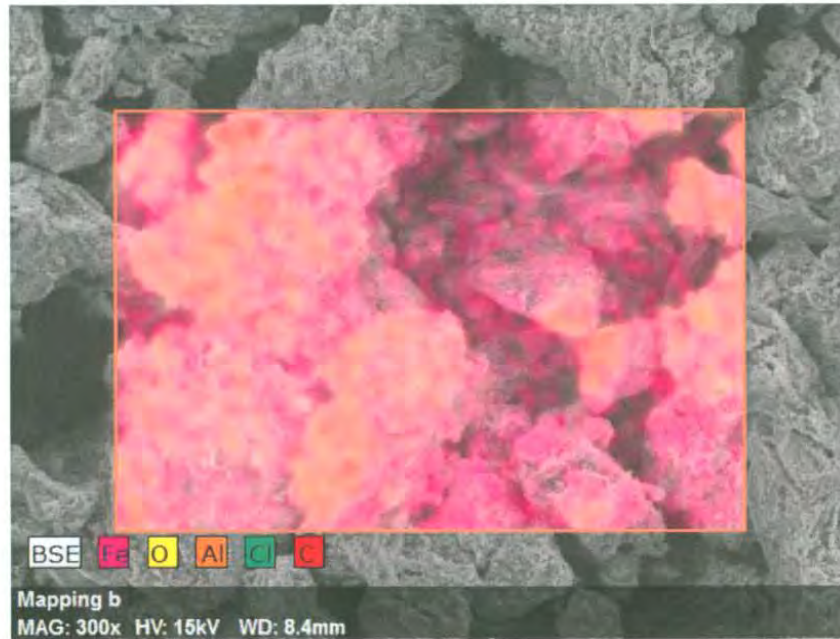


Figura 9. Mapa EDS donde se muestra la distribución de los elementos constitutivos, resaltando la presencia de Fe, O y C.

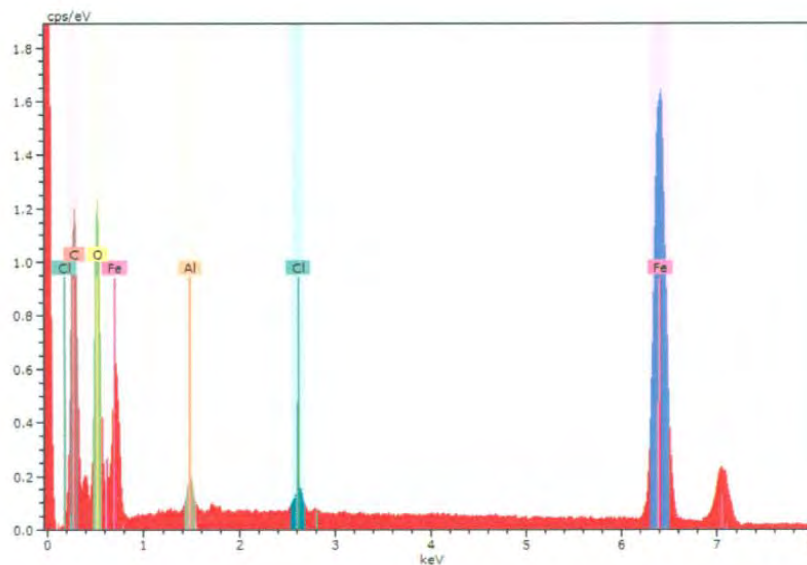


Figura 10. Espectro de las nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , correspondiente a la Figura 9.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Se concluyo de manera efectiva que se lograron sintetizar nanopartículas de magnetita con cubierta de carbono ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ ), mediante un método solvotermal de un solo paso. Las cuales presentaron un tamaño aproximado de partícula entre 130 a 140 nanómetros (nm), observándose relativamente monodispersas en las muestras. Además de mostrarse con una forma geométrica cuadrática homogénea.

Debido al tamaño de partícula de las muestras, no se pudo evaluar con precisión la influencia de las diferentes rampas de enfriamiento en la cristalinidad de las muestras, una vez terminado el proceso de síntesis. Sin embargo se considera que no hubo una influencia significativa con respecto a la cristalinidad de las muestras.

## CAPÍTULO 6

### ACTUACIONES FUTURAS

- Realizar estudio de saturación magnética en las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ , para conocer el grado de magnetismo de los núcleos de las nanopartículas.
- Mejorar el método de modificación de la superficie de las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  con SDS, permitiría obtener adsorbentes selectivos de cationes disueltos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en solución acuosa, comúnmente encontrados en aguas residuales de la industria minero-metalúrgica.
- Realizar el estudio de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  como adsorbentes de cationes en solución acuosa para aguas residuales de la industria minero-metalúrgica.
- Estudiar la eficiencia de reutilización de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  como adsorbentes de iones metálicos en solución acuosa.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] INECC. (2009, Nov). Metales pesados. Available: <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-agre-metales>
- [2] S. H. Jordanov, M. Maletic, A. Dimitrov, D. Slavkov, and P. Paunovic, "Wastewaters from copper ores mining/flotation in 'Buchim' mine: Characterization and remediation," *Desalination*, vol. 213, pp. 65-71, 2007.
- [3] M. Takafuji, I. Shunichi, I. Hirotaka, and X. Zhenghe, "Preparation of Poly(1-vinylimidazole)-Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions," *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 1977-83, 2004.
- [4] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, and H. Bagheri, "Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, pp. 836-44, 2010.
- [5] CONAGUA. Normas Oficiales Mexicanas. Available: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NormasOficialesMexicanas.pdf>
- [6] J. M. Jordaan, "Disposal of sewage," in *Encyclopedia of Life Support Systems* vol. III, UNESCO, Ed., ed. Paris, France: Eolss Publishers, 2009.
- [7] B. Z. Shakhashiri. (2011, May). *Chemical of the week: Water*. Available: <http://scifun.chem.wisc.edu/CHEMWEEK/Water/COW-Water-Feb2015.pdf>
- [8] D. L. Russell, *Tratamiento de aguas residuales: un enfoque práctico*, 2012.
- [9] A. Toledo, "El agua de México y el mundo," *Gaceta Ecológica*, vol. 64, pp. 9-18, 2002.
- [10] SEMARNAT. (2014, May). *Calidad del agua*. Available: [http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe\\_04/07\\_agua/cap7\\_2.html](http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_04/07_agua/cap7_2.html)
- [11] J. Alba-Tercedor, "Un método rápido y simple para evaluar la calidad biológica de las aguas corrientes basado en el de Hellawell," *Limnetica*, vol. 4, pp. 51-56, 1988.
- [12] P. Torres, C. H. Cruz, and P. Patiño, "Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica.," *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 8, pp. 79-94, 2009.
- [13] E. Custodio and M. C. Cabrera, "¿Cómo convivir con la escasez de agua? El caso de las Islas Canarias " *Boletín Geológico Minero*, vol. 113, pp. 243-58, 2002.
- [14] C. C. Posada, E. Domínguez, H. G. R. Calle, and R. V. Sarmiento, "El índice de escasez de agua: Un indicador de crisis ó una alerta para orientar la gestión del recurso hídrico.," *Revista de Ingeniería*, vol. 22, pp. 104-111, 2005.
- [15] AGUA. (2004). ¿Quiénes consumen más agua?. Available: [http://www.agua.org.mx/index.php?option=com\\_content&view=category&id=25&Itemid=55](http://www.agua.org.mx/index.php?option=com_content&view=category&id=25&Itemid=55)
- [16] NZIC. (Feb). *Sewage treatment*. Available: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13C.pdf>
- [17] CONAGUA. (2010, Feb). *Plantas de tratamiento de aguas residuales*. Available: <http://www.conagua.gob.mx/atlas/usosdelagua31.html>
- [18] G. Tchobanoglous and F. L. Burton, *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. vol. 1. México, D. F.: McGraw-Hill/Interamericana, 1998.
- [19] E. Nordell, *Water treatment for industrial and other uses*: Reinhold Publishing, 1961.
- [20] DHI. (2015). *Mining and environmental impact assesment. Mandatory for all mining activities*. Available: [http://www.dhigroup.com/-/media/shared\\_content/dhi/flyers\\_and\\_pdf/solution\\_flyers/mining\\_solutionflyer\\_mining\\_and\\_environmental\\_impact\\_assessment.pdf](http://www.dhigroup.com/-/media/shared_content/dhi/flyers_and_pdf/solution_flyers/mining_solutionflyer_mining_and_environmental_impact_assessment.pdf)

- [21] S. Pérez Briseño, "Estudio de la acumulación microbiana de metales y formación de nanopartículas con aplicación potencial en la industria minera," Maestría en Ciencias en Bioprocesos, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional, México, 2011.
- [22] Universidad de Castilla-La Mancha, UCLM. El impacto ambiental de la minería. Available: <http://www.uclm.es/users/higuera/MAM/MMAM1.htm>
- [23] F. Cafaggi, "Prácticas de innovación y tecnologías del agua," *El agua en la minería*, 2012.
- [24] L. A. Pacheco-Gutiérrez and M. d. C. Durán Domínguez-de-Bazúa, "Uso del agua en la industria minera. Parte 2: Estudio de opciones para reciclar el agua de proceso.," *Tecnología, Ciencia, Educación*, vol. 22, pp. 15-29, 2007.
- [25] Instituto nacional de ecología. (2007, Apr.). *Manejo ambiental de los relaves o jales mineros*. Available: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetitas/155/cortinas.html>
- [26] Scientific Electronic Library Online (SciELO). (2008, May). Geological and climatic factors determining hazard and environmental impact of mine tailings. Available: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0188-49992008000200001&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0188-49992008000200001&script=sci_arttext)
- [27] Tailings.info. (2014, Apr.). Available: <http://www.tailings.info/basics/tailings.htm>
- [28] P. Ministerio de energía y minas. (2014). *Guía ambiental de manejo de agua en operaciones minero-metalúrgicas*. Available: <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/manejoagua.pdf>
- [29] N. Ahalya, T. V. Ramachandra, and R. D. Kanamadi, "Biosorption of heavy metals," *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 7, pp. 71-9, 2003.
- [30] W. Zhang, "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, pp. 323-32, 2003.
- [31] J. E. Macdonald and J. G. C. Veinot, "Removal of residual metal catalysts with Iron/Iron oxide nanoparticles from coordinating environments," *Langmuir*, vol. 11, pp. 7169-77, 2008.
- [32] D. Karabelli, C. Uzum, T. Shahwan, A. E. Eroglu, T. B. Scott, K. R. Hallam, *et al.*, "Batch removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> ions using nanoparticles of zero-valent iron: a study of the capacity and mechanism of uptake," *Ind. En. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 4758-64, 2008.
- [33] Y. Li, J. Ding, Z. Lun, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, *et al.*, "Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes.," *Carbon*, vol. 41, p. 2787, 2003.
- [34] A. H. Grande, "Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad.," *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.*, vol. 101, pp. 321-327, 2007.
- [35] D. Zhang, S. Wei, C. Kaila, X. Su, J. Wu, A. B. Karki, *et al.*, "Carbon-stabilized iron nanoparticles for environmental remediation," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 917-9, 2010.
- [36] V. R. Galakhov, A. S. Shkvarin, A. S. Semenova, M. A. Uimin, A. A. Mysik, N. N. Shchegoleva, *et al.*, "Characterization of carbon-encapsulated nickel and iron nanoparticles by means of X-ray absorption and photoelectron spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 22413-6, 2010.
- [37] Z. J., Z. Q. Liu, X. S. Zhao, M. Liu, X. Liu, and W. Chu, "One-step solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core-shell nanoparticles with tunable sizes," *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 1-8, 2012.
- [38] M. Makarewicz, M. Pdsiadly, and M. Balanda, "Magnetic investigation of carbon coated Co-, Ni- and Fe-nanoparticles," *Acta Physica Polonica A*, vol. 115, pp. 568-71, 2009.
- [39] T. Pradeep and Anshup, "Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 6441-6478, 2009.

- [40] N. Savage and M. S. Diallo, "Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, pp. 331-42, 2005.
- [41] M. G. Almanza-Núñez, A. Almendárez-Camarillo, G. M. Martínez-González, J. F. Louvier-Hernández, and J. C. Fierro-González, "Almanza, M.; Almendárez, A.; Martínez, G.; Louvier, J.; Fierro, J. Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanomateriales en catálisis y polímeros," *Ide@as CONCYTEG*, vol. 6, pp. 693-713, 2011.
- [42] E. Morán and M. A. Alario-Franco, *Materiales Inorgánicos bajo presión* vol. 98, 2002.
- [43] S. Xuan, L. Hao, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, and Z. Chen, "A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/shell composites," *Nanotechnology*, vol. 18, pp. 035602-08, 2007.
- [44] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*, vol. 5, pp. 69-81, 2012.
- [45] R. C. Xie and J. K. Shang, "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. Journal of materials science," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 6583-9, 2007.
- [46] S. Shariati, M. Faraji, Y. Yazmini, and A. A. Rajabi, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions," *Desalination*, vol. 270, pp. 160-5, 2011.
- [47] D. Betancourth, J. F. Fernando Gomez, J. C. Mosquera Mosquera, and L. d. S. Tirado Mejia, "Análisis por difracción de rayos X de rocas provenientes de región esmeraldífera ," *Scientia et Technica*, vol. 44, pp. 257-60, 2010.
- [48] M. Castrillón García, "Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas," Tesis doctoral, Ingeniería Química y Tecnologías del Medio ambiente, Universidad de Zaragoza, España, 2012.