

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



**Recuperación de cobre presente en soluciones de
lixiviación de desechos electrónicos PCB mediante
nanopartículas de magnetita funcionalizadas con
oxima y ácido carboxílico**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Magíster en Química y Memoria para optar al Título de Químico por:**

**MATIAS ORLANDO OLIVARES
ESPINOZA**

Director de Tesis: Dr. Carlos Basualto Flores.

Una firma manuscrita en tinta negra, que parece ser la del director de tesis, Dr. Carlos Basualto Flores.

Santiago-Chile

AGOSTO

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

MATÍAS ORLANDO OLIVARES ESPINOZA

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química y Título de Químico

Director de Tesis:

Dr. Carlos Basualto F.

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Patricio Cancino R.

Dr. Néstor Escalona B.

Dr. Gonzalo Montes A.

Agradecimientos

- A Juan Carlos Olivares Naranjo, acompañándome siempre desde el lugar que sea que te encuentres, y representando a todas las personas a las que le debo un profundo agradecimiento.

Tabla de Contenidos

RESUMEN	i
SUMMARY	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPOTESIS.....	7
3. OBJETIVOS	8
3.1 Objetivo general.....	8
3.2 Objetivos específicos.....	8
4 MATERIALES Y MÉTODOS.....	9
4.1 Equipos, materiales y reactivos	9
4.1.1 Equipos e instrumentos	9
4.2 Metodología.....	11
4.2.1 Síntesis de los adsorbentes.....	11
4.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM)	11
4.2.1.2 Recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con capa de dióxido de titanio (NPM@TiO₂)	12
4.1.1.1 Síntesis de nanopartículas funcionalizadas mediante reacción química. 12	
4.2.2 Caracterización de las nanopartículas	13
4.2.3 Experimentos de Adsorción	15
4.2.3.1 Estudios del efecto pH en la adsorción	15
4.2.3.2 Estudios de efecto de la dosis en la adsorción	16
4.2.3.3 Experimentos de cinética de adsorción.....	16
4.2.3.4 Experimentos de equilibrio de adsorción	16
4.2.3.5 Experimentos de equilibrio de adsorción a temperatura variable.....	17
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
5.1 Síntesis de los adsorbentes NPM@TiO₂-CNOH y NPM@TiO₂-COOH.....	18
5.1.1 Síntesis y resistencia química de magnetita recubierta con dióxido de titanio. 18	
4.1.1 Funcionalización de nanopartículas de magnetita	24
5.2. Caracterización de los adsorbentes.....	30

5.2.1	Análisis HR-TEM.....	30
5.2.2	Dispersión dinámica de luz (DLS).....	33
5.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	36
5.2.4	Análisis Magnético (VSM).....	38
5.3.	Experimentos de Adsorción	41
5.3.1	Adsorción con NPM@TiO ₂ -COOH.....	41
5.3.1.1.	Efecto del pH en la adsorción.....	42
5.3.1.2	Cinética de Adsorción	44
5.3.1.3	Equilibrio de Adsorción.....	46
5.3.1.4	Estudio de parámetros termodinámicos.....	49
5.3.2	Adsorción con NPM@TiO ₂ -CNOH.....	52
5.3.2.2	Efecto del pH en la adsorción.....	52
5.3.2.3	Cinética de adsorción.....	54
5.3.2.4	Equilibrio de adsorción	55
5.3.2.5	Estudio de parámetros termodinámicos.....	57
6	CONCLUSIONES.....	60
7	BIBLIOGRAFIA	62

RESUMEN

En la presente Tesis de Magíster en Química se estudió la síntesis, caracterización y capacidad de adsorción del catión Cu^{2+} provenientes desde soluciones de lixiviación de PCB de dos diferentes materiales, siendo ambos constituidos por nanopartículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio en su forma de anatasa, y funcionalizadas con dos grupos orgánicos distintos, un grupo ácido carboxílico y un grupo oxima. La síntesis de las nanopartículas de magnetita se realizó mediante el método de la co-precipitación química de sales de hierro, y su recubrimiento fue propuesto mediante una reacción utilizando el reactivo tetraisopropóxido de titanio (IV) en medio acuoso. Para funcionalizar con el grupo ácido carboxílico las nanopartículas resultantes se siguió una ruta de síntesis utilizando el reactivo ácido oxálico, y para la obtención del grupo oxima se siguió una ruta sintética en tres etapas, siendo ambas moléculas obtenidas capaces de adsorber el ion Cu^{+2} .

Los adsorbentes fueron caracterizados de forma física, química y magnética, empleando diferentes técnicas. La caracterización física y morfológica se realizó mediante la técnica de HR-TEM, indicando como resultado nanopartículas con tendencia esférica y un tamaño de partícula de 14 nm aproximadamente en ambos casos. Las señales de los espectros FT-IR demuestran la presencia de grupos carboxílicos y de grupos oxima en la nanopartícula respectiva, y las curvas de potencial zeta muestran las zonas de pH en solución donde las nanopartículas exhibieron carga positiva y negativa, junto al punto isoeléctrico. Los cambios en las señales de los espectros FT-IR y en punto isoeléctrico fueron utilizados como indicadores de la modificación superficial del nanomaterial. Los resultados del análisis termogravimétrico revelaron un recubrimiento orgánico cercano al 20% del peso de las nanopartículas, mientras que del estudio de magnetismo se obtuvo que las nanopartículas funcionalizadas tienen un comportamiento superparamagnético con magnetización de saturación entre 1,5 y 2,5 emu/g, valor suficiente para responder a un campo magnético externo y asegurar una separación del medio acuoso mediante decantación magnética.

Una vez sintetizados y caracterizados los adsorbentes con funcionalidades ácido carboxílico y oxima se realizaron experimentos de efecto pH, cinética y equilibrio de adsorción del ion Cu^{2+} .

Se realizó un estudio del efecto que tiene el pH en la adsorción del ión Cu^{2+} utilizando ambos nanomateriales en el rango de pH entre 1 y 5. Según el análisis de los resultados obtenidos, teniendo en consideración que se pretende obtener altos niveles de adsorción, se seleccionó el

valor de pH 3 para la adsorción de Cu^{+2} por la nanopartícula funcionalizada con ácido carboxílico, y de pH 4 para la funcionalizada con oxima, esto c para los estudios de cinética y equilibrio de adsorción.

Los experimentos de cinética de adsorción con ambas nanopartículas funcionalizadas se realizaron considerando tiempos de adsorción entre 1 y 120 min. Los resultados indicaron que la adsorción de Cu^{2+} por ambas nanopartículas se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden.

Con respecto a los experimentos de equilibrio de adsorción del ion Cu^{2+} , para la nanopartícula funcionalizada con ácido carboxílico, se realizaron variando las concentraciones iniciales de alimentación entre 10 y 1000 mg Cu/L, mientras que para la nanopartícula funcionalizada con oxima esta concentración varió entre 10 y 100 mg Cu/L. El análisis de los resultados de equilibrio de adsorción indicó que en todos los casos el comportamiento de adsorción se ajusta adecuadamente al modelo mixto de Langmuir-Freundlich. Este modelo permite afirmar que en primera instancia los iones se unen a la superficie a través de una monocapa y, posteriormente, por capas sucesivas.

Además, se estudió la dependencia de la temperatura en el proceso de adsorción de ion Cu^{2+} con los respectivos materiales adsorbentes, con el objeto de obtener una referencia de los cambios en los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG . Los experimentos se llevaron a cabo variando la temperatura entre 10°C y 70°C. Los valores ΔG obtenidos entre -5,6 y -19,1 kJ/mol indican que la adsorción de Cu^{2+} es espontánea en todos los casos. Los valores de ΔH de -13,6 y -59,8 kJ/mol indican que la adsorción del metal por las nanopartículas ocurre mayoritariamente por un mecanismo de fisisorción.

SUMMARY

In this Master's Thesis in Chemistry, the synthesis, characterization, and adsorption capacity of the Cu^{2+} cation from PCB leachate solutions of two different materials were studied. Both materials consist of magnetite nanoparticles coated with titanium dioxide in its anatase form and functionalized with two different organic groups: a carboxylic acid group and an oxime group. The synthesis of the magnetite nanoparticles was carried out using the chemical co-precipitation method of iron salts, and the coating was proposed using a reaction with titanium (IV) tetraisopropoxide reagent in an aqueous medium. The resulting nanoparticles were functionalized with the carboxylic acid group using oxalic acid as the reagent, and a three-step synthetic route was followed to obtain the oxime group. Both molecules were capable of adsorbing the Cu^{2+} ion.

The adsorbents were characterized physically, chemically, and magnetically using various techniques. Physical and morphological characterization was performed using HR-TEM, indicating spherical nanoparticles with an approximate particle size of 14 nm in both cases. The FT-IR spectra signals demonstrate the presence of carboxylic and oxime groups in the respective nanoparticles, and the zeta potential curves show the pH ranges in solution where the nanoparticles exhibited positive and negative charges, along with the isoelectric point. Changes in the FT-IR spectra signals and isoelectric point were used as indicators of the nanomaterial's surface modification. Thermogravimetric analysis results revealed an organic coating close to 20% of the nanoparticle's weight, while the magnetism study showed that the functionalized nanoparticles have superparamagnetic behavior with saturation magnetization between 1.5 and 2.5 emu/g, sufficient to respond to an external magnetic field and ensure separation from the aqueous medium by magnetic decantation.

Once the carboxylic acid and oxime functionalized adsorbents were synthesized and characterized, experiments on the effect of pH, adsorption kinetics, and Cu^{2+} ion adsorption equilibrium were conducted.

A study was conducted on the effect of pH on Cu^{2+} ion adsorption using both nanomaterials in the pH range of 1 to 5. Based on the analysis of the obtained results and considering the goal of achieving high adsorption levels, a pH value of 3 was selected for Cu^{2+} adsorption by the carboxylic acid functionalized nanoparticle and a pH value of 4 for the oxime

functionalized nanoparticle for the adsorption kinetics and equilibrium studies.

Adsorption kinetics experiments with both functionalized nanoparticles were conducted considering adsorption times between 1 and 120 minutes. The results indicated that Cu^{2+} adsorption by both nanoparticles fits a pseudo-second-order model.

Regarding the Cu^{2+} ion adsorption equilibrium experiments, for the carboxylic acid functionalized nanoparticle, the initial feed concentrations varied between 10 and 1000 mg Cu/L, while for the oxime functionalized nanoparticle, this concentration ranged between 10 and 100 mg Cu/L. The adsorption equilibrium results analysis indicated that in all cases, the adsorption behavior adequately fits the Langmuir-Freundlich mixed model. This model suggests that initially, the ions bind to the surface through a monolayer, followed by successive layers.

Furthermore, the temperature dependence in the Cu^{2+} ion adsorption process with the respective adsorbent materials was studied to reference the changes in the thermodynamic parameters ΔH , ΔS , and ΔG . The experiments were carried out by varying the temperature between 10°C and 70°C. The ΔG values obtained, ranging from -5.6 to -19.1 kJ/mol, indicate that Cu^{2+} adsorption is spontaneous in all cases. The ΔH values of -13.6 and -59.8 kJ/mol suggest that metal adsorption by the nanoparticles predominantly occurs through a physisorption mechanism.

1. INTRODUCCIÓN

El acelerado crecimiento del mundo, en todos sus aspectos, ha provocado en particular un auge en los avances tecnológicos, lo que es indispensable para seguir avanzando como sociedad en armonía con el medioambiente. Este avance tecnológico ha traído consigo, entre varias otras implicancias, que los equipos eléctricos y electrónicos (EEE) se transformen rápidamente en aparatos obsoletos que deben ser desechados. A raíz de este hecho se ha generado un grave problema de acumulación de desechos de este tipo de equipos, conocidos como WEEE, por sus siglas en inglés *Waste Electrical and Electronic Equipment*. Por ejemplo, en el año 2019 se generaron en el mundo la cantidad de 53,5 Mt de WEEE, con un promedio de 7,3 Kg per cápita. En esta misma línea, desde el año 2014 la generación de WEEE creció 9,2 Mt y se estima que llegue a valores de 75 Mt en el año 2030 (1). Estos datos preocupan a la comunidad mundial, dado que los WEEE contienen variados aditivos potencialmente tóxicos y/o peligrosos, tanto para los seres humanos y animales como para los distintos ecosistemas. Dentro de estos componentes peligrosos se encuentran retardantes de llama, mercurio, clorofluorocarbonos (CFC) o hidroclorofluorocarbonos (HCFC), metales pesados, entre otros. Como consecuencia se pueden generar graves problemas de contaminación de las aguas subterráneas, acidificación del suelo, generación de humos y gases tóxicos provenientes desde la combustión y liberación de sustancias cancerígenas al aire. Esta naturaleza de los WEEE da paso a que el reciclaje y la recuperación de sus metales sea un problema importante que hay que abordar. Sin embargo, a pesar de esto, solo el 17,4% de los WEEE en el mundo se recolectan y reciclan de manera formal, mientras que el restante 82,6% es comercializado en mercados ilegales y/o desechados en vertederos o rellenos sanitarios (2). Países en desarrollo como Benín, Costa de Marfil, Liberia, Kenia, Sudáfrica, Uganda, Senegal, Filipinas, India, China, Malasia, Indonesia, Vietnam, Bangladesh, Nigeria, Pakistán, Bután, Nepal y Sri Lanka, entre otros, importan residuos electrónicos provenientes desde países desarrollados, generándose un mercado entre países exportadores que se deshacen de los desechos electrónicos que no pueden tratar o disponer de manera segura, y los países importadores que sin tener las condiciones mínimas u óptimas para tratar de manera adecuada estos desechos los disponen en sus territorios obteniendo ganancias económicas. Esta situación produce un agravamiento de problema medioambiental que generan los WEEE.

Los EEE se pueden clasificar, en general, en tres grandes categorías: Electrodomésticos, equipos de consumo (televisores, reproductores de audio y video, teléfonos móviles y equipos

deportivos y ocio) y equipos de tecnología de la información (computadores, monitores y notebooks) (3). Cuando estos dispositivos se transforman en desechos, alrededor del 50% corresponden a desechos electrónicos. Estos equipos se caracterizan por poseer lo que se conoce como placa de circuito impreso, o PCB, por sus siglas en inglés *Printed Circuit Board* (Placa de Circuito Impreso). Esta placa consta de una base no conductora y sobre ella algún material conductor formando caminos o pistas de electricidad, que se utiliza para conectar eléctricamente y servir como soporte a un conjunto de componentes electrónicos. La base está constituida generalmente de fibra de vidrio reforzada, cerámica, plástico o distintos polímeros, mientras que el material conductor es normalmente cobre y otros conectores metálicos. Es así como, los PCB de desecho constituyen una mezcla heterogénea de metales y no metales, siendo algunas sustancias altamente tóxicas. Los componentes electrónicos, tales como resistencias, relés, condensadores y circuitos integrados aportan al PCB un contenido metálico en peso de casi 30% de Cu, 10-20% de Pb de soldadura; 1-5% de Ni; 1-3% de Fe; 1-3% de Ag; 0,05% de Au; 0,03% de Zn y 0.01% de Pd (4). En base a estos antecedentes se ha venido generando un particular interés en investigadores del área para generar procedimientos que permitan recuperar los valores metálicos, del cual se pueda obtener un beneficio económico, o asegurar una disposición final que asegure un medioambiente limpio y se proteja la salud humana. Los tratamientos de placas de circuito impreso se encuentran en fase de investigación, no encontrándose procesos estandarizados. Sin embargo, se han reseñado varias secuencias de etapas para el reciclaje de PCB con el objetivo de recuperar los valores metálicos, donde un proceso típico se esquematiza en el diagrama de flujos de la Figura 1 (5)

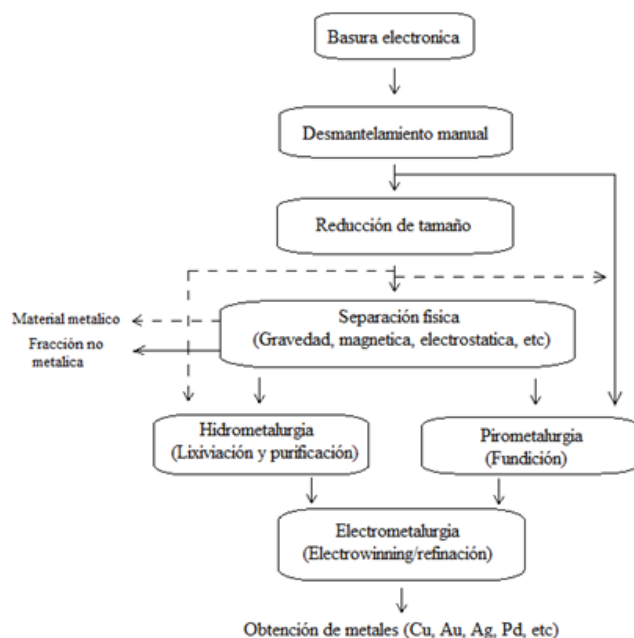


Figura 1. Diagrama de flujos de un proceso general de recuperación de valores metálicos desde desechos de PCB.

Según este esquema, un tratamiento generalizado para la obtención de valores metálicos desde PCB de desecho se puede agrupar en tres fases: Pretratamiento, reducción de tamaño y separación y proceso metalúrgico.

Para la fase metalúrgica en específico, las etapas que se han propuesto derivan principalmente de procesos mineros, donde un ciclo característico para la obtención de metales es: lixiviación, extracción con solventes, electro obtención y/o electrorrefinación.

Para la lixiviación de PCB se han propuesto métodos de tratamiento tales como lixiviación oxidativa (6), biolixiviación (7), electrolixiviación (8), entre otros.

El paso siguiente a la disolución de los metales es la separación selectiva, para así obtener una solución cargada en el metal de interés. En esto, la extracción por solventes ha sido ampliamente utilizada para la recuperación de especies metálicas y se basa en la utilización de un extractante contenido en la fase orgánica, que presenta afinidad diferenciada hacia ciertos metales.

Los extractantes comerciales comúnmente utilizados para extraer cationes son el D2EHPA (9-11), PC-88A (12,13) y serie CYANEX (14-16), dentro de los organofosforados, y serie LIX como aldo y ceto-hidroxioximas, dentro de las oximas (17-19), mientras que aminas terciarias y cuaternarias para extraer aniones. En específico la recuperación de cobre ha resultado satisfactoria con ácidos carboxílicos y muy exitosa con β -hidroxioximas, tanto del tipo aldo como ceto oximas.

No obstante, este método presenta algunas desventajas, entre las que se pueden destacar: el alto volumen de solvente requerido (normalmente costoso), el gran tamaño de la planta necesaria para lograr la separación deseada, las pérdidas de solvente por formación de *crud* o borra en la interfase acuosa/orgánica (20), entre otras.

Estas deficiencias hacen que sea necesaria la búsqueda de nuevas metodologías alternativas que puedan contribuir a solucionar estas dificultades y que incorporen las ventajas sistemáticas de la técnica SX y que, en lo posible, incrementen su eficiencia.

La recuperación de iones metálicos mediante adsorción sobre materiales adsorbentes de origen natural y sintético ha sido ampliamente estudiada. Los materiales adsorbentes naturales más comúnmente utilizados son la bentonita (21,22), quitosano (23,24), celulosa (25,26) y otros provenientes de desechos vegetales, mientras que para los adsorbentes sintéticos destacan el carbón activado (27,28), la alúmina (29,30), los silicatos (31,32) y los óxidos metálicos (33,34). Con el uso de estos materiales adsorbentes se puede extraer eficazmente iones metálicos, sin embargo presentan desventajas tales como: baja superficie con respecto a su masa, en su gran mayoría no pueden ser reutilizados y en el caso de los óxidos no se pueden utilizar en medios ácidos.

Los materiales adsorbentes nanoparticulados, como por ejemplo las nanopartículas magnéticas (NPM), suponen una buena alternativa, dado que presentan un incremento en la relación A/M, que da cuenta de la proporción del área superficial disponible para la adsorción y la masa del material, y además, presentan métodos de síntesis relativamente sencillos, tienen la capacidad de modificar su superficie con tal de hacerla afín a ciertos elementos de interés, tienen una capacidad de reutilización y presenta fácil separación del medio acuoso de reacción mediante un campo magnético externo. Estos nanomateriales son de gran importancia en el desarrollo de la nanotecnología moderna debido a las numerosas aplicaciones.

Los principales óxidos de hierro que poseen propiedades magnéticas son: la maghemita y la magnetita, ambos con comportamiento ferrimagnético. El ferrimagnetismo es similar al ferromagnetismo, excepto, que no todos los momentos magnéticos atómicos están alineados en la misma dirección y sentido, algunos de ellos se encuentran opuestos y se anulan entre sí. Sin embargo, estos momentos magnéticos no consiguen anular por completo la magnetización, resultando un momento magnético neto suficientemente alto. Si bien la magnetización de saturación de la magnetita es mayor que la maghemita ambos óxidos presentan una apropiada respuesta frente un campo magnético aplicado.

Cuando la magnetita se disgrega en partículas del tamaño de nanopartículas, conformadas por un solo dominio magnético, su comportamiento cambia a aquellos materiales del tipo superparamagnético. Estas nanopartículas se magnetizan fuertemente cuando se enfrentan a un campo magnético externo (H), pero inmediatamente vuelven a su estado inicial cuando se retira el campo aplicado. Por lo tanto, la magnetita es un material magnético muy adecuado para la elaboración de las nanopartículas con potenciales aplicaciones en el área de la separación de especies químicas en solución acuosa.

Para la síntesis de las nanopartículas magnéticas, uno de los métodos más sencillos en fase acuosa es la co-precipitación de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en su forma de óxido mediante la adición en agente alcalino (35). Este éxito del método depende en gran medida de los factores de síntesis, tales como el pH, la atmósfera de reacción, concentración y proporción de las sales de hierro (36–38). No obstante, la desventaja que poseen las NPM es que no poseen gran resistencia a pH ácidos y tienden a aglomerarse cuando se encuentran en solución, lo cual reduce el número de sitios de adsorción y pueden llegar a oxidarse en contacto con el aire (39). El recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con capas refractarias les otorga alta resistencia a medios fuertemente ácidos, aumenta su resistencia a la oxidación y mejora la dispersión de las partículas disminuyendo su aglomeración. En el caso de capas conformadas por óxidos insolubles se presenta la ventaja de obtener una superficie rica en grupos hidroxilos, los cuales podrían permitir su fácil modificación con un gran rango de grupos funcionales mediante diferentes reacciones químicas. La modificación química de la superficie con determinados grupos funcionales se conoce como funcionalización. Para este recubrimiento refractario con formación de grupos OH, se ha utilizado principalmente el dióxido de silicio, a través del método de Stöber (40), mientras que otro potencial compuesto a utilizar es el dióxido de titanio. Este óxido posee distintas formas cristalinas tales como: la anatasa, el rutilo y la brookita, todos altamente insolubles en ácidos con buena resistencia química. La presencia de estas formas cristalinas en la superficie de las nanopartículas de magnetita puede otorgarle resistencia mecánica, resistencia a medios ácidos y una superficie de reacción gracias a los grupos OH presentes (41,42).

La funcionalización en la superficie de la nanopartícula puede otorgar una amplia gama de posibles aplicaciones. Se ha utilizado una diversa variedad de agentes químicos para la funcionalización de la magnetita con distintos propósitos, modificadas con grupos funcionales según el tipo de metal a tales como: grupos amino (43,44), carbón activado (45), EDTA (46),

ácidos carboxílicos (47–49), soportado en superficies como bentonita(50,51) , quitosano (52,53) , entre otros.

Mediante la funcionalización de las nanopartículas de magnetita, se podrían incluir compuestos orgánicos que le proporcionen a la superficie una funcionalidad similar a la que ofrecen los extractantes comerciales y así poder utilizar las nanopartículas para adsorber los metales de interés que se encuentran en soluciones de lixiviación de PCB de desecho, combinando las propiedades de la extracción con solvente, las propiedades de separación que posee la magnetita y la resistencia que le otorga la capa de dióxido de titanio.

En esta tesis se propone recuperar el cobre presente en los PCB de desechos electrónicos utilizando nanopartículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio y funcionalizadas con ácido carboxílico y/o hidroxí oxima.

2. HIPOTESIS

El comportamiento de adsorción de catión Cu^{2+} que presentan las nanopartículas de magnetita recubiertas con una capa de dióxido de titanio y sobre ella con compuestos orgánicos del tipo ácido carboxílicos y oximas, permitirá la obtención de un material adsorbente de cobre que combina las potencialidades de la extracción por solventes con las propiedades de las nanopartículas recubiertas, como su buen comportamiento magnético y facilidad de separación y resistencia química a medios fuertemente ácidos.

Las nanopartículas recubiertas y funcionalizadas tendrán una adecuada resistencia a los medios fuertemente ácidos debido a la presencia de una capa superficial de dióxido de titanio en su forma cristalina de anatasa, la cual actuará como una barrera física que impida el contacto del núcleo magnético con la solución de lixiviación. A su vez, presentarán una capacidad de adsorción de cationes Cu^{2+} provenientes desde medios acuosos debido a la funcionalización de la capa externa con grupos funcionales ácido carboxílico y oxima, cuya funcionalidad química es similar a la de extractantes convencionales, lográndose una interacción de los cationes Cu^{2+} con estas funcionalidades orgánicas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

“Recuperar el cobre presente en soluciones de lixiviación de PCB de desecho mediante nanopartículas de magnetita recubiertas y funcionalizadas con ácido carboxílicos y oximas.”

3.2 Objetivos específicos

1. Estudiar la capacidad de adsorción del catión Cu^{2+} mediante el uso de nanopartículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio y funcionalizadas con grupo orgánico ácido carboxílico.
2. Estudiar la capacidad de adsorción del catión Cu^{2+} mediante el uso de nanopartículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio y funcionalizadas con grupo orgánico oxima.
3. Determinar la cinética de adsorción del catión Cu^{2+} para las diferentes nanopartículas sintetizadas, mediante la aplicación de modelos cinéticos.
4. Determinar mecanismos de adsorción de Cu^{2+} mediante el estudio de la capacidad de carga en función de la concentración en equilibrio, aplicando modelos de equilibrio de adsorción.
5. Determinar las propiedades termodinámicas ΔG , ΔH y ΔS que dan cuenta del proceso de adsorción.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Equipos, materiales y reactivos

4.1.1 Equipos e instrumentos

- Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA), PERKIN ELMER modelo PINAACLE 900 F, con llama acetileno/aire para la cuantificación de hierro y cobre.
- Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM), FEI, modelo Tecnai ST F20 equipado con EDS, STEM y cámara CCD, para obtener la morfología y tamaño de las nanopartículas.
- Magnetómetro de muestra vibrante (VSM), Quantum Design, modelo PPMS Dynacool 2016 a un rango de campo magnético de -9.000 a 9.000 Oe.
- Espectroscopio Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), Interspectrum modelo 200X-ATR-V, dotado de un interferómetro láser HeNe/VCSE, un detector infrarrojo DLATG enfriado termoeléctricamente, un divisor de haz de KBr y una fuente emisora infrarroja enfriada por aire.
- Termoanalizador gravimétrico, NETZSCH provisto con un TG209 F1 Iris, para obtener las curvas termogravimétricas.
- Determinador de potencial zeta, Zetasizer Nano ZS marca Malvern Instruments.
- Medidor de pH, JENWAY modelo 3515, provisto de un electrodo de Ag/AgCl y sensor de temperatura, con rango de trabajo entre pH 0 y 14.
- Balanza analítica, Precisa 125A, modelo 300-9251/F.
- Agitador mecánico, SCILOGEX OS40-S con impulsor de hélice marina de 4 aspas.
- Sonicador POWER SONIC 405, utilizado para aumentar el movimiento y dispersión de las partículas durante la etapa de recubrimiento y funcionalización de las partículas.
- Agitador Dual Action Shaker POLYSCIENCE, modelo SH28L.
- Imán de neodimio.
- Placa calefactora Bibby Sterilin.

4.1.2 Reactivos

- Hierro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK p.a., de peso molecular 270,33 g/mol.
- Hierro (II) tetrahidratado, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MERCK p.a., de peso molecular 198,83 g/mol.

- Ácido clorhídrico 37%, HCl MERCK p.a., de peso molecular de 36,46 g/mol y densidad 1,19 g/mL a 20°C.
- Hidróxido de amonio 25%, NH₄OH MERCK p.a., de peso molecular 17 g/mol y densidad 0,73 g/mL a 25°C.
- N₂ gas de alta pureza suministrado por LINDE GAS CHILE S.A., de peso molecular 28 g/mol y densidad relativa al aire de 0,967.
- Etanol absoluto, C₂H₅OH MERCK p. a.
- Isopropóxido de titanio (IV), C₁₂H₂₈O₄Ti SIGMA-ALDRICH de 98% de pureza, cuya estructura química se muestra en la Figura 2.

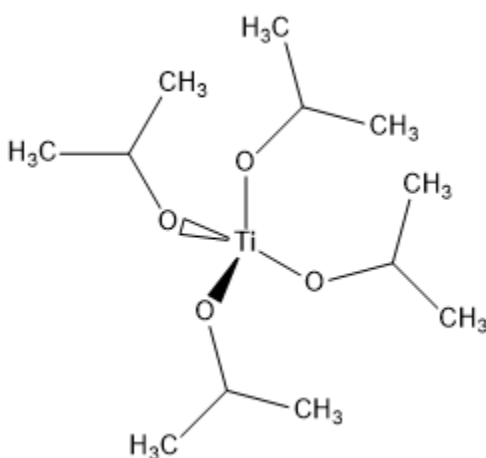


Figura 2. Estructura química del Isopropóxido de titanio (IV)

- Hexano técnico, C₆H₁₂ REGON CHEM GROUP.
- Span 80, monooleato de sorbitan (C₂₄H₄₄O₆) MERCK p.a., de peso molecular 428,60 g/mol y densidad 1,0 g/mL a 20°C.
- Ácido oxálico dihidratado, C₂H₂O₄·2H₂O MERCK p.a., de peso molecular 126,07 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 3.

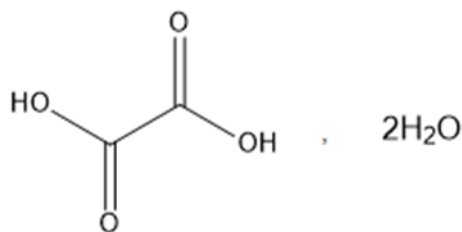


Figura 3. Estructura química del ácido oxálico dihidratado.

- Ácido glicólico, HOCH₂COOH SIGMA-ALDRICH, de peso molecular 76,05 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 4.

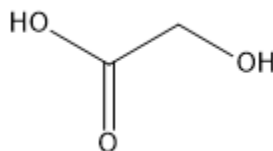


Figura 4. Estructura química del ácido glicólico.

- Clorocromato de piridinio 98%, C₅H₆NClCrO₃ SIGMA-ALDRICH, de peso molecular 215,56 g/mol.
- Diclorometano, CH₂Cl₂ MERCK p.a., de peso molecular 84.93 g/mol y densidad 1.33 g/mL a 25°C.
- Clorhidrato de hidroxilamina 98%, NH₂OH·HCl SIGMA ALDRICH, de peso molecular 69.49 g/mol.
- Hidróxido de sodio, NaOH MERCK p.a., de peso molecular 40 g/mol.
- Sulfato de cobre (II) pentahidratado, CuSO₄·5H₂O MERCK p.a., de peso molecular 249.68 g/mol.

4.2 Metodología

4.2.1 Síntesis de los adsorbentes

4.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM)

Para la síntesis de magnetita fue utilizado el método de la co-precipitación de sales de FeCl₃·6H₂O y FeCl₂·4H₂O, en una proporción molar de 2:1. Estas dos sales fueron disueltas en agua previamente desgasificada a pH 2, con el objetivo de evitar la oxidación del Fe⁺² y la precipitación del Fe⁺³. En un ambiente cerrado con atmósfera de nitrógeno la mezcla fue calentada a 80 °C con agitación constante. Posteriormente se adicionó una solución concentrada de NH₄OH (25%) hasta llegar a pH 9, punto en el cual precipita la magnetita luego de un lapso de unos 30 min, aproximadamente. Posteriormente, la solución fue

enfriada, las nanopartículas obtenidas fueron separadas mediante decantación magnética y lavadas con agua destilada.

4.2.1.2 Recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con capa de dióxido de titanio (NPM@TiO₂)

Se llevó a cabo el recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con capas de dióxido de titanio. En este proceso las partículas obtenidas en la sección 4.2.1.1. fueron contactadas con 100 mL de agua destilada, dispersándolas en un sonicador por 10 min con agitación mecánica. Posteriormente, se agregaron 30 mL del reactivo Tetraisopropóxido de titanio (TiOR₄), manteniendo las condiciones durante 20 min. Una vez obtenida la magnetita recubierta con dióxido de titanio, se separaron del medio por decantación magnética y se lavaron con tres porciones de agua destilada. Finalmente, el material obtenido fue sinterizado en una mufla a una temperatura de 500°C durante 3 horas, con el objeto de obtener la forma cristalina del dióxido de titanio conocida como anatasa. La Figura 5 describe el proceso de recubrimiento.

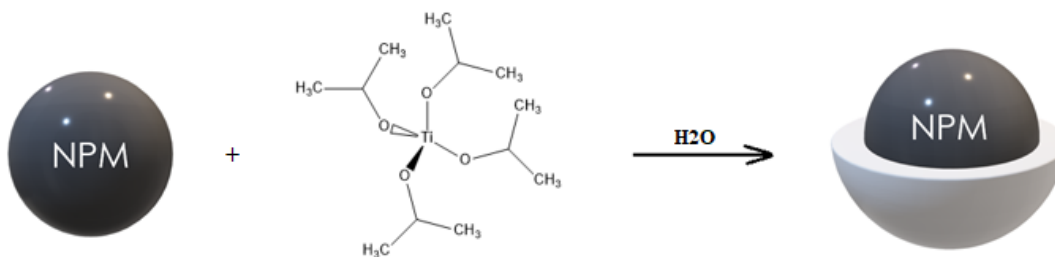


Figura 5. Recubrimiento de nanopartículas de magnetita con anatasa (NPM@TiO₂).

4.1.1.1 Síntesis de nanopartículas funcionalizadas mediante reacción química

4.1.1.1.1 Funcionalización con grupo ácido carboxílico

La funcionalización de las partículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio (NPM@TiO₂) con el grupo ácido carboxílico se llevó a cabo dispersando 200 mg del material obtenido en la sección 4.2.1.2. en 200 mL de H₂O a pH 4, con tal de asegurar que su superficie se encuentre con carga positiva, con agitación mecánica de 300 rpm y sonicación a 70°C. Luego, a esta suspensión se le adicionó 200 mg de ácido oxálico. Esta condición de reacción se mantuvo durante 3 horas. Una vez obtenidas las nanopartículas funcionalizadas

con ácido carboxílico (NPM@TiO₂-COOH), se separaron mediante decantación magnética y secaron en estufa a 40 °C por 12 h.

4.1.1.1.2 Funcionalización con grupo oxima

La funcionalización de las partículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio (NPM@TiO₂) con el grupo oxima se llevó a cabo dispersando 200 mg del material obtenido en la sección 4.2.2.2 en 200 mL de H₂O a pH 4, con tal de asegurar que su superficie se encuentre con carga positiva, con agitación mecánica de 300 rpm y sonicación a 70°C. Luego, a esta suspensión se le adicionó 200 mg de ácido glicólico. Esta condición de reacción se mantuvo durante 3 horas. Una vez obtenida las nanopartículas, se separaron mediante decantación magnética y se secaron en estufa a 40°C por 12 h. Posterior al secado, el material se dispersó en una solución que contenía 62 mg de clorocromato de piridinio y 7 mL de diclorometano, con agitación a temperatura ambiente. La condición de reacción se mantuvo durante 2 h. El producto resultante se decantó magnéticamente y se secó en estufa a 40°C durante 12 h. Finalmente, el producto seco se dispersó en una solución que contenía 44 mL de etanol, 6 mL de agua destilada y 45 mg de clorhidrato de hidroxilamina. La solución se calentó en placa en un sistema con reflujo hasta los 65°C. Alcanzada dicha temperatura, se agregó a la solución 68 mg de hidróxido de sodio. Las condiciones de reacción fueron mantenidas durante 1 h. El resultante se decantó magnéticamente y se secó en estufa a 40°C durante 12 h.

4.2.2 Caracterización de las nanopartículas

4.2.2.1 Determinación del punto isoeléctrico.

El análisis de la carga superficial de las nanopartículas funcionalizadas se realizó en un equipo Zetasizer Nano ZS. Las muestras fueron sintetizadas y dispersadas en agua destilada ajustada a diferentes pH, entre 2 y 10. El pH fue ajustado con soluciones diluidas de HSO₄ 0,1M y NaOH 0,1M. Las suspensiones fueron preparadas en matraces Erlenmeyer y agitadas en un agitador orbital, por 24 horas a 160 rpm. Finalmente, fueron dispersadas mediante ultrasonido.

4.2.2.2 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los espectros infrarrojos fueron determinados mediante un espectrofotómetro FTIR en el rango entre 500 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Las muestras se almacenaron en estado sólido y fueron depositadas en una placa de muestreo de ZnSe. Los espectros fueron monitoreados a través del software Interspec/Essential FTIR.

4.2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se estudió la red cristalina de dióxido de titanio presente en NPM@TiO₂ mediante el análisis de espectros DRX del material.

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

Para la obtención de imágenes se utilizó Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) modelo Tecnai ST F20 equipado con EDS, STEM y cámara CCD que permite observar características nanoestructurales hasta $0,23\text{ nm}$. Las muestras fueron preparadas por dispersión en baño ultrasónico y posterior deposición de una gota sobre una rejilla de cobre.

4.2.2.5 Análisis de estabilidad térmica (TGA)

El análisis termogravimétrico, que determina la pérdida de masa de las muestras de nanopartículas en función de la temperatura, se realizó en un equipo Termoanalizador gravimétrico NETZSCH provisto con un TG209 F1 Iris. Las condiciones operacionales del instrumento y de las muestras fueron las siguientes: atmósfera inerte de N₂, velocidad de barrido de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, el rango de temperaturas aplicado estuvo entre $25\text{-}800^{\circ}\text{C}$ y nanopartículas analizadas fueron secadas previamente a 40°C .

4.2.2.6 Análisis del comportamiento magnético mediante VSM

Las propiedades magnéticas de las muestras de nanopartículas fueron obtenidas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mediante la obtención de las curvas de histéresis, expresadas en un gráfico de magnetización (M) en emu/g versus el campo magnético externo aplicado entre -10000 y 10000 Oe. Este equipo requiere de la utilización de muestra seca, unos 100 mg aprox., dado que expresa el resultado en función de la masa considerada.

4.2.2.7 Experimento de resistencia química de las nanopartículas recubiertas

Para los estudios de resistencia química de las nanopartículas en medios acuosos fuertemente ácidos, se contactaron 100 mg de NPM@TiO₂ con soluciones de ácido clorhídrico 0,1 M durante 24 horas, con agitación mecánica de 300 rpm. Posteriormente, fue medida la cantidad de hierro lixiviado por la solución ácida mediante espectrofotometría de absorción atómica.

4.2.3 Experimentos de Adsorción

4.2.3.1 Estudios del efecto pH en la adsorción

Con el fin de estudiar el efecto del pH sobre la adsorción de cobre por las nanopartículas, se prepararon soluciones de alimentación del metal con pH inicial entre 1,0 y 5,0.

Para NPM@TiO₂-COOH se preparó una solución de alimentación de concentración 2 g/L en cobre, en tanto para NPM@TiO₂-CNOH se preparó una solución de concentración 10 mg/L del mismo metal. Posteriormente, fueron contactados 100 mg de material adsorbente con 100 mL de solución de alimentación, según corresponde, en un vaso de precipitado de 250 mL, con agitación mecánica de 600 rpm durante 1 hora, a temperatura ambiente. La capacidad de carga (q) fue obtenida mediante la determinación de las concentraciones de Cu²⁺ al inicio y al final del proceso de adsorción, las cuales fueron obtenidas mediante espectrometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA), PERKIN ELMER modelo PINAACLE 900 F.

4.2.3.2 Estudios de efecto de la dosis en la adsorción

Para realizar los experimentos de efecto de la dosis en la adsorción de cobre por las nanopartículas funcionalizadas se prepararon soluciones de alimentación de 1 g Cu/L para el caso de NPM@TiO₂-COOH, y de 50 mg Cu/L para el caso de NPM@TiO₂-CNOH. Luego, se contactaron distintas relaciones masa NPM/volumen solución entre valores de 0.1 y 10 durante 1 hora, a 600 rpm de agitación mecánica y temperatura ambiente.

4.2.3.3 Experimentos de cinética de adsorción

Para realizar los experimentos cinéticos de adsorción de cobre se prepararon soluciones de alimentación de 1 g/L de ion Cu²⁺ ajustada a pH 3 para el caso de NPM@TiO₂-COOH, y de 50 mg/L de cobre ajustada a pH 4 para el caso de NPM@TiO₂-CNOH. Luego, se contactaron 50 mL de solución de alimentación con 75 mg de material adsorbente con agitación mecánica de 600 rpm y temperatura ambiente. Estas condiciones de reacción se mantuvieron a tiempos variables entre 0.1 y 180 min.

4.2.3.4 Experimentos de equilibrio de adsorción

En todos los experimentos de equilibrio de adsorción se utilizó el mismo procedimiento de los experimentos cinéticos descritos en la sección 4.2.4.3., con concentraciones iniciales variables entre 10 y 1000 mg/L para el caso de NPM@TiO₂-COOH y entre 10 y 250 mg/L para el caso de NPM@TiO₂-NH₂OH. Los contactos fueron realizados durante 1 hora para ambos casos.

4.2.3.5 Experimentos de equilibrio de adsorción a temperatura variable

El estudio del efecto de la temperatura en la adsorción se realizó contactando 75 mg de NPM funcionalizada con 50 mL de solución de alimentación con concentración de 1 g Cu/L ajustada a pH 3 para el caso de NPM@TiO₂-COOH, y de 50 mg/L de cobre ajustada a pH 5 para el caso de NPM@TiO₂-CNOH, durante 1 h con agitación mecánica. Bajo estas condiciones, se realizaron distintos contactos con temperatura variable entre 10°C y 70°C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este trabajo de tesis se presentan en tres secciones, donde la primera describe la síntesis y optimización de los dos nanomateriales magnéticos funcionalizados propuestos, NPM@TiO₂-CNOH y NPM@TiO₂-COOH. La veracidad de cada recubrimiento fue estudiada mediante las técnicas de potencial zeta y DRX, y su resistencia química constatada en medios acuosos fuertemente ácidos. Posteriormente, en la sección siguiente se realizaron pruebas de caracterización de ambos adsorbentes mediante las técnicas HR-TEM, TGA y VSM. Después, se detalla el estudio cinético y de equilibrio de adsorción del catión cobre con ambos adsorbentes. Además, se determinaron datos termodinámicos de los procesos de adsorción. Un análisis exhaustivo de toda la información recopilada permite interpretar el mecanismo global de adsorción. También, se realizaron experimentos exploratorios de adsorción de cobre con los materiales sintetizados, donde este metal proviene desde una muestra real obtenida por lixiviación de placas PCB.

5.1 Síntesis de los adsorbentes NPM@TiO₂-CNOH y NPM@TiO₂-COOH.

5.1.1 Síntesis y resistencia química de magnetita recubierta con dióxido de titanio.

Las NPM fueron sintetizadas mediante el método de la co-precipitación química descrito en la sección 4.2.1.1 y su recubrimiento con titanio mediante el método descrito en la sección 4.2.1.2. Con el objeto de verificar el recubrimiento efectivo de las nanopartículas de magnetita se determinó el potencial zeta en función del pH de la fase acuosa, de las muestras de NPM precursora y de la recubierta NPM@TiO₂ obtenidas. Estos resultados se presentan en la Figura 6.

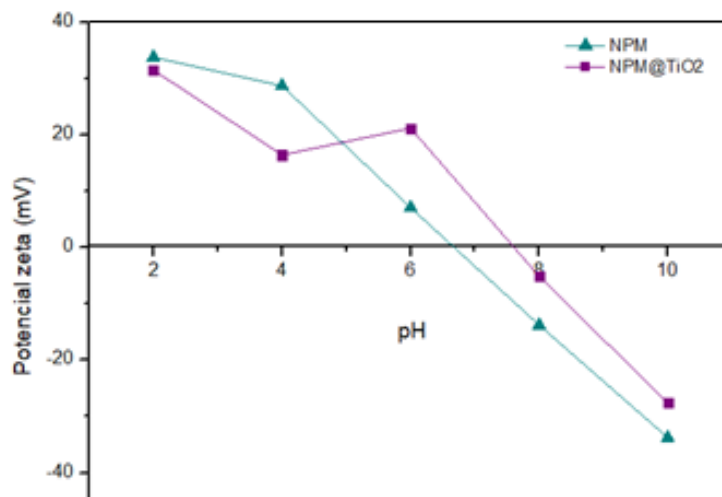


Figura 6. Curvas de potencial zeta de NPM y NPM@TiO₂ en función del pH.

De la Figura 6 se puede observar un desplazamiento de la curva de potencial zeta correspondiente a NPM@TiO₂, con respecto a la misma curva para la muestra de NPM sin recubrir, obteniéndose así el punto isoeléctrico a pH 7,6 y 6,6, respectivamente. Este resultado debe ser interpretado como un indicador de la modificación de la superficie del nanomaterial. Además de funcionar como un indicador del cambio superficial, la obtención del punto isoeléctrico es importante a la hora de diseñar los experimentos de funcionalización de esta superficie. Si se mantiene un valor de pH en la fase acuosa donde el potencial zeta es menor al punto isoeléctrico de la nanopartícula su superficie se encontrará cargada positivamente, mientras que si es mayor estará cargada negativamente. Desde este punto de vista, se puede favorecer o desfavorecer la adición de moléculas a la superficie, por mera atracción o repulsión electrostática. Es así como, esta información cobra relevancia a la hora de diseñar la reacción de funcionalización.

Para confirmar que el cambio superficial observado correspondería al recubrimiento de las NPM con TiO₂, se obtuvieron los espectros infrarrojos de las NPM precursora y de su producto NPM@TiO₂, tal como se presenta en la Figura 7.

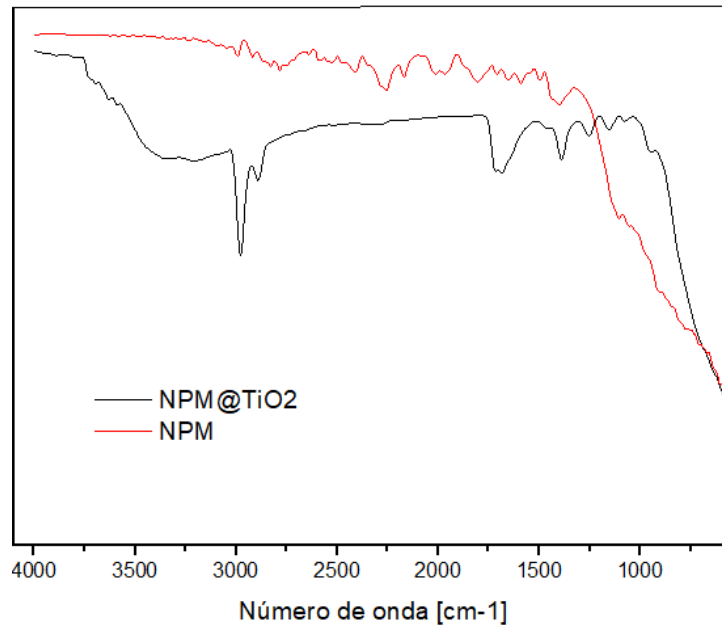


Figura 7. Espectros IR de NPM y NPM@TiO₂.

En esta Figura 7 se puede observar los espectros FT-IR obtenidos tanto para NPM como para NPM@TiO₂, donde se muestran señales que son relevantes de interpretar. Para el espectro de NPM, se observa una señal ancha entre 500 y 1200 cm⁻¹ característica de la vibración *stretching* del enlace Fe-O (54), mientras que en caso de NPM@TiO₂ se advierte una señal menos ancha en el mismo rango del espectro la cual correspondería a la vibración *stretching* del enlace Ti-O y de la vibración *stretching* del enlace Ti-O-Ti (55). También, se observa la aparición de una señal ancha a los 3300 cm⁻¹, característica de la vibración asimétrica de los grupos O-H unidos al titanio de la superficie de las NPM@TiO₂ (55)

Estos antecedentes confirman el cambio de la superficie de la nanopartícula de magnetita tratada tretraisopropóxido de titanio (IV), cuyas señales deben ser asociadas a la presencia de dióxido de titanio en el material obtenido luego de la reacción de recubrimiento.

Con el objeto de confirmar el recubrimiento efectivo de las nanopartículas por dióxido de titanio en una forma cristalina, dado el tratamiento térmico utilizado (sinterización), se obtuvo su diagrama DRX de la partícula producto, NPM@TiO₂. Estos resultados se observan en la Figura 8.

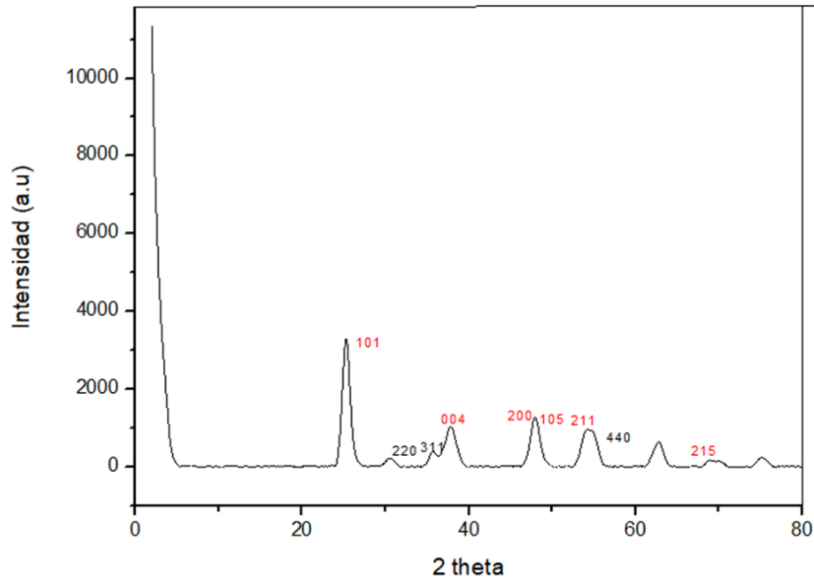


Figura 8. Diagrama DRX de NPM@TiO₂.

En la Figura 8 se observan distintas señales. En color rojo se indican los picos que se asocian claramente a la presencia de dióxido de titanio en su forma de anatasa, de acuerdo con sus respectivos índices de Miller. Así, los picos que aparecen en 25,33°, 37,81°, 47,82°, 53,95°, 55° y 74,97° corresponden a los planos cristalinos en 101, 004, 200, 105, 211 y 215, respectivamente (56). Asimismo, los picos encontrados en 53,95° y 55° no se pueden distinguir claramente uno del otro, aun así, su forma ancha sugiere que ambas señales se encuentran solapadas.

En color negro se muestran los picos que pueden ser asociados a la presencia de Fe₃O₄. Así, los picos que aparecen 30,62°, 35,62° y 62,85° corresponden a los planos cristalinos en 220, 311 y 440, respectivamente (57). Se esperaba la presencia de otros picos característicos entre la zona de 40 y 60°, pero estos coinciden con la presencia de los picos característicos de la anatasa, por lo que se sugiere que se encuentran solapados.

Una información importante que puede ser obtenida mediante el uso de la información entregada por el diagrama DRX es el tamaño del cristal, utilizando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Donde L es el tamaño del cristal, K es la constante de Scherrer, β es el ancho medio de pico y θ es el ángulo del pico de difracción.

Al aplicar la ecuación a los picos más intensos correspondientes a la magnetita y a la anatasa, se obtiene que el tamaño del cristal de magnetita es de 6,81 nm, y el tamaño del cristal de anatasa es de 0,26 nm. Esta información nos permite determinar el tamaño de las nanopartículas de magnetita recubiertas con dióxido de titanio en su forma de anatasa, el cual se encuentra en un valor de 7 nm, aproximadamente.

Todos los antecedentes presentados confirman el recubrimiento de las nanopartículas de magnetita por dióxido de titanio en forma cristalina de anatasa.

Una vez verificado el recubrimiento de las NPM con anatasa, se estudió la cantidad óptima de tetraisopropóxido de titanio que debe ser agregada y en cuantas tandas. El objeto de esta etapa fue encontrar el grosor ideal de la capa de anatasa, tal que le otorgue al nanomaterial suficiente resistencia química a medios fuertemente ácidos y que, a su vez, presenten una adecuada respuesta a un campo magnético externo. Este estudio consideró la adición de diferentes volúmenes de tetraisopropóxido de titanio entre 15 y 45 mL por cada 1 g de NP de Fe_3O_4 , y variando las tandas en que fueron agregados dichos volúmenes entre 1 y 3.

Como medida de la resistencia química de las diferentes NPM@TiO_2 obtenidas, se determinó la cantidad de hierro disuelto cuando fueron contactadas 100 mg de nanopartículas con 100 mL de HCl 0,1 M, manteniendo el sistema en agitación durante 12 h. Posteriormente, se separaron mediante decantación magnética, se tomó una muestra del sobrenadante y se lavaron con tres porciones de agua destilada, para luego secarlo en estufa a 40°C por 6 h. A cada sobrenadante se le determinó la concentración de hierro en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 9.

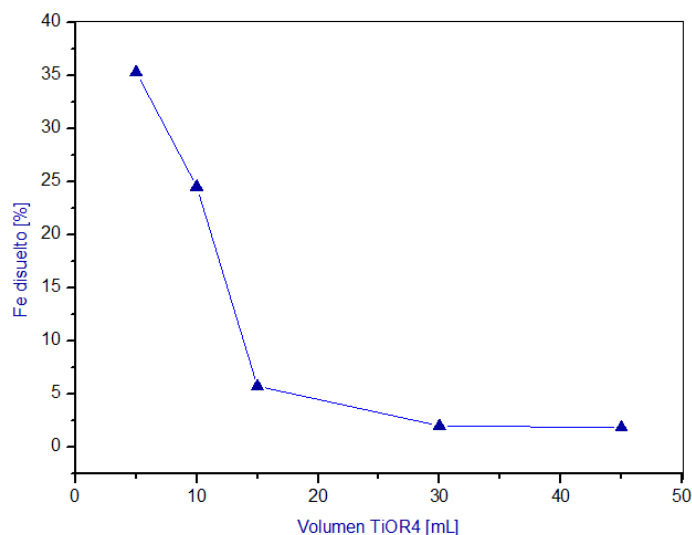


Figura 9. Resistencia química de las NPM@TiO₂ en función de la cantidad de TEOS.

Los resultados observados en la Figura 9 indican que la adición de tetraisopropóxido de titanio sobre las nanopartículas de magnetita produce un efecto protector, impidiendo así su disolución. Este efecto mejora a medida que se aumenta el volumen agregado del reactivo, llegando a un límite de protección del núcleo utilizando volúmenes iguales o superiores a 30 mL, donde la disolución de hierro desde el núcleo no supera el 2% para el primer contacto con solución ácida. Según estos resultados, se eligió un volumen de 30 mL de tetraisopropóxido de titanio para el recubrimiento del núcleo magnético.

Elegido el volumen de tetraisopropóxido de titanio para recubrir las NPM, se realizó un estudio de resistencia química del producto en múltiples contactos, con el objeto de evaluar dicha resistencia a medida que el material es reutilizado. Se realizaron 5 contactos repitiendo el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 10.

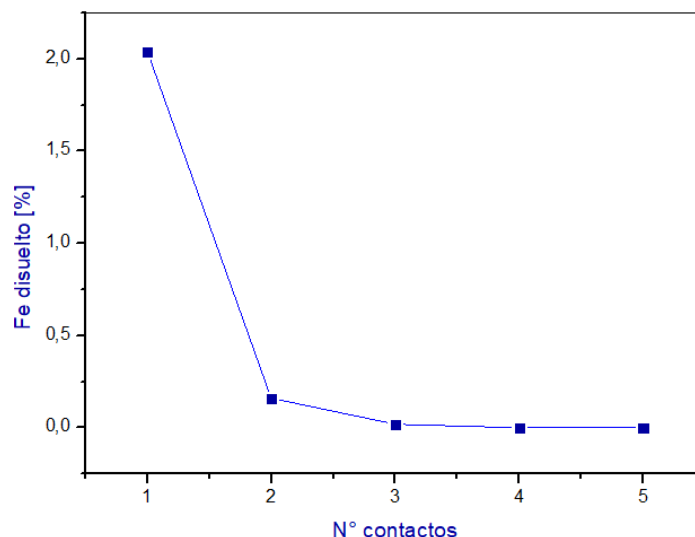


Figura 10. Resistencia química de las NPM@TiO₂ en múltiples contactos.

De los resultados obtenidos en la Figura 10 se puede observar que la disolución de hierro disminuye drásticamente después del primer contacto con HCl, hasta alcanzar una nula disolución desde el tercer contacto en adelante. Este efecto puede ser explicado si consideramos que el primer contacto del material con la solución ácida logró disolver el hierro que pudo encontrarse en la superficie de este, debido a los posibles remanentes que pudieron quedar sin recubrir en el proceso de síntesis del material. Luego del primer contacto y de la disolución de hierro que se encontraba en esta situación, los contactos con ácido posteriores no fueron capaces de disolver o lixiviar el núcleo de magnetita, obteniéndose valores de hierro en solución casi nulos, lográndose correctamente así el efecto protector de la capa de anatasa. La elección de este volumen de tetraisopropóxido de titanio permitió describir el procedimiento de síntesis indicado en la sección 4.2.1.2.

4.1.1 Funcionalización de nanopartículas de magnetita

Los objetivos específicos 1 y 2 de este trabajo de Tesis plantean la obtención de dos tipos de nanopartículas de magnetita resistentes a medios acuosos fuertemente ácidos, pero con dos diferentes funcionalidades en su capa superficial, siendo estas un ácido carboxílico y una oxima. Según antecedentes bibliográficos de extracción por solventes convencional ambas serían adecuadas para la adsorción del catión de cobre +2 (19,58). Durante el transcurso de este comportamiento a la hora de obtener la funcionalidad ácido carboxílico en la superficie del

material magnético. A su vez, para la obtención de la funcionalidad oxima en la superficie del material, fue necesario realizar una serie de reacciones químicas, modificando ciertos grupos funcionales hasta obtener el resultado buscado.

Para la obtención de NPM@TiO₂-COOH se probó el reactivo ácido oxálico, el cual mostró un buen comportamiento a la hora de obtener resultados satisfactorios, mostrando buena disolución en fase acuosa y una adecuada afinidad con la superficie de anatasa de la nanopartícula, entre otras variables. Un esquema de la reacción de funcionalización de las NPM se presenta en la Figura 11.

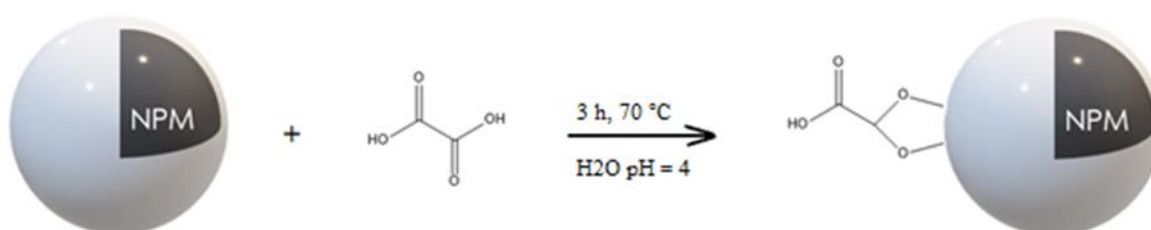


Figura 11. Funcionalización de NPM@TiO₂ con grupo ácido carboxílico mediante la adición de ácido oxálico.

Para la obtención de NPM@TiO₂-CNOH se propusieron distintas rutas sintéticas. El resultado final se obtuvo en una reacción química de tres pasos. El primer paso consistió en adherir químicamente el reactivo ácido glicólico a la superficie de la NPM, en una reacción similar a la adición de ácido oxálico en la obtención de NPM@TiO₂-COOH. Esta reacción permitió tener un grupo funcional alcohol primario en el exterior del material, el cual fue oxidado con clorocromato de piridinio (PCC), para así obtener un grupo aldehído. Finalmente este grupo fue transformado en una reacción con clorhidrato de hidroxilamina en medio acuoso y en presencia de hidróxido de sodio, obteniéndose así el grupo funcional aldoxima. El esquema que muestra este conjunto de reacciones se muestra en la Figura 12.

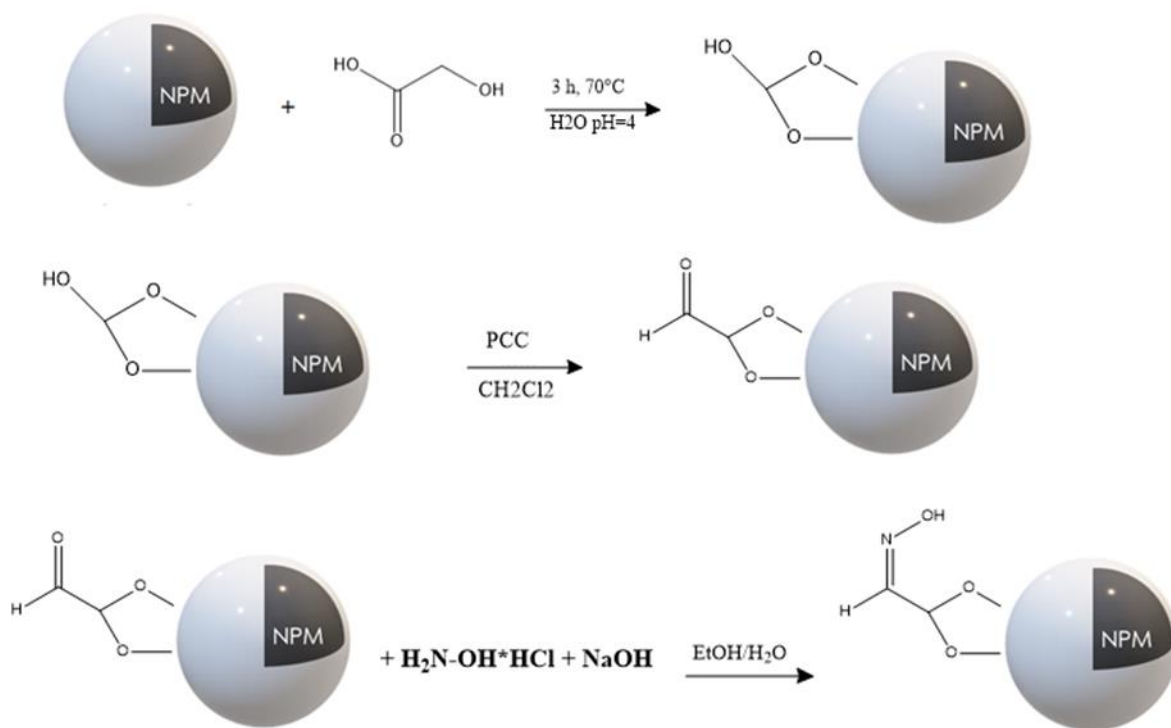


Figura 12. Funcionalización de NPM@TiO₂ con grupo aldoxima.

En primera instancia, y como primer indicador de que se efectuó un cambio en la superficie de la nanopartícula, se obtuvieron las curvas de potencial zeta de los productos obtenidos, que se muestran en la Figura 13.

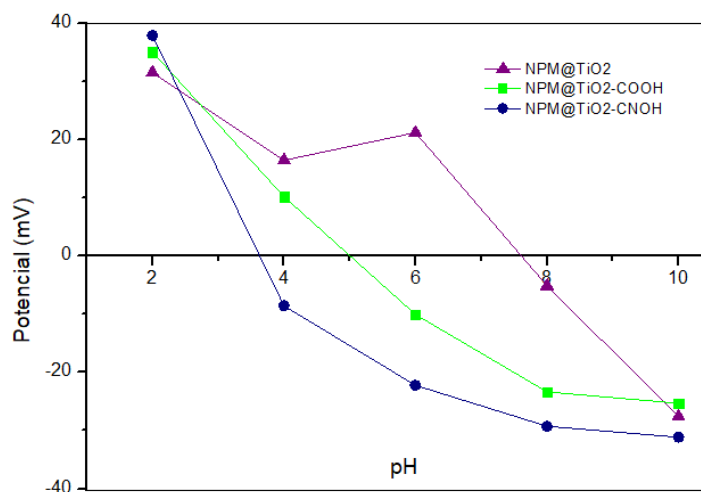


Figura 13. Curvas de potencial zeta de NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH.

Las curvas de potencial mostradas en la Figura 13 indican un cambio en el punto isoeléctrico entre la partícula precursora (NPM@TiO₂) y sus productos de funcionalización. Los PIE se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Potencial de carga cero de NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH.

Muestra	PIE [mV]
NPM@TiO ₂	7.6
NPM@TiO ₂ -COOH	5.0
NPM@TiO ₂ -CNOH	3.6

En los resultados obtenidos se puede observar un cambio del PIE entre el material precursor y sus productos de reacción, advirtiéndose un cambio de 7.6 a 5 entre la precursora y la funcionalizada con ácido oxálico, y de 7.6 a 3.6 entre la precursora y la funcionalizada con oxima. Estos resultados nos permiten aseverar que ocurrió un cambio en la superficie de la nanopartícula recubierta, no así el tipo de cambio, por lo que es necesaria otra técnica que ayude a dilucidar la naturaleza de los cambios en la superficie del material.

Para encontrar información sobre los grupos orgánicos superficiales se utilizó la técnica FTIR. Los espectros para la nanopartícula funcionalizada con ácido carboxílico se muestra en la Figura 13.

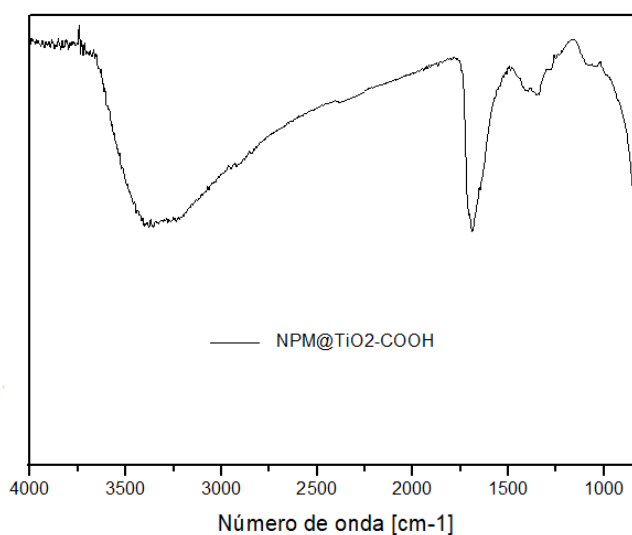


Figura 14. Espectro FTIR de NPM@TiO₂-COOH

En la Figura 14 se observa se pueden observar dos señales predominantes y que son de especial interés. La primera es una señal aguda e intensa en 1689 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración *stretching* del enlace C=O, también una señal en 1350 cm^{-1} que es menos intensa y que da cuenta de la vibración simétrica -OCO-, y una pequeña señal solapada al peak de C=O que correspondería a la vibración asimétrica -OCO-, para finalmente encontrar una señal ancha y predominante en el sector entre 3000 y 3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración *stretching* del enlace O-H. Todas estas señales permiten inferir que existe un grupo ácido carboxílico en la nanopartícula funcionalizada.

Para la nanopartícula NPM@TiO₂-CNOH se monitoreó mediante sus espectros FTIR los productos intermedios y el producto final obtenidos en las etapas de reacción. Estos espectros se muestran en las Figura 15.

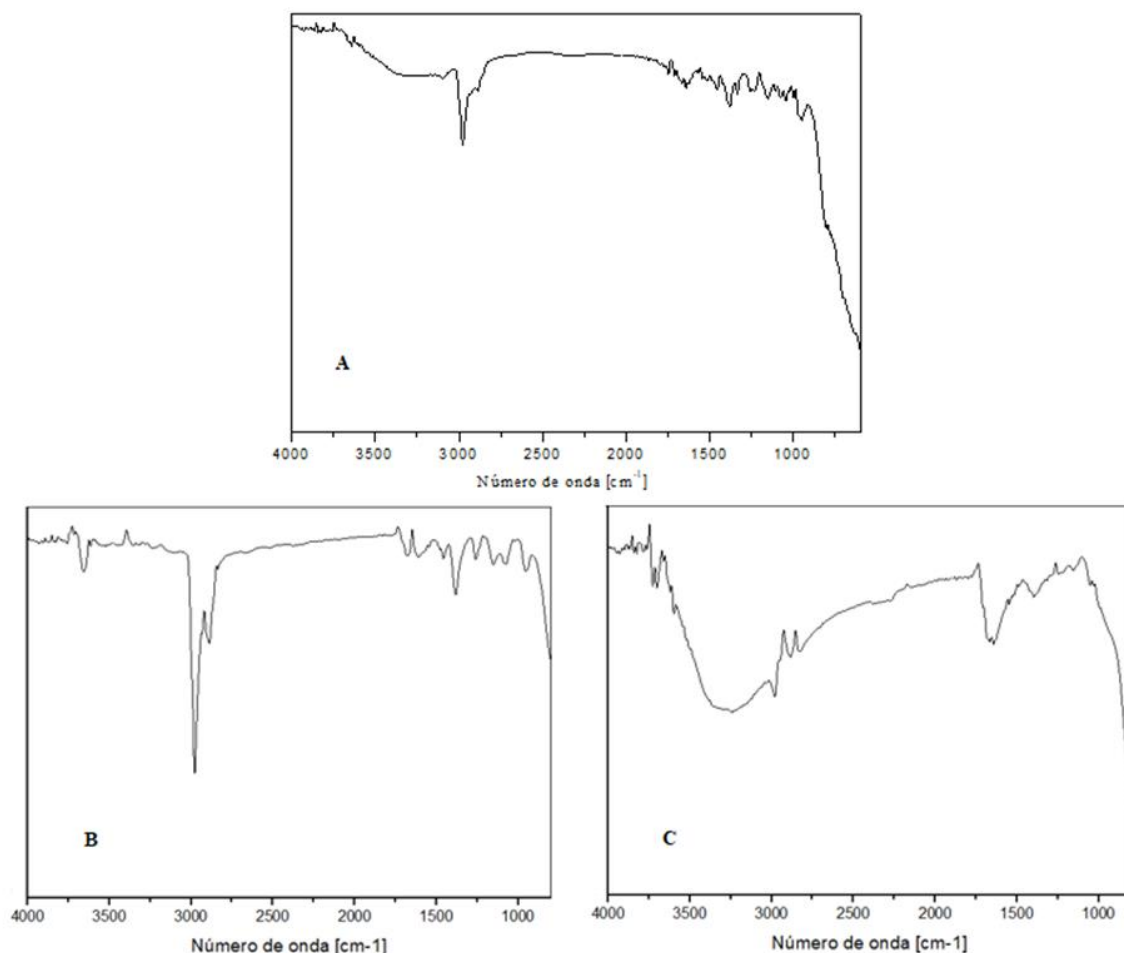


Figura 15. Espectros FTIR en A) producto intermedio con ác. glicólico, B) producto intermedio de oxidación (aldehído), y en C) producto final NPM@TiO₂-CNOH (aldoxima).

En la Figura 15 A se muestra el espectro FT-IR del producto intermedio funcionalizado con ácido glicólico, en la Figura 15 B el producto intermedio correspondiente a la formación del aldehído por la oxidación de un alcohol primario con PCC. En este espectro podemos apreciar una señal aguda en 2900 cm⁻¹, que corresponde a la vibración *stretching* del enlace C-H alifático, y una señal más débil en 1676 cm⁻¹ correspondiente a la vibración *stretching* del enlace C=O propio de un aldehído. En la Figura 15 C se muestra el espectro FTIR de la partícula final, NPM@TiO₂-CNOH, donde puede observar una señal predominante entre 3000 y 3500 cm⁻¹, propia de la vibración *stretching* del enlace O-H, también una señal en 2900 cm⁻¹, la que corresponde a la vibración *stretching* del enlace C-H alifático, y una señal en 1610 cm⁻¹, la que puede ser asociada al estiramiento del enlace C=N. Mediante las señales mencionadas se puede inferir que el

producto intermedio obtenido de la oxidación de un alcohol con PCC es un aldehído, y que el producto final es un grupo funcional oxima.

Con la evidencia de los potenciales de carga cero y de las señales FT-IR de los productos sintetizados, es posible postular que se logró obtener las nanopartículas funcionalizadas postuladas, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH.

5.2. Caracterización de los adsorbentes

5.2.1 Análisis HR-TEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) es una técnica que permite determinar las propiedades morfológicas de las partículas, en cuanto a tamaño y forma. Además, dado que el equipo genera un haz de electrones de alta energía que atraviesa la muestra, podría exhibir algunos detalles de la homogeneidad de su estructura interna.

En la Figura 16 se presenta la imagen HR-TEM de las nanopartículas de magnetita Fe₃O₄ y el histograma de frecuencia de sus diámetros.

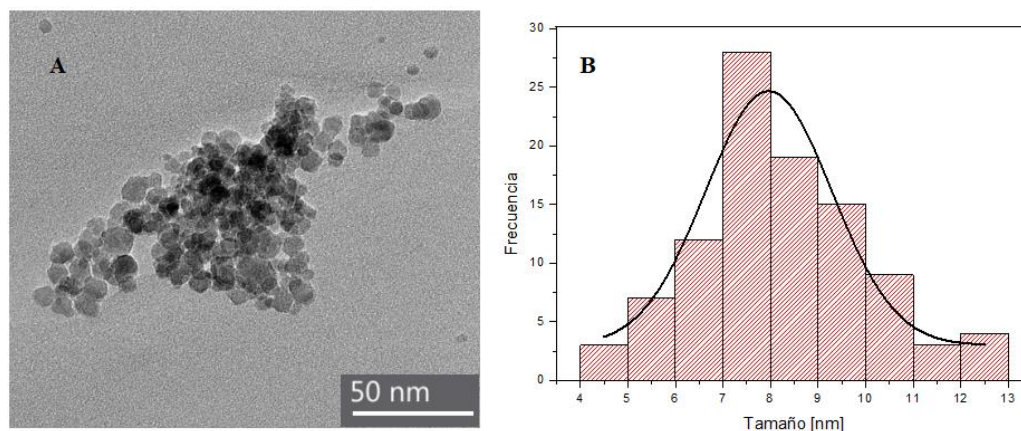


Figura 16. (A) Imagen HR-TEM de NPM y (B) Histograma de los diámetros de NPM.

En la imagen A de la Figura 16 se puede observar que las NPM sin recubrimiento tienen una morfología de tendencia esférica, y en B, el histograma de frecuencia de sus diámetros, indica que fue posible determinar un diámetro promedio $8,2 \pm 1,8$ nm.

En la Figura 17 se muestra la imagen HR-TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con anatasa (NPM@TiO₂), y el histograma de frecuencias de sus diámetros.

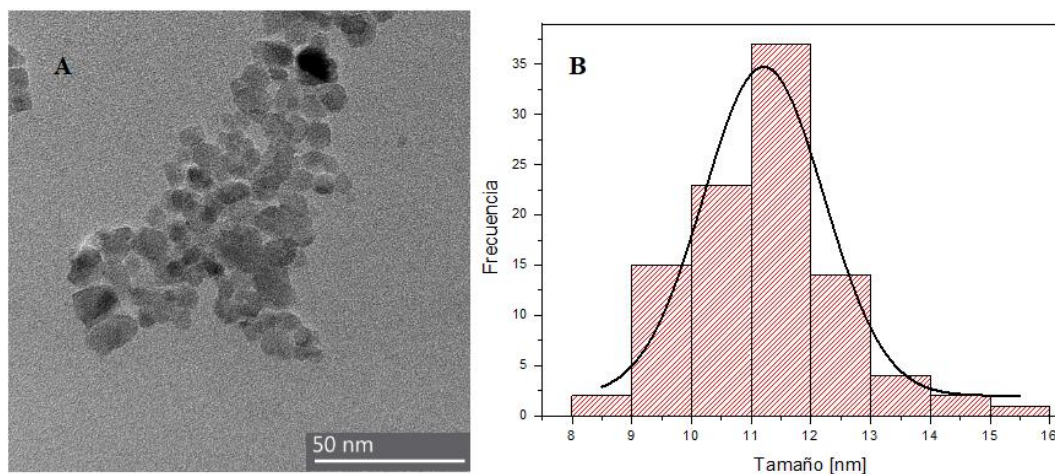


Figura 17. (A) Imagen HR-TEM de NPM@TiO₂ y (B) Histograma de los diámetros de NPM@TiO₂.

En la Figura 17 (A) se observa la imagen HR-TEM del producto recubierto con anatasa (NPM@TiO₂), como resultado del procedimiento descrito en la sección 4.2.1.2. En esta imagen se observa que las nanopartículas exhiben una morfología esférica, similar a las NPM sin recubrir, mientras que, en la Figura 17 (B) se muestra el histograma de frecuencia de sus diámetros, con un promedio de $11,3 \pm 1,2$ nm.

Si se comparan los diámetros promedio tanto de NPM como de NPM@TiO₂, es posible dar cuenta de un incremento en el entre tamaño, lo cual es un indicador del cambio del nanomaterial, cuando fue sometido a la reacción de recubrimiento.

El tamaño de las NPM@TiO₂ obtenido por HR-TEM puede ser comparado por el obtenido en el diagrama DRX por la ecuación de Scherrer. El tamaño del material obtenido por DRX fue de 7 nm, aproximadamente, mientras que el tamaño determinado por HR-TEM fue de 11 nm, aproximadamente. Por tanto, la determinación del tamaño de las NPM@TiO₂ utilizando la ecuación de Scherrer califica como una buena aproximación del tamaño real del material sintetizado.

En la Figura 18 se muestra la imagen HR-TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con anatasa y funcionalizada con ácido carboxílico (NPM@TiO₂-COOH), y el histograma de frecuencia de sus diámetros.

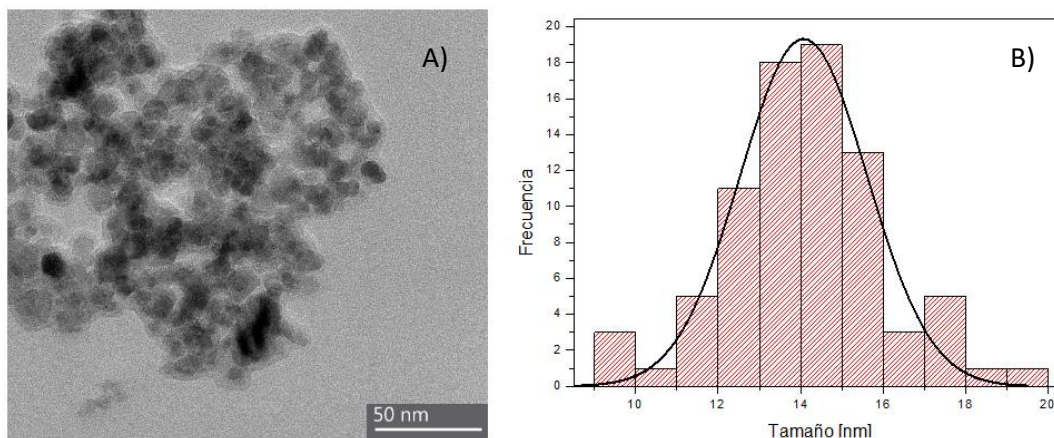


Figura 18. A) Imagen HR-TEM de NPM@TiO₂-COOH y B) Histograma de frecuencia de sus diámetros.

La Figura 18 A) se observa que las nanopartículas recubiertas con anatasa y funcionalizadas con ácido carboxílico presentan una tendencia esférica y en la Figura 18 B) se muestra el histograma de frecuencia de sus tamaños, con un diámetro promedio de $14,1 \pm 1,9$ nm.

Por su parte, en la Figura 19 se muestra la imagen HR-TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con anatasa y funcionalizadas con aldoxima (NPM@TiO₂-CNOH) y el histograma de frecuencia de sus diámetros.

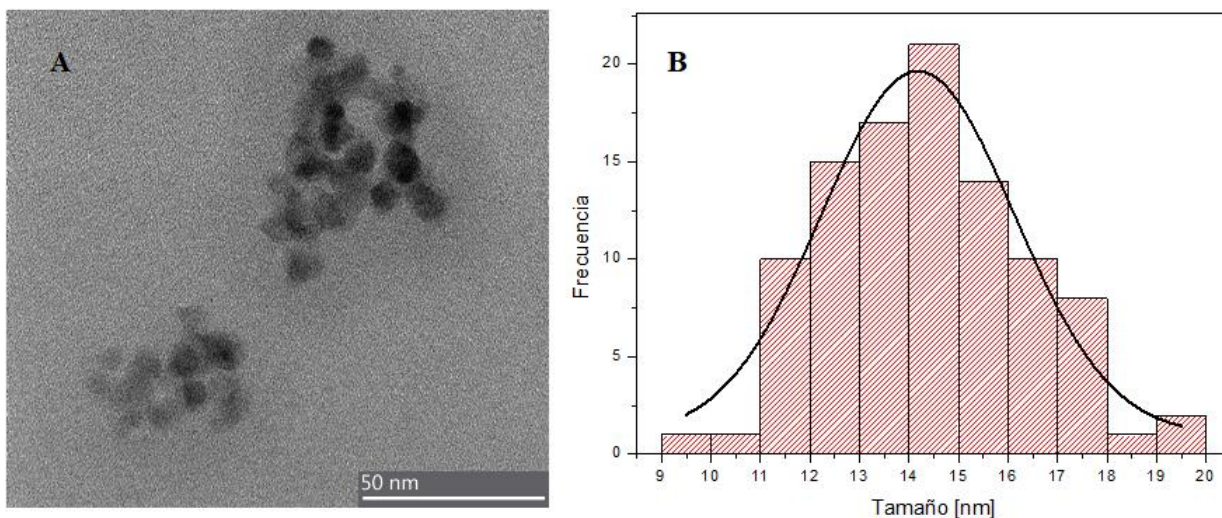


Figura 19. (A) Imagen HR-TEM de NPM@TiO₂-CNOH y (B) Histograma de los diámetros de NPM@TiO₂-CNOH.

La Figura 19 A) se observa que presentan una morfología con tendencia esférica y en la Figura 19 B) se muestra el histograma de frecuencia de sus tamaños, con un diámetro promedio de $14,3 \pm 1,9$ nm.

En todas las imágenes HR-TEM se observan altos niveles de aglomeración de las nanopartículas, producto del secado al que deben ser sometidas, y que no necesariamente se exhiben en fase dispersa.

Mediante una comparación entre los tamaños de las nanopartículas funcionalizadas y su precursora recubierta con anatasa es posible advertir un incremento en su tamaño, dando cuenta de la efectividad del proceso de funcionalización para ambos casos.

5.2.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)

El análisis de los materiales obtenidos a través de DLS permite determinar la distribución de tamaño de estas cuando se encuentran en fase dispersa. Esta técnica emite un haz de luz hacia la fase acuosa que contiene a las nanopartículas y monitorea los fotones dispersos en intervalos cortos de tiempo. Las partículas pequeñas se mueven rápidamente y producen fluctuaciones rápidas en la intensidad de la dispersión de la luz, mientras que partículas más grandes producen pequeños cambios en esta dispersión.

La medición de las curvas DLS se realizó tanto para NPM@TiO₂-COOH como para NPM@TiO₂-CNOH, dispersando 5 mg del nanomaterial en 100 mL de agua destilada ajustada a pH 4. Las curvas de distribución de tamaño se muestran en la Figura 20.

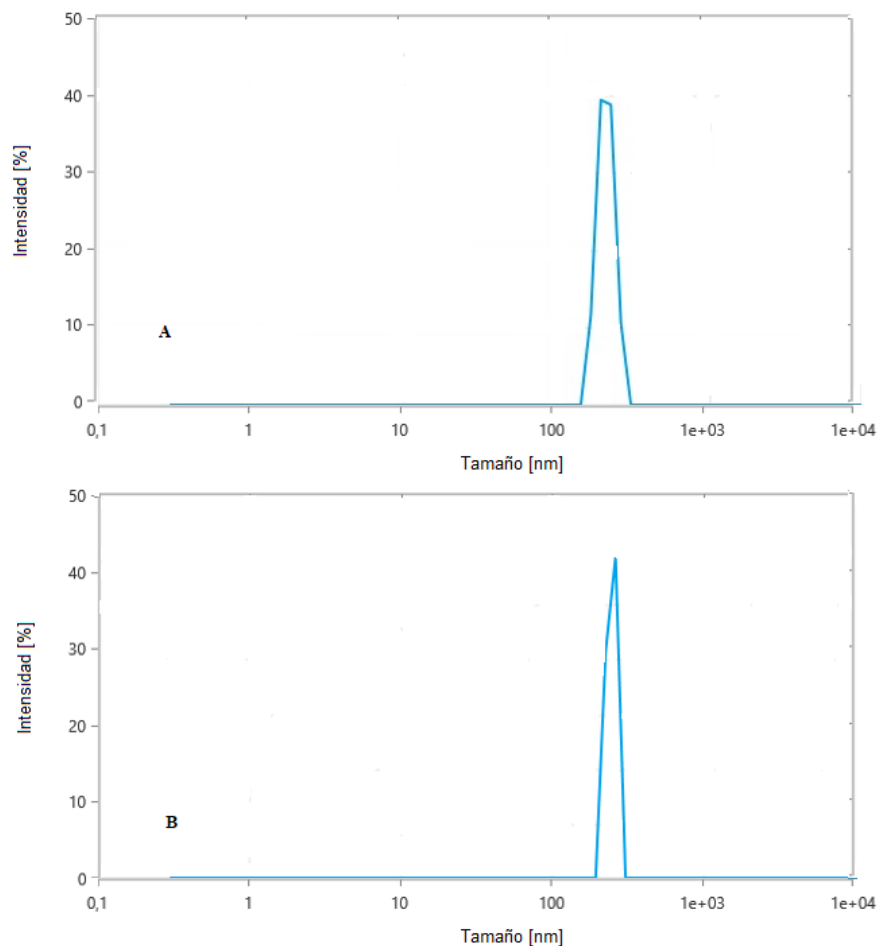


Figura 20. Curvas DLS en (A), NPM@TiO₂-COOH y en (B), NPM@TiO₂-CNOH.

La Figura 20 muestra las curvas DLS obtenidas para ambos nanomateriales obtenidos. Según el análisis, el tamaño promedio observado para NPM@TiO₂-COOH fue de $237,5 \pm 20,3$ nm, y para NPM@TiO₂-CNOH correspondió a $278,7 \pm 32,6$ nm. Ambos resultados son interesantes, dado que muestran el comportamiento de ambos materiales cuando se encuentran en fase acuosa. A diferencia de lo discutido en la sección 5.2.1, la distribución de tamaño se muestra alrededor de 20 veces mayor, lo cual debe interpretarse como un indicador de la formación de aglomerados en la fase acuosa, los cuales pueden formarse por diferentes razones, tales como interacciones electrostáticas, enlaces químicos formados en las reacciones de síntesis del

material, entre otros. Esta distribución de tamaño da cuenta de una forma más precisa el comportamiento de las nanopartículas funcionalizadas a la hora de ser utilizadas como adsorbentes en soluciones de lixiviación.

5.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termo Gravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada principalmente para estudiar la descomposición térmica de los materiales, proporcionando información como la composición de sistemas multicomponentes, la estabilidad oxidativa de los materiales, la vida útil estimada de un producto, la cinética de descomposición en función de la temperatura, el efecto de las atmósferas reactivas o corrosivas sobre los materiales, la humedad y el contenido volátil de materiales. El análisis se realiza mediante el control del cambio de peso que se produce cuando se calienta la muestra, que se realiza al aire o bajo atmósfera inerte, en una rampa de temperatura constante.

Mediante esta técnica se obtiene información del contenido orgánico e inorgánico de las nanopartículas magnéticas modificadas.

El TGA se efectuó desde 25 a 800 °C en atmósfera inerte de N₂, con un incremento de temperatura constante de 10° C/min y con una masa aproximada de 10 mg del material adsorbente.

Las curvas de estabilidad térmica (TGA) obtenidas para la NPM@TiO₂ en la Figura 21 y las funcionalizadas con ácido carboxílico y con aldoxima en la Figura 22 (A) y 22 (B), respectivamente.

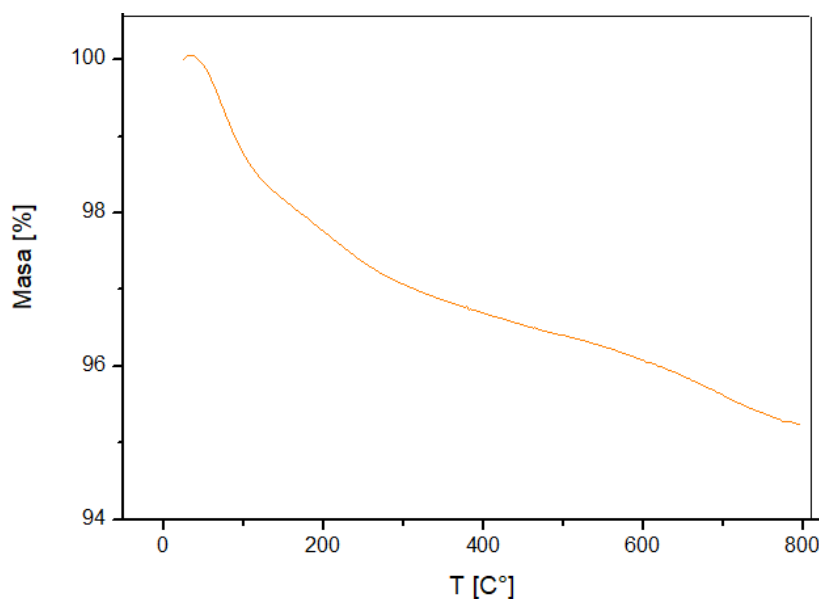


Figura 21. Curva TGA de NPM@TiO₂.

En la Figura 21 se puede apreciar la curva TGA de la NPM@TiO_2 , donde se puede dar cuenta de la disminución del porcentaje de masa de manera constante en el rango de temperatura del estudio, sin observarse un cambio brusco, hasta alcanzar una pérdida de alrededor de 4.5% de su masa inicial.

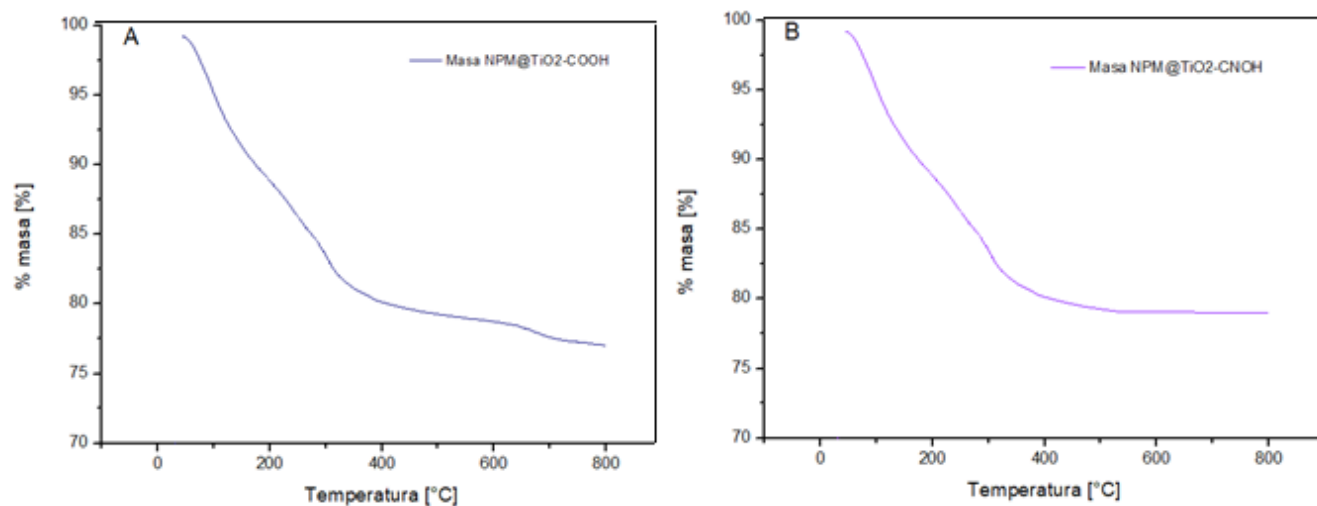


Figura 22. Curvas TGA en A) $\text{NPM@TiO}_2\text{-COOH}$, y en B) $\text{NPM@TiO}_2\text{-CNOH}$.

En ambas curvas presentes en la Figura 22 se observan pérdidas de masa claramente definidas con el incremento de la temperatura. En el gráfico de la Figura 22 A), correspondiente a la nanopartícula $\text{NPM@TiO}_2\text{-COOH}$, se observa una pérdida de masa acelerada en el rango entre 100°C y 400°C , que corresponde a un total de 21% de la masa inicial de la nanopartícula, para luego seguir disminuyendo de manera más paulatina hasta los 800°C , alcanzando una pérdida total en el rango de estudio de un 23.98% de la masa inicial. En el caso de la nanopartícula $\text{NPM@TiO}_2\text{-CNOH}$, se observa una disminución de la masa de un 20% aproximadamente en el rango de 100°C y 400°C , para luego mantenerse en el rango entre 400°C y 800°C , perdiendo un total de masa cercano al 21%. Para ambos nanomateriales, los porcentajes de reducción de la masa son muy similares y ocurren prácticamente en el mismo rango de temperatura. Este comportamiento en el análisis TGA puede asociarse a una descomposición de material orgánico presente en las nanopartículas, explicando las diferencias significativas con material precursor, y siendo un claro indicio de una funcionalización de su superficie.

5.2.4 Análisis Magnético (VSM)

Mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM) es posible determinar el comportamiento magnético de cada muestra, representando las curvas de histéresis y obteniendo los valores característicos de saturación magnética (M_s) y de magnetización residual (M_r).

Las curvas de magnetización de NPM, NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH obtenidas a temperatura ambiente se presentan en la Figura 22, mientras que en la Figura 23 solo se presentan las curvas de NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH.

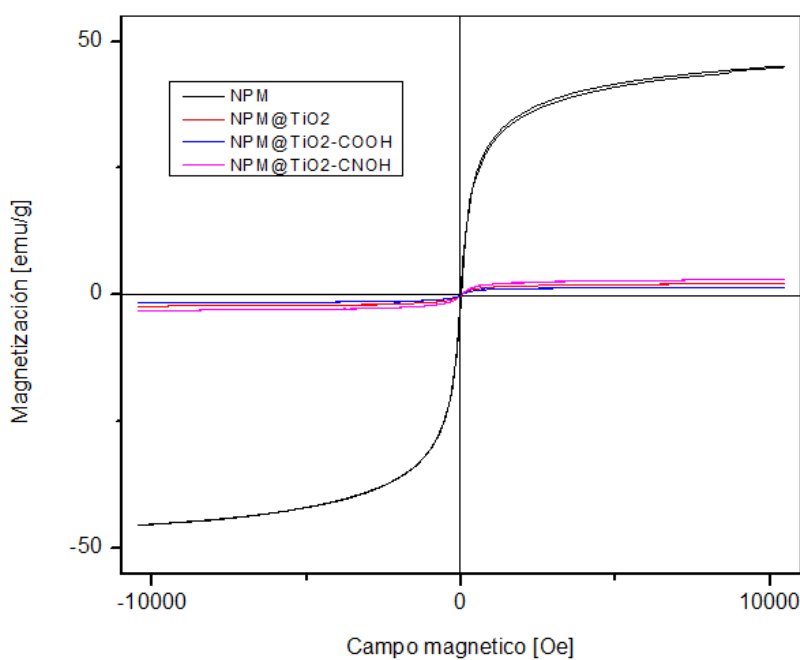


Figura 23. Curvas de magnetización de NPM, NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH.

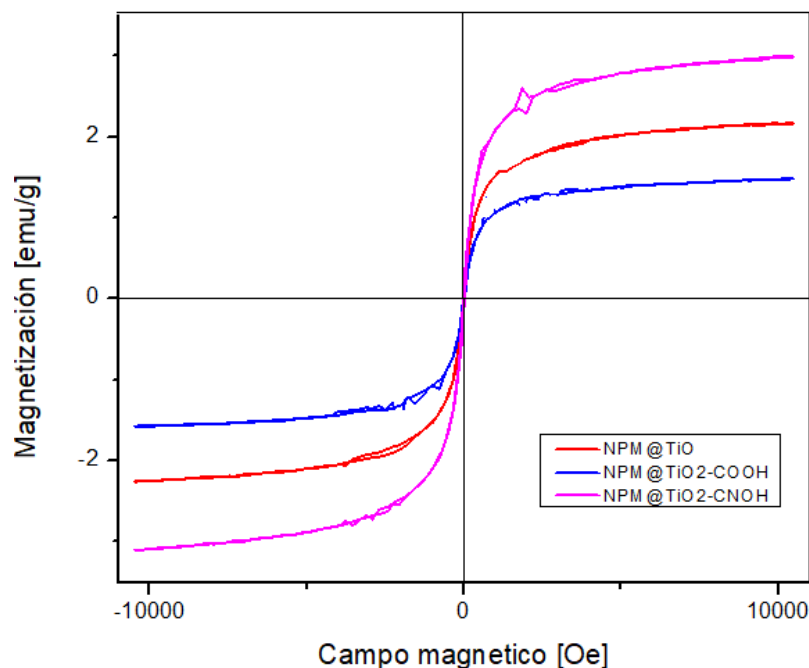


Figura 24. Curvas de magnetización de NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH.

En las Figuras anteriores se observa que las curvas de magnetización de NPM, NPM@TiO₂, NPM@TiO₂-COOH y NPM@TiO₂-CNOH no presentan un grado de coercitividad importante. Además, se advierte una disminución importante en el valor de saturación magnética a medida que se recubren las nanopartículas de magnetita con una capa de TiO₂ y al funcionalizarlas con ambos grupos orgánicos, esto debido al carácter diamagnético tanto del dióxido de titanio como de los grupos orgánicos.

Los valores característicos de las mediciones magnéticas para cada nanopartícula se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores magnéticos característicos de las partículas en estudio.

Muestra	Ms [Oe]	Mr [Oe]	Mr/Ms
NPM	45,3	0,31	0,007
NPM@TiO ₂	3,0	0,041	0,013
NPM@TiO ₂ -COOH	1,6	0,022	0,014
NPM@TiO ₂ -CNOH	2,3	0,029	0,013

Los resultados presentados en la Tabla 2 indican una disminución importante del valor de saturación magnética (M_s) a medida que se incrementan las capas de recubrimiento de los núcleos de magnetita. Sin embargo, a pesar de este resultado, donde las nanopartículas recubiertas y funcionalizadas mostraron una respuesta más lenta a su interacción con el imán, pudieron ser colectadas magnéticamente de manera eficiente desde distintos medios acuosos, y una buena redispersión una vez retirado el campo magnético otorgado por el imán. Además, en la Figura 23 se observa un típico comportamiento superparamagnético, dado que la curva de histéresis es prácticamente una única línea. En consistencia con este comportamiento, se presenta la razón M_r/M_s en la Tabla 2, cuyos valores son todos inferiores a 0.015, lo que permite aseverar que todas las nanopartículas poseen un comportamiento superparamagnético.

Con la evidencia de los potenciales de carga cero y de las señales FT-IR de los productos sintetizados, es posible afirmar que se logró obtener las funciones orgánicas ácido carboxílico y aldoxima en las nanopartículas. Además, los resultados del análisis termogravimétrico indicaron que se unió aproximadamente un 20% de materia orgánica a la superficie de las $NPM@TiO_2$, en las imágenes HR-TEM se observó un aumento en el diámetro promedio de los productos con respecto a la partícula precursora, y las curvas de magnetismo presentan una disminución en la saturación magnética de las nanopartículas funcionalizadas, sin perder el comportamiento superparamagnético. Todos estos antecedentes vienen a confirmar la funcionalización efectiva, obteniéndose las nanopartículas $Fe_3O_4@TiO_2-COOH$ y $Fe_3O_4@TiO_2-CNOH$ propuestas.

Una vez confirmada la síntesis de las nanopartículas planteadas como objetivo de esta Tesis, se procedió a estudiar la capacidad de ambas para la adsorción del catión cobre.

5.3. Experimentos de Adsorción

La efectividad de la cantidad de cationes cobre adsorbidos, con ambos tipos de nanopartículas sintetizadas, en todos los experimentos se cuantificó mediante la capacidad de carga lograda (q) con la Ecuación 1. Esta ecuación da cuenta de la masa de especie adsorbida expresada en mg por cada g de adsorbente.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \left[\frac{\text{mg}_{\text{Cu}}}{\text{g}_{\text{NPM}}} \right] \quad (2)$$

En esta ecuación, q representa la capacidad de carga ($\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), V el volumen de la solución de alimentación (L), C_i y C_e las concentraciones inicial y en el equilibrio (mg/L) de cobre, respectivamente, y M la masa (g) de nanopartículas utilizada.

5.3.1 Adsorción con NPM@TiO₂-COOH

La nanopartícula NPM@TiO₂-COOH, con grupo funcional ácido carboxílico en su superficie fue diseñada con el objeto de disponer de un material adsorbente de la especie catiónica cobre (Cu^{2+}).

Mediante los experimentos de potencial zeta, presentados en la Figura 12 de la sección 4.1.2, se determinó que el punto isoeléctrico (PIE) del material se obtiene a pH 5. Con esta información, podemos deducir que a valores de pH menores a este el material tendrá un comportamiento adsorbente de cationes.

Paralelamente, una información necesaria para establecer la metodología de adsorción es conocer las especies del ion cobre que estarían disponibles en solución acuosa. Por tal motivo, se deben conocer sus curvas de especiación iónica en fase acuosa. En la Figura 24 se presentan las curvas de especiación de cobre, calculadas en base a sus respectivas constantes de equilibrio usando un programa computacional adecuado. Se consideró una concentración total inicial de 100 mg/L del metal para la construcción de dicha curva.

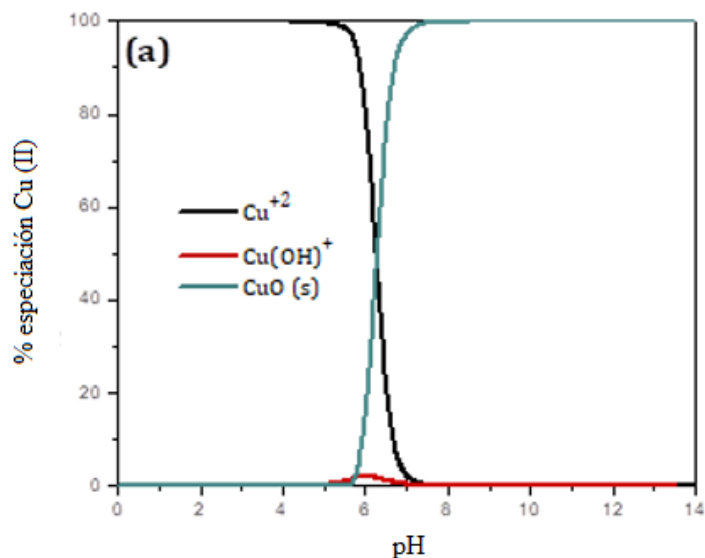


Figura 25. Especiación química en solución acuosa de Cu (II).

En la Figura 25 se observa la especiación iónica del Cu(II), la cual indica que prácticamente existe sólo la especie Cu^{+2} en el rango de pH entre 1 y 5,5, y que a valores de pH superiores comienza la precipitación del compuesto oxidado, CuO. Para efectos de adsorción de Cu^{+2} el rango útil de trabajo sería entre 1 y 5,5.

5.3.1.1. Efecto del pH en la adsorción

Se realizó un estudio preliminar del efecto que tiene el pH en la capacidad de adsorción de cobre por la nanopartícula $\text{NPM@TiO}_2\text{-COOH}$. Debido a que el metal estudiado precipita a pH superiores a 5-6, y que el potencial de carga cero de la partícula se encuentra en el valor de pH de 5, se realizó el estudio del efecto en el rango de pH entre 1 y 5. Para dichos experimentos, se contactaron 100 mg de material adsorbente con 100 mL de solución de alimentación de cobre, de una concentración de 2 g/L, tal como se describe en la sección 4.2.3.1. Los resultados de las capacidades de carga obtenidas se presentan en la Figura 26.

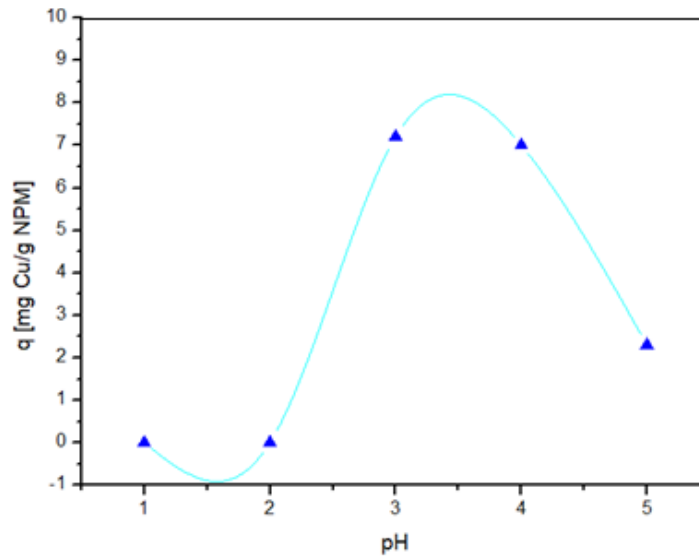


Figura 26. Efecto del pH en la adsorción de cobre por NPM@TiO₂-COOH.

Debe tenerse en consideración que la nanopartícula funcionalizada que se utiliza como material adsorbente en esta sección es NPM@TiO₂-COOH, cuyo potencial de carga cero se obtuvo a pH 5, se encuentra con carga positiva a valores de pH más bajos que este PIE y negativa a valores superiores. Este comportamiento es clave para poder interpretar los resultados de adsorción obtenidos.

En la Figura 26 se observa la capacidad de adsorción del catión cobre lograda en el rango de pH entre 1 y 5. Esta curva da cuenta de un aumento en la capacidad de carga a medida que se incrementa el pH, obteniéndose valores cercanos a 0 entre pH 1 y 2, para luego aumentar hasta pH 4, con un valor máximo de q de 7 mg Cu/g NPM, y decreciendo nuevamente hasta pH 5. Los valores casi nulos de adsorción de cobre a valores de pH menores a 2 pueden explicarse por la carga positiva de la capa superficial de la nanopartícula, lográndose una repulsión electrostática que impide una correcta adsorción del metal sobre el material. Luego, entre pH 3 y 4 se puede observar un aumento del valor de q, lo que coincide con el valor de pzc de la nanopartícula, encontrándose con una carga superficial negativa, logrando así una atracción del cobre en solución y en consecuencia, su adsorción. Finalmente, el valor de q decae hacia pH 5, lo cual puede deberse a la formación de óxidos de cobre, favorecidos por las condiciones de acidez del medio, logrando una disponibilidad menor de cobre catiónico en solución.

Mediante el análisis de los resultados de adsorción con NPM@TiO₂-COOH, teniendo en consideración que se busca producir altos niveles de adsorción trabajando en medios acuosos

ácidos, se seleccionó los valores de pH 3 para los estudios complementarios de cinética, equilibrio de adsorción y para la determinación de algunos parámetros termodinámicos.

5.3.1.2 Cinética de Adsorción

El estudio de la capacidad de carga lograda en el tiempo permite evaluar la velocidad de adsorción de las nanopartículas funcionalizadas, medir parámetros cinéticos, estimar la capacidad de carga en el equilibrio y la determinación de posibles mecanismos de adsorción que controlan el proceso cinético. La adsorción puede estar controlada por la difusión del adsorbato y/o por la reacción química en la superficie con el adsorbente.

Para interpretar de manera más representativa el comportamiento de la cinética adsorción del catión cobre por las nanopartículas de NPM@TiO₂-COOH, se evaluaron diferentes modelos que podrían ajustarse a los datos experimentales. En este trabajo se incluyeron los modelos de pseudo primer orden o de Lagergren, y de pseudo-segundo-orden o de Ho, dado que fueron los que presentaron mejores parámetros de ajuste.

El modelo cinético de pseudo primer orden considera que la difusión del adsorbato desde el seno de la solución acuosa hasta la interfase sólido-líquido es controlado por un mecanismo de transferencia de masa. Este modelo se expresa matemáticamente por la Ecuación 2.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Donde q_t es la capacidad de carga en el tiempo ($\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), t es el tiempo (min), k_1 es la constante de cinética de adsorción (min^{-1}) y q_e es la capacidad de carga en el equilibrio ($\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$).

El modelo de pseudo segundo orden considera que todos los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente son homogéneos y que la capacidad de adsorción depende de dos factores: del número de sitios de adsorción disponibles y de la concentración del adsorbato en la fase acuosa. Este modelo puede ser expresado matemáticamente por la Ecuación 3.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

Donde q_t y q_e son las capacidades de carga en el tiempo y en el equilibrio ($\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), respectivamente, t es el tiempo (min) y k_2 es la constante de cinética ($\text{g}_{\text{Cu}}/\text{mg}_{\text{NPM}} \text{ min}$). En este modelo, cabe señalar que el término $k_2q_e^2$ representa la velocidad de adsorción inicial (v_0). Cuando los datos experimentales se ajustan a este modelo, se asume que la adsorción ocurre principalmente por quimisorción, cuyo tipo de enlace puede ser covalente, iónico o mixto. La cinética de adsorción del catión cobre fue evaluada con las nanopartículas de $\text{NPM@TiO}_2\text{-COOH}$ como material adsorbente. El estudio se realizó contactando 75 mg del adsorbente con 100 mL de alimentación a una concentración de 1000 (mg/L) del metal, ajustado a pH 3 y considerando tiempos para la adsorción en un rango entre 1 y 180 min. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 12, donde los puntos representan las capacidades de carga experimentales y las líneas continuas los distintos modelos cinéticos aplicados.

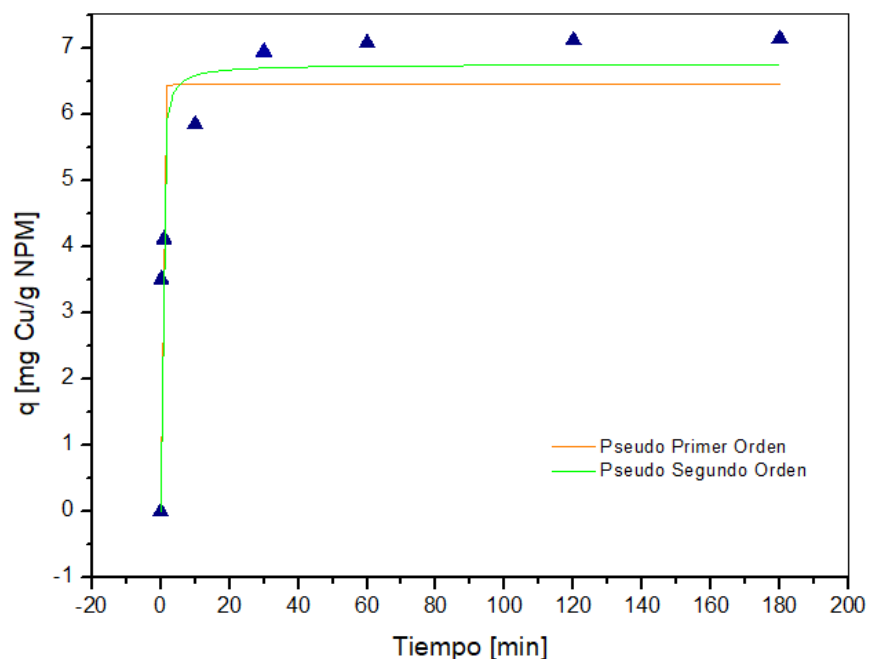


Figura 27. cinética de adsorción de catión cobre por $\text{NPM@TiO}_2\text{-COOH}$ y sus ajustes de modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

En la Figura 27 se observa que la capacidad de carga tiende a subir rápidamente en un corto periodo de tiempo, para luego a un valor máximo alcanzado 1 hora de transcurrida la reacción de adsorción, para finalmente no variar significativamente en tiempos superiores a 1 hora. En

la Tabla 3 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de cada modelo aplicado y sus coeficientes de correlación R^2 y χ^2 , que dan cuenta de la bondad del ajuste.

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los modelos teóricos.

Pseudo primer orden			
q_e	k_1	R^2	χ^2
6,4	3,92	0,8195	1,1749
Pseudo segundo orden			
q_e	k_2	R^2	χ^2
6,8	0,57	0,9116	0,5755

Los parámetros R^2 y χ^2 presentados en la Tabla 3 indicarían que la cinética de adsorción de la especie catiónica de cobre puede ser interpretada de mejor manera mediante un modelo de pseudo segundo orden.

De acuerdo con las premisas de este modelo, la adsorción se realizaría en una única capa, y que esta unión entre la superficie y el adsorbato sería de tipo química, ocurriendo a una velocidad que está gobernada según los sitios de adsorción disponibles. El ácido carboxílico fue planteado como molécula de funcionalización de la $NPM@TiO_2$ específicamente por su capacidad de formar compuestos de coordinación con el cobre, formando tanto complejos monodentados como bidentados. Esta información con respecto a la cinética de adsorción confirmaría la formación de complejos entre cobre (II) y el ácido carboxílico disponible en la superficie de la nanopartícula.

5.3.1.3 Equilibrio de Adsorción

Con el objeto de aplicar diferentes modelos de equilibrio de adsorción, los datos obtenidos en esta sección se expresan como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa (q_e) en función de la concentración del soluto en solución (C_e), ambas obtenidas al equilibrio. Las representaciones gráficas de estas curvas, cuando son realizadas a temperatura constante, reciben el nombre de isotermas de adsorción.

En los modelos de adsorción aplicados a los datos experimentales obtenidos en esta Tesis existen aquellos que tienen un fundamento teórico, como el de Langmuir, otros una base

empírica como el de Freundlich, como también un modelo mixto, como el Langmuir-Freundlich o de Sips.

En términos generales, el modelo de Langmuir se define como un modelo teórico, donde sólo un soluto puede ser absorbido en un sitio, permitiendo únicamente la formación de una monocapa. Además, el modelo considera que el adsorbato no interacciona con otros solutos adsorbidos ni migra por la superficie del adsorbente.

El modelo de Freundlich tiene un origen empírico y representa el proceso de adsorción no ideal y reversible, que no está limitado a la adsorción en monocapa, pudiendo ser aplicado a la adsorción en multicapas. Este modelo toma en consideración distribuciones no uniformes de calores de adsorción sobre superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por interacciones fuertes y que esta fuerza disminuye con el grado de recubrimiento.

El modelo de Sips considera una mezcla de los aspectos teóricos del modelo de Langmuir y aquellos empíricos del modelo de Freundlich, con la finalidad de explicar un comportamiento combinado de adsorción por medio de la formación de una monocapa (en una cantidad finita de adsorbato) y de multicapas.

Se realizaron experimentos de equilibrio de adsorción en función con la concentración del catión cobre para evaluar la capacidad de carga máxima lograda y determinar el tipo de adsorción que presenta el adsorbente NPM@TiO₂-COOH. Los experimentos se realizaron contactando 75 mg de nanopartículas funcionalizadas con 100 mL de solución de alimentación, variando sus concentraciones iniciales entre 10 y 1000 mg/L, durante 60 min con agitación mecánica, tal como se describe en la sección 4.2.3.4. Los resultados obtenidos de los experimentos de equilibrio de adsorción y sus ajustes con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips, se presentan en la Figura 28.

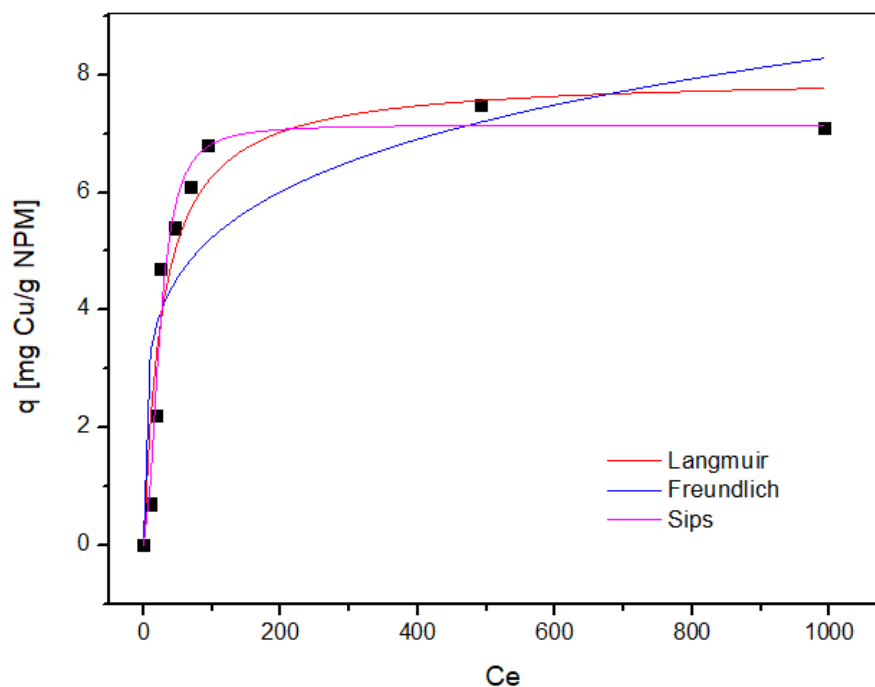


Figura 28. Equilibrio de adsorción de catión cobre por NPM@TiO₂-COOH y sus ajustes de modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

En la Figura 28 se observan las capacidades de carga logradas en los rangos de concentraciones iniciales estudiados. Las líneas continuas representan los ajustes mediante el modelo de Langmuir en color rojo, de Freundlich en color azul y de Sips, o modelo mixto Langmuir-Freundlich en color magenta.

En la Tabla 4 se presentan los parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste con cada modelo aplicado y sus respectivos coeficientes estadísticos de correlación R^2 y χ^2 .

Tabla 4. Parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Langmuir				
q_m	K_L	R^2	χ^2	
7,9	0,04	0,918	0,66	
Freundlich				
n	K_F	R^2	χ^2	
4,99	2,08	0,717	2,27	
Sips				
q_m	K	n	R^2	χ^2
7,15	0,001	0,47	0,974	0,20

Según los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 obtenidos en cada modelo aplicado, el mejor ajuste se logra con el modelo de isoterma de Sips. Con este resultado es posible postular que el mecanismo por el que ocurre la adsorción del catión Cu^{2+} con las nanopartículas funcionalizadas $NPM@TiO_2-COOH$ se produce en una primera instancia por una monocapa y luego por multicapas. Además, se puede afirmar que la adsorción ocurrió en la primera capa por una quimisorción, y que la formación de las capas siguientes fue gobernada por un proceso de fisorción.

5.3.1.4 Estudio de parámetros termodinámicos

El estudio de la dependencia de la temperatura en el proceso de adsorción entrega información termodinámica útil sobre los cambios de entalpía y entropía que se producen. La entalpía (ΔH) indica si el sistema libera ($\Delta H < 0$) o absorbe energía calórica ($\Delta H > 0$), mientras que la entropía (ΔS) si se ordena ($\Delta S < 0$) o desordena ($\Delta S > 0$) este sistema. Además, otro parámetro termodinámico importante que puede ser calculado y que correlaciona las variables mencionadas es la energía libre de Gibbs, que da cuenta sobre si es proceso es favorable ($\Delta G < 0$), desfavorable ($\Delta G > 0$) o se encuentra en equilibrio ($\Delta G = 0$). Este parámetro puede ser calculado mediante la aplicación de la Ecuación 4.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

Para calcular la entalpía y entropía es necesario la utilización de la constante de equilibrio adimensional de adsorción K_d , la cual puede ser obtenida mediante la Ecuación 5.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} C_{H_2O} \quad (6)$$

Donde, q_e es la capacidad de carga en el equilibrio en mg_{Cu}/g_{NPM} , C_e es la concentración de cobre libre en fase acuosa en el equilibrio en mg/L y C_{H_2O} es la concentración del agua pura, $1.000 g/L$. Para obtener la entalpía y entropía es posible interpretar los resultados obtenidos mediante la ecuación de Van't Hoff, graficando logaritmo natural de K_d en función del valor recíproco de la temperatura ($1/T$), como se presenta en la Ecuación 6.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Donde R es la constante de los gases ideales $8,314 (J/mol K)$, T es la temperatura en K . Si $\ln K_d$ vs $1/T$ es una correlación lineal recta, la entropía se obtiene del intercepto en $J/mol K$ y la entalpía de la pendiente en J/mol .

Con el objeto de obtener una referencia de los cambios en los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG para la reacción de adsorción de cobre con $NPM@TiO_2-COOH$, se realizaron estudios de adsorción según se indica en la sección 4.2.3.5.

En la Figura 29 se presentan los resultados del proceso de adsorción de cobre con $NPM@TiO_2-COOH$ a distintas temperaturas y el gráfico obtenido mediante la ecuación de Van't Hoff.

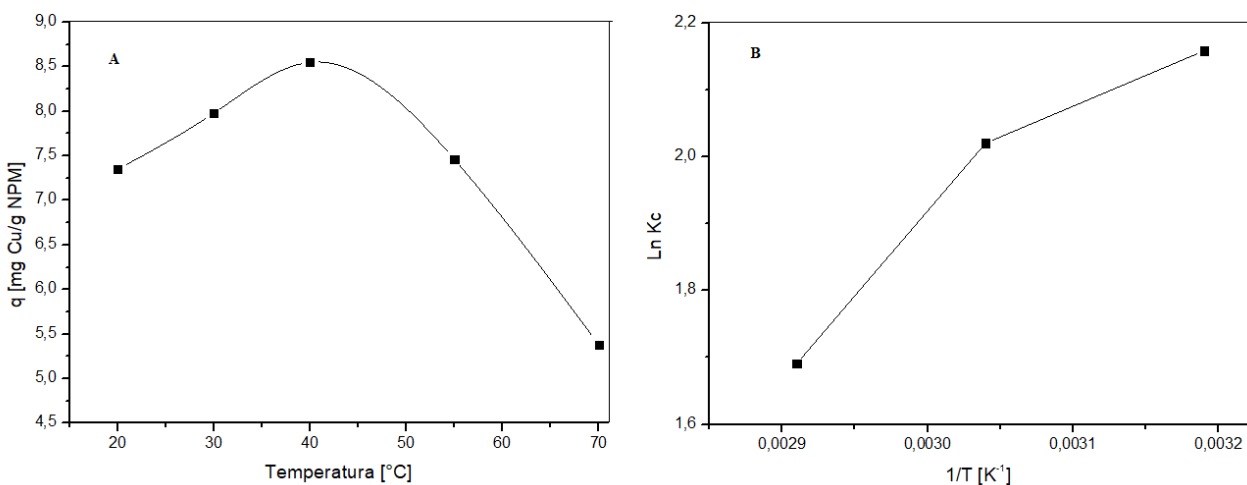


Figura 29. (a) Gráfico de adsorción de cobre en función de la temperatura, (b) Gráfico de Van't Hoff.

En la Figura 29a, se observa un aumento en la capacidad de carga hasta los 40 °C, donde se alcanza un valor máximo de 8,5 mg Cu/g_{NPM}, y posteriormente una disminución en el rango de 40 °C y 70 °C. Se aplicó la ecuación de Van't Hoff entre 40 °C y 70 °C, cuyos resultados se presentan en la Figura 29b. En esta figura se observa una línea recta con pendiente positiva y un intercepto negativo, lo que indicaría de manera preliminar que el proceso es exotérmico con una disminución en la entropía global del sistema.

En la Tabla 5 se presentan los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG obtenidos del proceso de adsorción de cobre con NPM@TiO₂-COOH.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de cobre por NPM@TiO₂-COOH.

Temperatura [K]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol K]	ΔG [kJ/mol]
313	-13,655	-0,026	-5,648
328			-5,264
343			-4,881

Los parámetros termodinámicos obtenidos indican que la entalpía del proceso global de adsorción de cobre es de -13,655 kJ/mol, teniendo un proceso exotérmico, que además tiende

al orden del sistema con una disminución de entropía de $-0,026$ kJ/mol K, y que, según los valores de ΔG obtenidos, es espontánea en el rango de temperaturas estudiado.

En términos generales, algunos autores han considerado que cambios en los calores de adsorción (ΔH) en el rango de 0 y -20 kJ/mol la interacción que predomina está dada por una fisisorción, mientras que en el rango de -80 y -400 kJ/mol por quimisorción. En consideración a esta clasificación y de acuerdo con los valores obtenidos, el proceso de adsorción de cobre con las nanopartículas NPM@TiO₂-COOH en el rango de temperaturas de 40°C y 70 °C sería, principalmente, del tipo adsorción física. Esto puede deberse a la formación de multicapas formadas por mecanismos de fisisorción posterior a la primera capa que fue formada por mecanismo de quimisorción.

5.3.2 Adsorción con NPM@TiO₂-CNOH

La nanopartícula NPM@TiO₂-CNOH, con grupo funcional oxima en su superficie fue diseñada con el objeto de disponer de un material adsorbente de la especie catiónica cobre (Cu²⁺).

Para este material sintetizado se realizaron los mismos estudios que para el material NPM@TiO₂-COOH.

5.3.2.2 Efecto del pH en la adsorción

Se realizó un estudio preliminar del efecto que tiene el pH de la fase acuosa en la capacidad de adsorción de cobre por la nanopartícula NPM@TiO₂-CNOH. Debido a que el cobre precipita a pH superiores a 5-6, se realizó el estudio del efecto en el rango de pH entre 1 y 5. Para dichos experimentos, se contactaron 75 mg de material adsorbente con 50 mL de solución de alimentación de Cu²⁺, de una concentración de 50 mg/L, tal como se describe en la sección 4.2.3.1. Los resultados de las capacidades de carga obtenidas en función del pH se presentan en la Figura 30.

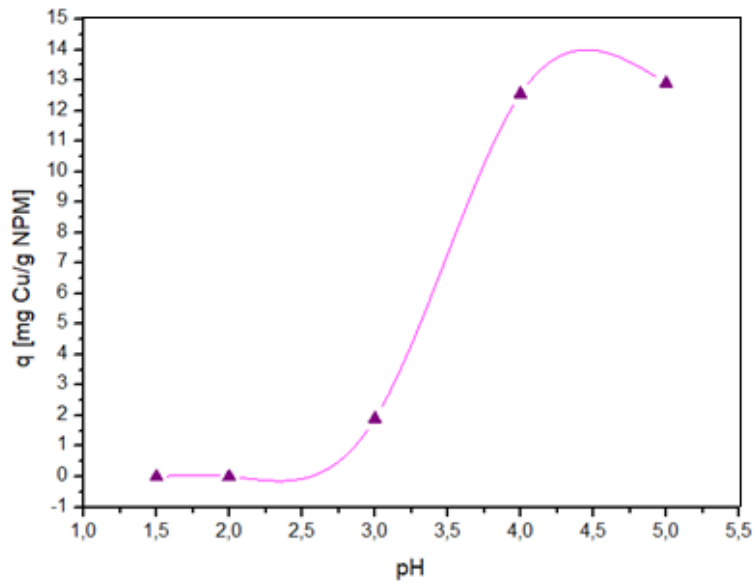


Figura 30. Efecto del pH en la adsorción de cobre por NPM@TiO₂-CNOH.

En la Figura 30 se observa la capacidad de adsorción del catión cobre lograda en el rango de pH entre 1 y 5.

La curva obtenida da cuenta de un aumento en la capacidad de carga a medida que se incrementa el pH, obteniéndose valores cercanos a 0 entre pH 1 y 2, para luego aumentar drásticamente a pH 4 y 5, con un valor máximo de q cercano a 13 mg Cu/g NPM. Los valores casi nulos de adsorción de cobre a valores de pH menores a 2 pueden explicarse por la carga positiva de la capa superficial de la nanopartícula, lográndose una repulsión electrostática que impide una correcta adsorción de los iones Cu⁺² sobre el material. Luego, entre pH 3 y 5 se puede observar un aumento del valor de q, lo que coincide con el valor de pzc de la nanopartícula, encontrándose con una carga superficial negativa, logrando así una atracción del cobre en solución y en consecuencia, su adsorción.

Según la información obtenida, se seleccionó el valor de pH 4 para los estudios complementarios de cinética, equilibrio de adsorción y para la determinación de algunos parámetros termodinámicos.

5.3.2.3 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción del catión cobre fue evaluada con las nanopartículas de NPM@TiO₂-CNOH como material adsorbente. El estudio se realizó contactando 75 mg del adsorbente con 50 mL de alimentación a una concentración de 50 (mg/L) del ion Cu²⁺, ajustado a pH 4 y considerando tiempos para la adsorción en un rango entre 1 y 180 min. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 31, donde los puntos representan las capacidades de carga experimentales y las líneas continuas los distintos modelos cinéticos aplicados.

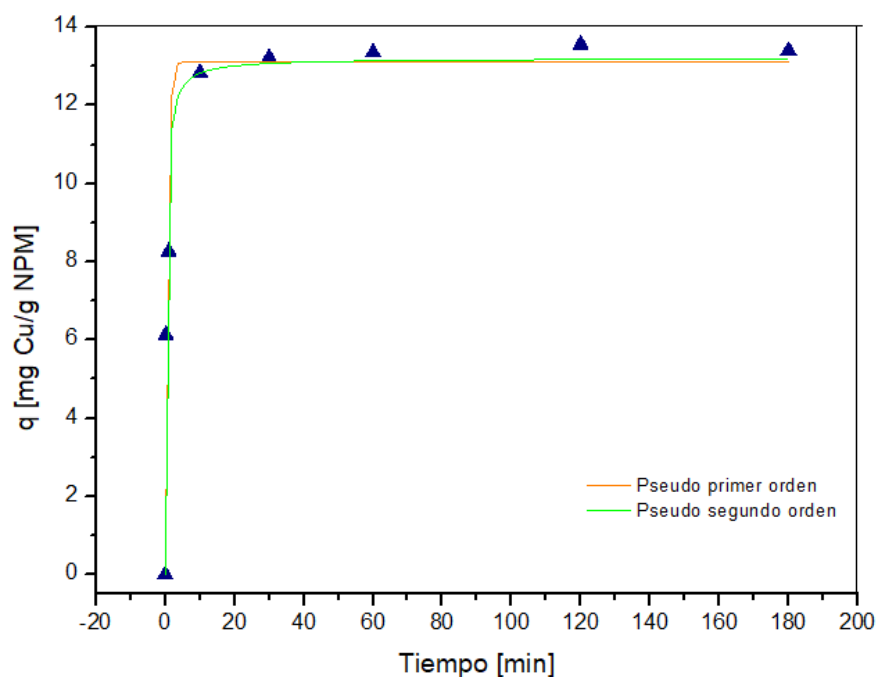


Figura 31. Cinética de adsorción de catión cobre por NPM@TiO₂-CNOH y sus ajustes de modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

En la Figura 31 se observa que la capacidad de carga tiende a subir rápidamente en un corto periodo de tiempo, para luego alcanzar un valor máximo a los 20 minutos de transcurrida la reacción de adsorción, para finalmente no variar significativamente en tiempos superiores a 1 hora.

En la Tabla 6 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de cada modelo aplicado y sus coeficientes de correlación R^2 y χ^2 , que dan cuenta de la bondad del ajuste.

Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los modelos teóricos.

Pseudo primer orden.

Pseudo primer orden			
q_e	k_1	R^2	χ^2
13,13	1,48	0,8965	2,5404

Pseudo segundo orden			
q_e	k_2	R^2	χ^2
13,20	0,26	0,9577	1,0371

Los parámetros estadísticos presentados en la Tabla 6 indicarían que la cinética de adsorción de la especie catiónica de cobre puede ser interpretada de mejor manera mediante un modelo de pseudo segundo orden, obteniéndose mejores valores tanto de R^2 y χ^2 para dicho modelo. Tal como se discutió en la sección 5.3.1.2., el proceso de adsorción estaría gobernado por una cinética de reacción interfacial de segundo orden (quimisorción), sobre una superficie homogénea, cuyos sitios activos presentan un mismo nivel de energía de adsorción. Esta adsorción se realizaría en una única capa, y que esta unión entre la superficie y el adsorbato sería de tipo química, ocurriendo a una velocidad que está gobernada según los sitios de adsorción disponibles. Al igual que la elección del ácido carboxílico como grupo orgánico de funcionalización, el grupo oxima se eligió por la capacidad de formar complejos con el catión cobre, específicamente queriendo emular un compuesto β -hidroxioxímico, típico de extractantes orgánicos convencionales utilizados en la minera del cobre, tales como los de la serie LIX. Estos compuestos han sido ampliamente estudiados como extractantes eficientes y selectivos de cobre en soluciones acuosas, formando complejos con geometría cuadrado planar. La información de que la cinética de adsorción es gobernada por un proceso de Quimisorción sugiere la formación de tales complejos, lográndose así el objeto de la síntesis de este material.

5.3.2.4 Equilibrio de adsorción

Se realizaron experimentos de equilibrio de adsorción en función con la concentración del catión cobre para evaluar la capacidad de carga máxima lograda y determinar el tipo de adsorción que presenta el adsorbente NPM@TiO₂-CNOH. Los experimentos se realizaron contactando 75 mg de nanopartículas funcionalizadas con 50 mL de solución de alimentación, variando sus concentraciones iniciales entre 10 y 100 mg/L de ion Cu⁺², durante 30 min con

agitación mecánica, tal como se describe en la sección 4.2.3.4. Los resultados obtenidos de los experimentos de equilibrio de adsorción y sus ajustes con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips, se presentan en la Figura 32.

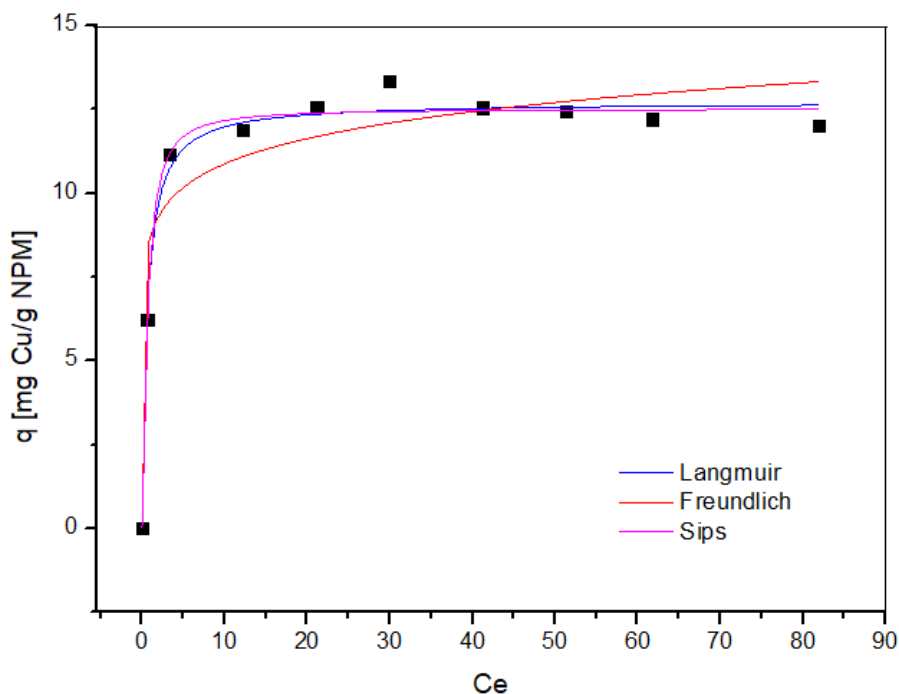


Figura 32. Equilibrio de adsorción de catión cobre por NPM@TiO₂-COOH y sus ajustes de modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

En la Figura 32 se observan las capacidades de carga logradas en los rangos de concentraciones iniciales estudiados. Las líneas continuas representan los ajustes mediante el modelo de Langmuir en color rojo, de Freundlich en color azul y de Sips, o modelo mixto Langmuir-Freundlich en color magenta.

En la Tabla 7 se presentan los parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste con cada modelo aplicado y sus respectivos coeficientes estadísticos de correlación R^2 y χ^2 .

Tabla 7. Parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Langmuir				
q_m	K_L	R^2	χ^2	
12,71	1,62	0,988	0,202	
Freundlich				
n	K_F	R^2	χ^2	
10,36	8,70	0,916	1,447	
Sips				
q_m	K	n	R^2	χ^2
12,52	1,76	0,77	0,989	0,182

Según los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 obtenidos en cada modelo aplicado, el mejor ajuste se logra con el modelo de isoterma de Sips. Con este resultado es posible postular que el mecanismo por el que ocurre la adsorción del catión cobre con las nanopartículas funcionalizadas NPM@TiO₂-CNOH se produce en una primera instancia por una monocapa y luego por multicapas.

5.3.2.5 Estudio de parámetros termodinámicos

Al igual que en la sección 5.3.1.4, con el objeto de obtener una referencia de los cambios en los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG para la reacción de adsorción de cobre con NPM@TiO₂-COOH, se realizaron estudios de adsorción según se indica en la sección 4.2.4.5. En la Figura 33 se presentan los resultados del proceso de adsorción de cobre con NPM@TiO₂-CNOH a distintas temperaturas y el gráfico obtenido mediante la ecuación de Van't Hoff.

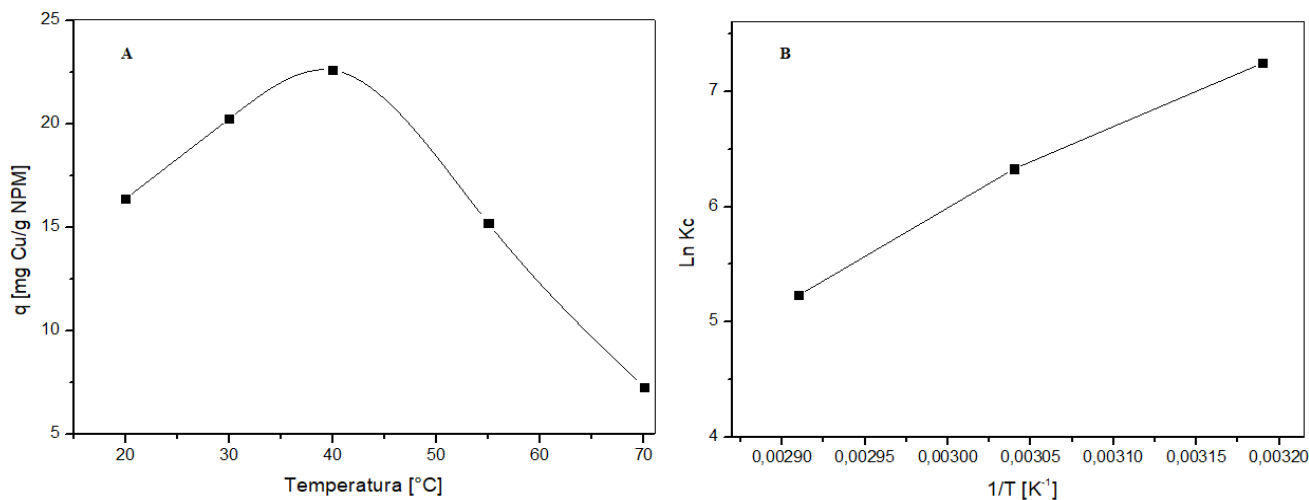


Figura 33. (A) Gráfico de adsorción de cobre en función de la temperatura. (B) Gráfico de Van't Hoff.

En la Figura 33 (A) se observa un aumento en la capacidad de carga hasta los 40 °C, donde se alcanza un valor máximo, y posteriormente una disminución entre 40 °C y 70 °C. Esta variación en el comportamiento indicaría un cambio en el mecanismo de adsorción entre ambos intervalos de temperaturas. Se aplicó la ecuación de Van't Hoff entre 40°C y 70 °C, cuyos resultados se presentan en la Figura 33 (B). En esta figura se observa una línea recta con pendiente positiva y un intercepto negativo, lo que indicaría de manera preliminar que el proceso es exotérmico con una disminución en la entropía global del sistema.

En la Tabla 8 se presentan los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG obtenidos del proceso de adsorción de cobre con el adsorbente NPM@TiO₂-CNOH.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de cobre por NPM@TiO₂-CNOH.

Temperatura [K]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol K]	ΔG [kJ/mol]
313	-59,751	-0,130	-19,087
328			-17,139
343			-15,190

Los resultados obtenidos para el estudio termodinámico indican que el proceso global de adsorción de cobre es exotérmico con un valor de entalpia de $-59,751 \text{ kJ/mol}$, que el sistema tiende a ordenarse con una disminución de entropía de $-0,130 \text{ kJ/mol K}$, y un proceso de adsorción favorable para todos los casos.

En consideración a la clasificación discutida en la sección 5.3.1.4., y de acuerdo con los valores obtenidos para la entalpia, el proceso de adsorción de cobre con las nanopartículas $\text{NPM@TiO}_2\text{-CNOH}$ en el rango de temperaturas de 40°C y 70°C sería, principalmente, del tipo adsorción física. Esto puede deberse, al igual que para la adsorción de cobre por $\text{NPM@TiO}_2\text{-COOH}$, a la formación de multicapas formadas por mecanismos de fisisorción posteriores a la primera capa que fue formada por mecanismo de quimisorción.

6 CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en esta Tesis de Magíster en Química y a partir de los resultados obtenidos y su correspondiente discusión, es posible concluir lo siguiente:

Fue posible sintetizar exitosamente nanopartículas de magnetita y recubrirlas con dióxido de titanio en su forma cristalina conocida como anatasa. Este material obtuvo resultados satisfactorios en parámetros tales como tamaño de partícula, respuesta a un campo magnético externo, dispersión en fase acuosa y resistencia química a medios fuertemente ácidos. Este material fue utilizado como precursor para la obtención de dos tipos de nanopartículas, una con funcionalidad ácido carboxílico, y otra con funcionalidad oxima, ambas aptas y adecuadas para la adsorción de cobre (II) en fase acuosa. Estas funcionalidades se obtuvieron siguiendo distintas rutas sintéticas, tales que permitieran una formación de un enlace químico entre los grupos OH superficiales de la red cristalina de la anatasa y las moléculas de interés.

Los productos de síntesis fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tales como FT-IR, potencial zeta, HR-TEM, VSM y TGA. Un análisis de los resultados obtenidos por dichas técnicas permitió determinar que las nanopartículas funcionalizadas tienen un diámetro aproximado de 14 nm, con una capa de anatasa de 3 nm de grosor aproximadamente, que el recubrimiento orgánico corresponde a un 20-22% del peso total del material, y que tienen un comportamiento superparamagnético con una saturación magnética entre de 2 y 3 emu/g, siendo esta bastante menor con respecto a la nanopartícula de magnetita sin recubrir, pero manteniendo una respuesta a un campo magnético externo apta para su separación en un medio acuoso y un comportamiento superparamagnético.

En cuanto a la cinética de adsorción, para la nanopartícula con funcionalidad ácido carboxílico se encontró una velocidad de adsorción relativamente rápida, alcanzado el valor máximo de capacidad de carga cercano a 1 hora transcurrida la reacción, el cual tuvo un valor aproximado de $7 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$. En el caso de la nanopartícula funcionalizada con oxima la cinética se mostró más rápida, requiriéndose alrededor de 20 minutos para alcanzar el valor máximo de capacidad de carga, con un valor aproximado de $13 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$.

El estudio cinético de la adsorción para ambos materiales mostró un ajuste al modelo de pseudo segundo orden, interpretando así que las adsorciones ocurren sobre una superficie homogénea, cuyos sitios activos presentan un mismo nivel de energía de adsorción, que se realizaría en una única capa, y que esta unión entre la superficie y el adsorbato sería de tipo química, ocurriendo a una velocidad que está gobernada según los sitios de adsorción disponibles.

El estudio de equilibrio de adsorción de Cu (II) para ambos materiales indicó que las adsorciones se ajustaron de mejor manera al modelo mixto Langmuir-Freundlich, o modelo de Sips. Estos datos permiten afirmar que los iones de cobre se unen a la superficie del material en una monocapa, para luego formar multicapas sucesivas.

Basados en los valores de ΔG obtenidos entre -5,648 y -19,87 kJ/mol del estudio termodinámico se determinó que el comportamiento de adsorción de los iones con NPM@TiO₂-COOH y con NPM@TiO₂-CNOH son muy similares, siendo espontaneo en todos los casos estudiados. El análisis de la entalpia de adsorción nos permite aseverar que el proceso de adsorción de cobre por ambas nanopartículas ocurre predominantemente por una adsorción de tipo física, en un proceso exotérmico y que tiende al orden.

En vista de los estudios cinéticos, de equilibrio y termodinámicos, se puede concluir que ambas nanopartículas son capaces de adsorber satisfactoriamente el catión cobre desde soluciones acuosas, siendo la NPM@TiO₂-CNOH más eficiente en cuanto a la capacidad de carga máxima obtenida y a la velocidad de adsorción.

7 BIBLIOGRAFIA

1. Jain M, Kumar D, Chaudhary J, Kumar S, Sharma S, Singh Verma A. Review on E-waste management and its impact on the environment and society. *Waste Management Bulletin*. 2023 Dec 1;1(3):34–44.
2. Rautela R, Yadav BR. E-waste policies, regulation and legislation in developed and developing countries. *Global E-waste Management Strategies and Future Implications*. 2023 Jan 1;209–27.
3. E-waste Volume II E-waste Management Manual.
4. Kaya M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*. 2016 Nov 1;57:64–90.
5. Tuncuk A, Stazi V, Akcil A, Yazici EY, Devci H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner Eng*. 2012 Jan 1;25(1):28–37.
6. Wang Z, Guo S, Ye C. Leaching of Copper from Metal Powders Mechanically Separated from Waste Printed Circuit Boards in Chloride Media Using Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Procedia Environ Sci*. 2016 Jan 1;31:917–24.
7. Trivedi A, Hait S. Fungal bioleaching of metals from WPCBs of mobile phones employing mixed *Aspergillus* spp.: Optimization and predictive modelling by RSM and AI models. *J Environ Manage*. 2024 Jan 1;349:119565.
8. Guimarães YF, Santos ID, Dutra AJB. Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process. *Hydrometallurgy*. 2014 Oct 1;149:63–70.
9. Zheng Q, Zeng L, Cao Z, Wu S, Li Q, Wang M, et al. A green and efficient process for the stepwise extraction of Cu, Ni, Co, Mn, and Li from hazardous waste with a novel solvent extraction system of D2EHPA-NNPA. *Green Chemistry*. 2023 Nov 27;25(23):10020–32.
10. Li F, Li X, Shi L, Li X, Liang D, Wei Y, et al. Solvent extraction of scandium from leaching solution of red mud roasted with ammonium sulfate using D2EHPA/TBP☆. *Journal of Rare Earths*. 2023 Dec 19;
11. Grymonprez B, Lommelen R, Bussé J, Binnemans K, Riaño S. Solubility of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) in aqueous electrolyte solutions: Studies relevant to liquid-liquid extraction. *Sep Purif Technol*. 2024 Apr 1;333:125846.
12. Yoshida W, Goto M. Ternary extractant system consisting of PC-88A, TOPO, and Versatic 10 for recovery of scandium(III) from nickel laterite processing liquors. *Hydrometallurgy*. 2023 Mar 1;217:106024.
13. Rohman AD, Subagja R, Milandia A, Yanto WF, Salim AQ, Pratama NH, et al. Solvent extraction of cobalt from artificial nickel sulphate solution using PC-88A organic solution as extractant. *Mater Today Proc*. 2024 Mar 21;

14. Wang H, Kuang S, Liao W. Synergistic extraction and separation of thorium from rare earths in chloride media using mixture of Cextrant 230 and Cyanex 923. *Journal of Rare Earths*. 2024 Apr 1;42(4):759–67.
15. Pahla G, Ntuli F, Magwa N. New experimental findings on the separation of cobalt and nickel from an ammonia-ammonium-based leach liquor using ammonium-saponified Cyanex 272. *S Afr J Chem Eng*. 2024 Jul 1;49:1–10.
16. Dashti S, Shakibania S, Rashchi F, Ghahreman A. Synergistic, extractive, and selective separation of light, medium, and heavy rare earth elements using Cyanex 572 and Alamine 336 from a chloride medium. *Miner Eng*. 2023 Dec 1;204:108447.
17. Hu J, Wang S, Hu H, Li H, Peng K, Liu D, et al. Improvement of separation efficiency of Cu(II) and Ni(II) in ammoniacal solutions by antagonistic effect of Aliquat336 on LIX84I. *Sep Purif Technol*. 2013 Oct 30;118:828–34.
18. Panda S, Parhi PK, Pradhan N, Mohapatra UB, Sukla LB, Park KH. Extraction of copper from bacterial leach liquor of a low grade chalcopyrite test heap using LIX 984N-C. *Hydrometallurgy*. 2012 Jun 1;121–124:116–9.
19. Wang LY, Lee MS. Separation of zirconium and hafnium from nitric acid solutions with LIX 63, PC 88A and their mixture by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2014 Dec 1;150:153–60.
20. Cao H, Ning P, Zhang Y. Stability of the interfacial crud produced during the extraction of vanadium and chromium. *Hydrometallurgy*. 2013 Feb 1;133:156–60.
21. Eniola JO, Sizirici B, Stephen S, Yildiz I, Khaleel A, El Fadel M. A new synthesis route of hydrothermally carbonized Na₂CO₃ activated bentonite-clay as a novel adsorbent for cadmium removal from wastewater. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2024 May 15 [cited 2024 May 15];127960. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358662401699X>
22. Alabi AH, Adekunle VA, Azeez AA, Akinwale BW, Olanrewaju CA, Oladoye PO, et al. Sequestration of divalent heavy metal ions from aqueous environment by adsorption using biomass-bentonite composites as potential adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Nano-Structures & Nano-Objects* [Internet]. 2024 May 1 [cited 2024 May 15];38:101183. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352507X24000945>
23. Salih SS, Shihab MA, Mohammed HN, Kadhom M, Albayati N, Ghosh TK. Chitosan-vermiculite composite adsorbent: Preparation, characterization, and competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions. *Journal of Water Process Engineering*. 2024 Mar 1;59:105044.
24. Lobo CC, Colman Lerner JE, Bertola NC, Zaritzky NE. Synthesis and characterization of functional calcium-phosphate-chitosan adsorbents for fluoride removal from water. *Int J Biol Macromol*. 2024 Apr 1;264:130553.

25. Olorunnisola D, Olorunnisola CG, Otitoju OB, Okoli CP, Rawel HM, Taubert A, et al. Cellulose-based adsorbents for solid phase extraction and recovery of pharmaceutical residues from water. *Carbohydr Polym.* 2023 Oct 15;318:121097.
26. Wu X, Wang Z, Shao G, Qin B, Wang Y, Wang T, et al. Supramolecular cellulose-based heavy metal adsorbent for efficient and accurate removal of cobalt (II) for water treatment. *React Funct Polym.* 2024 Jan 1;194:105759.
27. Hasanin MS, Bassyouni M, El-Hadek MA, Abdelhameed RM. Comparative study of green formulated nano-adsorbent based biopolymers and carbon activated with metal nanoparticles. *Diam Relat Mater.* 2024 Mar 1;143:110857.
28. Khamkeaw A, Sanprom W, Phisalaphong M. Activated carbon from bacterial cellulose by potassium hydroxide activation as an effective adsorbent for removal of ammonium ion from aqueous solution. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 2023 Dec 1;8:100499.
29. de Paula N, Maraschin M, Knani S, de Oliveira JT, Agustini CB, F ris LA, et al. Ozone-treated activated alumina as an alternative adsorbent to remove fluoride from water: Conventional and Bayesian approaches to evaluate the isotherms, kinetics, and thermodynamics. *J Environ Chem Eng.* 2023 Dec 1;11(6):111403.
30. Fawzy MM, Salem HM, Orabi AH, Ibrahim SS. Preparation of gamma alumina nanoparticles from kaolinitic sandstone and their application as a selective adsorbent for REEs from liquid waste. *Hydrometallurgy.* 2022 Aug 1;213:105940.
31. Wang M, Wen B, Fan B, Zhang H. Study on adsorption mechanism of silicate adsorbents with different morphologies and pore structures towards formaldehyde in water. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2020 Aug 20;599:124887.
32. Lin Y, Zhang X, Wang Y, Shi E, Lin H, Chen G. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from irrigation water and replenishment of mineral nutrients using a low-cost mineral adsorbent derived from potassium-rich aluminum silicates. *J Environ Chem Eng.* 2023 Apr 1;11(2):109282.
33. Kim Y, Lee S, Kim CM, Jang A. Evaluation of various factors influencing dynamic membrane formation and performance using metal oxide adsorbent. *Desalination.* 2024 Mar 1;572:117117.
34. Yang Y, Hao X, Sun Z, Chen Y, Xu Z, Zhao W. Fabrication of metal oxides-based adsorbents for SO₂ capture with equimolar adsorption. *Chemical Engineering Journal.* 2024 Apr 15;486:150106.
35. Inestrosa-Izurieta MJ, Vilches D, Urz a JI. Tailored synthesis of iron oxide nanoparticles for specific applications using a statistical experimental design. *Heliyon.* 2023 Nov 1;9(11):e21124.
36. El Rabey HA, Almutairi FM, Tayel AA, Alalawy AI, Mohammed GM, Aljohani MM, et al. Magnetic biopolymers' nanocomposites from chitosan, lignin and phycosynthesized

- iron nanoparticles to remediate water from polluting oil. *Int J Biol Macromol*. 2023 Nov 1;251:126318.
37. Khalil TE, Elhusseiny AF, Ibrahim NM, El-dissouky A. Unexpected effect of magnetic nanoparticles on the performance of aqueous removal of toxic Cr(VI) using modified biopolymer chitosan. *Int J Biol Macromol*. 2021 Feb 15;170:768–79.
 38. Farooq A, Patoary MK, Zhang M, Mussana H, Li M, Naeem MA, et al. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. *Int J Biol Macromol*. 2020 Jul 1;154:1050–73.
 39. Zong P, Wang S, Zhao Y, Wang H, Pan H, He C. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2013 Mar 15;220:45–52.
 40. Zhang JH, Zhu T, Li N, Xu CW. Glycerol Electrooxidation on Au Supported on Carbon Spheres by Stöber Method in Alkaline Medium. *Int J Electrochem Sci*. 2013 Jul 1;8(7):9508–17.
 41. Han F, Wang M, Liu W, Song W. Recovery of sulfuric acid and iron from titanium dioxide waste acid by membrane electrolysis combined with selective electrodialysis. *Sep Purif Technol*. 2024 Sep 20;344:127199.
 42. Moeini-Eghbali N, Eshghi H. Immobilized nickel nanoparticles on modified magnetic titanium dioxide: A proficient and eco-friendly nanocatalyst for the green A3-coupling synthesis of propargylamines. *J Mol Struct*. 2024 Jun 5;1305:137727.
 43. Yasir AT, Benamor A, Ba-Abbad M, Hawari AH. Performance of polysulfone ultrafiltration membranes incorporating graphene oxide nanoparticles functionalized with different generations of poly(amido amine). *Journal of Water Process Engineering*. 2024 Apr 1;60:105095.
 44. Migliardini F, Califano V, Perretta G, Invigorito C, Pedrazzo AR, Ausanio G, et al. Synthesis of core-shell magnetic mesoporous silica nanoparticles to disperse amine functionalities for post-combustion carbon dioxide capture. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2023 Dec 1;153:105237.
 45. Liu X, Tian J, Li Y, Sun N, Mi S, Xie Y, et al. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. *J Hazard Mater*. 2019 Jul 5;373:397–407.
 46. Bastos P, Trindade F, Ferreira R, Leite-Moreira A, Falcão-Pires I, Manadas B, et al. EDTA-functionalized magnetic nanoparticles: A suitable platform for the analysis of low abundance urinary proteins. *Talanta*. 2017 Aug 1;170:81–8.
 47. Poupart R, Le Droumaguet B, Guerrouache M, Carbonnier B. Copper nanoparticles supported on permeable monolith with carboxylic acid surface functionality: Stability and catalytic properties under reductive conditions. *Mater Chem Phys*. 2015 Aug 1;163:446–52.

48. Ramírez-Ayala MF, Herrera-González AM, Trejo-Carbajal N, Guerrero AL, Vargas-Ramírez M, García-Serrano J. One-step synthesis and stabilization of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles with an ion-exchange polymer contained amide and carboxylic acid functional groups. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2022 Aug 20;647:129069.
49. Kanchana US, Jose J, Ali N, AlAsmari AF, Khalid Parvez M, Mathew T V. Tailoring ZnO nanoparticles for biomedical applications: Surface functionalization of ZnO nanoparticles with 2-oxo-2H-chromene-3-carboxylic acid coupled beta-cyclodextrin for enhanced antimicrobial and anticancer effect. *Inorg Chem Commun.* 2024 May 1;163:112363.
50. Golmohammadi M, Honarmand M, Esmaeili A. Biosynthesis of ZnO nanoparticles supported on bentonite and the evaluation of its photocatalytic activity. *Mater Res Bull.* 2022 May 1;149:111714.
51. Rostamzadeh D, Sadeghi S. Ni doped zinc oxide nanoparticles supported bentonite clay for photocatalytic degradation of anionic and cationic synthetic dyes in water treatment. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2022 Oct 1;431:113947.
52. Ramírez O, Bonarredd S, Saldías C, Leiva A, Díaz Díaz D. Highly efficient and reusable CuAu nanoparticles supported on crosslinked chitosan hydrogels as a plasmonic catalyst for nitroarene reduction. *Environ Res.* 2024 Apr 15;247:118204.
53. Li H, Ji H, Cui X, Che X, Zhang Q, Zhong J, et al. Kinetics, thermodynamics, and equilibrium of As(III), Cd(II), Cu(II) and Pb(II) adsorption using porous chitosan bead-supported MnFe₂O₄ nanoparticles. *Int J Min Sci Technol.* 2021 Nov 1;31(6):1107–15.
54. Yang K, Peng H, Wen Y, Li N. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Appl Surf Sci.* 2010 Mar 1;256(10):3093–7.
55. Praveen P, Viruthagiri G, Mugundan S, Shanmugam N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol-gel route. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2014 Jan 3;117:622–9.
56. N. Jameel Z, J. Haider A, Y. Taha S. Synthesis of TiO₂ Nan particles by Using Sol-Gel Method and Its Applications as Antibacterial Agents. *Engineering and Technology Journal.* 2014 Mar 1;32(3B):418–26.
57. Rajendran K, Samy Balakrishnan G, Kalirajan J. Synthesis of Magnetite Nanoparticles for Arsenic Removal from Ground Water Pond [Internet]. Vol. 8, *International Journal of PharmTech Research CODEN (USA): IJPRIF.* 2015. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/280881854>
58. Alguacir FJ. Los agentes de extracción del cobre. *Asociaciones en la fase orgánica* [Internet]. Available from: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>

