

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PARA LA REMOCIÓN DE Cu^{2+} DE AGUAS RESIDUALES.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES FOR REMOVING Cu^{2+} FROM WASTEWATER.

E. CRUZ^a, R. MARTÍNEZ^{a†}, J. JIMENEZ^a, S. DÍAZ^{a,b} Y F. CALDERÓN^{a,c}

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad de La Habana, Cuba. erlen@imre.oc.uh.cu, ricardo@imre.oc.uh.cu[†]

b) Facultad de Física, Universidad de La Habana

c) CINVESTAV-Unidad Querétaro, IPN, Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc.

Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro, México

† autor para la correspondencia.

Palabras clave. 81.16.Be Chemical synthesis methods, 81.07.Bc Nanocrystalline materials, 75.75.Cd Fabrication of magnetic nanostructures.

La magnetita (Fe_3O_4) es uno de los óxidos de hierro más comunes e importantes [1]. Entre sus cualidades se encuentra la de remover iones metálicos disueltos en agua (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{4+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} [2]) y materiales orgánicos y biológicos [3].

Entre las ventajas del empleo del Fe_3O_4 para la extracción de iones de metales pesados se encuentra su bajo costo, [4]; la posibilidad de tratar grandes volúmenes de agua [5] y separar fácilmente la fase estacionaria (Fe_3O_4) aplicando un campo magnético externo. Además, el Fe_3O_4 se puede obtener como nanopartículas, con una alta superficie de contacto que favorece la captura de contaminantes [6]. Entre los de mayor interés se encuentran los metales pesados, por sus efectos nocivos a la salud humana y al medio ambiente [7] (un exceso de Cu^{2+} en el organismo puede provocar la muerte [8]).

Las nanopartículas de Fe_3O_4 empleadas se sintetizaron mediante la técnica de coprecipitación controlada de sales [9] adicionando la mezcla de las disoluciones acuosas de FeCl_2 , 1 mol/L y FeCl_3 , 2 mol/L a otra de NaOH 1.5 mol/L a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. Se realizaron tres síntesis en igualdad de condiciones que produjeron las muestras de magnetita 1, 2 y 3.

Los difractogramas de las muestras fueron similares (intensidad y posición de los picos). La figura 1 presenta el patrón de difracción de la muestra 1.

El análisis de fases de los difractogramas revela que todas las muestras son cristalinas y presentan una estructura cúbica de espinela inversa de Fe_3O_4 o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). No hay hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ya que no se observan los picos más

intensos correspondientes a esta fase: $2\theta = 38.814$, 63.913 y 58.299 con (hkl) (104), (116) y (024) respectivamente [10]. La presencia o ausencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se puede asegurar mediante DRX, debido a la similitud de las reflexiones de la maghemita y la magnetita [11, 12], pero los espectros de FTIR de las muestras si indican la ausencia de maghemita.

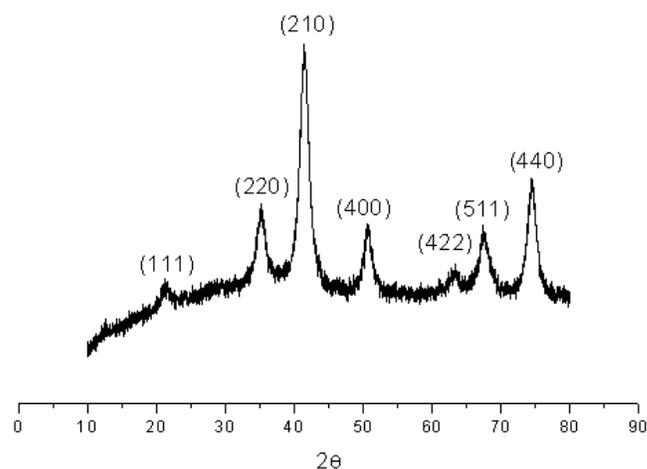


Figura 1: Patrón de difracción de la muestra 1 (radiación de Co, voltaje de aceleración de 30 kV, corriente de emisión de 20 mA y paso de medición de 0.02°).

El tamaño de cristallita se determinó mediante la ecuación de Scherrer. Los valores fueron similares: 8,7; 7,7 y 7,6 nm. El tamaño nanométrico de las muestras se evidencia en los ciclos de histéresis obtenidos por magnetometría vibracional ($H_{\text{max}} = 16$ kOe) a temperatura ambiente. Todas las muestras exhibieron el comportamiento superparamagnético clásico:

altos valores de magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_c) cercano a cero (tabla I).

Muestra	M_s (emu/g)	M_s corregida (emu/g)	H_c (Oe)
1	36.23	42.42	20
2	47.25	51.75	12
3	57.00	61.89	10

La diferencia entre el valor de M_s para cada muestra y el del Fe_3O_4 masivo (90 emu/g) [13] puede deberse al tamaño nanométrico de las partículas, la oxidación durante la síntesis y la humedad de las muestras. Lo primero se evidencia por las curvas de histéresis y el tamaño de cristalita. La humedad de la muestra se confirma en el FTIR (banda ancha en 3346 cm^{-1} y en 1614 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de las moléculas de agua libre o adsorbida) y en los termogramas, realizados en atmósfera de nitrógeno hasta 700 °C donde se observa una pérdida de masa del 14% para la muestra 1; 8.14% para la muestra 2 y 7.74% para la muestra 3. Estas pérdidas de masa solo pueden atribuirse a la desorción del agua adsorbida en la superficie de las partículas ya que el Fe_3O_4 no posee agua de hidratación en su estructura ni grupos hidroxilo como otros óxidos de hierro [14]. El valor de M_s corregido, descontando la humedad, se muestra en la tabla I. Los valores de H_c están en correspondencia con los tamaños de cristalita.

La adsorción de los iones Cu^{2+} por las muestras de Fe_3O_4 se estudió a diferentes pH y tiempos de contacto. Las disoluciones de Cu^{2+} se prepararon por dilución con agua bidestilada de un patrón de $Cu(NO_3)_2$ de 1000 mg/L (firma UNI-CHEM). Todas las determinaciones del contenido de Cu^{2+} se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica.

El pH al que ocurre la adsorción máxima de Cu^{2+} se determinó comparando los cambios de la $[Cu^{2+}]$ con el pH para las disoluciones que contenían 0.01 g de diferentes muestras de Fe_3O_4 (M1, M2 y M3) y una disolución patrón (P). La $[Cu^{2+}]$ en todas las disoluciones fue de 5 mg/L y se tomaron seis alícuotas de 20 mL cada una con valores de pH de 2, 4, 6, 7, 8 y 9. Las disoluciones se agitaron (120 rpm) en una zaranda durante 24 horas a 300 °C . Todos los procedimientos se realizaron por triplicado.

La cantidad de Cu^{2+} en todas las disoluciones disminuye con el aumento del pH (figura 3). En la disolución P ocurre a $pH > 6$; mientras que, en las disoluciones con M1, M2 y M3 se produce a $pH > 2$.

El comportamiento de la disolución P se debe a la formación de $Cu(OH)_2$, que es insoluble en agua ($K_{ps} = 2.00 \times 10^{-15}$ a 25 °C [15]) y comienza a formarse a $pH > 6$; aunque en dependencia de la $[Cu^{2+}]$ puede precipitar a valores de $pH < 6$.

La disminución de la $[Cu^{2+}]$ en las disoluciones con M1, M2 y M3 es más marcada que en la P, lo que demuestra la adsorción

de Cu^{2+} en el Fe_3O_4 . Esto se observa claramente a pH entre 2 y 6 donde la $[Cu^{2+}]$ en la disolución P es prácticamente constante. A $pH > 6$ la diferencia disminuye al producirse en las disoluciones M1 la precipitación del $Cu(OH)_2$. La cantidad de Cu^{2+} absorbida por el Fe_3O_4 a esos pH se obtiene restando al valor de la $[Cu^{2+}]$ obtenido en la disolución P el de las disoluciones M a cada pH. Así se obtiene, que el pH de adsorción máxima para M1=6 para M2=M3=7.

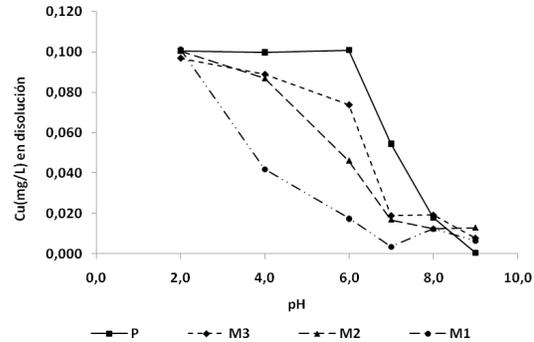


Figura 2: Efecto del pH en la adsorción de Cu^{2+} en las muestras de magnetita.

Para la determinación del tiempo de adsorción máxima se preparó una disolución con $[Cu^{2+}] = 10\text{ mg/L}$ y $pH\ 7$, ajustado con $NaHPO_4$. (Aunque para M1 la adsorción máxima ocurre a pH 6 se tomó pH 7 para poder comparar los resultados). La disolución se filtró para separar el $Cu(OH)_2$ precipitado. Se tomaron 200 ml del filtrado, se sustrajeron 4 ml para blanco y a los 196 ml restantes se le adicionaron 0.02 g de Fe_3O_4 . El tiempo total de trabajo fue de 11 h. Las condiciones experimentales fueron iguales a las del ensayo anterior.

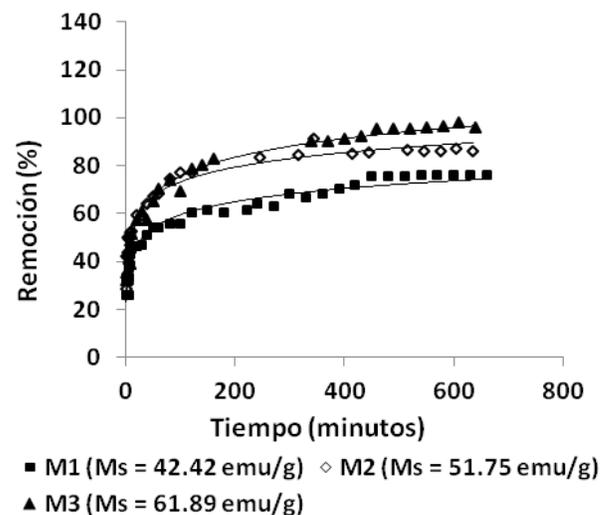


Figura 3: Efecto del tiempo de equilibrio en la adsorción de Cu^{2+} por las muestras de magnetita con diferentes M_s .

La variación de la adsorción máxima de Cu^{2+} con el tiempo de equilibrio para las 3 muestras de Fe_3O_4 (figura 3) tiende a un valor constante. Otros autores reportan un comportamiento similar [16].

Los tiempos mínimos correspondientes a la adsorción máxima (obtenidos de las curvas de la figura 3) fueron: 300 min para

M1 con una remoción (R) = 68%; 245 min para M2 con R = 83% y 340 min para M3 con R = 90 %. De modo que, a las 6 h (360 min) de tiempo de contacto todas las muestras alcanzan el equilibrio de adsorción.

La figura 3 sugiere que la remoción se incrementa con Ms del adsorbente, es decir, la Ms del Fe_3O_4 influye en la remoción del Cu^{2+} .

[1] Q. Jihui, Journal of Environmental Sciences 20, 1-13 (2008)

[2] H. Katsumata y col., Journal of Environmental Management 69,187-191(2003)

[3] G. B.Cotten, J. D. Navratil y H. B. Eldredge, Proceedings of Waste Management 1999 (1999).