



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
QUÍMICA

**MIREYA CAROLINA ARAYA
ARANCIBIA**

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA FUNCIONALIZADAS CON LOS EXTRACTANTES
ALAMINE 336 Y ALIQUAT 336 Y ESTUDIO DE SU APLICACIÓN COMO
MATERIALES ADSORBENTES DE IONES MOLIBDENO Y ARSÉNICO”

DIRECTOR DE MEMORIA:

Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química

PROFESOR PATROCINANTE:

Prof. CARLOS BASUALTO FLORES
Doctor en Química

Santiago, Chile 2017

AGRADECIMIENTOS A:

Proyecto PTID 2015-2016 de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, por el apoyo económico brindado a este estudio.

AGRADECIMIENTOS

Cuando al fin llega el momento de terminar esta etapa de mi vida, me gustaría dedicar unas sinceras palabras de agradecimiento a todos los que me acompañaron en este camino y que aún sin saberlo me ayudaron, ya sea entregando parte de sus conocimientos, compartiendo mis dudas y ansiedades o apoyándome e impulsándome para que siguiera adelante.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres Susana Arancibia Morales y Patricio Araya Velasco por su apoyo incondicional, su paciencia, y por creer en mí, todo lo que soy hoy es gracias a ellos.

Le agradezco desde lo más profundo de mi alma a mi amor, Francisco Agüero, por su infinito apoyo en cada momento de mi vida, por alegrarme cada día con tu sonrisa, por acompañarme en mis alegrías y tristezas, por su comprensión y por siempre alentarme a seguir adelante. Junto a ti he vivido los mejores momentos de mi vida. Gracias mi amor.

A mis hermanas Carla, Yessenia y Solange por su apoyo y confianza en mí, y especialmente le agradezco a mi sobrinita Ignacia por hacerme reír con sus locuras y entregarme su cariño.

Agradezco a mi director de memoria el profesor Carlos Basualto, por haber confiado en mí al aceptarme como su memorista, por el tiempo que me dedicó y la paciencia que me tuvo en todo este tiempo.

Además, agradecer al profesor Fernando Valenzuela por la confianza y hospitalidad entregada. A mis compañeros y amigos del Laboratorio, Lorena y José por su dedicación, sus consejos y compartir conmigo sus conocimientos, los quiero y admiro mucho. A viví por su apoyo y consejos. A Kami, Alejandro y Daniel, por su apoyo y simpatía. Le agradezco de corazón a Feña por su paciencia y apoyo incondicional en la realización de mi memoria y me disculpo por ocupar toda la nova. Le agradezco a Ian, Geraldine, Fabi y Leo por su simpatía y compañerismo.

INDICE

RESUMEN	VII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 LA MINERÍA CHILENA	1
1.2 MOLIBDENO	2
1.3 ARSÉNICO	4
1.4 RECUPERACIÓN Y REMOCIÓN DE MOLIBDENO Y ARSÉNICO.....	6
1.5 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.....	8
2. HIPÓTESIS	9
3. OBJETIVOS	9
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	9
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
4. PARTE EXPERIMENTAL	10
4.1 MATERIALES Y EQUIPOS	10
4.1.1 Reactivos orgánicos	10
4.1.2 Reactivos inorgánicos.	12
4.1.3 Soluciones acuosas.	13
4.1.4 Equipos y materiales	14
4.2.....	15
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
4.3.1 Síntesis de nanopartículas recubiertas con ácido oleico (NPM-AO)	15
4.3.2 Funcionalización de NPM-AO con extractantes orgánicos	16

4.3.2.1	Funcionalización de NPM-AO con ALAMINE 336 (NPM-ALAMINE 336).....	16
4.3.2.2	Funcionalización de NPM-AO con ALIQUAT 336 (NPM-ALIQUAT 336).....	17
4.4	CARACTERIZACIÓN DE LAS NPM FUNCIONALIZADAS CON LOS EXTRACTANTES ALAMINE 336 Y ALIQUAT 336.....	17
4.4.1	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).	17
4.4.2	Curvas de magnetismo	18
4.4.3	Análisis de estabilidad térmica (TGA)	18
4.4.4	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	18
4.4.5	Potencial de carga superficial.....	18
4.5	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN CON LAS NPM FUNCIONALIZADAS.....	19
4.5.1	Efecto del pH en la extracción de molibdeno y arsénico.....	19
4.5.2	Cinética de adsorción de NPM funcionalizadas.....	19
4.5.3	Equilibrio de adsorción de NPM funcionalizadas.....	19
4.6	CUANTIFICACIÓN DE MOLIBDENO Y ARSÉNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA	20
4.6.1	Determinación de Mo.	20
4.6.2	Determinación de As.....	20
5.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	21
5.1	SÍNTESIS DE NPM RECUBIERTAS CON OLEATO	21
5.2	FUNCIONALIZACIÓN DE NPM-AO RECUBIERTAS CON LOS EXTRACTANTES ALIQUAT 336 Y ALAMINE 336	23
5.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS NPM FUNCIONALIZADAS CON LOS EXTRACTANTES COMERCIALES.....	23
5.3.1	Microscopía electrónica de transmisión HR-TEM.....	24
5.3.2	Curvas de magnetismo	25
5.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	28
5.3.4	Espectroscopía FTIR.....	30

5.3.5	Estabilidad de las NPM funcionalizadas.....	32
5.4	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE MO(VI) Y AS(V) CON NPM FUNCIONALIZADAS	33
5.4.1	Efecto del pH en la extracción de molibdeno (VI) y arsénico (V).....	34
5.4.2	Estudios cinéticos	35
5.4.2.1	Aplicación de modelos cinéticos.....	37
5.4.3	Estudios de equilibrio	41
5.4.3.1	Aplicación de modelos de equilibrio.....	42
6.	CONCLUSIONES	47
7.	BIBLIOGRAFÍA	49

RESUMEN

En esta memoria de título se estudió la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con dos extractantes orgánicos, una amina terciaria, ALAMINE 336 y una amina cuaternaria, ALIQUAT 336, con el objetivo de estudiar su comportamiento como material adsorbente para molibdeno (VI) y arsénico (V).

En primer lugar, se informa el detalle de la síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM), mediante el método de co-precipitación, su posterior recubrimiento con ácido oleico y luego su funcionalización, proceso en el cual se contactan las nanopartículas recubiertas con ácido oleico, previamente dispersas en metanol, con los correspondientes extractantes, en condiciones de agitación y temperatura constante. Esta etapa, permite la completa evaporación de la fase dispersante metanol, que posteriormente será reemplazada por una fase acuosa.

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja (FTIR) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Los resultados mostraron que las nanopartículas funcionalizadas poseen una morfología de tendencia esférica de 10-12 nm, aproximadamente. Además, los datos de TGA revelaron la presencia de material orgánico representado por una pérdida de masa total de 16,45 y 18,16 %, y los de FTIR confirmaron la presencia de enlaces químicos propios del oleato quimiadsorbido y de los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 a la superficie de las nanopartículas de magnetita (NPM). Mediante las curvas de magnetismo se comprobó que las nanopartículas funcionalizadas presentan comportamiento superparamagnético con valores de magnetización de saturación (M_s) de 51 y 47 (emu/g).

El estudio de la estabilidad de las nanopartículas funcionalizadas con ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 mediante la determinación del potencial zeta, a

distintos valores pH, indicó que utilizando una fase acuosa a pH 3 se logran nanopartículas de superficie positiva con adecuada dispersión y estabilidad.

Luego de obtenidos los dos tipos de nanopartículas funcionalizadas, se procedió a realizar experimentos de cinética y equilibrio con el propósito de evaluar su capacidad como material adsorbente para ambos aniones de interés.

Se probaron modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, y para el estudio de equilibrio se aplicaron los modelos teóricos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y el modelo híbrido Langmuir-Freundlich.

Los resultados mostraron que a pH 3 se logró una óptima adsorción para ambos materiales adsorbentes. Además, el modelo cinético de pseudo-segundo orden fue el que ajustó de mejor manera a los valores experimentales obtenidos durante la adsorción. Mientras que en el estudio de equilibrio de Mo(VI) y As(V) con NPM-ALAMINE 336, los datos fueron interpretados de forma más apropiada por las isothermas de adsorción de Langmuir y en el caso de Mo(VI) y As(V) con NPM-ALIQUAT 336 por el modelo de Freundlich.

Finalmente, las capacidades de carga máxima obtenidas para el anión molibdato fueron de $56 \text{ mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ con ambos adsorbentes y en el caso del anión arseniato de 25,4 y $23,0 \text{ mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ con NPM-ALIQUAT 336 y NPM-ALAMINE 336, respectivamente.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FUNCTIONALIZED MAGNETITE NANOPARTICLES WITH THE EXTRACTANTS ALAMINE 336 AND ALIQUAT 336 AND STUDY OF THEIR APPLICATION AS ADSORBENT MATERIAL FOR MOLYBDENUM AND ARSENIC IONS

In this Thesis, the synthesis and characterization of functionalized magnetite nanoparticles with two organic extractants was studied, a tertiary amine ALAMINE 336 and a quaternary amine ALIQUAT 336, with the objective of studying its behavior as adsorbent material for molybdenum and arsenic species.

In first place, it is studied in detail of the synthesis the magnetite nanoparticles using a co-precipitation method, its subsequent oleic acid coating, and then its functionalization, process in which the oleic acid coated nanoparticles are contacted, previously dispersed in methanol, with the correspondents extractants, under stirring and constant temperature conditions. Thus, a the complete evaporation the methanol dispersant phase, which is later replaced for an aqueous phase.

The obtained nanoparticles were characterized by with transmission electron microscopy (HR-TEM), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR) and vibration sample magnetometry (VSM) techniques. The results show that functionalized nanoparticles have a 10 nm spherical trend morphology, approximately. Further, TGA data reveal organic material presence represented by a total mass loss of 16,45% and 18,16%, and the FTIR data confirm the presence of chemical bonds specific to the chemisorbed oleate and ALAMINE 336 and ALIQUAT 336 to the MNP surface. By means of the magnetism curves it was

verified that the functionalized nanoparticles present superparamagnetic behavior with saturation magnetization (M_s) values of 51 and 47 (emu/g).

The stability study of functionalized nanoparticles with ALAMINE 336 and ALIQUAT 336 through the zeta potential determination, to different pH values, indicated that using an aqueous phase at pH 3, positive surface nanoparticles with appropriate dispersion and stability were achieved.

After obtaining the two types of functionalized nanoparticles, kinetic and equilibrium experiments were carried out with the purpose of evaluating their capacity as adsorbent material for both interest anions.

Pseudo first order and pseudo-second order kinetics models were tested, and for the equilibrium study the theoretical equilibrium models of Langmuir, Freundlich and the Langmuir-Freundlich hybrid model were applied.

The results show that to pH 3 was observed the optimum adsorption value, for both adsorbents materials. Further, the pseudo-second order kinetic model was the one that was adjusted better to the adsorption behavior. Meanwhile the Mo(VI) and As(V) equilibrium study with MNP-ALAMINE 336, the data was better interpreted by Langmuir adsorption isotherm and in the case of Mo(VI) and As(V) with MNP-ALIQUAT 336 by the Freundlich model.

Finally, the maximum charge capacity obtained for the molybdate anion were $56 \text{ mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ with both adsorbents and in the case of the arsenate anion of 25,4 y $23,0 \text{ mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ with MNP-ALIQUAT 336 and MNP-ALAMINE 336, respectively.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La minería chilena

La minería en Chile es una de las actividades económicas más importantes, llegando a representar un 13% del PIB (durante los últimos 5 años) desarrollada principalmente en siete regiones: Tarapacá, Antofagasta, Atacama, Coquimbo, Valparaíso, Metropolitana y de O'Higgins. Los yacimientos existentes en territorio nacional logran ubicar a Chile como el productor número uno de cobre a nivel mundial, con un 31% de la producción, y número tres en la de molibdeno, con una participación del 21%. En menor medida, pero no menos importante está la producción de plata y oro, con un 6% y 2%, respectivamente¹. Las cifras más recientes indican que la producción de cobre ha caído un 3,8% durante el año 2016, mientras que la de molibdeno subió un 7,7%².

Si bien esta industria minera produce enormes ganancias a nivel nacional, conlleva la generación de enormes cantidades de residuos sólidos (escorias y ripios), en pasta (lodos) o acuosos (relaves). Estudios recientes indican que estos residuos contienen diversos elementos que pueden ser contaminantes nocivos para la salud como el arsénico y/o cantidades residuales de algún mineral de interés como cobre, molibdeno y renio, entre otros³. La Tabla 1 muestra la concentración de arsénico y molibdeno presente en relaves de mineras ubicadas del norte de Chile⁴.

Tabla 1. Concentración de molibdeno y arsénico presentes en relaves de distintas plantas mineras en Chile.

Plantas mineras	Concentración elementos de interés en (mg/L)	
	Arsénico	Molibdeno
Bellavista	267,8	8,5
Delta Ovalle ENAMI	15,0	182,0
Panulcillo Ovalle	281,3	83,5
Vallenar	593,4	16,0
Las Bombas	22,0	48,0
Taltal ENAMI	75,4	58,9
Las Luces Taltal	24,6	4,5
Matta Copiapó	41,2	4,9
Minera Carola	21,0	4,5
Chañaral	70,0	87,0
El Salado	85,0	182,0

La recuperación de los metales presenta una gran dificultad, ya que se encuentran en bajas concentraciones por lo que es necesario contar con metodologías altamente eficientes y de bajo costo energético para su recuperación. Además, un gran problema se presenta debido a las enormes cantidades de sílice, arsénico y otros materiales coloidales que dificultan la aplicación de metodologías existentes, como la extracción por solventes, el intercambio iónico o la precipitación química. Dados estos antecedentes, el presente trabajo se enfoca en la recuperación de molibdeno y remoción arsénico desde medios acuosos.

1.2 Molibdeno

El molibdeno se encuentra mayoritariamente como molibdenita (MoS_2) asociado a minerales sulfurados de cobre. Debido a esta razón es que en Chile este elemento se obtiene como subproducto de la extracción del cobre. Esta especie mineral, que es refractaria a la disolución con ácido sulfúrico y solo puede ser lixiviada con ácido nítrico en ambiente fuertemente oxidante a temperaturas superiores a 80°C , se

separa de las especies sulfuradas de cobre mediante flotación espumante diferencial. Posteriormente, es sometida a un proceso de tostación en hornos a 650°C, donde se obtiene la especie MoO₃, punto de partida para la obtención de un molibdeno de alta pureza⁵.

Las principales características por las que este elemento es requerido son: resistencia, durabilidad y capacidad de soportar corrosión agresiva y altas temperaturas. Se usa como materia prima para obtener aleaciones de un tipo de acero inoxidable (el cual contiene hasta un 6% de molibdeno), otras aleaciones con acero se ocupan en construcción, piezas de aviones y automóviles. También se utiliza como lubricante reduciendo el desgaste y fricción de los frenos de automóviles. Otros usos se relacionan con la fabricación de herramientas quirúrgicas, filamentos en la producción de ampollitas, pantallas LCD, tratamiento de aguas y en la aplicación de rayos láser⁶.

La química de las especies de molibdeno en fase acuosa es muy compleja, debido a la elevada especiación que puede alcanzar dada por los múltiples estados de oxidación que puede presentar y a la formación de polímeros, tanto positivos como neutros y negativos. Por lo cual varias especies de molibdato pueden coexistir en una solución acuosa, cuya distribución depende principalmente de las condiciones de pH, concentración.

En la Figura 1 se presenta la distribución de especies de molibdeno de estado de oxidación +6 según el pH de medio acuoso a una concentración total determinada⁷.

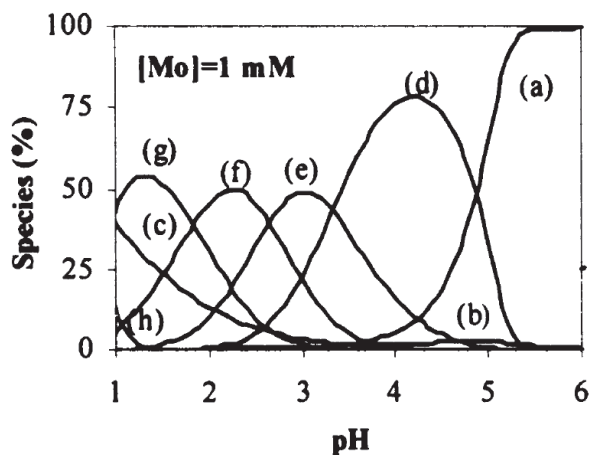


Figura 1. Distribución de especies de molibdato en función del pH.

(a) MoO_4^{2-} , (b) $HMoO_4^-$, (c) H_2MoO_4 , (d) $Mo_7O_{24}^{6-}$, (e) $Mo_7O_{23}(OH)^{-5}$, (f) $Mo_7O_{22}(OH)_2^{-4}$, (g) $Mo_7O_{21}(OH)_3^{-3}$, (h) $Mo_7O_{20}(OH)_4^{-2}$

1.3 Arsénico

El arsénico es un elemento que pertenece al Grupo VA de la tabla periódica de los elementos, su número atómico es 33 y su peso atómico es 74,9. Los compuestos de arsénico se catalogan en orgánicos e inorgánicos, dependiendo de la ausencia o presencia de enlaces arsénico-carbono.

Se clasifica como un metaloide, ya que posee propiedades químicas y físicas tanto de los metales como de los no metales. En los estados de oxidación +3 y +5 el arsénico forma fundamentalmente arsenitos (As^{+3}) y arseniatos (As^{+5}), respectivamente.

Tanto en su forma orgánica como inorgánica, es un elemento tóxico que persiste en el ambiente como resultado de contaminación natural y antropogénica respectivamente⁸⁻¹¹. Por lo que, su remoción se hace necesaria debido a su alta

toxicidad hacia los organismos vivos. En el caso de los seres humanos afecta principalmente los sistemas respiratorios, gastrointestinal, cardio-vascular, nervioso y proceso hematopoyético. Puede causar pérdida de apetito, náuseas y algunos vómitos, garganta seca, diarrea, debilidad nerviosa, hormigueo de manos y pies, ictericia y eritema¹²⁻¹⁵.

Las especies de arsénico presentes varían según el pH presente en el medio acuoso tal como se muestra en la Figura 2¹⁶.

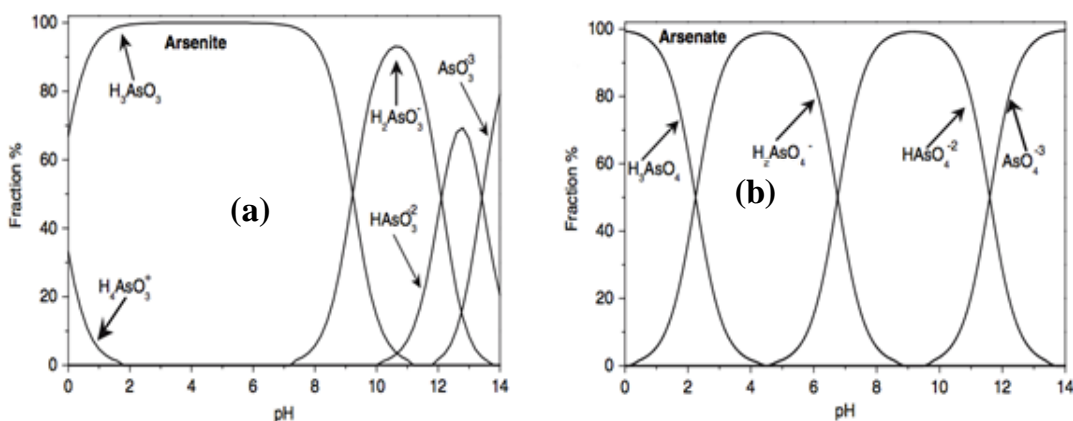


Figura 2. Especiación de arsénico (50 mg/L) como función del pH **a)** As(III) y **b)** As(V).

En la literatura especializada se sostiene que las reacciones ácido-base del arsénico son bastante rápidas, por el contrario, las de óxido-reducción son más lentas. Las investigaciones demuestran que el As^{+3} es estable por un gran período de tiempo cuando hay presencia de oxígeno, es decir, se necesitará un potencial redox lo suficientemente alto para causar la oxidación a As^{+5} ¹⁷.

1.4 Recuperación y remoción de molibdeno y arsénico

Una de las principales técnicas ocupadas para la recuperación de molibdeno es la extracción por solventes (SX), dada su eficiencia en la separación y concentración del elemento, su alta especificidad, su capacidad para tratar grandes volúmenes de soluciones y bajo costo energético, entre otras características. La especificidad radica en la utilización de un extractante contenido en la fase orgánica, que presenta afinidad química hacia ciertas especies iónicas. Esta afinidad puede, principalmente, ser controlada regulando variables como el pH y la fuerza iónica del medio acuoso y la concentración del extractante. Los extractantes aniónicos más comúnmente utilizados en la separación y purificación de molibdeno son los derivados de las aminas terciaria y cuaternaria sustituidas, ALAMINE 336 y ALIQUAT 336¹⁸⁻²⁵. A pesar de que la SX ha sido ocupada exitosamente en la extracción de metales, en general, presenta algunas desventajas tales como: requerimiento de un elevado inventario de solventes, pérdidas de fase orgánica por formación de crud o borra en la interfase acuosa/orgánica y problemas debido al alto número de etapas de equilibrio de extracción que se deben realizar.

Para la remoción de arsénico se han desarrollado algunos métodos tales como: precipitación y filtración²⁶ y otros procesos biológicos²⁷. La adsorción es una herramienta útil para controlar la contaminación de arsénico en agua debido a su simplicidad y bajo costo²⁸; si bien anteriormente se ocupaba carbón activado, esta técnica solo remueve unos pocos miligramos de iones metálicos por gramo. Adicionalmente, se presenta el problema de su regeneración, características que encarecen el proceso. Por estas razones es que se hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales adsorbentes que sean más económicos y tengan una capacidad de adsorción más alta.

Como alternativa para disminuir estas desventajas, se ha propuesto la adsorción de iones metálicos mediante materiales adsorbentes de origen natural y sintético. Entre aquellos de origen natural destacan la bentonita ²⁹, quitosano³⁰, celulosa y otras materias primas, carbón activado³¹, alúmina³², silicatos³³, y entre los sintéticos algunos derivados o modificados de los materiales anteriores, microcápsulas, resinas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos³⁴ y una amplia gama de óxidos metálicos³⁵. Si bien estos materiales actuarían eficazmente como adsorbentes de iones y son abundantes y de bajo costo, su utilización presenta como inconveniente la baja relación superficie activa con respecto a la masa de material adsorbente. Desde este punto de vista, además de no ser reutilizables en mucho de los casos, estos materiales son poco eficientes.

Sin embargo, si estos materiales adsorbentes se presentan a escala de nanopartículas incrementarían de forma muy relevante la relación Área/Masa, la cual corresponde a proporción entre el área de adsorción y la masa de material, de tal modo que se transformarían en materiales muy eficientes. En los últimos años el estudio de los nanomateriales ha aumentado enormemente su interés, siendo de mucha importancia en la tecnología actual, especialmente en biotecnología, dadas sus propiedades físicas, químicas y biológicas optimizadas³⁶.

No obstante, si bien la dificultad de la eficiencia de adsorción podría darse por superada se genera un problema adicional que tiene relación con la dificultad de separación de las nanopartículas cargadas una vez concluida la etapa de adsorción. Para tal efecto se requerirían metodologías de separación de las partículas cargadas muy costosas y complejas.

Desde hace algunos años las nanopartículas de magnetita, un óxido mixto $\text{Fe}^{+2}\text{-Fe}^{+3}$ (Fe_3O_4), han ganado un interés creciente por sus potenciales aplicaciones, especialmente, en el campo bioquímico y biomédico, debido a sus propiedades superficiales y magnéticas. La posibilidad de modificar su superficie

(funcionalización) le confieren propiedades adsorción preferenciales³⁷⁻⁴⁰, tales como: separación de células, imágenes de resonancia magnética, sistemas de liberación de drogas, la separación de proteínas, los tratamientos de cáncer mediante hipertermia⁴¹⁻⁴⁵. Asimismo, la separación asistida magnéticamente abre un enorme campo en la recuperación de iones metálicos, radionúclidos y elementos transuránicos y compuestos orgánicos⁴⁶⁻⁴⁸. De este modo se genera un material nanoparticulado que combina la selectividad de adsorción con la remoción magnética en una etapa sencilla.

1.5 Nanopartículas de Magnetita

Los materiales ferromagnéticos son aquellos materiales que al ser sometidos a un campo magnético externo (H), se magnetizan fuertemente y permanecen como un imán por un tiempo prolongado una vez retirado dicho campo externo. Se considera que estos materiales están conformados por zonas o áreas definidas denominadas “dominios” magnéticos. La magnetita, a nivel macroscópico, es un ejemplo clásico de este tipo de materiales. Sin embargo, cuando su tamaño está en el rango de las nanopartículas, conformadas por un solo dominio magnético, su comportamiento cambia a superparamagnético⁴⁹. Esto implica que estas nanopartículas se magnetizan cuando se enfrentan a un campo magnético externo (H), pero inmediatamente vuelven a su estado inicial cuando se retira el campo aplicado.

Dado que la funcionalización de magnetita nanoparticulada con extractantes de iones ha sido un área casi inexplorada⁵⁰⁻⁵², el trabajo desarrollado en esta memoria de título considera la síntesis de un material de magnetita a escala de nanopartícula funcionalizada con los extractantes aniónicos ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, apropiados para la adsorción de molibdeno y arsénico desde una fase acuosa.

2. HIPÓTESIS

La adsorción de los aniones molibdato y arseniato con materiales nanoparticulados de magnetita funcionalizada con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, producirá un grado de adsorción equivalente al que se produciría con los mismos extractantes mediante extracción por solventes, con la ventaja de que la etapa de separación del material cargado se realiza de forma sencilla y eficiente por la aplicación de un campo magnético externo.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 y determinar su efectividad de adsorción para aniones molibdato y arseniato.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de magnetita mediante el método de co-precipitación y llevar a cabo su efectiva funcionalización con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336.
- Caracterizar las nanopartículas mediante las técnicas TEM, TGA, FT-IR y VSM, para determinar su tamaño y comprobar que están constituidas por un núcleo inorgánico y un recubrimiento orgánico formado por los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336.
- Realizar experimentos de adsorción (extracción) de aniones molibdato y arseniato con ambos tipos de nanopartículas funcionalizadas, aplicando modelos cinéticos y de equilibrio de adsorción que den cuenta de su comportamiento.

- Obtener la capacidad de carga máxima de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 Y ALIQUAT 336 para los aniones molibdato y arseniato.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y equipos

4.1.1 Reactivos orgánicos

- **Ácido oleico:** Reactivo de grado Ph Eur provisto por Sigma-Aldrich, cuya fórmula molecular es $C_{18}H_{34}O_2$. Líquido aceitoso de color amarillo pardo insoluble en agua, posee un peso molecular de 282 g/mol, una densidad de 0,89 g/mL a 25°C y un punto de ebullición entre 194-195°C. Su estructura química se presenta en la Figura 3.

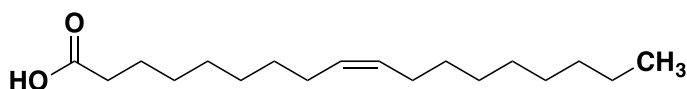


Figura 3. Estructura del ácido oleico.

- **Extractante ALAMINE 336:** Extractante comercial BASF S.A., que corresponde a una mezcla de aminas terciarias de alto peso molecular, tri octil/decil amina. Es un líquido transparente e incoloro de peso molecular

promedio de $392,0 \text{ g mol}^{-1}$, posee una viscosidad de 23 cP a 40°C y densidad de $0,81 \text{ g/mL}$. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

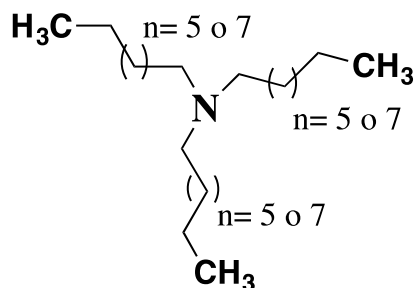


Figura 4. Estructura del extractante ALAMINE 336.

- **Extractante ALIQUAT 336:** Sal de amonio cuaternaria Cognis Co., cuyo principio activo es el cloruro de tri-($\text{C}_8\text{-C}_{10}$) alquil metil amonio, de pureza cercana al 90%, peso molecular promedio de $435,5 \text{ g/mol}$. Es un líquido viscoso de color ámbar, irritante y tóxico por inhalación, de viscosidad 1450 cP a 30°C , densidad $0,888 \text{ g/mL}$ y solubilidad en agua de $0,12 \text{ mg/L}$. Su estructura química se presenta en la Figura 5.

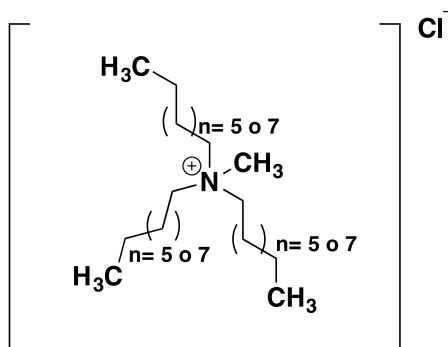


Figura 5. Estructura del extractante ALIQUAT 336.

- **Acetona:** La acetona es un líquido incoloro, volátil, altamente inflamable de fórmula molecular C_3H_6O y un peso molecular de 58,08 g/mol, densidad de 0,788 g/mL y un punto de ebullición de 56,5 °C. Reactivo de grado técnico SUDELAB S.A.
- **Metanol:** Líquido incoloro de una fórmula molecular CH_4O y peso molecular de 32,04 g/mol, densidad de 0,79 g/mL y punto de ebullición de 64,7°C. Reactivo de grado técnico SUDELAB S.A.

4.1.2 Reactivos inorgánicos.

- **$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$:** Reactivo MERCK S.A de calidad p.a. con un 99,5% de pureza y de peso molecular 241,95 g/mol. Utilizado para la preparación de las soluciones de alimentación de molibdeno (VI).
- **$HNa_2AsO_4 \cdot 7H_2O$:** Arseniato de sodio dibásico hepta-hidratado, polvo cristalino incoloro de peso molecular 312,01 g/mol, pureza del 98%, altamente tóxico.
- **$FeCl_2 \cdot 4H_2O$:** Reactivo MERCK S.A de calidad p.a. de peso molecular 198,83 g/mol usado para la síntesis de nanopartículas de magnetita.
- **$FeCl_3 \cdot 6H_2O$:** Reactivo MERCK S.A de calidad p.a. de peso molecular 270,33 g/mol usado en la síntesis de las nanopartículas de magnetita.
- **NaOH:** Reactivo MERCK S.A de calidad p.a. de peso molecular de 40 g/mol.
- **NH_4OH :** Reactivo MERCK S.A. de calidad p.a. al 25%, de peso molecular 17 g/mol y densidad 0,73 g/mL a 25°C.

- **HNO₃**: Reactivo MERCK S.A. de calidad p.a. al 65%, de peso molecular 63,01 g/mol y densidad 1,39 g/mL a 20°C. utilizado en el ajuste de pH de las soluciones de alimentación de molibdeno y arsénico.
- **Nitrógeno** gas (N₂) de alta pureza LINDE GAS CHILE S. A., de peso molecular 28 g/mol y densidad relativa 0,967. Empleado para otorgar el ambiente inerte en la síntesis de las nanopartículas.

4.1.3 Soluciones acuosas.

Para los experimentos realizados se prepararon soluciones de alimentación a distintas concentraciones de Mo(VI) y As(V) a distintos valores pH según el estudio a realizar.

Soluciones de molibdeno de 100 mg/L para el estudio del pH óptimo de extracción

Se masaron 252,19 mg de molibdato de sodio dihidratado y se disolvieron en 100 mL de agua destilada, luego las soluciones se ajustaron en un rango de pH entre 3 y 7 utilizando HNO₃ diluido. Las soluciones se traspasaron a un matraz aforado de 1 L y se enrasaron con soluciones de HNO₃ al pH requerido.

Soluciones de arsénico de 100 mg/L para el estudio del pH óptimo de extracción

Se masaron 416,46 mg de arseniato de sodio heptahidratado y se disolvieron en 100 mL de agua destilada, luego las soluciones se ajustaron a distintos pH desde 3-7 utilizando HNO₃ diluido. Las soluciones se traspasaron a un matraz aforado de 1L y se enrasaron con soluciones de HNO₃ al pH requerido.

Soluciones de alimentación para experimentos cinéticos.

Se utilizaron soluciones de 100 mg/L para lo cual se masaron 252,19 mg de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o 416,46 mg de $\text{HNa}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se diluyeron en 100 mL de agua destilada, luego las soluciones se ajustaron a pH 3 con HNO_3 diluido, se traspasaron a un matraz de 1L y se enrasaron con una solución de HNO_3 a pH 3.

Soluciones de alimentación para experimentos de equilibrio.

Se prepararon soluciones de alimentación a concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 y 180 mg/L de molibdato o arseniato, a partir de una solución madre de 250 mg/L del correspondiente analito, en un matraz aforado de 1 L, que posteriormente fue enrasado con una solución de HNO_3 a pH 3.

4.1.4 Equipos y materiales

- **Medidor de pH** Oakton modelo ION700, provisto de un electrodo Ag/AgCl con sensor de temperatura.
- **Estándares Tritripac MERCK** de pH 4, 7 y 10 para la calibración del pHmetro.
- **Balanza analítica** Precisa 125A, modelo 300-9251/F.21 donde se masaron los reactivos sólidos y líquidos.
- **Agitador mecánico** marca IKA-Labortechnik modelo RW20 con impulsor de hélice marina (2 aspas).
- **Agitador Orbital (shaker)** Polyscience con baño termostático.
- **Sistema de burbujeo de N_2** constituido por una jeringa unida al balón del gas a través de una manguera de silicona marca Masterflex.
- **Placa calefactora** Bibby Sterilin. Rango de trabajo 25- 300°C.

- **Imán de Nd** de forma circular, diámetro 13 mm y espesor 5 mm, con un campo magnético de 3000 gauss.
- **Agitador magnético** de marca Labtech.
- **Baño con ultrasonido** de marca Power Sonic 405 con regulación de temperatura y potencia del ultrasonido.
- **Espectrofotómetro de absorción atómica** marca PERKIN ELMER modelo pinnacle 900 AA, para la cuantificación de molibdeno y arsénico.
- **Equipo Zetasizer Nano ZS** marca Malvern Instruments.
- **Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)** con rango de campos 5 Tesla.
- **Espectrofotómetro FTIR** marca Interspec 200-X.
- **Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM)** Tecnai ST F20, equipado con EDS, STEM y cámara CCD.
- **Analizador termogravimétrico** NETZSCH, con termoanalizador TG209 F1 Iris.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Síntesis de nanopartículas recubiertas con ácido oleico (NPM-AO)

Para la síntesis de las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico, se masaron 2,7 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,0 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en una proporción molar de 2:1 y se colocaron en un vaso de precipitados de 600 mL, se disolvieron con 100 mL de agua tibia a pH 2, se agregaron 0,65 mL de ácido oleico y se comenzaron a calentar. Cuando la temperatura alcanzó los 80°C se adicionaron 10 mL de hidróxido de amonio al 25%, y luego de un tiempo aproximado de 20 min precipita la magnetita con oleato en su superficie. El proceso de síntesis fue llevado a cabo en atmósfera inerte de N_2 y con agitación constante de 300 rpm mediante un impulsor de hélice de 2 aspas, en un sistema similar al de la Figura 6.

Posteriormente, con un imán externo se colectaron las partículas, se retiró el sobrenadante y se realizaron dos lavados con porciones de 100 mL de metanol, con el propósito de eliminar el ácido oleico remanente. Posteriormente, las nanopartículas de magnetita oleato-estabilizadas, se mantuvieron dispersas en 100 mL de metanol.



Figura 6. Sistema utilizado para la síntesis de NPM recubiertas con ácido oleico.

4.2.2 Funcionalización de NPM-AO con extractantes orgánicos

4.2.2.1 Funcionalización de NPM-AO con ALAMINE 336 (NPM-ALAMINE 336)

Primeramente, se pesa una cantidad equivalente a 0,6 mmoles de ALAMINE 336, se disuelve en 10 mL de acetona y luego se agregan 20 mL de metanol. La mezcla se mantiene en agitación constante por 12 horas hasta obtener una dispersión estable.

Posteriormente, las NPM-AO dispersas en metanol se mezclan con 30 mL de la mezcla que contiene al extractante ALAMINE 336, se dejan en un baño de

ultrasonido a 50°C por 30 min. Luego las nanopartículas se mantienen en agitación por 24 horas en un agitador orbital a temperatura ambiente.

Finalmente, se realizan tres lavados con 100 mL de solución acuosa a pH 3. Estas NPM-ALAMINE 336 se mantienen dispersas en un volumen igual de solución acuosa para realizar los distintos experimentos de adsorción.

4.2.2.2 Funcionalización de NPM-AO con ALIQUAT 336 (NPM-ALIQUAT 336)

En primer lugar, se pesa una cantidad equivalente a 0,6 mmoles de ALIQUAT 336 y se disuelve en 30 mL de metanol, la mezcla se mantiene en agitación constante por 12 horas.

A continuación, se contactan las NPM-AO con la solución que contiene el extractante ALIQUAT 336 en un baño de ultrasonido y con agitación mecánica de 200 rpm a una temperatura de 50°C, hasta evaporación casi completa del solvente. Inmediatamente se aumenta la agitación a 300 rpm y se agregan 100 mL de agua tibia a pH 3. Todo el proceso dura 100 min, aproximadamente.

Finalmente, se realizan tres lavados con 100 mL de la solución acuosa a pH 3. Estas NPM-ALIQUAT 336 se reservan en un volumen de solución acuosa a pH 3 para su posterior utilización en distintos experimentos de adsorción.

4.3 Caracterización de las NPM funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336

4.3.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución se obtuvieron mediante un equipo marca FEI equipado con EDS, STEM y cámara CCD. Las muestras fueron almacenadas en suspensión acuosa y depositadas en grillas de Cu para su medición.

4.3.2 Curvas de magnetismo

El comportamiento magnético de las partículas se estudió en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mediante la obtención de las curvas de histéresis considerando la aplicación de campo magnético entre -10000 y 10000 Oe. Este equipo requiere de la utilización de muestra seca, dado que expresa el resultado en función de la masa considerada.

4.3.3 Análisis de estabilidad térmica (TGA)

El análisis de la pérdida de masa en función de la temperatura (análisis termogravimétrico) se realizó en un equipo NETZSCH, requiriendo de muestra seca en las siguientes condiciones de operación: atmósfera inerte de N₂, velocidad de barrido de 10°C/min y rango de temperaturas entre 25-800°C.

4.3.4 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro FTIR Interspec 200-X. Las muestras se almacenaron en seco y posteriormente se mezclaron con KBr en forma de pastilla para realizar la medición.

4.3.5 Potencial de carga superficial

El análisis de la carga superficial de las nanopartículas funcionalizadas, potencial zeta, se realizó en un equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments. Las muestras se almacenaron en suspensión acuosa y se ajustaron a pH 3, 4, 5, 6, 7 y 8.

4.4 Experimentos de adsorción con las NPM funcionalizadas

4.4.1 Efecto del pH en la extracción de molibdeno y arsénico

Para realizar los experimentos de efecto de pH en la extracción con ambos tipos de NPM funcionalizadas, con ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, se contactaron 200 mg de NPM con volúmenes de 100 mL de solución de alimentación de 100 mg/L de molibdato o arseniato a distintos valores de pH entre 3-7. Cada suspensión se mantuvo bajo agitación a 600 rpm con un agitador de paleta durante 1 hora. Finalizado el tiempo de contacto se determinó la cantidad de molibdeno o arsénico presente en la solución acuosa final mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

4.4.2 Cinética de adsorción de NPM funcionalizadas

Para realizar los experimentos cinéticos de adsorción se contactaron 200 mg de NPM funcionalizadas, con ALAMINE 336 o ALIQUAT 336, con volúmenes de 100 mL de solución de alimentación de 100 mg/L de molibdato o arseniato a pH 3. Cada suspensión se mantuvo bajo agitación a 600 rpm con un agitador de paleta durante tiempos de contacto variables entre 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Finalizado el tiempo de contacto se determinó la cantidad de molibdeno o arsénico presente en la solución acuosa final mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica

4.4.3 Equilibrio de adsorción de NPM funcionalizadas

Los experimentos de equilibrio de adsorción con ambos tipos de NPM funcionalizadas, se llevaron a cabo contactando 200 mg de NPM funcionalizadas con volúmenes de 100 mL solución de alimentación a concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140,160 y 180 mg/L de molibdeno o arsénico a pH 3. Se

mantuvieron bajo agitación constante de 600 rpm, con un agitador de paleta durante un tiempo de equilibrio de 10 y 20 min para molibdato y arseniato, respectivamente. Finalizado el tiempo de contacto se determinó la concentración del ion presente en la solución acuosa final.

4.5 Cuantificación de molibdeno y arsénico en solución acuosa

4.5.1 Determinación de Mo.

La cuantificación de Mo(VI) en solución acuosa se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 313,26 nm y con llama aire/acetileno, con un flujo de 13,2 L/min de aire y 4,64 L/min de acetileno.

4.5.2 Determinación de As.

La cuantificación del arsénico presente en las soluciones se realizó mediante el método de espectrofotometría de absorción atómica. Se empleó una llama acetileno/aire y como fuente de emisión externa una lámpara de descarga sin electrodos (EDL) específica para arsénico a una longitud de onda de $\lambda = 193,7$ nm.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

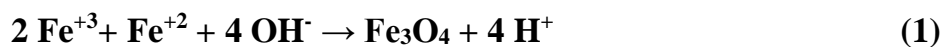
En esta sección se presentan los resultados obtenidos y se lleva a cabo su análisis, donde en primera instancia se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita y su inmediato recubrimiento con ácido oleico. Este método ha sido descrito, optimizado y utilizado en trabajos anteriores⁵³. Posteriormente, se procedió con la funcionalización, que consistió en adicionar el extractante de acuerdo al método descrito en la sección 4.2.2.

Con el propósito de cumplir uno de los primeros objetivos de este trabajo se procedió a realizar la caracterización física y química de las NPM funcionalizadas a través de las técnicas HR-TEM, FTIR, TGA y VSM. Las cuales permiten confirmar la constitución de un material nanoestructurado con características magnéticas y la presencia del extractante.

Finalmente, se procedió a realizar diferentes pruebas experimentales que en primera instancia permiten confirmar la potencialidad como material adsorbente para los iones molibdato y arseniato, como también encontrar las condiciones óptimas para determinar la cinética y equilibrio de adsorción y la capacidad de carga máxima.

5.1 Síntesis de NPM recubiertas con ácido oleico

Para obtener las NPM se utilizó el método de co-precipitación descrito en la sección 4.2.1⁵⁴. La reacción se lleva a cabo en medio acuoso donde se produce la nucleación y el crecimiento cristalino. El procedimiento sintético se basa en la precipitación de hidróxidos férricos y ferrosos mediante la adición de una base, a una disolución de sales de Fe⁺³ y Fe⁺², manteniendo *in situ* ácido oleico disperso en la fase acuosa. La formación de magnetita se obtiene de acuerdo la ecuación (1).



Luego de la completa precipitación de Fe_3O_4 en presencia del ácido oleico⁵⁵, el pH del medio comienza a descender progresivamente debido a la evaporación de amoníaco a una temperatura constante de 80°C . Cuando el pH del medio es cercano a 5,5 - 6,0 se produce la precipitación de las NPM recubiertas con oleato debido a que se alcanza un potencial de carga superficial tal que permite a los iones oleato adherirse químicamente a la magnetita (quimisorción). Estas condiciones favorecen la quelación bidentada del ácido oleico a través del par de oxígenos del carboxilato en la superficie de la magnetita⁵⁶, tal como se representa en la Figura 7. De este modo se produce una partícula hidrofóbica estable donde el núcleo de magnetita queda protegido del exterior y al mismo tiempo permite su posterior funcionalización⁵⁷.

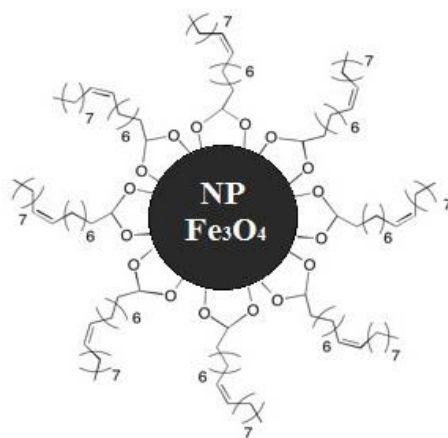


Figura 7. Esquema de nanopartículas de magnetita recubiertas con oleato.

Finalmente, para la dispersión de las NPM se utilizó el solvente metanol, debido a que en trabajos anteriores se demostró a través del estudio de distintos parámetros como son la constante dieléctrica, el punto de ebullición, solubilidad en agua, el rendimiento de síntesis y el tiempo de evaporación del solvente (tiempo de funcionalización), ser el medio de dispersión más adecuado, ya que permite la

distribución homogénea de las partículas en el medio acuoso en comparación con otros solventes estudiados⁵⁸.

5.2 Funcionalización de NPM-AO recubiertas con los extractantes ALIQUAT 336 Y ALAMINE 336

La etapa de funcionalización de las NPM se realizó según lo descrito en la sección 4.2.2 y se fundamenta en la interacción hidrofóbica entre las cadenas hidrocarbonadas del oleato quimiadsorbido y las del extractante amino.

El material formado corresponde a uno del tipo compuesto o *composit*, donde uno o más componentes se encuentran unidos sólo por una unión física. Es decir, en este caso no existe un enlace químico de tipo covalente o iónico propiamente tal.

Además, la diferencia en la metodología de funcionalización de las nanopartículas con ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 se debe principalmente a que, la amina cuaternaria (ALIQUAT 336) posee una carga positiva permanente, siendo estable a todo rango de pH. A diferencia de la amina terciaria (ALAMINE 336) que debido a sus propiedades ácido-base, necesita de un ambiente ácido para lograr su protonación^{59,60}.

5.3 Caracterización de las NPM funcionalizadas con los extractantes comerciales

La síntesis de las nanopartículas requiere necesariamente de la caracterización del producto obtenido, que permita demostrar el efectivo recubrimiento de su superficie con los extractantes ALAMINE 336 Y ALIQUAT 336, así como su estructura, composición y magnetismo.

5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión HR-TEM

La técnica HR-TEM permite determinar el tamaño de las partículas e identificar sus características morfológicas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.

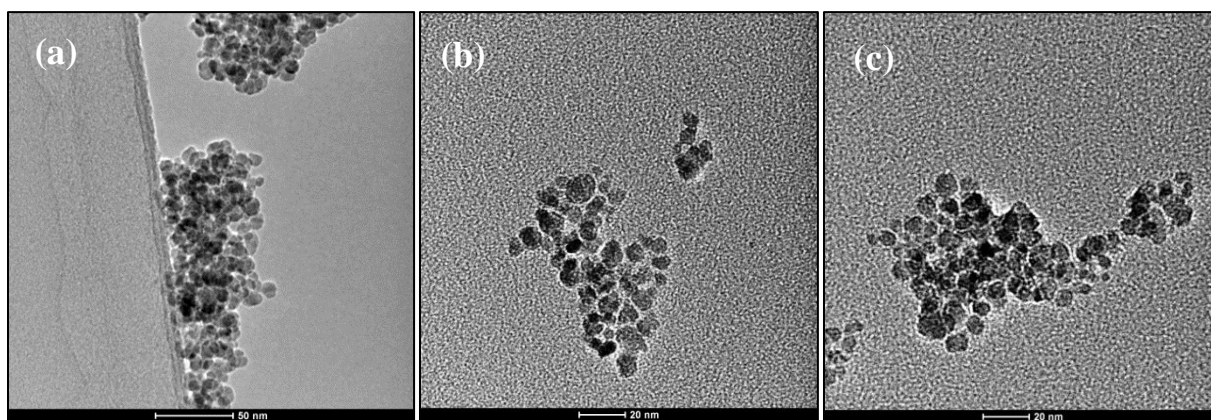


Figura 8. Micrografías HR-TEM (a) nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico, (b) NPM-ALAMINE 336 y (c) NPM-ALIQUAT 336

Debido a que las muestras para ser analizadas deben ser secadas, es posible observar grados de aglomeración importantes, que no reflejan el nivel de dispersión real en suspensión acuosa. En la Figura 8(a) se observa que las nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico se encuentran constituidas por partículas que presentan una morfología de tendencia esférica de dimensiones del orden de los 10-12 nm de diámetro.

Asimismo, en la Figura 8(b) y 8(c) correspondientes a las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, respectivamente, mantienen un tamaño y morfología similar a las nanopartículas sin funcionalizar.

5.3.2 Curvas de magnetismo

Según las propiedades magnéticas que posean aquellos materiales que se magnetizan fuertemente en el sentido del campo cuando son sometidos a un campo magnético externo (H), y que al retirarlo permanecen magnetizados por un tiempo prolongado, se denominan ferromagnéticos.

Este comportamiento se explica debido a que los materiales ferromagnéticos están constituidos por zonas denominadas dominios magnéticos, con momentos magnéticos netos distribuidos al azar. Frente a un campo magnético externo estos dominios son capaces de alinearse con el campo y luego al retirarlo permanece un magnetismo remanente. Sin embargo, cuando estos mismos materiales se encuentran en tamaño de unos pocos nanómetros, constituidos por un único dominio magnético (monodominio) presentan un comportamiento denominado superparamagnético. Estos materiales a diferencia de los ferromagnéticos no presentan magnetización remanente al retirar el campo aplicado⁶¹.

Dado que se busca un material adsorbente con propiedades magnéticas que permitan una fácil separación, una vez finalizada la etapa de adsorción, se requiere que sea superparamagnético.

El estudio del comportamiento magnético de las nanopartículas se realizó empleando un magnetómetro de muestra vibrante, que realiza mediciones de magnetización lograda un material cuando se aplica un campo magnético creciente. Todos los materiales alcanzan un valor máximo de magnetización, denominado magnetización de saturación (Ms). Posteriormente, se hace decrecer este campo hasta su anulación y luego se incrementa en el sentido opuesto hasta la nueva máxima saturación. Cuando el valor del campo aplicado es cero la magnitud de la magnetización residual en la muestra se denomina coercitividad. Un valor de

coercitividad cero es un requisito fundamental para que los materiales sean superparamagnéticos.

Las curvas de magnetización obtenidas se muestran en la Figura 9.

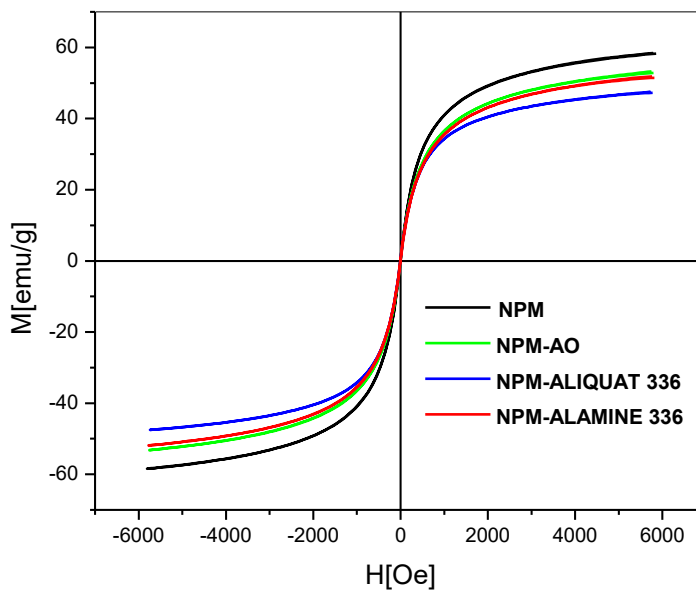


Figura 9. Curvas de magnetismo obtenidas para NPM, NPM-AO, NPM-ALIQUAT 336 y NPM-ALAMINE 336.

Se obtuvieron las típicas curvas de forma sigmoideal en todos los casos, con valores de magnetización de saturación entre 62 y 47 (emu/g), tal como se observa en la Tabla 2.

Un análisis detallado de estas curvas de magnetismo revela que los valores de coercitividad son muy pequeños, lo que indica ausencia de magnetización remanente.

Los valores de saturación magnética obtenidos son suficientes para presentar una adecuada respuesta a un campo magnético externo. Por lo cual es posible aseverar que las nanopartículas obtenidas presentan comportamiento superparamagnético.

Tabla 2. Valores de magnetización de saturación obtenidos experimentalmente para NPM, NPM-AO, NPM-ALAMINE 336 y NPM-ALIQUAT 336.

Muestra	Magnetización de saturación(emu/g)
NPM	62
NPM-AO	54
NPM-ALAMINE 336	51
NPM-ALIQUAT 336	47

En la Tabla 2 es posible notar que a medida que se incorporan capas de recubrimiento, la magnetización resultante va disminuyendo de manera similar a los valores obtenidos en estudios anteriores⁶².

En primera instancia, es posible notar que al realizar la estabilización de las NPM con ácido oleico baja notoriamente su magnetización de saturación de 62 a 54 (emu/g) con respecto a las NPM sin recubrimiento. Luego en la segunda etapa correspondiente a la funcionalización de las nanopartículas de magnetita, el descenso en su magnetización es ligeramente menor con respecto a las NPM-AO, siendo de 51 y 47 (emu/g) para las NPM-ALAMINE 336 y NPM-ALIQUAT 336, respectivamente.

Si bien la magnetización de saturación de las nanopartículas de magnetita disminuye en cada etapa, el valor resultante y el buen comportamiento magnético observado es suficiente para lograr una adecuada dispersión de las partículas y su colapso frente a un imán externo. Con estos resultados se cumple uno de los objetivos de este estudio, al lograr obtener nanopartículas de magnetita funcionalizadas con comportamiento superparamagnético.

5.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TGA) es una técnica basada en la medida de la variación de la masa de una muestra, cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Un análisis diferencial de la curva TGA permite obtener la curva DTG, que refleja de forma más clara las pérdidas de masa, a través de la medición de la velocidad de la variación de la masa de la muestra. Esta técnica proporciona información sobre procesos de desorción física, causada por evaporaciones y/o sublimaciones, y de desorción química de ciertos componentes orgánicos debido a descomposiciones y/o combustiones de la muestra. En el caso de las nanopartículas modificadas superficialmente, la técnica brinda información acerca de la presencia de recubrimientos orgánicos fisisorbidos y quimiadsorbidos.

Los resultados obtenidos de las curvas TGA y DTG se muestran en la Figura 10.

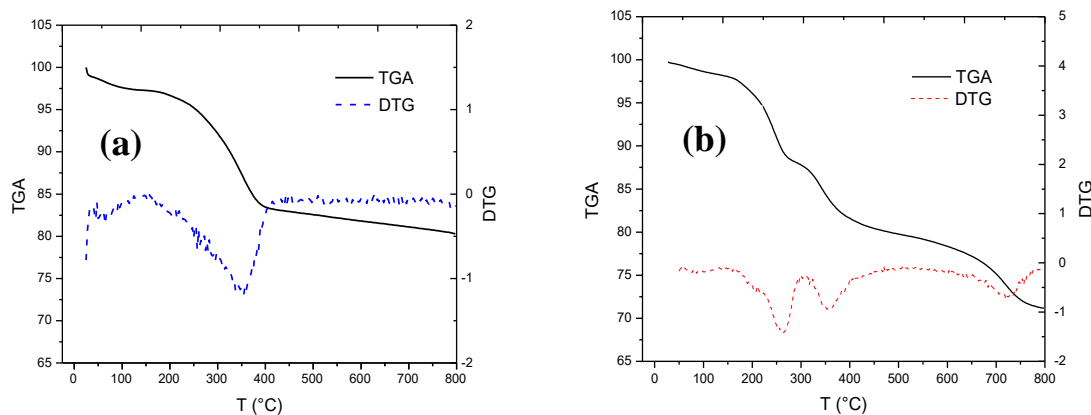


Figura 10. Curvas TGA y DTG para **(a)** NPM-ALAMINE 336 y **(b)** NPM-ALIQUAT 336.

En las curvas TGA de la Figura 10 se observan pérdidas no uniformes de masa a medida que se incrementa la temperatura hasta alrededor de los 400°C, aproximadamente, debidas a la liberación de gases típicos por descomposición de

material orgánico⁶³. Dichas pérdidas de masa características son representadas mediante un *peak* en las curvas DTG. La información obtenida a partir de las curvas TGA de la Figura 10 se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Información proporcionada por las curvas TGA y DTG para las NPM-ALAMINE 336 y NPM-ALIQUAT 336.

Muestra	Temperatura °C	% Masa perdida
NPM-ALAMINE 336	25-266	5,83
	266-398	10,62
NPM-ALIQUAT 336	25-249,6	8,57
	250-396	9,59

En la curva 10(a) correspondiente a NPM-ALAMINE 336 se observan dos pérdidas de masa importantes. Una en el rango de temperatura entre 25 a 266°C del 5,83% debida a la desorción de solventes y agua remanente utilizados en las distintas etapas de síntesis y funcionalización de las nanopartículas de magnetita, conjuntamente con la desorción parcial del extractante fisiadsorbido. Y la segunda entre 266 a 398°C del 10,62% asignada a la descomposición de la totalidad del material orgánico del extractante fisiadsorbido y del oleato quimiadsorbido en la superficie de las nanopartículas.

De forma similar en la curva 10 (b) correspondiente a NPM-ALIQUAT 336 es posible observar que existen dos perdidas de masa significativas. La primera se encuentra entre los 25 y 249,6 °C, la cual representa un 8,57 % del total de la masa de la muestra. Esta pérdida de masa se puede asignar a la desorción del metanol y agua residuales del proceso de funcionalización y lavado, sumado a una desorción parcial del extractante fisiadsorbido. Una segunda pérdida de masa del 9,59% adicional a la masa de la muestra, que se encuentra entre los 250 y 396°C, correspondería a la descomposición del material orgánico presente en la superficie

de las nanopartículas, siendo del extractante fisiadsorbido y en mayor proporción al oleato quimiadsorbido.

Una comparación de ambas curvas muestra un comportamiento de descomposición muy similar frente al incremento de la temperatura. Lo cual permite afirmar, en ambos casos, que las nanopartículas de magnetita están formadas por un núcleo inorgánico y recubiertas por un material orgánico, con un total de 16,45% para el caso de las NPM-ALAMINE 336 y de un 18,16% para las NPM-ALIQUAT 336.

5.3.4 Espectroscopía FTIR

El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier informa acerca de los enlaces químicos característicos que se producen a valores de número de onda específicos (cm^{-1}). Los espectros FTIR para las nanopartículas se muestran en la Figura 11.

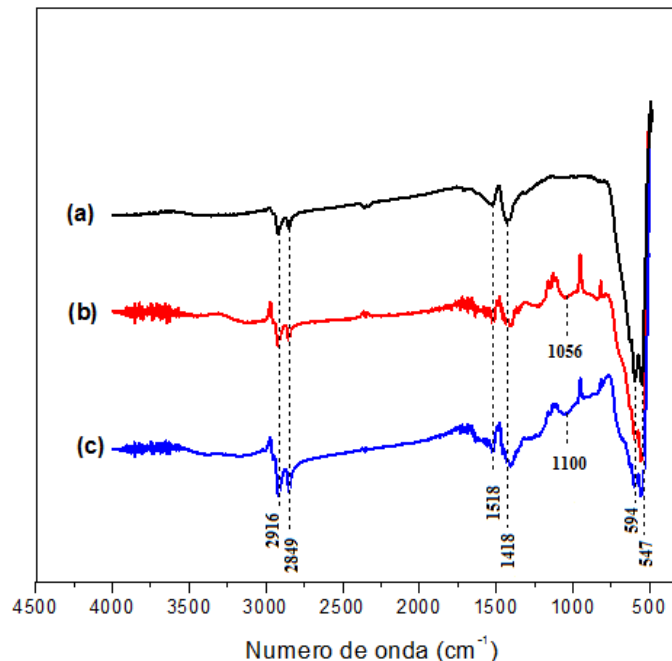


Figura 11. Espectros FTIR para (a) NPM-AO, (b) NPM-ALAMINE 336 y (c) NPM-ALIQUAT 336.

En la Figura 11 se presentan los espectros IR de las NPM recubiertas con ácido oleico y las NPM funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, cuyas señales características se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Señales asignadas a las bandas de los gráficos FTIR

Muestra	Número de onda (cm^{-1})	Enlaces
NPM-AO	547 - 594	Fe-O-Fe
	1418 - 1518	COO-
	2849 - 2916	C-H
NPM-ALAMINE 336	1056	C-N
NPM-ALIQUAT 336	1100	C-N

En todas las curvas de la Figura 11 se observa una señal intensa entre 547 y 594 cm^{-1} , pertenecientes al enlace Fe-O-Fe que es característico de la magnetita⁶⁴.

En el espectro (a) de la Figura 11, se observan bandas en 1418 cm^{-1} y 1518 cm^{-1} propias del grupo carboxilato (COO-) que se adsorbe en la superficie de las NPM. Los autores han propuesto que si la diferencia de las dos señales de este grupo carboxilato es menor a 110 cm^{-1} se puede proponer que la adsorción del ácido oleico ocurre a través de un quelato bidentado⁶⁵. Estas señales permanecen en los espectros (b) y (c) confirmando la persistencia de ácido oleico en la superficie de las nanopartículas funcionalizadas.

Además, en los espectros (b) y (c) de la Figura 11 es posible apreciar señales débiles en los 1056 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} , que corresponderían a la unión C-N del grupo funcional amina que ambos extractantes poseen en su estructura.

De acuerdo a las señales obtenidas en estas curvas FTIR es posible confirmar la presencia de los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 en las nanopartículas sintetizadas.

5.3.5 Estabilidad de las NPM funcionalizadas

Una medida cuantitativa de la estabilidad de una suspensión de un sistema nanoparticulado en fase acuosa está dada por el potencial de carga superficial, denominado potencial zeta (ζ). Antecedentes bibliográficos indican que valores absolutos de ζ mayores que 30 mV presentan estabilidad alta a moderada y que mientras menor sea este valor, menor será su estabilidad, tal como se presenta en la Tabla 5⁶⁶.

Este estudio consideró la determinación de potencial zeta para las nanopartículas funcionalizadas con ALAMINE 336 Y ALIQUAT 336 a distintos valores pH cuyos resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 5. Relación entre la potencial zeta (ζ) y la estabilidad de un sistema coloidal.

Potencial zeta (mV)	Estabilidad
0 a ± 10	Coagulación o floculación rápida
± 10 a ± 30	Inestable
± 30 a ± 60	Estabilidad moderada a buena
$> \pm 61$	Excelente estabilidad

Tabla 6. Potencial zeta (ζ) en función del pH para nanopartículas de magnetita y NPM funcionalizadas con ALAMINE 336 Y ALIQUAT 336.

pH solución acuosa	Potencial zeta NPM sin recubrimiento (mV)	Potencial zeta NPM-ALAMINE 336 (mV)	Potencial zeta NPM-ALIQUAT 336 (mV)
3	20,8	27,4	39,6
4	26,8	26,1	36,3
5	16,5	13,6	28,9
6	4,60	-0,54	22,2
7	-6,89	-7,23	5,66
8	-16,3	-13,7	-46,3

Como se puede observar en la Tabla 6 a valores de pH entre 3 y 4 las partículas funcionalizadas presentan estabilidad moderada mientras que a pH mayores su inestabilidad aumenta a excepción de las NPM-ALIQUAT 336.

En el caso de las NPM-ALAMINE 336 los resultados coincidirían con el hecho que al encontrarse el grupo funcional amino en la superficie de la nanopartículas adquieren las características propias de las aminas, es decir que al encontrarse en una solución a un pH menor que su pKa se encuentran cargadas positivamente⁶⁷.

La alta estabilidad observada en las NPM-ALIQUAT 336 se debería a que el extractante adsorbido posee una carga formal positiva.

Por lo tanto, es posible inferir que el extractante quedó fisiadsorbido en la superficie de la NPM-AO, adquiriendo el grupo funcional amino en la superficie compatible con la fase acuosa.

Un análisis global de las caracterizaciones físicas y químicas realizadas y las observaciones experimentales con respecto a cada etapa de síntesis y funcionalización permiten concluir que se logró alcanzar el objetivo de fisiadsorber los extractantes, obteniéndose unas NPM con funcionalidad amina terciaria para NPM-ALAMINE 336 y amina cuaternaria para NPM-ALIQUAT 336.

5.4 Experimentos de adsorción de Mo(VI) y As(V) con NPM funcionalizadas

Una vez obtenidas y caracterizadas las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, se procedió a realizar los estudios que permiten comprobar su efectividad como material adsorbente de iones molibdeno (VI) y arsénico (V). Con este propósito, las NPM funcionalizadas se contactaron con una solución de alimentación de concentración conocida del respectivo ion, a distintos valores de pH, variando el tiempo de contacto o hasta alcanzar el equilibrio.

Los resultados de adsorción se presentan como capacidad de carga “q” (mg/g_{NPM}), la cual representa la cantidad de molibdeno o arsénico extraído desde la solución acuosa inicial en relación a la masa de adsorbente. Estos resultados se ajustaron a modelos cinéticos y de equilibrio que permiten dar una mejor interpretación del comportamiento de adsorción.

5.4.1 Efecto del pH en la adsorción de molibdeno (VI) y arsénico (V)

El efecto del pH en la extracción corresponde a un factor muy importante, ya que de este depende la especiación de los iones presentes en solución y la carga superficial de las nanopartículas funcionalizadas.

Para llevar a cabo los experimentos de efecto del pH se contactaron 200 mg de NPM funcionalizadas con ALAMINE 336 o ALIQUAT 336, con volúmenes de 100 mL de solución de alimentación de (molibdeno o arsénico) a una concentración de 100 mg/L durante 60 min.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12.

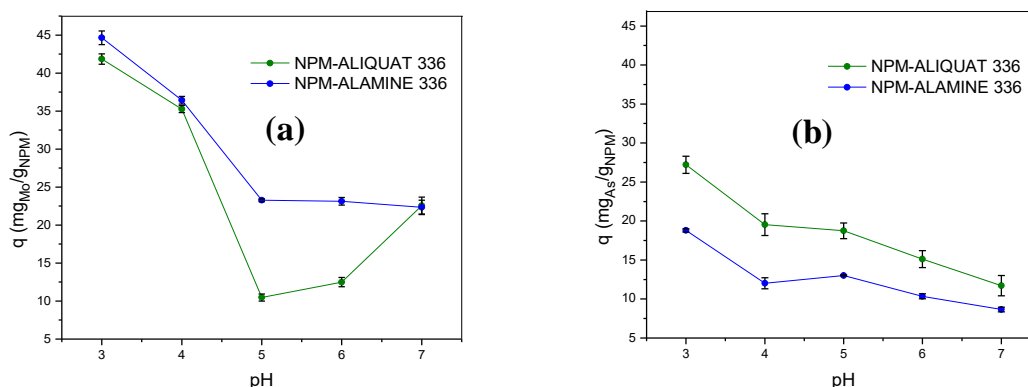


Figura 12. Efecto del pH de alimentación en la adsorción de (a) molibdeno (VI) y (b) arsénico (V), mediante NPM-ALIQUAT 336 y NPM-ALAMINE 336.

En la Figura 12 se muestra que los mayores valores de capacidad de carga (q), tanto de molibdeno como arsénico, se obtienen a pH 3 y que este valor disminuye con el incremento del pH con ambos tipos de nanopartículas funcionalizadas. En estas condiciones, para el estudio de la adsorción molibdeno se obtuvieron capacidades de carga máxima de 44 y 41 ($\text{mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) para NPM-ALAMINE 336 y NPM-ALIQUAT 336, respectivamente, mientras que en el caso del arsénico valores de 27 y 18 ($\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) para NPM-ALIQUAT 336 y NPM-ALAMINE 336, respectivamente.

Estos resultados pueden ser explicados debido que a pH 3 ambos tipos de nanopartículas funcionalizadas presentan alta carga positiva pero el molibdeno se encuentra como especie polinuclear negativa mientras que el arsénico solo como especie monomérica. Este hecho implica que por sitio activo se adsorbe mucho más molibdeno que arsénico.

También se observa que a medida que aumenta el pH de la fase acuosa la capacidad de carga disminuye en todos los casos, debido a que priman las especies iónicas negativas de molibdeno y arsénico y a que las nanopartículas funcionalizadas también van adquiriendo carga negativa produciendo una repulsión.

5.4.2 Estudios cinéticos

Los experimentos cinéticos para molibdeno (VI) y arsénico (V) con las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 permiten determinar la evolución de la adsorción en el tiempo, y evaluar la capacidad de carga (q) de las NPM.

Para realizar este estudio procedió a contactar volúmenes de 100 mL de solución de alimentación de 100 mg/L de molibdeno o arsénico a pH 3, con 200 mg de NPM funcionalizadas durante tiempos de contacto variable de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y

60 minutos. Los resultados se expresaron como capacidad de carga (q), valor que permite determinar la masa de molibdeno o arsénico retenida por una determinada masa de material adsorbente, utilizando la Ecuación 2.

$$q = \frac{V \cdot (C_a - C_r)}{M} \quad (2)$$

Donde q es la cantidad de Mo(VI) o As(V) adsorbido por las NPM-ALAMINE 336 o NPM-ALIQUAT 336 en (mg/g_{NPM}); V es el volumen de la alimentación en (L); C_a y C_r son las concentraciones de molibdeno o arsénico en la fase acuosa de alimentación y la fase acuosa residual en (mg/L) y M es la masa de NPM-ALAMINE 336 o NPM-ALIQUAT 336 en (g).

La capacidad de carga obtenida para Mo(VI) y As(V) en función del tiempo de contacto se muestran en la Figura 13.

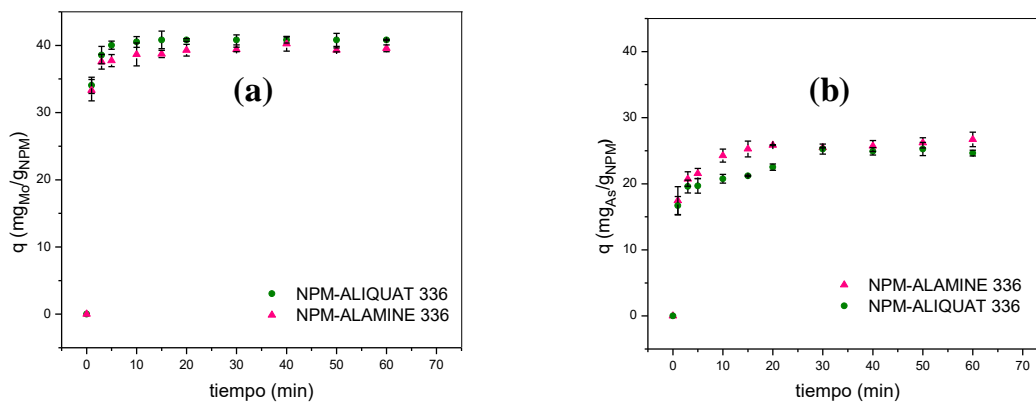


Figura 13. Cinética de adsorción para (a) molibdeno (VI) y (b) arsénico (V) mediante NPM-ALAMINE 336 y NPM-ALIQUAT 336.

En la Figura 13 es posible observar que, al aumentar el tiempo de adsorción la capacidad de carga (q) se incrementa rápidamente alcanzando su máximo valor antes de los 20 minutos para ambas especies con los dos materiales adsorbentes. Este hecho se debe a que al inicio el adsorbente posee disponibles una alta cantidad de sitios activos para adsorber los iones y con el pasar del tiempo los sitios de adsorción se van agotando hasta alcanzar la saturación del adsorbente. A partir de este punto, la capacidad de carga (q) se mantiene constante.

En la Figura 13(a) correspondiente a la adsorción de molibdeno se observa que se obtienen valores de capacidades de carga máxima de 40 ($\text{mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) y 39 ($\text{mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) con NPM-ALIQUTAT 336 Y NPM-ALAMINE 336, respectivamente. Asimismo, en la Figura 13 (b) correspondiente a la adsorción de arsénico se obtuvieron valores de 26 ($\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) y 23 ($\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPM}}$).

5.4.2.1 Aplicación de modelos cinéticos

Con el objeto de interpretar los resultados de manera más acabada, se aplicaron modelos matemáticos de adsorción de *pseudo* orden que den cuenta de la cinética del proceso a partir de los datos experimentales, sin considerar aspectos como el tamaño de partícula y agitación de la fase líquida⁶⁸.

Los modelos utilizados corresponden a los modelos de *pseudo*-primer orden y de *pseudo*-segundo orden.

El modelo de *pseudo*-primer orden de Lagergren⁶⁹ explica que la desaparición de los sitios disponibles para la extracción con el tiempo ocurre de manera logarítmica de acuerdo a la ecuación (3).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Donde la k_1 (min^{-1}) es la constante cinética de adsorción de primer orden y q_t es la capacidad de carga en el tiempo t en (mg/g), t es el tiempo de adsorción en (min) y q_e es la capacidad de carga de las nanopartículas en el equilibrio (mg/g). La integración de la ecuación (3), aplicando como condiciones de contorno $t = 0$ con $q_t = 0$ y $t = t$ con $q_t = q_t$, da como resultado la ecuación (4).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

El modelo de *pseudo*-segundo orden de Ho⁷⁰ da cuenta que la desaparición de los sitios disponibles para la extracción con el tiempo ocurre de manera cuadrática. Este modelo está descrito matemáticamente mediante la ecuación (5).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Donde la k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$) es la constante cinética de adsorción de segundo orden, q_t es la capacidad de carga en el tiempo t en (mg/g), t es el tiempo de adsorción en (min) y q_e es la capacidad de carga de las nanopartículas en el equilibrio (mg/g). Una separación de las variables de la ecuación (5) y su integración bajo las condiciones de contorno $t=0$ con $q_t = 0$ y $t = t$ con $q_t = q_t$, da como resultado ecuación (6).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

Se realizó el tratamiento de los datos experimentales aplicando los modelos cinéticos dados por las ecuaciones (4) y (6) mediante regresión no lineal, tal como se indica en otros trabajos⁷¹. La selección del modelo más adecuado se basó en la desviación entre los valores de los datos experimentales y los obtenidos con el cada modelo, representado mediante el parámetro estadístico chi-cuadrado (χ^2). Es así como, un menor valor de este parámetro representaría el mejor ajuste, tal como se presenta en la Figura 14.

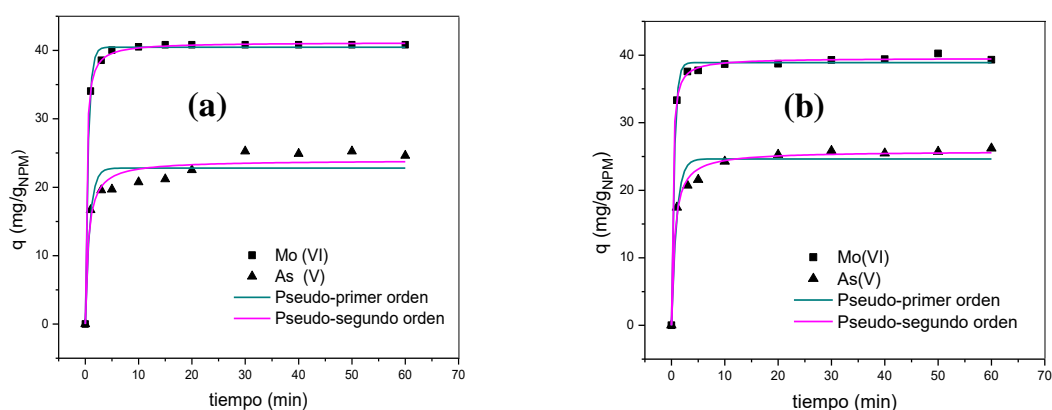


Figura 14. Ajuste modelos cinéticos para Mo(VI) y As(V) con
(a) NPM-ALIQUAT 336 y (b) NPM-ALAMINE 336.

Los valores de q_e , k , los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos en la aplicación de los modelos de Lagergren y Ho se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de Mo(VI) y As(V) mediante NPM-ALIQUAT 336 y NPM-ALAMINE 336.

Adsorbente/Aniones	Modelos	q_e (mg/g _{NPM})	k_1 (min ⁻¹) k_2 (g/mg·min)	R ²	χ^2
NPM-ALIQUAT 336/Mo	Lagergren	40,6	1,770	0,98	3,05
	Ho	41,6	0,092	0,994	0,91
NPM-ALIQUAT 336/As	Lagergren	23,1	1,127	0,898	5,08
	Ho	24,2	0,067	0,951	2,45
NPM-ALAMINE 336/Mo	Lagergren	39,0	1,919	0,995	0,64
	Ho	39,6	0,134	0,999	0,14
NPM-ALAMINE 336/As	Lagergren	24,9	1,032	0,947	3,21
	Ho	26,0	0,064	0,988	0,69

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 7 se deduce que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo cinético de *pseudo*-segundo orden o de Ho, dado que presenta el parámetro estadístico R² más cercano a 1 con el menor valor de χ^2 .

Este modelo de Ho indica que el proceso de adsorción de los iones molibdato y arseniato, mediante las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336, depende de la cantidad de sitios activos que presenta el adsorbente (NPM funcionalizadas) y del adsorbato (Mo (VI) y As (V)). Es decir, de la superficie activa de las NPM y de las concentraciones de los aniones en solución acuosa.

Debido a que todas las constantes cinéticas obtenidas con el modelo de Ho se encuentran en el mismo rango, entre 0,06 y 0,1 (g/mg·min), no sería posible afirmar que la adsorción de un determinado anión con un material NPM funcionalizado es claramente más rápida que otra.

5.4.3 Estudios de equilibrio

Se estudió el equilibrio del proceso de extracción de molibdeno (VI) y arsénico (V) con NPM-ALIQUAT 336 y NPM-ALAMINE 336, con el objetivo de obtener información sobre el tipo de adsorción y evaluar la capacidad de carga máxima.

Para llevar a cabo los experimentos de equilibrio se contactaron volúmenes de 100 mL de solución de alimentación (molibdeno o arsénico) en concentraciones variables entre 10 y 240 mg/L a pH 3, con 200 mg de nanopartículas funcionalizadas a tiempos de equilibrio de 10 min para Mo(VI) y de 20 min para As(V).

Los resultados obtenidos según la metodología descrita anteriormente, se presentan en la Figura 15.

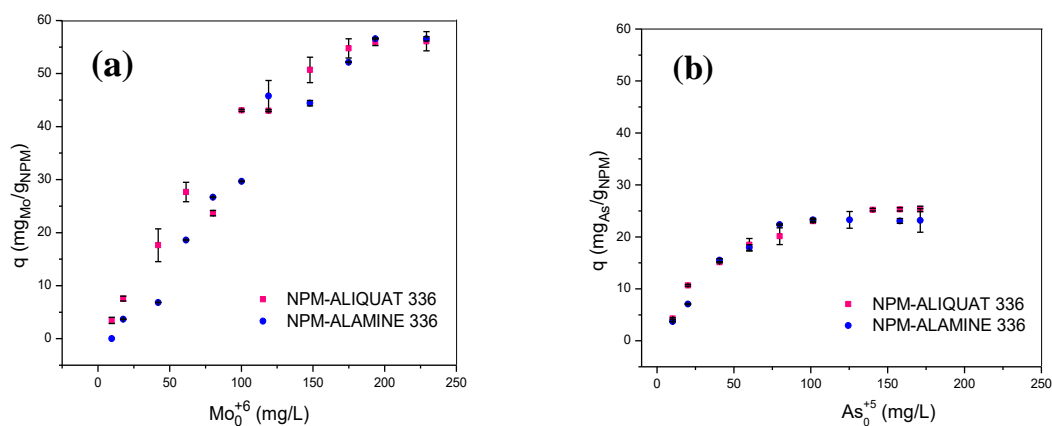


Figura 15. Capacidad de carga alcanzada en el equilibrio para soluciones de concentración inicial (a) Mo(VI) entre 10 y 240 mg/L y (b) As(V) entre 10 y 180 mg/L con ambos tipos de nanopartículas.

En la Figura 15 se muestran las capacidades de carga logradas, en función de la concentración de alimentación de molibdeno y arsénico mediante las nanopartículas de magnetita funcionalizadas. En la Figura 15(a) se observa que cuando la

concentración de la alimentación de molibdeno es igual o superior a 200 mg/L se llega a la saturación de las nanopartículas funcionalizadas. Es decir, se agotan los sitios de adsorción y se logra la capacidad de carga máxima de aproximadamente 56 ($\text{mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$) para ambos adsorbentes. De igual manera en la Figura 15(b) se observa que la saturación de las nanopartículas se alcanza cuando la concentración de la alimentación de arsénico es igual o mayor a 100 mg/L con ambos tipos de nanopartículas funcionalizadas, lográndose capacidades de carga máxima entre 23 y 25 ($\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPM}}$).

5.4.3.1 Aplicación de modelos de equilibrio

Con el objeto de comprender e interpretar de mejor forma el comportamiento de las nanopartículas funcionalizadas como material adsorbente, se aplicaron modelos de equilibrio de adsorción a los datos experimentales representados en la Figura 15.

En la literatura es posible encontrar variados modelos que explican la magnitud y el tipo de proceso de adsorción, dentro de los cuales se encuentran los modelos de Langmuir, Freundlich y el modelo híbrido de Langmuir-Freundlich. Estos modelos permiten determinar la afinidad del material adsorbente hacia los iones estudiados, el tipo de adsorción, ya sea en monocapa o multicapa, y la capacidad de carga máxima.

El modelo de Langmuir⁷¹ considera que todos los calores de adsorción son de igual magnitud y que el proceso de adsorción ocurre mediante formación de monocapa, regido por la ecuación (7).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de la especie en estudio al equilibrio en (mmol/g), q_m es la capacidad de carga máxima en (mmol/g), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del material adsorbente en (L/mmol) y C_e es la concentración de la fase acuosa residual en (mmol/L).

El modelo de Freundlich⁷² es empírico y supone que la adsorción ocurre en forma de multicapas y que los calores de adsorción son dependientes del grado de ocupación de los sitios activos de adsorción. El modelo se describe mediante la ecuación (8).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de la especie en estudio al equilibrio en (mmol/g), K_F es la constante de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción en (mmol/g)·(L/mmol)^{1/n}, n está relacionada con la intensidad de la adsorción y C_e es la concentración de adsorbato en la solución acuosa residual (mmol/L).

El modelo de Langmuir-Freundlich⁷² es uno de los numerosos modelos de adsorción híbridos que se utilizan para modelar de forma satisfactoria procesos en que los modelos teóricos y empíricos no logran un buen ajuste. El modelo se representa por la ecuación (9).

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (9)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de la especie en estudio al equilibrio en mmol/g, q_m es la capacidad de adsorción máxima en (mmol/g) y K_{LF} es la constante de

Langmuir-Freundlich en $(L^{1/n} \text{mmol}^{-1/n})$. Cuando n es igual a uno la ecuación se vuelve al modelo de Langmuir, mientras que a bajas concentraciones toma importancia el comportamiento de tipo Freundlich.

La aplicación de los tres modelos de adsorción, para los iones de molibdeno(VI) y arsénico (V), se realizó mediante un programa computacional adecuado. Los valores de las constantes para los tres modelos y su correlación con los datos experimentales, representado principalmente por el parámetro χ^2 , que se utiliza para evaluar la confianza del ajuste de los modelos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros de equilibrio y estadísticos a partir del ajuste de los modelos de equilibrio.

Adsorbente/Adsorbato	Modelos	q_m [mmol·g ⁻¹]	K_L [L·mmol ⁻¹]		n	χ^2	R^2
			K_F [mmol·g ⁻¹]·[L ^{1/n} ·mmol ^{-1/n}]	K_{LF} [L ^{1/n} ·mmol ^{-1/n}]			
NPM-ALIQUAT 336/Mo	Langmuir	0,56	84,5	–	0,00528	0,89	
	Freundlich	–	0,63	4,39	0,00479	0,91	
	Langmuir-Freundlich	1,02	1,46	3,13	0,00747	0,84	
NPM-ALIQUAT 336/As	Langmuir	0,33	19,5	–	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,77	
	Freundlich	–	0,32	5,81	$6,9 \cdot 10^{-5}$	0,98	
	Langmuir-Freundlich	94,0	0,00	5,79	0,00398	0,59	
NPM-ALAMINE 336/Mo	Langmuir	0,57	1501,72	–	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,92	
	Freundlich	–	0,67	12,60	0,00222	0,80	
	Langmuir-Freundlich	0,60	89,6	1,64	0,15240	0,69	
NPM-ALAMINE 336/As	Langmuir	0,33	17,6	–	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,94	
	Freundlich	–	0,31	9,74	0,00021	0,73	
	Langmuir-Freundlich	91,8	0,00	11,33	0,00179	0,82	

En la Tabla 8, se observa que los datos experimentales correspondientes al estudio de equilibrio de adsorción de Mo(VI) y As(V) con NPM-ALIQUAT 336 se ajustan de mejor manera al modelo de Freundlich, ya que presentan los menores valores de

χ^2 . Esto permite afirmar que el proceso de adsorción con nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ALIQUAT 336 procede por formación de multicapas. Además, los valores de K_F y n obtenidos para cada uno de los casos generan según el modelo de Freundlich capacidades de carga mayores para molibdeno que arsénico.

Para el caso del proceso de adsorción de molibdeno (VI) y arsénico (V) con NPM-ALAMINE 336 se observa que el modelo de Langmuir es el que presenta un mejor ajuste a los datos experimentales, debido a sus valores más bajos del parámetro χ^2 . Esto permite afirmar que el proceso de adsorción ocurre mediante monocapa y que el adsorbente presenta una distribución homogénea de sitios activos en su superficie. También, es posible advertir que las capacidades de carga máxima (q_m) son muy similares a las obtenidas experimentalmente para ambos iones, lo que se ve corroborado por la mayor constante de adsorción Langmuir para molibdeno (1501,72 L/mmol) que para arsénico (17,6 L/mmol).

La representación gráfica de los datos experimentales y los modelos teóricos que presentaron mejor ajuste, se muestran en la Figura 16.

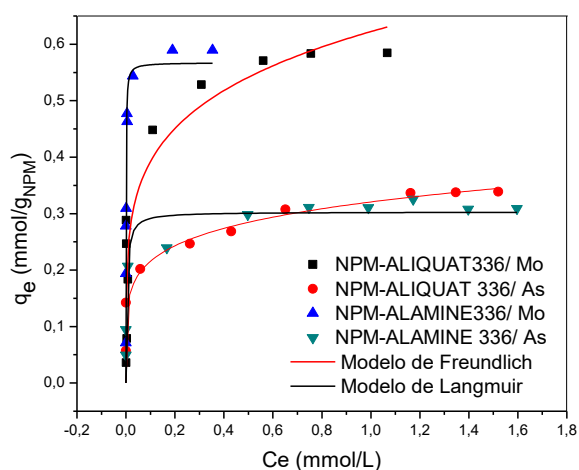


Figura 16. Ajuste de los datos experimentales a modelos de equilibrio para Mo(VI) y As(V).

Con el propósito de comparar la efectividad como material adsorbente de las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 para molibdeno y arsénico se realizó una revisión bibliográfica de valores de capacidad de carga máxima con otros materiales adsorbentes, tal como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de capacidad de carga máxima ($q_{\text{máx}}$) para molibdeno y arsénico con variados adsorbentes.

Adsorbentes	$q_{\text{máx}}(\text{mg/g})$		Referencias
	Mo(VI)	As(V)	
NPM-ALIQUAT 336	56	25	Este estudio
NPM-ALAMINE 336	56	23	Este estudio
Maghemita	33,4	---	73
CuFe_2O_4	30,6	---	74
Adsorbentes derivados de hierro	10,4	---	75
Silicatos mesoporosos modificados con Zr	22,8	---	76
Ghoetita	15,5	---	77
Magnetita soportada por Zeolita	17,9	---	78
Alúmina activada	---	11-24	79
Carbón activado	---	30,48	80
Óxidos de Fe con minerales de Mn (cFeMn)	---	8,5	81
Nanopartículas de magnetita-maghemita	---	10,6	82
Nanopartículas de magnetita	---	16,6	83

En la Tabla 9 es posible observar que tanto las NPM funcionalizadas con ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 poseen mayor capacidad de carga para la adsorción de molibdeno y arsénico que los adsorbentes, a excepción del carbón activado con As(V).

Finalmente, dados los resultados obtenidos producto de este estudio se demuestra que la incorporación de extractantes del tipo amina terciaria y cuaternaria a la superficie de nanopartículas de magnetita produce un material adsorbente con alto potencial de aplicación. Por tanto, el uso de estos adsorbentes constituiría en una alternativa viable para la recuperación de estos aniones presentes en aguas residuales, como por ejemplo relaves provenientes de la industria minera chilena.

6. CONCLUSIONES

a) Con respecto a la obtención y caracterización de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas.

- Fue posible demostrar mediante las técnicas TGA y FT-IR que las nanopartículas de magnetita funcionalizadas presentan en su estructura un núcleo inorgánico y un recubrimiento orgánico, con enlaces típicos de los extractantes amina.
- A través del estudio de microscopia TEM se demostró que las NPM funcionalizadas presentan una morfología de tendencia esférica con un tamaño aproximado de 10 nm.
- Mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) se determinó que las nanopartículas obtenidas presentaron altos valores de saturación magnética con un comportamiento superparamagnético.
- Se demostró a través de la medición de potencial zeta que las nanopartículas funcionalizadas poseen una superficie cargada positivamente a valores de pH menores que 5, presentando buena dispersión y estabilidad moderada en solución acusa a pH 3.

b) Con respecto a los experimentos de adsorción de molibdeno (VI) y arsénico (V).

- A pH 3 se obtuvieron los valores más altos de capacidades de carga para las nanopartículas funcionalizadas con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 para ambos aniones.
- El modelo cinético de Ho o de *pseudo*-segundo orden ajustó de mejor manera los datos experimentales de adsorción de Mo(VI) y As(V) mediante NPM-ALAMINE 336 y NPM-ALIQUAT 336. Lo que implica que el proceso de adsorción depende de la cantidad de sitios activos que presenta el adsorbente y de las concentraciones de los aniones en fase acuosa.
- El modelo de equilibrio Langmuir presentó el mejor ajuste a los datos experimentales de adsorción de Mo(VI) y As(V) con las NPM funcionalizadas con ALAMINE 336, mientras que el modelo de Freundlich aquellas funcionalizadas con ALIQUAT 336.
- Se obtuvieron capacidades de carga máxima de 56 mg_{Mo}/g_{NPM} para molibdeno y de 23-25 mg_{As}/g_{NPM} para arsénico con ambos adsorbentes, valores que son más altos comparados con otros materiales adsorbentes informados en literatura.
- Mediante este estudio se demostró la factibilidad de la funcionalización de nanopartículas de magnetita con los extractantes ALAMINE 336 y ALIQUAT 336 y su efectividad en la adsorción de molibdeno y arsénico, presentando una alternativa viable para la recuperación de estos iones de aguas residuales.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Concejo Minero. Minería en números. 2015:6-12.
2. Instituto Nacional de Estadísticas. Índice Analítico de Producción Industrial. 2017;219:1-12.
3. Järup L. Hazards of heavy metal contamination. 2003;68:167-182.
4. Mallea R. Concurso Bienes Públicos Para La Competitividad.; 2013.
5. Nacional S. Anuario de la Minería de Chile 2015. 2015.
6. MOLYMET. Uso del Molibdeno.
<http://www.molymet.cl/es/Compania/Paginas/Applications-of-Molybdenum.aspx>. Published 2017. Accessed January 5, 2017.
7. Moyer, Bruce A. & SRP. Applications of Anion Separations Fundamentals and Applications. Kluwer Academic / plenum; 2004.
8. Wang S, Mulligan CN. Occurrence of arsenic contamination in Canada : Sources , behavior and distribution. 2006;366:701-721.
9. Singh R, Singh S, Parihar P, Pratap V. Ecotoxicology and Environmental Safety Arsenic contamination , consequences and remediation techniques : A review. Ecotoxicol Environ Saf. 2015;112:247-270.
10. Williams M. Arsenic in mine waters : an international study. Environmental Geology. 2001;40(3): 267-277.
11. International Groundwater Resources Assessment Centre. Arsenic in Groundwater: A World Problem. <http://www.un-igrac.org/publications/301>. Published 2009. Accessed January 5, 2017.
12. Taylor P, Penrose WR, Woolson EA. Arsenic in the marine and aquatic environments : Analysis , occurrence , and significance. CRC Critical Reviews in Environmental Control. 1974;4:465-482.
13. Swinkels PLJ. Conceptual process design as a prerequisite for solving environmental problems ; a case study of molybdenum removal and recovery from wastewater. Mineral Engineering 2004;17:205-215

14. Matschullat J. Arsenic in the geosphere - A review. *Sci Total Environ.* 2000;249:297-312.
15. Jain CK, Ali I. Arsenic: Occurrence, Toxicity and speciation techniques. *2000;34(17):4304-4312.*
16. Bissen M, Frimmel FH, Ag C. Arsenic – a Review . Part I: Occurrence , Toxicity , Speciation , Mobility. *2003;31:9-18.*
17. Ferguson JF, Ferguson JF. A review of the arsenic cycle in natural waters. *2000;6:1259-1274.*
18. Marchese J, Valenzuela F, Basualto C, Acosta A. Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane. *Hydrometallurgy.* 2004;72:309-317.
19. Mohamad S, Zin W, Yunus W, Haron J, Abdul MZ. Extraction and separation of molybdenum (VI) from acidic media by fatty hydrazides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2008;1569:1565-1569.
20. Chen Y, Feng Q, Shao Y, Zhang G, Ou L, Lu Y. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst. *International Journal of Mineral Processing.* 2006;79:42-48.
21. Parhi PK, Park K, Kim H, Park J. Hydrometallurgy Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I. *Hydrometallurgy.* 2011;105(3-4):195-200.
22. Zhan-fang C, Hong Z, Zhao-hui Q. Hydrometallurgy Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution. *Hydrometallurgy.* 2009;97(3-4):153-157.
23. Ghadiri M, Nezameddin S, Taghizadeh M. Study of molybdenum extraction by trioctylamine and tributylphosphate and stripping by ammonium solutions. *Hydrometallurgy.* 2014;145:151-155..
24. Lou Z, Guo C, Feng X, et al. Hydrometallurgy Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by microemulsion system. *Hydrometallurgy.* 2015;157:199-206.

25. Soo H, Sun J, Yun S, Tran T, Jun M. Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate. *Hydrometallurgy*. 2015;156:158-164.
26. Wickramasinghe SR, Han B, Zimbron J, Shen Z, Karim MN. Arsenic removal by coagulation and filtration : comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination*. 2004;169:231-244.
27. Katsoyiannis IA, Zouboulis AI. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Reseach*. 2004;38:17-26.
28. Chen R, Zhi C, Yang H, et al. Arsenic (V) adsorption on Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;359(1):261-268.
29. Sen TK, Gomez D. Adsorption of zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*. 2011;267(2-3):286-294.
30. Ngah WSW, Teong LC, Hanafiah MAKM. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites : A review. *Carbohydr Polym*. 2011;83(4):1446-1456.
31. Karnib M, Kabbani A, Holail H, Olama Z. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon , Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*. 2014;50:113-120.
32. Afkhami A, Saber-tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using. *J Hazard Mater*. 2010;181:836-844.
33. Northcott K, Oshima S, Perera J. Synthesis , characterization and evaluation of mesoporous silicates for adsorption of metal ions. *Advances Powder Technology*. 2007;18(6):751-762.
34. Valenzuela F, Ide V, Narváez N, et al. Zn(II) Sorption From Aqueous Solutions Using Polymeric Microcapsules Containing 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*,. 2014;21(1):21-35.
35. Andrea C, Rosas C, Franzreb M, Valenzuela F, Höll WH. Reactive &

Functional Polymers Magnetic manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water. *React Funct Polym.* 2010;70(8):516-520.

36. Advances in water and wastewater transport and treatment Chattopadhyaya, Mahesh Chandra_ Gautam, Ravindra Kumar-Advanced nanomaterials for wastewater remediation-CRC Press (2017).
37. Hai B, Wu J, Chen X, Protasiewicz JD, Scherson DA. Metal-Ion Adsorption on Carboxyl-Bearing Self-Assembled Monolayers Covalently Bound to Magnetic Nanoparticles. *Langmuir.* 2005; 21:3104-3105.
38. Chang Y, Chen D. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. 2005;283:446-451.
39. Liu J, Zhao Z, Jiang G. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental science & Technology.* 2008;42(18):6949-6954.
40. Yantasee W, Warner CL, Carter TG, Wiacek RJ, Fryxell GE. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. *Environ Sci Technol.* 2007;41(14):5114-5119.
41. Jing Y, Moore LR, Williams PS, et al. Blood Progenitor Cell Separation From Clinical Leukapheresis Product by Magnetic Nanoparticle Binding and Magnetophoresis. *Biotechnology and Bioengineering.* 2007;96(6):1139-1154.
42. Lee J-H, Jun Y, Yeon S-I, Shin J, Cheon J. Dual-Mode Nanoparticle Probes for High-Performance Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging of Neuroblastoma. *Angew Chemie - Int Ed.* 2006;118:8340-8342.
43. Neuberger T, Scho B, Hofmann M, Rechenberg B Von. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications : Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic and Materials.* 2005;293:483-496..

44. Gu H, Xu K, Xu B. Biofunctional magnetic nanoparticles for protein separation and pathogen detection. *Chem Commun.* 2006:941-949.
45. Ito A, Tanaka K, Kondo K, et al. Tumor regression by combined immunotherapy and hyperthermia using magnetic nanoparticles in an experimental subcutaneous murine melanoma. *Cancer Sci.* 2003;94(3):308-313.
46. Jha D, Shameen M, Patel A, Kostka A, Schneider P, Erbe A. *Materials Letters.* 95th ed.; 2013:186-189.
47. Fleet Michael E. Bond lengths. *Acta Cryst.* 1981;2549(1):917-920.
48. Cao X, Zhang B, Zhao F, Feng L. Synthesis and Properties of MPEG-Coated Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles. *J Mater.* 2012:2-6.
49. Spaldin NA. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications.* primera. Cambridge University Press; 2003.
50. Taylor P, Burks T, Uheida A, et al. Removal of Chromium (VI) Using Surface Modified Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Removal of Chromium (VI) Using Surface Modified Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Separation Science and Technology.* 2013; 48:37-41.
51. Zhu B, Ma N, Wu D, Sun Y, Li W. Synergistic Extraction and Selective Removal of Cu^{2+} from Aqueous Solution Using Magnetic Nanoparticles Coated with Mixtures of Sodium Oleate and Saponified 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid mono-2-ethylhexyl Ester. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2011;50 :11698-11705.
52. Aliakbari M, Saberyan K, Noaparast M, Abdollahi H, Akcil A. Separation of Hafnium and Zirconium using TBP modified ferromagnetic nanoparticles: Effects of acid and metals concentrations. *Hydrometallurgy.* 2014;146:72-75.
53. Gaete Carrasco J Samuel. "Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM) recubiertas con extractantes organofosforados y evaluación de su efectividad para la extracción de metales lantánidos", Memoria para optar al título de Químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia,

Universidad de Chile .2014: p.34.

54. Wei W, Zhaohui W, Taekyung Y, Changzhong J, Woo-Sik K. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science Technology Advances Materials*. 2015;16: 23501.
55. Willis AL, Turro NJ, O'Brien S. Spectroscopic characterization of the surface of iron oxide nanocrystals. *Chemistry Material*. 2005;17:5970-5975.
56. Mahdavi M, Ahmad M Bin, Haron J, et al. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules*. 2013;18:7533-7548.
57. Cushing BL, Kolesnichenko VL, Connor CJO. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* 2004;104: 3893-3946.
58. Navarro Jara Daniel. "Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los extractantes CYANEX 272 y LIX 860 y estudio de su aplicación como materiales adsorbentes de iones lantánidos livianos y cobre" Memoria para optar al título de Químico, Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Universidad de Chile. 2015: p.27.
59. Miller JD, Mooiman MB. A Review of New Developments in Amine Solvent Extraction Systems for Hydrometallurgy. *Sep Sci Technol*. 2012;19:895-909.
60. Kalska-szostko B, Wykowska U, Piekut K, Satuła D. Stability of Fe₃O₄ nanoparticles in various model solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2014;450:15-24.
61. Dunlop DJ. Superparamagnetic and Single-Domain Threshold Sizes in Magnetite. *J Geophys Res*. 1973;78:1780-1793.
62. Basualto C, Gaete J, Molina L, et al. Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants. *Sci Technol Adv Mater*. 2016;16:1-9.

63. Roonasi P. Adsorption and Surface Reaction Properties of Synthesized Magnetite Nano-Particles Payman Roonasi. 2007.
64. Schwertmann, U., & Cornell, R.M., Iron oxides in Laboratory, Soil Science.1993;156: p.369.
65. Zhang L, He R, Gu H. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. 2006;253:2611-2617.
66. Henk G. M. GMH. Particulate Products: Tailoring Properties for Optimal Performance. Londres: Springer; 2014.
67. D. D. Perrin BD y EPS. pKa Prediction for Organic Acids and Bases. 1 st. (Hall C&, ed.); 1981.
https://books.google.cl/books?id=IjTrCAAQBAJ&pg=PA23&dq=organic+amines+pka&hl=es-419&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.
 Accessed March 20, 2017.
68. Eduardo L. Físico Química 2: Físico Química de Interfases, Apuntes de Físico Química 2 semestre primavera.
69. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J Colloid Interface Sci. 2004;276:47-52.
70. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 1999;34:451-465.
71. State K, State E, State K. Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. J Appl Chem. 2012;3(1):38-45.
72. Havelcova, Martina; Mizera, Jiri; Sykorova, Ivana; Pekar M. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. J Hazard Mater. 2009;161:559-564.
73. Afkhami A, Norooz-asl R. Removal , preconcentration and determination of Mo (VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2009;346:52-57.
74. Cufe O, Tu Y, You C, Chang C, Chan T, Li S. XANES evidence of

- molybdenum adsorption onto novel fabricated. *Chem Eng J.* 2014;244:343-349.
75. Dodbiba G, Fujita T, Kikuchi T, et al. Synthesis of iron-based adsorbents and their application in the adsorption of molybdenum ions in nitric acid solution. *Chem Eng J.* 2011;166(2):496-503.
 76. Taylor P, Sepehrian H, Waqif-husain S, et al. Adsorption Behavior of Molybdenum on Modified Mesoporous Zirconium Silicates Adsorption Behavior of Molybdenum on Modified Mesoporous Zirconium Silicates. *Sep Sci Technol.* 2010;45:421-426.
 77. Xu N, Christodoulatos C, Braida W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions. *Chemosphere.* 2006;62:1726-1735.
 78. Verbinnen B, Block C, Hannes D, et al. Removal of Molybdate Anions from Water by Adsorption on Zeolite-Supported Magnetite. *Water Environ Res.* 2004;84:753-760.
 79. Ghosh MM, Yuan JR. Adsorption of Inorganic Arsenic and Organoarsenicals on Hydrous Oxides. *Environ Prog.* 1987;6:150-157.
 80. Mohan D, Pittman CU. Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents — A critical review. *J Hazard Mater.* 2007;142:1-53.
 81. Deschamps E, Ciminelli VST, Ho WH. Removal of As (III) and As (V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Water Res.* 2005;39:5212-5220.
 82. Chowdhury SR, Yanful EK. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite e maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J Environ Manage.* 2010;91(11):2238-2247.
 83. Feng L, Cao M, Ma X, Zhu Y, Hu C. Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J Hazard Mater.* 2012;217-218:439-446.