

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA
SUPERPARAMAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS CON
GRUPOS QUÍMICOS DERIVADOS DE AMINAS Y
ÁCIDOS. EVALUACIÓN DE SU EFECTIVIDAD DE
ADSORCIÓN CON IONES LANTÁNIDOS, MOLIBDENO
Y RENIO EN SOLUCIÓN ACUOSA”***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Doctor
en Química por:**

JOSÉ SAMUEL GAETE CARRASCO

Directores de Tesis:

**Prof. Fernando Valenzuela Lozano
Dr. Carlos Basualto Flores**

Santiago - CHILE

Junio 2020

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato:

JOSÉ SAMUEL GAETE CARRASCO

Ha sido aprobada por la Comisión Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen público rendido el día

Directores de Tesis:

Prof. Fernando Valenzuela Lozano _____

Dr. Carlos Basualto Flores _____

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Carlos Díaz (Presidente) _____

Dr. Francisco Gracia _____

Dr. Rene Rojas _____

Dr. Nelio Ariel Ochoa _____

A mi familia

A mis amigos

A mi laboratorio

A mi amada Nicole

Agradecimientos

- Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de becas de doctorado en Chile 2014.
- Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de becas gastos operacionales 2015 y 2016.
- Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) a través de su programa de becas asistencia a eventos y cursos cortos para estudiantes de doctorado 2015.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Agradecimientos..... | iv |
| Índice general | v |
| Índice de Tablas..... | viii |
| Índice de Figuras | xi |
| Glosario | 1 |
| Resumen..... | 3 |
| Summary | 5 |
| Capítulo 1: Aspectos generales..... | 7 |
| 1.1 Introducción..... | 7 |
| 1.2 Proyecto de tesis doctoral | 11 |
| 1.2.1 Resumen proyecto de tesis doctoral | 11 |
| 1.2.2 Hipótesis..... | 11 |
| 1.2.3 Objetivos | 12 |
| 1.2.3.1 Objetivo General..... | 12 |
| 1.2.3.2 Objetivos específicos | 12 |
| Capítulo 2: Síntesis y caracterización de nanopartículas | 14 |
| 2.1 Introducción..... | 14 |
| 2.2 Parte experimental | 19 |
| 2.2.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas | 19 |
| 2.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita | 19 |
| 2.2.1.2 Funcionalización con el grupo amina terciaria | 19 |
| 2.2.1.2.1 Método en etapas | 20 |
| 2.2.1.2.2 Método directo..... | 21 |
| 2.2.1.3 Funcionalización con el grupo amina cuaternaria | 22 |
| 2.2.1.3.1 Método en etapas | 22 |
| 2.2.1.3.2 Método directo..... | 23 |
| 2.2.1.4 Funcionalización con el grupo ácido carboxílico (NPM-ACO) | 24 |
| 2.2.1.5 Funcionalización con el grupo ácido organofosforado (NPM-APO) | 24 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 2.2.1.6 | Metodologías de caracterización | 25 |
| 2.2.2 | Cuantificación de hierro | 26 |
| 2.3 | Resultados y discusión..... | 27 |
| 2.3.1 | Nanopartículas de magnetita (NPM)..... | 27 |
| 2.3.1.1 | Síntesis de nanopartículas de magnetita | 27 |
| 2.3.1.2 | Caracterización de las nanopartículas de magnetita (NPM) | 27 |
| 2.3.1.2.1 | HR-TEM | 27 |
| 2.3.1.2.2 | Curvas de magnetismo..... | 29 |
| 2.3.1.2.3 | FTIR..... | 30 |
| 2.3.1.2.4 | Potencial zeta | 31 |
| 2.3.1.2.5 | Estabilidad química..... | 32 |
| 2.3.2 | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de aminas | 33 |
| 2.3.2.1 | Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas | 33 |
| 2.3.2.1.1 | Funcionalización con el grupo amina terciaria | 34 |
| 2.3.2.1.2 | Funcionalización con el grupo amina cuaternaria..... | 43 |
| 2.3.2.2 | Caracterización de nanopartículas | 49 |
| 2.3.2.2.1 | HR-TEM | 50 |
| 2.3.2.2.2 | Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 52 |
| 2.3.2.2.3 | Curvas de magnetismo..... | 54 |
| 2.3.2.2.4 | FTIR..... | 55 |
| 2.3.2.2.5 | XPS | 55 |
| 2.3.2.2.6 | Potencial zeta | 60 |
| 2.3.2.2.7 | Estabilidad química..... | 61 |
| 2.3.3 | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de ácidos | 62 |
| 2.3.3.1 | Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas | 62 |
| 2.3.3.2 | Caracterización de nanopartículas funcionalizadas | 63 |
| 2.3.3.2.1 | HR-TEM | 63 |
| 2.3.3.2.2 | Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 65 |
| 2.3.3.2.3 | Curvas de magnetismo..... | 67 |
| 2.3.3.2.4 | FTIR..... | 68 |
| 2.3.3.2.5 | XPS | 70 |
| 2.3.3.2.6 | Potencial zeta | 74 |
| 2.3.3.2.7 | Estabilidad química..... | 75 |
| Capítulo 3: Adsorción de iones metálicos en solución acuosa | | 77 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.1 | Introducción..... | 77 |
| 3.2 | Parte experimental | 81 |
| 3.2.1 | Experimentos de adsorción de iones en solución acuosa mediante las nanopartículas funcionalizadas | 81 |
| 3.2.2 | Experimentos de cinética y equilibrio de adsorción | 81 |
| 3.2.3 | Experimentos de desorción..... | 82 |
| 3.2.4 | Experimentos de reutilización | 82 |
| 3.2.5 | Cuantificación de renio y molibdeno..... | 83 |
| 3.2.6 | Cuantificación de iones lantánidos | 83 |
| 3.3 | Resultados y discusión..... | 85 |
| 3.3.1 | Adsorción de renio y molibdeno | 85 |
| 3.3.1.1 | Adsorción de especies iónicas en solución acuosa | 85 |
| 3.3.1.1.1 | Efecto del pH de la solución de alimentación..... | 85 |
| 3.3.1.1.2 | Efecto de la masa de adsorbente | 90 |
| 3.3.1.1.3 | Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación..... | 92 |
| 3.3.1.1.4 | Estudio de selectividad | 94 |
| 3.3.1.2 | Equilibrio y cinética de adsorción | 97 |
| 3.3.1.2.1 | Equilibrio de adsorción..... | 97 |
| 3.3.1.2.2 | Cinética de adsorción..... | 102 |
| 3.3.1.3 | Desorción y reutilización..... | 107 |
| 3.3.2 | Adsorción de iones lantánidos..... | 112 |
| 3.3.2.1 | Adsorción de especies iónicas en solución acuosa | 112 |
| 3.3.2.1.1 | Efecto del pH de la solución de alimentación..... | 112 |
| 3.3.2.1.2 | Efecto de la masa de adsorbente | 116 |
| 3.3.2.1.3 | Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación..... | 118 |
| 3.3.2.2 | Equilibrio y cinética de adsorción | 120 |
| 3.3.2.2.1 | Equilibrio de adsorción..... | 120 |
| 3.3.2.2.2 | Cinética de adsorción..... | 125 |
| 3.3.2.3 | Desorción y reutilización | 128 |
| | Capítulo 4: Análisis global y conclusiones | 133 |
| | Bibliografía | 146 |
| | Publicaciones y trabajos en congresos..... | 163 |

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Producción y reservas en Chile el 2017 [Fuente: Consejo Minero a partir de | 7 |
| Tabla 2. Concentración de algunos metales presentes en relaves de compañías mineras ubicadas en el norte de Chile. * | 8 |
| Tabla 3. Contenido de metales en una solución residual típica proveniente de la lixiviación de molibdenita (MoS_2) con ácido nítrico.[1] | 8 |
| Tabla 4. Ejemplos de funcionalización de nanopartículas con grupos derivados de ácidos en su superficie. | 17 |
| Tabla 5. Ejemplos de funcionalización de nanopartículas con grupos derivados de amina en su superficie. | 18 |
| Tabla 6. Nomenclatura utilizada para las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina terciaria. | 20 |
| Tabla 7. Nomenclatura utilizada para las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria. | 22 |
| Tabla 8. Parámetros instrumentales utilizados en la cuantificación de hierro mediante espectrofotometría de absorción atómica. | 26 |
| Tabla 9. Información proporcionada por las curvas TGA de NPM-AT y NPM-AC2 | 53 |
| Tabla 10. Valores de los parámetros magnéticos de NPM-AT y NPM-AC2..... | 54 |
| Tabla 11. Información proporcionada por las curvas TGA de NPM-ACO y NPM-APO... .. | 66 |
| Tabla 12. Valores de los parámetros magnéticos de NPM-ACO y NPM-APO. | 68 |
| Tabla 13. Parámetros instrumentales utilizados en la cuantificación de renio y molibdeno mediante espectrofotometría de absorción atómica..... | 83 |
| Tabla 14. Valores de q determinados para la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) con otros adsorbentes. | 93 |
| Tabla 15. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Re (VII) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. | 101 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 16. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. | 102 |
| Tabla 17. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de Re (VII) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. | 105 |
| Tabla 18. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. | 106 |
| Tabla 19. Porcentaje de desorción de renio obtenido con otros materiales adsorbentes... .. | 108 |
| Tabla 20. Porcentaje de desorción de molibdeno obtenido con otros materiales adsorbentes. | 109 |
| Tabla 21. Valores de q determinados para la adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) con otros adsorbentes. | 120 |
| Tabla 22. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante NPM-ACO..... | 123 |
| Tabla 23. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las NPM-APO. | 125 |
| Tabla 24. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las NPM-ACO y NPM-APO. | 128 |
| Tabla 25. Porcentaje de desorción de iones lantánidos obtenido con otros adsorbentes... .. | 129 |
| Tabla 26. Resumen de la información proporcionada por la caracterización física de NPM-AT y NPM-AC2. | 134 |
| Tabla 27. Resumen de la información proporcionada por la caracterización química de NPM-AT y NPM-AC2. | 135 |
| Tabla 28. Resumen de la información proporcionada por la caracterización física de NPM-ACO y NPM-APO..... | 142 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 29. Resumen de la información proporcionada por la caracterización química de NPM-ACO y NPM-APO..... | 143 |
|---|-----|

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Tipos de comportamientos magnéticos en los materiales (H es campo magnético externo y las flechas son los momentos magnéticos). | 14 |
| Figura 2. Ilustración de la interacción del momento magnético (M) con el campo magnético externo (H) en materiales superparamagnéticos [19]. | 15 |
| Figura 3. Estructura cristalina en espinela inversa de la magnetita. Átomos azules son Fe^{+3} tetraédricamente coordinados; átomos rojos son de Fe^{+2} y Fe^{+3} coordinados octaédricamente; los átomos blancos son oxígeno.[21]. | 16 |
| Figura 4. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria mediante el método con precursor (etapa I y etapa II). | 21 |
| Figura 5. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria. | 21 |
| Figura 6. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina cuaternaria mediante el método en etapas (etapas I y II). | 23 |
| Figura 7. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina cuaternaria mediante el método directo. | 23 |
| Figura 8. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo ácido carboxílico. | 24 |
| Figura 9. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo ácido organofosforado. | 24 |
| Figura 10. Imágenes (a y b) HR-TEM de las NPM obtenidas con diferente grado de acercamiento, (c) distribución de tamaños y (d) análisis EDX. | 28 |
| Figura 11. Curva de magnetismo obtenida para las NPM. | 30 |
| Figura 12. Espectro infrarrojo obtenido para las NPM. | 30 |
| Figura 13. Curva de potencial zeta de las NPM en función del pH de la fase acuosa. | 31 |
| Figura 14. Variación de la carga superficial de las NPM en función del pH de la solución acuosa. | 32 |
| Figura 15. Estabilidad química de las nanopartículas de magnetita (NPM). | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Espectros infrarrojos de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y (b) etapa II. | 34 |
| Figura 17. Tipos de uniones entre ácidos carboxílicos y los átomos de hierro superficiales de la magnetita..... | 35 |
| Figura 18. Estructuras químicas de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y en la (b) etapa II. | 36 |
| Figura 19. Curvas de potencial zeta respecto al pH de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y en la (b) etapa II..... | 37 |
| Figura 20. Esquema de la superficie de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos derivados de ácido halogenados..... | 38 |
| Figura 21. Esquema de la superficie de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos halógenos posterior a la reacción con dimetilamina..... | 39 |
| Figura 22. Estructura química de NPM-AT. | 39 |
| Figura 23. (a) Espectro infrarrojo y (b) curva de potencial zeta con respecto al pH de las NPM-AT..... | 40 |
| Figura 24. Estabilidad química de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria a diferentes valores de pH. | 41 |
| Figura 25. Grado de adsorción de Mo (VI) a pH 3 mediante nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria. | 42 |
| Figura 26. Espectros infrarrojos de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y (b) etapa II. | 44 |
| Figura 27. Esquema de las estructuras químicas de las nanopartículas obtenidas en las etapas (a) I y (b) II..... | 44 |
| Figura 28. Curvas de potencial zeta de las nanopartículas respecto al pH, obtenidas (a) en la etapa I y (b) en la etapa II..... | 45 |
| Figura 29. Tipos de interacciones entre aminoácidos de cadena variable y la superficie de las nanopartículas de magnetita..... | 46 |
| Figura 30. (a) Espectro infrarrojo de las nanopartículas funcionalizadas con betaína y (b) variación de su potencial zeta con respecto al pH..... | 47 |
| Figura 31. Estructura química de las NPM-AC. | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 32. Estabilidad química de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria a diferentes valores de pH..... | 48 |
| Figura 33. Grado de adsorción de Mo (VI) a pH 3 mediante nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria..... | 49 |
| Figura 34. Imágenes HR-TEM, distribución de tamaños y análisis EDX de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 51 |
| Figura 35. Curvas de análisis termogravimétrico de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 52 |
| Figura 36. Curvas de magnetismo correspondientes a NPM-AT y NPM-AC2. | 54 |
| Figura 37. Estructuras químicas de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2. | 55 |
| Figura 38. Espectros XPS del barrido general de las muestras (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 56 |
| Figura 39. Espectros XPS de alta resolución de (a) Fe 2p, (b) C 1s, (c) O 1s y (d) N 1s correspondientes a las NPM-AT..... | 57 |
| Figura 40. Espectros XPS de alta resolución de (a) Fe 2p, (b) C 1s, (c) O 1s y (d) N 1s correspondientes a las NPM-AC2. | 58 |
| Figura 41. Esquema de la superficie de NPM-AC2 e identificación de los grupos químicos derivados de amina presentes según análisis de XPS..... | 60 |
| Figura 42. Variación de la carga superficial de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2 en función del pH de la solución acuosa. | 61 |
| Figura 43. Comportamiento ácido-base de (a) NTA y (b) ATMP en solución acuosa. | 62 |
| Figura 44. Imágenes HRTEM, distribución de tamaños y análisis EDX de las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO..... | 64 |
| Figura 45. Curvas de análisis termogravimétrico de (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO..... | 65 |
| Figura 46. Curvas de magnetismo obtenidas para NPM-ACO y NPM-APO. | 67 |
| Figura 47. Espectros infrarrojos de las nanopartículas funcionalizadas NPM-ACO y NPM-APO y sus precursores..... | 68 |
| Figura 48. Estructura química de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácido nitrilotriacético (NPM-ACO). | 69 |
| Figura 49. Posibles interacciones (a) bi y (b) tridentadas entre las NPM y el ATMP..... | 70 |
| Figura 50. Espectros XPS del barrido general de las muestras (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. | 71 |

| | |
|---|----|
| Figura 51. Espectros XPS de alta resolución de (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Fe 2p correspondientes a la muestra NPM-ACO. | 72 |
| Figura 52. Espectros XPS de alta resolución de (a) C 1s, (b) O 1, (c) Fe 2p y (d) P 2p correspondientes a la muestra NPM-APO..... | 73 |
| Figura 53. Curvas de potencial zeta de las nanopartículas NPM-ACO y NPM-APO respecto al pH. | 74 |
| Figura 54. Variación de la carga superficial de (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO en función del pH de la solución acuosa. | 75 |
| Figura 55. Estabilidad química de las NPM-ACO y NPM-APO..... | 76 |
| Figura 56. Estructura química de los extractantes comerciales derivados de los grupos (a) amina cuaternaria y (b) terciaria..... | 78 |
| Figura 57. Estructura química de los principios activos de los extractantes comerciales derivados de los ácidos (a) fosfórico, (b) fosfónico, (c) fosfínico y (d) ditiofosfínico..... | 80 |
| Figura 58. Estructura química del Arsenazo III. | 84 |
| Figura 59. Efecto del pH de alimentación acuosa sobre la adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante NPM-AT y NPM-AC2. (M adsorbente: 200 mg; [Re] ₀ y [Mo] ₀ : 100 mg/L) | 85 |
| Figura 60. Diagrama de especiación del ion perrenato (100 mg/L) a diferentes valores de pH. | 86 |
| Figura 61. Esquema de la adsorción del ion ReO ₄ ⁻ en medio ácido mediante (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 87 |
| Figura 62. Diagrama de especiación del molibdeno (100 mg/L) a diferentes valores de pH. | 88 |
| Figura 63. Esquema de la adsorción del ión MoO ₄ ⁻² en medio moderadamente ácido mediante las (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 89 |
| Figura 64. Efecto de la masa de adsorbente en la adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. ([Re] ₀ y [Mo] ₀ : 100 mg/L) | 90 |
| Figura 65. Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga (q) lograda en la adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 66. Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación en el proceso de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante NPM-AT y NPM-AC2. (M adsorbente: 200 mg; 100 mL de alimentación a pH 3)..... | 92 |
| Figura 67. Efecto del pH de alimentación bimetálica sobre la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2. ([Re] ₀ :100 mg/L, [Mo] ₀ : 250 mg/L, M adsorbente: 200 mg) | 94 |
| Figura 68. Efecto del pH de alimentación sobre el factor de selectividad ($\alpha_{Mo/Re}$) en la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 95 |
| Figura 69. Efecto de la concentración inicial de Mo (VI) en la solución de alimentación bimetálica sobre la adsorción de Re (VII) mediante las (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2. ([Re] ₀ :100 mg/L, [Mo] ₀ : variable, pH 3; M adsorbente: 200 y 400 mg)..... | 96 |
| Figura 70. Efecto de la concentración sobre la formación de especies de molibdeno (VI) a pH 3. | 97 |
| Figura 71. Equilibrio de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante NPM-AT y NPM-AC2. (M adsorbente: 200 mg; solución de alimentación a pH 3) | 98 |
| Figura 72. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2, expresados según los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich..... | 100 |
| Figura 73. Cinética de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. (M adsorbente: 200 mg; [Re] ₀ : 100 mg/L, pH 3)..... | 103 |
| Figura 74. Datos experimentales de la cinética de adsorción de Re (VII) mediante las NPM-AT y NPM-AC2 expresados según los modelos cinéticos de (a) pseudo-primer y (b) pseudo-segundo orden..... | 104 |
| Figura 75. Datos experimentales de la cinética de adsorción de Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2 expresados según los modelos cinéticos de (a) pseudo-primer y (b) pseudo-segundo orden..... | 106 |
| Figura 76. Desorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) desde la superficie de NPM-AT y NPM-AC2 a diferentes valores de pH..... | 107 |
| Figura 77. Esquema de desorción de ReO_4^- desde la superficie de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| Figura 78. Esquema de desorción de MoO_4^{2-} desde la superficie de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2..... | 110 |
| Figura 79. Estudio de la reutilización de NPM-AT y NPM-AC2 en la adsorción/desorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI)..... | 111 |
| Figura 80. Efecto del pH de alimentación sobre la adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg; $[\text{Ln}]_0$: 100 mg/L) | 113 |
| Figura 81. Diagramas de especiación de (a) lantano (III), (b) praseodimio (III) y (c) samario (III) en función del pH de trabajo. ($[\text{Ln}]$: 100 mg/L) | 114 |
| Figura 82. Esquema de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. | 116 |
| Figura 83. Efecto de la masa de adsorbente en la adsorción de iones lantánidos (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. ($[\text{Ln}]_0$: 100 mg/L, pH 4)..... | 117 |
| Figura 84. Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga (q) lograda en la adsorción de iones lantánidos (III) mediante (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO..... | 118 |
| Figura 85. Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación sobre la adsorción de iones lantánidos (+3) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg, solución de alimentación a pH 4)..... | 119 |
| Figura 86. Equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg; solución de alimentación a pH 4) | 121 |
| Figura 87. Equilibrio de adsorción de la primera zona de saturación de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III) mediante NPM-ACO, expresados según los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich..... | 122 |
| Figura 88. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III) mediante las NPM-APO expresados según los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. | 124 |
| Figura 89. Cinética de adsorción de iones lantánidos mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg; $[\text{Ln}]_0$: 100 mg/L, pH 4)..... | 126 |
| Figura 90. Datos experimentales de la cinética de adsorción de iones lantánidos (III) mediante (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO expresados según los modelos cinéticos de (1) pseudo-primer y (2) pseudo-segundo orden. | 127 |

| | |
|--|-----|
| Figura 91. Desorción de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III) desde las NPM-ACO y NPM-APO cargadas. | 129 |
| Figura 92. Esquema de desorción de los iones lantánidos (+3) desde la superficie de las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO..... | 130 |
| Figura 93. Estudio de la reutilización de las NPM-ACO y NPM-APO en la adsorción y desorción de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III)..... | 131 |
| Figura 94. Propuesta de estructura superficial de adsorción de renio mediante las NPM-AT. | 136 |
| Figura 95. Propuesta de estructura superficial de adsorción de renio mediante las NPM-AC2..... | 137 |
| Figura 96. Adsorción de renio mediante las NPM. | 138 |
| Figura 97. Propuesta de estructura superficial de adsorción de molibdeno mediante NPM-AT..... | 139 |
| Figura 98. Propuesta de estructura superficial de adsorción de molibdeno mediante NPM-AC2..... | 140 |
| Figura 99. Propuesta de mecanismo de adsorción de molibdato mediante las NPM..... | 141 |
| Figura 100. Propuesta de modelo de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las NPM-ACO..... | 144 |
| Figura 101. Propuesta de modelo de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las NPM-APO. | 145 |

Glosario

| | |
|--------------------|---|
| Alamine 336 | Trioctil/dodecil amina |
| Aliquat 336 | Cloruro de trioctilmetilamonio |
| APTES | 3-Aminopropil trietoxisilano |
| ATMP | Ácido aminotrimetilenfosfónico |
| CYANEX 272 | Ácido bis (2, 4, 4 trimetilpentil) fosfínico |
| CYANEX 301 | Ácido bis (2, 4, 4-trimetilpentil) ditiofosfínico |
| D2EHPA | Ácido di (2-etilhexil) fosfórico |
| EDX | Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X |
| ETR | Elementos tierras raras |
| FTIR | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier |
| HREE | Heavy Rare Earth Elements |
| HR-TEM | Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución |
| Ln | Lantánidos |
| LREE | Light Rare Earth Elements |
| NPM | Nanopartículas de magnetita |
| NPM-AC | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria |
| NPM-ACO | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo ácido carboxílico |
| NPM-AP | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina primaria |
| NPM-APO | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo ácido organofosforado |
| NPM-AT | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina terciaria |
| NPM-X | Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo derivado de ácido halogenado |

| | |
|--------------|--|
| NTA | Ácido nitrilotriacético |
| PC88A | Mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico |
| PZC | Potencial de carga cero |
| SX | Extracción por solventes |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| VSM | Magnetometría de muestra vibrante |
| XPS | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X |

Resumen

Esta Tesis doctoral titulada **“Síntesis de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas funcionalizadas con grupos químicos derivados de aminas y ácidos. Evaluación de su efectividad de adsorción con iones lantánidos, molibdeno y renio en solución acuosa”**, tiene como objetivo principal sintetizar y aplicar estos materiales en la recuperación de elementos metálicos de interés desde soluciones acuosas diluidas.

En el capítulo 2 se estudió la síntesis y caracterización de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas. Para las nanopartículas funcionalizadas con grupos derivados de amina, NPM-AT y NPM-AC2, los resultados de la caracterización por HR-TEM indicaron tamaños promedios en el rango de 6-8 nm. El análisis de las curvas de magnetismo indicó que ambas nanopartículas funcionalizadas poseen comportamiento superparamagnético. Los resultados de potencial zeta demostraron un cambio superficial producto del recubrimiento de las nanopartículas de magnetita, donde se logró corroborar la presencia de los grupos derivados de amina mediante las técnicas FTIR y XPS.

Para las nanopartículas funcionalizadas con grupos derivados de ácidos, NPM-ACO y NPM-APO, la caracterización mediante HR-TEM permitió determinar tamaños en el rango de 6,8-7,4 nm. A partir de la caracterización magnética, se logró dar cuenta de su comportamiento superparamagnético. La caracterización mediante potencial zeta permitió demostrar un cambio en la superficie de las nanopartículas debido al recubrimiento, mientras que se logró corroborar la presencia de los grupos derivados de ácidos medio de las técnicas FTIR y XPS.

En el capítulo 3 se estudió la efectividad de adsorción de iones metálicos en solución acuosa mediante el empleo de las nanopartículas funcionalizadas. En los experimentos de adsorción de Re(VII) y Mo(VI), NPM-AC2 presentó una capacidad de adsorción más alta en comparación a NPM-AT. Los estudios de selectividad indicaron que ambos adsorbentes presentan una mayor adsorción hacía Mo(VI) que para Re(VII) en soluciones bimetálicas.

En los estudios de equilibrio, se logró un buen ajuste con los tres modelos propuestos, sugiriendo que el proceso de adsorción estaría siendo gobernado por un mecanismo mixto tipo Langmuir-Freundlich. Con respecto a los estudios cinéticos, el modelo de pseudo-segundo orden se ajustó de manera adecuada a los datos experimentales de adsorción de Re(VII) y Mo(VI) con ambos adsorbentes. Además, se realizaron estudios de desorción, logrando la mayor eficiencia de desorción a pH 13. También se realizaron estudios de reutilización, demostrándose que NPM-AT y NPM-AC2 pueden ser reutilizadas al menos hasta cinco veces.

En la segunda parte del capítulo 3 se estudió la adsorción de La(III), Pr(III) y Sm(III) mediante el uso de NPM-ACO y NPM-APO. En todos los experimentos, NPM-APO presentó una capacidad de adsorción mayor hacia los tres iones lantánidos en comparación a NPM-ACO. Con respecto a los estudios de equilibrio, el modelo de Freundlich se ajustó de buena manera a los datos experimentales correspondientes a la primera zona de adsorción de los iones lantánidos mediante NPM-ACO. Por otro lado, los tres modelos propuestos dieron cuenta de manera adecuada del comportamiento de equilibrio de adsorción de La(III), Pr(III) y Sm(III) con NPM-APO. En los estudios cinéticos se determinó que el modelo de pseudo-segundo orden representa de manera adecuada la cinética de adsorción de los tres iones lantánidos. A partir del estudio de desorción, se logró de un mayor porcentaje de desorción a pH 3, mediante el uso de H₂SO₄. Finalmente, NPM-ACO y NPM-APO lograron ser reutilizados al menos en cinco ciclos.

Por medio de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se demostró la factibilidad de obtener nanopartículas funcionalizadas y que su uso es promisorio para ser empleadas como adsorbentes para la recuperación y concentración de iones metálicos desde soluciones acuosas.

Summary

This PhD thesis entitled "Synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles functionalized with chemical groups derived from amines and acids. Evaluation of their adsorption effectiveness of lanthanide ions, molybdenum and rhenium in aqueous solution", has as main objective to synthesize and use these materials in the recovery of metallic elements of interest from dilute aqueous solutions.

In Chapter 2 the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized were studied. For nanoparticles functionalized with amine derivatives, NPM-AT and NPM-AC2, characterization by HR-TEM indicated average sizes around 6-8 nm. Magnetism curves analysis indicated that both functionalized nanoparticles have superparamagnetic behavior. The zeta potential results evidenced a superficial change on the nanoparticles due to the particles coating, being possible to confirm the amine-derived groups presence in them using FTIR and XPS techniques.

For nanoparticles functionalized with acid derivatives groups, NPM-ACO and NPM-APO, the characterization by HR-TEM allowed to determine sizes in 6.8-7.4 nm range. These functionalized nanoparticles showed superparamagnetic behavior. Zeta potential measurements showed a change on the surface of nanoparticles, likely due to the organic coating. FTIR and XPS analysis evidenced the presence of acid derived groups in the nanoparticles.

In Chapter 3 the metal ions adsorption effectiveness in aqueous solution using functionalized nanoparticles was studied. In the Re(VII) and Mo(VI) adsorption experiments, NPM-AC2 had a higher adsorption capacity towards both metals compared to NPM-AT. Selectivity studies indicated that both adsorbents present a higher adsorption towards Mo(VI) than for Re(VII) from bimetallic aqueous solutions. In equilibrium studies, a good fit with the three proposed models was achieved, suggesting that the adsorption process with both adsorbents would be governed by a hybrid Langmuir-Freundlich mechanism. With respect to the kinetic

studies, a pseudo-second order model fitted well the experimental adsorption data of Re(VII) and Mo(VI) using both adsorbents. In addition, desorption studies were carried out, achieving highest desorption efficiency at pH 13. Reuse studies of were also carried out in successive cycles, demonstrating that NPM-AT and NPM-AC2 can be reused at least up to five times.

In the second part of Chapter 3, La(III), Pr(III) and Sm(III) adsorption by NPM-ACO and NPM-APO was studied. In all the experiments, NPM-APO presented a higher adsorption capacity towards the three lanthanide ions compared to NPM-ACO. With respect to equilibrium studies, Freundlich model was well adjusted to the experimental data corresponding to the first zone of adsorption curve of the lanthanide ions using NPM-ACO. On the other hand, the three proposed models explained adequately La(III), Pr(III) and Sm(III) adsorption equilibrium behavior using NPM-APO. In kinetic studies it was determined that the pseudo-second order model adequately represents the adsorption kinetics of three lanthanide ions with both adsorbents. Desorption studies indicated that a higher percentage of desorption is achieved at pH 3, using H₂SO₄ solution. Finally, NPM-ACO and NPM-APO could be reused in at least five cycles.

As a conclusion, from the results described in this study, it can be established the feasibility of obtaining functionalized nanoparticles which can be used as adsorbents for metal ions recovery and concentration from aqueous solutions.

Capítulo 1: Aspectos generales

1.1 Introducción

En la actualidad, la minería chilena se sitúa a nivel mundial entre los primeros productores de cobre, molibdeno, renio, plata, litio y yodo (Tabla 1), debido principalmente a que el país se encuentra ubicado en un lugar geológico que ha sido altamente favorable para la formación de yacimientos metálicos. Por otra parte, la actividad minera, se ha destacado en nuestro país por una alta inversión en la búsqueda de nuevos procedimientos de extracción y en buscar nuevos usos a los metales recuperados.

Tabla 1. Producción y reservas en Chile el 2017 [Fuente: Consejo Minero a partir de información del Servicio Geológico de EE. UU., Sernageomin y de Cochilco]

| Mineral | Producción en Chile | Participación en la producción mundial | Ranking en la producción mundial | Participación en las reservas mundiales |
|-----------|---------------------|--|----------------------------------|---|
| Cobre | 5,5 millones de TM | 27% | 1° | 22% |
| Oro | 35,83 TM | 1% | 14° | 7% |
| Plata | 1260 TM | 5% | 6° | 5% |
| Molibdeno | 62,75 mil TM | 20% | 2° | 11% |
| Hierro | 16,1 millones de TM | <1% | 13°-15° | <1% |

No obstante, esta industria genera enormes cantidades de residuos sólidos (ripios de lixiviación, escorias), en pasta (lodos) o suspensiones acuosas (relaves), que contienen grandes cantidades de metales como cobre, **molibdeno** y otros como el oro, plata y **lantánidos** (Tabla 2). Estos elementos podrían ser recuperados, para su aprovechamiento o para contribuir a la producción de residuos no contaminantes y amigables con el medioambiente.

Tabla 2. Concentración de algunos metales presentes en relaves de compañías mineras ubicadas en el norte de Chile. *

| Planta | Concentración[ppm] | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|-------|------|-------|------|------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Mo |
| Bellavista (San Felipe) | 10,9 | 22,6 | 2,7 | 11,3 | 2,8 | 8,5 |
| Delta Ovalle ENAMI | 26,5 | 62,8 | 7,7 | 32,1 | 7,1 | 182 |
| Panulcillo Ovalle | 24,5 | 42,9 | 4,7 | 18,2 | 3,9 | 83,5 |
| Vallenar | 84,06 | 141,5 | 12,3 | 34,1 | 5,1 | 16 |
| Las Bombas(Chañaral-Antofagasta) | 20,5 | 45,6 | 5,2 | 19,9 | 4,31 | 48 |
| Taltal ENAMI | 37,21 | 63,87 | 5,96 | 20,47 | 3,86 | 58,9 |
| Las Luces Taltal | 22,1 | 56 | 7,3 | 31,8 | 8 | 4,5 |
| Matta Copiapó | 30,8 | 56,3 | 5,9 | 20 | 3,4 | 4,9 |
| Minera Carola (Copiapó) | 176,7 | 288,1 | 22,8 | 56,2 | 5,9 | 4,5 |
| Chañaral | 25 | 37,2 | 4,64 | 17,6 | 3,53 | 87 |
| El Salado | 88,4 | 150,4 | 13,5 | 37,7 | 6,6 | 182 |

*<http://repositoriodigital.corfo.cl/handle/11373/8748>

Además, se ha detectado la presencia de **renio** y **molibdeno** en soluciones residuales provenientes de la lixiviación de la MoS₂ mediante ácido nítrico, cuya composición típica se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Contenido de metales en una solución residual típica proveniente de la lixiviación de molibdenita (MoS₂) con ácido nítrico.[1]

| Elemento | Mo | Cu | Fe | Re |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| Concentración[g/L] | 1,0 | 0,4 | 0,4 | 0,1 |

La recuperación de estos metales presenta una gran dificultad, dado que se encuentran en bajas concentraciones, por lo que es necesario contar con metodologías altamente eficientes y de bajo costo energético. Además, se presenta un gran problema debido a las enormes cantidades de sílice, arsénico y otros materiales coloidales que se encuentran asociados a los

minerales de valor económico, lo que dificulta la aplicación de metodologías existentes, como la extracción por solventes (SX), el intercambio iónico o la precipitación química.

Los elementos lantánidos son un subgrupo de los elementos tierras raras (ETR) y son considerados como comercialmente estratégicos, dada su gran importancia en la elaboración de materiales altamente tecnológicos, tales como componentes de pantallas de TV, de computadores y de teléfonos inteligentes, en piezas electrónicas y baterías de automóviles, en catalizadores de reacciones químicas, entre muchos otros. Estos elementos se subdividen en 2 categorías: los ETR livianos (LREE), desde el lantano hasta el samario y los ETR pesados (HREE), desde el europio hasta el lutecio. Debido a que las propiedades físicas y químicas de los ETR son similares, su separación individual es considerada muy compleja y presenta un desafío muy grande en química inorgánica. La utilización de la técnica extracción por solventes (SX) ha arrojado exitosos resultados en la extracción y separación de los iones lantánidos, utilizando como agentes extractantes los derivados organofosforados de los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico y ditiofosfínico, presentes como moléculas activas en los extractantes conocidos técnicamente como D2EHPA, PC88A, CYANEX 272 y CYANEX 301, respectivamente.

Por otra parte, el molibdeno se utiliza principalmente como materia prima para la producción de aceros especiales, manufactura de lubricantes y otras aleaciones y aplicaciones. A su vez, el renio se emplea en la manufactura de pares termoeléctricos y también como catalizador en reacciones de oxidación y de hidrogenación. Generalmente, estos metales se encuentran juntos dentro del proceso extractivo de la molibdenita (MoS_2) y son extraídos principalmente por la tecnología SX, mediante agentes extractantes aniónicos derivados de aminas (Aliquat 336 y Alamine 336).

Los procesos de extracción por solventes (SX) han sido ocupados exitosamente en la extracción de cobre, renio, molibdeno y elementos lantánidos. Sin embargo, presenta algunas desventajas tales como requerimiento de un elevado inventario de solventes, pérdidas de solvente por formación de *crud* o borra en la interfase acuosa/orgánica, arrastre mecánico

entre las fases acuosas/orgánicas, dificultades de volatilización y problemas debido al alto número de etapas de equilibrio de extracción que se deben realizar, entre otras.

Como alternativa a la SX se ha propuesto la adsorción de iones metálicos mediante materiales adsorbentes de origen natural y sintético. Entre aquellos de origen natural destacan la bentonita, quitosano, celulosa, alúmina, silicatos[2–7], y entre los sintéticos, algunos derivados de los anteriores, carbón activado, microcápsulas y resinas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos y una amplia gama de óxidos metálicos[8,9]. No obstante, el uso de estos materiales presenta como inconveniente su reducida área superficial con respecto a la masa de adsorbente (baja relación A/M), lo cual tiene como consecuencia un proceso poco eficiente con alto gasto de material, dada la limitada carga de las especies adsorbidas que puede alcanzar.

Los materiales adsorbentes nanoparticulados presentan un gran incremento en la relación A/M, logrando áreas superficiales comparables con las de los materiales porosos, pero con la ventaja de que sus sitios activos al ubicarse en la superficie son inmediatamente accesibles. En los últimos años ha aumentado enormemente el interés por el estudio de los nanomateriales, ya que presentan propiedades físicas, químicas y biológicas distintas en comparación con los mismos materiales de un tamaño a escala mayor[10]. Sin embargo, tienen como inconveniente su separación dificultosa y compleja desde el medio acuoso una vez finalizada la etapa de adsorción, razón por la cual, las **nanopartículas magnéticas** han alcanzado gran interés debido a sus potenciales aplicaciones, dado que se puede modificar su superficie (funcionalización) de acuerdo con la utilidad requerida y, además, porque es posible separarlas de manera sencilla mediante un campo magnético externo (imán externo).

Por ejemplo, se ha encontrado que las nanopartículas funcionalizadas con quitosano han tenido potenciales aplicaciones en la remoción de metales pesados[11], otras de carácter magnético permiten la conducción de drogas a sitios específicos[12], así como para agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética[13], termoterapias de cáncer[14], por citar sólo algunas. Por otro lado, la separación de las nanopartículas del medio de reacción

mediante decantación magnética se ha utilizado en el campo de la separación de iones metálicos, radionúclidos y elementos transuránicos y compuestos orgánicos.

La extracción de metales mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas ha sido muy poco estudiada[15–18], de manera que se hace necesario desarrollar nuevos materiales, en base a Fe_3O_4 , que posean especies químicas en su superficie capaces de adsorber los iones residuales lantánidos, molibdeno y renio desde soluciones acuosas. De este modo, este tipo de adsorbente se podría convertir en una nueva metodología como alternativa real para la recuperación de estos iones metálicos.

1.2 Proyecto de tesis doctoral

1.2.1 Resumen proyecto de tesis doctoral

En este proyecto de Tesis se propone la obtención de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con distintos grupos químicos y la evaluación de su efectividad de adsorción de iones lantánidos y de la dupla renio/molibdeno. En el caso de los elementos lantánidos livianos, se propone la obtención de nanopartículas de magnetita funcionalizadas en su superficie con los grupos químicos derivados de ácidos carboxílicos y organofosforados, con el objetivo de emular el comportamiento de extracción de los extractantes comerciales. Mientras que, en el caso de la dupla renio/molibdeno se propone la obtención de nanopartículas de magnetita funcionalizadas en su superficie con los grupos químicos amina terciaria y sal de amonio cuaternaria, con el objetivo de reproducir el comportamiento de extracción con los extractantes aniónicos derivados de aminas, tales como Alamine 336 y Aliquat 336.

1.2.2 Hipótesis

El comportamiento de adsorción que presentan las nanopartículas de magnetita que poseen en su superficie compuestos orgánicos con una funcionalidad química similar a la de extractantes comerciales, permitirá la obtención de un material adsorbente que combina las

potencialidades de la extracción por solventes con la elevada relación área/masa y facilidad de separación de las nanopartículas magnéticas. Específicamente:

- El comportamiento de adsorción que presentan las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los compuestos orgánicos amina terciaria y sal de amonio cuaternaria, permitirá asemejar el comportamiento químico de los extractantes Alamine 336 y Aliquat 336 en un proceso de SX convencional con las especies iónicas activas de renio y molibdeno.
- El comportamiento de adsorción que presentan las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de los ácidos carboxílico y organofosforado, permitirá asemejar el comportamiento químico de los extractantes comerciales en un proceso de SX convencional de los iones lantano (III), praseodimio (III) y samario (III).

1.2.3 Objetivos

1.2.3.1 Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de magnetita funcionalizadas en su superficie con grupos derivados de aminas y ácidos, y evaluar su efectividad como material adsorbente de la dupla renio/molibdeno y los iones lantánidos livianos, respectivamente.

1.2.3.2 Objetivos específicos

a) Nanopartículas funcionalizadas con derivados de aminas:

1. Establecer un procedimiento de funcionalización de las nanopartículas de magnetita con los compuestos orgánicos amina terciaria y sal de amonio cuaternario, con largo de cadena C2, C3, C6 y C11.

2. Caracterizar química, física y morfológicamente las nanopartículas obtenidas y seleccionar aquella con largo de cadena que presente las características más adecuadas para la continuidad del estudio.
3. Estudiar la estabilidad, como sistema disperso, de las nanopartículas en función del pH a través del potencial zeta resultante.
4. Estudiar el efecto del pH sobre la adsorción de renio y molibdeno mediante las nanopartículas más adecuadas.
5. Estudiar la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de renio y molibdeno mediante las nanopartículas en las condiciones óptimas.
6. Realizar estudios preliminares de desorción y reutilización de las nanopartículas como material adsorbente de renio y molibdeno.
7. Realizar estudios preliminares de selectividad de las nanopartículas como material adsorbente frente a la dupla renio/molibdeno en fase acuosa.

b) Nanopartículas funcionalizadas con derivados de ácidos débiles:

8. Establecer un procedimiento de síntesis de nanopartículas de magnetita que presenten en su superficie los grupos funcionales derivados de ácido carboxílico y ácido organofosforado.
9. Caracterizar química, física y morfológicamente las nanopartículas obtenidas.
10. Estudiar la estabilidad, como sistema disperso, de las nanopartículas en función del pH a través del potencial zeta resultante.
11. Estudiar el efecto del pH sobre el proceso de adsorción de los iones lantano (III), praseodimio (III) y samario (III) mediante las nanopartículas indicadas.
12. Estudiar la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los iones lantano (III), praseodimio (III) y samario (III) mediante las nanopartículas en las condiciones óptimas.
13. Realizar estudios preliminares de desorción y reutilización de las nanopartículas como material adsorbente de los iones lantánidos.

Capítulo 2: Síntesis y caracterización de nanopartículas

2.1 Introducción

Durante los últimos años, los materiales adsorbentes magnéticos han ganado un gran interés debido a la amplia gama de potenciales aplicaciones que ofrecen y porque entregan la posibilidad de ser separados del medio acuoso mediante decantación magnética de manera muy sencilla. El origen del magnetismo de estos materiales se encuentra en los movimientos orbitales y de espín de los electrones presentes en sus átomos constituyentes, los cuales pueden presentar comportamientos distintos frente a campos magnéticos externos, tales como paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo y ferrimagnetismo (Figura 1), principalmente. De estos comportamientos, solo el ferromagnetismo y el ferrimagnetismo presentan magnetismo en ausencia de campos magnéticos externos, ya que estos materiales exhiben un momento magnético originado principalmente por los espines de los electrones cuya sumatoria es no nula, a diferencia del diamagnetismo y paramagnetismo, que persisten solo en presencia de campos magnéticos externos.

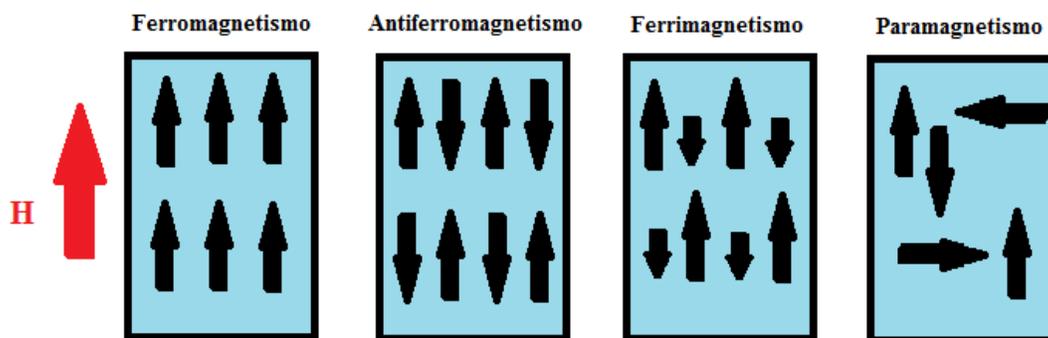


Figura 1. Tipos de comportamientos magnéticos en los materiales (H es campo magnético externo y las flechas son los momentos magnéticos).

A nivel macroscópico, aquellos materiales que son ferromagnéticos y ferrimagnéticos están constituidos por dominios magnéticos, los cuales se definen como regiones en las que se

encuentran todos los dipolos orientados en un mismo sentido. Dichos dominios determinan la magnetización total lograda en el material cuando se aplica un campo magnético externo y la magnetización remanente que continúa luego de retirarlo. A medida que se incrementa la intensidad del campo magnético externo, el material aumenta su magnetización hasta alcanzar un máximo, denominado magnetización de saturación (M_s). Cuando estos mismos materiales son disgregados al tamaño de las nanopartículas, conformadas por un solo dominio magnético, su comportamiento cambia al régimen denominado superparamagnético. Las partículas superparamagnéticas se caracterizan por presentar ausencia de magnetización residual cuando se retira el campo magnético externo, es decir, no presentan coercitividad (Figura 2). Dentro de los materiales que presentan comportamiento superparamagnético a nivel de nanopartículas se encuentran la magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (Fe_2O_3).

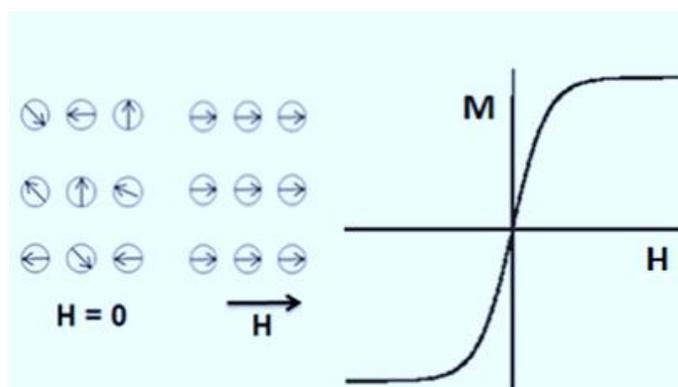


Figura 2. Ilustración de la interacción del momento magnético (M) con el campo magnético externo (H) en materiales superparamagnéticos [19].

La magnetita es una clase de óxido ferroso-férrico, de fórmula general Fe_3O_4 , que se encuentra en la naturaleza en forma de cristales cúbicos de color negro o como polvo negro rojizo. Se comporta como un material ferrimagnético a escala macroscópica, pero como superparamagnético a escala de nanométrica, cuando está constituido por dominios individuales. La magnetita presenta una estructura cristalina de espinela inversa con iones Fe^{+3} y Fe^{+2} distribuidos de manera distinta con diferentes números de coordinación con los oxígenos. En la Figura 3 se presenta la estructura de la magnetita con sus 32 oxígenos y 24 hierros por celda unitaria. Esta unidad consiste en 8 sitios tetraédricos ocupados por iones

Fe^{+3} , y 16 sitios octaédricos en los que se tiene una distribución de 8 iones Fe^{+3} y 8 iones Fe^{+2} [20].

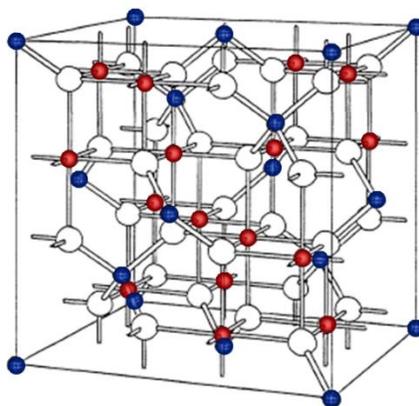


Figura 3. Estructura cristalina en espínela inversa de la magnetita. Átomos azules son Fe^{+3} tetraédricamente coordinados; átomos rojos son de Fe^{+2} y Fe^{+3} coordinados octaédricamente; los átomos blancos son oxígeno.[21]

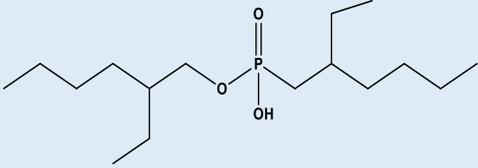
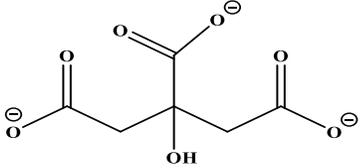
Las nanopartículas de magnetita (NPM) pueden ser obtenidas por variadas rutas sintéticas, siendo la coprecipitación de sales de hierro la más empleada debido a su sencillez, bajo costo de reactivos y bajo impacto al medio ambiente[22,23]. El método consiste en la coprecipitación simultánea de sales de Fe^{+3} y Fe^{+2} en medio básico. Dicho método posee una alta dependencia de los factores de síntesis, tales como el pH, la atmósfera de reacción, concentración, proporción de las sales de hierro y la agitación[24,25].

Las nanopartículas tienden a sufrir el fenómeno de agregación, que se debe a la tendencia de los sistemas dispersos con alta tensión superficial a disminuir la relación área/volumen formando agregados de menor energía. Además, las nanopartículas de magnetita pueden sufrir la pérdida parcial o completa de su poder magnético bajo ambiente oxidante o ácido, debido a la descomposición del óxido mixto o la transformación a otras especies, tales como la maghemita (Fe_2O_3) o goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$). Como solución a esta dificultad, se ha planteado realizar un proceso de estabilización con agentes químicos que se puedan fijar en la superficie de las nanopartículas mediante adsorción química o física, logrando un sistema más estable debido al efecto adicional de repulsión estérica, apantallamiento de las

interacciones dipolares y de Van der Waals que existen entre las nanopartículas sin estabilizar [26]. La estabilización es un ejemplo de funcionalización de nanopartículas de magnetita mediante agentes químicos específicos. Se ha utilizado una diversa variedad de agentes químicos para la funcionalización de nanopartículas de magnetita con diferentes fines, como lo son aminoácidos, derivados de silanos y ácidos carboxílicos.

Con el objetivo de estabilizar sistemas dispersos nanoparticulados se han utilizado derivados de ácidos carboxílicos, debido a que sus estructuras químicas aportan una repulsión estérica que favorece la estabilidad de las nanopartículas. En la Tabla 4 se presentan algunos agentes químicos derivados de ácidos empleados en la funcionalización de nanopartículas.

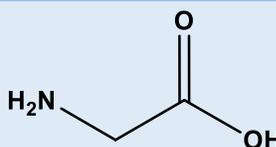
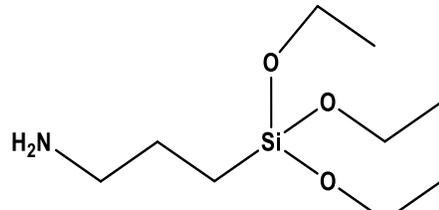
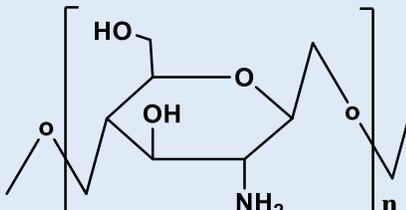
Tabla 4. Ejemplos de funcionalización de nanopartículas con grupos derivados de ácidos en su superficie.

| Nombre | Especie química | Uso | Referencia |
|---|--|----------------------------------|------------|
| Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con P507 |  <p style="text-align: center;">[P507]</p> | Adsorción de lantano | [27] |
| Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con citrato |  <p style="text-align: center;">[Citrato]</p> | Adsorción de lantánidos | [28] |
| Nanopartículas de óxidos de hierro funcionalizadas con ácido oleico |  <p style="text-align: center;">[Ácido oleico]</p> | Estabilización de nanopartículas | [29] |

Existen algunos estudios de funcionalización de nanopartículas con grupos derivados de amina en su superficie, destacando principalmente los ejemplos presentados en la Tabla 5.

El grupo funcional amino les otorga a las nanopartículas una interacción química específica con ciertos sustratos y, además, entrega la posibilidad de posteriores modificaciones químicas a partir de este grupo.

Tabla 5. Ejemplos de funcionalización de nanopartículas con grupos derivados de amina en su superficie.

| Nombre | Especie química | Uso | Referencia |
|--|---|--|------------|
| Nanopartículas de maghemita funcionalizadas con glicina |  <p>[Glicina]</p> | Remoción de cobre desde aguas residuales | [30] |
| Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro funcionalizadas con APTES |  <p>3-aminopropiltriethoxisilano</p> <p>[APTES]</p> | Adsorción de metales pesados | [31] |
| Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con quitosano |  <p>[Quitosano]</p> | Adsorción de cobre | [11] |

En este capítulo, se propone realizar la funcionalización de las NPM con los grupos amina terciaria y cuaternaria, con el fin de incluir una funcionalidad orgánica similar a los extractantes comerciales Alamine 336 y Aliquat 336, que son utilizados en la extracción por solventes para la recuperación de renio y molibdeno. Por otro lado, se propone funcionalizar las NPM con los grupos ácido carboxílico y organofosforado, con el fin de incluir una

funcionalidad orgánica similar a los extractantes comerciales derivados de ácidos, que son utilizados en la extracción por solventes para la recuperación de iones lantánidos.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas

2.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita

Como precursor para todas las rutas sintéticas se utilizaron nanopartículas de magnetita (NPM), cuya obtención se realizó mediante el método de coprecipitación de sales de hierro[24], de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se mezclaron volúmenes iguales de una solución de Fe (III) 0,2 M con una solución de Fe (II) 0,1 M en un vaso de precipitados de 500 mL, ambas soluciones preparadas inicialmente con agua desgasificada a pH 2. Posteriormente, se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 80°C y se agregó NH₃ concentrado hasta alcanzar un valor de pH 9, punto en el que se produce la formación de un precipitado negro correspondiente a las NPM. Se mantuvo la mezcla durante 30 minutos adicionales en atmósfera de N₂, a temperatura constante de 80°C y agitación mecánica a 300 rpm. Finalizada la síntesis, las NPM resultantes fueron decantadas magnéticamente, lavadas con tres porciones de agua destilada y reservadas para las etapas de funcionalización.

2.2.1.2 Funcionalización con el grupo amina terciaria

La funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria se realizó mediante dos rutas sintéticas diferentes, denominadas Método en etapas y Método directo, con el objetivo de evaluar las características de las nanopartículas obtenidas y escoger la más adecuada para realizar los experimentos de adsorción de renio y molibdeno en solución acuosa.

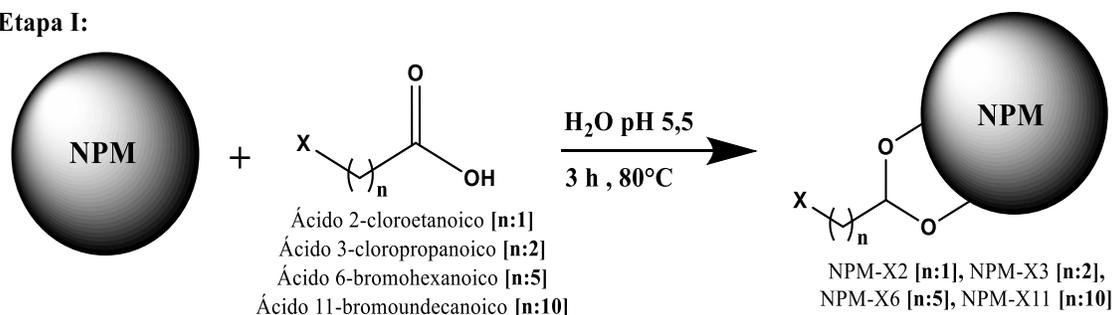
2.2.1.2.1 Método en etapas

La funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria mediante este método se llevó a cabo en dos etapas, según se indica en la Figura 4. En la etapa I se realizó la incorporación de grupo halógenos en la superficie de las NPM [32], mediante la reacción de 0,015 moles de derivados de ácido halogenados de cadena variable con 1 g de NPM dispersas en 100 mL de agua a pH 5,5. El proceso de síntesis se mantuvo durante 3 horas, bajo condiciones de agitación mecánica de 300 rpm, temperatura de 80°C y atmósfera de N₂. En la etapa II se obtuvo el grupo amina terciaria [33], mediante la reacción de 0,006 moles de clorhidrato de dimetilamina, 0,006 moles de carbonato de sodio monohidratado y 1 g de nanopartículas procedentes de la etapa I dispersas en 100 mL de acetonitrilo (ACN). Se mantuvo la reacción durante 5 horas adicionales en las condiciones descritas. Se utilizó la nomenclatura de la Tabla 6 para la identificación de las nanopartículas producto de las etapas I y II.

Tabla 6. Nomenclatura utilizada para las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina terciaria.

| Nanopartícula funcionalizada | Grupo adherido a la superficie |
|-------------------------------------|---|
| NPM-X2 | ácido 2-cloroetanoico |
| NPM-X3 | ácido 3-cloropropanoico |
| NPM- X6 | ácido 6-bromohexanoico |
| NPM-X11 | ácido 11-bromoundecanoico |
| NPM-AT2 | Producto de la reacción de NPM-X2 con dimetilamina |
| NPM-AT3 | Producto de la reacción de NPM-X3 con dimetilamina |
| NPM-AT6 | Producto de la reacción de NPM-X6 con dimetilamina |
| NPM-AT11 | Producto de la reacción de NPM-X11 con dimetilamina |

Etapa I:



Etapa II:

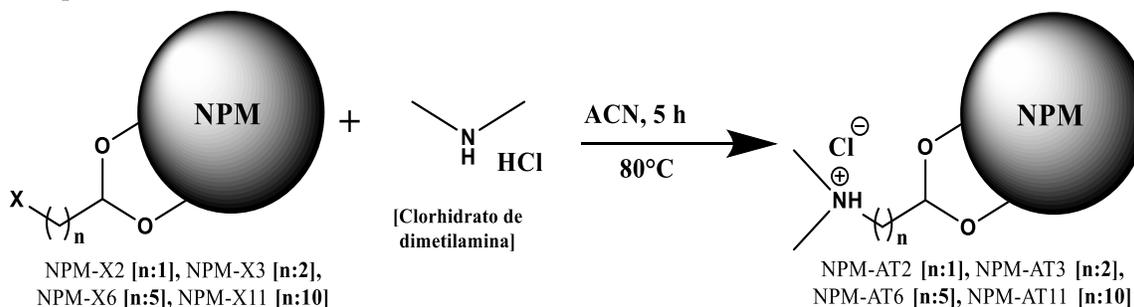


Figura 4. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria mediante el método con precursor (etapa I y etapa II).

2.2.1.2.2 Método directo

Para lograr la incorporación del grupo amina terciaria, se hicieron reaccionar 0,015 moles de clorhidrato de N, N dimetilglicina con 1 g de NPM dispersas en 100 mL de agua a pH 5,5. La reacción se mantuvo durante 3 h con agitación mecánica de 300 rpm, temperatura de 80°C y atmósfera de N₂, según se indica en el esquema de la Figura 5.

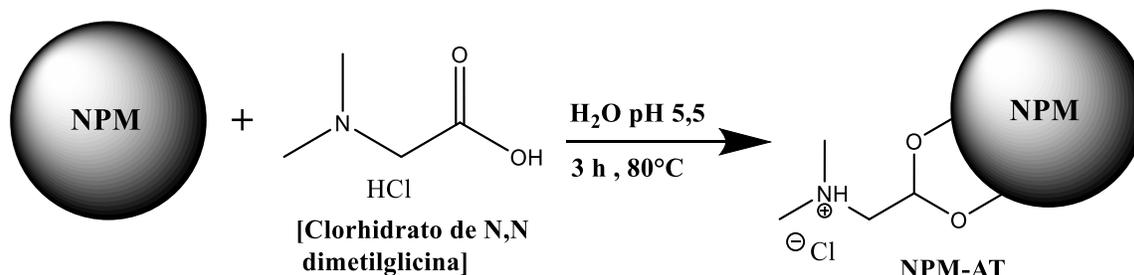


Figura 5. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria.

2.2.1.3 Funcionalización con el grupo amina cuaternaria

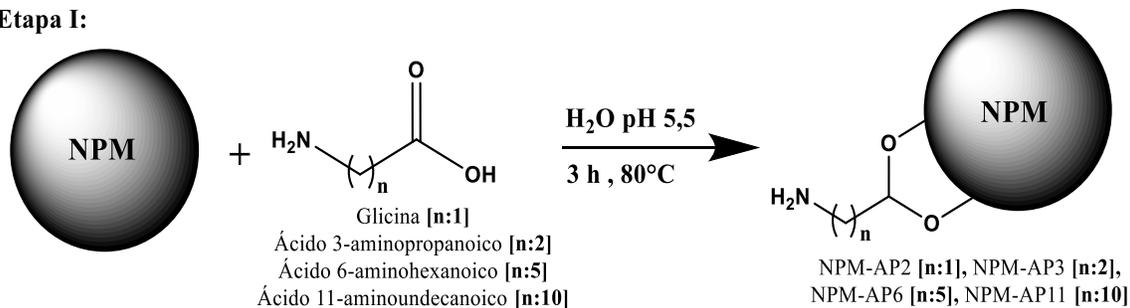
2.2.1.3.1 Método en etapas

Al igual que en la sección 2.2.1.2.1, la funcionalización de las NPM con el grupo amina cuaternaria mediante este método se realizó en dos etapas, tal como se indica en la Figura 6. En la etapa I se realizó la incorporación del grupo amina primaria en la superficie de las NPM [34], mediante la reacción de 0,015 moles de derivados de aminoácidos de cadena variable con 1 g de NPM, en medio acuoso a pH 5,5. La reacción se mantuvo durante 3 horas con agitación mecánica de 300 rpm, temperatura de 80°C y atmósfera de N₂. En la etapa II se realizó la metilación exhaustiva del grupo amina primaria anteriormente incorporado, con el fin de obtener la funcionalidad orgánica amina cuaternaria. Para esto, se hicieron reaccionar 0,013 moles de yoduro de metilo, 0,010 moles de carbonato de sodio monohidratado y 1 g de las nanopartículas procedentes de la etapa anterior dispersas en 100 mL de acetonitrilo (ACN). La reacción se mantuvo durante 4 horas con agitación mecánica de 300 rpm y a temperatura ambiente. Para la descripción de las nanopartículas funcionalizadas se utilizó la nomenclatura de la Tabla 7.

Tabla 7. Nomenclatura utilizada para las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria.

| Nanopartícula funcionalizada | Grupo adherido a la superficie |
|------------------------------|---|
| NPM-AP2 | Glicina |
| NPM-AP3 | Ácido 3-aminopropanoico |
| NPM- AP6 | Ácido 6-aminohexanoico |
| NPM-AP11 | Ácido 11-aminoundecanoico |
| NPM-AC2 | Producto de la reacción de NPM-AP2 con CH ₃ I |
| NPM-AC3 | Producto de la reacción de NPM-AP3 con CH ₃ I |
| NPM-AC6 | Producto de la reacción de NPM-AP6 con CH ₃ I |
| NPM-AC11 | Producto de la reacción de NPM-AP11 con CH ₃ I |

Etapa I:



Etapa II:

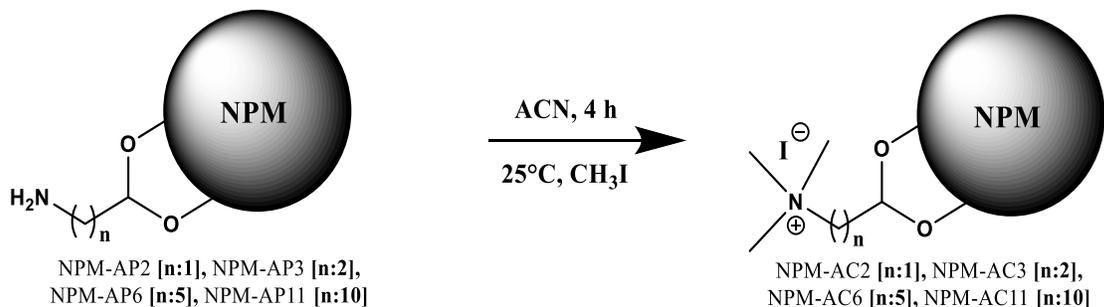


Figura 6. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina cuaternaria mediante el método en etapas (etapas I y II).

2.2.1.3.2 Método directo

Para incorporar el grupo amina cuaternaria mediante el método directo [35], se hicieron reaccionar 0,015 moles del reactivo betaína con 1 g de NPM dispersas en 100 mL de agua a pH 5,5. La reacción se mantuvo durante 3 h y con agitación mecánica de 300 rpm, temperatura de 80°C y atmósfera de N₂, tal como se indica en la Figura 7.

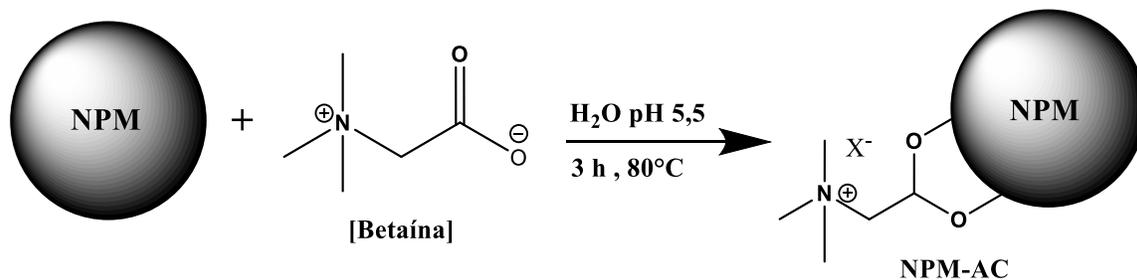


Figura 7. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo amina cuaternaria mediante el método directo.

2.2.1.4 Funcionalización con el grupo ácido carboxílico (NPM-ACO)

Para incorporar el grupo ácido carboxílico en la superficie de las NPM, se hicieron reaccionar 0,0042 moles de ácido nitrilotriacético (NTA) con 1 g de NPM dispersas en 100 mL de agua a pH 5,5. La reacción se mantuvo bajo agitación mecánica (300 rpm), atmósfera de N₂ y temperatura de 80°C durante 3 h, tal como se indica en el esquema de la Figura 8.

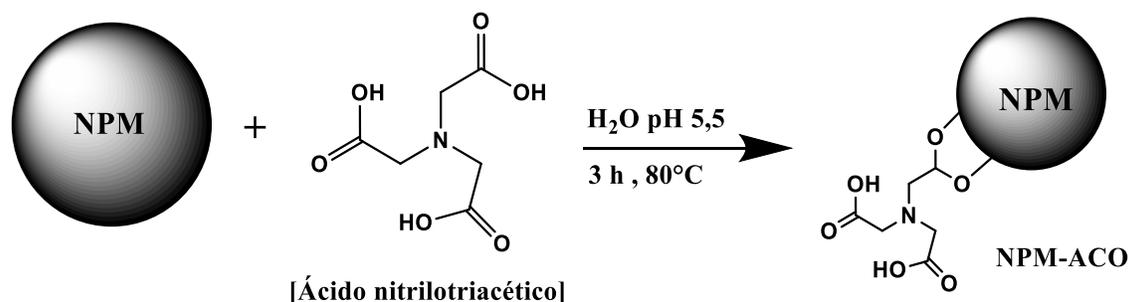


Figura 8. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo ácido carboxílico.

2.2.1.5 Funcionalización con el grupo ácido organofosforado (NPM-APO)

Para incorporar el grupo ácido organofosforado en la superficie de las NPM, se hicieron reaccionar 0,002 moles de ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) con 1 g de NPM dispersas en 100 mL de agua a pH 5. La reacción se mantuvo bajo agitación mecánica (300 rpm), atmósfera de N₂ y temperatura de 80°C durante 3 h, tal como se indica en el esquema de la Figura 9.

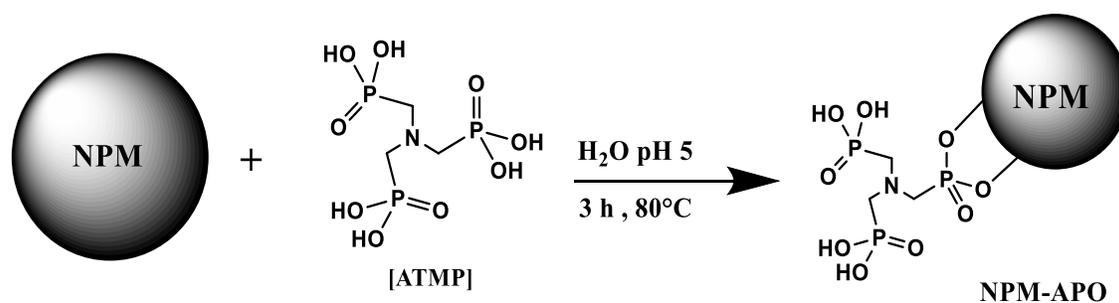


Figura 9. Esquema de síntesis para la funcionalización de las NPM con el grupo ácido organofosforado.

2.2.1.6 Metodologías de caracterización

a. 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 EDX, STEM y cámara CCD. Las muestras fueron almacenadas en suspensión acuosa y depositadas en grillas de Cu para su medición. El procesamiento de las imágenes se realizó mediante el software ImageJ. La distribución de tamaños se realizó en base a 5-6 imágenes de las partículas obtenidas para la misma muestra determinando los diámetros observados.

b. Análisis termogravimétrico (TGA)

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

c. Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo de las nanopartículas fueron obtenidas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) aplicando un campo magnético entre -6000 y 6000 Oe, y midiendo la magnetización provocada en la muestra. Este equipo requiere el uso de muestra seca, dado que expresa los resultados en función de la masa considerada.

d. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

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

e. Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS se determinaron mediante un espectrómetro de fotoelectrones marca Physical Electronics modelo 1257. El procesamiento de los espectros y el ajuste de curvas se realizaron con el software CASA XPS.

f. Determinación de potencial zeta

La determinación del potencial zeta de todas las nanopartículas se obtuvo mediante el equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern. Las muestras se almacenaron en suspensión acuosa y se ajustaron a pH 2,4,6,8 y 10.

g. Estudio de la estabilidad química de las nanopartículas

Para evaluar la estabilidad química se procedió a mezclar 50 mg de nanopartículas con 50 mL de agua a diferentes valores de pH (1 a 10) durante 24 horas bajo agitación orbital. Finalizado el tiempo de contacto se decantaron magnéticamente las nanopartículas y se determinó la cantidad de hierro remanente en la solución acuosa final.

2.2.2 Cuantificación de hierro

La cantidad de hierro presente en solución acuosa se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica utilizando el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900AA. Las mediciones se realizaron bajo las condiciones indicadas en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros instrumentales utilizados en la cuantificación de hierro mediante espectrofotometría de absorción atómica.

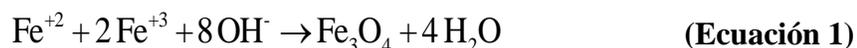
| Elemento | Longitud de onda[nm] | Flujo reductor/oxidante [L/min] | Rango de la curva de calibración |
|-----------------|-----------------------------|--|---|
| Fe | 248,33 | 7,5/6 | 0,1-6 ppm |

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Nanopartículas de magnetita (NPM)

2.3.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita

Parte del objetivo principal de esta tesis es obtener nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de ácidos y aminas. Para lograr este objetivo, en primer lugar, se sintetizaron nanopartículas de magnetita (NPM) como estructura base, para luego modificar su superficie con los agentes químicos de funcionalización. Las NPM se obtuvieron mediante el método de coprecipitación, que consiste en la precipitación simultánea en medio básico de los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} como un óxido mixto Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). La síntesis se fundamenta en la reacción química dada por la Ecuación 1:



Este método de síntesis presenta varias ventajas, tales como bajos costos de reactivos, facilidad de aplicación e impacto ambiental relativamente bajo. Sin embargo, el éxito de su obtención depende de varios factores como lo son el pH de precipitación, concentración de sales de hierro y atmósfera de reacción, entre otras. Estos factores fueron optimizados en un trabajo anterior[36]. Sin embargo, probablemente las nanopartículas preparadas podrían presentar un pequeño contenido de maghemita, producido por la oxidación parcial de la magnetita en presencia de oxígeno del ambiente.

2.3.1.2 Caracterización de las nanopartículas de magnetita (NPM)

2.3.1.2.1 HR-TEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) es una técnica que permite determinar las propiedades morfológicas de las nanopartículas tales como: tamaño, forma y composición química (con detector EDX). El equipo genera un haz de electrones de alta energía que atraviesa la muestra observada y la sombra de detalles finos es capturada en

una pantalla. Esta técnica entrega información detallada de la morfología y composición de la muestra. Los resultados de las mediciones de HR-TEM obtenidas para las NPM se presentan en la Figura 10.

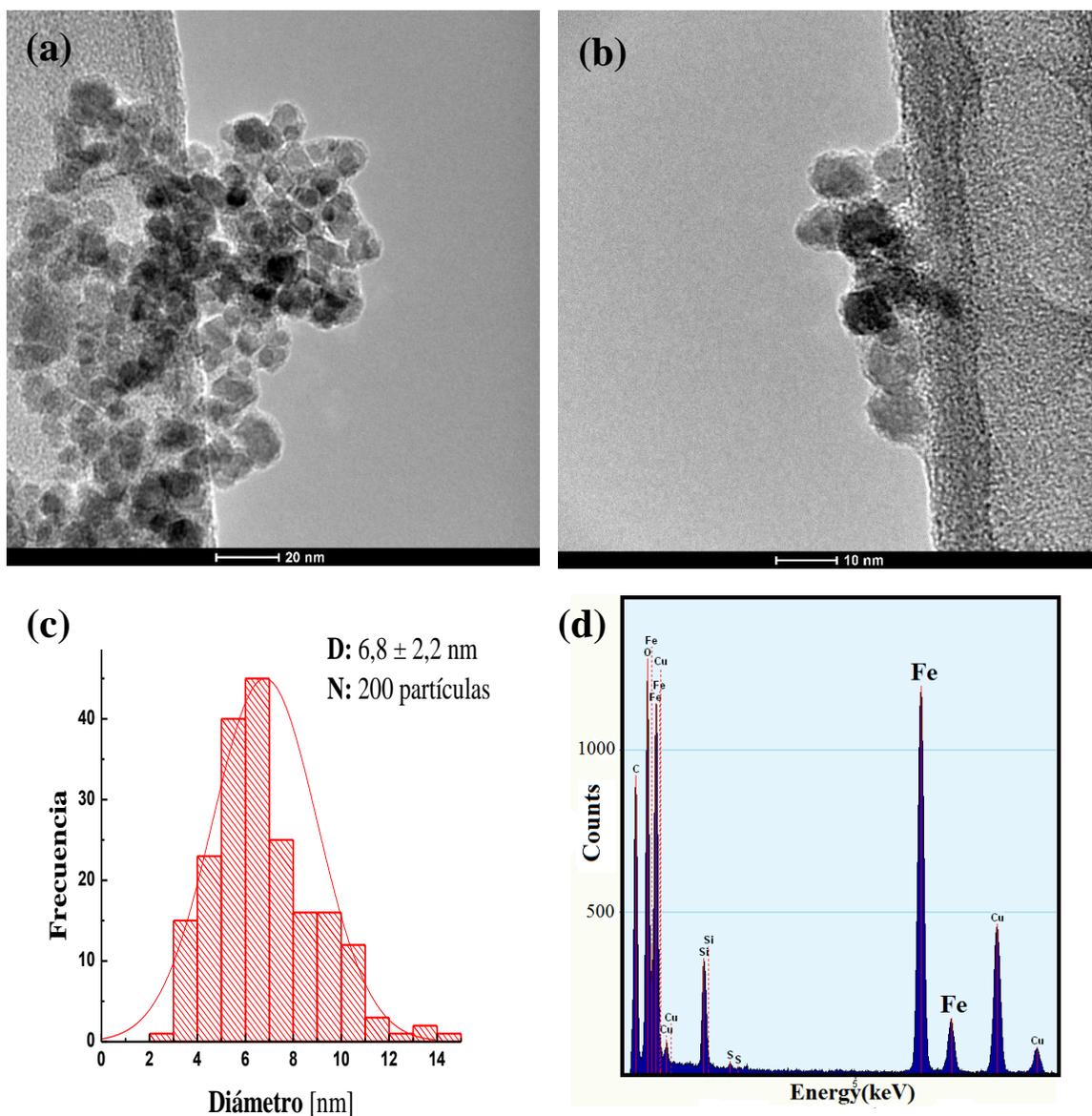


Figura 10. Imágenes (a y b) HR-TEM de las NPM obtenidas con diferente grado de acercamiento, (c) distribución de tamaños y (d) análisis EDX.

Dado que las nanopartículas deben ser secadas sobre una grilla para ser observadas por la técnica HR-TEM, se presentan altos grados de aglomeración (Figura 10.a) que no

necesariamente se exhiben cuando están dispersas en fase acuosa. En las imágenes a y b de la Figura 10 se observa que las nanopartículas de magnetita tienen una morfología con tendencia esférica y que, además, presentan aglomerados del orden de los 100 nm. Estas agrupaciones están compuestas a su vez por partículas individuales más pequeñas, con diámetro promedio de 6,8 nm, aproximadamente, tal como se determina del análisis de la distribución de tamaños presentado en la Figura 10.c. Por otro lado, el espectro EDX (Figura 10.d) muestra que las nanopartículas están compuestas principalmente por hierro y oxígeno, pertenecientes a la estructura de la magnetita. Además, se pueden apreciar otras señales correspondientes a la grilla de cobre utilizada en la medición e impurezas procedentes de la síntesis.

2.3.1.2.2 Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo consisten en la medición de la magnetización lograda en una muestra cuando se aplican diferentes intensidades de un campo magnético externo. Se efectúa un barrido de intensidad gradual creciente del campo externo hasta alcanzar un valor máximo de magnetización en la muestra, denominado magnetización de saturación (M_s). Posteriormente, el campo externo disminuye gradualmente hasta cero Oe, luego se invierte y se incrementa negativamente hasta la nueva máxima saturación, en el sentido contrario. La magnitud de campo inverso necesario para desmagnetizar la muestra se denomina coercitividad, mientras que la magnitud de magnetización que retiene cuando no hay campo aplicado se llama magnetización remanente. Valores nulos de coercitividad y magnetización remanente son requisitos fundamentales para que las nanopartículas sean superparamagnéticas, lo que indica que están constituidas por un solo dominio magnético. Este tipo de curvas se obtienen en un equipo denominado Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), el cual caracteriza materiales magnéticos y únicamente exige que el usuario ingrese la masa seca de la muestra a determinar. Las curvas de magnetismo obtenidas para las NPM se presentan en la Figura 11. La curva de tipo sigmoideal obtenida para las NPM se asemeja a las curvas típicas registradas en bibliografía, con un valor de M_s de 60 emu/g [37], que coincide con el rango reportado por los autores que ocupan el método de síntesis de la coprecipitación y es menor al que presenta la magnetita a escala macroscópica (92 emu/g)

[38]. Una revisión más detallada de la curva de magnetismo de la Figura 11 revela un valor de coercitividad muy próximo a cero (5 Oe) y un valor de magnetización residual (M_r) de 0,31 emu/g, ambos considerados en el rango del error experimental. Debido a que los valores estimados de la curva de magnetismo son cercanos a cero, es posible aseverar que las nanopartículas son superparamagnéticas.

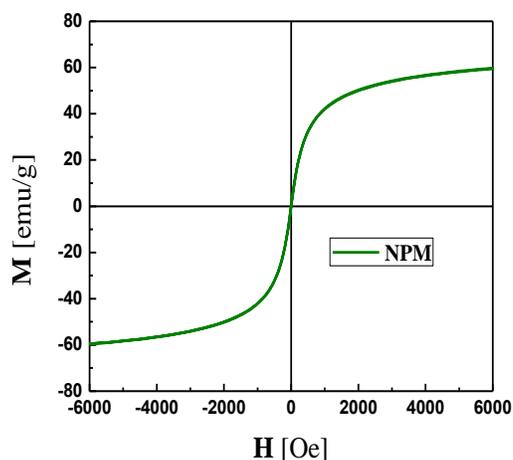


Figura 11. Curva de magnetismo obtenida para las NPM.

2.3.1.2.3 FTIR

Se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja (FTIR) con el objetivo de identificar la presencia de los enlaces característicos correspondientes a los componentes de la estructura química de la magnetita, obteniendo el espectro de la Figura 12.

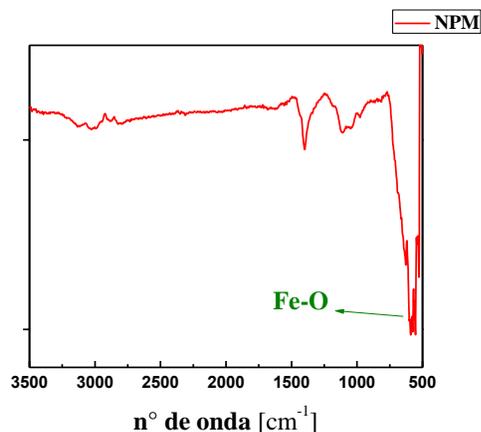


Figura 12. Espectro infrarrojo obtenido para las NPM.

En el espectro de la Figura 12, se identifica principalmente la señal a 550 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Fe-O, que es característica de óxidos de hierro, como la magnetita[20]. Las señales que se observan a 3029 y 3135 cm^{-1} se pueden asociar a la presencia de grupos OH correspondientes a moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las NPM y que se encontrarían formando puentes de hidrógeno [39].

2.3.1.2.4 Potencial zeta

Para identificar los cambios en la carga superficial de las nanopartículas de magnetita, se realizó el estudio de las curvas de potencial zeta en función del pH de la fase acuosa. En la Figura 13 se presenta la curva obtenida para las NPM.

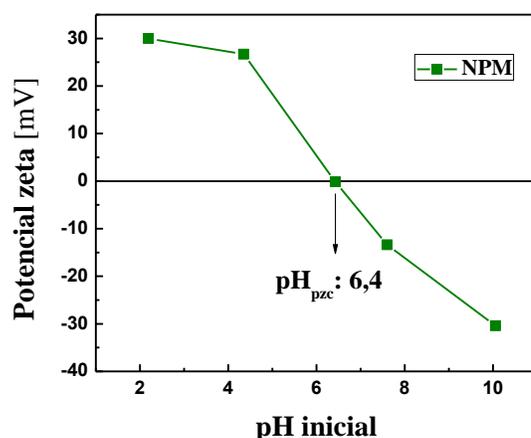


Figura 13. Curva de potencial zeta de las NPM en función del pH de la fase acuosa.

El comportamiento químico y la variación de la carga superficial de las NPM depende de los grupos hidroxilos (Fe-OH) presentes en su superficie, tal como se indica en la Figura 14. La presencia de estos grupos hidroxilos, fue corroborada mediante el espectro FTIR presentado en la Figura 12.

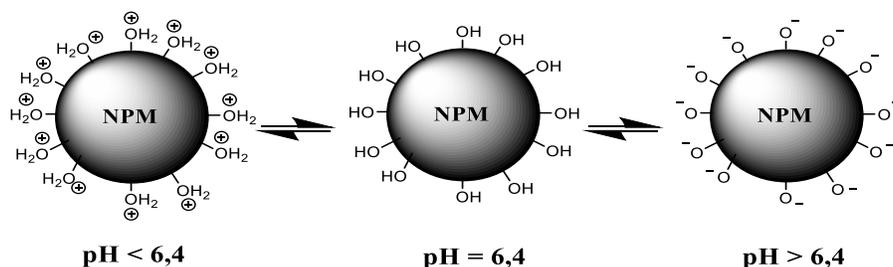


Figura 14. Variación de la carga superficial de las NPM en función del pH de la solución acuosa.

Tal como se indica en la Figura 14, las NPM en solución acuosa presentan grupos hidroxilos en su superficie que son químicamente activos y dependiendo del pH del medio se encontrarán en su forma protonada (Fe-OH_2^+), neutra (Fe-OH) o desprotonada (Fe-O^-). El valor de pH donde las cargas se encuentran neutras se denomina potencial de carga cero (pH_{pzc}), que en el caso de la magnetita tiene un valor en el rango de 6,0-7,9, siendo en esta condición donde las nanopartículas son inestables y tienden a flocular y formar agregados, mientras que a valores de pH alejados del pH_{pzc} se produce una repulsión eléctrica entre las nanopartículas, logrando alcanzar una suspensión de estabilidad adecuada[40]. A partir de la curva de potencial zeta se determinó un valor de pH_{pzc} igual a 6,4 para las NPM sintetizadas en esta tesis, encontrándose dentro del rango reportado por otros autores en la bibliografía [41].

2.3.1.2.5 Estabilidad química

Se evaluó la estabilidad química de las NPM, cuando se suspenden en fase acuosa a diferentes valores de pH, con el objetivo de establecer las condiciones adecuadas para su posterior funcionalización, y evitar su deterioro y degradación. Se usó como indicador de la descomposición de las NPM la concentración de hierro en fase acuosa, producto del hierro lixiviado. Los resultados fueron expresados como porcentaje de hierro lixiviado, obtenido como la cantidad de Fe en solución por masa de nanopartícula, en función del pH, tal como se indica en la Figura 15.

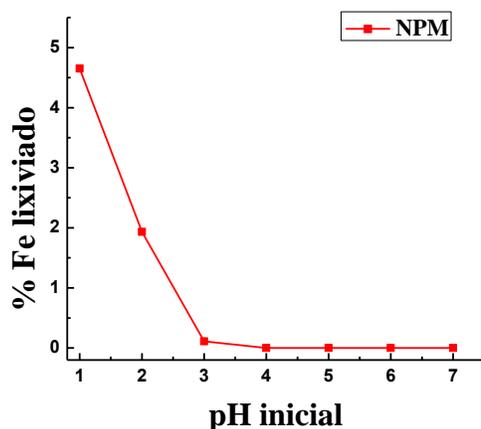


Figura 15. Estabilidad química de las nanopartículas de magnetita (NPM).

Un análisis global de la curva de estabilidad química de las NPM permite identificar que la mayor pérdida de hierro se produce en el rango de pH 1-3. Esta pérdida se encuentra asociada a la descomposición de la magnetita a consecuencia del medio ácido. Otros autores proponen que la cinética de descomposición de la magnetita en medio ácido aumenta cuando el tamaño de las partículas disminuye, debido a la mayor área superficial que expone el material hacia el medio acuoso. Considerando que a pH 3 se observa menor descomposición de las NPM, se decidió realizar su funcionalización entre este valor y superiores.

2.3.2 Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de aminas

2.3.2.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas

Las NPM fueron funcionalizadas en su superficie con los grupos amina terciaria y cuaternaria según los procedimientos establecidos en las secciones 2.2.1.2 y 2.2.1.3, respectivamente. Para diferenciar las nanopartículas se utilizaron las nomenclaturas especificadas en las Tablas 6 y 7.

2.3.2.1.1 Funcionalización con el grupo amina terciaria

La funcionalización de las NPM con el grupo amina terciaria se realizó mediante los métodos en (a) etapas y (b) directo, según se indica en las secciones 2.2.1.2.1 y 2.2.1.2.2, respectivamente, generando los productos NPM-AT2, NPM-AT3, NPM-AT6, NPM-AT11 y NPM-AT, definidos en la Tabla 6. Las nanopartículas que se obtuvieron en cada etapa de síntesis, indicadas en los esquemas de las Figuras 4 y 5, fueron caracterizadas mediante las técnicas FTIR y potencial zeta, con el objetivo de identificar la presencia de las especies químicas incorporadas a la superficie de las NPM.

2.3.2.1.1.1 Método en etapas

Este método para el recubrimiento con aminas terciarias fue llevado a cabo en dos etapas. En la etapa I se funcionalizaron las NPM precursoras con derivados halogenados de ácidos carboxílicos, obteniendo los productos NPM-X2, NPM-X3, NPM-X6 y NPM-X11. En la etapa II se hizo reaccionar dimetilamina con el grupo halógeno de las nanopartículas obtenidas en la etapa I, con el objetivo de formar el grupo amina terciaria en la superficie de las NPM, dando lugar a los productos NPM-AT2, NPM-AT3, NPM-AT6 y NPM-AT11. Los espectros infrarrojos de las nanopartículas resultantes de las etapas I y II, se presentan en la Figura 16.

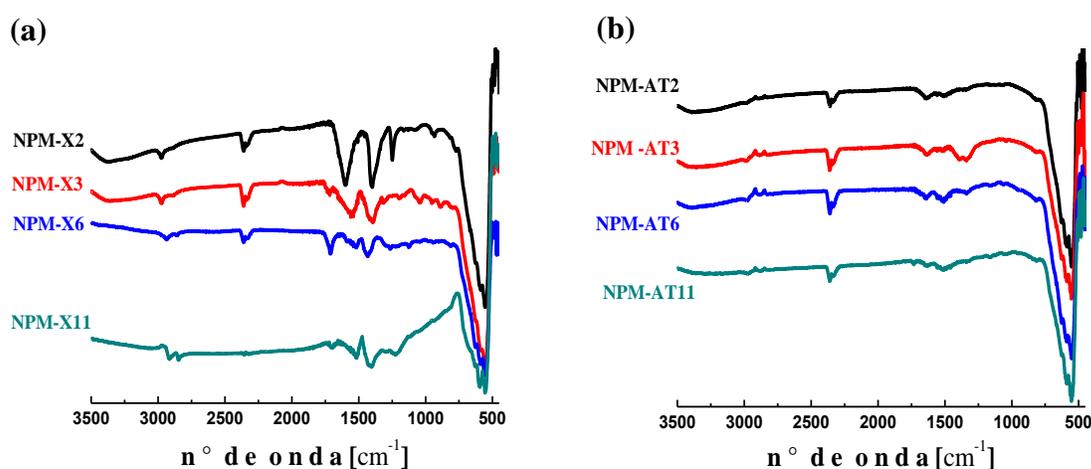


Figura 16. Espectros infrarrojos de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y (b) etapa II.

En los espectros de las Figuras 16.a y 16.b se identifica a 550 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración del enlace Fe-O-Fe, que es característica de la magnetita y que ya fue reportada en la sección 2.3.1.2.3. En los espectros de la Figura 16.a correspondientes a las nanopartículas obtenidas en la etapa I, se observan las bandas características de los grupos metilénicos (CH) y el complejo tipo acetal formado por el grupo carboxilato (OCO^-) y la superficie de las NPM, pertenecientes a los derivados halogenados de ácidos utilizados a 2900 cm^{-1} y $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estudios previos de Deacon y colaboradores [42] indican que el tipo de interacción entre el grupo OCO^- y los átomos de hierro presentes en la superficie de las NPM, puede ser clasificado según la diferencia de las frecuencias ($\Delta\nu_{\text{OCO}}$) de las bandas asociadas al grupo OCO^- (banda asimétrica y simétrica), dando cuenta de interacciones monodentadas ($\Delta\nu_{\text{OCO}}: 200\text{-}320\text{ cm}^{-1}$), enlace bidentado tipo puente ($\Delta\nu_{\text{OCO}}: 140\text{-}190\text{ cm}^{-1}$) y quelato bidentado ($\Delta\nu_{\text{OCO}} \leq 110\text{ cm}^{-1}$), tal como se indica en la Figura 17.

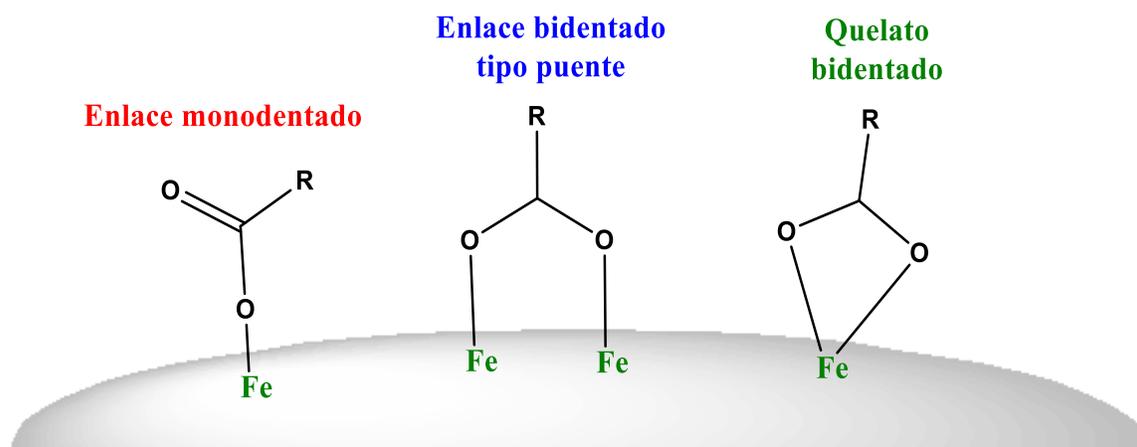


Figura 17. Tipos de uniones entre ácidos carboxílicos y los átomos de hierro superficiales de la magnetita.

En el caso de las nanopartículas obtenidas en la etapa I se observa que el valor de $\Delta\nu_{\text{OCO}}$ se encuentra en el rango de $110\text{-}129\text{ cm}^{-1}$, dando cuenta de una posible interacción mediante quelato entre el grupo OCO^- y la superficie de las NPM, tal como se indica en la Figura 18.a. Este mismo hecho se ve corroborado al comparar el espectro de los derivados halogenados

de ácidos carboxílicos puros con los espectros de las nanopartículas obtenidas en la etapa I, dado que desaparece la señal C=O (1700 cm^{-1}) correspondiente a los ácidos carboxílicos [43]. En los espectros de la Figura 16.b, correspondientes a las nanopartículas obtenidas en la etapa II, se observan nuevamente las bandas características de los enlaces Fe-O, C-H y complejo tipo acetal formado por el grupo carboxilato (OCO^-) y la superficie de las NPM, dando cuenta de la presencia de los grupos derivados de ácido incorporados en la etapa I. Además se observan bandas de baja intensidad en el rango de $1050\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$, correspondientes al enlace C-N perteneciente al grupo amina terciaria, formado por la reacción entre dimetilamina y el grupo halógeno proveniente de los derivados ácidos [44]. En el caso de las nanopartículas obtenidas en la etapa II, se observa que el valor de $\Delta\nu_{\text{OCO}}$ también se encuentra en el rango de $110\text{-}129\text{ cm}^{-1}$, dando cuenta de una posible interacción mediante quelato bidentado, tal como se indica en la Figura 18.b.

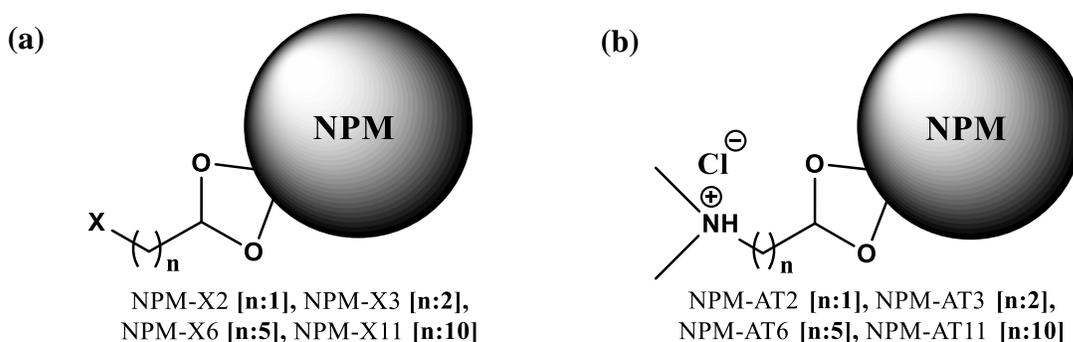


Figura 18. Estructuras químicas de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y en la (b) etapa II.

Para identificar los cambios en la carga superficial de las nanopartículas obtenidas en las etapas I y II, se realizó el estudio de las curvas de potencial zeta en función del pH, logrando los resultados que se indican en la Figura 19.

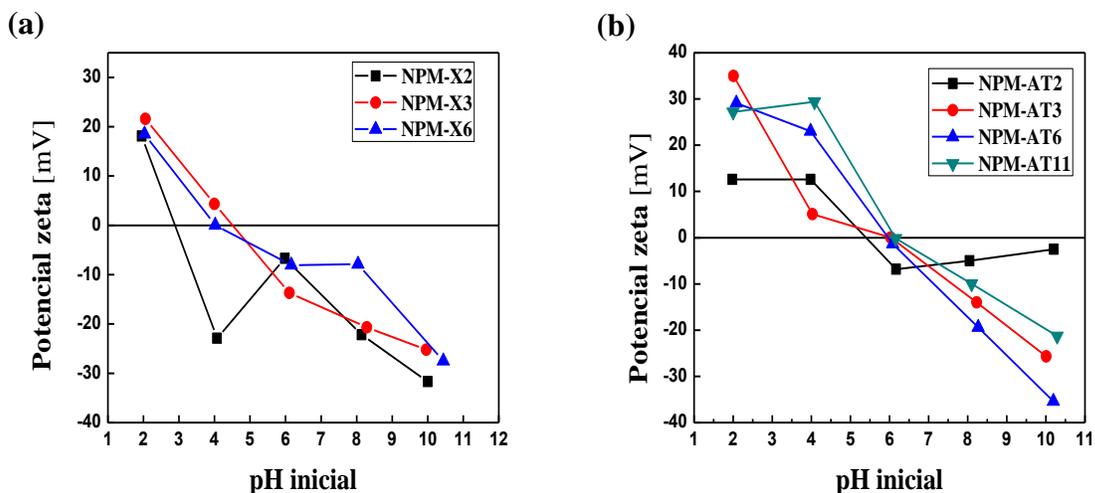


Figura 19. Curvas de potencial zeta respecto al pH de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y en la (b) etapa II.

Con respecto a las nanopartículas obtenidas en la etapa I, se observa en la Figura 19.a que el pH_{pzc} se desplaza a valores menores (2,8-4) en comparación al pH_{pzc} reportado para las NPM. Este hecho ha sido reportado por otros autores en trabajos de funcionalización con derivados de ácidos carboxílicos y se produce por la presencia de un exceso de moléculas de ácidos carboxílicos sin adsorber en la superficie de las nanopartículas [45,46], tal como se indica en la Figura 20. Cabe destacar que el producto NPM-X11 no fue posible dispersarlo en forma estable en la fase acuosa. Dado que presenta una cadena hidrocarbonada muy larga, posee un carácter demasiado lipofílico, haciéndolo incompatible con la fase acuosa.

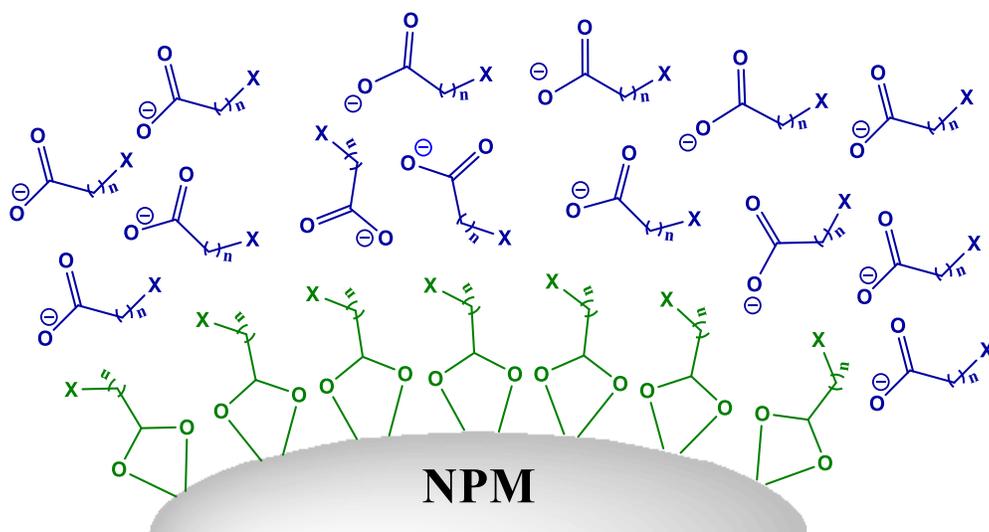


Figura 20. Esquema de la superficie de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos derivados de ácido halogenados.

En la Figura 19.b se presentan las curvas de potencial zeta correspondientes a las nanopartículas obtenidas en la etapa II, donde se observa un aumento en los valores del pH_{pzc} (5,4-6,5) en relación con los precursores obtenidos en la etapa I. Este cambio se debe probablemente a la formación del grupo amina terciaria o al exceso de moléculas de dimetilamina presentes en la superficie de las nanopartículas (Figura 21). Esta vez sí fue posible medir la curva de potencial zeta para NPM-AT11 a diferencia de su precursor NPM-X11, debido al cambio de su comportamiento en suspensión acuosa (cambio de hidrofóbico a hidrofílico), proporcionado por la formación en la superficie de las nanopartículas de una especie de mayor polaridad como lo es el grupo amina terciaria.

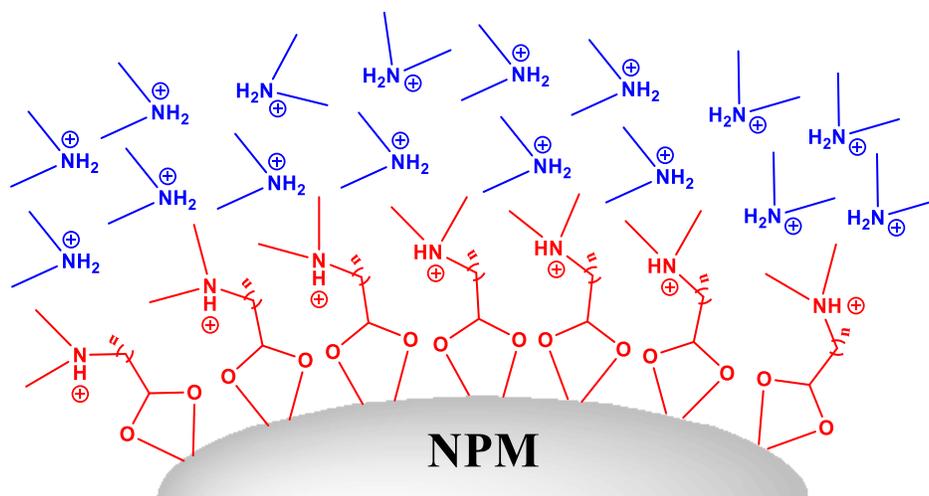


Figura 21. Esquema de la superficie de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos halógenos posterior a la reacción con dimetilamina.

2.3.2.1.1.2 Método directo

En este método de funcionalización, se hizo reaccionar directamente las nanopartículas de magnetita con el reactivo N, N dimetilglicina, obteniendo como producto a NPM-AT, cuya estructura química se presenta en la Figura 22.

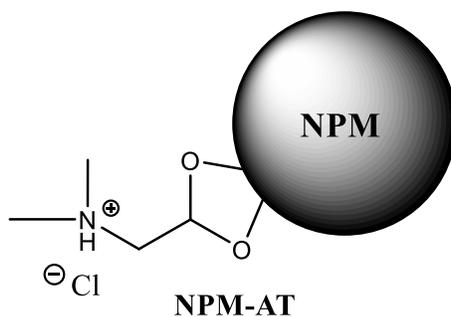


Figura 22. Estructura química de NPM-AT.

Con el objetivo de verificar el producto de síntesis se obtuvo el espectro FTIR y la curva de potencial zeta en función del pH para las NPM-AT, tal como se observa en la Figura 23.

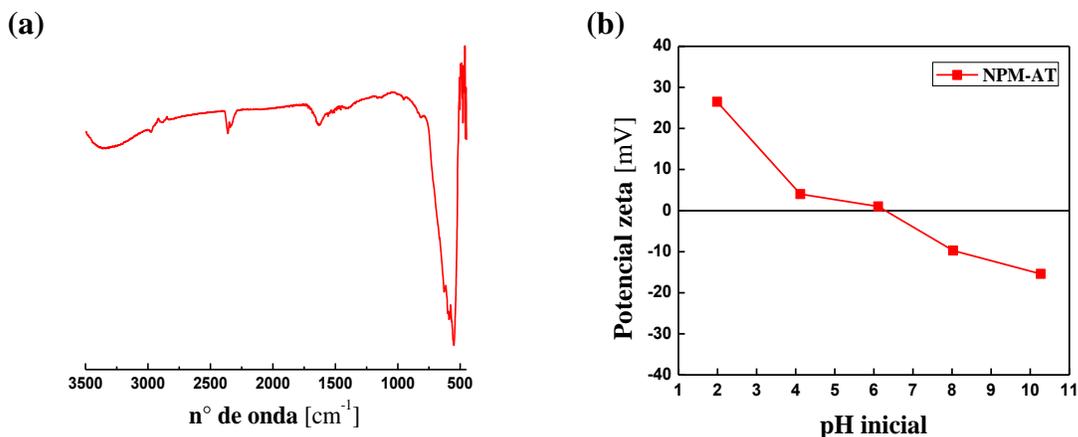


Figura 23. (a) Espectro infrarrojo y (b) curva de potencial zeta con respecto al pH de las NPM-AT.

En el espectro de la Figura 23.a se observan las bandas características de los enlaces Fe-O (551 cm⁻¹), C-H (2970 cm⁻¹), complejo formado por el grupo carboxilato (OCO⁻) y la superficie de las NPM (1516 y 1636 cm⁻¹) y C-N (1142 cm⁻¹), dando cuenta de la presencia de la N,N dimetilglicina adsorbida en la superficie de las NPM [47]. Con respecto a la diferencia de las señales pertenecientes al grupo OCO⁻ se obtuvo un valor de 120 cm⁻¹, lo que indica una posible interacción de quelato bidentado, tal como se indica en la Figura 22. Este hecho también se ve corroborado al comparar el espectro de la N,N dimetilglicina pura con el espectro de las NPM-AT, dado que desaparece la señal C=O (1700 cm⁻¹) correspondiente a la parte ácido carboxílico de la estructura [44].

Con respecto al potencial zeta, en la curva de la Figura 23.b se observa un valor de pH_{pzc} de 6,3 para las NPM-AT, el cual es ligeramente menor que el obtenido para las NPM y por otro lado, muy cercano al rango de valores de pH_{pzc} correspondientes a las nanopartículas de magnetita precursoras. Si bien no se aprecian cambios significativos en las curvas de potencial zeta, la espectroscopía infrarroja entrega información suficiente para corroborar la presencia de la N,N dimetilglicina adsorbida en la superficie de las NPM.

2.3.2.1.1.3 Estabilidad química de las nanopartículas y pruebas preliminares de adsorción con molibdeno (VI)

Como experimentos complementarios, se evaluó la estabilidad química y la efectividad de adsorción de molibdeno de las diferentes nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria (NPM-AT2, NPM-AT3, NPM-AT6, NPM-AT11 y NPM-AT).

Para evaluar la descomposición química se pusieron en contacto por 24 horas las nanopartículas con volúmenes fijos de agua a distintos valores de pH y una vez finalizado el tiempo de contacto, se determinó la cantidad de hierro presente en la fase acuosa. Los resultados se expresan como porcentaje de hierro en solución, tal como se indica en la Figura 24.

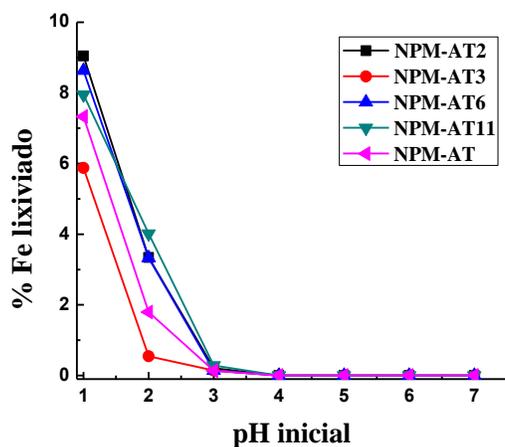


Figura 24. Estabilidad química de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria a diferentes valores de pH.

Dado que la magnetita es un óxido que sufre descomposición química en medios ácidos, se planteó esta serie de experimentos con el objetivo de evaluar la magnitud del ataque a diferentes niveles de pH y el grado de protección que le otorga la capa de recubrimiento. En la Figura 24 se observa que las nanopartículas sufren la mayor pérdida de hierro a pH 1 (8-9%), mientras que a valores de pH mayores el nivel de descomposición disminuye significativamente. A partir de pH 3 no se detectan pérdidas considerables ($\leq 0,3\%$). Teniendo en cuenta estos antecedentes, se decidió realizar los estudios preliminares de adsorción a pH

3, con el fin de minimizar la descomposición del material. Estas condiciones se escogieron según los resultados reportados en la extracción de molibdeno mediante Aliquat 336 y Alamine 336 por SX [46,47].

Se realizaron estudios preliminares de adsorción (Figura 25) con el fin de evaluar la efectividad de remoción de Mo (VI) en solución acuosa mediante las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria. Los resultados de adsorción fueron expresados como capacidad de carga, valor que permite determinar la masa de la especie retenida por una determinada masa de material adsorbente, relación dada por la Ecuación 2.

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_r)}{M} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde q es la capacidad de carga de las nanopartículas funcionalizadas ($\text{mg Mo/g adsorbente}$), V es el volumen de la alimentación (L), C_0 y C_r son las concentraciones del ión metálico en la alimentación y solución acuosa final (mg/L) y M es la masa de nanopartículas utilizadas (g). En los experimentos de adsorción se utilizaron 100 mL de solución de alimentación de Mo (VI) de 100 mg/L a pH 3, 200 mg de masa de nanopartículas y 600 rpm de velocidad de agitación durante un tiempo de contacto de 1 h.

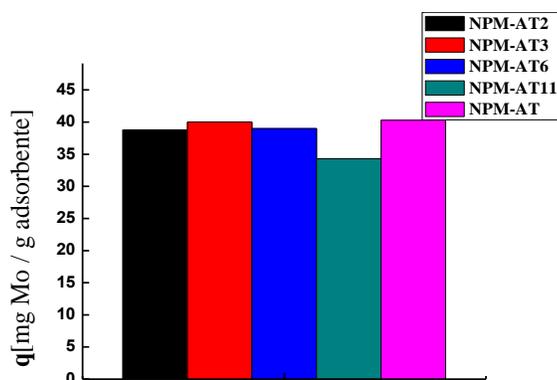


Figura 25. Grado de adsorción de Mo (VI) a pH 3 mediante nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria.

En la Figura 25 se observa que el mayor valor de q ($40 \text{ mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$) se obtiene con NPM-AT3 y NPM-AT, mientras que el menor se alcanza con NPM-AT11 ($34 \text{ mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$). De acuerdo a las pequeñas diferencias en los valores de q , todas las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria demuestran ser efectivas en la adsorción de Mo (VI) a pH 3.

Al realizar un análisis global de los resultados obtenidos con las nanopartículas funcionalizadas, se observan pocas diferencias en su capacidad de adsorción y descomposición química. Sin embargo, con el objetivo de optimizar el proceso, se escogió continuar los estudios de hidrometalurgia con las NPM-AT, debido a que presentan propiedades similares a las otras nanopartículas obtenidas, y además que su tiempo de síntesis es significativamente menor.

2.3.2.1.2 Funcionalización con el grupo amina cuaternaria

La funcionalización de las NPM con el grupo amina cuaternaria se realizó mediante los métodos en (a) etapas y (b) directo, según se indica en las secciones 2.2.1.3.1 y 2.2.1.3.2, respectivamente. Los productos obtenidos en cada etapa de síntesis (nomenclatura en Tabla 7) fueron caracterizados mediante las técnicas FTIR y potencial zeta, con el objetivo de identificar la presencia de las especies químicas incorporadas a la superficie de las NPM.

2.3.2.1.2.1 Método en etapas

Al igual que en la funcionalización con aminas terciarias, este método fue desarrollado mediante 2 etapas. En la etapa I se funcionalizaron las NPM precursoras con aminoácidos de cadena variable, obteniendo los productos NPM-AP2, NPM-AP3, NPM-AP6 y NPM-AP11, que corresponden a las nomenclaturas descritas en la Tabla 7. En la etapa II se realizó la metilación exhaustiva del grupo amina primaria proveniente de la etapa anterior, con el objetivo de formar el grupo amina cuaternaria en la superficie de las NPM, dando lugar a los productos NPM-AC2, NPM-AC3, NPM-AC6 y NPM-AC11. Los espectros infrarrojos de las nanopartículas resultantes de las etapas I y II, se presentan en la Figura 26.

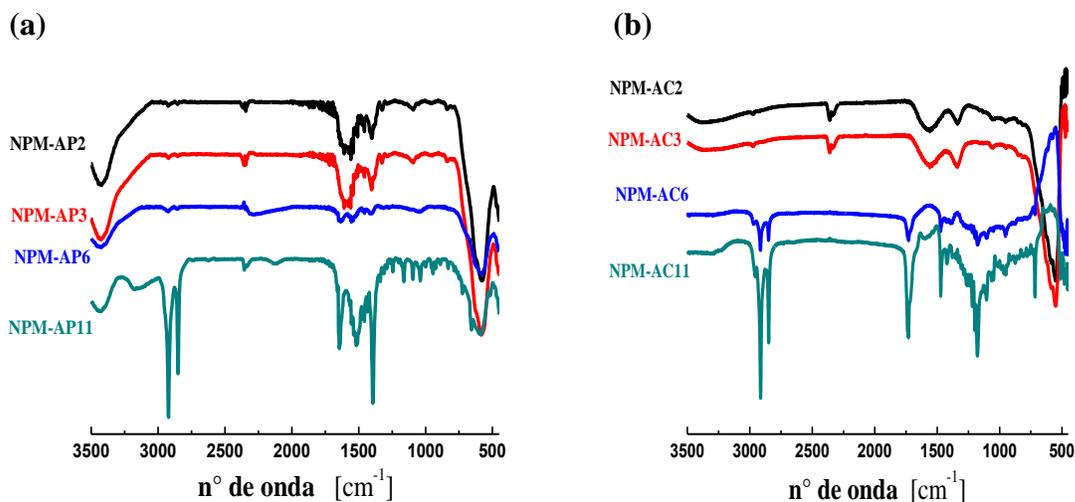


Figura 26. Espectros infrarrojos de las nanopartículas obtenidas en la (a) etapa I y (b) etapa II.

En los espectros de la Figura 26.a, se observan las bandas características a los enlaces Fe-O (580 cm^{-1}), C-H (2920 cm^{-1}), complejo formado por el grupo carboxilato (OCO^-) y la superficie de las NPM (1400 y 1560 cm^{-1}) y C-N (1100 cm^{-1}), dando cuenta de la presencia de los derivados de aminoácidos adsorbidos en la superficie de las NPM. Con respecto a las señales pertenecientes al grupo OCO^- , se obtuvo un valor entre $120\text{-}170\text{ cm}^{-1}$ para el desplazamiento de sus bandas ($\Delta\nu_{\text{OCO}}$), lo que indica una posible interacción de quelato bidentado o tipo puente entre el grupo ácido carboxílico y la superficie de las NPM, tal como se indica en la Figura 27.a.

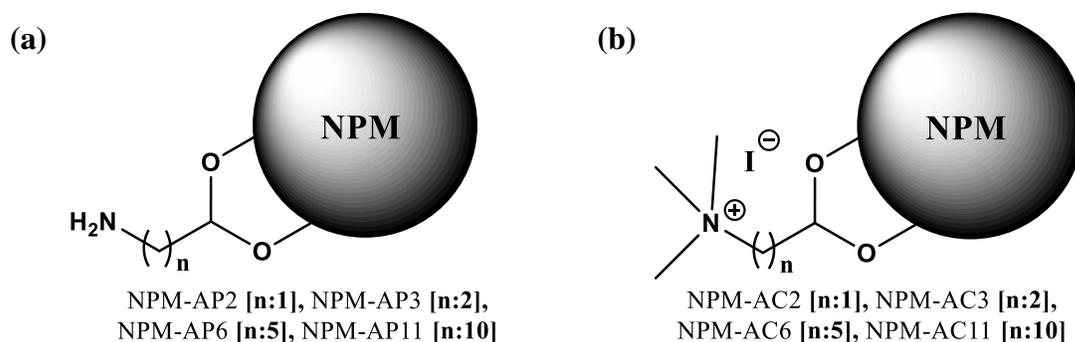


Figura 27. Esquema de las estructuras químicas de las nanopartículas obtenidas en las etapas (a) I y (b) II.

En los espectros de la Figura 26.b, se observan nuevamente las bandas características de los enlaces Fe-O, C-H y el complejo tipo acetal formado por el grupo carboxilato (OCO^-) y la superficie de las NPM, dando cuenta de la presencia de los aminoácidos incorporados anteriormente. No se apreciaron cambios significativos ni aparición de nuevas señales que se relacionen con el grupo amina cuaternaria, ya que en general son de baja intensidad y se encuentran solapadas por otras señales.

En relación a la variación de la carga superficial de las nanopartículas, se realizó el estudio de las curvas de potencial zeta en función del pH, cuyos resultados se presentan en la Figura 28.

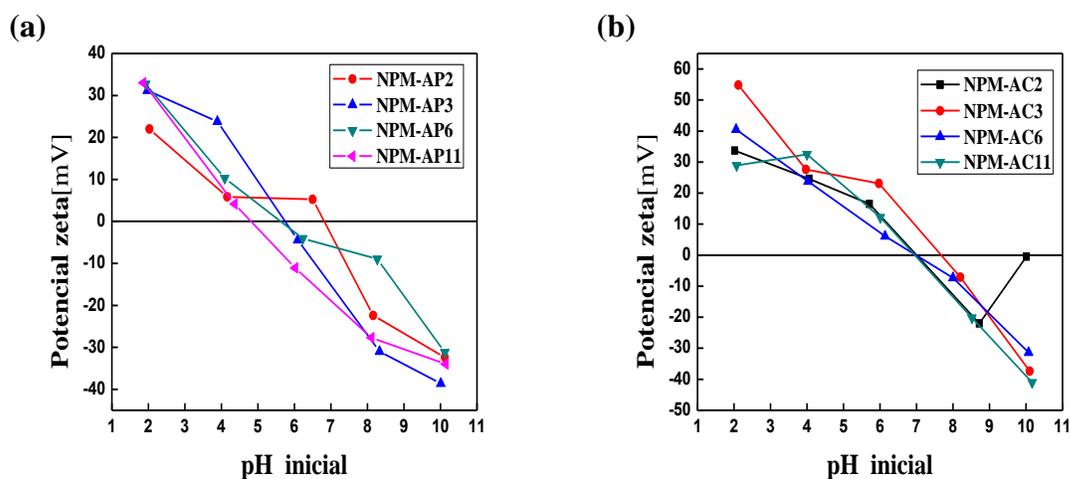


Figura 28. Curvas de potencial zeta de las nanopartículas respecto al pH, obtenidas (a) en la etapa I y (b) en la etapa II.

Con respecto a las nanopartículas obtenidas en la etapa I, se observa en la Figura 28.a que solamente para NPM-AP2 el valor del pH_{pzc} (6,8) aumenta en relación al obtenido con las NPM precursoras, mientras que con las otras nanopartículas se lograron valores en el rango de 5,7-4,8. Según algunos autores, la disminución del valor del pH_{pzc} de las nanopartículas se relaciona con la posible interacción tanto del grupo OCO^- como del grupo NH_2 con la superficie de las NPM a medida que se aumenta el largo y la complejidad de la cadena de los derivados de aminoácidos[50], tal como se indica en la Figura 29.

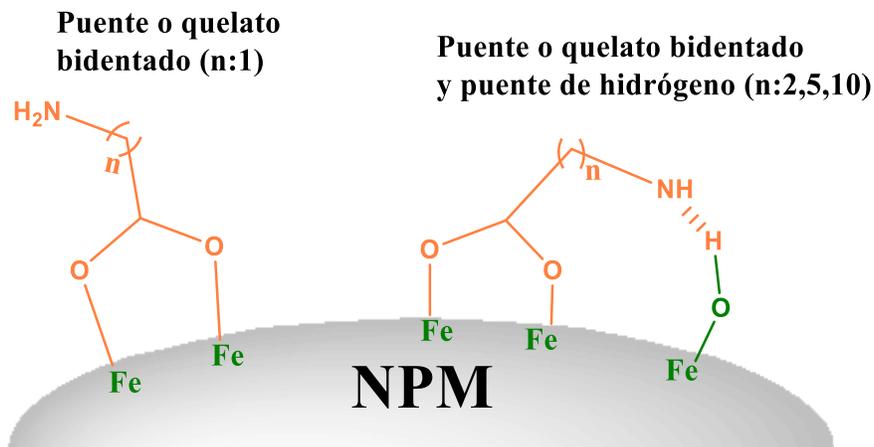


Figura 29. Tipos de interacciones entre aminoácidos de cadena variable y la superficie de las nanopartículas de magnetita.

En la Figura 28.b se presentan las curvas correspondientes a las nanopartículas obtenidas en la etapa II, donde se observa un aumento de los valores del pH_{pzc} (6,9-7,7) en relación a los precursores obtenidos en la etapa I. Este cambio podría estar asociado a la formación del grupo amina cuaternaria, produciendo un aumento de cargas positivas en la superficie de las nanopartículas.

2.3.2.1.2.2 Método directo

En este método se hizo reaccionar directamente las NPM con el reactivo betaína, obteniendo como producto a NPM-AC, cuyo espectro infrarrojo y curva de potencial zeta se presentan en la Figura 30.

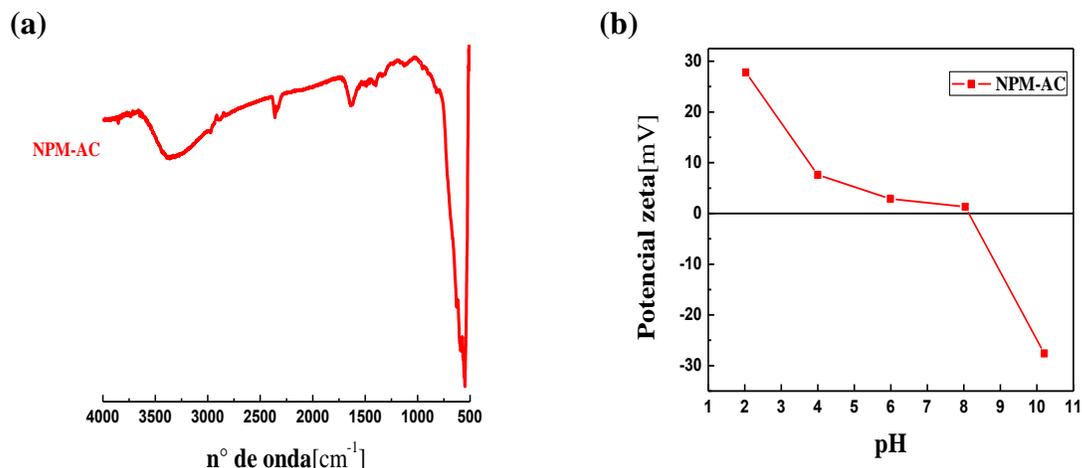


Figura 30. (a) Espectro infrarrojo de las nanopartículas funcionalizadas con betaína y (b) variación de su potencial zeta con respecto al pH.

En el espectro de la Figura 30.a se observan las señales características de los enlaces Fe-O (558 cm^{-1}), C-H (2929 cm^{-1}), C-N (1143 cm^{-1}), C-O y C=O (1396 y 1631 cm^{-1}), dando cuenta de la presencia del reactivo betaína adsorbido en la superficie de las NPM. Con respecto a las señales pertenecientes al grupo OCO^- se obtuvo un valor de 235 cm^{-1} para el desplazamiento de la señal carboxílica ($\Delta\nu_{\text{OCO}}$), lo que indicaría una interacción preferentemente monodentada entre la betaína y la superficie de las NPM, tal como se observa en la Figura 31.

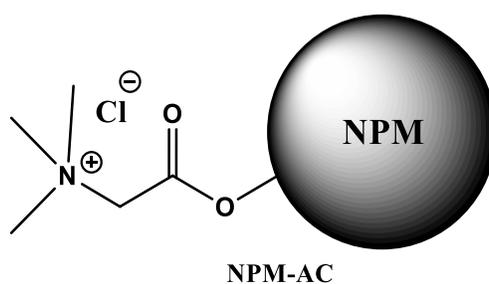


Figura 31. Estructura química de las NPM-AC.

En la curva de la Figura 30.b se observa que el valor del pH_{pzc} (8,1) para las NPM-AC es mayor que el de las NPM y las nanopartículas obtenidas por el método con precursor para aminas cuaternarias. Este aumento de cargas positivas se debe principalmente a la incorporación del grupo amina cuaternaria en la superficie de las nanopartículas, a diferencia

de los productos obtenidos por el método con precursor, que podrían conllevar a la formación de mezclas de aminas con distintos grados de sustitución.

2.3.2.1.2.3 Estabilidad química de las nanopartículas y pruebas preliminares de adsorción con molibdeno (VI)

Como experimentos complementarios, se evaluó la descomposición química y la efectividad de adsorción de molibdeno en solución acuosa de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria (NPM-AC2, NPM-AC3, NPM-AC6, NPM-AC11 y NPM-AC). Los resultados obtenidos en el estudio de estabilidad química se presentan en la Figura 32.

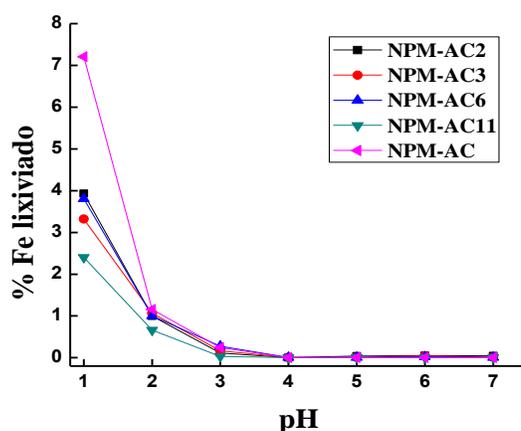


Figura 32. Estabilidad química de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria a diferentes valores de pH.

En la Figura 32 se observa que las nanopartículas presentan la mayor pérdida de hierro a pH 1 (3-7%), producto de la descomposición de la magnetita en medio ácido, mientras que a valores de pH 3 y más altos, no se detectan pérdidas significativas ($\leq 0,27\%$). Al igual que en el caso de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria, se decidió realizar los estudios preliminares de adsorción a pH 3, con el objetivo de evitar la descomposición del material. Con respecto a los experimentos preliminares de adsorción, se utilizaron las mismas condiciones de trabajo que en la sección 2.3.2.1.1.3, con los resultados que se presentan en la Figura 33.

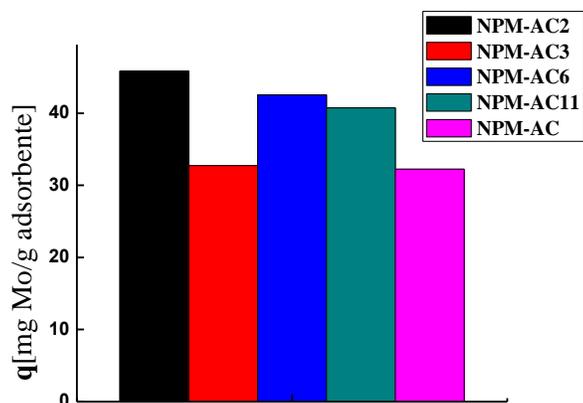


Figura 33. Grado de adsorción de Mo (VI) a pH 3 mediante nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria.

En la Figura 33 se observa que el mayor valor de q (46 mg_{Mo}/g_{adsorbente}) se alcanzó mediante las NPM-AC2, mientras que el menor se obtuvo con NPM-AC y NPM-AC3 (32-33 mg_{Mo}/g_{adsorbente}). De acuerdo a estos resultados, todas las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria tienen la capacidad de adsorber molibdeno a pH 3. Al realizar un análisis global de los resultados obtenidos con las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con el grupo amina cuaternaria, se observaron las mayores diferencias en su capacidad de adsorción. Con el objetivo de optimizar el proceso, se escogió continuar los estudios de hidrometalurgia con las NPM-AC2, debido a que presentan una adecuada estabilidad química y el mayor valor de capacidad de carga. A pesar de que las NPM-AC2 podrían presentar en su superficie una mezcla de grupos amina con distintos grados de sustitución, presentaron mejores propiedades que las NPM-AC, por lo que se consideró como el adsorbente adecuado para la remoción de molibdeno en solución acuosa.

2.3.2.2 Caracterización de nanopartículas

Luego de seleccionar las nanopartículas funcionalizadas más adecuadas para seguir con los estudios de adsorción de renio y molibdeno, NPM-AT y NPM-AC2, se ocuparon diversas técnicas con el objetivo de definir completamente algunas de sus propiedades y características.

2.3.2.2.1 HR-TEM

Los resultados de las mediciones de HR-TEM para las NPM-AT y NPM-AC2 se presentan en la Figura 34. En las imágenes se observan altos grados de aglomeración para ambos adsorbentes, debidos probablemente al proceso de secado requerido para ser estudiadas. En la Figura 34.a.1 se observa que las NPM-AT presentan una morfología con tendencia esférica y que, están constituidas por partículas individuales, que según la distribución de tamaños de la Figura a.2 presentan un diámetro promedio de $6,4 \pm 1,6$ nm. Por otro lado, el espectro EDX de la Figura a.3 indica que las NPM-AT están compuestas principalmente por hierro, oxígeno y carbono, pertenecientes a la estructura de la magnetita y de la N, N dimetilglicina.

La Figura 34.b.1 da cuenta de las NPM-AC2, donde se observa la misma morfología exhibida por las NPM-AT. A partir de la distribución de tamaños (b.2) se obtuvo un diámetro promedio de $7,3 \pm 1,8$ nm, siendo algo mayor al determinado para las NPM-AT. Mediante el análisis EDX (b.3) se identificaron las señales correspondientes a hierro, oxígeno y carbono, pertenecientes a las estructuras químicas de la magnetita y la glicina metilada presentes en la muestra.

En comparación al diámetro promedio determinado para las NPM en la sección 2.3.1.2.2, se observa que las nanopartículas funcionalizadas con los grupos amina terciaria y cuaternaria presentan un tamaño similar o levemente mayor. En relación a los espectros EDX, para ambos adsorbentes no se logró identificar la señal correspondiente al nitrógeno, debido a que este elemento produce una señal de baja intensidad solapada con las señales del carbono y oxígeno.

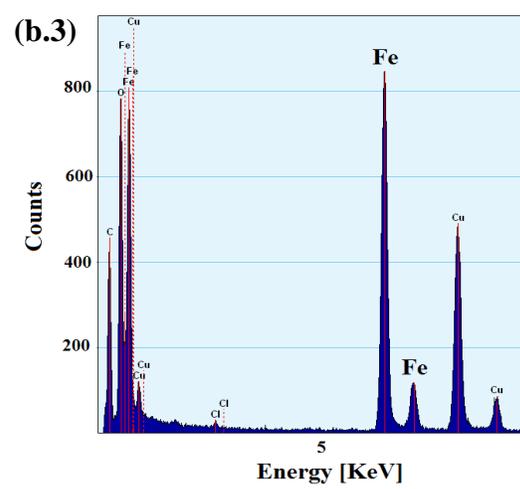
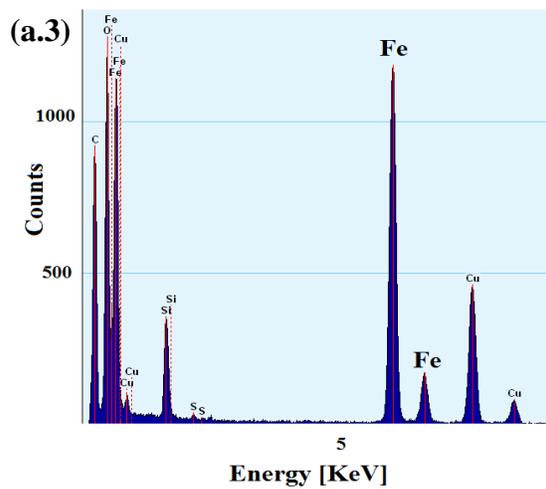
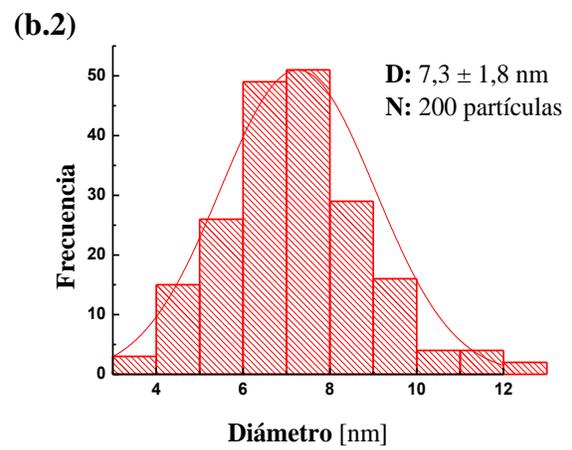
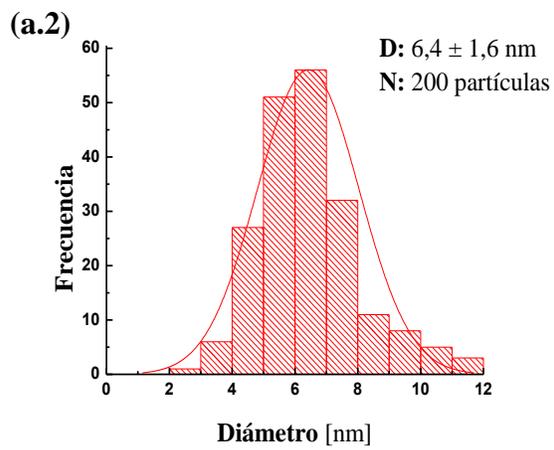
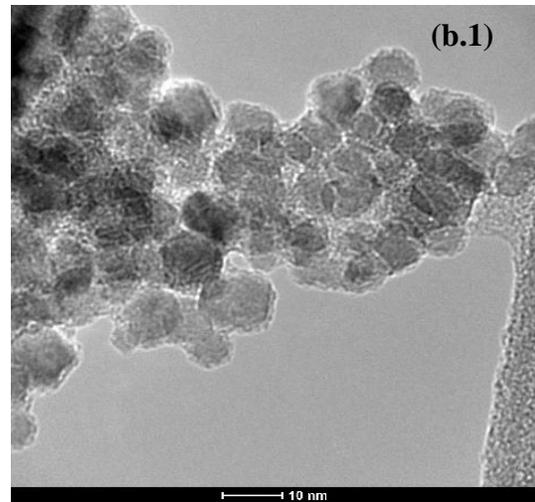
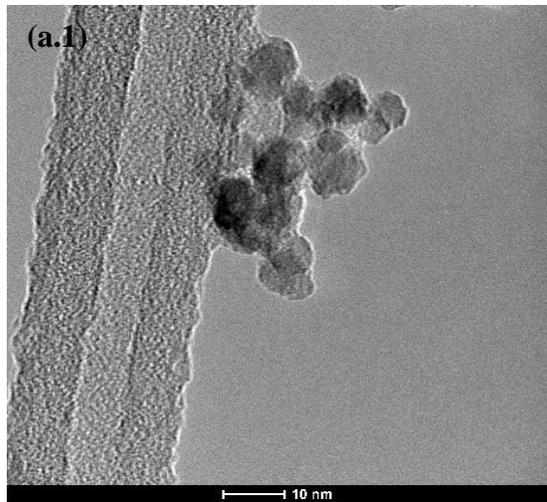


Figura 34. Imágenes HR-TEM, distribución de tamaños y análisis EDX de
(a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

2.3.2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica de análisis que mide la variación de la masa de una muestra que se somete a un programa de incremento de la temperatura bajo una atmósfera específica. Esta técnica proporciona información sobre procesos tales como desorciones, descomposiciones, sublimaciones, entre otras. En el caso de las nanopartículas modificadas superficialmente, la técnica brinda información acerca de los distintos recubrimientos orgánicos que poseen. Las curvas TGA obtenidas para las nanopartículas funcionalizadas se muestran en la Figura 35.

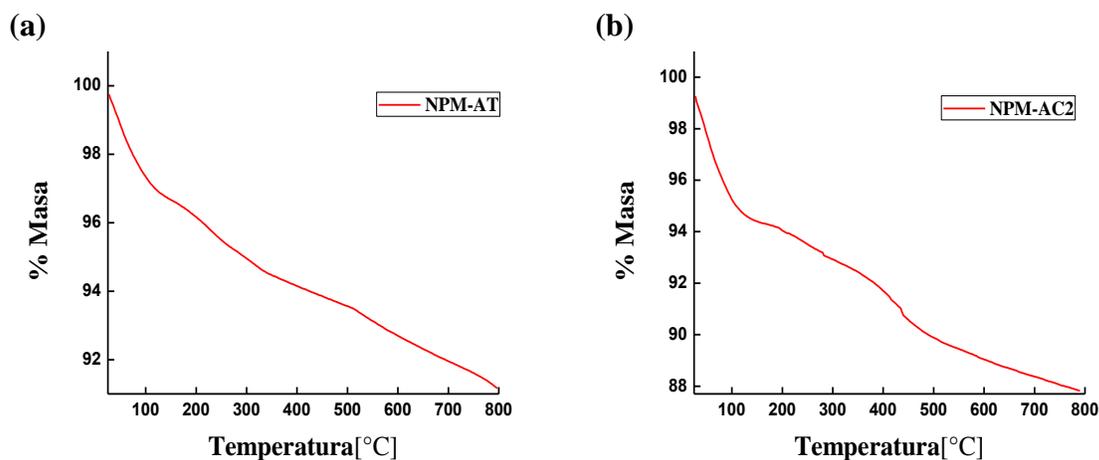


Figura 35. Curvas de análisis termogravimétrico de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

En las curvas TGA de la Figura 35 se observan pérdidas no uniformes de masa a medida que se incrementa la temperatura, posiblemente debidas a liberación de gases típicos producidos por la descomposición de material orgánico. El resumen de la información proporcionada por las curvas TGA para NPM-AT y NPM-AC2 se presenta en la Tabla 9.

En ambas curvas TGA de la Figura 35 se observan pérdidas de masa en el rango de 3,5-5 % bajo los 100 °C, que podrían ser atribuidas a algún solvente remanente utilizado en la síntesis de las nanopartículas.

Tabla 9. Información proporcionada por las curvas TGA de NPM-AT y NPM-AC2

| Muestra | Temperatura | % Pérdida de masa |
|---------|-------------|-------------------|
| NPM-AT | 48,2 °C | 3,4 |
| | 224,7 °C | 1,5 |
| | 310,2 °C | 1 |
| | 793,7 °C | 3,1 |
| NPM-AC2 | 48,9 °C | 4,8 |
| | 280,9 °C | 1,6 |
| | 437,3 °C | 2,7 |
| | 585,6 °C | 2,3 |

En la curva 35.a correspondiente a NPM-AT, se aprecian pérdidas de masa significativas (6% en total) en el rango de 224-793°C. Datos bibliográficos indican que la descomposición de la N, N dimetilglicina comienza a temperaturas cercanas a los 230°C, por lo que es posible asignar la pérdida de masa de la curva 35.a a la desorción y posterior descomposición de este compuesto. Otros autores proponen que en el proceso de descomposición se producen principalmente dióxido de carbono, trimetil amina y etileno[51].

En la curva 35.b correspondiente a las NPM-AC2, se aprecian pérdidas de masa cercanas al 7% en el rango de 280-586°C. Datos bibliográficos indican que la descomposición de la glicina comienza a temperaturas cercanas a los 233°C, por lo que es posible asignar la pérdida de masa a la desorción y posterior descomposición de este compuesto. Los autores proponen que los productos asociados a la descomposición de la glicina son principalmente dióxido de carbono y agua, y en menor medida amoniaco y metilamina [52,53].

A partir de los resultados presentados en la Tabla 9, se estimó un recubrimiento de 0,4 mmol_{N,N dimetilglicina}/g_{NPM-AT} y 0,56 mmol_{glicina metilada}/g_{NPM-AC2} para las NPM-AT y NPM-AC2, respectivamente.

2.3.2.2.3 Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo obtenidas para NPM-AT y NPM-AC2 se presentan en la Figura 36.

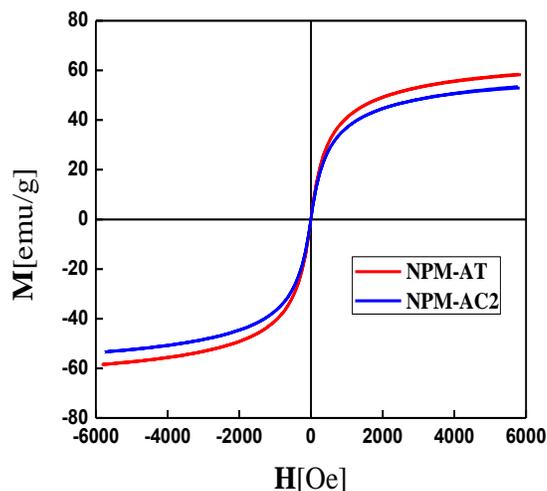


Figura 36. Curvas de magnetismo correspondientes a NPM-AT y NPM-AC2.

Para ambos adsorbentes se obtuvieron curvas de tipo sigmoideal, similares a las reportadas para las NPM en la sección 2.3.1.2.2, con valores de M_s de 53 y 58 emu/g, para NPM-AC2 y NPM-AT, respectivamente, tal como se observa en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de los parámetros magnéticos de NPM-AT y NPM-AC2

| Nombre | M_s [emu/g] | Coercitividad [Oe] | M_r [emu/g] |
|---------|---------------|--------------------|---------------|
| NPM-AT | 58 | 5 | 0,59 |
| NPM-AC2 | 53 | 2 | 0,46 |

Dado los pequeños valores de coercitividad y magnetización remanente (M_r) es posible afirmar que las nanopartículas tienen comportamiento superparamagnético. Este hecho se ve corroborado por la dispersión inmediata de las nanopartículas una vez que se retira el campo magnético externo (imán externo). Los valores de M_s obtenidos para ambos adsorbentes son menores al valor reportado para las NPM, sin embargo, son suficientes para lograr una decantación magnética eficiente de las nanopartículas desde el medio acuoso.

2.3.2.2.4 FTIR

Los espectros infrarrojos correspondientes a las NPM-AT y NPM-AC2 fueron presentados en la sección 2.3.2.1, donde se identificaron las bandas características de la magnetita y los derivados de aminoácidos empleados en la funcionalización. Según los resultados obtenidos por FTIR, se proponen en la Figura 37 las posibles estructuras químicas de NPM-AT y NPM-AC2.

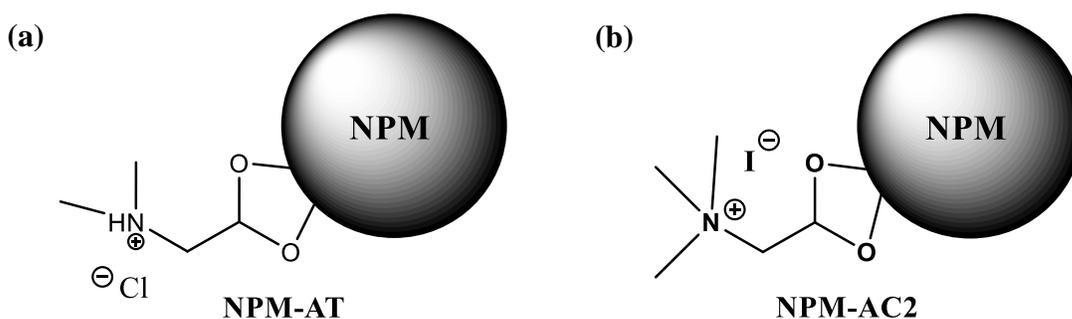


Figura 37. Estructuras químicas de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica permitieron corroborar la presencia de las especies químicas incorporadas en la superficie de las nanopartículas, pero no permitieron discriminar los tipos de amina presentes en la superficie de NPM-AC2.

2.3.2.2.5 XPS

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utiliza ampliamente en el análisis de superficies, debido a que proporciona información acerca de la composición química de la muestra y también sobre la estructura y grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados. Se realizaron medidas XPS para las muestras NPM-AT y NPM-AC2, cuyos resultados se presentan en la Figura 38.

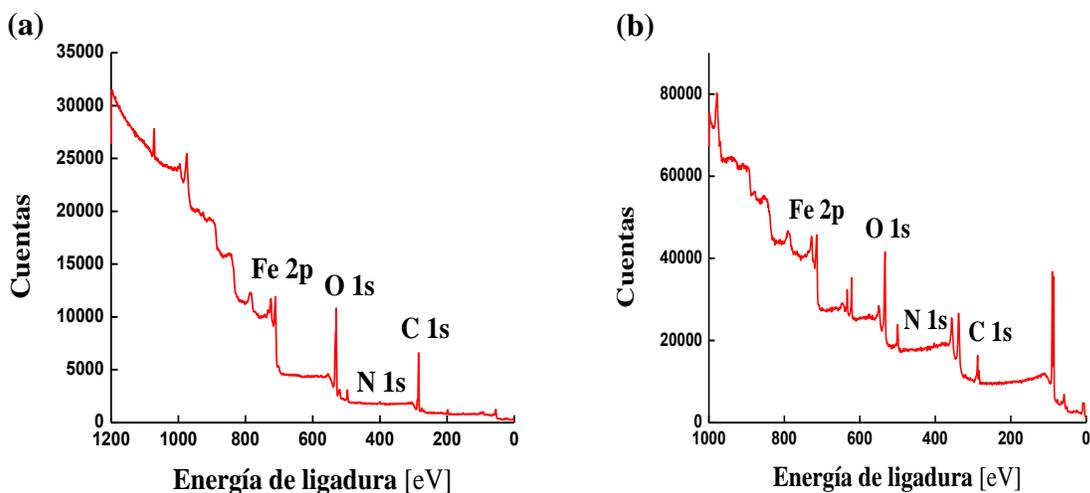


Figura 38. Espectros XPS del barrido general de las muestras (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

En los espectros de la Figura 38 se identifican los picos correspondientes a Fe 2p, C 1s, O 1s y N 1s para ambos adsorbentes. Los picos identificados en los espectros XPS son coherentes con los elementos constituyentes de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos amina terciaria (NPM-AT) y cuaternaria (NPM-AC2). Con el objetivo de identificar las diferentes contribuciones a cada pico, se realizaron medidas de alta resolución para ambos adsorbentes, cuyos resultados se presentan en las Figuras 39 y 40.

En el espectro de la Figura 39.a correspondiente al Fe 2p, se identifican dos estructuras principales a 710,9 y 724,4 eV, correspondientes al Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente. Las energías de ligadura en que se encuentran estas contribuciones son características de los óxidos de hierro, como lo son la magnetita y maghemita. Además, se observa un pico a 718,5 eV que es característico de la señal satélite de la maghemita[54]. A partir de la información proporcionada por la señal de Fe 2p, se logró identificar la presencia de magnetita y maghemita en las NPM-AT. La formación de la maghemita podría ocurrir debido a la oxidación parcial de la magnetita en la síntesis.

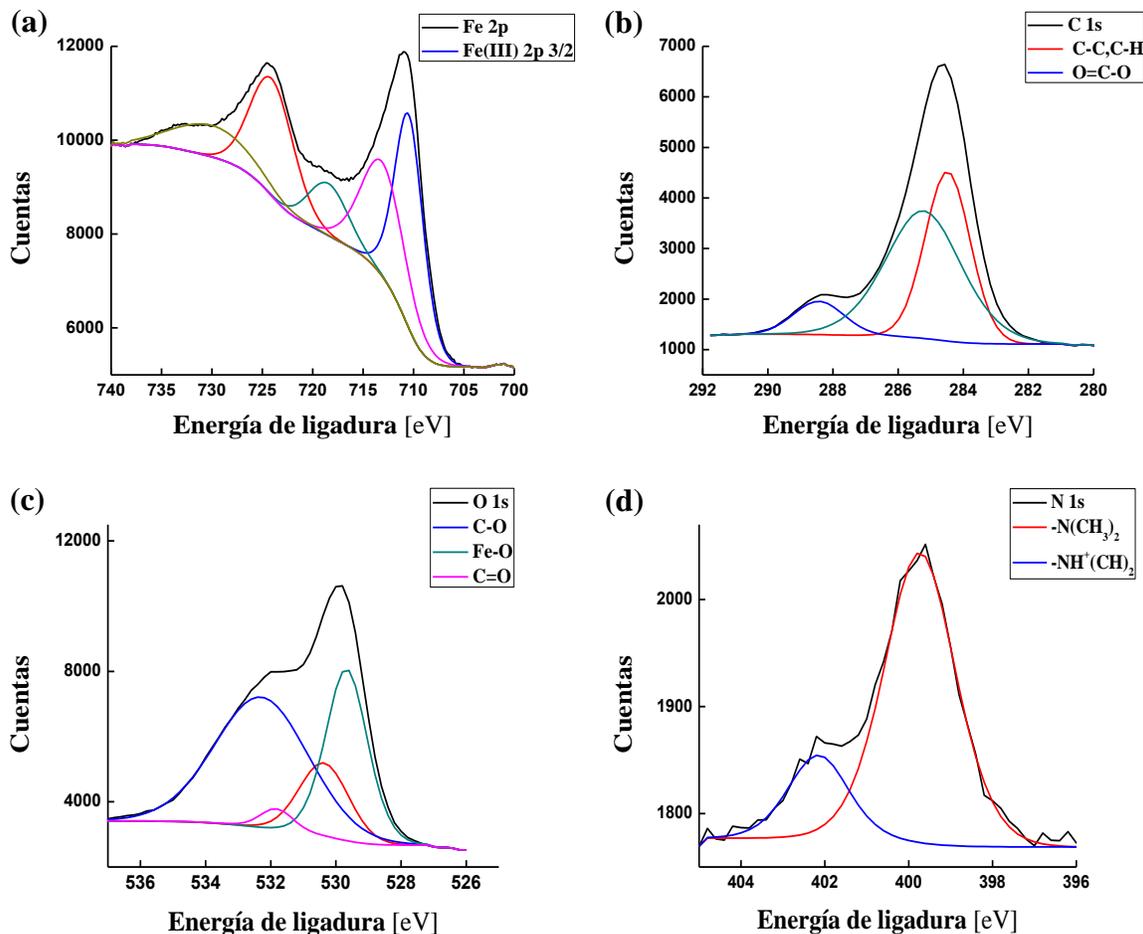


Figura 39. Espectros XPS de alta resolución de (a) Fe 2p, (b) C 1s, (c) O 1s y (d) N 1s correspondientes a las NPM-AT.

El espectro de C 1s correspondiente a NPM-AT presenta una estructura centrada en 284,4 eV y una pequeña contribución en 288,4 eV. La estructura principal se asignó a la presencia de los enlaces C-H y C-C, pertenecientes a la estructura hidrocarbonada de la N,N dimetilglicina. La contribución a 288,4 eV fue asignada al grupo O=C-O, presente en la estructura química del derivado de aminoácido empleado en la funcionalización[55].

El espectro del O 1s se ubica a una energía de ligadura de 530 eV y presenta cuatro contribuciones principales. La contribución con energía de ligadura de 529,7 eV se asignó al enlace Fe-O, presente en la estructura química de la magnetita[56]. Las contribuciones a 531,8 y 532,3 eV son características del grupo tipo acetal derivado del carboxilato presente en la estructura química de la N,N dimetilglicina.

En la Figura 39.d se observa que el espectro del N 1s presenta una estructura principal cercana a los 400 eV, que a su vez posee contribuciones a 399,2 y 402 eV. Estas contribuciones corresponden a la presencia de los grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ y $-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$, respectivamente[57].

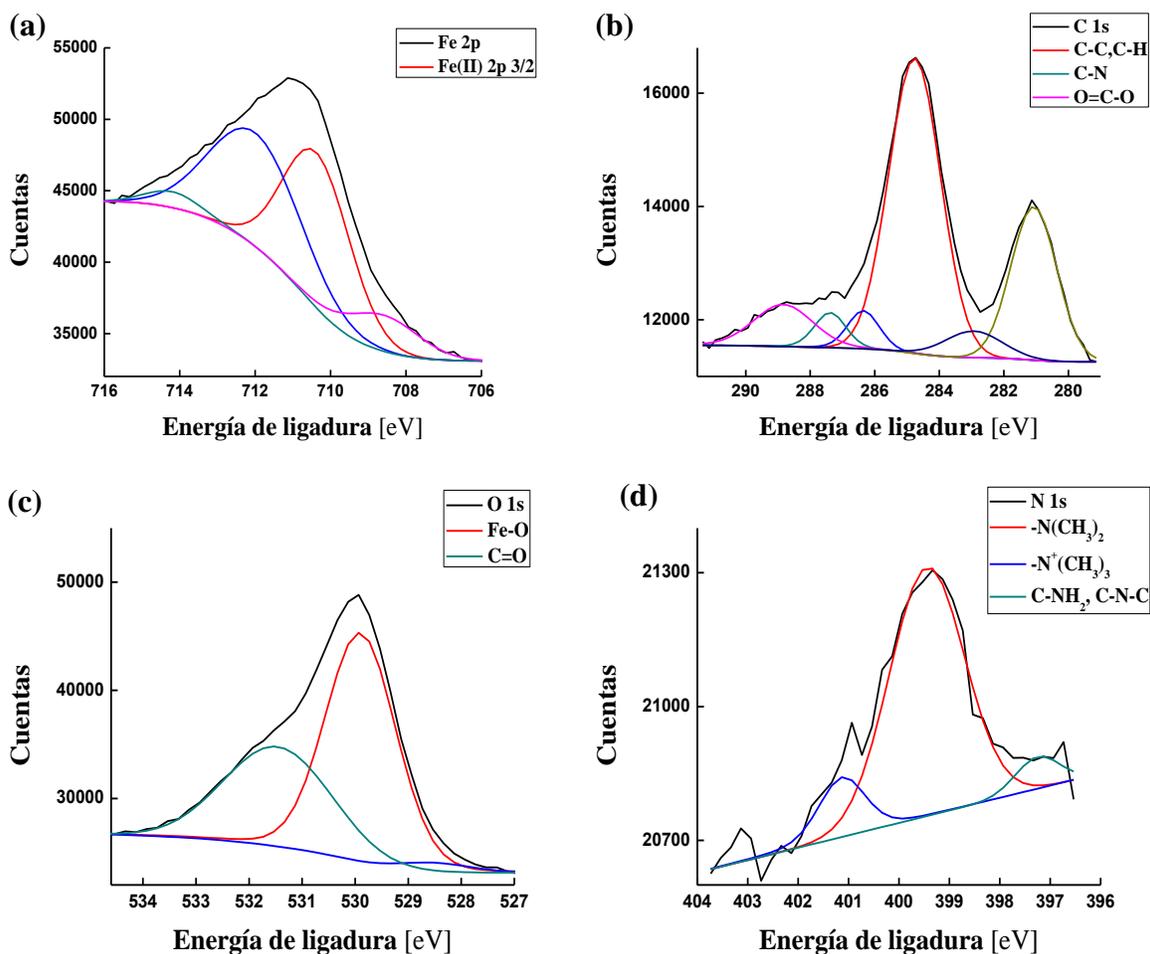


Figura 40. Espectros XPS de alta resolución de (a) Fe 2p, (b) C 1s, (c) O 1s y (d) N 1s correspondientes a las NPM-AC2.

Con respecto a NPM-AC2, en la Figura 40.a se presenta el espectro XPS de alta resolución para la zona correspondiente al Fe 2p. Al igual que en el espectro de NPM-AT, se identifica una contribución a 710,9 eV correspondiente al Fe 2p_{3/2}, característico de los óxidos de hierro. Además, se observa una contribución cercana a 708,6 eV, posiblemente correspondiente a la presencia del Fe⁺² en la muestra analizada.

El espectro del C 1s presenta una estructura principal centrada a los 284,7 eV, la que se asigna a los enlaces C-H y C-C presentes en la superficie del adsorbente. Las contribuciones a 287,4 y 288,8 eV se asignaron a los enlaces C-N y O=C-O, que se encuentran presentes en la estructura química de la glicina metilada.

El espectro del O 1s se ubica a una energía de ligadura cercana a los 530 eV y presenta tres contribuciones según el ajuste de curvas. La contribución ubicada a los 529,9 eV se asignó al enlace Fe-O, mientras que la de 531,5 eV fue correlacionada con el enlace C=O. Ambas contribuciones dan cuenta de enlaces presentes en la estructura química de la magnetita y la glicina metilada.

En la Figura 40.d se observa que el espectro del N 1s presenta una estructura principal ubicada a los 400 eV, la que a su vez se encuentra constituida por tres contribuciones. Los picos ubicados a 399,4 y 401,1 eV corresponden a los grupos amina terciaria y cuaternaria, respectivamente. La contribución ubicada a 397,3 se puede asignar a la presencia del grupo amina primaria (C-NH₂) o el enlace C-N-C [58]. La presencia de los grupos amina primaria y terciaria, dan cuenta de que la metilación exhaustiva no fue totalmente efectiva, llevando a la obtención de una mezcla de aminas. A partir del porcentaje de cada contribución identificada en el espectro del N 1s, se propone en la Figura 41 un esquema de la superficie de NPM-AC2 y el grado probable de los distintos derivados de amina que se encontrarían presentes.

En la Figura 41 se observa que la metilación de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con glicina llevo a la formación de grupos derivados de amina con distintos grados de sustitución. Esto podría ocurrir debido a que inicialmente se formaron grupos amina cuaternaria en algunas zonas de la superficie de las nanopartículas, que posteriormente dificultaron la metilación de los grupos amina primaria vecinales mediante impedimento estérico. Esta dificultad a la metilación llevo a la formación de aminas terciarias en su gran mayoría, luego aminas cuaternarias y aminas primarias y secundarias en menor medida.

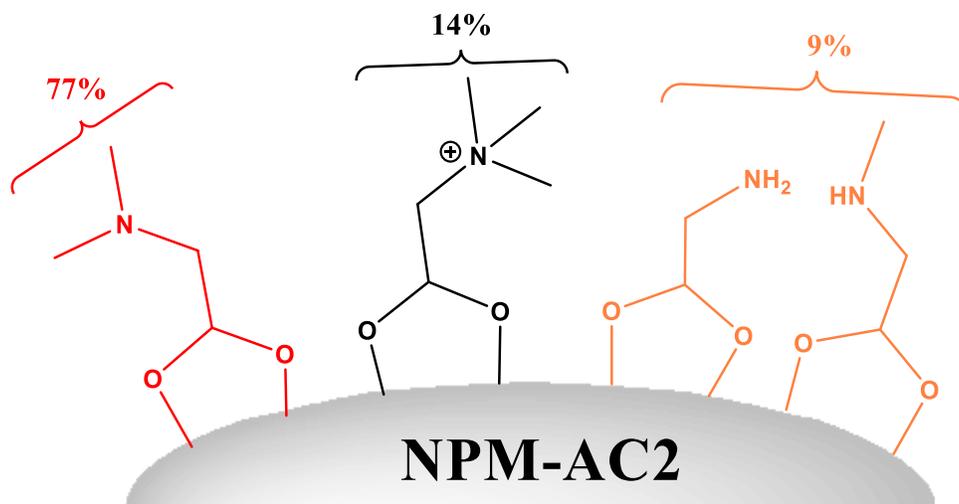


Figura 41. Esquema de la superficie de NPM-AC2 e identificación de los grupos químicos derivados de amina presentes según análisis de XPS.

El análisis de los espectros XPS de alta resolución permitió corroborar la presencia de las especies químicas incorporadas en la superficie de las nanopartículas de magnetita y, además, se obtuvo información adicional sobre la oxidación parcial de la magnetita y la efectividad de la metilación realizada en las NPM-AC2.

2.3.2.2.6 Potencial zeta

Las curvas de potencial zeta obtenidas para las NPM-AT y NPM-AC2 fueron presentadas en la sección 2.3.2.1, donde se obtuvo un valor de pH_{pzc} de 6,3 para NPM-AT, mientras que un valor de 7 en el caso de NPM-AC2. El comportamiento químico y la variación de la carga superficial de NPM-AT y NPM-AC2 depende de los grupos funcionales presentes en su superficie, tal como se indica en la Figura 42.

Tal como se indica en la Figura 42, ambos adsorbentes en solución acuosa presentan grupos amino sustituidos en su superficie que son químicamente activos y dependiendo del pH del medio se encontrarán en su forma protonada o neutra. En el caso de NPM-AT (Figura 42.a), el grupo amina terciaria se encontrará protonado a valores de pH menores a 6,3, favoreciendo la adsorción de aniones mediante atracción electrostática.

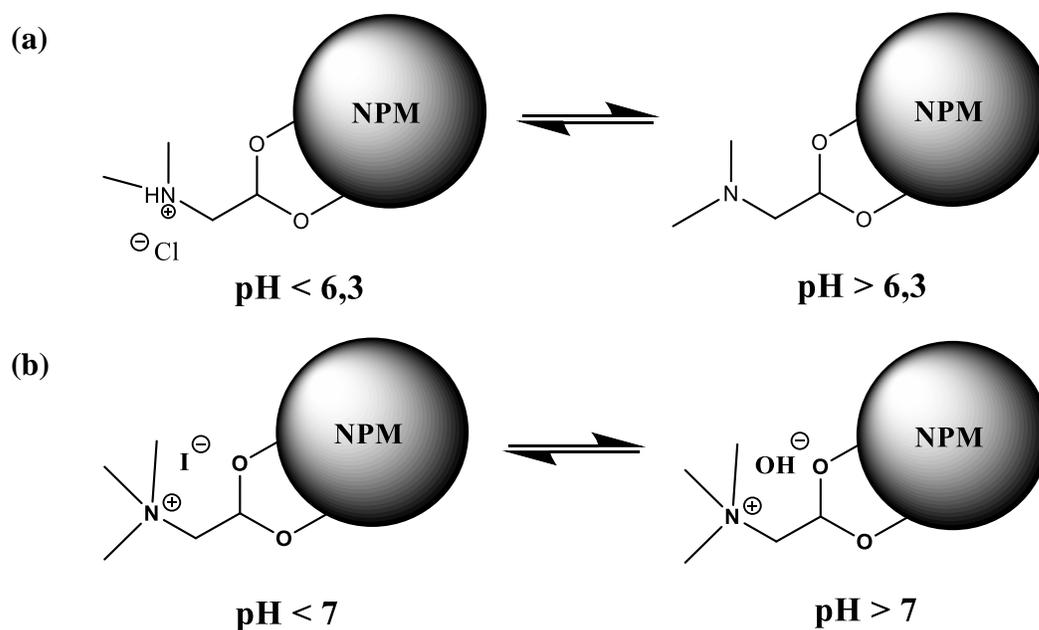


Figura 42. Variación de la carga superficial de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2 en función del pH de la solución acuosa.

Para NPM-AC2, la carga superficial se origina principalmente por los grupos amina cuaternaria, presentes en su superficie, favoreciendo la adsorción de aniones a valores de pH menores a 7 mediante atracción electrostática. Además, según los resultados obtenidos mediante caracterización por XPS, podrían encontrarse presentes los grupos amina primaria y terciaria en la superficie de las NPM-AC2, que podrían influir en la variación de la carga superficial.

Para ambos adsorbentes, se observa que, a valores de pH alto, la carga superficial se vuelve negativa. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de los grupos hidroxilo en la superficie de la magnetita funcionalizada, que en su forma desprotonada otorgarían una carga total negativa a las nanopartículas.

2.3.2.2.7 Estabilidad química

La estabilidad química de ambos adsorbentes fue presentada en la sección 2.3.2.1, donde se observó una adecuada estabilidad desde pH 3 en adelante para ambos adsorbentes.

2.3.3 Nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de ácidos

2.3.3.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita funcionalizadas

Con el objetivo de encontrar adsorbentes adecuados para elementos lantánidos, se llevó a cabo la funcionalización de las nanopartículas de magnetita (NPM) con los grupos ácido carboxílico y organofosforado. Esta modificación superficial de las nanopartículas de magnetita se realizó mediante el uso de los reactivos ácido nitrilotriacético (NTA) y ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP). Se escogieron estos agentes químicos debido a que son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas como quelantes de iones metálicos y, además, por ser de bajo costo. Los compuestos NTA y ATMP poseen varios valores de pK_a cada uno y presentan un comportamiento ácido base en solución acuosa, tal como se indica en la Figura 43.

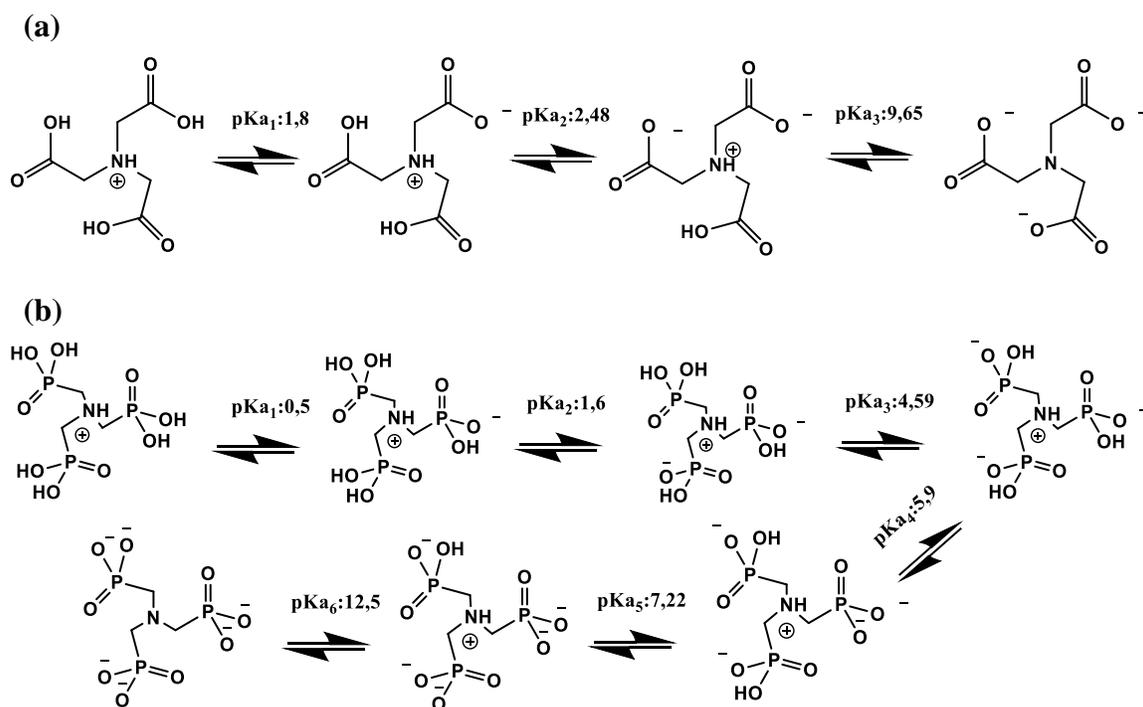


Figura 43. Comportamiento ácido-base de (a) NTA y (b) ATMP en solución acuosa.

El ácido nitrilotriacético (NTA) se encuentra constituido por tres grupos carboxílicos y presenta tres valores de pKa[59], mientras que el ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) posee tres grupos fosfónicos que presentan seis valores de pKa[60]. Considerando el comportamiento químico en solución acuosa de las NPM (sección 2.3.1) y los agentes químicos anteriormente descritos, se procedió a realizar la funcionalización a valores de pH en el rango de 5-5,5, con el fin de favorecer la interacción electrostática entre las especies involucradas. Debido a que, a este valor de pH, la superficie de las NPM se encuentra cargada positivamente (Fe-OH_2^+) y ambos agentes químicos ocupados en la funcionalización presentan sus grupos carboxílicos o fosfónicos desprotonados, aumentando la eficiencia de la funcionalización debido a la atracción natural de cargas de distinto signo. No se consideró estudiar la funcionalización a valores de pH más ácidos, con el fin de evitar la oxidación de las NPM por parte del medio acuoso o de los agentes químicos utilizados. En general, la síntesis presentó altos rendimientos (90-100%) con nanopartículas producto que presentan buena dispersión en fase acuosa y alta respuesta magnética frente a un imán externo.

2.3.3.2 Caracterización de nanopartículas funcionalizadas

2.3.3.2.1 HR-TEM

Los resultados de las imágenes de HR-TEM para las nanopartículas producto NPM-ACO y NPM-APO, definidas como tales en las secciones 2.2.1.4 y 2.2.1.5, se presentan en la Figura 44. Dado que las muestras deben ser secadas sobre una grilla para ser observadas por esta técnica, se presentan altos grados de aglomeración que no necesariamente se exhiben en fase acuosa. En la Figura 44.a.1 se observa que las NPM-ACO presentan una morfología con tendencia esférica con aglomerados que están compuestos por partículas individuales más pequeñas, que según la distribución de tamaño de la Figura 44.a.2 presentan un diámetro promedio de 7,4 nm. Por otro lado, el espectro EDX (Figura 44.a.3) muestra que estas nanopartículas están compuestas principalmente por hierro, oxígeno y carbono, pertenecientes a la estructura de la magnetita y NTA. Cabe mencionar que en todos los espectros EDX se aprecian otras señales correspondientes a la grilla de cobre e impurezas procedentes de los solventes y reactivos empleados en la síntesis.

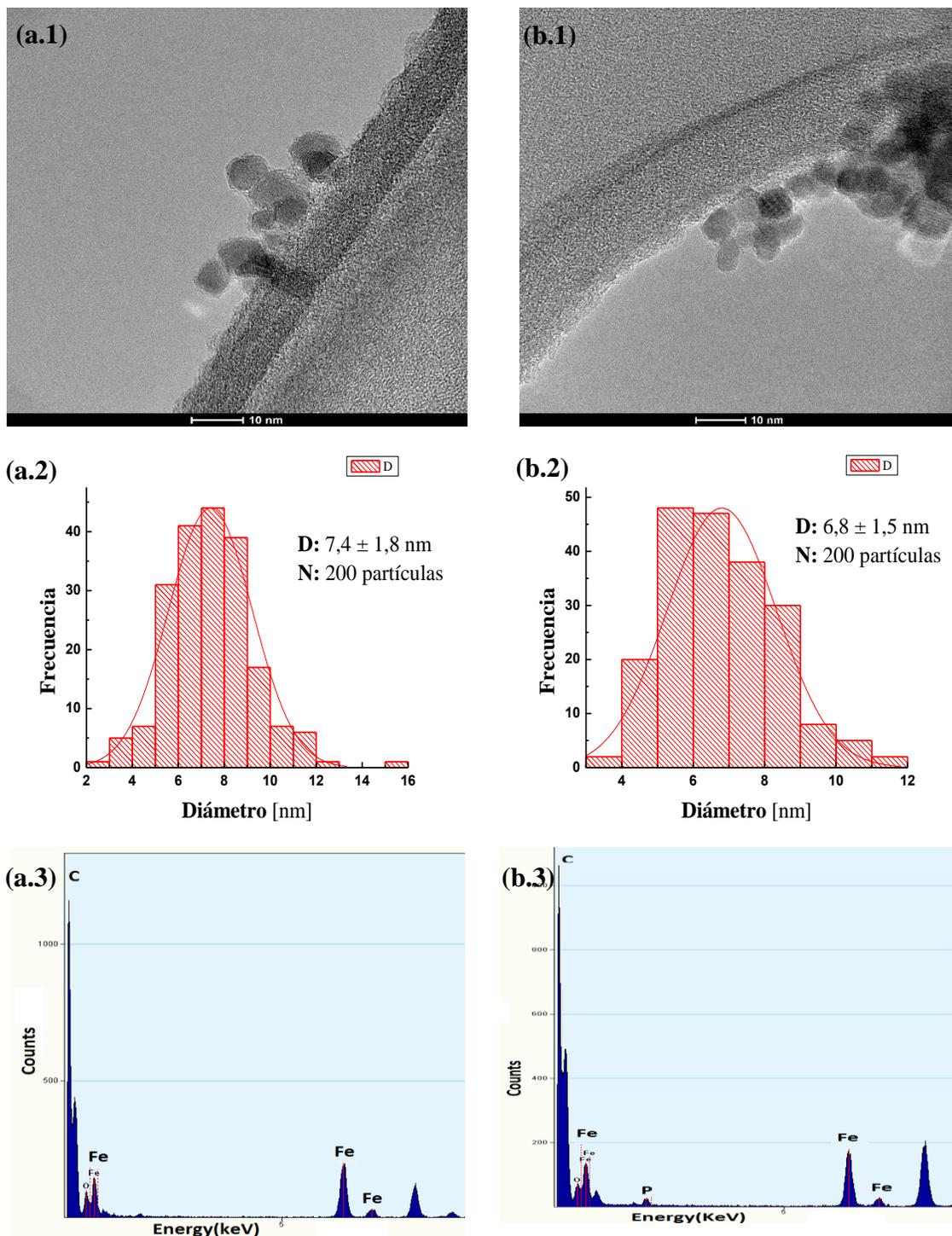


Figura 44. Imágenes HRTEM, distribución de tamaños y análisis EDX de las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO.

La Figura 44b.1 da cuenta de las NPM-APO, donde se observa la misma morfología observada para las NPM-ACO, con una distribución de tamaños similar a los casos anteriores (Figura 44 b.2) y un diámetro promedio de $6,8 \pm 1,5$ nm, tamaño levemente menor al determinado para NPM-ACO. Mediante el análisis EDX (Figura 44b.3) se identificaron las señales correspondientes a hierro, oxígeno, carbono y fósforo, pertenecientes a las estructuras químicas de la magnetita y el ATMP presentes en la muestra.

Al comparar los valores de diámetro promedio obtenidos para las nanopartículas funcionalizadas con los reportados para las nanopartículas de magnetita precursoras ($d_{NPM}: 6,4 \pm 2,2$), se observa que tanto para NPM-ACO como NPM-APO fueron levemente mayores en 1 y 0,4 nm, respectivamente. A partir de estos resultados, se podría indicar que el material adsorbente sintetizado posee una estructura *core-shell*, es decir de tipo núcleo y capa.

2.3.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las curvas TGA obtenidas para las nanopartículas funcionalizadas NPM-ACO y NPM-APO se muestran en la Figura 45.

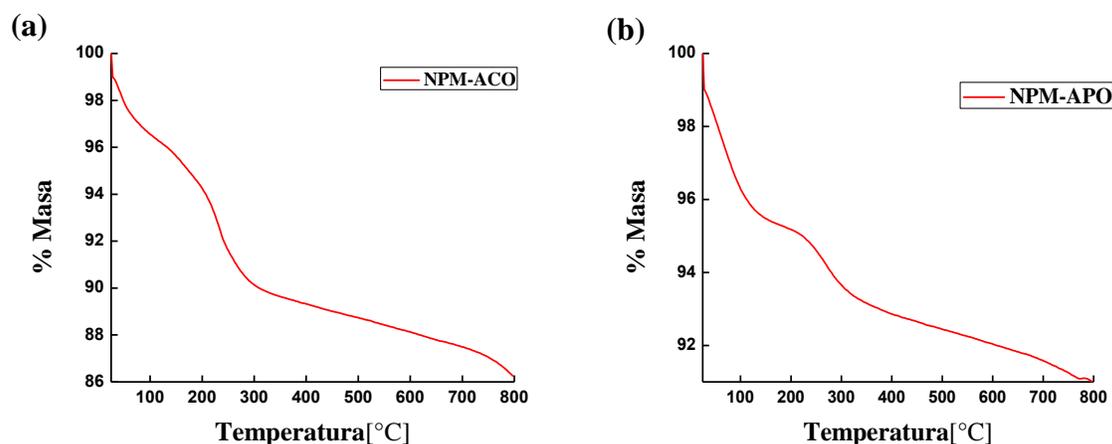


Figura 45. Curvas de análisis termogravimétrico de (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO.

En las curvas TGA de la Figura 45 se observan pérdidas no uniformes de masa a medida que se incrementa la temperatura, posiblemente debidas a la evaporación de restos de solventes y liberación de gases típicos producidos por la descomposición de material orgánico. El resumen de la información proporcionada por las curvas TGA para NPM-ACO y NPM-APO se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Información proporcionada por las curvas TGA de NPM-ACO y NPM-APO.

| Muestra | Temperatura | % Pérdida de masa |
|----------------|--------------------|--------------------------|
| NPM-ACO | 43,8°C | 2,6 |
| | 140°C | 1,8 |
| | 232,4°C | 4,8 |
| | 500°C | 3,1 |
| NPM-APO | 75,7 °C | 3,8 |
| | 274°C | 2,2 |
| | 580°C | 2,1 |

En todas las curvas TGA de la Figura 45 se observan pérdidas de masa en el rango de 2,6-3,8% bajo los 100°C, que podrían ser atribuidas a la evaporación de algún solvente remanente utilizado en la síntesis de las nanopartículas.

En la curva 46.a correspondiente a NPM-ACO, se aprecian pérdidas de masa significativas (9,7% en total) en el rango de 140-500°C. Según datos bibliográficos, la descomposición del NTA comienza a temperaturas cercanas a 140°C, por lo que es posible asignar la pérdida de masa indicada en esta curva a la descomposición de este compuesto. Otros autores proponen que en el proceso de descomposición se producen principalmente glicina y ácido maleico[61].

En la curva 46.b correspondiente a NPM-APO, se aprecian pérdidas de masa significativas (4,3% en total) en el rango de 274-580°C. La descomposición del ATMP ocurre en el rango de temperaturas de 150-600°C, por lo que es posible asignar las pérdidas de masa a la descomposición de este compuesto. Otros autores proponen que en el proceso de

descomposición se producen principalmente ácido fosfórico, trietilamina, ácido metil fosfónico y amoníaco[62,63].

A partir de los resultados presentados en la Tabla 11, es posible estimar un recubrimiento de las NPM con 7,9% y 4,3% de NPM-ACO y NPM-APO, respectivamente, que corresponderían a $0,5 \text{ mmol}_{\text{NTA}}/\text{g}_{\text{NPM-ACO}}$ y $0,14 \text{ mmol}_{\text{ATMP}}/\text{g}_{\text{NPM-APO}}$.

2.3.3.2.3 Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo obtenidas para las nanopartículas funcionalizadas NPM-ACO y NPM-APO se presentan en la Figura 46.

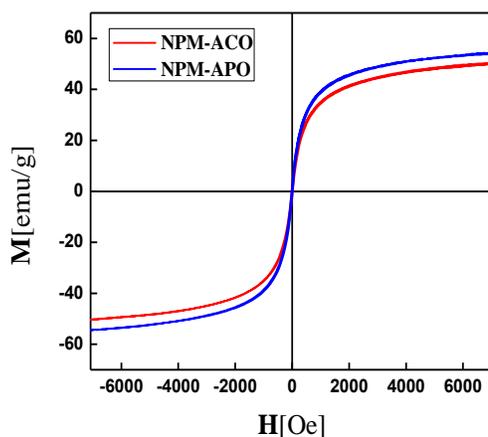


Figura 46. Curvas de magnetismo obtenidas para NPM-ACO y NPM-APO.

Las curvas de tipo sigmoideal obtenidas para ambos adsorbentes se asemejan a las curvas típicas registradas en bibliografía, con valores de M_s entre 50 y 54 emu/g, tal como se observa en la Tabla 12. Una revisión exhaustiva de las curvas de magnetismo de la Figura 46 revela valores de coercitividad muy pequeños (20-40 Oe), que son considerados en el rango del error experimental, lo que indica ausencia de magnetización remanente, por lo cual es posible aseverar que las nanopartículas son superparamagnéticas.

Tabla 12. Valores de los parámetros magnéticos de NPM-ACO y NPM-APO.

| Nombre | M_s [emu/g] | Coercitividad [Oe] | M_r [emu/g] |
|---------|---------------|--------------------|---------------|
| NPM-ACO | 50 | 40 | 2 |
| NPM-APO | 55 | 41 | 3 |

En la Tabla 12, se observa que los valores de M_s obtenidos para NPM-ACO y NPM-APO son menores al valor reportado para las NPM precursoras (M_s :60 emu/g). Si bien las nanopartículas funcionalizadas disminuyen aproximadamente entre un 8 y 16% su valor de magnetización saturación, el valor resultante es suficiente para obtener un comportamiento adecuado, que permita el colapso inmediato frente a un imán externo y una rápida redispersión de las partículas una vez que se retira. Este comportamiento es uno de los requisitos buscados para cumplir el objetivo final de esta Tesis de doctorado.

2.3.3.2.4 FTIR

Se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja (FTIR) con el objetivo de identificar la presencia de las especies químicas incorporadas a la superficie de las nanopartículas de magnetita. Para realizar un análisis apropiado de los resultados, se incluyeron los espectros infrarrojos de los precursores NTA y ATMP y de las nanopartículas funcionalizadas resultantes, tal como se presenta en los gráficos de la Figura 47.

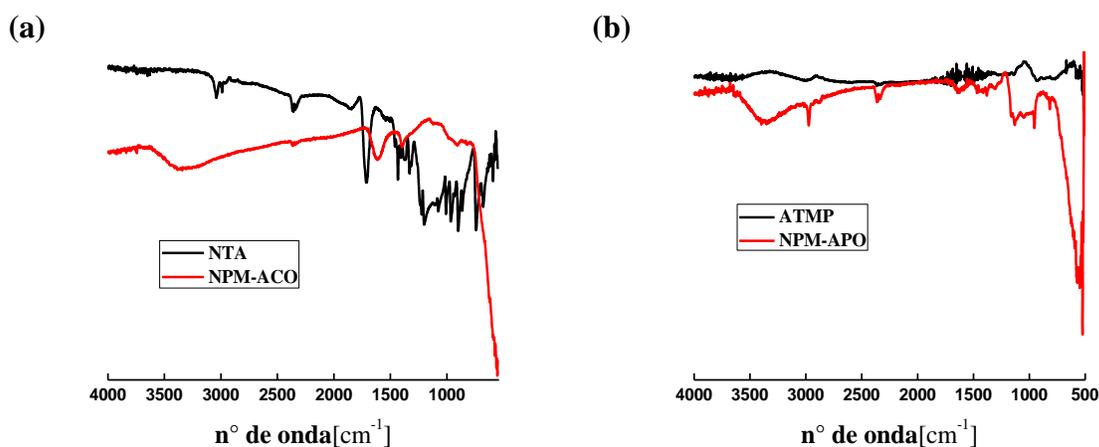


Figura 47. Espectros infrarrojos de las nanopartículas funcionalizadas NPM-ACO y NPM-APO y sus precursores.

En el espectro correspondiente al NTA de la Figura 47.a, se observan principalmente las bandas características del grupo ácido carboxílico (COOH) y los grupos metilénicos (CH) a 1711 y 2989 cm^{-1} , respectivamente. En el espectro correspondiente a las NPM-ACO, se observan las bandas correspondientes al enlace Fe-O (556 cm^{-1}) y a las vibraciones simétrica y asimétrica del grupo tipo acetal derivado del OCO^- (1395 y 1616 cm^{-1}). La identificación de estas bandas en el espectro de las NPM-ACO da cuenta de la presencia del NTA en la superficie de las nanopartículas de magnetita. Algunos autores han propuesto que la funcionalización de nanopartículas de magnetita con ácidos carboxílicos ocurre mediante la interacción del grupo OCO^- y los átomos de hierro presentes en la superficie de las NPM, mediante un quelato bidentado. Este hecho se corrobora por medio de la aparición en el espectro de las bandas simétrica y asimétrica (1398-1613 cm^{-1}) del grupo derivado del ácido carboxílico (OCO^-) en el espectro de las NPM-ACO, en reemplazo de la banda correspondiente al grupo COOH (1711 cm^{-1}) presente en el espectro del NTA puro[64]. En base a estos antecedentes, la estructura química que idealmente correspondería a las NPM-ACO se presenta en la Figura 48.

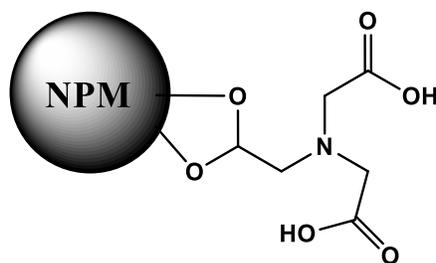


Figura 48. Estructura química de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácido nitrilotriacético (NPM-ACO).

En el espectro de la Figura 47.b correspondiente al ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), se observan las bandas correspondientes al enlace P=O y los grupos metilénicos a 1235 y 3000 cm^{-1} , respectivamente. Además, se identifican las señales características del enlace P-OH en el rango de 900-1150 cm^{-1} . Así mismo, en el espectro correspondiente a las NPM-APO, se observan las señales características de la magnetita (560 cm^{-1}) y nuevamente del ATMP (950-1130 cm^{-1}), corroborando de esta manera la presencia de la especie química incorporada a la superficie de las nanopartículas de magnetita[65]. Otros autores han

propuesto que idealmente la interacción entre el grupo fosfónico del ATMP y los átomos de hierro en la superficie de las NPM podría ocurrir mediante un quelato bi o tridentado[66,67], tal como se presenta en la Figura 49.

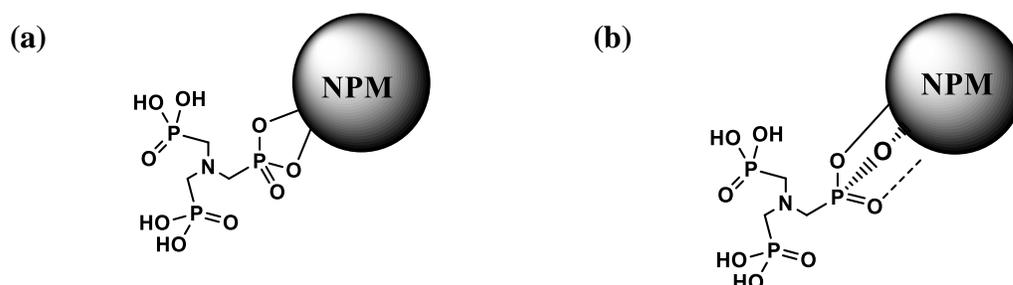


Figura 49. Posibles interacciones (a) bi y (b) tridentadas entre las NPM y el ATMP.

A partir de los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja, es posible corroborar la presencia de las especies químicas, derivados de ácido carboxílico y de ácido fosfónico, incorporadas a la superficie de las nanopartículas de magnetita, unidas idealmente mediante los enlaces presentados en los esquemas de las Figuras 48 y 49.

2.3.3.2.5 XPS

Se realizaron medidas XPS para las muestras NPM-ACO y NPM-APO, cuyos resultados se presentan en la Figura 50. En el espectro de la Figura 50.a se identifican los picos correspondientes a Fe 2p, C 1s y O 1s para la muestra NPM-ACO, mientras que en la Figura 50.b perteneciente a la muestra NPM-APO se observó adicionalmente uno correspondiente al P 2p. Estas señales son concordantes con los elementos que constituyen las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos ácido carboxílico (NPM-ACO) y organofosforado (NPM-APO).

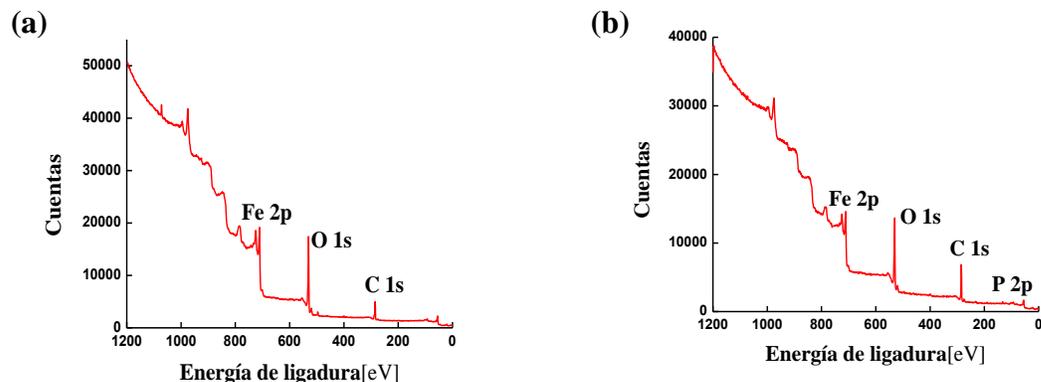


Figura 50. Espectros XPS del barrido general de las muestras (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO.

Con el objetivo de identificar las diferentes contribuciones a cada pico de fotoemisión, se realizaron medidas de alta resolución para las muestras NPM-ACO y NPM-APO, cuyos resultados se presentan en las Figuras 51 y 52, respectivamente.

Para las NPM-ACO, el espectro de C 1s presenta una estructura principal centrada en 285 eV y una pequeña estructura en 288,3 eV. La estructura principal se ajustó con tres componentes, siendo el de menor energía de ligadura (284,67 eV) asignado a los enlaces C-H y C-C, pertenecientes a la estructura hidrocarbonada del ácido nitrilotriacético (NTA) mientras que las contribuciones a 285,9 y 288,3 eV se asignaron a los enlaces C-O y C=O, respectivamente, asociados a los grupos carboxílicos que posee el NTA[68].

El espectro de O 1s se ubica a una energía de ligadura de 530 eV y presenta tres contribuciones según el ajuste de la señal. La contribución con energía de ligadura de 529,8 eV se asignó al enlace Fe-O, presente en la estructura química de la magnetita[56]. Las contribuciones a 531,1 y 534 eV son características del grupo carboxílico presente en la estructura química del NTA.

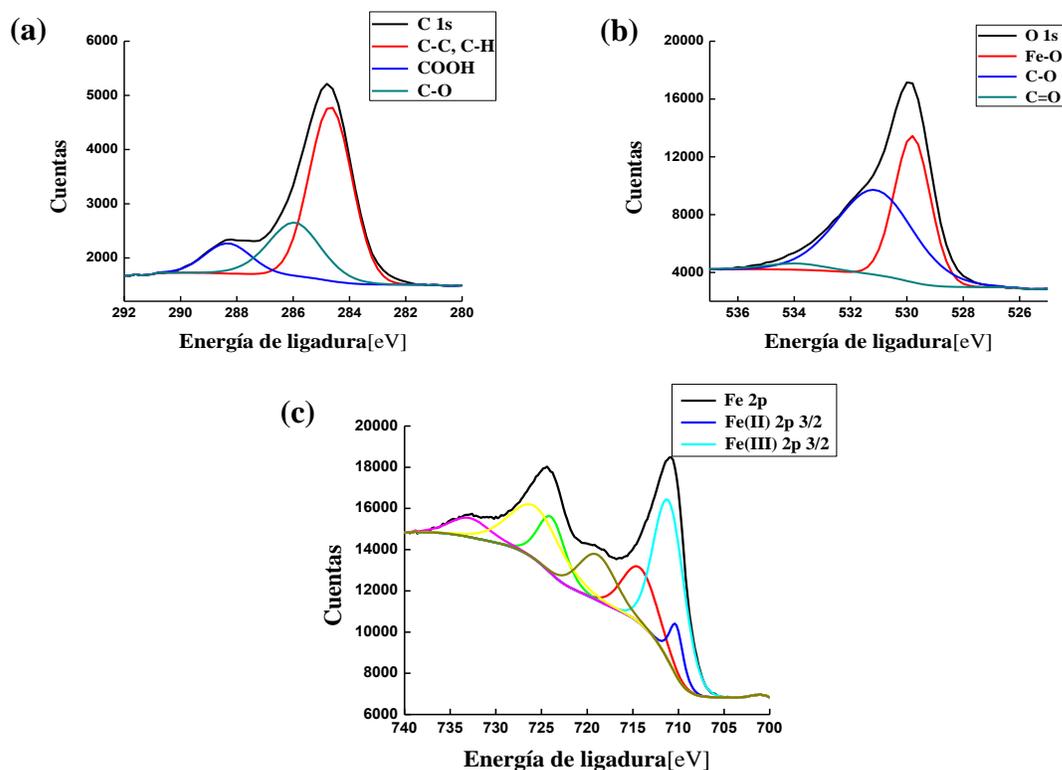


Figura 51. Espectros XPS de alta resolución de (a) C 1s, (b) O 1s y (c) Fe 2p correspondientes a la muestra NPM-ACO.

El espectro correspondiente al Fe 2p presenta dos estructuras principales a 710,9 y 724,4 eV, correspondientes al Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente. Las energías de ligadura en que se ubican las contribuciones de Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} son características de los óxidos de hierro, como lo son la magnetita (Fe₃O₄) y maghemita (γ -Fe₂O₃). El pico asignado a Fe 2p_{3/2} presenta dos contribuciones principales a 710,2 y 711 eV, correspondientes a la presencia de Fe⁺² y Fe⁺³ en la muestra, respectivamente. Además, se observa un pico a 718,8 eV que es característico de la señal satélite de la maghemita[54]. A partir de la información proporcionada por la señal de Fe 2p, se logró identificar la presencia de magnetita y maghemita en las NPM-ACO. La formación de la fase maghemita podría ocurrir debido a la oxidación parcial de la magnetita en la etapa de síntesis.

Con respecto a la muestra NPM-APO, en la Figura 52.a se presenta el espectro XPS de alta resolución para la zona correspondiente al C 1s. En el espectro se identificó una estructura principal ubicada en los 285 eV, que a su vez se descompone en tres contribuciones. La

contribución ubicada a menor energía de ligadura (284,3 eV) se puede asignar al enlace C-H presente en la estructura hidrocarbonada del ácido aminotrimetilfosfónico (ATMP) y la de energía a 285,9 eV se podría asignar al enlace C-P perteneciente a la estructura química del ATMP [69].

En el espectro del O 1s se observa un pico principal ubicado a 530,1 eV, que se encuentra constituido por tres contribuciones. La contribución localizada a menor energía de ligadura (530,15 eV) es asignada al enlace Fe-O presente en la estructura de la magnetita. Otros autores proponen que las contribuciones de 531,25 y 533,8 eV corresponden a la presencia del grupo ácido fosfónico en la muestra[70]. En el espectro del Fe 2p se identifican las mismas contribuciones que en las NPM-ACO, corroborando de esta manera la presencia de magnetita y maghemita en la muestra.

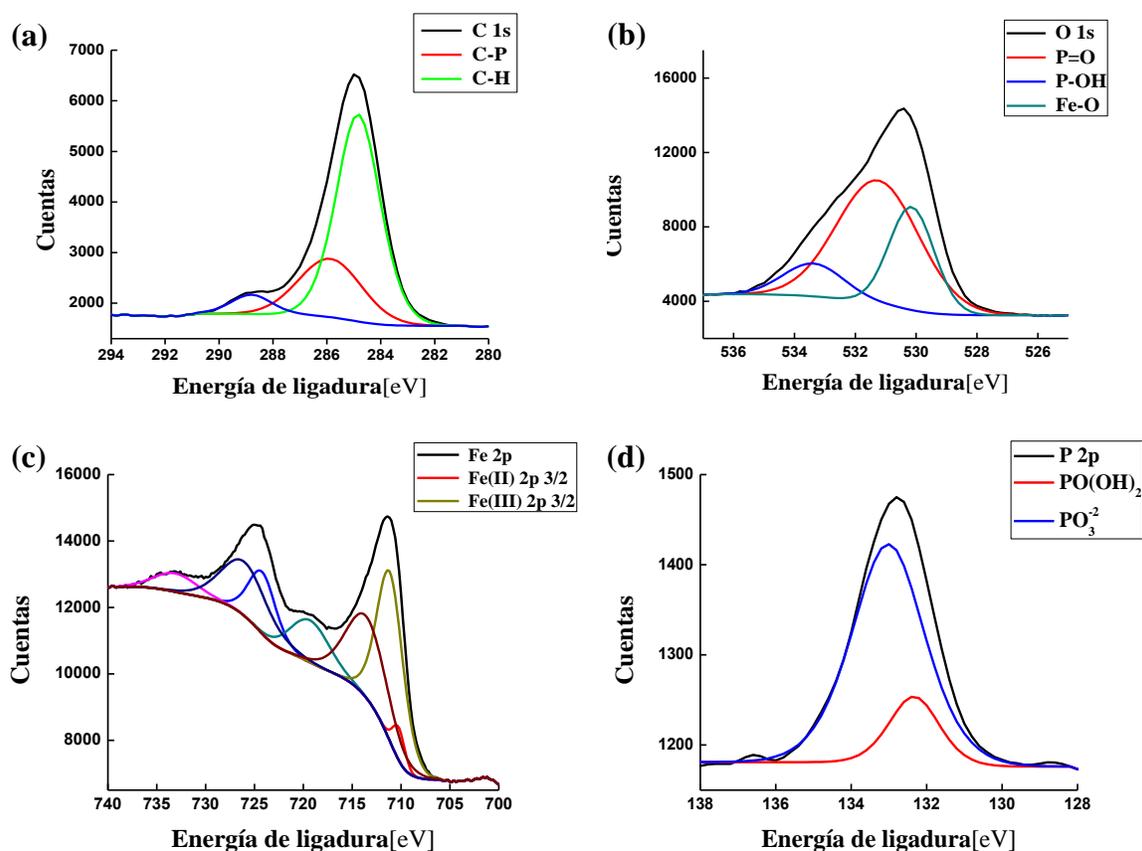


Figura 52. Espectros XPS de alta resolución de (a) C 1s, (b) O 1, (c) Fe 2p y (d) P 2p correspondientes a la muestra NPM-APO.

En la Figura 52.d se observa que el espectro del P 2p presenta una estructura principal ubicada a 132,8 eV, correspondiente al P 2p_{3/2}, que a su vez se encuentra constituida por dos contribuciones. Otros autores proponen que las contribuciones a 132,33 y 133 eV corresponden a la presencia del grupo fosfónico protonado y desprotonado, respectivamente [71].

Los análisis de los espectros XPS de alta resolución permitieron corroborar la presencia de las especies químicas incorporadas a la superficie de las nanopartículas de magnetita y, además, se obtuvo información adicional sobre el grado de oxidación de la magnetita, pasando a maghemita, en el proceso de funcionalización.

2.3.3.2.6 Potencial zeta

En la Figura 53 se presentan las curvas de potencial zeta de las nanopartículas NPM-ACO y NPM-APO obtenidas en función del pH de la fase acuosa.

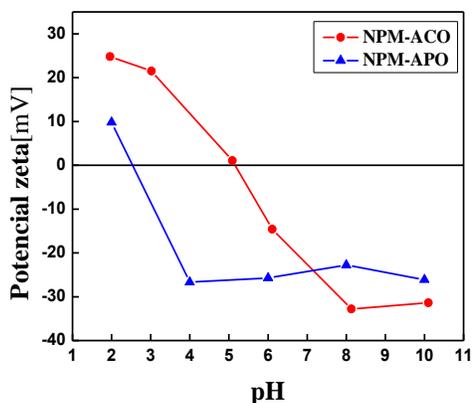


Figura 53. Curvas de potencial zeta de las nanopartículas NPM-ACO y NPM-APO respecto al pH.

Las curvas de potencial zeta permiten se determinar un valor de pH_{pzc} de 5,2, para las nanopartículas NPM-ACO y de pH_{pzc} de 2,6 para NPM-APO. Estos valores son menores al obtenido para las NPM precursoras, tal como se describió en la sección 2.3.1. La carga superficial de las NPM-ACO depende de los grupos funcionales amino y carboxílicos libres

pertenecientes al NTA. Entre valores de pH bajos hasta 5, los grupos funcionales amino y ambos carboxílicos se encontrarán siempre protonados produciendo un balance de cargas superficiales neto positivo bajo condiciones ácidas, lo que favorecería la adsorción de aniones y no cationes en este rango de acidez, mientras que a niveles de pH mayores a 5-5,2 los grupos carboxilatos se encontrarán deprotonados, produciendo una carga superficial neta negativa favoreciendo la adsorción de cationes.

Un análisis similar se puede aplicar al comportamiento de cargas superficiales correspondiente a las NPM-APO. Sin embargo, dado que en este caso los grupos ácidos fosfóricos son más ácidos que los carboxílicos es esperable obtener un valor de pH_{pzc} menor. El comportamiento químico a distintos rangos de acidez para ambos adsorbentes se representa en los esquemas de la Figura 54.

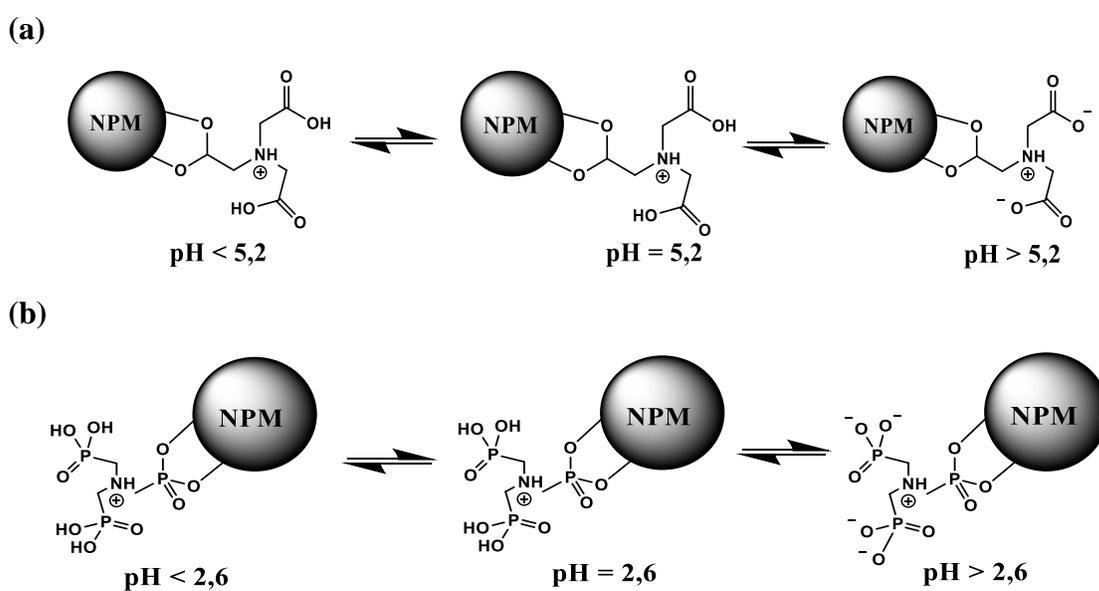


Figura 54. Variación de la carga superficial de (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO en función del pH de la solución acuosa.

2.3.3.2.7 Estabilidad química

Se evaluó la estabilidad química de las nanopartículas funcionalizadas NPM-ACO y NPM-APO con el objetivo de establecer las condiciones adecuadas para los experimentos de

adsorción. Los resultados se expresan como porcentaje de hierro en solución por masa de nanopartícula, tal como se indica en la Figura 55.

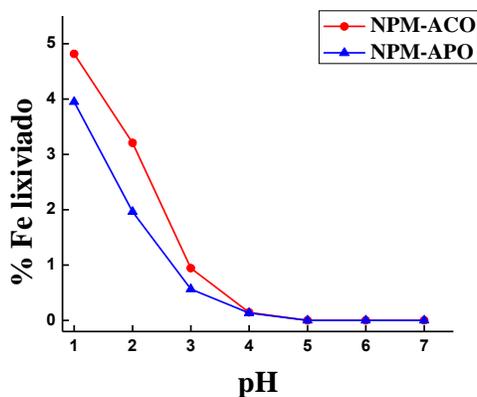


Figura 55. Estabilidad química de las NPM-ACO y NPM-APO.

Un análisis global de las curvas de estabilidad química de las nanopartículas funcionalizadas, permite identificar que las mayores pérdidas de hierro se producen en el rango de pH 1-3. Estas pérdidas se encuentran asociadas a la descomposición de la magnetita por parte del medio ácido y, además, por el efecto de los agentes químicos empleados en la funcionalización. En la Figura 55 se observa que las nanopartículas funcionalizadas no producen mayores variaciones en la pérdida de hierro en el rango de pH estudiado, siendo insignificantes o prácticamente nula en condiciones de pH superiores a 3. A partir de estos resultados se decidió realizar los estudios de adsorción desde este valor de pH hacia valores superiores.

Capítulo 3: Adsorción de iones metálicos en solución acuosa

3.1 Introducción

En este capítulo se presenta la evaluación de la efectividad de adsorción que exhiben las nanopartículas NPM-AT y NPM-AC2 hacia los elementos **renio y molibdeno**, y las NPM-ACO y NPM-APO frente a los **lantánidos**. Para llevar a cabo este objetivo, en primer lugar, es necesario hacer una revisión de las propiedades físicas y químicas de estos elementos metálicos y verificar su estado iónico en fase acuosa, para constatar su disponibilidad como adsorbato.

Por un lado, el molibdeno se utiliza principalmente como materia prima para la producción de aceros especiales y otras aleaciones, debido en gran parte a sus propiedades, tales como: resistencia a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, durabilidad y fortaleza. A su vez, el renio se emplea en la manufactura de pares termoeléctricos y también como catalizador en reacciones de oxidación y de hidrogenación, entre otros usos.

En la naturaleza el molibdeno se encuentra mayoritariamente como molibdenita (MoS_2) asociado a minerales sulfurados de 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 se somete a un proceso de tostación en hornos a 650°C , donde se obtiene la especie MoO_3 , punto de partida para la obtención de un molibdeno de alta pureza. En dicho proceso y con un control riguroso de temperatura se produce también la tuesta de los contenidos sulfurados de renio, obteniéndose Re_2O_7 , producto más volátil que es condensado por enfriamiento para su recuperación cuantitativa. El trióxido de molibdeno puede ser a su vez lixiviado con ácidos minerales en procesos convencionales, obteniéndose soluciones que normalmente contienen cobre (en

menor cantidad) y renio. A partir de esta solución, es factible provocar la separación entre molibdeno y renio.

La química de las especies de molibdeno en fase acuosa es muy compleja debido a sus múltiples estados de oxidación y la elevada especiación que puede alcanzar en cada uno de ellos, siendo el estado de oxidación +6 el único estable en solución acuosa. Por lo tanto, si se desea separar molibdeno de renio contenido en solución acuosa, se debe provocar la separación de algunas de las especies de molibdeno (VI) y la única especie activa del renio en fase acuosa, el ión perrenato (ReO_4^-).

Para el renio y molibdeno, la SX ha sido ampliamente estudiada, dado que es un proceso bastante selectivo y que incurre en bajos costos de inversión y operación. En la literatura existen múltiples trabajos científicos donde se ha logrado la separación de molibdeno frente a otros metales mediante esta técnica[72–74], incluyendo algunos generados por nuestro grupo de investigación[1,75,76]. Los extractantes aniónicos derivados de las aminas sustituidas, principalmente cuaternarias y terciarias (Aliquat 336 y Alamine 336), han sido ampliamente utilizados en la separación y purificación de molibdeno y renio, presentando alta eficiencia de separación[49,73,74,77–80].

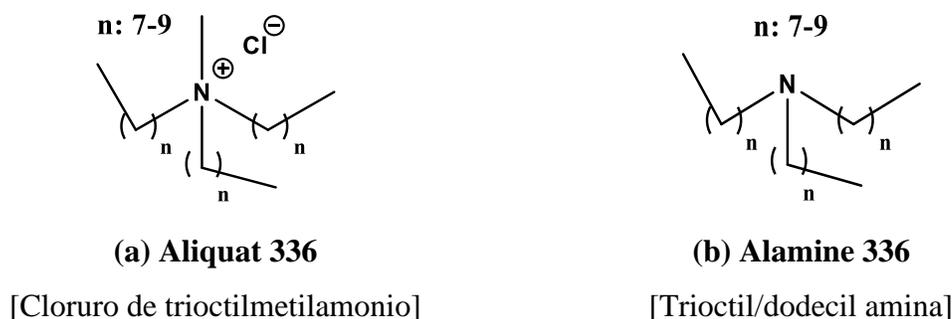


Figura 56. Estructura química de los extractantes comerciales derivados de los grupos (a) amina cuaternaria y (b) terciaria.

Por otro lado, el grupo de elementos químicos denominado “tierras raras” es considerado como estratégico para el desarrollo de las sociedades modernas, dado que tienen una gran incidencia en la producción de nuevos materiales en múltiples aplicaciones de alta tecnología.

A consecuencia de este hecho, la demanda de tierras raras ha experimentado un crecimiento extraordinario en las últimas décadas, la cual crece anualmente al 10%, debido principalmente a la elaboración de productos, tales como pantallas de TV, de computadores y de teléfonos inteligentes, en piezas electrónicas y baterías de automóviles y catalizadores de reacciones químicas, entre muchas otras.

Los elementos tierras raras (ETR) están ubicados en el grupo IIIB de la tabla periódica, por lo cual presentan **propiedades físicas y químicas muy similares entre sí**. Están constituidos por el escandio e itrio, que tienen números atómicos 21 y 39 respectivamente y la serie de los lantánidos, aquellos comprendidos entre el lantano de número atómico 57 y el lutecio 71[81]. Este grupo de lantánidos a su vez se subdivide en 2 categorías: los ETR livianos (LREE), desde el lantano hasta el samario y los ETR pesados (HREE), desde el europio hasta el lutecio. Las propiedades de los elementos lantánidos están intrínsecamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La mayoría presenta una configuración $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$, con la excepción del lantano, gadolinio y lutecio, con una $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$, en los que n toma valores 0, 7 y 14.

Debido a que las propiedades físicas y químicas de los ETR son similares, su separación individual es considerada muy **compleja** y presenta un desafío muy grande en química inorgánica. No obstante, existen dos técnicas principales utilizadas actualmente para su separación: Sistemas sólido-líquido (precipitación fraccionada e intercambio iónico) y la extracción por solventes (SX), que es la más utilizada.

La técnica de extracción por solventes ha sido empleada mayoritariamente para la separación y purificación de ETR, que en una primera etapa del proceso logra separar los LREE y HREE y que, posteriormente, permite producir la extracción selectiva dentro de cada subgrupo. Los extractantes organofosforados tales como el D2EHPA y el PC-88A han sido ampliamente usados en la separación y purificación de iones lantánidos, presentando una eficiencia de separación relativa y baja solubilidad en agua. Los constituyentes de la familia de extractantes D2EHPA, PC88-A, CYANEX 272 y CYANEX 301, que provienen de los derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico y ditiofosfínico, y cuyos principios

activos se presentan en la Figura 57, son considerados como los más promisorios para conseguir la extracción y separación eficiente de iones lantánidos en solución acuosa mediante la técnica SX[82–91].

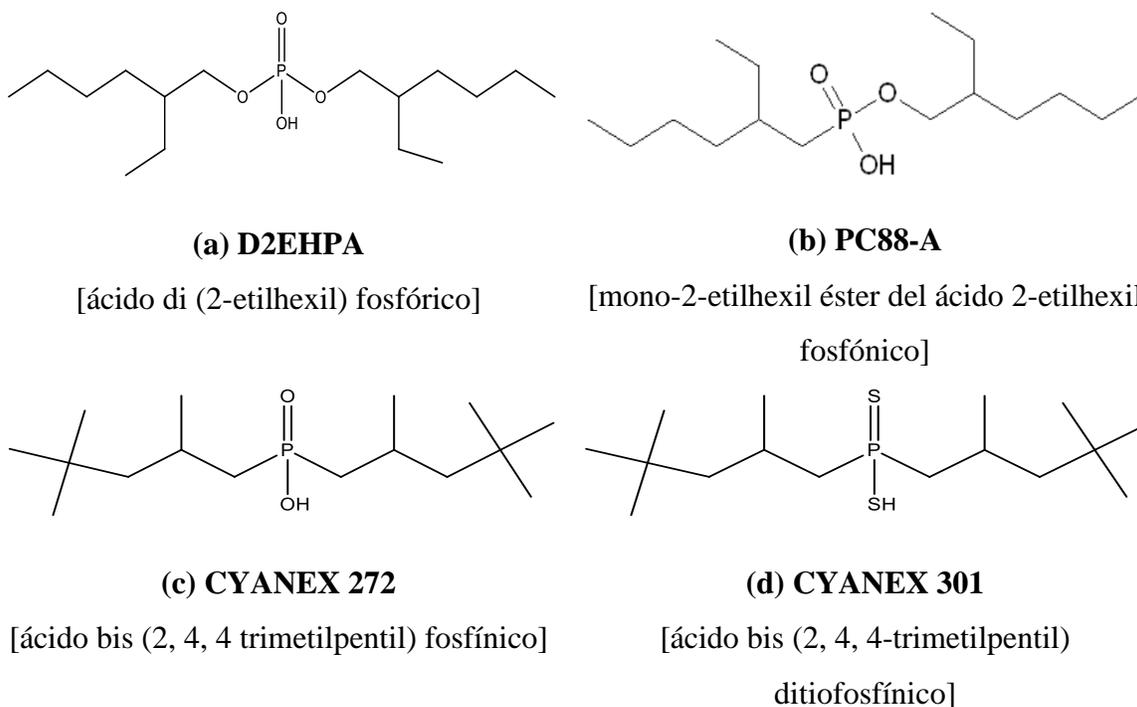


Figura 57. Estructura química de los principios activos de los extractantes comerciales derivados de los ácidos **(a)** fosfórico, **(b)** fosfónico, **(c)** fosfínico y **(d)** ditiofosfínico.

En este capítulo se presentan los estudios de adsorción de los iones metálicos anteriormente mencionados, mediante el empleo de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de aminas y ácidos.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Experimentos de adsorción de iones en solución acuosa mediante las nanopartículas funcionalizadas

Se estudiaron factores que afectan el proceso de adsorción de iones sobre las nanopartículas funcionalizadas, tales como el pH y la concentración de los iones en la fase acuosa de alimentación y la masa de adsorbente frente a una condición fija de solución de alimentación. En términos generales, los experimentos consistieron en contactar una cantidad determinada del adsorbente con 100 mL de una solución acuosa contenedora de los iones metálicos, con agitación mecánica a 600 rpm con un impulsor de paleta, durante un tiempo determinado. Posteriormente se separaron las nanopartículas (cargadas con el ion metálico) desde la solución acuosa final mediante la aplicación de un imán externo. Finalmente, se determinó la cantidad de ion metálico remanente en la solución acuosa resultante. Con el propósito de determinar la selectividad de las nanopartículas funcionalizadas con los grupos amina terciaria (NPM-AT) y cuaternaria (NPM-AC2) hacia Re (VII) y Mo (VI), se incluyeron en el estudio experimentos de adsorción con soluciones puras de los metales y mezclas de ellos. Los resultados se expresaron como capacidad de carga (q), dado por la Ecuación 2, y porcentaje de metal adsorbido ($\% \text{ Adsorción}$), siendo este último parámetro representado por la Ecuación 3.

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 3)}$$

donde C_0 y C_f representan la concentración inicial y final del ion metálico en la solución acuosa de alimentación [mg/L], respectivamente.

3.2.2 Experimentos de cinética y equilibrio de adsorción

Para realizar los experimentos de **cinética** se procedió a contactar volúmenes de 100 mL de una solución de alimentación del respectivo ion metálico de concentración de 100 mg/L con 200 mg de nanopartículas funcionalizadas, durante tiempos variables (1-60 minutos).

En el caso de los experimentos de **equilibrio** se procedió de igual manera que en los experimentos de cinética, pero esta vez contactando soluciones de alimentación de concentraciones variables (10-500 mg/L) con 200 mg de nanopartículas funcionalizadas. En todos los experimentos, las suspensiones se mantuvieron bajo agitación el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

3.2.3 Experimentos de desorción

Los experimentos de desorción se desarrollaron en dos etapas. En la primera, se procedió a contactar 200 mg de nanopartículas funcionalizadas con 100 mL de solución de alimentación cuyo contenido de ion a adsorber era de 100 mg/L, hasta alcanzar la saturación del adsorbente. Finalizado el tiempo de contacto se separaron las nanopartículas de la solución acuosa final mediante separación magnética. En una segunda etapa, las nanopartículas cargadas con el ion metálico se contactaron durante 1 hora con volúmenes de 100 mL de solución contenedora del agente de desorción a pH variable. Finalizada la segunda etapa, se separaron las nanopartículas magnéticamente y se determinó la cantidad de ion metálico presente en la fase acuosa resultante de la desorción desde las nanopartículas cargadas.

3.2.4 Experimentos de reutilización

En los experimentos de reutilización de los adsorbentes, las nanopartículas funcionalizadas se cargaron y luego descargaron por desorción, hasta 5 ciclos, cada uno comprendido de las siguientes etapas:

- **Adsorción:** Se mantuvieron en contacto 200 mg de nanopartículas con 100 mL de solución de alimentación de concentración 100 mg/L de ion metálico, hasta alcanzar la saturación.
- **Desorción:** Las nanopartículas cargadas con el ion metálico de la etapa anterior, fueron contactadas con 100 mL de solución contenedora del agente de desorción durante 1 hora, preparada al valor de acidez óptimo de desorción.

- **Acondicionamiento:** Finalizada la etapa de desorción, las nanopartículas fueron acondicionadas con agua a pH 3 o 4 para su posterior reutilización en el siguiente ciclo. Con el propósito de determinar grados de adsorción y desorción, se determinó la cantidad de ion metálico presente en las soluciones acuosas finales obtenidas en dichas etapas.

3.2.5 Cuantificación de renio y molibdeno

La cantidad de renio y molibdeno presente en solución acuosa se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica utilizando el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900 AA. Las mediciones se realizaron bajo las condiciones indicadas en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros instrumentales utilizados en la cuantificación de renio y molibdeno mediante espectrofotometría de absorción atómica.

| Elemento | Longitud de onda(nm) | Flujo reductor/oxidante (L/min) | Rango de la curva de calibración |
|----------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Re | 346,05 | 7,5/6 | 20-300 ppm |
| Mo | 313,26 | 4,64/13,26 | 1-50 ppm |

3.2.6 Cuantificación de iones lantánidos

La determinación de los iones lantánidos presentes en solución acuosa se realizó mediante la técnica colorimétrica del Arsenazo III[92]. Esta técnica consiste en la formación del complejo M^{+3} -Arsenazo III fuertemente coloreado, que presenta una banda intensa de absorción con una longitud de onda máxima en 660 nm. El Arsenazo III (Figura 58) es considerado el mejor reactivo para la determinación de tierras raras, aunque solo permite determinar el contenido total presente en la muestra problema. El procedimiento contempla la preparación de 3 soluciones:

- Solución de buffer $HCOOH/HCOO^-$ 1M a pH 3,5
- Solución stock de Arsenazo III 5 mM

- Solución madre del ion lantánido a 1000 mg/L para la preparación de la curva de calibración entre 10-100 mg/L.

Para realizar la determinación se agregaron en una cubeta de poliestireno 3 mL de solución buffer, 100 μ L de solución de Arsenazo III y 100 μ L de solución problema. Luego se tapa la cubeta y se agita durante un período determinado hasta que desarrolle un color constante y se lee su absorbancia en el espectrofotómetro UV visible.

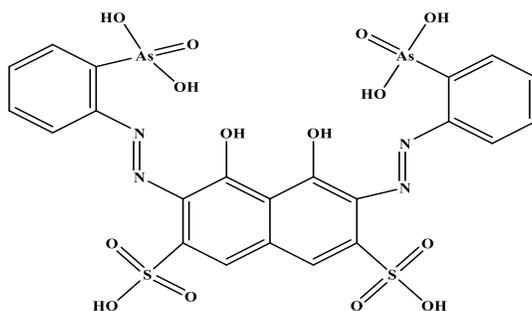


Figura 58. Estructura química del Arsenazo III.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Adsorción de renio y molibdeno

3.3.1.1 Adsorción de especies iónicas en solución acuosa

Una vez sintetizadas las nanopartículas funcionalizadas con los grupos amina terciaria y cuaternaria, y debidamente caracterizadas, se procedió a realizar un estudio detallado de la adsorción de renio y molibdeno en fase acuosa. Se estudiaron los factores más influyentes en el proceso de adsorción, como lo son: efecto del pH y concentración inicial de la solución de alimentación, y la masa de adsorbente.

3.3.1.1.1 Efecto del pH de la solución de alimentación

Inicialmente se estudió la influencia del pH de la solución de alimentación sobre la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) en fase acuosa mediante las nanopartículas NPM-AT y NPM-AC2. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 59.

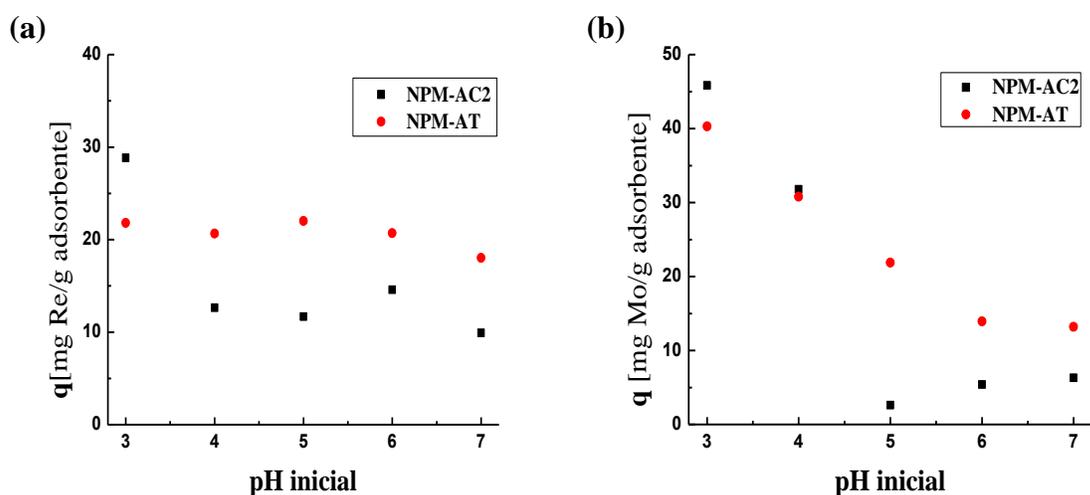


Figura 59. Efecto del pH de alimentación acuosa sobre la adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante NPM-AT y NPM-AC2. (M adsorbente: 200 mg; [Re]₀ y [Mo]₀: 100 mg/L)

En la Figura 59.a se observa que para el renio los mayores valores de capacidad de carga (q) se obtuvieron a pH 3 y fueron de 21,8 y 28,8 $\text{mg}_{\text{Re}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ para las NPM-AT y NPM-AC2, respectivamente. En la curva de las NPM-AC2, se observa que a medida que aumenta el pH, la capacidad de carga disminuye hasta 10 $\text{mg}_{\text{Re}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ a pH 7. En el caso de las NPM-AT, se aprecia una menor disminución, alcanzando un valor de 18 $\text{mg}_{\text{Re}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ a pH 7. Este comportamiento puede ser entendido tomando en cuenta la especiación del renio y la carga superficial de las nanopartículas funcionalizadas en el rango de pH estudiado. Considerando que el valor de pKa de la disociación del ácido perrénico es de -1,25[93], se diseñó el diagrama de especiación del renio (+7), tal como se presenta en la Figura 60.

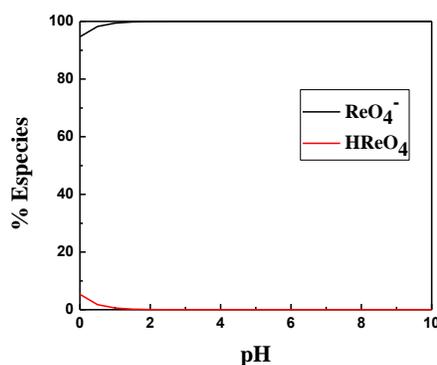
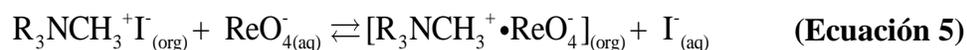


Figura 60. Diagrama de especiación del ion perrenato (100 mg/L) a diferentes valores de pH.

Se observa en el diagrama de la Figura 60 que la única especie disponible para ser adsorbida en el rango de pH estudiado es el ion perrenato (ReO_4^-), siendo ampliamente predominante sobre su especie protonada. Por otro lado, según los estudios de potencial zeta presentados en la sección 2.3.2.2.6, tanto NPM-AT como NPM-AC2 presentan su superficie cargada positivamente a valores de pH cercanos a 3, favoreciendo la adsorción del anión ReO_4^- mediante atracción electrostática. Por otro lado, a valores de pH mayores que 7, la superficie de las nanopartículas se encuentra cargada negativamente, disminuyendo la eficiencia de la adsorción de ReO_4^- debido a la repulsión electrostática. Además, para dar cuenta de mejor manera el proceso de adsorción de renio mediante las nanopartículas funcionalizadas, se pueden considerar las reacciones químicas interfaciales asociadas y equivalentes a las de

extracción por solventes de renio mediante los extractantes Alamine 336 (Ecuación 4) y Aliquat 336 (Ecuación 5).



En ambas reacciones químicas, los extractantes derivados de amina presentes en la fase orgánica (en su forma de sal de amonio) participan de la reacción interfacial mediante un mecanismo de intercambio aniónico con la especie perrenato presente en solución acuosa. Se podría asumir que el mecanismo de adsorción del anión perrenato con las nanopartículas funcionalizadas también estaría ocurriendo con los grupos derivados de amina incorporados a la superficie de las nanopartículas de magnetita.

A partir del análisis de estudios y antecedentes presentados anteriormente, es posible proponer que idealmente la adsorción del ion perrenato a pH ácido, al menos en su monocapa inicial, podría ocurrir mediante intercambio aniónico y la consecuente formación de pares iónicos entre esta especie y los grupos derivados de amina presentes en la superficie de las nanopartículas, tal como se indica en la Figura 61. Este tipo de adsorción ha sido reportado por otros autores en estudios de adsorción de renio en solución acuosa mediante materiales adsorbentes [94,95].

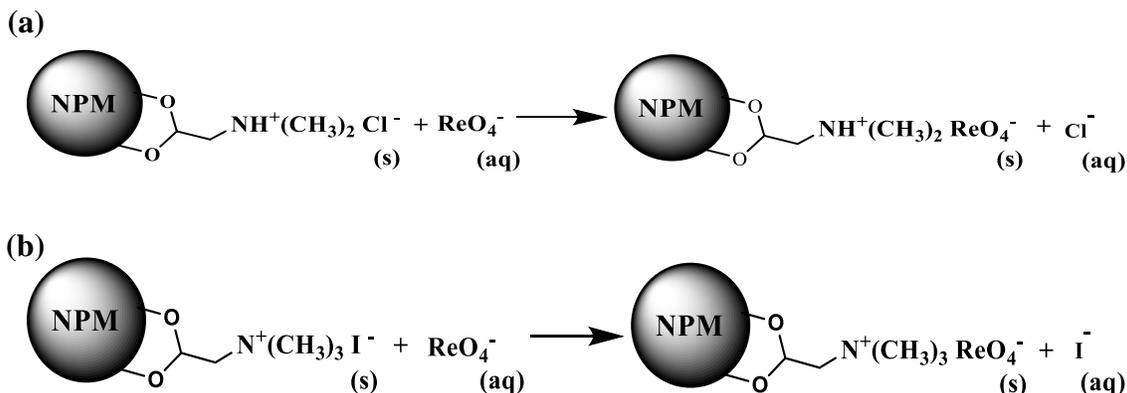


Figura 61. Esquema de la adsorción del ion ReO_4^- en medio ácido mediante

(a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

En la Figura 59.b se observa que para el molibdeno los mayores valores de q también se obtuvieron a pH 3 y fueron de 40 y 46 mg_{Mo}/g_{adsorbente} para NPM-AT y NPM-AC2, respectivamente. Además, se observa que a medida que aumenta el pH, la capacidad de carga de las nanopartículas disminuye tanto para NPM-AT como para las NPM-AC2, alcanzando valores entre 6 y 13 mg_{Mo}/g_{adsorbente} a pH 7. Este comportamiento puede ser entendido tomando en cuenta la especiación en fase acuosa del molibdeno (VI), tal como se describe en la Figura 62, y la carga superficial del adsorbente en el rango de pH considerado.

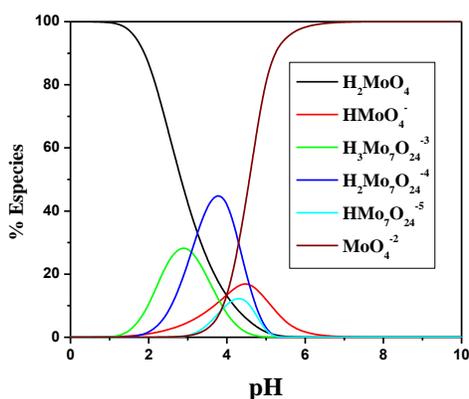
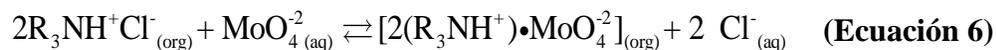


Figura 62. Diagrama de especiación del molibdeno (100 mg/L) a diferentes valores de pH.

En condiciones normales de trabajo, el molibdeno en solución acuosa es estable únicamente en su estado de oxidación más alto (VI). Considerando las concentraciones de la alimentación utilizadas de Mo a 100 mg/L, para este estado de oxidación el molibdeno presenta principalmente especies monoméricas que se encuentran en equilibrio entre sí, tal como se describe en el diagrama de la Figura 62. A valores de pH entre 1 y 4 se encuentran mayoritariamente las especies H₂MoO₄, HMoO₄⁻ y MoO₄⁻², mientras que a pH mayores solo se encuentra la especie MoO₄⁻². Es así como, a bajos valores de pH el molibdeno se encuentra mayoritariamente como especie cargada negativa y ambos adsorbentes con su superficie cargada positivamente, por lo que la adsorción de molibdeno se ve favorecida por fuerzas de atracción electrostática. A medida que el pH aumenta, la superficie de las nanopartículas se va cargando negativamente y, por lo tanto, comienza a producirse una repulsión electrostática con la especie MoO₄⁻², disminuyendo la eficiencia del proceso de adsorción.

Para lograr una mejor interpretación del proceso de adsorción de molibdeno con las nanopartículas funcionalizadas, se pueden tomar en cuenta las reacciones químicas

involucradas en la extracción por solventes del molibdato (MoO_4^{-2}) mediante los extractantes Alamine 336 (Ecuación 6) y Aliquat 336 (Ecuación 7).



En ambas reacciones químicas dos moléculas de extractantes derivados de amina presentes en la fase orgánica (en su forma de sal de amonio) participan de la reacción interfacial mediante un mecanismo de intercambio aniónico con una molécula de la especie molibdato presente en solución acuosa. Se podría asumir que este mecanismo de adsorción también estaría ocurriendo con los grupos derivados de amina incorporados en la superficie de las nanopartículas funcionalizadas y las especies aniónicas de molibdeno presentes en solución acuosa.

Tomando en cuenta el comportamiento del molibdeno y las nanopartículas funcionalizadas en fase acuosa, se propone que idealmente la adsorción de las especies aniónicas (como el molibdato) a pH ácido, al menos en su monocapa inicial, estaría ocurriendo mediante intercambio aniónico con la consecuente formación de pares iónicos, tal como se indica en la Figura 63. Este mecanismo de adsorción es consistente con otros propuestos por algunos autores que han trabajado en la adsorción de especies aniónicas de molibdeno mediante materiales adsorbentes[96–98].

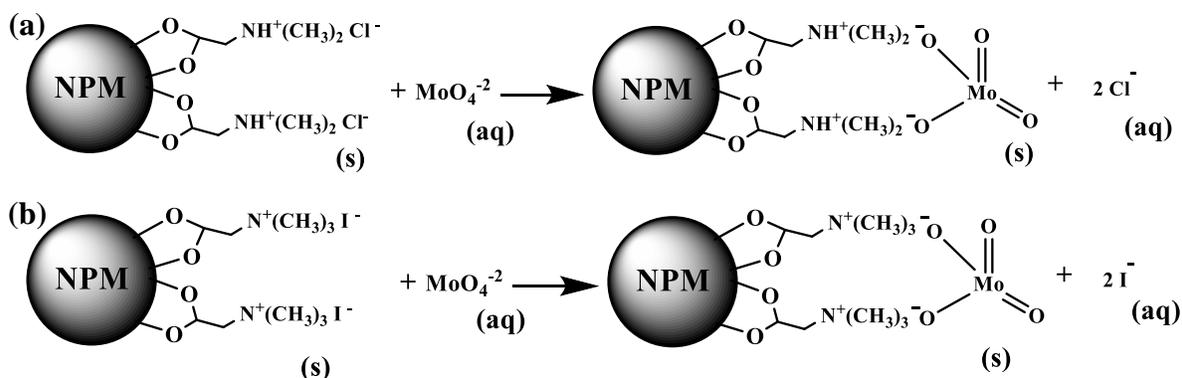


Figura 63. Esquema de la adsorción del ión MoO_4^{-2} en medio moderadamente ácido mediante las (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

En consecuencia, dado los resultados obtenidos en este estudio, se decidió trabajar con una solución de alimentación ajustada a pH 3 para ambas especies metálicas en los experimentos posteriores, con el fin de obtener los mayores valores de capacidad de carga (q).

3.3.1.1.2 Efecto de la masa de adsorbente

Los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2 en medio acuoso, se presentan como % Adsorción en la Figura 64.

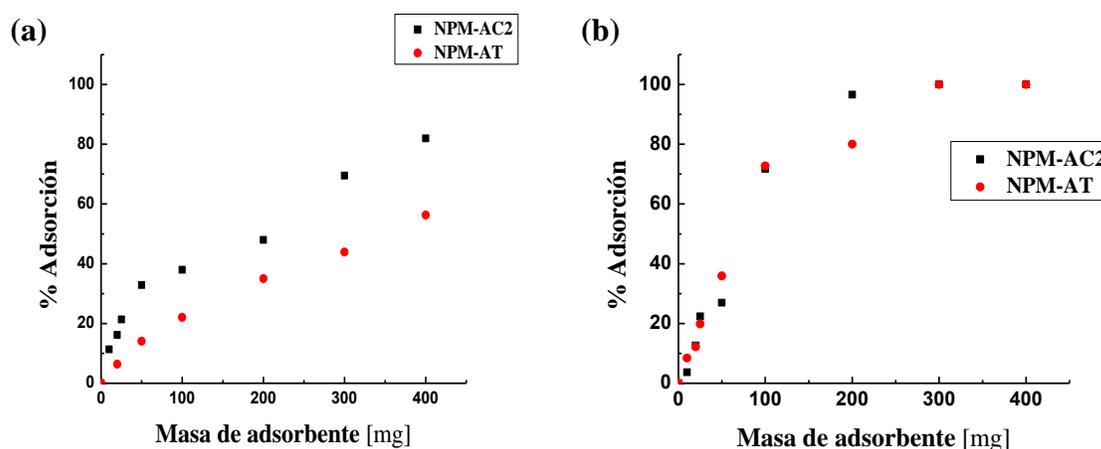


Figura 64. Efecto de la masa de adsorbente en la adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. ($[Re]_0$ y $[Mo]_0$: 100 mg/L)

En la Figura 64 se observa que el porcentaje de metal adsorbido, obtenido mediante la Ecuación 3, se va incrementando a medida que la masa de nanopartículas es aumentada, para ambos adsorbentes. Este resultado se debe a que, en presencia de mayores cantidades de adsorbente, se encontrará una mayor cantidad de sitios activos disponibles, favoreciendo la adsorción de los iones ReO_4^- y MoO_4^{2-} . Ambos gráficos de la Figura 64 indican que, bajo las mismas condiciones experimentales y con ambos adsorbentes, la adsorción de Mo (VI) es mayor que la lograda para Re (VII). A partir de los resultados presentados en la Figura 64, se obtuvo la variación de la capacidad de carga (q) en función de la masa de adsorbente, tal como se indica en la Figura 65.

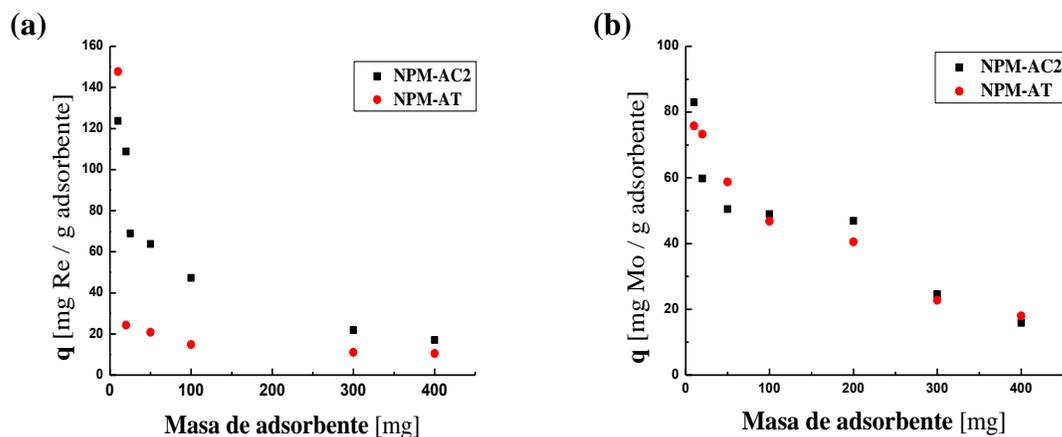


Figura 65. Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga (q) lograda en la adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2.

En la Figura 65 se observa una disminución del valor de q a medida que aumenta la masa de adsorbente empleado, para ambos metales. En presencia de bajas cantidades de adsorbente, la distancia entre nanopartículas es grande, produciéndose una muy baja competencia por los iones metálicos libres y por consiguiente, se logran altos valores de capacidad de carga. En presencia de mayores cantidades de adsorbente, la distancia entre nanopartículas es menor, incrementándose la competencia por los iones metálicos. En este último caso, se produce una competencia por los iones metálicos unidos más débilmente a las nanopartículas, llevando a una disminución de la capacidad de carga. Además, en esta condición se produce un mayor grado de aglomeración de las nanopartículas, causando una disminución del área superficial y de la proporción de sitios disponibles de adsorción, lo que se corroboró de manera experimental. En este caso, se generaría un sistema disperso menos estable [99].

Considerando la dependencia observada del porcentaje de adsorción y la capacidad de carga (q) con la masa de adsorbente, se propuso realizar los siguientes estudios de adsorción con un valor promedio de 200 mg de adsorbente.

3.3.1.1.3 Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación

Con el objetivo de evaluar la capacidad de carga máxima de Re (VII) y Mo (VI) con ambos adsorbentes, se estudió el efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación, cuyos resultados se presentan en la Figura 66.

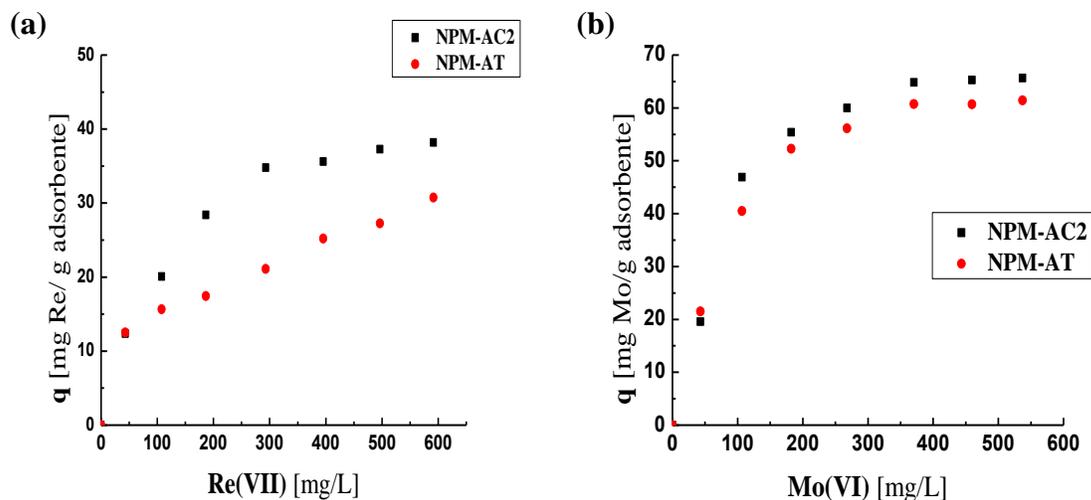


Figura 66. Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación en el proceso de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante NPM-AT y NPM-AC2.

(M adsorbente: 200 mg; 100 mL de alimentación a pH 3)

En la Figura 66.a se observa que las NPM-AC2 adsorben una mayor cantidad de renio en comparación con las NPM-AT, a medida que aumenta la concentración inicial del metal en la solución de alimentación. Se obtuvieron valores máximos de q de 38 y 30 mg_{Re}/g_{adsorbente} para las NPM-AC2 y NPM-AT, respectivamente, cuando la concentración inicial de la solución acuosa fue cercana a 600 mg/L.

En la Figura 66.b se observa que tanto las NPM-AT como las NPM-AC2 adsorben cantidades similares de molibdeno en función de la concentración inicial de la solución acuosa de alimentación. Se lograron valores máximos de q en el rango de 60-67 mg_{Mo}/g_{adsorbente} cuando la concentración inicial de molibdeno estuvo entre 400 y 550 mg_{Mo}/L, aproximadamente.

Estos resultados indican que cuando se encuentra una cantidad suficiente de iones metálicos disponibles en solución, los sitios vacantes de adsorción tienden a saturarse, alcanzando valores máximos de q para la misma masa de adsorbente. Los valores de q determinados para Re (VII) y Mo (VI) son similares o mayores a los reportados por otros autores, tal como se indica en la Tabla 14.

Tabla 14. Valores de q determinados para la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) con otros adsorbentes.

| Adsorbente | Metal | Condición | q [mg _{metal} /g _{adsorbente}] | Referencia |
|--|-------|------------------------|---|--------------|
| Resinas con bases débiles | Re | pH 3,92 | 3,21 | [100] |
| Cu-ferritas funcionalizadas con grupos amino | Re | pH 1-4,7 | 41,67 | [101] |
| Carbón activado | Re | pH 6-8 | 14,4 | [102] |
| NPM-AC2 | Re | pH 3 | 38 | Este trabajo |
| NPM-AT | Re | pH 3 | 30 | Este trabajo |
| NPM | Re | pH 3 | 5 | Este trabajo |
| Maghemita | Mo | pH 4-6 | 33,4 | [98] |
| Adsorbentes derivados de hierro | Mo | 3 M HNO ₃ | 10,4 | [103] |
| Magnetita funcionalizada con D2EHPA | Mo | 0,5 M HNO ₃ | 25,8 | [104] |
| NPM-AC2 | Mo | pH 3 | 65 | Este trabajo |
| NPM-AT | Mo | pH 3 | 60 | Este trabajo |
| NPM | Mo | pH 3 | 33 | Este trabajo |

En la Tabla 14 se observa que los valores de q obtenidos mediante las NPM-AT y NPM-AC2 son mayores que los logrados con otros materiales adsorbentes. Además, al comparar con el

valor de q obtenido con las nanopartículas de magnetita sin funcionalizar (NPM), se observa que la incorporación de los grupos derivados de amina en la superficie de las nanopartículas aumenta la capacidad de adsorción de Re (VII) y Mo (VI) en solución acuosa.

3.3.1.1.4 Estudio de selectividad

En general, renio y molibdeno se encuentran juntos en soluciones acuosas derivadas del proceso de obtención de la molibdenita (MoS_2). Con el objetivo de utilizar estos metales en posteriores aplicaciones, se hace necesario provocar su separación en solución acuosa. Por lo tanto, se realizó el estudio de la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2 desde una solución acuosa bimetalica. Se estudiaron dos variables que afectan al proceso de adsorción, como lo son el pH y la concentración inicial de Mo (VI) en la solución acuosa de alimentación. En la Figura 67 se observa el efecto del pH de la solución de alimentación bimetalica sobre la capacidad de carga (q) lograda con ambos adsorbentes para Re (VII) y Mo (VI).

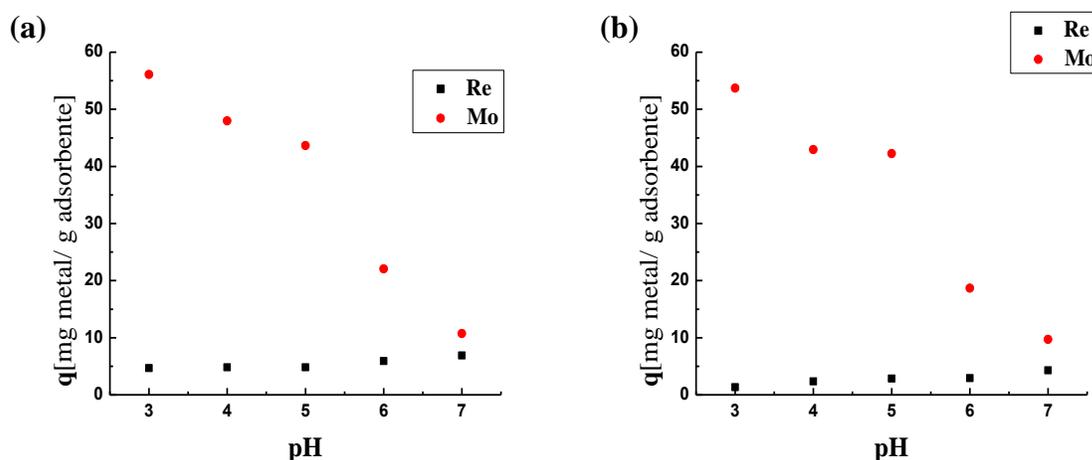


Figura 67. Efecto del pH de alimentación bimetalica sobre la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2. ($[\text{Re}]_0$: 100 mg/L, $[\text{Mo}]_0$: 250 mg/L, M adsorbente: 200 mg)

En la Figura 67.a se presentan los resultados correspondientes a la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante las NPM-AT, donde se observa una disminución del valor de q desde 56

hasta 11 mg_{Mo}/g_{adsorbente} en el rango de pH comprendido entre 3 y 7 para el Mo (VI). En el caso del Re (VII) se observa un valor de q que varía entre 4,7 y 7 mg_{Re}/g_{adsorbente} en todo el rango de pH estudiado, aproximadamente. En la Figura 67.b, correspondiente a las NPM-AC2, se observa un comportamiento muy similar para la adsorción del Mo (VI), con un valor de q que disminuye desde 54 hasta 10 mg_{Mo}/g_{adsorbente} a medida que el pH aumenta desde 3 a 7. De igual manera, la tendencia de adsorción de Re (VII) presenta valores de q que varían entre 1 y 4 mg_{Re}/g_{adsorbente} en todo el rango de pH estudiado. A partir de los resultados presentados en la Figura 67, se determinó el coeficiente de selectividad ($\alpha_{Mo/Re}$) según la Ecuación 8.

$$\alpha = \frac{q_{Mo}}{q_{Re}} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

donde $\alpha_{Mo/Re}$ se define por el cociente entre la capacidad de carga del Mo (VI) y la del Re (VII). Los valores de $\alpha_{Mo/Re}$ calculados para el estudio del efecto del pH de la solución de alimentación, se presentan en la Figura 68.

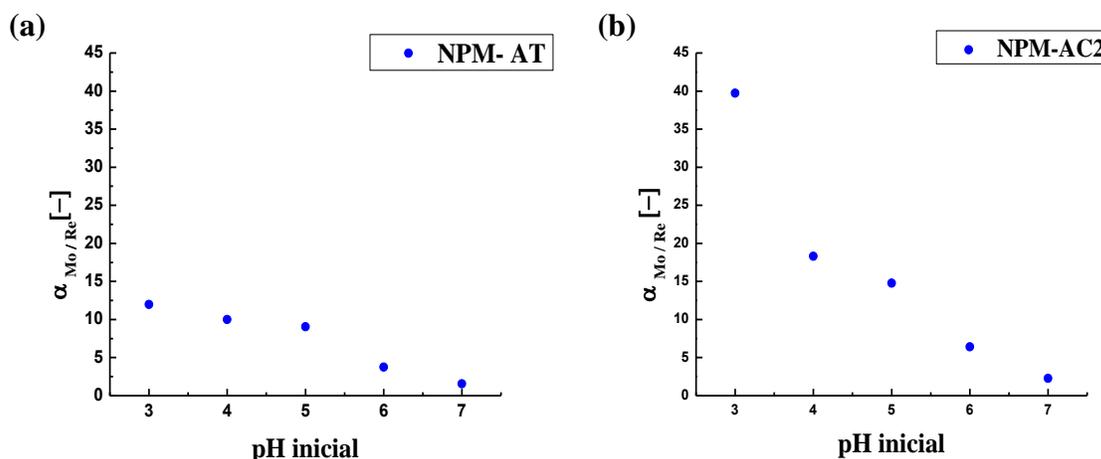


Figura 68. Efecto del pH de alimentación sobre el factor de selectividad ($\alpha_{Mo/Re}$) en la adsorción de Re (VII) y Mo (VI) mediante (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

En la Figura 68 se observa que el valor de $\alpha_{Mo/Re}$ disminuye a medida que aumenta el pH para ambos adsorbentes, logrando valores máximos a pH 3. Para las NPM-AT se obtuvo un valor máximo para $\alpha_{Mo/Re}$ de 12, mientras que para las NPM-AC2 fue de 40. A partir de estos

resultados se observa que ambos adsorbentes presentan una mayor afinidad de adsorción hacia Mo (VI) que para Re (VII), logrando una mejor separación con las NPM-AC2.

Adicionalmente, se realizó el estudio del efecto de la concentración inicial de Mo (VI) en la solución bimetálica sobre la adsorción de Re (VII). En la Figura 69 se presenta la variación de la capacidad de carga (q) de Re (VII) en función del contenido de Mo (VI) en la solución bimetálica, para ambos adsorbentes.

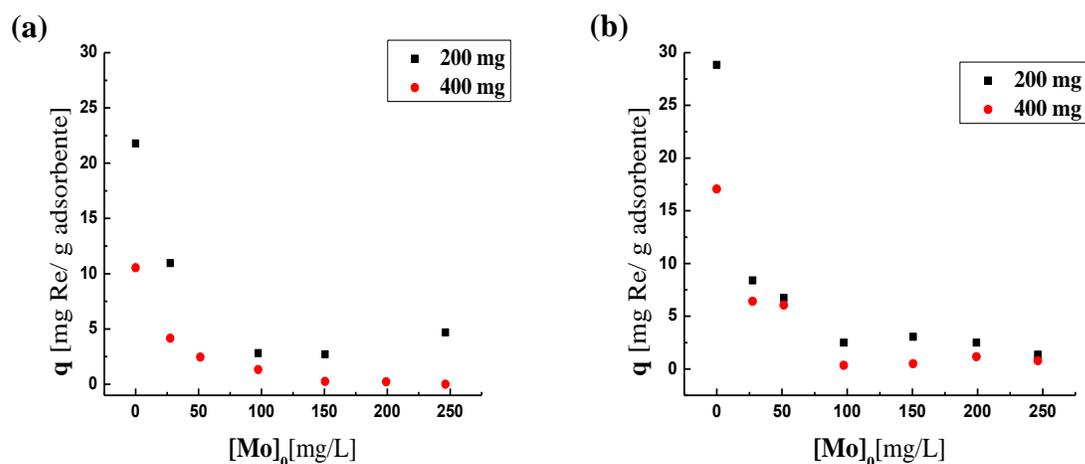


Figura 69. Efecto de la concentración inicial de Mo (VI) en la solución de alimentación bimetálica sobre la adsorción de Re (VII) mediante las (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

([Re]₀: 100 mg/L, [Mo]₀: variable, pH 3; M adsorbente: 200 y 400 mg)

En la Figura 69 se observa para ambos adsorbentes que el valor de q correspondiente al Re (VII) disminuye a medida que aumenta el contenido de Mo (VI). Este resultado ha sido reportado por otros autores[105] y podría producirse por la mayor afinidad de los adsorbentes hacia el molibdato que a perrenato. Además, no se observan cambios significativos del comportamiento de adsorción al duplicar la masa de adsorbente.

Los estudios de selectividad muestran claramente una mayor adsorción hacia Mo (VI) que para Re (VII), para ambos adsorbentes. Estos resultados podrían estar relacionados con la especiación química del renio y molibdeno en solución acuosa. Tal como se describe en la Figura 62, a pH 3 la especie predominante de Mo (VI) es el molibdato. Sin embargo, a medida

que aumenta la concentración inicial de Mo (VI), es muy probable encontrar las especies polimerizadas $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-4}$ y $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{-5}$ (Figura 70), siendo posible su adsorción mediante el mismo mecanismo de intercambio aniónico descrito en la sección 3.3.1.1.1. Es así como se adsorbería mayor cantidad de Mo (VI) en comparación con el Re (VII), cuya única especie predominante es el ReO_4^- . A partir de estos resultados, se podría proponer el uso de las NPM-AT y NPM-AC2 como una potencial alternativa para la recuperación y separación de renio y molibdeno desde soluciones diluidas procedentes de la lixiviación de la molibdenita.

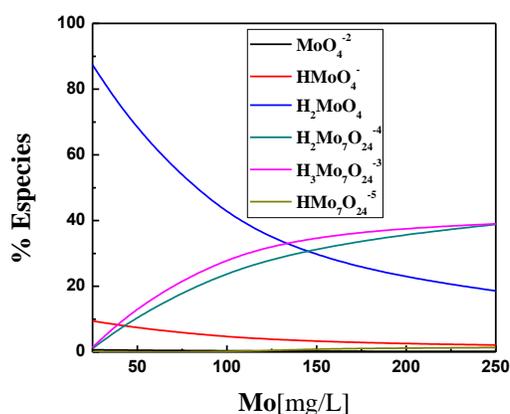


Figura 70. Efecto de la concentración sobre la formación de especies de molibdeno (VI) a pH 3.

3.3.1.2 Equilibrio y cinética de adsorción

3.3.1.2.1 Equilibrio de adsorción

Se estudió el equilibrio de adsorción de renio (VII) y molibdeno (VI) con ambos adsorbentes (NPM-AT y NPM-AC2), logrando los resultados que se presentan en la Figura 71.

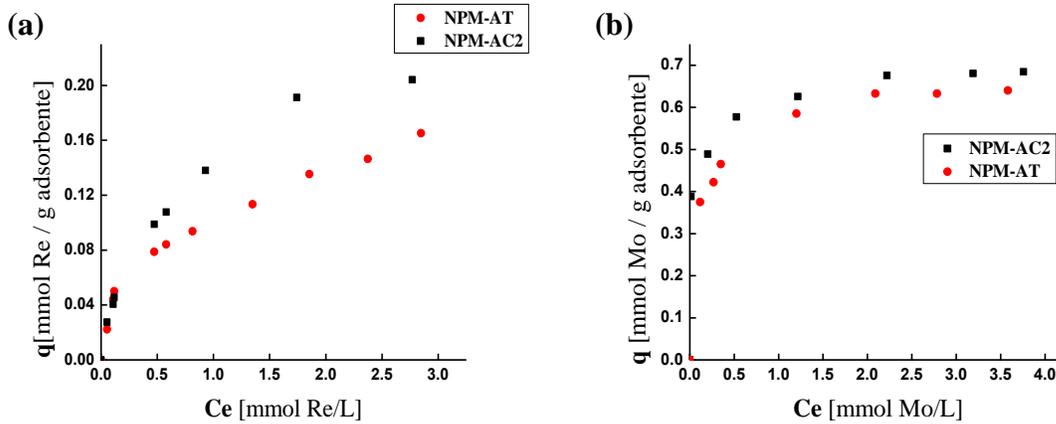


Figura 71. Equilibrio de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante NPM-AT y NPM-AC2. (M adsorbente: 200 mg; solución de alimentación a pH 3)

En la Figura 71 se observa que al aumentar la concentración de renio y molibdeno libre al equilibrio se incrementa el valor de capacidad (q_e) hasta alcanzar un valor máximo, correspondiente a la capacidad de carga máxima (q_m) de ambos adsorbentes. A partir de la Figura 71.a es posible determinar valores experimentales de carga máxima de 0,16 y 0,2 mmol_{Re}/g_{adsorbente} para NPM-AT y NPM-AC2, respectivamente. Mientras que, para molibdeno, se determinaron valores experimentales de carga máxima en el rango de 0,51-0,52 mmol_{Mo}/g_{adsorbente} para para ambos adsorbentes.

Existen varios modelos que explican la magnitud y el tipo de adsorción, dentro de los que se encuentran los de Langmuir, Freundlich y el híbrido Langmuir-Freundlich. El modelo de Langmuir considera que todos los calores de adsorción son de igual magnitud y que el proceso de adsorción ocurre mediante la formación de monocapas. Este modelo se rige por la Ecuación 9.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de ion metálico al equilibrio en [mmol/g], q_m es la capacidad de carga máxima en [mmol/g_{adsorbente}], K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del material adsorbente por el adsorbato en [L/mmol] y C_e es la concentración de metal libre en la solución acuosa final[mmol/L].

El modelo de Freundlich 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 10.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde q_e es la cantidad de ion metálico adsorbida 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 relacionado con la intensidad de la adsorción y C_e es la concentración de ion metálico libre en la fase acuosa final [mmol/L].

El modelo de Langmuir-Freundlich es uno de los 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 11.

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}} \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de ion metálico 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}mmol^{-1/n}]. Cuando n es igual a uno, la ecuación se vuelve igual o equivalente al modelo de Langmuir, mientras que a bajas concentraciones toma importancia el comportamiento de tipo Freundlich. En la Figura 72 se presentan los datos experimentales y los ajustes de los modelos de equilibrio mediante las líneas continuas, mientras que en las Tablas 15 y 16 los valores obtenidos de los parámetros de cada modelo. Cabe mencionar que en algunos casos las curvas de ajuste de los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich se encuentran solapadas.

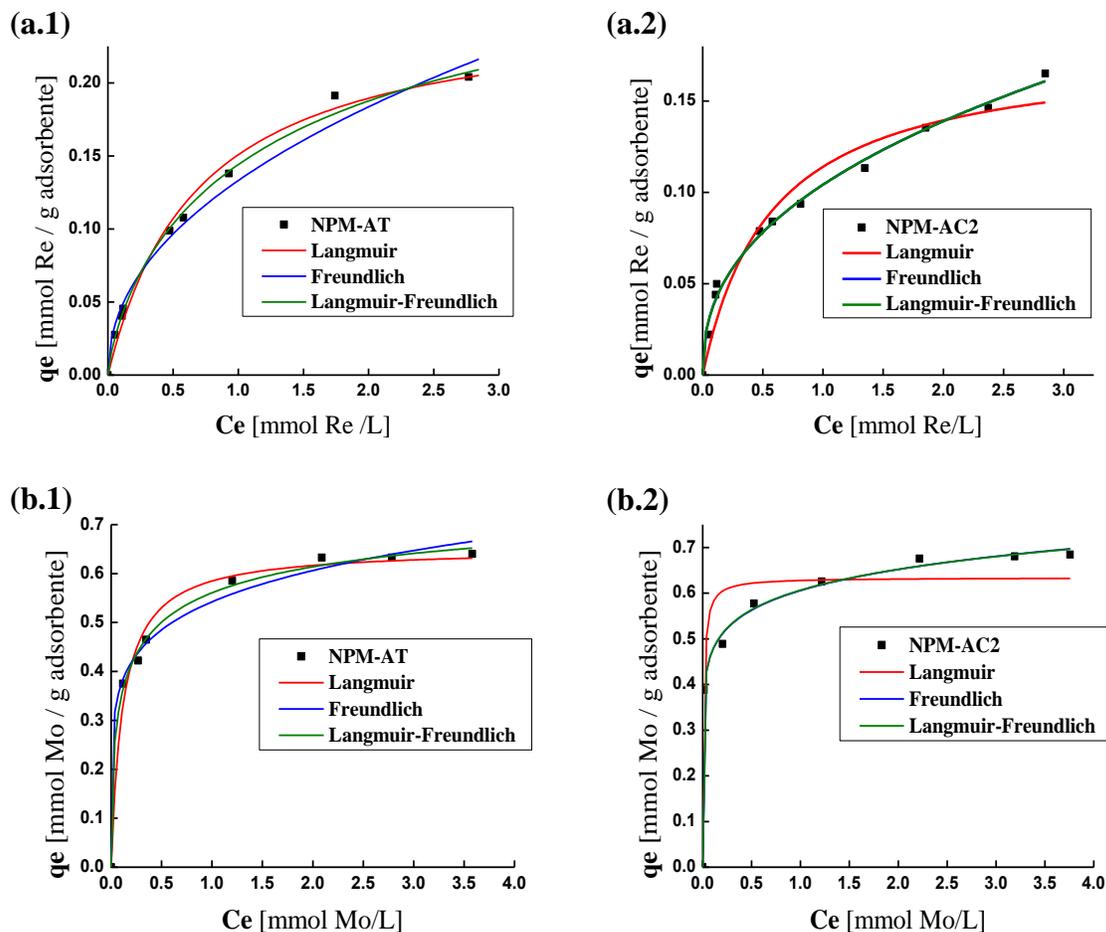


Figura 72. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2, expresados según los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

En la Tabla 15 se observa que los tres modelos se ajustan de buena manera a los datos experimentales correspondientes a la adsorción de Re (VII) mediante NPM-AT y NPM-AC2, logrando pequeñas diferencias de los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 . Sin embargo, dado que en ambos casos se obtuvo un valor de n mayor a 1 con el modelo de Langmuir-Freundlich, se infiere que el modelo de adsorción de Langmuir no sería predominante. Estos resultados indican que el proceso de adsorción podría ser gobernado por un mecanismo mixto, con un leve predominio del comportamiento tipo Freundlich[102,106,107].

Tabla 15. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Re (VII) mediante las NPM-AT y NPM-AC2.

| Modelo de equilibrio | Parámetros | Valores | |
|----------------------------|--|----------------------|----------------------|
| | | NPM-AT | NPM-AC2 |
| Langmuir | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | $0,25 \pm 0,01$ | $0,18 \pm 0,01$ |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,16 | 0,2 |
| | K_L [L/mmol] | $1,45 \pm 0,19$ | $1,75 \pm 0,45$ |
| | R^2 | 0,99061 | 0,94942 |
| | χ^2 | $5,37 \cdot 10^{-5}$ | $1,40 \cdot 10^{-4}$ |
| Freundlich | n | $2,15 \pm 0,14$ | $2,41 \pm 0,10$ |
| | K_F [mmol/g] [L/mmol] ^{1/n} | $0,13 \pm 0,01$ | $0,10 \pm 0,01$ |
| | R^2 | 0,98574 | 0,99224 |
| | χ^2 | $8,16 \cdot 10^{-5}$ | $2,15 \cdot 10^{-5}$ |
| Langmuir-Freundlich | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | $0,33 \pm 0,05$ | $96,92 \pm 19595$ |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,16 | 0,2 |
| | K_{LF} | $0,76 \pm 0,24$ | $0,001 \pm 0,217$ |
| | n | $1,31 \pm 0,14$ | $2,4 \pm 0,5$ |
| | R^2 | 0,99579 | 0,99127 |
| | χ^2 | $2,41 \cdot 10^{-5}$ | $2,42 \cdot 10^{-5}$ |

Con respecto al molibdeno, en la Tabla 16 se observa que los tres modelos de adsorción se ajustan de buena manera a los datos experimentales correspondientes a ambos adsorbentes, indicando que la adsorción de molibdeno podría estar gobernada por un modelo mixto. Además, según el valor de n obtenido por el ajuste del modelo mixto, se podría inferir que habría un predominio del comportamiento tipo Freundlich. Este hecho ha sido reportado por otros autores, donde dan cuenta del proceso de adsorción de molibdeno con otros adsorbentes mediante ambos modelos[97,108].

Tabla 16. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2.

| Modelo de equilibrio | Parámetros | Valores | |
|----------------------------|--|----------------------|----------------------|
| | | NPM-AT | NPM-AC2 |
| Langmuir | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | $0,65 \pm 0,02$ | $0,64 \pm 0,03$ |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,64 | 0,68 |
| | K_L [L/mmol] | $8,71 \pm 1,28$ | $101,18 \pm 42,47$ |
| | R^2 | 0,98458 | 0,92971 |
| | χ^2 | $7,21 \cdot 10^{-4}$ | 0,00381 |
| Freundlich | n | $6,21 \pm 0,49$ | $9,41 \pm 0,54$ |
| | K_F [mmol/g] [L/mmol] ^{1/n} | $0,54 \pm 0,01$ | $0,61 \pm 0,01$ |
| | R^2 | 0,99172 | 0,99644 |
| | χ^2 | $3,87 \cdot 10^{-4}$ | $1,93 \cdot 10^{-4}$ |
| Langmuir-Freundlich | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | $0,81 \pm 0,12$ | $6,3 \pm 38,8$ |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,64 | 0,68 |
| | K_{LF} | $2,24 \pm 1,17$ | $0,1 \pm 0,7$ |
| | n | $2,1 \pm 0,6$ | $8,6 \pm 5,1$ |
| | R^2 | 0,99549 | 0,99575 |
| | χ^2 | $2,11 \cdot 10^{-4}$ | $2,3 \cdot 10^{-4}$ |

3.3.1.2.2 Cinética de adsorción

Se realizaron experimentos cinéticos con el objetivo de determinar la evolución de la adsorción en el tiempo y evaluar a qué tiempo se puede alcanzar la capacidad de carga máxima con las nanopartículas funcionalizadas. Los resultados obtenidos expresados como capacidad de carga (q) en el tiempo se muestran en la Figura 73.

En la Figura 73 se aprecia para los dos metales, y con ambos materiales adsorbentes, que al aumentar el tiempo de adsorción se incrementa el valor de q hasta alcanzar un valor máximo, correspondiente a la saturación de las nanopartículas a partir de los 20 minutos de contacto, aproximadamente. El tiempo de equilibrio alcanzado con las nanopartículas funcionalizadas es menor al logrado con otros materiales adsorbentes, tales como el carbón activado [80] y las resinas de intercambio aniónico [105]. Con respecto al renio, es posible determinar un valor de capacidad de carga máxima experimental (q_e) en el rango de 25 y 28 mg_{Re}/g_{adsorbente}

para ambos adsorbentes. Para el caso del molibdeno, se lograron valores de 53 y 42 $\text{mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ para NPM-AC2 y NPM-AT, respectivamente.

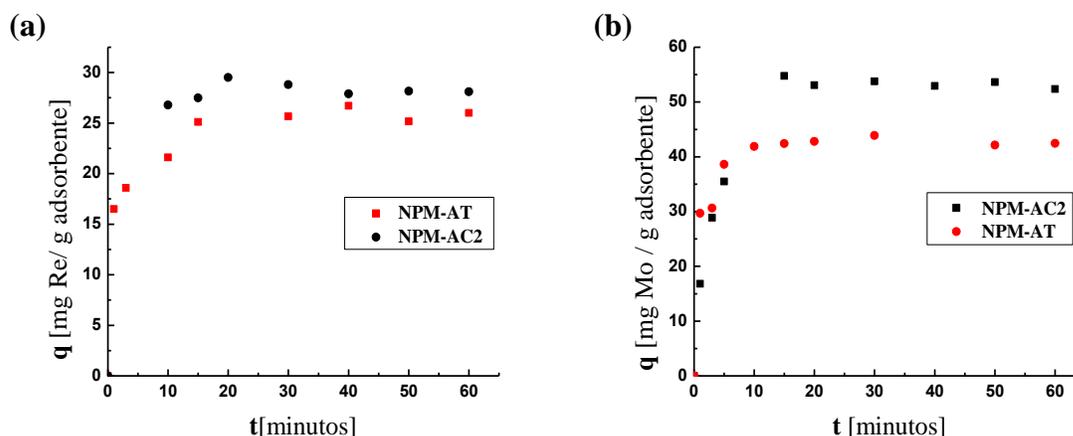


Figura 73. Cinética de adsorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2. ($M_{\text{adsorbente}}$: 200 mg; $[\text{Re}]_0$: 100 mg/L, pH 3)

Con los resultados obtenidos se procedió a aplicar modelos cinéticos de adsorción, con el fin de obtener parámetros tales como la constante cinética y la capacidad de carga de las nanopartículas en el equilibrio. Existen varios modelos que permiten obtener información del proceso de adsorción a partir de los datos experimentales, entre los más utilizados para este tipo de sistemas se encuentran los de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

El modelo de pseudo-primer orden o modelo de Lagergren[109] se fundamenta en que la desaparición de los sitios disponibles para la adsorción con el tiempo ocurre de manera logarítmica. El modelo se rige según la Ecuación 12.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_t t}) \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Donde q_e es la capacidad de carga de las nanopartículas en el equilibrio [$\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$], q_t es la capacidad de carga en el tiempo t , k_t es la constante cinética de adsorción [min^{-1}] y t es el tiempo de adsorción [min.].

El modelo de pseudo-segundo orden o modelo de Ho[110] da cuenta que la variación de la velocidad de carga con los sitios disponibles ocurre de manera cuadrática. El modelo se rige mediante la Ecuación 13.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{(Ecuación 13)}$$

La aplicación de los modelos cinéticos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden se presentan en las Figuras 74 y 75 y sus parámetros de ajuste en las Tablas 17 y 18.

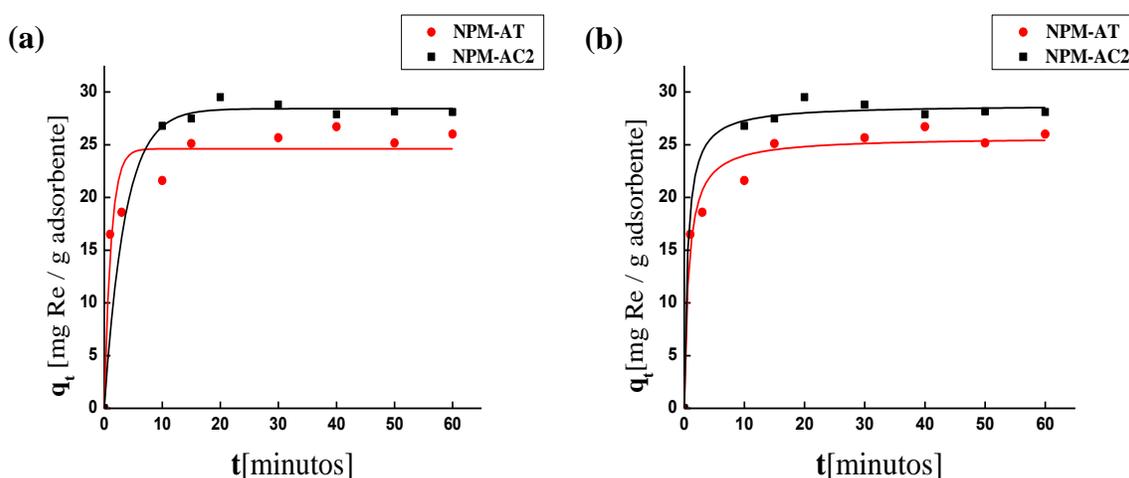


Figura 74. Datos experimentales de la cinética de adsorción de Re (VII) mediante las NPM-AT y NPM-AC2 expresados según los modelos cinéticos de (a) pseudo-primero y (b) pseudo-segundo orden.

Con respecto a la adsorción de renio, en la Tabla 17 se observa que el modelo de pseudo-segundo orden de Ho representa una alta correlación (valor de R^2 más cercano a 1 y, menor valor de χ^2) hacia los datos experimentales correspondientes a NPM-AT, mientras que para NPM-AC2 se ajustan ambos modelos de buena manera. El buen ajuste del modelo de Ho para ambos adsorbentes se debería a que el proceso de adsorción es muy rápido, dada la inmediata accesibilidad de los iones metálicos a los sitios de adsorción. Este hecho se produciría porque el área disponible para la adsorción es muy alta, por masa de adsorbente, con sus sitios de adsorción y adsorbatos en continuo movimiento, incrementando la frecuencia de interacción en un lapso corto de tiempo. Además, es frecuente encontrar en

bibliografía una interpretación que indica que en un modelo de pseudo-segundo orden la adsorción es dependiente del adsorbente tanto como del ion metálico en solución acuosa [109], lo que es coherente con los resultados obtenidos en los estudios de la sección 3.3.1.1. Con respecto a los parámetros determinados por el modelo, para ambos adsorbentes se observa una buena correlación entre el valor de $q_{e \text{ exp}}$ y el calculado por el modelo. Por otro lado, los valores de k_2 son similares, indicando que ambos adsorbentes presentan una rapidez de adsorción semejante hacia Re (VII). El buen ajuste de ambos modelos para la cinética de adsorción mediante NPM-AC2, indica que el proceso de adsorción es complejo y podría combinar varios mecanismos.

Tabla 17. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de Re (VII) mediante las NPM-AT y NPM-AC2.

| Modelo cinético | Parámetros | Valores | |
|-----------------------------|---|--------------|--------------|
| | | NPM-AT | NPM-AC2 |
| Pseudo-primer orden | $q_{e \text{ calc}}$ [mg _{Re} /g _{adsorbente}] | 24,61 ± 0,95 | 28,42 ± 0,27 |
| | $q_{e \text{ exp}}$ [mg _{Re} /g _{adsorbente}] | 25,30 | 28,22 |
| | k_1 [min ⁻¹] | 0,86 ± 0,22 | 0,28 ± 0,04 |
| | R^2 | 0,92192 | 0,99618 |
| | χ^2 | 5,65825 | 0,3799 |
| Pseudo-segundo orden | $q_{e \text{ calc}}$ [mg _{Re} /g _{adsorbente}] | 25,73 ± 0,70 | 28,78 ± 0,55 |
| | $q_{e \text{ exp}}$ [mg _{Re} /g _{adsorbente}] | 25,30 | 28,22 |
| | k_2 [g·mg ⁻¹ min ⁻¹] | 0,05 ± 0,013 | 0,06 ± 0,045 |
| | R^2 | 0,96888 | 0,99435 |
| | χ^2 | 2,25547 | 0,56185 |

Con respecto a la adsorción de molibdeno, en la Tabla 18 se observa que el modelo de pseudo-segundo orden se ajustó de mejor manera a los datos experimentales correspondientes a la cinética de adsorción para ambos adsorbentes. Se advierte también que la adsorción con NPM-AT presenta una constante cinética k_2 mayor en un orden de magnitud que cuando se lleva a cabo con NPM-AC2, con un valor de 0,05 g·mg⁻¹ min⁻¹ y

0,006 g·mg⁻¹ min⁻¹, respectivamente. El modelo propone que la adsorción depende tanto del adsorbente como del adsorbato, tal como se evidencia en los estudios de la sección 3.3.1.1.

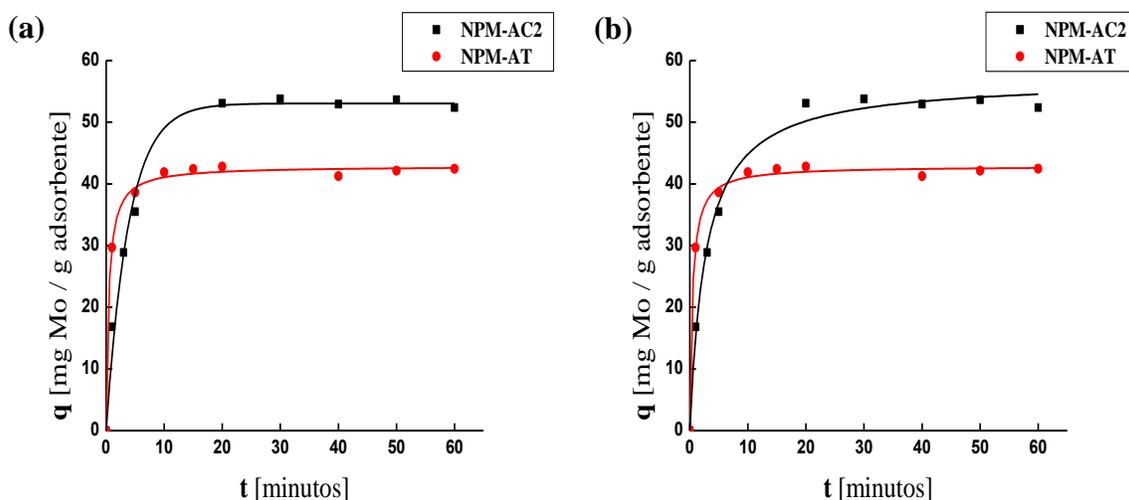


Figura 75. Datos experimentales de la cinética de adsorción de Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2 expresados según los modelos cinéticos de (a) pseudo-primer y (b) pseudo-segundo orden.

Tabla 18. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de Mo (VI) mediante las NPM-AT y NPM-AC2.

| Modelo cinético | Parámetros | Valores | |
|-----------------------------|---|--------------|---------------|
| | | NPM-AT | NPM-AC2 |
| Pseudo-primer orden | $q_{e \text{ calc}}$ [mgRe/gadsorbente] | 41,68 ± 0,49 | 53,04 ± 0,98 |
| | $q_{e \text{ exp}}$ [mgRe/gadsorbente] | 42,22 | 54,04 |
| | k_1 [min ⁻¹] | 1,24 ± 0,11 | 0,26 ± 0,02 |
| | R^2 | 0,99153 | 0,98804 |
| | χ^2 | 1,66442 | 4,68009 |
| Pseudo-segundo orden | $q_{e \text{ calc}}$ [mgRe/gadsorbente] | 42,90 ± 0,34 | 57,01 ± 1,03 |
| | $q_{e \text{ exp}}$ [mgRe/gadsorbente] | 42,22 | 54,04 |
| | k_2 [g·mg ⁻¹ min ⁻¹] | 0,05 ± 0,005 | 0,006 ± 0,001 |
| | R^2 | 0,99709 | 0,99235 |
| | χ^2 | 0,57244 | 2,99364 |

3.3.1.3 Desorción y reutilización

Con el objetivo de verificar la capacidad de las nanopartículas funcionalizadas para ser reutilizadas, se realizaron estudios preliminares de desorción de renio y molibdeno desde las nanopartículas cargadas. La desorción de ambos metales desde la superficie de otros materiales adsorbentes ha sido realizada de manera exitosa a pH básico, utilizando $\text{NH}_4(\text{OH})$ y NaOH , como agentes de desorción [102]. Por este motivo, se trabajó en el rango de pH comprendido entre 9 y 13, utilizando NaOH como agente de desorción, logrando los resultados que se informan en la Figura 76, tomando como base de cálculo que los mg de metal cargados sobre las NPM-AT y NPM-AC2 corresponden al 100% que debe desorberse.

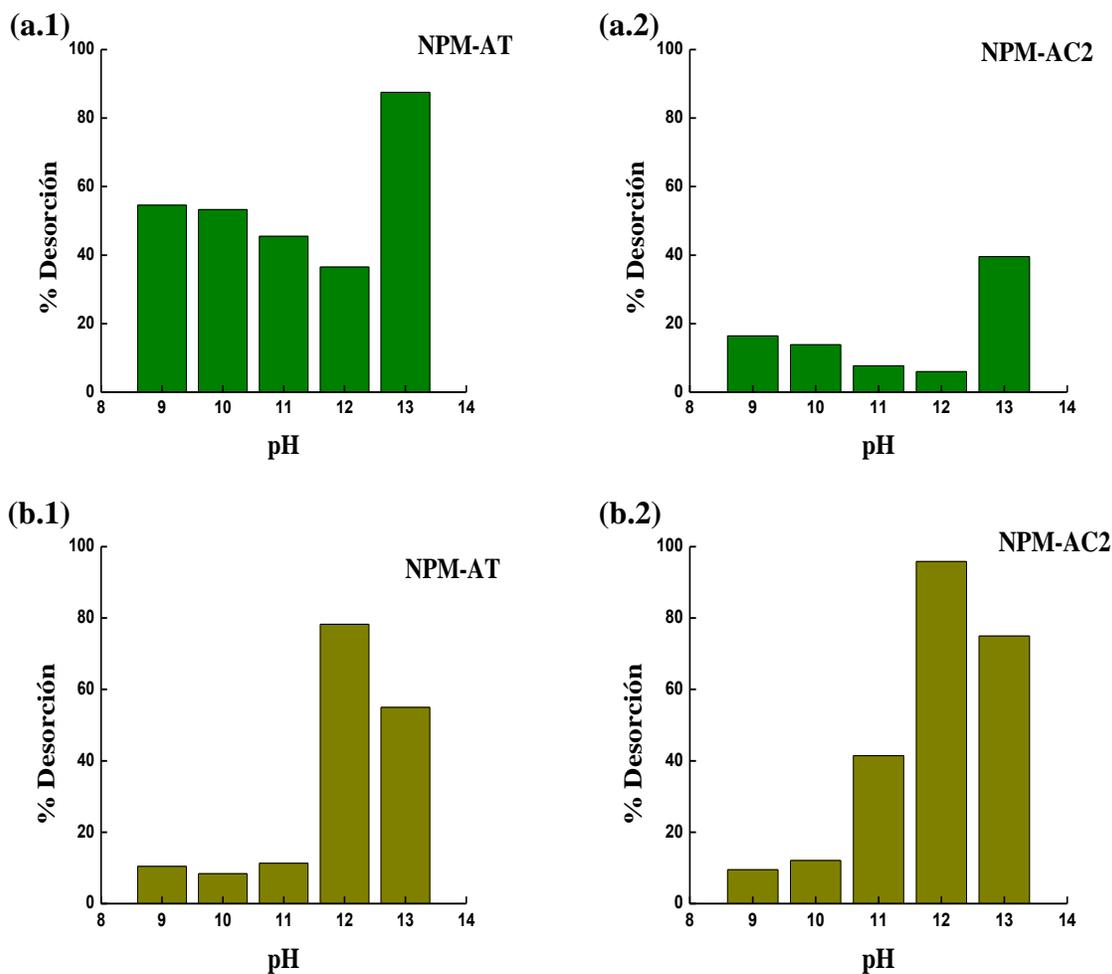


Figura 76. Desorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI) desde la superficie de NPM-AT y NPM-AC2 a diferentes valores de pH.

En la Figuras 76.a.1 y 76.a.2 se observa que en todos los casos se mantiene un porcentaje importante de masa de renio que permanece adsorbido. No obstante, a pH 13 se obtienen los mayores porcentajes de desorción, logrando valores de 87,4 y 39,5% para las NPM-AT y NPM-AC2, respectivamente. En la Tabla 19 se presenta el porcentaje de desorción de renio logrado con otros materiales adsorbentes reportados en la bibliografía.

Tabla 19. Porcentaje de desorción de renio obtenido con otros materiales adsorbentes.

| Adsorbente | Agente de desorción | % Desorción | Referencia |
|--|------------------------|-------------|------------|
| Silica funcionalizada con base de Schiff | NH ₃ 2,94 M | 98,65 | [94] |
| Carbón activado | NH ₃ 1 M | 55-68 | [111] |
| Derivados de lignina | NaOH 1 M | 64,81 | [112] |

En la Tabla 19 se observa que los porcentajes de desorción de renio logrados en esta tesis se encuentran dentro del rango reportado por otros autores. Cabe mencionar que en todos los casos se necesitan condiciones altamente básicas para lograr la desorción de una mayor cantidad de renio desde la superficie de los adsorbentes. Este comportamiento podría ocurrir debido al desplazamiento de los iones ReO_4^- adsorbidos en la superficie de las nanopartículas, por parte de la alta concentración de iones OH^- presentes a pH básico. Para dar cuenta de este comportamiento, se podrían considerar las reacciones químicas de stripping de renio empleadas en SX para los extractantes Alamine 336 (Ecuación 14) y Aliquat 336 (Ecuación 15).



En las Ecuaciones 14 y 15 se observa que el stripping del renio ocurre mediante intercambio aniónico con los grupos OH^- proporcionados por el NaOH. Considerando los resultados obtenidos y las ecuaciones de stripping 14 y 15, se proponen las reacciones de desorción probables indicadas en la Figura 77.

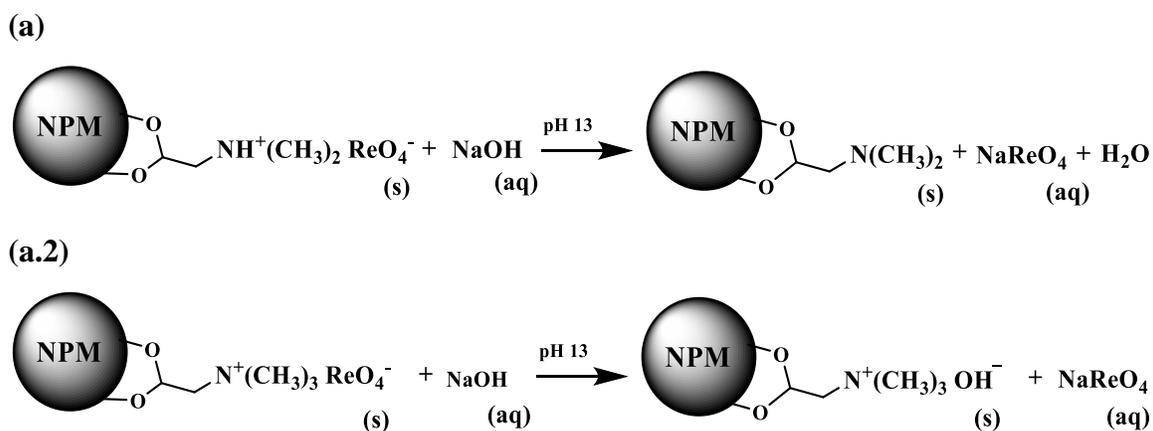


Figura 77. Esquema de desorción de ReO_4^- desde la superficie de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

En la Figura 76.b se observa que a valores de pH altos se obtienen los mayores porcentajes de desorción de molibdeno para ambos adsorbentes (80-90%). Si bien el máximo porcentaje de desorción se alcanza a pH 12, la separación magnética de las nanopartículas de la solución acuosa final presentó dificultades en esta condición, por lo tanto se decidió trabajar a pH 13. En la Tabla 20 se realiza una comparación con los porcentajes de desorción de molibdeno logrados con otros materiales adsorbentes reportados en la bibliografía científica.

Tabla 20. Porcentaje de desorción de molibdeno obtenido con otros materiales adsorbentes.

| Adsorbente | Agente de desorción | % Desorción | Referencia |
|---|---------------------|-------------|------------|
| Derivados de hierro | NaOH 3 M | 92 | [103] |
| CuFe ₂ O ₄ nano magnético | NaOH 0,001 M | 75 | [113] |
| Nanopartículas de maghemita | NaOH 0,01 M | 74 | [98] |

En la Tabla 20 se observa que los porcentajes de desorción de molibdeno logrados en esta tesis son similares o mayores a los reportados por otros autores. Cabe mencionar que en todos los casos se necesitaron condiciones básicas, empleando NaOH como agente de desorción y

variando su concentración. La efectividad de este agente de desorción, podría deberse al desplazamiento de las especies MoO_4^{2-} o algún polimolibdato de la superficie de las nanopartículas por parte de la alta concentración de OH^- , tal como lo han propuesto otros autores[98]. Para lograr una mejor interpretación de este comportamiento, se propone considerar las reacciones químicas implicadas en el stripping de molibdeno en SX para los extractantes Alamine 336 (Ecuación 16) y Aliquat 336 (Ecuación 17).



En las Ecuaciones 16 y 17 se observa que el stripping de molibdeno ocurre mediante el intercambio aniónico con dos moléculas de OH^- proporcionados por el NaOH. Considerando los resultados logrados y las ecuaciones químicas 16 y 17, se proponen las posibles reacciones de desorción indicadas en la Figura 78.

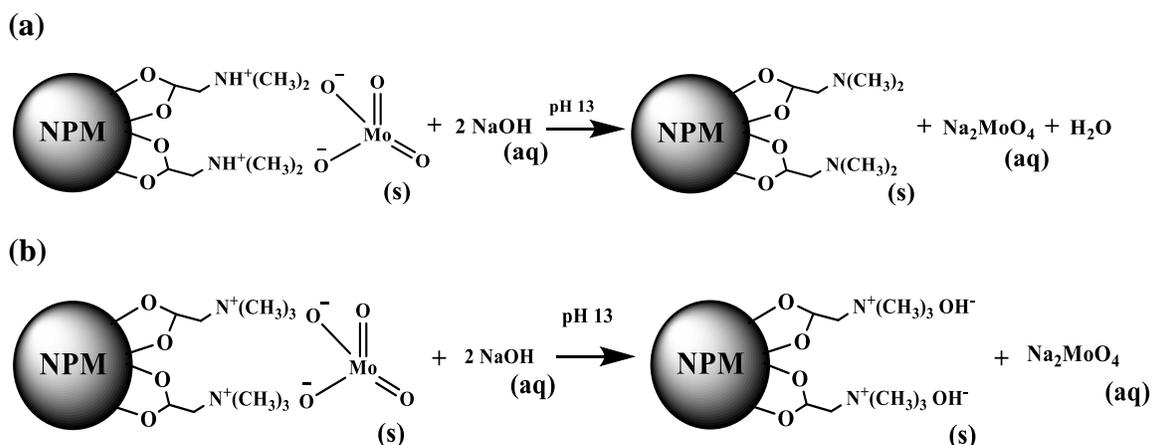


Figura 78. Esquema de desorción de MoO_4^{2-} desde la superficie de (a) NPM-AT y (b) NPM-AC2.

A partir de los resultados obtenidos, se decidió utilizar el pH 13 como óptimo para la desorción, condición donde la separación magnética es efectiva y la desorción de ambos metales presenta porcentajes altos.

Una vez determinadas las condiciones más apropiadas para la desorción de Re (VII) y Mo (VI) fue posible llevar a cabo experimentos de reutilización de las nanopartículas funcionalizadas, con el objetivo de evaluar su degradación luego de 5 ciclos de uso. Cada ciclo estuvo comprendido por etapas de adsorción, desorción y regeneración, tal como se indicó en la sección 3.2.4, cuyos resultados se presentan en la Figura 79.

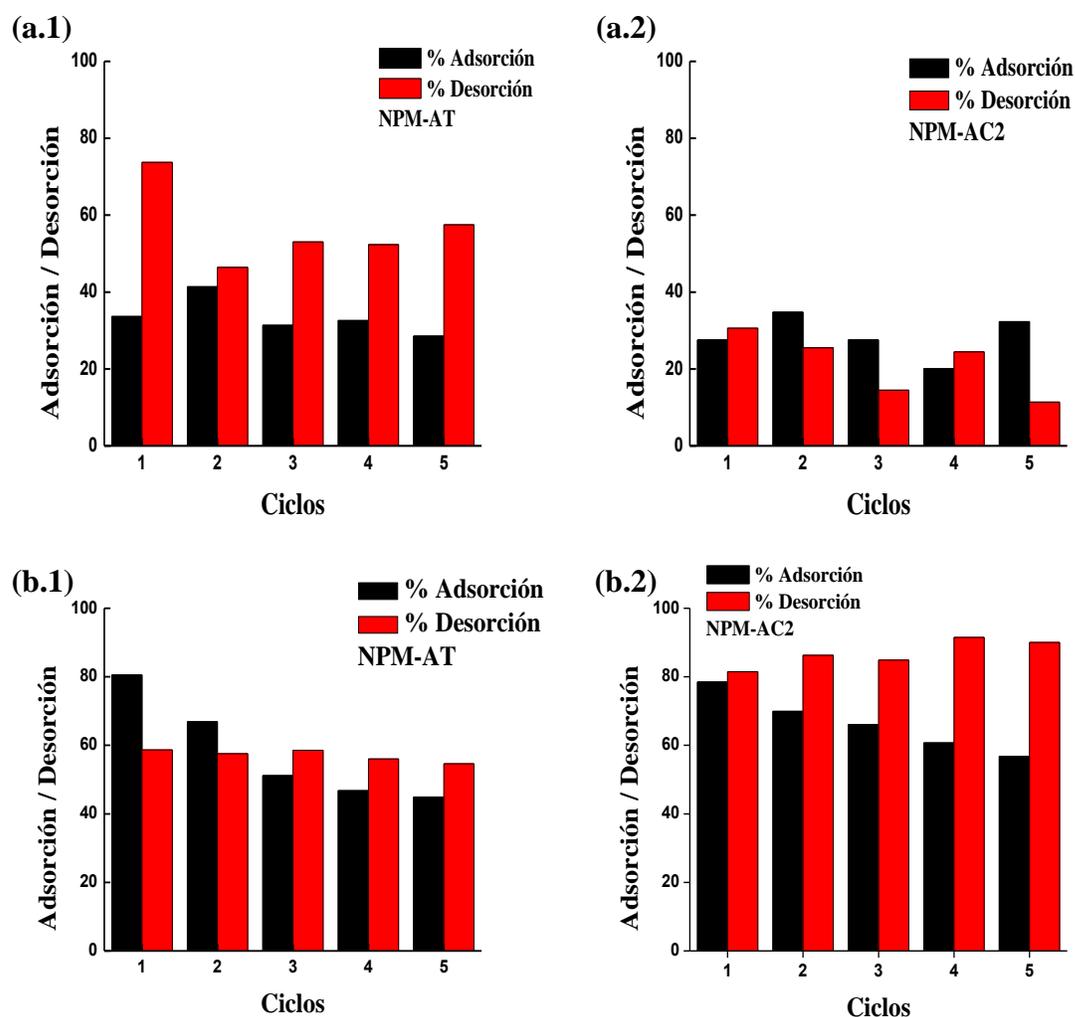


Figura 79. Estudio de la reutilización de NPM-AT y NPM-AC2 en la adsorción/desorción de (a) Re (VII) y (b) Mo (VI).

En las Figuras a.1 y a.2 se observa que la adsorción de renio con ambos adsorbentes se mantiene en el rango de 28-34%, mientras que la desorción disminuye a medida que se completan los 5 ciclos de uso. Con respecto al molibdeno, en las Figuras b.1 y b.2 se observa

que la adsorción disminuye desde 80 a 45% en el caso de las NPM-AT y desde 79 a 57% con las NPM-AC2. Ambos adsorbentes presentaron pocas variaciones en la desorción de molibdeno a medida que se completaron los 5 ciclos de uso.

La variación del porcentaje de adsorción a medida que aumentan los ciclos de reutilización podría deberse a la degradación gradual del adsorbente debido a las condiciones químicas utilizadas para los procesos de adsorción y desorción, pH 3 y pH 13, respectivamente. Además, se debe considerar que luego del proceso de desorción quedaría una cantidad de metal adsorbido en las nanopartículas, factor que disminuiría la capacidad de adsorción de las nanopartículas en los ciclos siguientes.

Si bien ambos adsorbentes presentan cambios en su eficiencia de adsorción a medida que se van reutilizando, su valor sigue siendo mayor en comparación a otros materiales. Por lo tanto, NPM-AT y NPM-AC2 demuestran tener un alto potencial de adsorción hacia los elementos renio y molibdeno, pudiendo ser una alternativa viable para la recuperación de estos metales presentes en soluciones de desecho y de lixiviación de relaves procedentes de la industria minera chilena.

3.3.2 Adsorción de iones lantánidos

3.3.2.1 Adsorción de especies iónicas en solución acuosa

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la adsorción de iones La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las nanopartículas funcionalizadas con los grupos ácido carboxílico (NPM-ACO) y organofosforado (NPM-APO), cuya síntesis y caracterización fue descrita en el Capítulo 2, sección 2.3.3, de este trabajo de tesis.

3.3.2.1.1 Efecto del pH de la solución de alimentación

Se llevó a cabo un estudio detallado de la adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las nanopartículas funcionalizadas con los grupos ácido carboxílico (NPM-ACO) y

organofosforado (NPM-APO), considerando en primer lugar el efecto del pH inicial de la solución de alimentación, tal como se indica en la Figura 80.

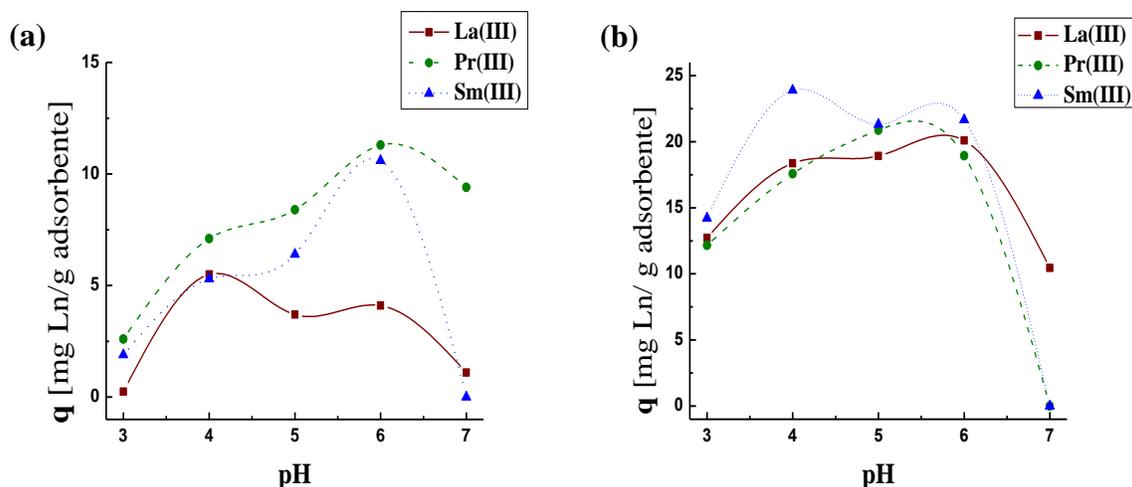


Figura 80. Efecto del pH de alimentación sobre la adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg; [Ln]: 100 mg/L)

En la Figura 80 se observa que los mayores valores de capacidad de carga (q) para ambos adsorbentes se obtuvieron en el rango de pH comprendido entre 4 y 6. Según la Figura 80.a, correspondiente al comportamiento de adsorción con las nanopartículas NPM-ACO, se alcanzaron valores máximos de capacidad de carga de 11,3 y 10,6 $\text{mg}_{\text{Ln}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ a pH 6 para Pr (III) y Sm (III), respectivamente, mientras que en el caso del La (III), se obtuvo una mejor adsorción a pH 4, logrando un valor de q de 5,5 $\text{mg}_{\text{Ln}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$. En la Figura 80.b, correspondiente a la adsorción con NPM-APO, se aprecian valores de q mayores a los obtenidos con las NPM-ACO. En el caso de Pr (III) y Sm (III) se obtuvieron valores máximos de q en el rango de 20,9-23,9 $\text{mg}_{\text{Ln}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ a pH 4-5, en cambio para La (III) se obtuvo un valor máximo de 20,1 $\text{mg}_{\text{Ln}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ a pH 6. Los resultados logrados en este estudio pueden ser explicados a partir del análisis del comportamiento de especiación química de los iones lantánidos (III) en solución acuosa y la variación de la carga superficial de los adsorbentes empleados, ambos efectos en función del pH de la fase acuosa.

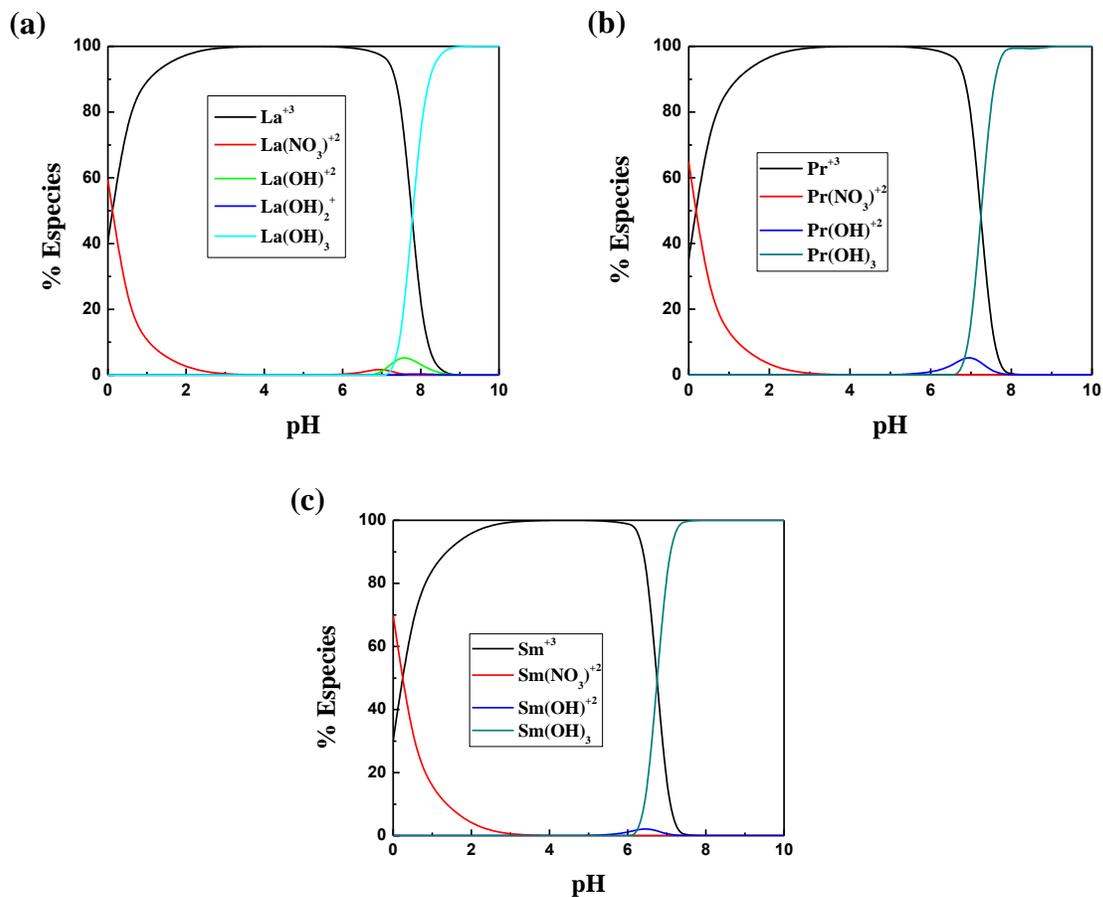
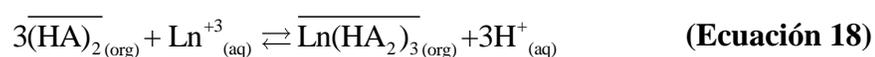


Figura 81. Diagramas de especiación de (a) lantano (III), (b) praseodimio (III) y (c) samario (III) en función del pH de trabajo. ([Ln]: 100 mg/L)

Los iones lantánidos (Ln) se encuentran comúnmente en su estado +3 en solución acuosa, dando lugar a múltiples especies en función del pH. En la Figura 81 se presentan los diagramas de especiación del lantano, praseodimio y samario en el rango de pH comprendido entre 0 y 10. Estos diagramas revelan que los iones lantánidos en general se encuentran en soluciones acuosas mayoritariamente como catión libre (+3) y formando fracciones muy menores de complejos con nitratos, especialmente en el rango de pH entre 1 y 6. Además, desde el valor de pH superior a 6 y hacia niveles más altos comienza la aparición de especies hidroxiladas, tales como $\text{Ln}(\text{OH})^{+2}$ y $\text{Ln}(\text{OH})_3$, que tienden a precipitar en solución acuosa[114].

Por otro lado, según los estudios de potencial zeta descritos en la sección 2.3.3, tanto las NPM-APO como las NPM-ACO presentan su superficie cargada positivamente en condiciones de pH ácido hasta pH 3 y 5, respectivamente. En general, se debe aplicar la premisa de que se requiere una superficie con carga negativa para favorecer la atracción electrostática hacia los iones lantánidos cargados positivamente. Esta condición se produce desde pH 3 para NPM-APO y desde pH 5 para NPM-ACO, hacia niveles superiores. Sin embargo, a valores de pH mayores a 6, la adsorción de iones lantánidos se ve disminuida debido a la aparición de especies hidroxiladas que tienden a precipitar, disminuyendo de esta manera la cantidad de Ln (+3) libres en solución acuosa y disponibles para la adsorción con los materiales funcionalizados. Adicionalmente, para dar cuenta del proceso de adsorción de los iones lantánidos mediante las nanopartículas funcionalizadas, se pueden considerar la reacción química interfacial típica asociada a la extracción por solventes de iones lantánidos mediante los extractantes ácidos Versatic 10 y PC-88A, dada por la Ecuación 18.



Donde Ln^{+3} representa el ion lantánido libre en fase acuosa y $(\text{HA})_2$ corresponde al dímero del extractante presente en la fase orgánica. En esta reacción de tipo interfacial, tres moléculas del extractante ácido reaccionan con los iones lantánidos (+3), mediante intercambio de sus protones lábiles del grupo hidroxilo. Se podría asumir que este mecanismo de extracción también podría estar ocurriendo con los grupos derivados de ácidos incorporados en la superficie de las NPM y los iones lantánidos presentes en solución acuosa.

A partir del análisis anterior y los resultados obtenidos, se propone que idealmente la adsorción de iones lantánidos en el rango de pH 4-6, al menos en su monocapa inicial, podría ocurrir mediante intercambio ácido con los grupos derivados de ácido presentes en la superficie de las nanopartículas, tal como se indica en la Figura 82. Este mecanismo de adsorción ha sido reportado por otros autores en estudios de adsorción de lantánidos mediante materiales adsorbentes [115,116].

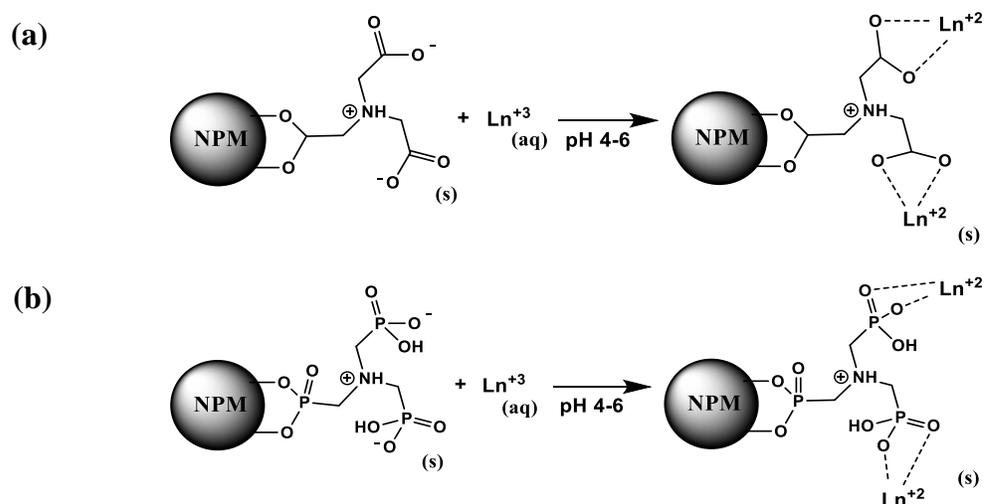


Figura 82. Esquema de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO.

En base a los resultados obtenidos y su análisis de comportamiento químico se decidió trabajar con soluciones de alimentación ajustadas a pH 4 en los siguientes experimentos, con el objetivo de evitar la precipitación de los iones lantánidos, asegurar un valor de q dentro del rango máximo alcanzado con ambos adsorbentes y, además, porque en general las soluciones de lixiviación que contienen los iones lantánidos presentan un pH ácido, tratando de simular así las condiciones más cercanas a las soluciones reales.

3.3.2.1.2 Efecto de la masa de adsorbente

Los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la masa de adsorbente sobre el grado de adsorción de iones lantánidos (III), con ambos adsorbentes, NPM-ACO y NPM-APO, se presentan como %A en la Figura 83.

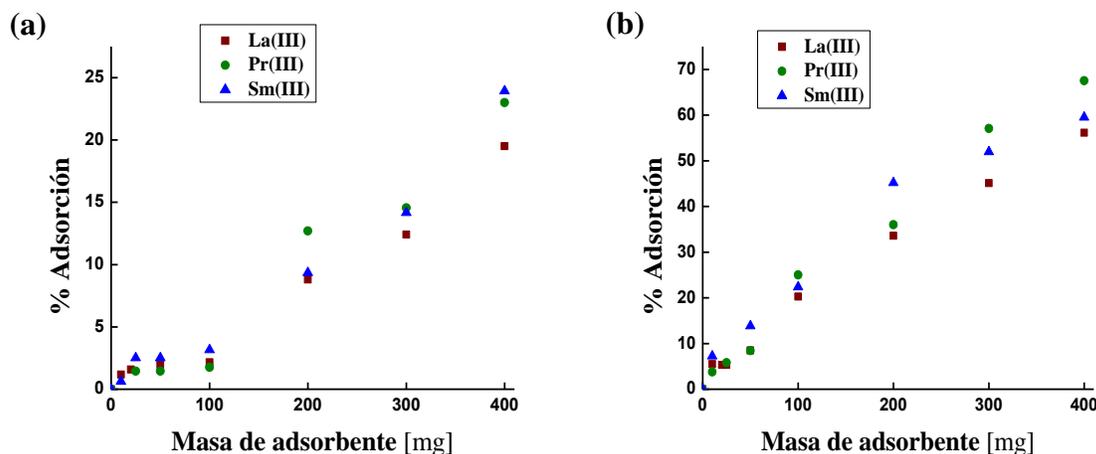


Figura 83. Efecto de la masa de adsorbente en la adsorción de iones lantánidos (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. ($[Ln]_0$: 100 mg/L, pH 4)

En la Figura 83 se observa que, para ambos adsorbentes, el porcentaje de adsorción de los tres iones lantánidos, obtenido mediante la Ecuación 3, se va incrementando a medida que la masa de adsorbente aumenta. Este resultado es coherente con el hecho que, en presencia de una mayor masa de adsorbente, se encuentra una mayor cantidad de sitios activos disponibles para adsorber iones metálicos. Para ambos adsorbentes se obtuvieron valores máximos de %A, cuando se emplearon 400 mg de nanopartículas funcionalizadas. En el caso de las NPM-ACO, el grado de adsorción alcanzó valores máximos para Pr (III) y Sm (III) en el rango de 22-24%, mientras que para La (III) se logró un valor cercano al 19%. Con respecto a las NPM-APO, para Pr (III) se alcanzó un porcentaje de adsorción de 67%, mientras que para Sm (III) y La (III) valores cercanos al 60%. Estos mismos resultados, pero presentados como capacidad de carga (q), calculada con la Ecuación 2, en función de la masa de adsorbente se muestran en la Figura 84.

En los gráficos de la Figura 84 se observa una disminución del valor de q a medida que aumenta la masa de adsorbente empleado, para las tres especies metálicas. Este comportamiento es similar al observado en la adsorción de renio y molibdeno mediante nanopartículas funcionalizadas, NPM-AT y NPM-AC2, cuya explicación se presentó en la sección 3.3.1.1.2.

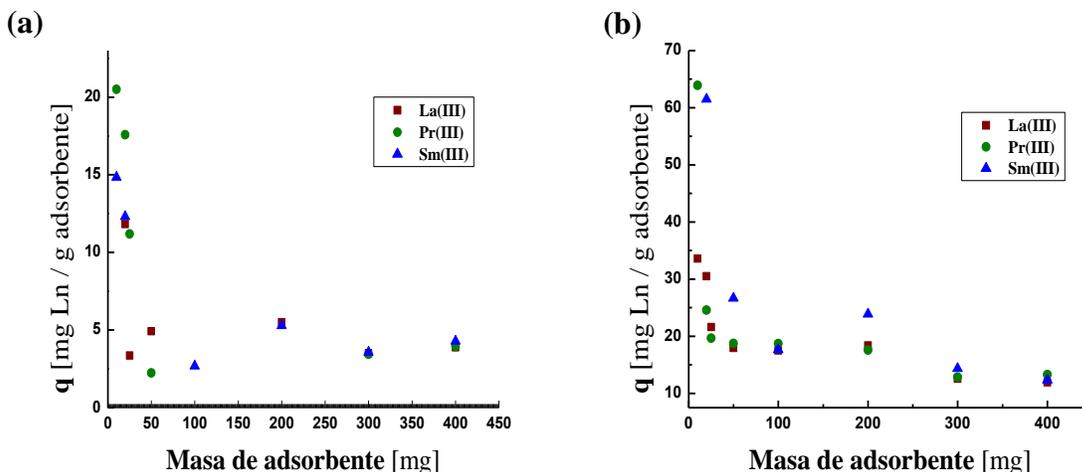


Figura 84. Efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de carga (q) lograda en la adsorción de iones lantánidos (III) mediante (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO.

Al igual que en los estudios de adsorción de renio y molibdeno, se propuso realizar los siguientes experimentos con un valor promedio de 200 mg de adsorbente, con el fin de trabajar en un rango de capacidades de carga (q) y porcentajes de adsorción adecuados.

3.3.2.1.3 Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación

En la Figura 85 se indican los resultados de adsorción obtenidos en el estudio del efecto de la concentración inicial de iones La (III), Pr (III) y Sm (III) sobre la capacidad de carga (q), usando las NPM-ACO y NPM-APO como adsorbentes.

En la Figura 85 se observa que para ambos adsorbentes se alcanzaron valores máximos de q para los tres iones lantánidos (+3), cuando se utilizó una solución de alimentación de concentración en el rango de 100-150 mg/L. En la Figura 85.a, correspondiente a las NPM-ACO, se obtuvieron valores de q en el rango de 5 y 7 mg_{Ln}/g_{adsorbente} para los tres iones lantánidos, mientras que valores de q en el rango de 17 y 24 mg_{Ln}/g_{adsorbente}, cuando se utilizan las nanopartículas NPM-APO (Figura 85.b).

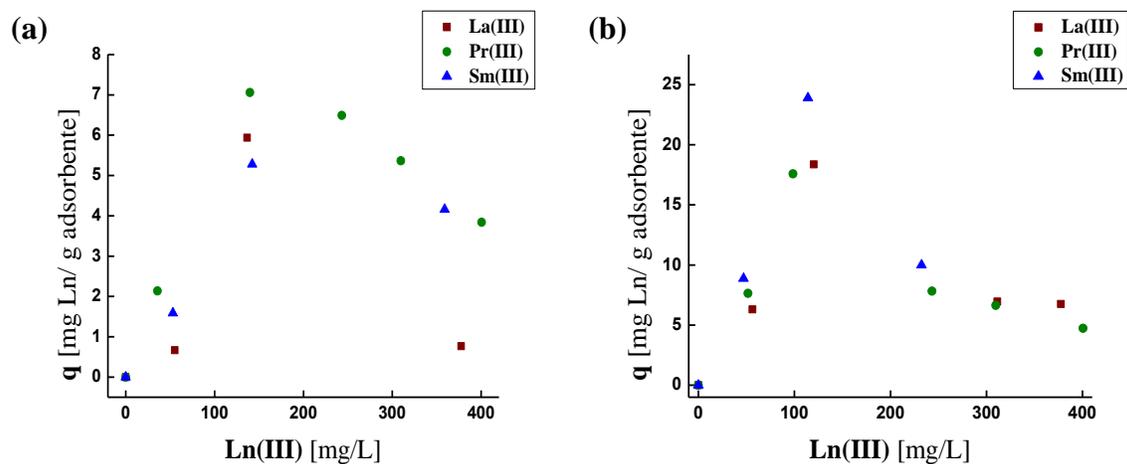


Figura 85. Efecto de la concentración inicial de la solución de alimentación sobre la adsorción de iones lantánidos (+3) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg, solución de alimentación a pH 4)

El comportamiento de adsorción de iones lantánidos mediante NPM-ACO y NPM-APO a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico, podría explicarse tomando en cuenta la estabilidad de las nanopartículas en función de la fuerza iónica del medio. Considerando que en presencia de mayor contenido de metal en solución acuosa la fuerza iónica será mayor, se produciría una condición de inestabilidad de las nanopartículas, presentando un mayor grado de aglomeración, con la consecuente disminución del número de sitios activos de adsorción por unidad de masa de material adsorbente. De este modo, disminuiría la eficiencia de adsorción. En la Tabla 21 se comparan los valores de q máximo logrados en este trabajo de tesis con los obtenidos por otros autores.

En la Tabla 21 se observa que los valores de q obtenidos con las NPM-ACO y NPM-APO se encuentran dentro del rango reportado por otros autores. Además, al comparar la capacidad de adsorción de las nanopartículas de magnetita (NPM) con aquellas funcionalizadas, se observa un aumento del valor de q , dando cuenta del efecto favorable que otorgan los grupos funcionales incorporados en la superficie de las nanopartículas, particularmente con las nanopartículas NPM-APO.

Tabla 21. Valores de q determinados para la adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) con otros adsorbentes.

| Adsorbente | Condición | q [mg Ln/g adsorbente] | | | Referencia |
|--|-----------|------------------------|---------|---------|--------------|
| | | La(III) | Pr(III) | Sm(III) | |
| Carbón activado funcionalizado | pH 4 | 10,14 | - | - | [114] |
| Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con DTPA | pH 3 | 0,091 | 0,502 | 1,35 | [117] |
| Resina TVEX-PHOR | pH 3,5 | - | 49 | - | [118] |
| Bentonita modificada | pH 4 | - | - | 17,7 | [119] |
| NPM-ACO | pH 4 | 5,9 | 7 | 5,3 | Este trabajo |
| NPM-APO | pH 4 | 18,4 | 17,6 | 23,9 | Este trabajo |
| NPM | pH 4 | 4,2 | 3 | 3,7 | Este trabajo |

3.3.2.2 Equilibrio y cinética de adsorción

3.3.2.2.1 Equilibrio de adsorción

Se estudió el equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) con las nanopartículas NPM-ACO y NPM-APO, obteniendo los resultados que se presentan en la Figura 86.

En la Figura 86 se observa que al aumentar la cantidad de metal libre en el equilibrio se va incrementando el valor de q_e para ambos adsorbentes. Se alcanzan valores máximos de capacidad de carga en el rango de 0,03-0,1 mmol_{Ln}/g_{adsorbente} para las NPM-ACO y 0,1-0,25 mmol_{Ln}/g_{adsorbente} para las NPM-APO, en las condiciones estudiadas.

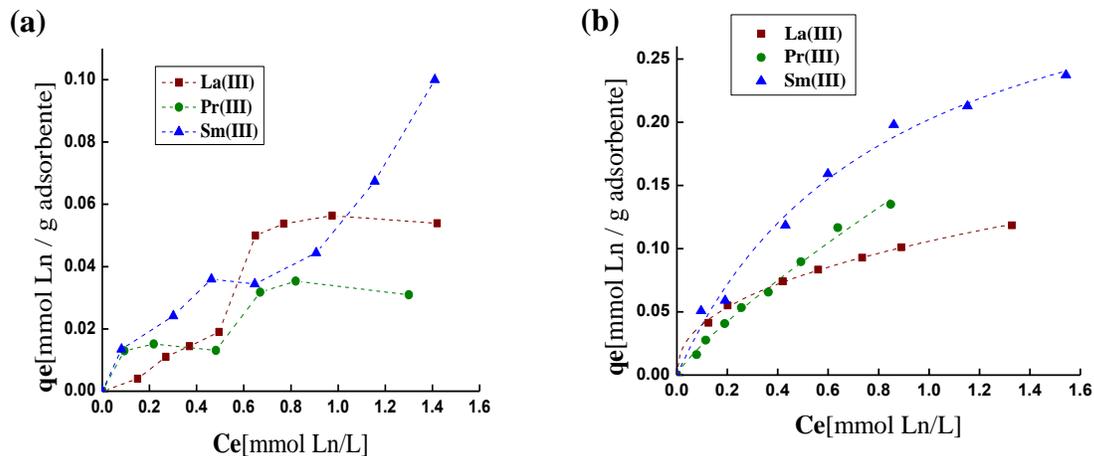


Figura 86. Equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg; solución de alimentación a pH 4)

En la Figura 86.a, correspondiente a las NPM-ACO, se observa que la adsorción de los tres iones lantánidos presenta un punto de quiebre a valores de C_e cercanos a 0,5 mmol/L, dando lugar a dos zonas de saturación bien definidas. Para dar cuenta de este hecho, se aplicó la representación del tipo Scatchard a los datos experimentales, obteniendo curvas no lineales para los tres iones lantánidos, lo que podría indicar la presencia de interacciones no específicas o diferentes sitios de adsorción con distinta afinidad[120,121]. Por otro lado, se observa que lantano (III), praseodimio (III) y samario(III) presentan una curva de adsorción tipo IV según la clasificación de la IUPAC [122], lo que también indica que el proceso ocurre en dos etapas, donde las interacciones adsorbente-adsorbato son distintas en cada zona. Este tipo de isothermas es característico de sólidos mesoporosos, donde inicialmente el mecanismo de adsorción ocurre por formación de una monocapa y una vez que la superficie del adsorbente está saturada, la cantidad adsorbida comienza a aumentar mediante un mecanismo de condensación capilar, formando multicapas. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores, los que proponen que los modelos de equilibrio convencionales no son adecuados para explicar el comportamiento global de adsorción en el rango de concentraciones estudiado[123–125]. Por lo tanto, se decidió aplicar los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y el híbrido Langmuir-Freundlich solo a la primera zona de saturación, logrando los resultados presentados en la Figura 87 y Tabla 22.

Cabe mencionar que en algunos casos las curvas de ajuste de los modelos de Langmuir y Freundlich se encuentran solapadas.

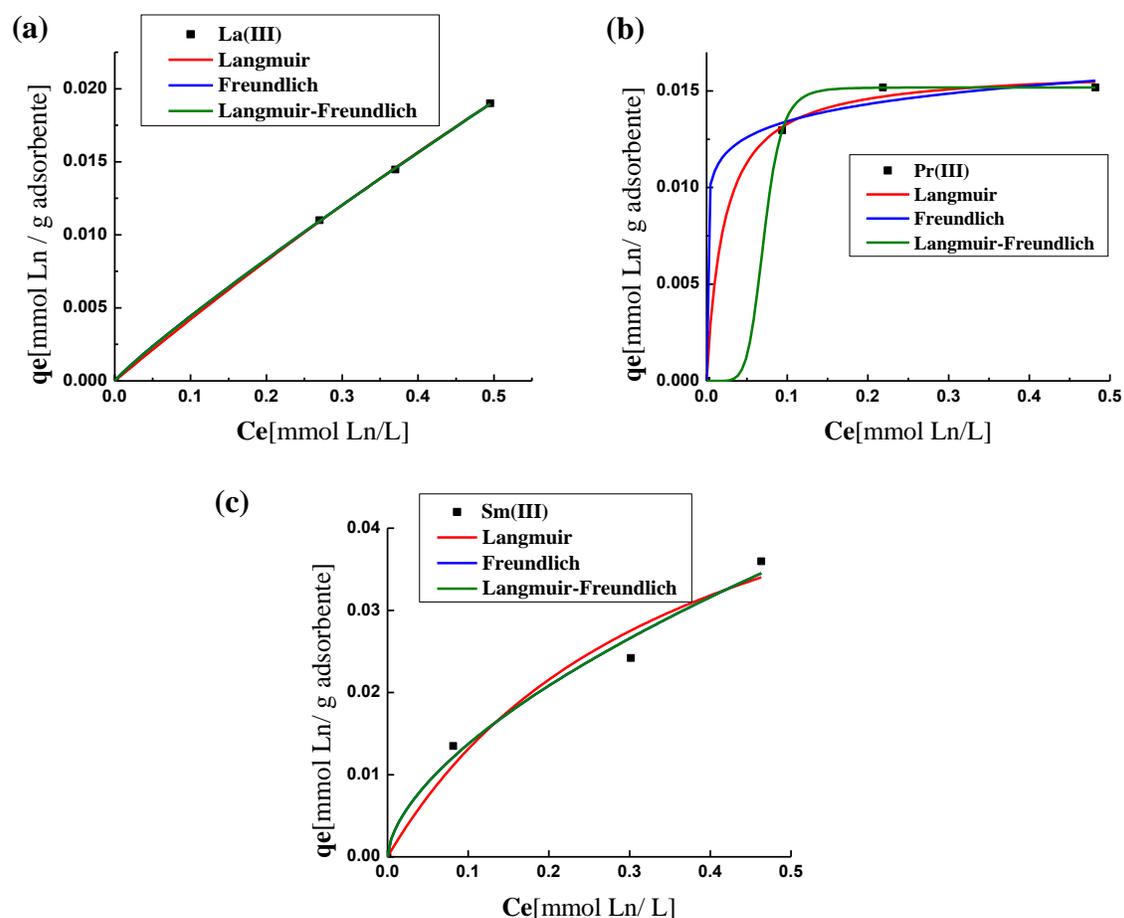


Figura 87. Equilibrio de adsorción de la primera zona de saturación de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III) mediante NPM-ACO, expresados según los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

En la Tabla 22 se observa el modelo de Freundlich se ajusta de mejor manera a los datos experimentales de adsorción, correspondientes a la primera zona de saturación para los tres iones lantánidos, con las nanopartículas NPM-ACO. Por consiguiente, es posible afirmar que la adsorción estaría ocurriendo por la formación de multicapas de adsorbato en la superficie de las nanopartículas. Los valores obtenidos del parámetro n en el rango de 1-11 dan cuenta de una adsorción favorable con valores en el rango de 0,017-0,055 para el parámetro K_F . Dado que estos valores de K_F , son menores a los reportados por otros autores

en la adsorción de iones lantánidos[126–128], la capacidad de adsorción por parte de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo ácido carboxílico (NPM-ACO) es baja comparada con otros materiales equivalentes.

Tabla 22. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante NPM-ACO.

| Modelo de equilibrio | Parámetros | Valores | | |
|----------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | La (III) | Pr (III) | Sm (III) |
| Langmuir | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | 0,16 ±0,03 | 0,016 ±0,001 | 0,06±0,02 |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,019 | 0,015 | 0,036 |
| | K_L [L/mmol] | 0,26 ±0,06 | 46,26 ±12,99 | 2,76±2,06 |
| | R^2 | 0,99981 | 0,99688 | 0,95643 |
| | χ^2 | $1,27 \cdot 10^{-8}$ | $1,66 \cdot 10^{-7}$ | $1,02 \cdot 10^{-5}$ |
| Freundlich | n | 1,10 ±0,02 | 10,8 ±4,5 | 1,7 ± 0,3 |
| | K_F [mmol/g] [L/mmol] ^{1/n} | 0,036 ± 0,001 | 0,017 ±0,001 | 0,055±0,007 |
| | R^2 | 0,9999 | 0,99231 | 0,97876 |
| | χ^2 | $6,74 \cdot 10^{-9}$ | $4,09 \cdot 10^{-7}$ | $4,99 \cdot 10^{-6}$ |
| Langmuir-Freundlich | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | 2,99 ±162,7 | - | - |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,019 | 0,015 | 0,036 |
| | K_{LF} | 0,012 ±0,663 | - | - |
| | n | 1,1 ±0,03 | - | - |
| | R^2 | 0,99979 | - | - |
| | χ^2 | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | - | - |

Con respecto a los resultados del equilibrio de adsorción de los iones lantánidos (III) mediante las NPM-APO, también se aplicaron los modelos de equilibrio de adsorción de Langmuir, Freundlich y el híbrido Langmuir-Freundlich, logrando los resultados que se presentan en la Figura 88 y Tabla 23.

En la Tabla 23 se observa que los datos experimentales correspondientes al equilibrio de adsorción de los tres iones lantánidos se ajustan de buena manera con los tres modelos, según los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 . La similitud en el comportamiento de adsorción de los tres iones lantánidos se debe a que sus propiedades químicas son similares en solución

acuosa. Estos resultados indican que el mecanismo de adsorción estaría siendo gobernado por los dos tipos de isothermas, en el rango de concentraciones estudiado. Con respecto a los parámetros entregados por la isoterma de Langmuir, se obtuvieron valores de q_m diferentes a los experimentales, mientras que para K_L los valores se encuentran en el rango de 0,5 y 2,7 L/mmol. Por otro lado, el modelo de Freundlich entregó valores del parámetro n mayores a 1, indicando una adsorción favorable, y valores de K_F entre 0,1 y 0,3. Los valores obtenidos de K_L y K_F son iguales o mayores a los logrados con otros materiales adsorbentes[4,126], indicando que las nanopartículas funcionalizadas con el grupo ácido organofosforado presentan una alta afinidad y buena capacidad de adsorción hacia La (III), Pr (III) y Sm (III).

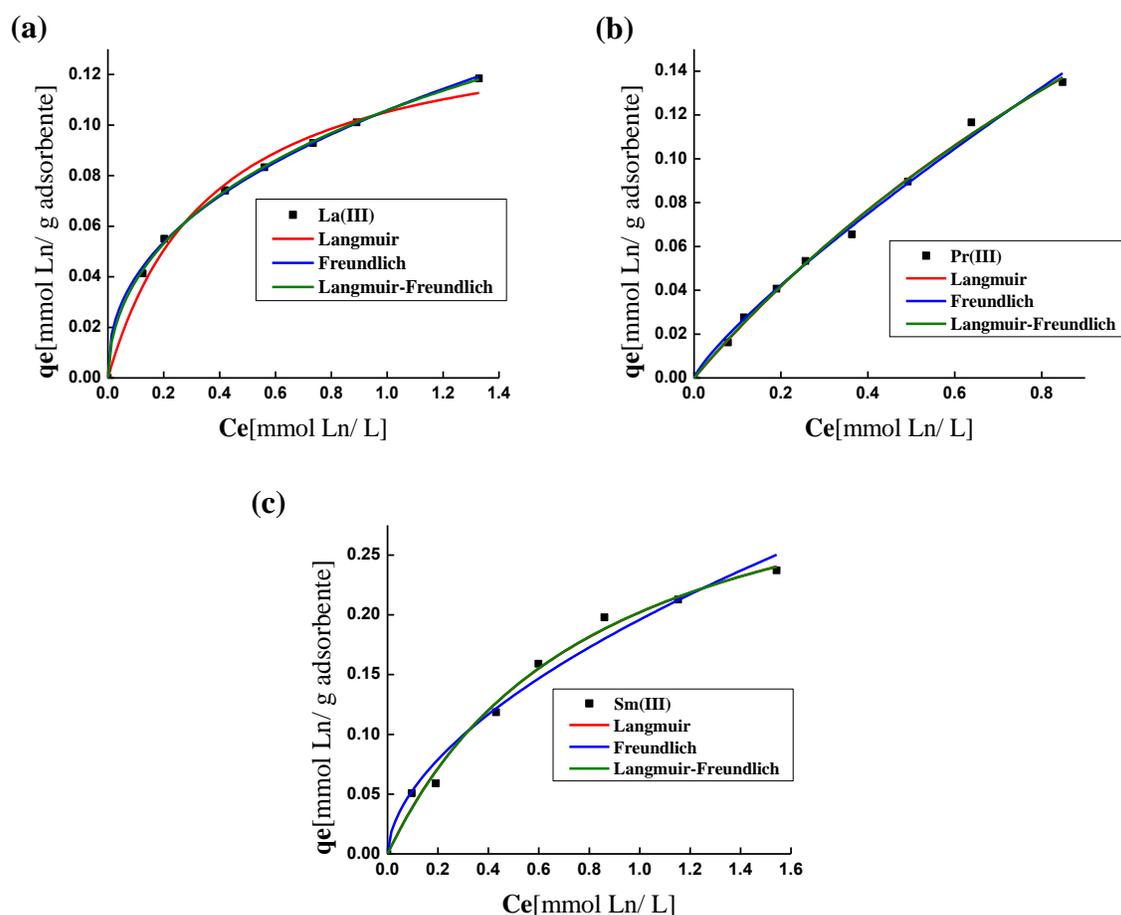


Figura 88. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III) mediante las NPM-APO expresados según los modelos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

Tabla 23. Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de equilibrio con los datos experimentales del equilibrio de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las NPM-APO.

| Modelo de equilibrio | Parámetros | Valores | | |
|----------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | La (III) | Pr (III) | Sm (III) |
| Langmuir | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | 0,14±0,007 | 0,46±0,075 | 0,37±0,03 |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,12 | 0,14 | 0,24 |
| | K_L [L/mmol] | 2,69±0,36 | 0,5±0,105 | 1,20±0,201 |
| | R^2 | 0,9876 | 0,99519 | 0,99001 |
| | χ^2 | $1,55 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $7,44 \cdot 10^{-5}$ |
| Freundlich | n | 2,4±0,05 | 1,2±0,05 | 1,8±0,16 |
| | K_F [mmol/g] [L/mmol] ^{1/n} | 0,1058±0,001 | 0,159±0,004 | 0,196±0,006 |
| | R^2 | 0,99878 | 0,99404 | 0,97792 |
| | χ^2 | $1,51 \cdot 10^{-6}$ | $1,24 \cdot 10^{-5}$ | $1,64 \cdot 10^{-4}$ |
| Langmuir-Freundlich | $q_{m \text{ calc}}$ [mmol/g] | 0,42±0,14 | 0,52±0,37 | 0,36±0,09 |
| | $q_{m \text{ exp}}$ [mmol/g] | 0,12 | 0,14 | 0,24 |
| | K_{LF} | 0,338±0,15 | 0,426±0,419 | 1,25±0,68 |
| | n | 1,9±0,2 | 1±0,1 | 01±0,2 |
| | R^2 | 0,99928 | 0,99441 | 0,98803 |
| | χ^2 | $9,02 \cdot 10^{-7}$ | $1,17 \cdot 10^{-5}$ | $8,92 \cdot 10^{-5}$ |

Al comparar los parámetros obtenidos de los modelos para ambos adsorbentes, se observa que las NPM-APO presentan una mejor capacidad de adsorción con los iones lantánidos que las NPM-ACO. Esta diferencia se debería a la presencia del grupo ácido organofosforado en la superficie de las nanopartículas, los que presentan una mejor afinidad por los iones lantánidos que los ácidos carboxílicos. Este comportamiento también ocurre en la extracción por solventes convencional, donde los extractantes derivados de organofosforados son los más eficientes en la extracción y separación de iones lantánidos.

3.3.2.2.2 Cinética de adsorción

En la Figura 89 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III) mediante las NPM-ACO y NPM-APO.

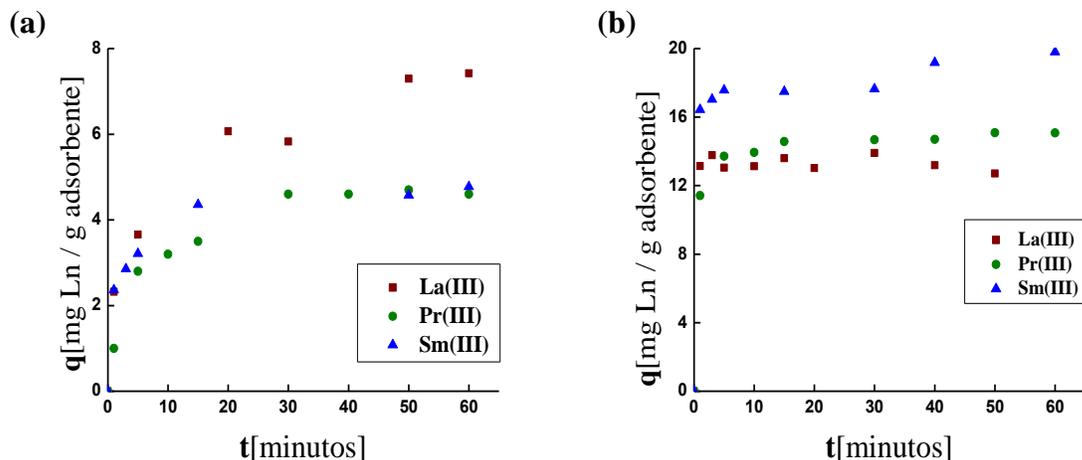


Figura 89. Cinética de adsorción de iones lantánidos mediante las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO. (M adsorbente: 200 mg; $[\text{Ln}]_0$: 100 mg/L, pH 4)

En la Figura 89, se observa que al aumentar el tiempo de adsorción se incrementa el valor de q hasta alcanzar un máximo para ambos adsorbentes. En el caso de las NPM-ACO, se alcanzó un valor máximo de capacidad de carga a partir de los 20 minutos, mientras que para las NPM-APO la saturación se logró entre los 5 y 10 primeros minutos. A partir de los resultados de la Figura 89 es posible obtener valores de capacidad de carga máxima experimental ($q_{e \text{ exp}}$) en el rango de 4,6-7,4 $\text{mg Ln} / \text{g adsorbente}$ para las NPM-ACO y 13,7-19,8 $\text{mg Ln} / \text{g adsorbente}$ para las NPM-APO.

Se aplicaron los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden a los datos experimentales representados por las líneas continuas en la Figura 90, cuyos respectivos parámetros de ajuste se informan en la Tabla 24.

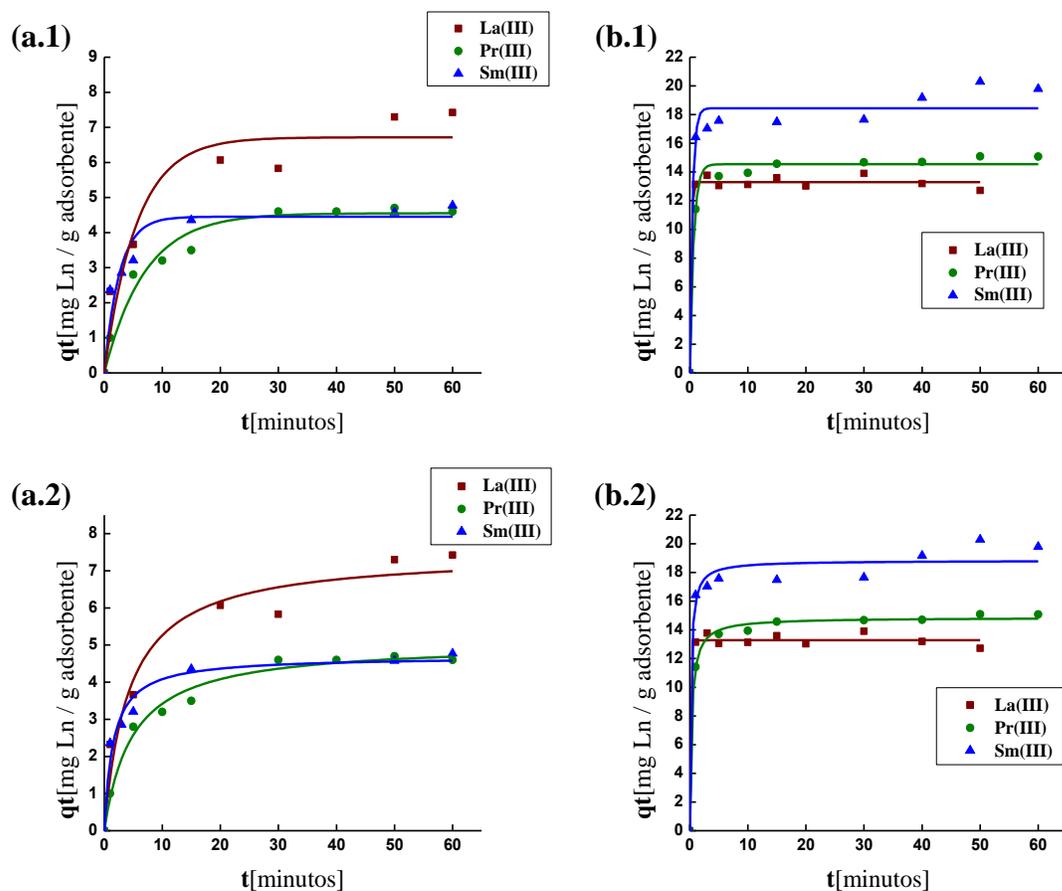


Figura 90. Datos experimentales de la cinética de adsorción de iones lantánidos (III) mediante (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO expresados según los modelos cinéticos de (1) pseudo-primero y (2) pseudo-segundo orden.

Los resultados presentados en la Tabla 24 indicarían que el modelo de pseudo-segundo orden da cuenta de mejor manera el comportamiento de la cinética de adsorción de lantano, praseodimio y samario con ambos adsorbentes. De acuerdo a los parámetros que entrega el modelo, se obtuvieron buenas correlaciones entre los valores de capacidad experimental y los calculados, para ambos adsorbentes. En el caso de las NPM-ACO se aprecia que el Sm (III) se adsorbe más rápido en comparación al La (III) y Pr (III), según los valores de k_2 obtenidos. En el caso de las NPM-APO, se logró un mayor valor de k_2 para la adsorción de La (III) comparado con la de Pr (III) y Sm (III).

Tabla 24. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de modelos cinéticos con los datos experimentales de la cinética de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las NPM-ACO y NPM-APO.

| Modelo cinético | Parámetros | Valores | | | | | |
|----------------------|--|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| | | NPM-ACO | | | NPM-APO | | |
| | | La (III) | Pr (III) | Sm (III) | La (III) | Pr (III) | Sm (III) |
| Pseudo-primer orden | $q_e \text{ calc}$ [mg _{Ln} /g _{adsorbente}] | 6,71±0,43 | 4,55±0,17 | 4,45±0,3 | 13,3±0,14 | 14,54±0,19 | 18,44±0,46 |
| | $q_e \text{ exp}$ [mg _{Ln} /g _{adsorbente}] | 7,38 | 4,58 | 4,78 | 13,77 | 15,09 | 19,8 |
| | k_1 [min ⁻¹] | 0,18±0,06 | 0,14±0,02 | 0,39±0,10 | 4,46±2,70 | 1,53±0,16 | 2,19±0,62 |
| | R ² | 0,91227 | 0,96296 | 0,89986 | 0,99159 | 0,98981 | 0,96262 |
| | χ^2 | 0,67447 | 0,1086 | 0,27964 | 0,14949 | 0,23974 | 1,43642 |
| Pseudo-segundo orden | $q_e \text{ calc}$ [mg _{Ln} /g _{adsorbente}] | 7,48±0,39 | 5,06±0,16 | 4,7±0,21 | 13,28±0,16 | 14,86±0,12 | 18,83±0,44 |
| | $q_e \text{ exp}$ [mg _{Ln} /g _{adsorbente}] | 7,38 | 4,58 | 4,78 | 13,77 | 15,09 | 19,8 |
| | k_2 [g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹] | 0,03±0,01 | 0,04±0,01 | 0,14±0,04 | 46,88±967 | 0,21±0,02 | 0,29±0,13 |
| | R ² | 0,95216 | 0,98536 | 0,96299 | 0,99144 | 0,99695 | 0,97352 |
| | χ^2 | 0,36783 | 0,04293 | 0,10333 | 0,15205 | 0,07164 | 1,01763 |

3.3.2.3 Desorción y reutilización

Con respecto a los iones lantánidos, también se realizaron experimentos preliminares de desorción desde las NPM-ACO y NPM-APO cargadas con La (III), Pr (III) y Sm (III). En general, tanto en la extracción por solventes convencional como en el tratamiento de materiales adsorbentes, se ha realizado la desorción de lantánidos a pH ácido[4,126,129]. Considerando que las NPM-ACO y NPM-APO son estables químicamente desde pH 3 en adelante, y, además, que a pH 4 se determinó la mejor condición de adsorción, se propuso realizar los experimentos de desorción a pH 3, utilizando tres agentes distintos de desorción, correspondientes a los ácidos fuertes HNO₃, H₂SO₄ y HCl. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 91, tomando como base de cálculo los mg de elemento lantánido cargado sobre las NPM-ACO y NPM-APO corresponden al 100% que debe desorberse.

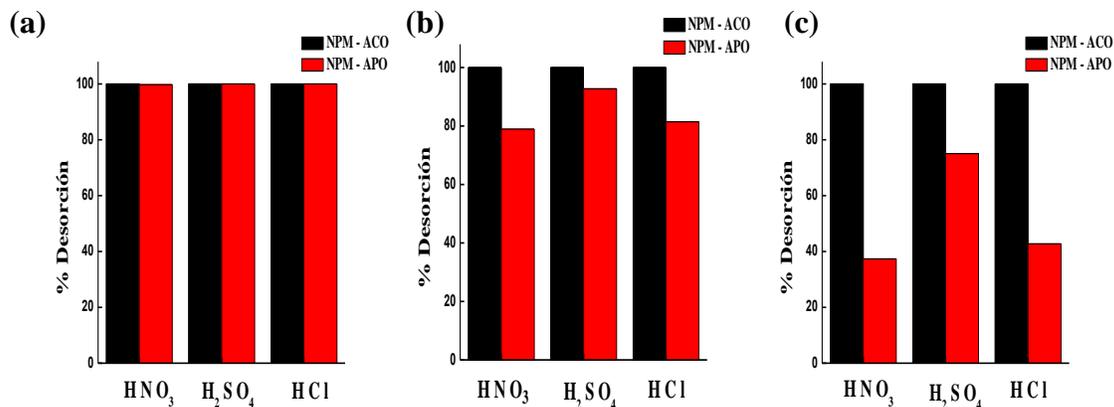


Figura 91. Desorción de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III) desde las NPM-ACO y NPM-APO cargadas.

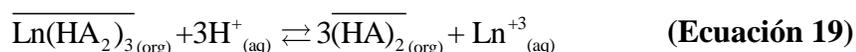
En la Figura 91 se observa que, para ambos adsorbentes, se obtienen los mayores porcentajes de desorción con H₂SO₄. Analizando la evolución de la eficiencia de desorción con este medio ácido, en el caso de las NPM-ACO, se logran valores del 100% de desorción con los tres iones lantánidos, mientras que con las NPM-APO se alcanzan valores en el rango de 70-100%. En la Tabla 25 se presenta el porcentaje de desorción de iones lantánidos logrado con otros adsorbentes reportados en la bibliografía.

Tabla 25. Porcentaje de desorción de iones lantánidos obtenido con otros adsorbentes.

| Adsorbente | Metal | Agente de desorción | % Desorción | Referencia |
|---|---------|--------------------------------------|-------------|------------|
| Nanocomposito de silica funcionalizada con goma arábica | La | HCl 0,1 M | 80 | [130] |
| Carbón activado | La y Sm | HCl diluido | 68-98 | [131] |
| Resina TVEX-PHOR | Pr | H ₂ SO ₄ 0,1 M | 9 | [118] |

En la Tabla 25 se observa que los porcentajes de desorción de iones lantánidos logrados en esta tesis son similares o mayores a los reportados por otros autores. En todos los casos presentados se necesitaron agentes de desorción ácidos para lograr desorber una mayor

cantidad de iones lantánidos. Este comportamiento podría ocurrir debido a la regeneración del ácido organofosforado presente en la superficie de las nanopartículas en condiciones de pH ácido. Para dar cuenta de este comportamiento, se podría considerar la reacción química de stripping en medio ácido de iones lantánidos empleada en SX para extractantes ácidos. (Ecuación 19).



En la Ecuación 19 se observa que el stripping de los iones lantánidos ocurre mediante intercambio ácido con los protones proporcionados por el medio ácido. Considerando los resultados obtenidos y la ecuación de stripping anteriormente descrita, se propone el probable modelo de desorción que involucraría el desplazamiento de los iones lantánidos y la posterior regeneración del ácido presente en la superficie de las nanopartículas, según se indica en la Figura 92.

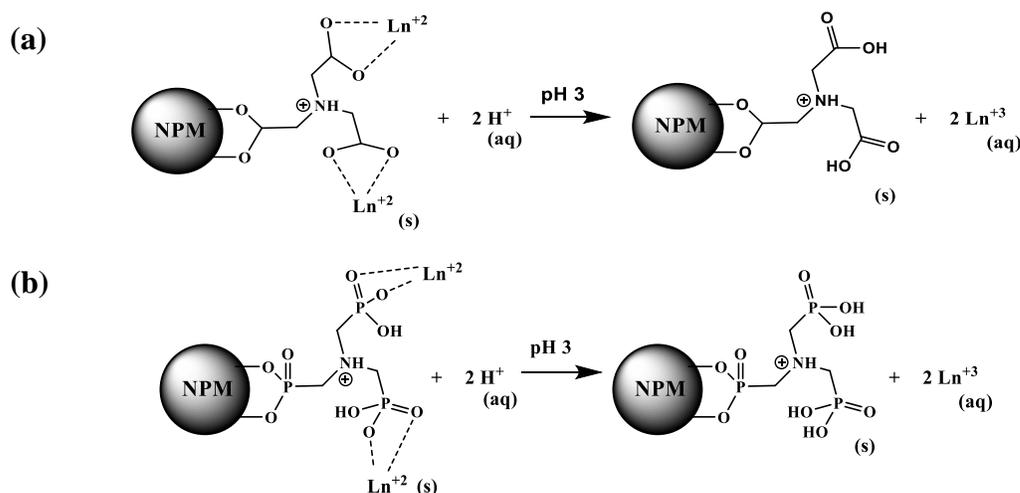


Figura 92. Esquema de desorción de los iones lantánidos (+3) desde la superficie de las (a) NPM-ACO y (b) NPM-APO.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de desorción de iones lantánidos, se eligió el H₂SO₄ para realizar los estudios posteriores de reutilización, cuyos resultados se informan en la Figura 93, donde se informan los porcentajes de adsorción y desorción logrados en cada ciclo.

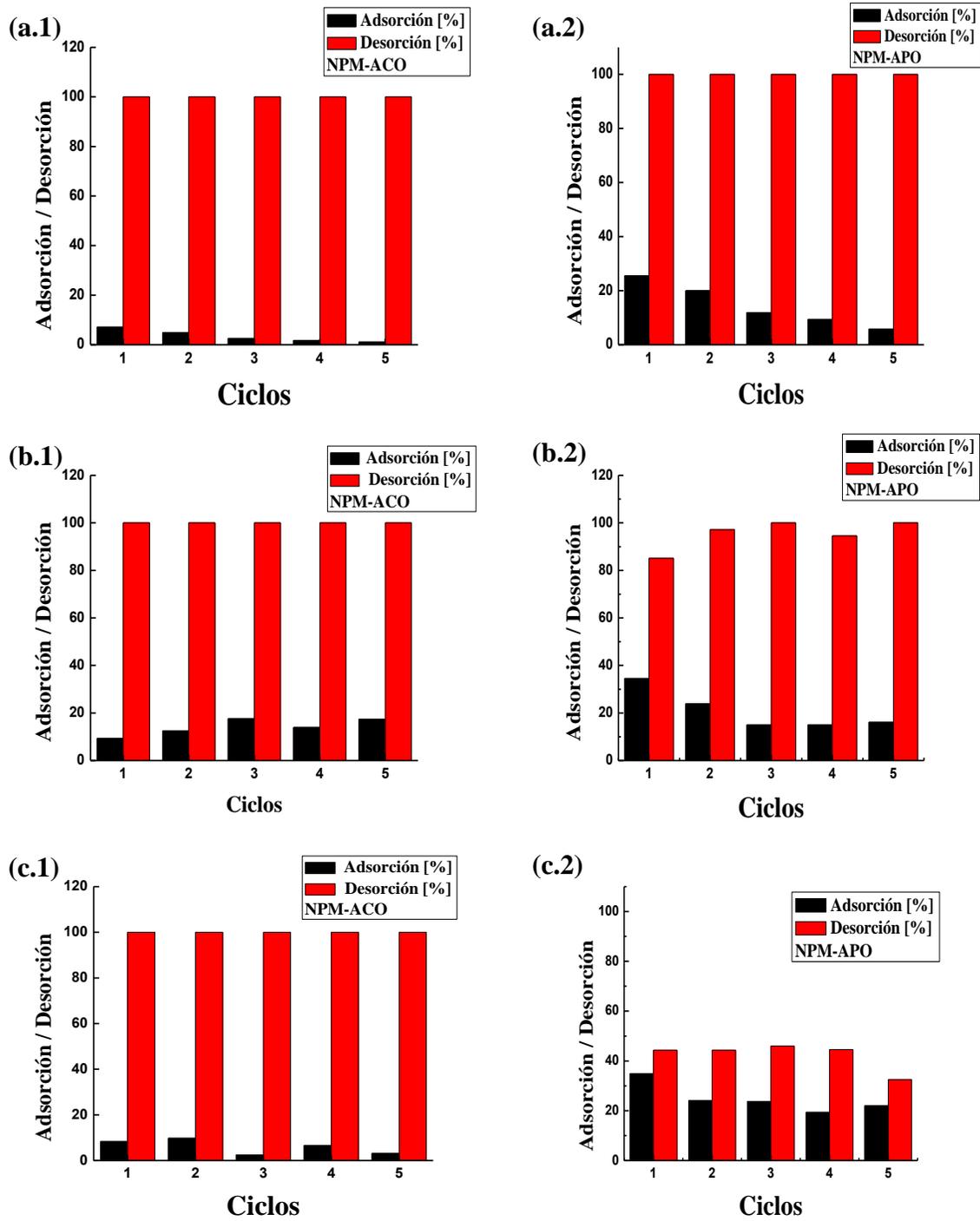


Figura 93. Estudio de la reutilización de las NPM-ACO y NPM-APO en la adsorción y desorción de (a) La (III), (b) Pr (III) y (c) Sm (III).

Con respecto al lantano, se observa que la eficiencia de adsorción disminuye para los dos adsorbentes a medida que se completan los 5 ciclos de uso, mientras que su desorción se

mantiene constante en un 100%. En el caso del praseodimio, se observa un aumento del 50% en su porcentaje de adsorción cuando se ocupan NPM-ACO, mientras que con NPM-APO se percibe una disminución cercana al 50%. Con respecto a la desorción de praseodimio, se observan valores cercanos al 100% para ambos adsorbentes. Para samario, se observa una disminución de la adsorción para ambos adsorbentes al completar los 5 ciclos de reuso. Mientras que, en la desorción, no se observaron cambios cuando se utilizó NPM-ACO, sin embargo, con NPM-APO se percibe una disminución cercana al 25%.

Si bien ambos adsorbentes presentan cambios en su eficiencia de adsorción a medida que se van reutilizando, su valor sigue siendo similar o mayor en comparación a otros materiales. Por lo tanto, NPM-ACO y NPM-APO demuestran tener un alto potencial de adsorción hacia los iones lantánidos estudiados, pudiendo ser una alternativa viable para la recuperación de estos metales presentes en soluciones de lixiviación de relaves provenientes de la industria minera chilena.

Capítulo 4: Análisis global y conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados en esta Tesis de Doctorado en Química y a partir de los resultados obtenidos, y su correspondiente discusión, se plantea el siguiente análisis global y conclusiones:

a) Adsorción de renio y molibdeno con nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de amina

Con respecto a la síntesis, se obtuvieron nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos orgánicos amina terciaria y cuaternaria, con largo de cadena variable (n: 1-10). Dentro de este grupo de nanopartículas, NPM-AT y NPM-AC2, que corresponden a las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con N,N dimetilglicina y glicina metilada, respectivamente, presentaron los resultados preliminares de adsorción más promisorios, y por esta razón, fueron seleccionados para proseguir con los estudios posteriores.

Con el objetivo de definir completamente las propiedades y características de NPM-AT y NPM-AC2, se realizaron caracterizaciones físicas (HR-TEM, TGA y VSM) y químicas (EDX, FTIR, XPS y potencial zeta). Con respecto a la caracterización física, a partir de la técnica HR-TEM, se determinaron tamaños promedio en el rango de 6-8 nm para ambos materiales nanoparticulados. El análisis termogravimétrico indicó que las nanopartículas funcionalizadas están constituidas por una cantidad cercana al 7% de materia orgánica, asociada a las especies químicas incorporadas en su superficie. Por otro lado, a partir del análisis de las curvas de magnetismo se determinó que ambas nanopartículas funcionalizadas presentan un comportamiento superparamagnético. En la Tabla 26 se resume la información más relevante que se obtuvo mediante la caracterización física de NPM-AT y NPM-AC2.

Tabla 26. Resumen de la información proporcionada por la caracterización física de NPM-AT y NPM-AC2.

| Tipo de nanopartícula | Diámetro promedio [nm] | Materia orgánica [%] | Recubrimiento orgánico estimado [mmol/g] | Magnetización de saturación [emu/g] |
|-----------------------|------------------------|----------------------|--|-------------------------------------|
| NPM-AT | 6,4 ± 1,6 | 6 | 0,4 | 58 |
| NPM-AC2 | 7,3 ± 1,8 | 7 | 0,56 | 53 |

Con respecto a la caracterización química, los espectros EDX asociados a las imágenes HR-TEM de ambas nanopartículas funcionalizadas, indicaron que estas se encontraban constituidas principalmente por hierro, carbono y oxígeno. Mediante la técnica FTIR se logró corroborar la presencia de los enlaces químicos propios de los grupos carboxílicos, metilénicos, amino y de óxidos de hierro, que se atribuyen a la estructura química de la magnetita y los agentes químicos empleados en la funcionalización. Además, mediante el análisis de las bandas simétrica y asimétrica asociadas al grupo tipo acetal derivad del carboxílico, se logró establecer que la interacción entre este grupo y la superficie de las NPM estaría ocurriendo mediante la formación de un quelato bidentado en ambas nanopartículas.

Los resultados obtenidos por la técnica XPS, evidenciaron la presencia de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (Fe_2O_3) en el núcleo magnético de ambas nanopartículas funcionalizadas. Con respecto a los grupos orgánicos superficiales, mediante esta técnica se logró corroborar la presencia del grupo amina terciaria en la superficie de NPM-AT, mientras que para NPM-AC2 se identificó una mezcla de grupos amino sustituidos. Adicionalmente, mediante los estudios de potencial zeta se obtuvieron valores de pH_{pzc} en el rango de 6,4-7 para ambas nanopartículas funcionalizadas. En la Tabla 27 se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos mediante la caracterización química de NPM-AT y NPM-AC2.

Tabla 27. Resumen de la información proporcionada por la caracterización química de NPM-AT y NPM-AC2.

| Tipo de nanopartícula | Composición del núcleo magnético | Grupos funcionales superficiales | pH _{pzc} |
|-----------------------|---|--|-------------------|
| NPM-AT | Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃ | -NH ⁺ (CH ₃) ₂ , -N(CH ₃) ₂ | 6,4 |
| NPM-AC2 | Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃ | -N(CH ₃) ₂ , -NH ⁺ (CH ₃) ₂ , -N ⁺ (CH ₃) ₃ , -NH ₂ , -NH ₃ ⁺ , -NHCH ₃ , -NH ₂ ⁺ CH ₃ | 7 |

Finalmente, los estudios de estabilidad química indicaron que NPM-AT y NPM-AC2 no presentan grados de degradación significativos desde pH 3 hacia valores superiores.

A partir de los estudios de adsorción, se lograron valores máximos de capacidad de carga (q) de 38 y 65 mg_{metal}/g_{adsorbente} a pH 3 para Re (VII) y Mo (VI), respectivamente, con el material adsorbente NPM-AC2. Además, a partir del estudio de selectividad, se observó que ambos adsorbentes tienen una mejor adsorción hacia Mo (VI) que para Re (VII), logrando un mayor nivel de separación con las NPM-AC2.

Un análisis más acabado de los resultados obtenidos en los estudios de adsorción de renio y molibdeno mediante las nanopartículas funcionalizadas permite proponer posibles interpretaciones que den cuenta del proceso de adsorción de ambos metales. Estas interpretaciones se fundamentan en los resultados experimentales, así como como en referencias bibliográficas correspondientes al comportamiento químico de los metales y los grupos funcionales incorporados en la superficie de las nanopartículas de magnetita. Cabe mencionar que los perfiles superficiales de adsorción propuestos en esta tesis son de carácter simplificado y se fundamentan en un comportamiento ideal de adsorción. Para obtener un acercamiento más real del proceso, se requiere información adicional que podría ser otorgada por técnicas de caracterización y experimentos termodinámicos.

Los ajustes logrados con los modelos de equilibrio dieron cuenta de que el proceso de adsorción de renio mediante NPM-AT y NPM-AC2 estaría ocurriendo por un tipo de adsorción mixta (Langmuir-Freundlich), con una monocapa superficial y sobre ella una capa difusa. De acuerdo a estos resultados es posible proponer que las nanopartículas cargadas con renio adoptarían las estructuras superficiales indicadas en las Figuras 94 y 95.

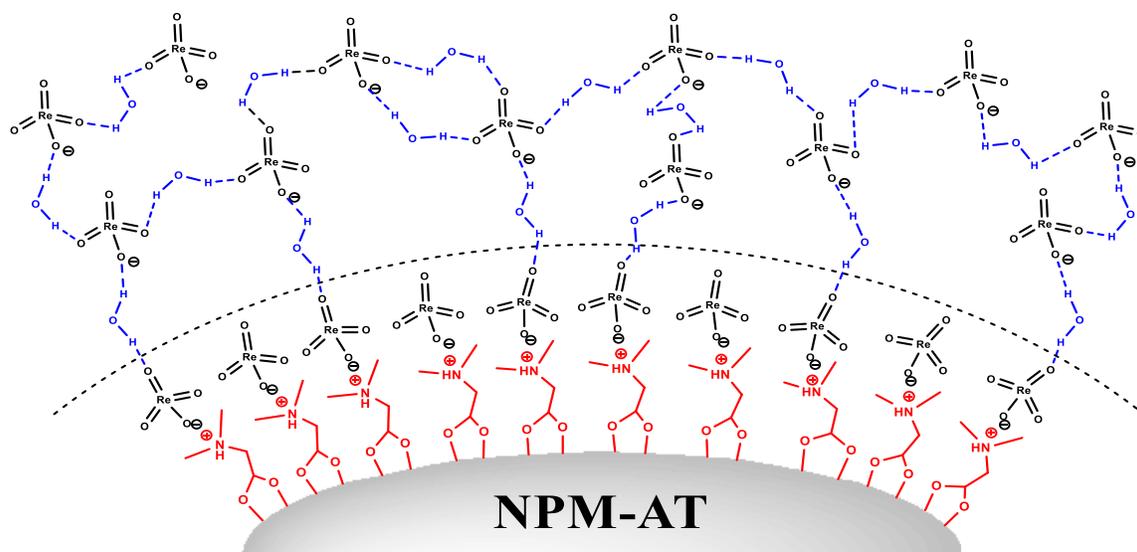


Figura 94. Propuesta de estructura superficial de adsorción de renio mediante las NPM-AT.

En la Figura 94, se representa la posible conformación estructural de adsorción que adoptaría el anión perrenato, única especie presente de renio en solución acuosa, sobre la superficie de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria. En este esquema se aprecia que la monocapa inicial (adsorción tipo Langmuir) estaría constituida por el par iónico formado entre el grupo amina terciaria protonado y el anión perrenato (ReO₄⁻). Esta interacción se fundamenta en los resultados obtenidos en el estudio del efecto del pH de alimentación (sección 3.3.1.1.1), donde se propone que idealmente la adsorción ocurre mediante un mecanismo de intercambio aniónico entre el anión perrenato y el contraión que acompaña al grupo amina terciaria protonado. Para dar cuenta de la posterior formación de multicapas (adsorción tipo Freundlich) se propone que estas capas se forman por la interacción del perrenato con moléculas de agua a través de la formación de puentes de hidrógeno [132]. Por otro lado, a partir de los estudios de desorción es posible suponer que

la fracción de metal desorbido se originaría por la ruptura de las interacciones débiles (multicapas) y la fracción sin desorber se debería a la permanencia de las interacciones fuertes (monocapa). En este sentido, se podría estimar que en la monocapa inicial sobre las NPM-AT se encuentra adsorbido el 12,6% de ReO_4^- , mientras que en la multicapa se encontraría el 87,4%, corroborando de esta manera el predominio de la adsorción tipo Freundlich.

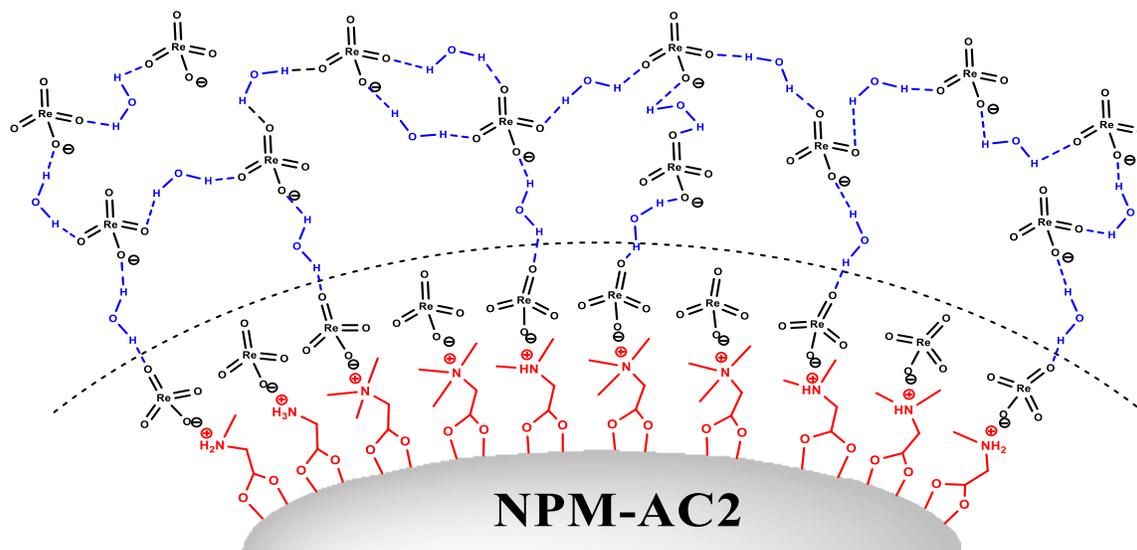


Figura 95. Propuesta de estructura superficial de adsorción de renio mediante las NPM-AC2.

En la Figura 95 se presenta la conformación estructural más probable de adsorción del ReO_4^- sobre la superficie de las NPM-AC2, mezcla de aminas sustituida según la caracterización por XPS. En el esquema se aprecia, al igual que en el caso de las NPM-AT, que la monocapa inicial está idealmente constituida por los pares iónicos formados entre los grupos derivados de amina cargados positivamente y el anión perrenato, mientras que la multicapa posterior se formaría por la interacción mediante puentes de hidrógeno entre el perrenato y las moléculas de agua presentes. A partir de los estudios de desorción, es posible estimar que en la monocapa inicial se encuentra adsorbido el 60,5% de ReO_4^- , mientras que en la multicapa se encontraría el 39,5 % restante. Este comportamiento se debería a la mayor cantidad de grupos derivados de amina disponibles para formar la monocapa inicial en la superficie de

las NPM-AC2 en comparación a las NPM-AT, tal como se evidenció en la caracterización por TGA (sección 2.3.2.2.2).

En el caso de que las NPM-AC2 y NPM-AT no hayan sido recubiertas completamente, adicionalmente, también se debería considerar la posible adsorción del perrenato por parte de la magnetita, que ocurriría tal como se indica en la Figura 96. En este caso, el proceso de adsorción se produce mediante la interacción del perrenato cargado negativamente con los grupos hidroxilos protonados presentes en la superficie de la magnetita.

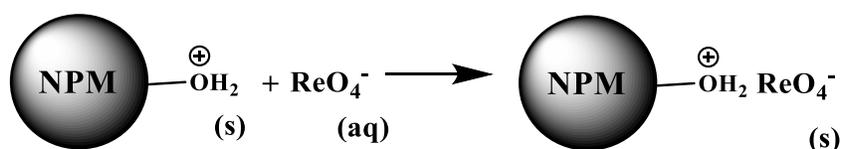


Figura 96. Adsorción de renio mediante las NPM.

De acuerdo al análisis, la adsorción de **renio** con ambas NPM funcionalizadas idealmente estaría regido por un tipo de adsorción mixto Langmuir-Freundlich, pero en el caso de la adsorción con NPM-AT con predominio de la multicapa, mientras que con moderado predominio de la monocapa en el caso de la adsorción con NPM-AC2.

Por otro lado, los ajustes logrados con los modelos de equilibrio dieron cuenta de que el proceso de adsorción de **molibdeno** mediante NPM-AT y NPM-AC2 estaría ocurriendo idealmente por un tipo de adsorción mixta Langmuir-Freundlich, para ambos adsorbentes. A partir de la información proporcionada por los ajustes de estos modelos, se proponen las posibles estructuras superficiales de adsorción de molibdeno mediante las nanopartículas funcionalizadas, indicadas en las Figuras 97 y 98.

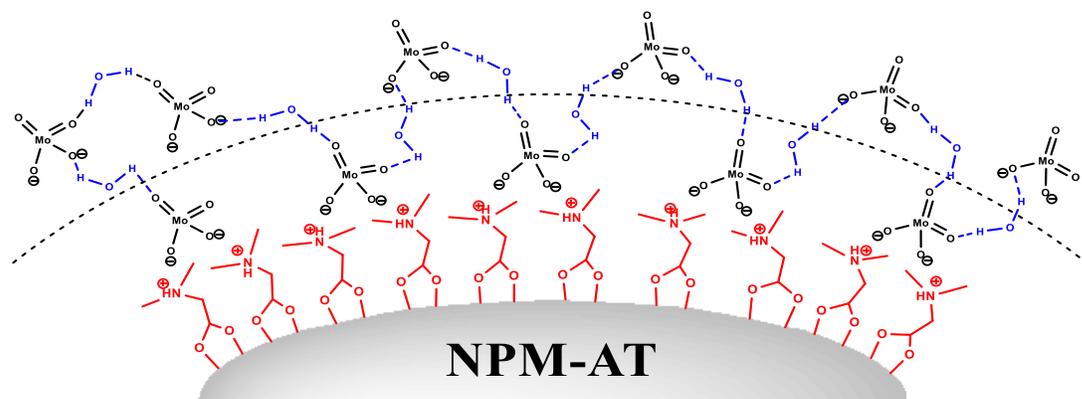


Figura 97. Propuesta de estructura superficial de adsorción de molibdeno mediante NPM-AT.

En la Figura 97, se representa la posible conformación estructural de adsorción del anión molibdato, en cuyas condiciones de trabajo también se encuentran presentes las especies H_2MoO_4 y HMoO_4^- , sobre la superficie de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo amina terciaria. En este esquema se aprecia que la monocapa inicial (adsorción tipo Langmuir) estaría idealmente compuesta por el par iónico formado entre dos moléculas de amina terciaria protonada y una molécula de MoO_4^{2-} . Esta interacción se fundamenta en los resultados obtenidos en el estudio del efecto del pH de la solución de alimentación (sección 3.3.1.1.1), donde se propone que la adsorción ocurre mediante un mecanismo de intercambio aniónico entre el MoO_4^{2-} y el contraión que acompaña a los grupos amina terciaria protonados. Para dar cuenta de la posterior formación de la multicapa (adsorción tipo Freundlich), al igual que en la adsorción de renio, se propone que estas capas se forman por la interacción del molibdato con moléculas de agua a través de la formación de puentes de hidrógeno. A partir los estudios de desorción, es posible estimar que en la monocapa inicial se encuentra adsorbido el 44% de MoO_4^{2-} , mientras que en la multicapa que se forma posteriormente se encontraría el 56% restante, corroborando el tipo mixto de adsorción (Langmuir-Freundlich).

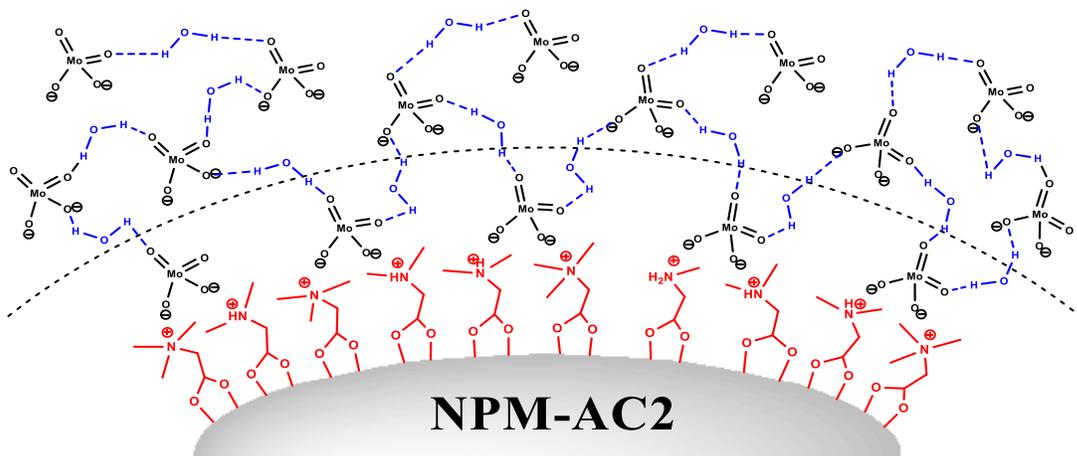


Figura 98. Propuesta de estructura superficial de adsorción de molibdeno mediante NPM-AC2.

En la Figura 98 se indica la conformación estructural más probable de adsorción del MoO_4^{2-} sobre la superficie de las NPM-AC2, donde se aprecian dos tipos de adsorción. Al igual que en el caso de las NPM-AT, la monocapa inicial está constituida idealmente por los pares iónicos formados entre dos moléculas de grupos amino sustituidos y una molécula de MoO_4^{2-} , mientras que la multicapa posterior se formaría por la interacción mediante puentes de hidrógeno entre el molibdato y las moléculas de agua presentes. A partir de los estudios de desorción, es posible estimar que en la monocapa inicial se encuentra adsorbido el 25% de MoO_4^{2-} , mientras que en la multicapa que se forma posteriormente se encontraría el 75 % restante, dando cuenta de la mayor importancia de la adsorción tipo Freundlich en el modelo mixto.

En el caso de que las NPM-AC2 y NPM-AT no hayan sido recubiertas completamente, al igual que en el caso de la adsorción de renio, se debe considerar la posible adsorción del molibdato por parte de la magnetita que podría ocurrir tal como se indica en la Figura 99. El proceso de adsorción ocurre mediante la interacción del MoO_4^{2-} cargado negativamente con los grupos hidroxilos protonados presentes en la superficie de la magnetita.

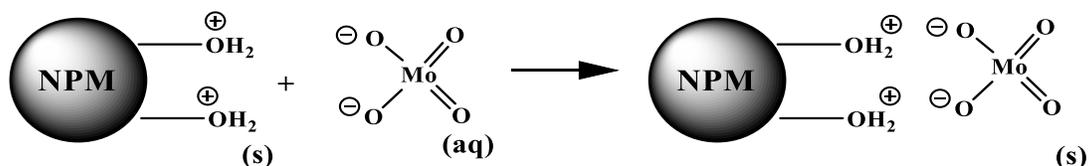


Figura 99. Propuesta de mecanismo de adsorción de molibdato mediante las NPM.

Los estudios de desorción y reutilización indicaron que ambas nanopartículas funcionalizadas pueden ser reutilizadas al menos hasta cinco veces, en ciclos sucesivos de adsorción y desorción de renio y molibdeno, empleando NaOH como agente de desorción.

b) Adsorción de iones lantánidos con nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos derivados de ácidos

En relación a la síntesis, se obtuvieron nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos orgánicos ácido carboxílico (NPM-ACO) y organofosforado (NPM-APO), empleando ácido nitrilotriacético (NTA) y ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), respectivamente.

Al igual que con las nanopartículas funcionalizadas con grupos derivados de amina, se realizaron caracterizaciones físicas y químicas de NPM-ACO y NPM-APO, con el fin de definir sus propiedades y características. En relación a la caracterización física, mediante la técnica HR-TEM se determinó que se obtuvieron nanopartículas con tamaño promedio en el rango de 6-8 nm para ambos materiales. El análisis de curvas TGA indicó que NPM-ACO y NPM-APO presentan una cantidad de materia orgánica de 9,7 y 4,3 %, respectivamente, asociada a las moléculas orgánicas incorporadas en su superficie como producto de la funcionalización. El análisis de las curvas de magnetismo obtenidas por VSM indicó que tanto NPM-ACO y NPM-APO presentan comportamiento superparamagnético. El resumen de los parámetros más importantes proporcionados por la caracterización física se presenta en la Tabla 28.

Tabla 28. Resumen de la información proporcionada por la caracterización física de NPM-ACO y NPM-APO.

| Tipo de nanopartícula | Diámetro promedio [nm] | Materia orgánica [%] | Recubrimiento orgánico estimado [mmol/g] | Magnetización de saturación [emu/g] |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|--|
| NPM-ACO | 7,4 ± 1,8 | 9,7 | 0,5 | 50 |
| NPM-APO | 6,8 ± 1,5 | 4,3 | 0,14 | 55 |

Con respecto a la caracterización química, los espectros EDX correspondientes a NPM-ACO y NPM-APO indicaron que ambos tipos de nanopartículas se encontraban compuestas principalmente por hierro, carbono y oxígeno. Mediante la técnica FTIR se corroboró la presencia de los grupos carboxilato, metilénicos y de óxidos de hierro, asociados a la estructura química de ambas nanopartículas funcionalizadas. En el caso de NPM-ACO, se propone que la interacción del NTA con la superficie de las NPM ocurre mediante la formación de un quelato bidentado, mientras que en el caso de NPM-APO la interacción adicionalmente podría ocurrir por medio de la formación de un quelato tridentado.

A partir del análisis de las curvas obtenidas por XPS, se identificó nuevamente la presencia de maghemita y magnetita en el núcleo magnético de ambas nanopartículas funcionalizadas. Además, se corroboró la presencia de los grupos derivados de ácido carboxílico y organofosforado en la superficie de NPM-ACO y NPM-APO, respectivamente. Con respecto al comportamiento en suspensión acuosa, mediante el análisis de las curvas de potencial zeta se determinaron valores de pH_{pzc} en el rango de 2-5 para ambas nanopartículas. En la Tabla 29 se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos mediante la caracterización química de NPM-ACO y NPM-APO.

Tabla 29. Resumen de la información proporcionada por la caracterización química de NPM-ACO y NPM-APO.

| Tipo de nanopartícula | Composición del núcleo magnético | Grupos funcionales superficiales | pH_{pzc} |
|------------------------------|---|---|-------------------------|
| NPM-ACO | Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃ | -COOH | 5,2 |
| NPM-APO | Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃ | -PO(OH) ₂ | 2,6 |

De manera complementaria a la caracterización, los estudios de estabilidad química indicaron que tanto NPM-ACO como NPM-APO poseen una estabilidad adecuada desde pH 3 hacia valores superiores.

A partir de los estudios de adsorción de La (III), Pr (III) y Sm (III), se lograron valores máximos de q en el rango de 5-7 y 17-24 mg/g adsorbente con NPM-ACO y NPM-APO, respectivamente. Una vez terminados los estudios de adsorción de iones lantánidos mediante las nanopartículas funcionalizadas con los grupos ácido carboxílico y organofosforado, se propuso una posible interpretación de la adsorción, que se fundamenta en las interacciones químicas entre los iones lantánidos y los grupos funcionales presentes en la superficie de las nanopartículas funcionalizadas. Los perfiles superficiales de adsorción propuestos son de carácter simplificado y se fundamentan en un comportamiento ideal de adsorción.

Los ajustes de los modelos de equilibrio dieron cuenta de que el proceso de adsorción de iones lantánidos con las NPM-ACO estaría ocurriendo a través de la formación de multicapas, mediante una adsorción tipo Freundlich. A partir de estos resultados, en la Figura 100 se propone la posible estructura de los iones lantánidos adsorbidos, utilizando lantano (III) como modelo.

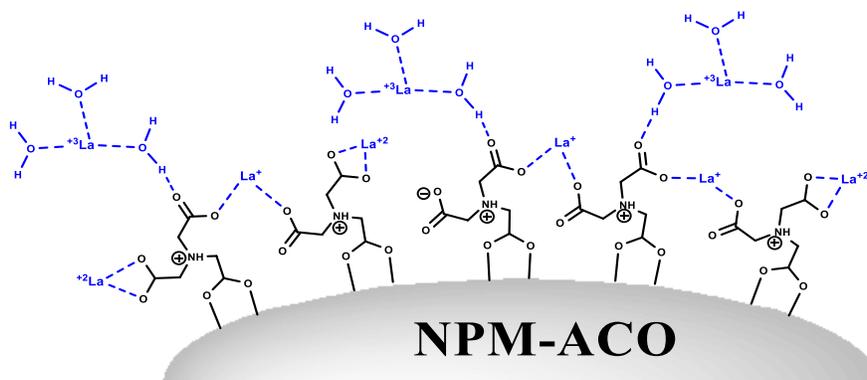


Figura 100. Propuesta de modelo de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las NPM-ACO.

En la Figura 100, se presenta la posible conformación estructural de adsorción del elemento lantánido (Ln^{+3}) sobre la superficie de las nanopartículas funcionalizadas con el grupo ácido carboxílico. En el esquema se aprecia que la adsorción podría ocurrir idealmente por la interacción de un ión Ln^{+3} con una o dos moléculas de ácido carboxílico presentes en la superficie de las nanopartículas, tal como se propuso en los estudios de la sección 3.3.2.1.1. También se debe considerar que la interacción de las moléculas de agua con el ión lantánido $+3$ podría contribuir en el proceso global de adsorción. Según el modelo de adsorción tipo Freundlich, todas estas interacciones son de carácter débil y, además, se presentaría la formación de una multicapa, posiblemente por la interacción del ion Ln^{+3} con las moléculas de agua presentes. Por otro lado, de acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios de desorción, se logró desorber un 100% de iones lantánidos adsorbidos en las nanopartículas cargadas (con los 3 iones lantánidos empleados), dando cuenta de que las interacciones entre adsorbato y adsorbente son de carácter débil.

Por otro lado, los ajustes logrados con los modelos de equilibrio dieron cuenta de que el proceso de adsorción de los iones lantánidos (III) mediante las NPM-APO estaría ocurriendo por una adsorción mixta tipo Langmuir-Freundlich. A partir de la información proporcionada por los modelos, se propone la posible conformación estructural de adsorción iones lantánidos ($+3$), tal como se presenta para el elemento lantano en la Figura 101.

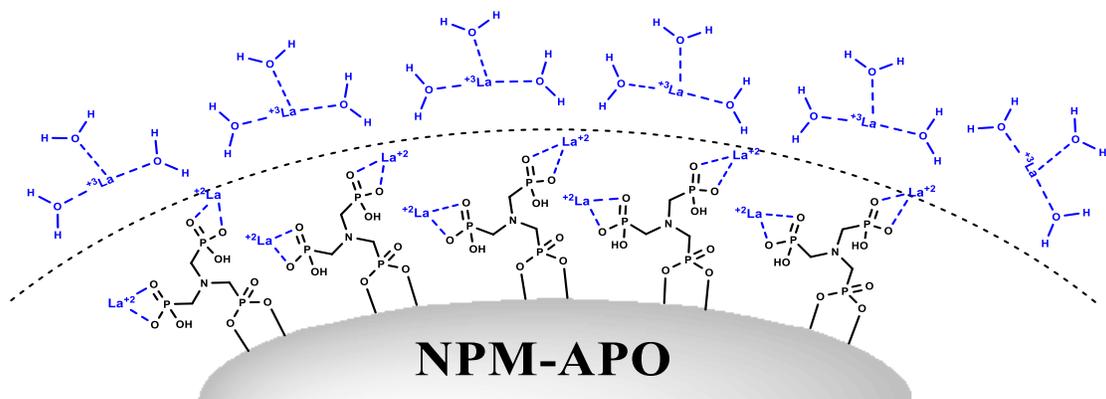


Figura 101. Propuesta de modelo de adsorción de iones lantánidos (III) mediante las NPM-APO.

En el esquema de la Figura 101 se identifica una monocapa inicial, donde idealmente se produce la interacción directa del grupo organofosforado desprotonado con el lantano (III), la que fue propuesta en los estudios de adsorción de la sección 3.3.2.1.1. La posterior formación de multicapas estaría ocurriendo mediante la interacción del ion lantánido (III) con las moléculas de agua presentes. A partir de los estudios de desorción, se concluye que la mayoría del metal adsorbido (75-100%) se encontraría presente en la multicapa.

Los estudios de desorción y reutilización indicaron que ambas nanopartículas funcionalizadas pueden ser reutilizadas al menos hasta cinco veces, en ciclos sucesivos de adsorción y desorción de iones lantánidos, empleando H_2SO_4 como agente de desorción.

Como conclusión global, se ha demostrado la factibilidad de obtener nanopartículas funcionalizadas y que su uso es promisorio para ser empleadas como adsorbentes para la recuperación y concentración de iones metálicos procedentes de soluciones acuosas de composición similar que son generadas por la industria minera chilena. Los adsorbentes sintetizados en esta Tesis presentan varias ventajas en comparación con otros materiales, tales como una rápida adsorción, alta capacidad de adsorción, dada su elevada relación área/masa, y fácil separación desde el medio acuoso.

Bibliografía

- [1] H. Valdés, J. Romero, J. Sanchez, S. Bocquet, G.M. Rios, F. Valenzuela, Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.012>.
- [2] T.K. Sen, D. Gomez, Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination*. 267 (2011) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.041>.
- [3] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>.
- [4] M.L. Rahman, T.K. Biswas, S.M. Sarkar, M.M. Yusoff, M.S. Sarjadi, S.E. Arshad, B. Musta, Adsorption of rare earth metals from water using a kenaf cellulose-based poly(hydroxamic acid) ligand, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 616–623. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.096>.
- [5] M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, Z. Olama, Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite, *Energy Procedia*. 50 (2014) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>.
- [6] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 836–844. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.089>.
- [7] K. Northcott, S. Oshima, J. Perera, Y. Komatsu, G. Stevens, Synthesis, characterization and evaluation of mesoporous silicates for adsorption of metal ions, *Adv. Powder Technol.* 18 (2007) 751–762. <https://doi.org/10.1163/156855207782515012>.

- [8] F. Valenzuela, V. Ide, N. Narváez, S. Yañez, N. Luis, C. Basualto, J. Sapag, C. Araneda, Zn(II) sorption from aqueous solutions using polymeric microcapsules containing 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, *Solvent Extr. Res. Dev.* 21 (2014) 21–35. <https://doi.org/10.15261/serdj.21.21>.
- [9] C.A. Calderon Rosas, M. Franzreb, F. Valenzuela, W.H. Höll, Magnetic manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 516–520. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.03.011>.
- [10] A.R. Mahdavian, M.A.S. Mirrahimi, Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification, *Chem. Eng. J.* 159 (2010) 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.041>.
- [11] Y.C. Chang, D.H. Chen, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.010>.
- [12] J. Yang, S.B. Park, H.G. Yoon, Y.M. Huh, S. Haam, Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier, *Int. J. Pharm.* 324 (2006) 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.06.029>.
- [13] L.X. Tiefenauer, A. Tschirky, G. Kühne, R.Y. Andres, In vivo evaluation of magnetite nanoparticles for use as a tumor contrast agent in MRI, *Magn. Reson. Imaging.* 14 (1996) 391–402. [https://doi.org/10.1016/0730-725X\(95\)02106-4](https://doi.org/10.1016/0730-725X(95)02106-4).
- [14] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, Medical application of functionalized magnetic nanoparticles, *J. Biosci. Bioeng.* 100 (2005) 1–11. <https://doi.org/10.1263/jbb.100.1>.
- [15] H. Shi, X. Zhou, H. Liu, Y. Lin, X. Fu, Study on the Synthesis of Cyanex 301-Modified Fe₂O₃ Nanoparticles, *J. Dispers. Sci. Technol.* 30 (2009) 1203–1207. <https://doi.org/10.1080/01932690802701796>.

- [16] A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs, Y. Zhang, M. Muhammed, Adsorption Behavior of Platinum Group Metals (Pd, Pt, Rh) on Nonylthiourea-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 909–923. <https://doi.org/10.1080/01496390600588952>.
- [17] M. Adeli, Y. Yamini, M. Faraji, Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples, *Arab. J. Chem.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.10.012>.
- [18] U. Condomitti, A. Zuin, A.T. Silveira, K. Araki, H.E. Toma, Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles, *Hydrometallurgy*. 125–126 (2012) 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.005>.
- [19] B.K. Sodipo, A.A. Aziz, Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica, *J. Magn. Magn. Mater.* 416 (2016) 275–291. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.019>.
- [20] R.M. Cornell, U. Schwertmann, Introduction to the Iron Oxides, in: *Iron Oxides*, n.d.: pp. 1–7. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch1>.
- [21] Diego Esteban Herrera Seguel, Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita, UTEM, 2010.
- [22] J. Wan, H. Li, K. Chen, Synthesis and characterization of Fe₃O₄@ZnO core-shell structured nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 30–32. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.039>.
- [23] D. Maity, D.C. Agrawal, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.001>.
- [24] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications., *Chem. Rev.* 108

- (2008) 2064–110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>.
- [25] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks., *Chem. Commun. (Camb)*. (2004) 481–7. <https://doi.org/10.1039/b304532n>.
- [26] A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, B.C. Simionescu, Tailored and functionalized magnetite particles for biomedical and industrial applications, *Mater. Sci. Technol.* (2012) 149–178. <https://doi.org/10.5772/30217>.
- [27] D. Wu, Y. Sun, Q. Wang, Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.042>.
- [28] A.F. Ngomsik, A. Bee, D. Talbot, G. Cote, Magnetic solid-liquid extraction of Eu(III), La(III), Ni(II) and Co(II) with maghemite nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.013>.
- [29] S. Masur, B. Zingsem, T. Marzi, R. Meckenstock, M. Farle, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Characterization of the oleic acid / iron oxide nanoparticle interface by magnetic resonance, *J. Magn. Magn. Mater.* 415 (2016) 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.045>.
- [30] N.C. Feitoza, T.D. Gonçalves, J.J. Mesquita, J.S. Menegucci, M.-K.M.S. Santos, J.A. Chaker, R.B. Cunha, A.M.M. Medeiros, J.C. Rubim, M.H. Sousa, Fabrication of glycine-functionalized maghemite nanoparticles for magnetic removal of copper from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.022>.
- [31] S. Lin, L. Liu, Y. Yang, K. Lin, Study on preferential adsorption of cationic-style heavy metals using amine-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles (MIONPs-NH₂) as efficient adsorbents, *Appl. Surf. Sci.* 407 (2017) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.173>.

- [32] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, Atom Transfer Radical Polymerization Synthesis and Magnetic Characterization of MnFe₂O₄ / Polystyrene Core / Shell Nanoparticles, (2002) 14312–14313.
- [33] C.B. Singh, V. Kavala, A.K. Samal, B.K. Patel, Aqueous-mediated N-alkylation of amines, *European J. Org. Chem.* (2007) 1369–1377. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600937>.
- [34] A. Ebrahimezhad, Y. Ghasemi, S. Rasoul-Amini, J. Barar, S. Davaran, Preparation of novel magnetic fluorescent nanoparticles using amino acids, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 102 (2013) 534–539. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.08.046>.
- [35] N. Reinhardt, L. Adumeau, O. Lambert, S. Ravaine, S. Mornet, Quaternary Ammonium Groups Exposed at the Surface of Silica Nanoparticles Suitable for DNA Complexation in the Presence of Cationic Lipids, *J. Phys. Chem. B*. 119 (2015) 6401–6411. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01834>.
- [36] J. Gaete, Síntesis de nanopartículas de magnetita(NPM) recubiertas con extractantes organofosforados y evaluación de su efectividad para la extracción de metales lantánidos, Universidad de Chile, 2014.
- [37] Z. Yihua, W. Qiufang, Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing, *J. Nanoparticle Res.* 1 (1999) 393–396.
- [38] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in Laboratory*, 1993. <https://doi.org/10.1097/00010694-199311000-00012>.
- [39] B. Arndt, M. Creutzburg, E. Grånäs, S. Volkov, K. Krausert, A. Vlad, H. Noei, A. Stierle, Water and Atomic Hydrogen Adsorption on Magnetite (001), *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 26662–26672. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07160>.
- [40] E. Tombácz, A. Majzik, Z.S. Horvát, E. Ellés, E. Illés, Magnetite in Aqueous Medium: Coating Its Surface and Surface Coated With It, *Rom. Reports Phys.* 58 (2006) 281–286.
- [41] C. Basualto, P. González, A. Briso, K. Barrera, V. Ide, M. Araya, G. Montes-Atenas,

- F. Valenzuela, Synthesis and use of nanomagnetic MnO₂ adsorbent for removing Pb(II) and Cd(II) ions from acid aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.* 70 (2017) 175–182. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20474>.
- [42] R.J. Deacon, G.B.; Phillips, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227–250. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5).
- [43] D. Sinha, J.E. Katon, R.J. Jakobsen, The vibrational spectra and structure of β - and γ chloroacetic acid, *J. Mol. Struct.* 24 (1975) 279–291. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(75\)87005-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(75)87005-0).
- [44] D. Hendrik, F; Hameka, Computations of vibrational infrared frequencies of selected amines, *Chem. Res. Dev. Eng. Cent.* (1990) 1–20.
- [45] J. Shi, H. Li, H. Lu, X. Zhao, Use of Carboxyl Functional Magnetite Nanoparticles as Potential Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, *J. Chem. Eng. Data.* 60 (2015) 2035–2041. <https://doi.org/10.1021/je5011196>.
- [46] S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1539–1547. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.074>.
- [47] G.L. Li Wu, Bin Yuan, Mengmeng Liu, Hongfei Huo, Yu Long, Jiantai Ma, A facile synthesis of solvent-dispersible magnetically recoverable Pd⁰ catalyst for C-C coupling reaction *Li, RSC Adv.* 6 (2016) 56028–56034. <https://doi.org/10.1039/C6RA11674D>.
- [48] M. Ghadiri, S.N. Ashrafizadeh, M. Taghizadeh, Study of molybdenum extraction by trioctylamine and tributylphosphate and stripping by ammonium solutions, *Hydrometallurgy.* 144–145 (2014) 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.009>.
- [49] J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, A. Acosta, Transport of molybdenum with

- Alamine 336 using supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*. 72 (2004) 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.003>.
- [50] S.P. Schwaminger, P.F. García, G.K. Merck, F.A. Bodensteiner, S. Heissler, S. Günther, S. Berensmeier, Nature of Interactions of Amino Acids with Bare Magnetite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 23032–23041. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07195>.
- [51] A. Ensuncho, M. Jennifer Lafont, A. Rotinov, R.M. Domínguez, A. Herize, G. Chuchani, J. Quijano, The mechanism of neutral amino acid decomposition in the gas phase. The elimination kinetics of N,N-dimethylglycine ethyl ester, ethyl 1-piperidineacetate, and N,N-dimethylglycine, *Int. J. Chem. Kinet.* 33 (2001) 465–471. <https://doi.org/10.1002/kin.1043>.
- [52] V.Y. Yablokov, I.L. Smel'tsova, I. a. Zelyaev, S. V. Mitrofanova, Studies of the rates of thermal decomposition of glycine, alanine, and serine, *Russ. J. Gen. Chem.* 79 (2009) 1704–1706. <https://doi.org/10.1134/S1070363209080209>.
- [53] R.F. Mansa, C.S. Sipaut, I.A. Rahman, N.S.M. Yusof, M. Jafarzadeh, Preparation of glycine–modified silica nanoparticles for the adsorption of malachite green dye Rachel, *J. Porous Mater.* 23 (2016) 35–46. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0053-3>.
- [54] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.
- [55] M. Schmidt, X-ray photoelectron spectroscopy studies on adsorption of amino acids from aqueous solutions onto oxidised titanium surfaces, *Arch. Orthop. Trauma Surg.* 121 (2001) 403–410. <https://doi.org/10.1007/s004020100262>.
- [56] S. Poulin, R. França, L. Moreau-Bélanger, E. Sacher, Confirmation of X-ray photoelectron spectroscopy peak attributions of nanoparticulate iron oxides, using symmetric peak component line shapes, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 10711–10718. <https://doi.org/10.1021/jp100964x>.

- [57] W. Cao, Z. Wang, Q. Zeng, C. Shen, ^{13}C NMR and XPS characterization of anion adsorbent with quaternary ammonium groups prepared from rice straw, corn stalk and sugarcane bagasse, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.095>.
- [58] G. Terenghi, S.L.M. Schroeder, M. Pelendritis, A.C. de Luca, J.S. Stevens, S. Downes, Quantitative analysis of complex amino acids and RGD peptides by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1238–1246. <https://doi.org/10.1002/sia.5261>.
- [59] R.J. Motekaitis, A.E. Martell, The iron(III) and iron(II) complexes of nitrilotriacetic acid, *J. Coord. Chem.* 31 (1994) 67–78. <https://doi.org/10.1080/00958979408022546>.
- [60] S. Lacour, V. Deluchat, J.C. Bollinger, Bernard Serpaud, Complexation of trivalent cations (Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters, *Talanta*. 46 (1998) 999–1009. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00369-X).
- [61] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites, *Polym. Polym. Compos.* 21 (2013) 449–456. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [62] B. Shah, U. Chudasama, Synthesis and Characterization of a Novel Hybrid Material Titanium Amino Tris(methylenephosphonic acid) and Its Application as a Cation Exchanger, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 17454–17467. <https://doi.org/10.1021/ie502673m>.
- [63] S. Gao, G. Liu, Synthesis of amino trimethylene phosphonic acid melamine salt and its application in flame-retarded polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.46274>.
- [64] F.J.M. Rajabalee, The infrared spectra of chelates of divalent and trivalent metals with nitrilotriacetic acid, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 30 (1974) 891–906. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(74\)80005-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(74)80005-X).

- [65] M.C. Zenobi, C. V. Luengo, M.J. Avena, E.H. Rueda, An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 70 (2008) 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.043>.
- [66] A.M. Demin, A.G. Pershina, A.S. Minin, A. V Mekhaev, V. V Ivanov, S.P. Lezhava, A.A. Zakharova, I. V Byzov, M.A. Uimin, V.P. Krasnov, L.M. Ogorodova, PMIDA-Modified Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Application for Liver MRI, *Langmuir*. 34 (2018) 3449–3458. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04023>.
- [67] A.M. Demin, A. V. Mekhaev, A.A. Esin, D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy, V.Y. Shur, V.P. Krasnov, Immobilization of PMIDA on Fe₃O₄magnetic nanoparticles surface: Mechanism of bonding, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 1196–1203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.147>.
- [68] M. fang Li, Y. guo Liu, G. ming Zeng, S. bo Liu, X. jiang Hu, D. Shu, L. hua Jiang, X. fei Tan, X. xi Cai, Z. li Yan, Tetracycline absorbed onto nitrilotriacetic acid-functionalized magnetic graphene oxide: Influencing factors and uptake mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 485 (2017) 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.037>.
- [69] C. Viornerly, Y. Chevolut, D. Léonard, B.O. Aronsson, P. Péchy, H.J. Mathieu, P. Descouts, M. Grätzel, Surface modification of titanium with phosphonic acid to improve bone bonding: Characterization by XPS and ToF-SIMS, *Langmuir*. 18 (2002) 2582–2589. <https://doi.org/10.1021/la010908i>.
- [70] N. Adden, L.J. Gamble, D.G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, Phosphonic acid monolayers for binding of bioactive molecules to titanium surfaces, *Langmuir*. 22 (2006) 8197–8204. <https://doi.org/10.1021/la060754c>.
- [71] T. Keszthelyi, Z. Pászti, T. Rigó, O. Hakkell, J. Telegdi, L. Guzzi, Investigation of solid surfaces modified by Langmuir-Blodgett monolayers using sum-frequency vibrational spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8701–8714. <https://doi.org/10.1021/jp057180p>.
- [72] J.W. An, Y.H. Lee, S.J. Kim, T. Tran, S.O. Lee, M.J. Kim, Production of high purity

- molybdenum compounds from a Cu-Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 1: Laboratory studies, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1020–1025. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.08.011>.
- [73] C. Zhan-fang, Z. Hong, Q. Zhao-hui, Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution, *Hydrometallurgy.* 97 (2009) 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.005>.
- [74] P.K. Parhi, K.-H. Park, H.-I. Kim, J.-T. Park, Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I, *Hydrometallurgy.* 105 (2011) 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.004>.
- [75] F.R. Valenzuela, J.P. Andrade, J. Sapag, C. Tapia, C. Basualto, The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate, *Miner. Eng.* 8 (1995) 893–904. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00051-Q](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00051-Q).
- [76] C. Basualto, J. Marchese, F. Valenzuela, A. Acosta, Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method., *Talanta.* 59 (2003) 999–1007. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00010-9).
- [77] J. guang Yang, J. ying Yang, M. tang Tang, C. bo Tang, W. Liu, The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate, *Hydrometallurgy.* 96 (2009) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.006>.
- [78] M. Ghadiri, S.N. Ashrafizadeh, M. Taghizadeh, Study of molybdenum extraction by trioctylamine and tributylphosphate and stripping by ammonium solutions, *Hydrometallurgy.* 144–145 (2014) 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.009>.
- [79] Z. Lou, C. Guo, X. Feng, S. Zhang, Z. Xing, W. Shan, Y. Xiong, Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system, *Hydrometallurgy.* 157 (2015) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.017>.

- [80] H.S. Kim, J.S. Park, S.Y. Seo, T. Tran, M.J. Kim, Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate, *Hydrometallurgy*. 156 (2015) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.008>.
- [81] M. De, H. Instituto, D. Bio, U. Conicet, *Artículos Las Tierras Raras : elementos claves del Siglo XXI*, 2 (1869) 39–47.
- [82] A. a. Abdeltawab, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi, Separation of La and Ce with PC-88A by counter-current mixer-settler extraction column, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 265–272. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00180-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00180-0).
- [83] N. Fu, M. Tanaka, Modeling of the Equilibria of Yttrium(III) and Europium(III) Solvent Extraction from Nitric Acid with PC-88A, *Mater. Trans.* 47 (2006) 136–142. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.136>.
- [84] S. Radhika, B.N. Kumar, M.L. Kantam, B.R. Reddy, Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.018>.
- [85] Y. Xiong, D. Wu, D. Li, Mass transfer kinetics of yttrium(III) using a constant interfacial cell with laminar flow. Part II extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*. 82 (2006) 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.043>.
- [86] D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2426–2438. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.11.037>.
- [87] X. Wang, W. Li, S. Meng, D. Li, The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues, 766 (2006) 761–766. <https://doi.org/10.1002/jctb>.
- [88] R. Torkaman, J. Safdari, M. Torab-Mostaedi, M.A. Moosavian, A kinetic study on solvent extraction of samarium from nitrate solution with D2EHPA and Cyanex 301

- by the single drop technique, *Hydrometallurgy*. 150 (2014) 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.002>.
- [89] F. Zhang, W. Wu, X. Bian, W. Zeng, Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid, *Hydrometallurgy*. 149 (2014) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.002>.
- [90] R. Banda, H.S. Jeon, M.S. Lee, Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with, 98 (2012) 481–487.
- [91] E. Kamio, M. Matsumoto, F. Valenzuela, K. Kondo, Sorption Behavior of Ga (III) and In (III) into a Microcapsule Containing Long-Chain Alkylphosphonic Acid Monoester, (2005) 2266–2272. <https://doi.org/10.1021/IE049313J>.
- [92] V.M. Ivanov, N. V Ermakova, Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements, 56 (2001) 586–590.
- [93] J.J. Vajo, D.A. Aikens, L. Ashley, D.E. Poeltl, R.A. Bailey, H.M. Clark, S.C. Bunce, Facile Electroreduction of Perrhenate in Weakly Acidic Citrate and Oxalate Media, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3328–3333. <https://doi.org/10.1021/ic50224a037>.
- [94] W. Shan, D. Wang, Z. Zhang, Z. Lou, Y. Xiong, Y. Fan, Synthesis of Schiff base-functionalized silica for effective adsorption of Re(VII) from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 100 (2019) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.025>.
- [95] Z. Lou, S. Xing, X. Xiao, W. Shan, Y. Xiong, Y. Fan, Selective adsorption of Re(VII) by chitosan modified with imidazolium-based ionic liquid, *Hydrometallurgy*. 179 (2018) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.025>.
- [96] M.M. El-Moselhy, A.K. Sengupta, R. Smith, Carminic acid modified anion exchanger for the removal and preconcentration of Mo(VI) from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 442–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.052>.

- [97] J. Lian, S. Xu, C. Yu, C. Han, Removal of Mo(VI) from aqueous solutions using sulfuric acid-modified cinder: Kinetic and thermodynamic studies, *Toxicol. Environ. Chem.* 94 (2012) 500–511. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.655694>.
- [98] A. Afkhami, R. Norooz-Asl, Removal, preconcentration and determination of Mo(VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 346 (2009) 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.05.024>.
- [99] A. Özer, D. Özer, A. Özer, The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochem.* 39 (2004) 2183–2191. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.008>.
- [100] B. Zhang, H.Z. Liu, W. Wang, Z.G. Gao, Y.H. Cao, Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins, *Hydrometallurgy.* 173 (2017) 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.002>.
- [101] Y. Li, L. Yang, X. Liu, N. Li, L. Zhang, Q. Li, Y. Yang, Y. Duan, F. Zhang, Highly enhanced selectivity for the separation of rhenium and molybdenum using amino-functionalized magnetic Cu-ferrites, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5960–5969. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9140-8>.
- [102] S.Y. Seo, W.S. Choi, T.J. Yang, M.J. Kim, T. Tran, Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon, *Hydrometallurgy.* 129–130 (2012) 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007>.
- [103] G. Dodbiba, T. Fujita, T. Kikuchi, J. Manjanna, S. Matsuo, H. Takahashi, K. Tohji, Synthesis of iron-based adsorbents and their application in the adsorption of molybdenum ions in nitric acid solution, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.079>.
- [104] S. Agarwal, I. Tyagi, V.K. Gupta, F. Hanifpour, M. Maghsudi, H. Javadian, Mo (IV) adsorption from nitric acid media by Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)

coated silanized magnetite nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.057>.

- [105] M. Jia, H. Cui, W. Jin, L. Zhu, Y. Liu, J. Chen, Adsorption and separation of rhenium(VII) using N-methylimidazolium functionalized strong basic anion exchange resin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 437–443. <https://doi.org/10.1002/jctb.3904>.
- [106] M.B. Fathi, B. Rezai, E.K. Alamdari, Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary (Re-Mo) systems using Purolite A170, *Int. J. Miner. Process.* 169 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.10.003>.
- [107] Z. Shu, M. Yang, Adsorption of rhenium(VII) with anion exchange resin D318, *Chinese J. Chem. Eng.* 18 (2010) 372–376. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60233-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60233-9).
- [108] C. Namasivayam, D. Sangeetha, Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1194–1200. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.008>.
- [109] Y.S. Ho, G. McKay, A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [110] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- [111] H.S. Kim, J.S. Park, S.Y. Seo, T. Tran, M.J. Kim, Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate, *Hydrometallurgy.* 156 (2015) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.008>.
- [112] N. Chopabayeva, Sorption and desorption of rhenium ions by lignin sorbents, *J. Chem. Technol. Metall.* 54 (2019) 585–594.
- [113] Y.J. Tu, C.F. You, C.K. Chang, T.S. Chan, S.H. Li, XANES evidence of molybdenum adsorption onto novel fabricated nano-magnetic CuFe₂O₄, *Chem. Eng. J.* 244 (2014)

343–349. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.084>.

- [114] N.S. Awwad, H.M.H. Gad, M.I. Ahmad, H.F. Aly, Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 81 (2010) 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.08.002>.
- [115] R.M. Ashour, R. El-sayed, A.F. Abdel-Magied, A.A. Abdel-khalek, M.M. Ali, K. Forsberg, A. Uheida, M. Muhammed, J. Dutta, Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.101>.
- [116] S. Iftekhar, D.L. Ramasamy, V. Srivastava, M.B. Asif, M. Sillanpää, Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review, *Chemosphere*. 204 (2018) 413–430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.053>.
- [117] H. Zhang, R.G. Mcdowell, L.R. Martin, Y. Qiang, Selective Extraction of Heavy and Light Lanthanides from Aqueous Solution by Advanced Magnetic Nanosorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 9523–9531. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01550>.
- [118] S.I. El-Dessouky, E.A. El-Sofany, J.A. Daoud, Studies on the sorption of praseodymium (III), holmium (III) and cobalt (II) from nitrate medium using TVEX-PHOR resin, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.070>.
- [119] D. Li, X. Chang, Z. Hu, Q. Wang, R. Li, X. Chai, Samarium (III) adsorption on bentonite modified with N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine, *Talanta*. 83 (2011) 1742–1747. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.012>.
- [120] E.A. Takara, E.G. Vega-Hissi, J.C. Garro-Martinez, J. Marchese, N.A. Ochoa, About endothermic sorption of tyrosine on chitosan films, *Carbohydr. Polym.* 206 (2019) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.102>.

- [121] M. Eugenia, R. Jalil, Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas, Universidad Nacional de San Luis, 2015.
- [122] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional), *Pure Appl. Chem.* 54 (1982). <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- [123] S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Colvin, M.B. Tomson, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3255–3264. <https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0403>.
- [124] J. Li, Q. Zhou, Y. Liu, M. Lei, Recyclable nanoscale zero-valent iron-based magnetic polydopamine coated nanomaterials for the adsorption and removal of phenanthrene and anthracene, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 3–16. <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1246941>.
- [125] J. Wang, Z. Chen, B. Chen, Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Graphene and Graphene Oxide Nanosheets, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 4817–4825. <https://doi.org/10.1021/es405227u>.
- [126] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin, M. Sillanpää, An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater, *J. Colloid Interface Sci.* 465 (2016) 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.069>.
- [127] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, Entrapment of brown seaweeds (*Turbinaria conoides* and *Sargassum wightii*) in polysulfone matrices for the removal of praseodymium ions from aqueous solutions, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 1196–1203. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60546-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60546-9).
- [128] C. Gok, Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301 (2014) 641–651. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3193-z>.
- [129] H. Hou, J. Xu, Y. Wang, J. Chen, Solvent extraction performance of Pr (III) from

chloride acidic solution with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA) by using membrane dispersion micro-extractor, *Hydrometallurgy*. 156 (2015) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.004>.

- [130] S. Iftekhhar, V. Srivastava, A. Casas, M. Sillanpää, Synthesis of novel GA-g-PAM/SiO₂ nanocomposite for the recovery of rare earth elements (REE) ions from aqueous solution, *J. Clean. Prod.* 170 (2018) 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.166>.
- [131] Y.R. Smith, D. Bhattacharyya, T. Willhard, M. Misra, Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires, *Chem. Eng. J.* 296 (2016) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.082>.
- [132] H. Hu, B. Jiang, J. Zhang, X. Chen, Adsorption of perrhenate ion by bio-char produced from *Acidosasa edulis* shoot shell in aqueous solution, *RSC Adv.* 5 (2015) 104769–104778. <https://doi.org/10.1039/c5ra20235c>.

Publicaciones y trabajos en congresos

a) Publicaciones

| Autores y Titulo | Revista, Volumen, Página inicial, Final, Año |
|---|--|
| <p>Autores: Basualto Flores, Carlos; Gaete, José; Molina, Lorena; Valenzuela Lozano, Fernando; Yáñez Soto, Claudia; Marco, José.</p> <p>Título: Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants</p> | <p>Science and Technology of Advanced Materials, 16,1-9, 2015.</p> |
| <p>Autores: Molina, Lorena; Gaete, José; Alfaro, Ian; Ide, Viviana; Valenzuela, Fernando; Parada, José; Basualto, Carlos.</p> <p>Título: Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus compounds and its application as an adsorbent for La (III), Nd (III) and Pr (III) ions from aqueous solutions</p> | <p>Journal of Molecular Liquids, 275, 178-191, 2019.</p> |
| <p>Autores: Gaete, José; Molina, Lorena; Alfaro, Ian; Yáñez, Joaquín; Valenzuela, Fernando; Basualto, Carlos.</p> <p>Título: Recovery and separation of rhenium and molybdenum from aqueous solutions that simulate mine waters using magnetite nanoparticles functionalized with amine-derivative groups</p> | <p>Minerals Engineering, 136, 66-76, 2019.</p> |
| <p>Autores: Alfaro, Ian; Molina, Lorena; González, Pablo; Gaete, José; Valenzuela, Fernando; Marco, José F.; Sáez, Cesar; Basualto, Carlos.</p> <p>Título: Silica-coated magnetite nanoparticles functionalized with betaine and their use as an adsorbent for Mo (VI) and Re (VII) species from acidic aqueous solutions</p> | <p>Journal of Industrial and Engineering, 2019, 78, 271-283, 2019.</p> |

b) Congresos

| TITULO | CONGRESO | LUGAR/FECHA |
|--|--|-------------------------------|
| Molybdenum extraction from aqueous solution by means of amine derivate groups-functionalized magnetite nanoparticles | 7° Seminario de procesos hidrometalúrgicos; Hydroprocess 2015 | CHILE, Antofagasta, 2015 |
| Extracción de molibdeno (VI) mediante nanopartículas funcionalizadas con grupos derivados de aminas | 32° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2016 | CHILE, Concepción, 2016 |
| Extracción de Molibdeno (VI) mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos amino sustituidos | IV Congreso Nacional de Nanotecnología 2016 | CHILE, Olmué, 2016 |
| Extracción de Molibdeno (VI) mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con los grupos amina terciaria y cuaternaria | XXXI Congreso Argentino de Química | ARGENTINA, Buenos Aires, 2016 |
| Adsorción de molibdeno y lantánidos mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con amina cuaternaria y ácido carboxílico | VI Encuentro regional de Ingeniería Química | URUGUAY, Montevideo, 2017 |
| Adsorption of molybdenum (VI) and rhenium (VII) in aqueous solution by functionalized magnetic nanoparticles | 10° Seminario de procesos hidrometalúrgicos; Hydroprocess 2018 | CHILE, Santiago, 2018 |