

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



“ADSORCIÓN DE ESPECIES DE MOLIBDENO, RENIO, CROMO, COBRE, LANTANO Y CERIO MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECUBIERTAS CON SÍLICE Y FUNCIONALIZADAS CON BETAÍNA”

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

Ian Pablo Alfaro Medel

Director de Tesis: Dr. Carlos Basualto Flores

**Santiago, Chile
2018**

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 Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

IAN PABLO ALFARO MEDEL

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Química Metalúrgica y Título de Químico, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:

Dr. Carlos Basualto F.

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Javier Morales V.

Dr. Felipe Oyarzún A.

Dr. César Sáez N.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi pareja Natalia por el apoyo que me dio durante todo el proceso de Magíster, a mis hermanos Aldo y Catalina y mi madre Rossy por entenderme en mis momentos de mayor estrés, dándome espacio cuando más lo necesitaba. También a mi padre Gino por enseñarme la importancia de los estudios y que a pesar de los problemas económicos siempre se puede encontrar una solución.

Agradezco a mis amigos de toda la vida Nico, Andrés, Miguel, Sáez, Celis, Rolo y Pollo por escucharme y aconsejarme en mis momentos más difíciles, y siempre demostrar interés en mi progreso en la Universidad.

Gracias a mi Director de Tesis Carlos Basualto por guiarme en mi investigación, entregarme sus conocimientos y siempre estar presente a la hora de analizar mis resultados.

Por otro lado, quiero agradecer a la gente del laboratorio de Operaciones Unitarias, principalmente a José por ayudarme cada vez que se presentaba un problema, a Feña por su disposición al momento de necesitar los elementos esenciales para desarrollar los experimentos de mi Tesis y a Pablo por su buena voluntad al momento de necesitar su ayuda. También agradezco al Prof. Fernando Valenzuela por ser un pilar fundamental en el laboratorio y a cada uno de los compañeros con los que forme amistad: Briso, Lore, Vivi, Leo, Joaquín, Geraldine y Fabi.

Gracias a mis grandes amigos de la Universidad Kami, Naty, Ulises y Pato por acompañarme en toda mi etapa de Pregrado y Postgrado, que sin ustedes mi vida universitaria no hubiese sido igual.

Finalmente agradezco a cada una de las personas que conocí en la Universidad y a mis familiares más cercanos por siempre estar motivándome a seguir adelante.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	III
TABLA DE CONTENIDOS.....	IV
RESUMEN	VIII
SUMMARY	X
1. INTRODUCCION	1
2. HIPOTESIS.....	8
3. OBJETIVOS.....	9
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	9
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
4. MATERIALES Y MÉTODOS	10
4.1. EQUIPOS Y MATERIALES	10
4.1.1. <i>Equipos e Instrumentos</i>	10
4.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	11
4.2.1. <i>Reactivos</i>	11
4.2.2. <i>Síntesis de los Adsorbentes</i>	12
4.2.2.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM)	12
4.2.2.2. Recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con una capa de sílice (NPM@SiO ₂)	12
4.2.2.3. Síntesis de nanopartículas funcionalizadas mediante reacción química	13
4.2.2.3.1. Funcionalización con grupo amonio cuaternario (NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺).....	13
4.2.2.3.2. Funcionalización con grupo ácido carboxílico (NPM@SiO ₂ -COOH).....	14
4.2.3. <i>Caracterización de las nanopartículas</i>	14
4.2.3.1. Determinación del potencial zeta	14
4.2.3.2. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)	14
4.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	14
4.2.3.4. Análisis de estabilidad térmica (TGA)	15
4.2.3.5. Curvas de magnetismo	15
4.2.3.6. Experimento de estabilidad química de las nanopartículas recubiertas	15
4.2.4. <i>Experimentos de Adsorción</i>	15
4.2.4.1. Estudios del efecto pH en la adsorción	15
4.2.4.2. Experimentos de cinética de adsorción	15
4.2.4.3. Experimentos de equilibrio de adsorción	16
4.2.4.4. Experimentos de equilibrio de adsorción a temperatura variable	16

4.2.4.5.	Cuantificación de los iones en estudio	16
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
5.1.	SÍNTESIS DE LOS ADSORBENTES NPM@SiO ₂ -NR ₃ + Y NPM@SiO ₂ -COOH.....	17
5.1.1.	<i>Síntesis y resistencia química de magnetita recubierta con sílice</i>	17
5.1.2.	<i>Funcionalización de nanopartículas de magnetita</i>	20
5.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES SINTETIZADOS	25
5.2.1.	<i>Análisis HR-TEM</i>	25
5.2.2.	<i>TGA</i>	28
5.2.3.	<i>EDS</i>	29
5.2.4.	<i>Análisis Magnético</i>	31
5.3.	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN	34
5.3.1.	<i>Adsorción con la nanopartícula NPM@SiO₂-NR₃+</i>	<i>35</i>
5.3.1.1.	<i>Efecto del pH en la adsorción</i>	<i>37</i>
5.3.1.2.	<i>Cinética de adsorción</i>	<i>39</i>
5.3.1.3.	<i>Equilibrio de adsorción</i>	<i>43</i>
5.3.2.	<i>Adsorción con la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH</i>	<i>48</i>
5.3.2.1.	<i>Efecto del pH en la adsorción</i>	<i>50</i>
5.3.2.2.	<i>Cinética de adsorción</i>	<i>51</i>
5.3.2.3.	<i>Equilibrio de adsorción</i>	<i>54</i>
5.3.3.	<i>Estudio de parámetros termodinámicos</i>	<i>56</i>
6.	CONCLUSIONES	61
7.	BIBLIOGRAFIA	63

Índice de ilustraciones

Figura 1. Estructura química del tetraetil ortosilicato.....	11
Figura 2. Estructura química de carboximetiltrimetil amonio.....	11
Figura 3. Recubrimiento de la magnetita mediante el método de Stöber.....	13
Figura 4. Funcionalización de NPM con grupo amonio cuaternario mediante la adición de betaína.....	13
Figura 5. Funcionalización de NPM con grupo ácido carboxílico mediante la adición de betaína.....	14
Figura 6. Curvas de potencial zeta de NPM y NPM@SiO ₂ en función del pH.....	17
Figura 7. Espectros FT-IR de NPM y NPM@SiO ₂	18
Figura 8. Estabilidad química de las NPM@SiO ₂ en función de la cantidad de TEOS.....	19
Figura 9. Estabilidad química en función del tiempo de síntesis.....	20
Figura 10. Curvas de potencial zeta de las nanopartículas funcionalizadas a diferentes pH.....	22
Figura 11. (a) espectro FT-IR del reactivo betaína y (b) espectros FT-IR de cada una de las nanopartículas obtenidas.....	23
Figura 12. (a) Imagen HR-TEM de las NPM y (b) histograma de los diámetros de las NPM.....	25
Figura 13. (a) Imagen HR-TEM de las NPM@SiO ₂ y (b) Histograma de los diámetros de las NPM@SiO ₂	26
Figura 14. (a) Imagen HR-TEM de las NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺ y (b) histograma de los diámetros de las NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺	27
Figura 15. (a) Imagen HR-TEM de las NPM@SiO ₂ -COOH. (b) Espectro EDS de las NPM@SiO ₂ -COOH. (c) Histograma del tamaño de partículas de las NPM@SiO ₂ -COOH.....	27
Figura 16. Curvas TGA de (a) NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺ y (b) NPM@SiO ₂ -COOH.....	29
Figura 17. Espectros EDS de (a) NPM (b) NPM@SiO ₂ (c) NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺	30
Figura 18. Curvas de magnetización de NPM, NPM@SiO ₂ , NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺ y NPM@SiO ₂ -COOH.....	32
Figura 19. Modelo core-shell de una nanopartícula funcionalizada.....	33
Figura 20. Gráficos especiación química en solución acuosa de Mo(VI) (a), Re(VII) (b) y Cr(VI) (c).....	36
Figura 21. Efecto del pH en la adsorción de Mo, Re y Cr con NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺	38
Figura 22. Cinética de adsorción de Mo, Re y Cr y sus ajustes con los modelos cinéticos: (a) de pseudo primer orden, (b) de pseudo segundo orden y (c) de Elovich.....	41
Figura 23. Resultados del equilibrio de adsorción de Mo, Re y Cr y sus ajustes de modelos de isoterma (a) de Langmuir, (b) Freundlich y (c) de Langmuir-Freundlich.....	46
Figura 24. Gráficos especiación química en solución acuosa de Cu(II) (a), La(III) (b) y Ce(III) (c).....	49
Figura 25. Efecto del pH en la adsorción de Mo, Re y Cr con NPM@SiO ₂ -COOH.....	50
Figura 26. Cinética de adsorción de Cu, La y Ce y sus ajustes con los modelos cinéticos: (a) de pseudo primer orden, (b) de pseudo segundo orden y (c) de Elovich.....	52
Figura 27. Resultados del equilibrio de adsorción de Cu, La y Ce y sus ajustes de modelos (a) de Langmuir, (b) Freundlich y (c) de Langmuir-Freundlich.....	54

Figura 28. (a) Gráfico de adsorción de molibdeno en función de la temperatura. (b) Gráfico de Van't Hoff.	57
Figura 29. (a) Gráfico de adsorción de lantano en función de la temperatura. (b) Gráfico de Van't Hoff. .	59

Índice de cuadros

Tabla 1. Potencial de carga cero de las NPM funcionalizadas a diferentes niveles de pH.	22
Tabla 2. Valores magnéticos característicos todas de las nanopartículas en estudio.	33
Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los modelos teóricos.	42
Tabla 4. Parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y mixto.	47
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los modelos teóricos.	53
Tabla 6. Parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y mixto.	55
Tabla 7. Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de molibdeno.	58
Tabla 8. Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de lantano.	59

RESUMEN

En esta Tesis de Magíster en Química se estudió la síntesis, caracterización y capacidad de adsorción de dos materiales adsorbentes, ambos constituidos por nanopartículas de magnetita recubiertas con sílice y funcionalizadas con betaína. La síntesis de las nanopartículas de magnetita se realizó mediante el método de la co-precipitación química y para su recubrimiento con sílice se utilizó el método de Stöber. Para funcionalizar con betaína las nanopartículas resultantes se realizaron dos rutas de síntesis, una a pH 1 obteniendo una partícula con funcionalidad amonio cuaternario en su superficie, capaz de adsorber los aniones de molibdeno, renio y cromo, y otra a pH 4 con funcionalidad ácido carboxílico para adsorber los cationes cobre, lantano y cerio.

Los adsorbentes fueron caracterizados de forma física, química y magnética, empleando varias 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. Las señales de los espectros FT-IR demuestran la presencia de betaína en la superficie del adsorbente y las curvas de potencial zeta las zonas de pH donde las nanopartículas presentaron carga positiva y negativa y el potencial de carga cero. Los cambios en las señales de los espectros FT-IR y en el potencial zeta fueron utilizados como indicadores de la modificación superficial del nanomaterial. Los resultados del análisis termogravimétrico revelaron un recubrimiento orgánico entre 8% y 12%, aproximadamente, mientras que del estudio de magnetismo se obtuvo que las nanopartículas funcionalizadas son superparamagnéticas con magnetización de saturación de 50 emu/g, valor suficiente para responder a un campo magnético externo y asegurar una eficiente separación mediante decantación magnética.

Una vez sintetizados y caracterizados los adsorbentes con funcionalizades amonio cuaternario y carboxílica se realizaron experimentos de efecto pH, cinética y equilibrio de adsorción con cada uno de los iones de estudio.

Se realizó un estudio del efecto que tiene el pH en la adsorción de las especies aniónicas de Mo, Re y Cr utilizando el nanomaterial con funcionalidad amonio cuaternario 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 pero trabajando en medios acuosos altamente ácidos, se seleccionaron los valores de pH 2 para Mo y Cr y de pH 1 para Re en los estudios

complementarios de cinética y equilibrio de adsorción. En el caso del estudio de adsorción de los cationes de Cu, La y Ce con el nanomaterial de funcionalidad ácido carboxílico se seleccionaron los valores de pH 4 para Cu y pH 5 para La y Ce.

Todos los experimentos de cinética de adsorción con ambas nanopartículas funcionalizadas se realizaron considerando tiempos de adsorción entre 1 y 60 min, alcanzándose en todos los casos la capacidad de carga máxima antes de los 20 min. Los resultados indicaron que el Mo se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden, el Re a uno de Elovich y el Cr a uno de pseudo primer orden. En el caso de la adsorción de Cu, La y Ce se interpretan de mejor manera a través del modelo cinético de adsorción de Elovich.

Con respecto a los experimentos de equilibrio de adsorción de Mo, Re y Cr, se realizaron variando las concentraciones iniciales de alimentación entre 10 y 180 mg/L para el Mo y Cr, mientras que entre 40 y 220 mg/L para el Re. En el estudio de adsorción de Cu, La y Ce se consideraron concentraciones iniciales entre 10 y 180 mg/L para cada una de las especies. Las capacidades máximas de adsorción logradas fueron de 19 mg/g_{NPM}, 15 mg/g_{NPM} y 10 mg/g_{NPM}, para Re, Mo y Cr, respectivamente, mientras que, de 6 mg/g_{NPM} para el lantano y cerio y de 4,5 mg/g_{NPM} para Cu. 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 para las especies de Mo y La 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 -8,9 y -14,9 kJ/mol indican que predomina una adsorción de tipo física. Sin embargo, en términos energéticos globales puede considerarse que el mecanismo de adsorción para todas las especies estudiadas, con ambos materiales adsorbentes, se produce en una primera etapa una monocapa mediante quimisorción y posteriormente multicapas por fisisorción.

SUMMARY

In this Master's Thesis in Chemistry, the synthesis, characterization and adsorption capacity of two adsorbent materials were studied, both materials were constituted by magnetite nanoparticles, as core, coated with silica and functionalized with betaine. The synthesis of magnetite nanoparticles was conducted by the co-precipitation method and, subsequently, coated with silica using the Stöber method. To functionalize the silica coated magnetite nanoparticles with betaine, two synthesis routes were carried out, one at pH 1, obtaining nanoparticles with quaternary functionality onto their surface, which are capable to adsorb molybdenum, rhenium and chromium anions. The other synthesis route at pH 4 permit to obtain a carboxylic functionality, adequate to adsorb copper, lanthanum and cerium cations.

Both adsorbent materials were physically, chemically and magnetically characterized, using several techniques. The physical and morphological characterization was performed by the HR-TEM technique, showing as result nanoparticles with spherical shape and a size of approximately 14 nm. By means of the analysis of FT-IR spectra, some bands proved the presence of betaine on the nanoparticles surface and the zeta potential curves showed the pH zones where the nanoparticles presented positive and negative surface charge, and the potential of zero charge. The changes in the bands of the FT-IR spectra and the variation of surface charges observed by zeta potential were used as indicators of the surface modification of the nanomaterial coated with silica. The obtained results by the thermogravimetric analysis revealed an organic coating of approximately 8% and 12%, while the study of magnetism showed that the functionalized nanoparticles are superparamagnetic with saturation magnetization of 50 emu/g. This value is sufficient to respond to an external magnetic field and ensure an efficient separation by magnetic decantation.

Once the adsorbents with quaternary ammonium and carboxylic acid functionalities were synthesized and characterized, experiments such as effect of pH, kinetic and adsorption equilibrium for each considered ion were conducted.

A study of the pH effect on the adsorption of the anionic species of Mo, Re and Cr was carry out using the nanomaterial with quaternary ammonium functionality in the pH range between 1 and 5. According to the analysis of the obtained results, taking into account that it is intended obtain high adsorption levels but working in highly acidic aqueous media, the values of pH 2 for Mo and Cr and pH 1 for Re were selected in complementary kinetics and equilibrium adsorption

studies. In the case of the adsorption study of the Cu, La and Ce cations using the nanomaterial with carboxylic acid functionality, the values of pH 4 for Cu and pH 5 for La and Ce were selected.

All adsorption kinetics experiments with both functionalized nanoparticles were conducted considering adsorption times between 1 and 60 minutes, reaching the maximum load capacity before 20 minutes in all cases. The results indicated that the Mo fits the pseudo-second-order model, the Re to the Elovich model and the Cr to the pseudo-first-order model. In the case of the adsorption of Cu, La and Ce are interpreted in a better way through the kinetic model of Elovich.

The adsorption equilibrium experiments of Mo, Re and Cr, were done varying the initial concentrations in feed solution between 10 and 180 mg/L for Mo and Cr, while between 40 and 220 mg/L for Re. In adsorption studies of Cu, La and Ce, initial concentrations between 10 and 180 mg/L for each species were considered. The maximum adsorption capacities achieved were 19 mg/g_{NPM}, 15 mg/g_{NPM} and 10 mg/g_{NPM}, for Re, Mo and Cr, respectively, while 6 mg/g_{NPM} for lanthanum and cerium and 4.5 mg/g_{NPM} for Cu. The results indicated that in all cases the adsorption equilibrium behavior fits the mixed model of Langmuir-Freundlich. This model allows to affirm that in the first instance the ions are attached to the surface through a monolayer and, later, by successive layers.

In addition, the dependence of the temperature in the adsorption process for the Mo and La, as an anion and cation of reference, was studied with the respective adsorbents. Thus, changes in the thermodynamics parameters ΔH , ΔS and ΔG , between 10 and 70 °C, were obtained. The accomplished ΔG values -8,9 y -14,9 kJ/mol indicate that a physical adsorption predominates. However, in global energy terms it can be considered that the adsorption mechanism for all the species studied, with both adsorbent materials, a monolayer by chemisorption is produced as a first stage and subsequently multilayers by physisorption.

1. INTRODUCCION

Desde tiempos de la colonia Chile produjo cobre desde minas con alta ley y, posteriormente, debido a la disminución de la concentración del recurso a fines del siglo XIX comenzó un período de decadencia. Luego, a comienzos del siglo XX grandes consorcios internacionales comenzaron a poner la vista en los yacimientos chilenos, dotados de avances tecnológicos que permitirían la recuperación de cobre aun cuando estuviera presente en bajas concentraciones. Desde los años 70 hasta la actualidad, Chile es líder mundial en la explotación y comercialización de sus recursos mineros, como cobre refinado y sus subproductos. Esta industria ha llegado a constituirse en el pilar fundamental para el desarrollo económico y social del país, y ha impulsado la producción de otros recursos mineros principalmente molibdeno, renio, litio y yodo.

Como consecuencia de la explotación de estos minerales, la industria minera chilena genera grandes cantidades de residuos como los rípios de lixiviación, lodos y relaves, en los cuales se encuentran grandes cantidades de metales con alto valor económico como el cobre, molibdeno, renio y en una menor cantidad oro, plata, cromo y lantánidos, entre otros^[1].

La recuperación de estos metales podría ser una opción valiosa generando importantes ingresos adicionales al país, pero debido a que se encuentran en concentraciones muy bajas se dificulta su recuperación. Otro problema importante que se presenta es la gran cantidad de sílice y variados alumino-silicatos coloidales, que obstaculizan la aplicación de métodos convencionales como la extracción por solventes (SX), el intercambio iónico (IX) y la precipitación química, por lo que se requiere el uso de metodologías nuevas que sean de bajo costo, alta eficiencia y buena selectividad.

Algunos de los metales factibles de ser recuperados desde los residuos de la industria minera se encuentran: cobre, molibdeno, renio, cromo y los elementos lantánidos livianos más abundantes, como lantano y cerio.

- Cobre

Las características físicas que posee este metal son su alta conductividad eléctrica, gran resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica, ductibilidad, maleabilidad, alta capacidad de aleación metálica, propiedades bactericidas y fungicidas, gran resistencia al fuego, entre otras. Dadas estas propiedades, el cobre se usa principalmente en materiales eléctricos,

electrónicos, en maquinarias y equipos industriales, como material de envoltura en los filamentos conductores de materiales cerámicos^[2], y en años recientes como aditivo en materiales bactericidas y fungicidas.

Los principales minerales de cobre se encuentran como óxidos o sulfuros, dependiendo de las características geológicas del yacimiento. Los minerales sulfurados de cobre más comunes son la calcopirita (CuFeS), la calcocita (Cu_2S), la bornita (Cu_5FeS_4), la covelita (CuS) y la enargita (Cu_3AsS_4), mientras que en los oxidados destacan la cuprita (Cu_2O), la atacamita ($\text{CuCl}(\text{OH})_3$), la tenorita (CuO) y la crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre otros^[3].

- Molibdeno/Renio

El molibdeno se encuentra como subproducto del cobre y se utiliza principalmente en la producción de aceros y otras aleaciones, debido a su resistencia a altas temperaturas, resistencia a la corrosión y durabilidad. El renio, a su vez, se encuentra como subproducto de la extracción del molibdeno y se utiliza como catalizador en reacciones químicas de hidrogenación, en filamentos de lámparas especiales y en aleaciones específicas debido a su alta resistencia a la corrosión, entre otras.

El molibdeno se encuentra asociado a los minerales de cobre como molibdenita (MoS_2), se separa mediante un proceso de flotación y una etapa posterior de tostación del concentrado en hornos a 650°C , donde se obtiene el MoO_3 . Desde los gases de combustión de esta etapa de tostación se recupera el renio como Re_2O_7 , cuyo óxido es más volátil que el de molibdeno.

- Cromo

El $\text{Cr}(\text{VI})$ que se encuentra en residuos mineros es de gran interés debido a la cantidad de usos que posee, principalmente en las industrias de galvanoplastia, del curtido de cueros y como colorante en pinturas^[4].

Dependiendo del pH y las condiciones de potencial de oxidación-reducción de la solución acuosa, el cromo se puede encontrar, principalmente, como $\text{Cr}(\text{III})$ y $\text{Cr}(\text{VI})$ ^[5]. Entre ambas especies el $\text{Cr}(\text{VI})$ presenta mayor solubilidad y es más tóxico, debido a que posee propiedades cancerígenas y mutagénicas^[6]. Esta especie se encuentra en las típicas soluciones de lixiviación, dadas las condiciones fuertemente oxidantes de estos tipos de medios acuosos.

- Lantano/Cerio

Los metales lantano y cerio pertenecen al grupo de elementos tierras raras (ETR) y más específicamente al subgrupo de los lantánidos. Estos metales poseen múltiples aplicaciones, las

cuales se centran, principalmente, en el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas de última generación, tales como en pantallas de LCD, computadores, teléfonos, piezas electrónicas, catalizadores de reacciones químicas, etc. Dado el rápido incremento de nuevos usos, su demanda ha aumentado considerablemente en los últimos años^[7].

Los elementos de tierras raras (ETR) se ubican en el grupo IIIB de la tabla periódica, debido a esto presentan propiedades físicas y químicas muy similares. Están constituidos por el escandio e itrio, con números atómicos de 21 y 39, respectivamente, y la serie de lantánidos compuesta por los elementos con números atómicos entre 57 (lantano) y 71 (lutecio)^[8]. Estos elementos lantánidos, a su vez, se dividen en dos subgrupos: los livianos, entre el lantano y el samario, y los pesados, que van desde el europio hasta el lutecio^[9].

Todos los elementos lantánidos livianos presentan el estado de oxidación +3, a excepción del cerio y el praseodimio que adicionalmente poseen el estado +4, y el samario y el europio el +2. Sin embargo, el estado +3 es prácticamente el único estable, característica que les otorga comportamientos químicos muy similares, dificultando su separación^[10,11].

Métodos de recuperación de metales

Dado su bajo costo y gran selectividad, la extracción por solventes ha sido una técnica ampliamente usada para la recuperación de especies metálicas desde soluciones acuosas, basada en la utilización de un extractante contenido en la fase orgánica que presenta afinidad preferencial hacia ciertos metales.

Los extractantes comerciales comúnmente utilizados para extraer cationes son el D2EHPA, PC-88A y serie CYANEX dentro de los organofosforados, serie LIX como aldo y ceto β -hidroxioximas, mientras que para extraer aniones los más utilizados han sido Alamine 336 y Aliquat 336.

En la industria minera del cobre el proceso de su recuperación depende del tipo de mineral, mientras que los óxidos se lixivian con ácido y se obtiene un licor que es tratado por SX y posterior electro-obtención, los sulfuros en primer lugar se llevan a tostación, se lixivian con ácido y luego siguen la ruta SX electro-obtención.

El molibdeno (MoO_3) obtenido como subproducto de la extracción del cobre, se separa del renio remanente (Re_2O_7) lixiviándolo con ácidos inorgánicos y sometándolo a una etapa de extracción por solventes^[12,13,14,15]. De este modo, se obtienen soluciones purificadas de Mo(VI) y de la única especie estable del renio, el ión perrenato (ReO_4^-). Para lograr alta eficiencia de

separación en esta etapa de extracción por solventes, se requiere el uso de extractantes aniónicos del tipo aminas sustituidas^[16,17,18,19].

Para remover el cromo contenido en soluciones acuosas se han utilizado varias técnicas como el intercambio iónico, la precipitación química y la osmosis inversa. Sin embargo, se presentan inconvenientes debido a que el cromo no se extrae completamente y, además, se producen desechos secundarios o lodos tóxicos^[20].

En el caso de los elementos lantánidos, la extracción por solventes es la técnica más utilizada para su separación y purificación. En una primera etapa del proceso se separan mediante extractantes organofosforados los elementos livianos de los pesados de la serie. Posteriormente, la separación individual se ha estudiado con extractantes tales como: el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (PC-88A), y los ácidos di(2-etilhexil) fosfínico (CYANEX 272) y di(2-etilhexil) ditiofosfínico y (CYANEX 301)^[21,22,23,24,25,26].

No obstante, la técnica de extracción por solventes presenta dificultades técnicas, 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 y que no es adecuada para el tratamiento de soluciones diluidas, entre otras.

Estas deficiencias hacen que sea necesaria la búsqueda de nuevas metodologías alternativas que puedan contribuir a solucionar estas dificultades, pero que incorporen sus ventajas e incrementen su eficiencia.

La adsorción de iones metálicos sobre materiales adsorbentes de origen natural y sintético ha sido ampliamente estudiada y se presentaría como una alternativa conveniente. Los materiales adsorbentes naturales más comúnmente utilizados son la bentonita, quitosano, celulosa y otros provenientes de desechos vegetales, mientras que en los adsorbentes sintéticos destacan el carbón activado, la alúmina, los silicatos y óxidos metálicos. Sin embargo, a pesar de que se extraen eficazmente iones metálicos, sus desventajas son la baja superficie que presenta con respecto a su masa, que no pueden ser reutilizados y que en el caso de los óxidos no se pueden utilizar en medios ácidos.

Los materiales adsorbentes nanoparticulados presentan un incremento en la relación área/masa, que da cuenta de la proporción del área superficial disponible para la adsorción y la masa del material. Estos nanomateriales son de gran importancia en el desarrollo de la

nanotecnología moderna debido a las numerosas aplicaciones^[27]. Si bien estos materiales aumentan considerablemente la relación A/M, se requieren metodologías costosas para la separación final.

Las nanopartículas magnéticas de superficie modificada se presentan como una alternativa altamente eficaz para la adsorción de iones metálicos, combinando eficiencia de adsorción, alta relación A/M y fácil separación posterior aprovechando sus propiedades magnéticas.

Nanopartículas de magnetita

Dentro de los materiales nanoparticulados con propiedades magnéticas que han ganado un interés creciente, dada la facilidad para modificar su superficie, se encuentran los óxidos de hierro, tales como la maghemita y la magnetita, ambos con comportamiento ferrimagnético. Sin embargo, en la literatura especializada se prefiere la magnetita ya que posee valores de saturación magnética más altos^[28,29].

El ferrimagnetismo es un comportamiento magnético de los materiales 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.

Cuando la magnetita se disgrega en partículas de tamaño de unos pocos nanómetros, conformadas por un solo dominio magnético, su comportamiento cambia al 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 de magnetita (NPM), uno de los métodos más sencillos es la co-precipitación de los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} en fase acuosa mediante la adición de una base^[30,31]. El éxito de este método depende en gran parte del control preciso de factores como el pH, la concentración y proporción de las sales de hierro, así como de un medio de reacción libre de oxígeno^[32,33,34].

No obstante, por ser un óxido mixto las NPM presentan la desventaja que no poseen gran resistencia a medios ácidos y pueden llegar a oxidarse en contacto con el aire, además, tienden a aglomerarse cuando se encuentran en suspensión acuosa, lo cual reduce el número de sitios de adsorción^[35,36].

Referencias bibliográficas indican que el recubrimiento de las nanopartículas de magnetita (NPM) con una capa de SiO₂ les otorgaría alta resistencia a medios fuertemente ácidos, aumentaría su resistencia a la oxidación y disminuiría su nivel de aglomeración. Una ventaja adicional de un recubrimiento de SiO₂ produciría una superficie rica en grupos hidroxilos, los cuales podrían permitir su fácil modificación con un gran rango de grupos funcionales mediante diferentes reacciones químicas^[37].

Para recubrir las nanopartículas de magnetita con una capa de sílice, uno de los métodos más utilizados es el método de Stöber^[38,39,40,41], que consiste en dispersar las partículas magnéticas en una mezcla EtOH/H₂O/NH₃OH para luego agregar gota a gota una cantidad determinada de tetraetil-ortosilicato (TEOS) y agitar durante cierto tiempo para controlar el espesor de la capa de sílice^[42,43].

El recubrimiento de la superficie por grupos funcionales específicos, denominado funcionalización, permitiría otorgar una amplia gama de posibles aplicaciones como material adsorbente. Dentro de la diversa variedad de agentes químicos para la funcionalización de la magnetita, con el propósito de adsorber iones metálicos en solución acuosa, en este trabajo fueron considerados:

- Derivados de aminas: Estos grupos funcionales se han usado con fines biotecnológicos, ya que interactúan rápidamente con biomoléculas por enlace covalente^[44], y para la adsorción de iones^[29]. Una alternativa para obtener grupos funcionales -NH₂ en la superficie de la partícula es mediante la utilización de 3-aminopropil trietoxisilano (APTES)^[45,46]. Esto ocurre mediante un mecanismo de adsorción química mediante una hidrólisis y una posterior condensación. Otros métodos permiten obtener funcionalizaciones con otros tipos de aminas^[47].
- Ácidos carboxílicos: Han sido utilizados en su mayoría como agentes estabilizantes, mejorando la dispersión de las partículas en fase no acuosa, otorgando repulsión estérica entre las cadenas hidrocarbonadas. Los agentes estabilizantes más utilizados son los que tienen una larga cadena de carbonos, como es el caso del ácido oleico^[48,49]. Otros tipos de

ácidos carboxílicos, tales como diácidos, permiten obtener grupos funcionales -COOH en la superficie con el objeto de favorecer la extracción de ciertos cationes^[50,51].

Mediante la funcionalización de las nanopartículas de magnetita, se podrían incluir compuestos orgánicos que le proporcionen una funcionalidad similar a la que ofrecen los extractantes comerciales. De este modo, se podrían utilizar estas nanopartículas funcionalizadas para extraer metales de interés que se encuentran en desechos acuosos de diferente origen, combinando las propiedades de la extracción por solventes, la resistencia química que le otorga la capa de sílice y las propiedades magnéticas de la magnetita que facilitan la etapa de separación final.

En este trabajo de tesis se propone obtener nanopartículas de magnetita recubiertas con una capa de sílice y funcionalizadas con amonio cuaternario en su superficie, con el objeto de estudiar su capacidad para adsorber especies aniónicas de molibdeno, renio y cromo, y otra con ácido carboxílico en su superficie, para estudiar la capacidad de adsorción de los cationes cobre, lantano y cerio.

2. HIPOTESIS

La síntesis de un material consistente de nanopartículas de magnetita recubiertas con una capa de sílice y sobre ella compuestos orgánicos, cuya funcionalidad química es similar a algunos tipos de extractantes convencionales, permitirá la obtención de un material adsorbente resistente a medios fuertemente ácidos, que adsorbe preferentemente ciertos iones y de fácil separación mediante decantación magnética. Una funcionalidad química como carboxilato permitirá recuperar efectivamente cationes de cobre, lantano y cerio, mientras que una del tipo amonio cuaternario aniones de molibdeno, renio y cromo.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

“Separar los iones de molibdeno, renio, cromo, cobre, lantano y cerio contenidos en solución acuosa mediante nanopartículas de magnetita funcionalizadas con amonio cuaternario y con ácido carboxílico”

3.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de magnetita recubiertas con sílice y funcionalizadas con amonio cuaternario adecuadas para la adsorción de los aniones de molibdeno, renio y cromo.
2. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de magnetita recubiertas con sílice y funcionalizadas con ácido carboxílico adecuadas para la adsorción de los cationes cobre, lantano y cerio.
3. Determinar las condiciones de carga máxima para las diferentes nanopartículas funcionalizadas en función del pH y concentración con los distintos iones en estudio.
4. Determinar la cinética de adsorción para las diferentes nanopartículas con los distintos iones en estudio.
5. Aplicar modelos cinéticos de adsorción.
6. Aplicar modelos de equilibrio de adsorción.
7. Determinar las propiedades termodinámicas ΔG , ΔH y ΔS que dan cuenta del proceso de adsorción.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Equipos y Materiales

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 molibdeno y cobre, y con llama de óxido nitroso/acetileno para la cuantificación de renio y cromo.
- Espectrofotómetro UV/Vis, JENWAY modelo 6715, para las determinaciones de lantano y cerio.
- 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.
- Sonicator POWER SONIC 405, utilizado para aumentar el movimiento y dispersión de las partículas durante la etapa de recubrimiento y funcionalización de las partículas.
- Imán de neodimio.
- Placa calefactora Bibby Sterilin.

4.2. Parte experimental

4.2.1. 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 nítrico 65%, HNO_3 MERCK p.a., de peso molecular de 63,01 g/mol y densidad 1,39 g/mL a 20°C.
- Hidróxido de amonio 25%, NH_4OH MERCK p.a., de peso molecular 17 g/mol y densidad 0,73 g/mL a 25°C.
- N_2 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, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ MERCK p. a.
- Tetraetil ortosilicato (TEOS), $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ SIGMA-ALDRICH de 98% de pureza, cuya estructura química se presenta en la Figura 1.

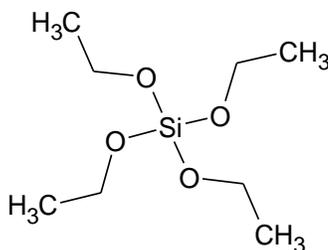


Figura 1. Estructura química del tetraetil ortosilicato.

- (Carboximetil)trimetilamonio (betaína), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ Sigma-Aldrich, de peso molecular 117,15 g/mol y un punto de fusión de 180°C. Su estructura química se presenta en forma de sal interna o zwitterión en la Figura 2.

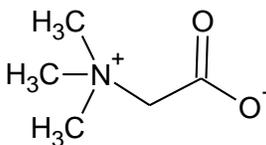


Figura 2. Estructura química de carboximetiltrimetil amonio

- Molibdato de sodio dihidratado, $\text{MoNa}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MERCK p.a., de 99,5% de pureza y peso molecular de 241,95 g/mol.

- Perrenato de amonio, NH_4ReO_4 Molymet grado técnico, 99%.
- Cromato de potasio, K_2CrO_4 MERCK p.a., de 99,5% de pureza y peso molecular 194,19 g/mol.
- Sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ MERCK p.a. y peso molecular 249,68 g/mol.
- Nitrato de lantano hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK p.a. y peso molecular 433,02 g/mol.
- Nitrato de cerio (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK extra puro y peso molecular 434,23 g/mol.

4.2.2. Síntesis de los Adsorbentes

4.2.2.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita (NPM)

Para la síntesis de magnetita fue utilizado el método de la co-precipitación de sales de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 NH_4OH (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.

4.2.2.2. Recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con una capa de sílice (NPM@SiO₂)

El recubrimiento de las nanopartículas de magnetita se llevó a cabo mediante el método de Stöber. En este proceso las partículas obtenidas en la sección 4.2.2.1 fueron contactadas con una mezcla de 80 mL de EtOH, 16 mL de H₂O y 4 mL de NH₃OH, dispersándolas en un sonicador por 10 min. Posteriormente, se agregó 1 mL de TEOS gota a gota durante 10 minutos y se mantuvo agitando durante 150 min a una temperatura de 30 °C, cuyo proceso se representa esquemáticamente en la Figura 3. Una vez obtenida la magnetita recubierta con sílice se separó mediante decantación magnética y se lavó con tres porciones de agua destilada.

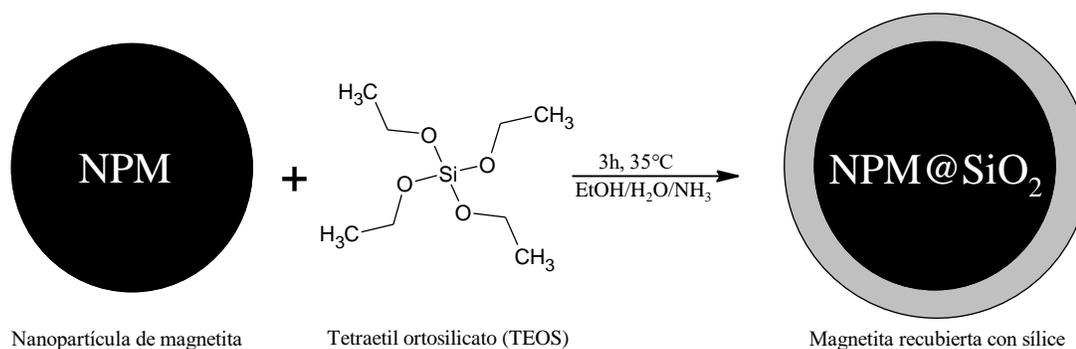


Figura 3. Recubrimiento de la magnetita mediante el método de Stöber.

4.2.2.3. Síntesis de nanopartículas funcionalizadas mediante reacción química

4.2.2.3.1. Funcionalización con grupo amonio cuaternario (NPM@SiO₂-NR₃⁺)

La funcionalización de las partículas de magnetita recubiertas con sílice (NPM@SiO₂) con el grupo amonio cuaternario, se llevó a cabo dispersándolas en 100 mL de H₂O a pH 1 con agitación mecánica en el sonicador a 70°C, para asegurar que su superficie se encuentre con carga positiva. Luego, a esta suspensión se le adicionó 1 g de betaína previamente disuelta en 20 mL de agua a pH 1. Esta condición de reacción se mantuvo durante 3 horas. Una vez obtenidas las nanopartículas funcionalizadas con amonio cuaternario (NPM@SiO₂-NR₃⁺), se separaron mediante decantación magnética y secaron en estufa a 40 °C por 24 h. La Figura 4 describe este proceso de funcionalización.

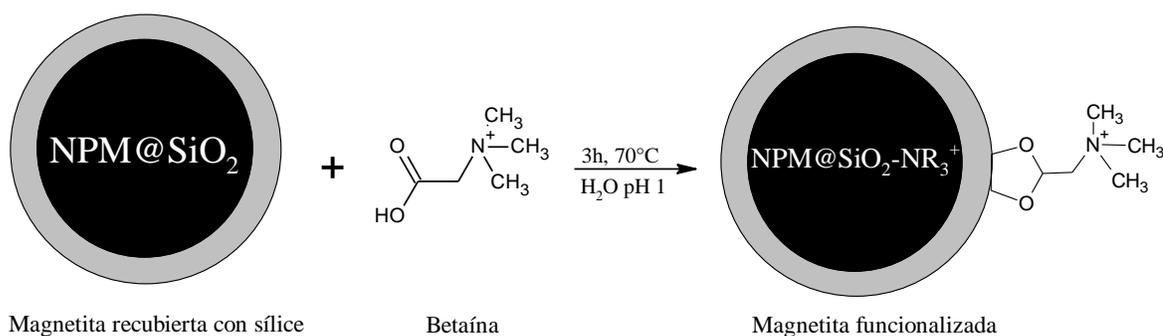


Figura 4. Funcionalización de NPM con grupo amonio cuaternario mediante la adición de betaína.

4.2.2.3.2. Funcionalización con grupo ácido carboxílico (NPM@SiO₂-COOH)

La funcionalización de las partículas de magnetita recubiertas con sílice (NPM@SiO₂) con el grupo carboxílico, se realizó dispersándolas en 100 mL de H₂O a pH 4 con agitación mecánica en el sonicador a 70°C, para asegurar que su superficie se encuentre con carga negativa. Luego, a esta suspensión se le adicionó 1 g de betaína previamente disuelta en 20 mL de agua a pH 4. Esta condición de reacción se mantuvo durante 3 horas. Una vez obtenidas las nanopartículas funcionalizadas con el grupo carboxílico (NPM@SiO₂-COOH), se separaron mediante decantación magnética y secaron en estufa a 40°C por 24 h. Este proceso de funcionalización se representa en la Figura 5.

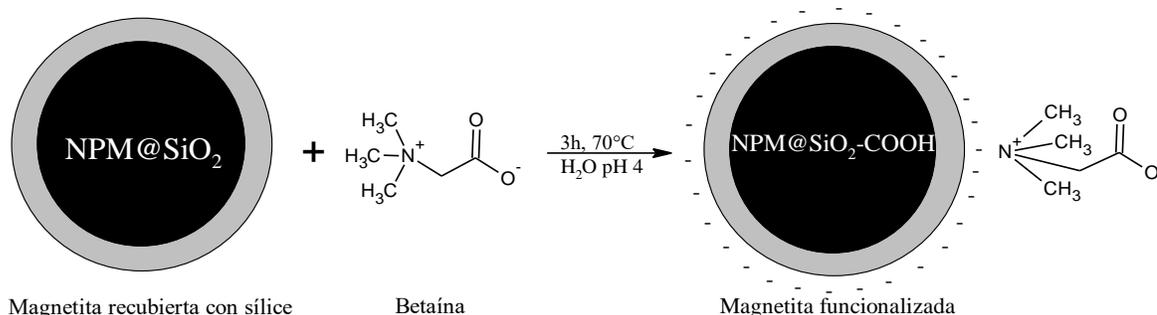


Figura 5. Funcionalización de NPM con grupo ácido carboxílico mediante la adición de betaína.

4.2.3. Caracterización de las nanopartículas

4.2.3.1. Determinación del potencial zeta

La determinación del potencial zeta de todas las nanopartículas fueron obtenidas suspendidas en solución acuosa a los valores de pH 1, 2, 3, 4 y 5.

4.2.3.2. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos para las muestras secas de NPM, NPM@SiO₂, NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH.

4.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Las muestras de NPM, NPM@SiO₂, NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH fueron depositadas en grillas de cobre para determinar su tamaño y morfología.

4.2.3.4. Análisis de estabilidad térmica (TGA)

Los análisis termogravimétricos de las nanopartículas en estudio fueron realizados sobre muestras secas, trabajadas en atmósfera inerte de N_2 y utilizando un programa de temperaturas entre $25^\circ C$ y $800^\circ C$ a una velocidad de barrido de $10^\circ C/min$.

4.2.3.5. Curvas de magnetismo

Las curvas de magnetismo de todas las nanopartículas fueron obtenidas en el rango de -9000 y 9000 Oe, utilizando las muestras secas, dado que los resultados se expresan en función de la masa.

4.2.3.6. Experimento de estabilidad química de las nanopartículas recubiertas

Para los estudios de resistencia química de las nanopartículas en medios acuosos fuertemente ácidos, se contactaron 50 mg de NPM y $NPM@SiO_2$ con soluciones de ácido nítrico 0,1 M durante 24 horas. Posteriormente, fue medida la cantidad de hierro lixiviado mediante espectrofotometría de adsorción atómica.

4.2.4. Experimentos de Adsorción

4.2.4.1. Estudios del efecto pH en la adsorción

Con el fin de estudiar el efecto del pH sobre la adsorción de especies aniónicas, se prepararon soluciones de alimentación de 100 mg/L de molibdeno, renio y cromo con pH inicial entre 1,0 y 5,0. Luego, se contactaron 200 mg de $NPM@SiO_2-NR_3^+$ con 100 mL de cada solución de alimentación en un vaso de precipitados de 250 mL, manteniendo la agitación a 600 rpm durante 30 min.

En el caso de la adsorción de los cationes se prepararon soluciones de alimentación monometálicas de 20 mg/L para el caso del cobre y de 100 mg/L para lantano y cerio, cuyo pH inicial fue ajustado entre 1,0 y 5,0. Posteriormente, fueron contactados 200 mg $NPM@SiO_2-COOH$ con 100 mL de solución de alimentación en un vaso de precipitados de 250 mL, manteniendo la agitación a 600 rpm durante 30 min.

4.2.4.2. Experimentos de cinética de adsorción

Para realizar los experimentos cinéticos de adsorción de las especies aniónicas, se prepararon soluciones de alimentación monometálicas de 100 mg/L, para los casos de molibdeno y cromo a pH 2, y de 100 mg/L de renio a pH 1. Después, se contactaron 200 mg del adsorbente $NPM@SiO_2-NR_3^+$ con volúmenes de 100 mL de cada solución preparada,

manteniendo en agitación a 600 rpm con un agitador de paleta durante tiempos variables entre 1 y 60 min.

En el caso de los experimentos cinéticos de adsorción de cationes, se contactaron 200 mg de NPM@SiO₂-COOH con volúmenes de 100 mL de solución de alimentación monometálicas de 20 mg/L, en el caso del cobre a pH 4, y de 100 mg/L de lantano y cerio a pH 5. Los tiempos de contacto variaron entre 1 y 60 min, manteniendo la agitación a 600 rpm.

4.2.4.3. 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 4.2.4.2., con concentraciones iniciales variables entre 10 y 180 mg/L y considerando un tiempo fijo de 20 min.

4.2.4.4. Experimentos de equilibrio de adsorción a temperatura variable

El estudio del efecto de la temperatura en la adsorción se realizó contactando 200 mg de NPM@SiO₂-NR₃⁺ con 100 mL de una solución de alimentación de 80 mg/L de molibdeno a pH 2 durante 20 min, considerando una la temperatura entre 10 °C y 70 °C para cada experimento. En todos los casos se procedió de manera similar a los experimentos de cinética y equilibrio.

En el caso de la adsorción de lantano se contactó un volumen de 100 mL de una solución de alimentación de 80 mg/L a pH 5 con 200 mg de NPM@SiO₂-COOH, durante 20 min, considerando una la temperatura entre 10 °C y 70 °C para cada experimento.

4.2.4.5. Cuantificación de los iones en estudio

La determinación de las concentraciones de molibdeno, renio, cromo y cobre en las soluciones acuosas se realizó mediante espectrofotometría de adsorción atómica, mientras que lantano y cerio se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis utilizando la técnica colorimétrica del Arsenazo (III)^[52].

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, $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$. La veracidad de cada recubrimiento fue confirmada mediante las técnicas de potencial zeta y FT-IR, 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. Por último, se detalla el estudio cinético y de equilibrio de adsorción de los cationes lantano, cerio y cobre con el adsorbente $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$ y los aniones de molibdeno, renio y cromo con $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$. Además, se determinaron algunos datos termodinámicos de los procesos de adsorción. Un análisis exhaustivo de toda la información recopilada permite interpretar el mecanismo global de adsorción.

5.1. Síntesis de los adsorbentes $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$.

5.1.1. Síntesis y resistencia química de magnetita recubierta con sílice

Las NPM fueron sintetizadas mediante el método de la co-precipitación química descrito en la sección 4.2.1.1 y su recubrimiento con sílice mediante el método de Stöber. Con el objeto de verificar el recubrimiento efectivo de las nanopartículas de magnetita se determinó el potencial zeta de las muestras de NPM precursora y de la NPM@SiO_2 obtenida. Estos resultados se presentan en la Figura 6.

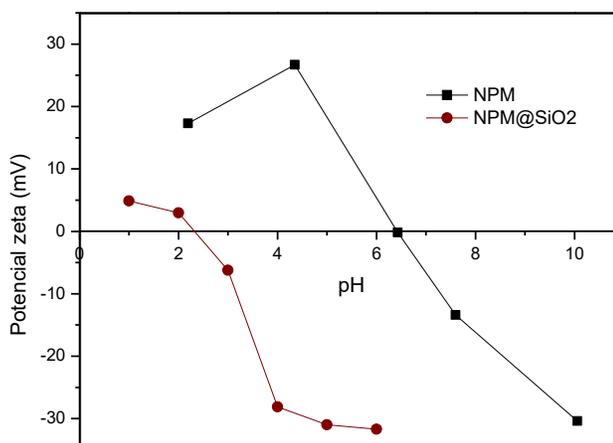


Figura 6. Curvas de potencial zeta de NPM y NPM@SiO_2 en función del pH.

De la Figura 6 se puede observar un desplazamiento considerable de ambas curvas de potencial zeta, cuyos valores de potencial de carga cero (pzc) fueron obtenidos a pH 6,4 para la muestra NPM y de pH 2,3 en el caso de NPM@SiO₂. Este resultado indicaría la modificación de la superficie de la nanopartícula.

Para confirmar que el cambio superficial observado correspondería al recubrimiento con sílice de las NPM, se obtuvieron los espectros infrarrojos de las NPM precursora y de su producto NPM@SiO₂, tal como se presenta en la Figura 7.

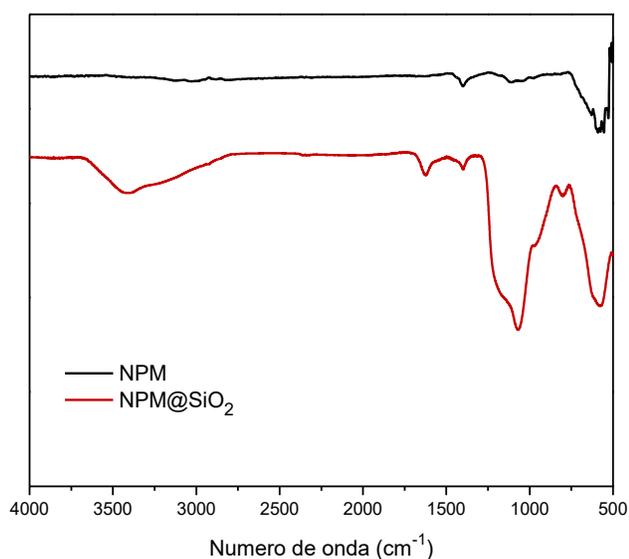


Figura 7. Espectros FT-IR de NPM y NPM@SiO₂.

En los espectros de NPM y NPM@SiO₂ presentados en la Figura 7 se advierte una señal cercana a 550 cm⁻¹, que correspondería a la vibración *stretching* del enlace Fe-O propia de la magnetita^[53]. Sin embargo, se presenta una señal muy intensa cercana a los 1070 cm⁻¹ sólo en el espectro correspondiente a las nanopartículas recubiertas con sílice, que algunos autores la asignan a la vibración asimétrica del enlace Si-O-Si^[54]. 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 silicio de la superficie de las NPM@SiO₂^[55]. Todos estos antecedentes confirman el recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con una capa de sílice (NPM@SiO₂).

Una vez verificado el recubrimiento con sílice de las NPM, se procedió a estudiar la cantidad óptima de TEOS que debe ser agregada y el tiempo de reacción necesario, para lograr la obtención de una nanopartícula con un espesor adecuado de la capa de sílice. El objetivo de esta etapa fue determinar que esta capa de sílice le otorgue suficiente resistencia química a medios fuertemente ácidos y que, a su vez la NPM@SiO₂ resultante, presente una adecuada respuesta a un campo magnético externo. Este estudio consideró la adición de diferentes volúmenes de TEOS entre 0 y 3 mL, y variando el tiempo de reacción entre 30 y 180 min.

Como medida de la resistencia química de las diferentes NPM@SiO₂ obtenidas, se determinó la cantidad de hierro disuelto cuando fueron contactadas 50 mg de nanopartículas con 50 mL de HNO₃ 0,1 M, manteniendo el sistema en agitación durante 24 h. Posteriormente, se separaron mediante decantación magnética y se analizó la cantidad de hierro en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 8.

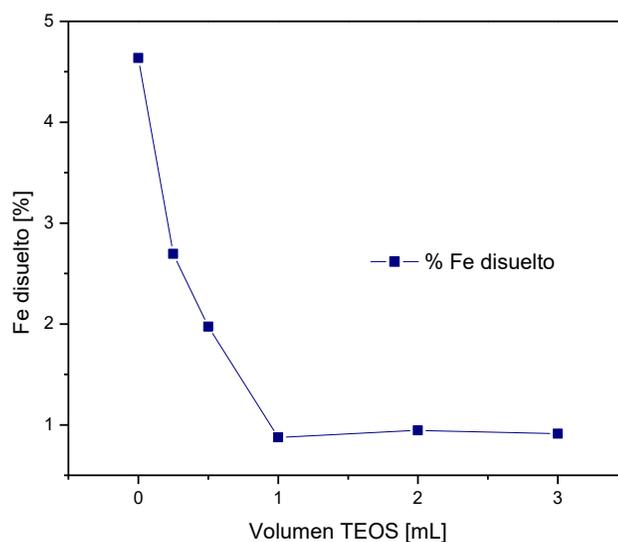


Figura 8. Estabilidad química de las NPM@SiO₂ en función de la cantidad de TEOS.

Los resultados observados de la Figura 8 indican que la adición de tetraetilortosilicato (TEOS), sobre las nanopartículas de magnetita, efectivamente produce un efecto protector impidiendo su disolución. Este efecto se origina a partir de volúmenes agregados de TEOS igual o superior a 1 mL, donde la concentración de hierro disuelto no supera el 1%. Dado este

resultado se seleccionó el valor de 1 mL de TEOS para todas las síntesis posteriores. Adicionalmente, un hecho que refuerza la elección de este volumen de TEOS fue respuesta más lenta a la decantación magnética de aquellas NPM@SiO₂ que fueron sintetizadas con volúmenes mayores. Estudios de otros autores indican que el aumento del grosor de la capa de sílice sobre las nanopartículas de magnetita disminuye sus propiedades magnéticas porque se agrega una capa de material diamagnético^[56]. Una vez elegida la cantidad de TEOS adecuada que se debe agregar, se realizó un estudio de la resistencia química del producto NPM@SiO₂ en función del tiempo de síntesis, tal como se presenta en la Figura 9.

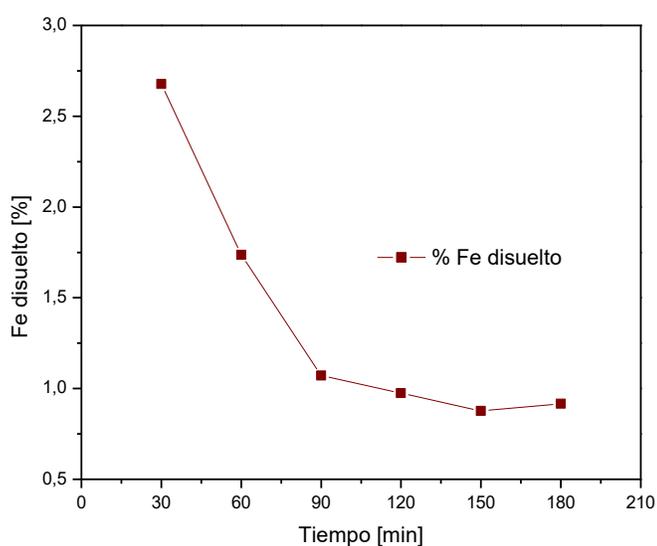


Figura 9. Estabilidad química en función del tiempo de síntesis.

De los resultados obtenidos en la Figura 9 se puede observar que luego de 150 min de reacción se logra el máximo recubrimiento posible, por lo que todas las síntesis posteriores fueron llevadas a cabo con este lapso de tiempo. Esta elección de volumen de TEOS y tiempo de síntesis permitió describir el procedimiento de síntesis indicado en la sección 4.2.1.

5.1.2. Funcionalización de nanopartículas de magnetita.

Los objetivos específicos 1 y 2 de esta Tesis de grado plantean la obtención de dos tipos de nanopartículas de magnetita resistentes a medios acuosos fuertemente ácidos, pero con diferente funcionalización (capa superficial). Una funcionalizada con ácido carboxílico,

adecuada para la adsorción de los cationes cobre, lantano y cerio, y la otra con grupos amonio cuaternario, aptas para la adsorción de los aniones de molibdeno, renio y cromo.

En pruebas preliminares se probaron diferentes reactivos para otorgarle a las NPM@SiO₂ las funcionalidades requeridas. Sin embargo, el reactivo que demostró mejores resultados fue el (carboximetil)trimetilamonio (betaína), considerando varios factores como solubilidad en fase acuosa, afinidad con la superficie de las nanopartículas, temperatura, entre otras. Además, dado que la betaína posee ambas funcionalidades en sus extremos (-COOH y -NR₃⁺) se determinó experimentalmente que era posible adherirla a la superficie, por un lado u otro, controlando únicamente las condiciones de acidez de la fase acuosa. Un control preciso del pH inicial, por un lado, regularía la carga superficial de las NPM@SiO₂ y, por otro, controlaría el tipo de carga que se produciría en los grupos funcionales de la betaína.

Con el objeto de optimizar la unión de la betaína a la superficie de las NPM@SiO₂ en ambos casos se realizaron experimentos de síntesis a diferentes pH de la fase acuosa inicial. El procedimiento consistió en agregar un 1 g de betaína a la suspensión de nanopartículas recubiertas con sílice en 100 mL de agua, variando su pH inicial entre 1 y 5. Luego la reacción se mantuvo durante 3 horas en un baño termostático a 70°C, con agitación mecánica a 300 rpm. Una vez terminada la reacción, los productos de síntesis fueron almacenados para realizar pruebas de potencial zeta, utilizado como indicador del cambio superficial y del logro efectivo de funcionalización de las NPM@SiO₂.

Los resultados de las mediciones de potencial zeta de los diferentes productos de síntesis se presentan en la Figura 10.

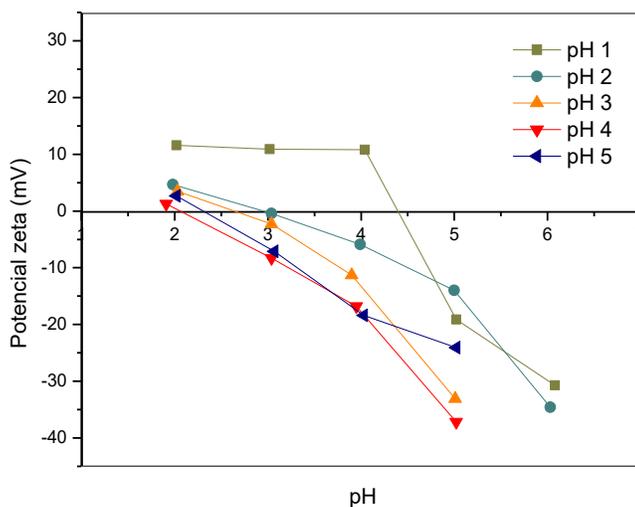


Figura 10. Curvas de potencial zeta de las nanopartículas funcionalizadas a diferentes pH.

Los resultados de la Figura 10 indican que cuando el pH de síntesis estuvo entre 2 y 5 no se observa un cambio significativo en el potencial de carga cero entre la nanopartícula precursora y los productos funcionalizados. Sin embargo, este hecho no es un indicador suficientemente claro para demostrar que en estas condiciones de síntesis no se logra la adherencia de la betaína a la superficie de NPM@SiO₂. No obstante, se advierten pequeñas modificaciones en sus valores, tal como se presenta en la Tabla 1. Por otro lado, cuando el pH del medio de reacción fue 1 se observa un valor de pzc de 4,4, claramente distinto al valor inicial. En estas condiciones de reacción si se puede afirmar que se logra la fijación de la betaína a la superficie de las nanopartículas.

Tabla 1. Potencial de carga cero de las NPM funcionalizadas a diferentes niveles de pH.

Muestra	Potencial de carga cero [pH]
NPM	6,4
NPM@SiO ₂	2,3
pH 1	4,4
pH 2	3,0
pH 3	2,7
pH 4	2,1
pH 5	2,3

Un análisis más acabado indicaría que cuando se usó pH 1 en el medio de reacción se produjo la unión entre la superficie cargada positivamente de las NPM@SiO₂ y el grupo carboxílico de la betaína, que da como producto grupos amonio cuaternario positivos (-NR₃⁺) en la superficie de las nanopartículas resultantes. En el caso de tener un pH más alto en el medio de reacción acuoso, las NPM@SiO₂ permanecen con carga superficial positiva hasta su valor de pzc aproximadamente 2,3, mientras que la betaína permanecería positiva y protonada (R₃⁺N-CH₂-COOH) hasta su valor de punto isoeléctrico de 3,3, aproximadamente^[57]. En consideración a estos antecedentes, la betaína se podría unir por el grupo -NR₃⁺ a la superficie negativa de las NPM@SiO₂ a partir de pH 2,3 y superiores mediante enlace iónico, produciendo una superficie con grupos -COOH/-COO⁻. Sin embargo, dado que no hubo cambio significativo en el potencial zeta de las partículas funcionalizadas, no es posible afirmar este postulado, requiriéndose de otra técnica como FT-IR que permitiría determinar ciertos tipos de enlaces químicos presentes en los productos.

Los espectros FT-IR de las NPM@SiO₂ funcionalizadas con el reactivo betaína y de sus precursores se presentan en la Figura 11.

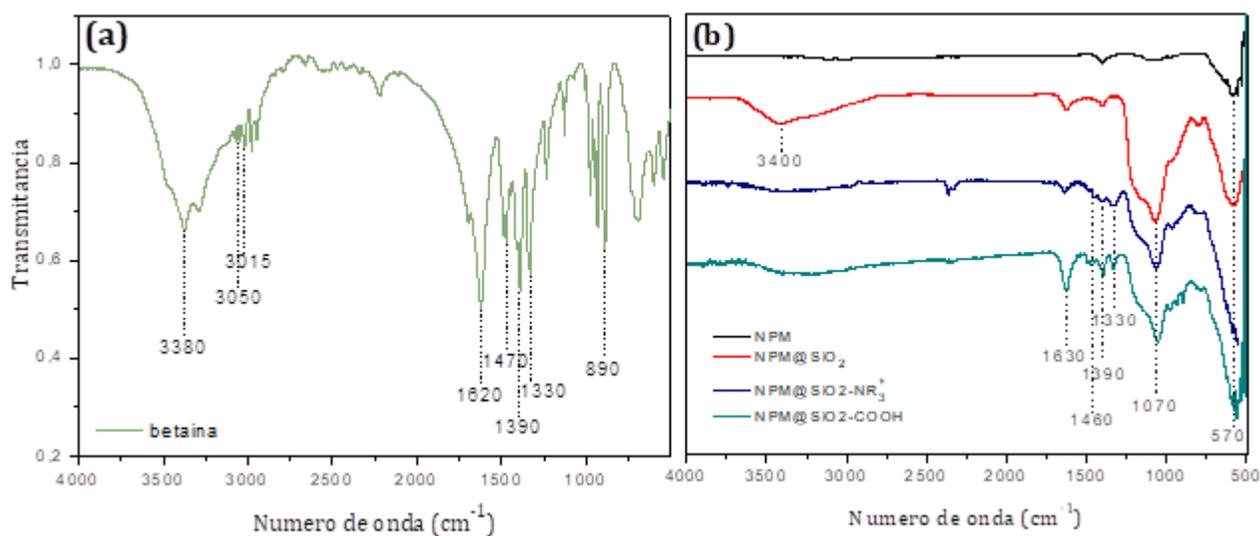


Figura 11. (a) espectro FT-IR del reactivo betaína y (b) espectros FT-IR de cada una de las nanopartículas obtenidas.

En la Figura 11a se observa el espectro FT-IR del reactivo betaína, donde las señales más características son las vibraciones simétrica en 1470 cm⁻¹ y asimétrica en 1615 cm⁻¹ del -OCO-,

del enlace C-N en 1390 cm^{-1} , de la deformación N-C-H en 1330 cm^{-1} , de las vibraciones simétrica y asimétrica del C-H del grupo metilo en 3050 y 3015 cm^{-1} , respectivamente, y del enlace C-C en 890 cm^{-1} . Además, el espectro presenta una señal ancha en 3380 cm^{-1} que correspondería a la señal O-H asimétrica de la betaína hidratada^[58].

Si bien los espectros de NPM y NPM@SiO₂ fueron analizados en la Figura 7, se incluyeron en esta Figura 11b con el objeto de comparar aquellas señales que aparecen y desaparecen producto de la unión de la betaína a la superficie de las NPM recubiertas con sílice. Dentro de las bandas que desaparecen al recubrir con betaína se encuentra la de 3400 cm^{-1} , correspondiente al grupo O-H unido al silicio superficial, debido a la reacción de este grupo con la betaína y la que correspondería a la señal O-H asimétrica de la betaína hidratada.

En el espectro de la nanopartícula funcionalizada como NPM@SiO₂-COOH se observan señales adicionales en 1630 cm^{-1} , característica de la vibración asimétrica del grupo -OCO- del grupo carboxílico y aquellas entre 1300 y 1500 cm^{-1} , que darían cuenta de la presencia de la vibración simétrica del -OCO- y *stretching* de C-N del grupo amonio cuaternario. También la aparición de la señal ancha entre 3000 y 3500 cm^{-1} , característica del enlace O-H del grupo carboxílico exterior. Este grupo de señales permiten inferir que la betaína se unió por el extremo amonio cuaternario a la superficie de la nanopartícula NPM@SiO₂, resultando el grupo carboxílico en el exterior.

En el caso de la nanopartícula funcionalizada como NPM@SiO₂-NR₃⁺ se observa una disminución de la intensidad de la señal a 1630 cm^{-1} , correspondientes al carbonilo del grupo carboxílico, debido a que principalmente se enlaza con la sílice superficial. También la desaparición de la señal ancha entre 3000 y 3500 cm^{-1} , característica del enlace O-H del grupo carboxílico. La desaparición de estas señales permite sostener que la betaína se une a la superficie de la nanopartícula recubierta con sílice (NPM@SiO₂) a través de su grupo carboxílico, generando un grupo superficial amonio cuaternario.

Con la evidencia de los potenciales de carga cero y de las señales FT-IR de los productos sintetizados con betaína a pH 1 y 4, es posible postular que se logró obtener las nanopartículas funcionalizadas como NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH, respectivamente.

Por lo tanto, con el cambio del pH de reacción, es posible afirmar que la betaína se puede unir a la superficie de la nanopartícula a través del grupo ácido carboxílico por enlace covalente, para dar como producto una nanopartícula con grupo amonio cuaternario en su superficie o a

través del grupo amonio cuaternario por enlace iónico y así obtener en la superficie mayoritariamente el grupo ácido carboxílico.

5.2. Caracterización de los adsorbentes sintetizados

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. De este modo, sería posible proponer que las nanopartículas estarían conformadas por un núcleo y con capas que lo recubren.

Dado que uno de los objetivos fundamentales de esta Tesis es sintetizar y caracterizar nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácidos carboxílicos y con derivados de amonio cuaternario, como primera etapa se planteó recubrirlas con una capa de sílice con el objeto de conferirles resistencia química a medios fuertemente ácidos. Posteriormente, a este producto se le adheriría betaína para obtener una nanopartícula magnética funcionalizada. Las mediciones de HR-TEM se realizaron para las NPM, NPM@SiO₂ y las funcionalizadas NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH.

En la Figura 12 se presentan la imagen HR-TEM de las NPM (a) y el histograma de frecuencia de sus diámetros (b).

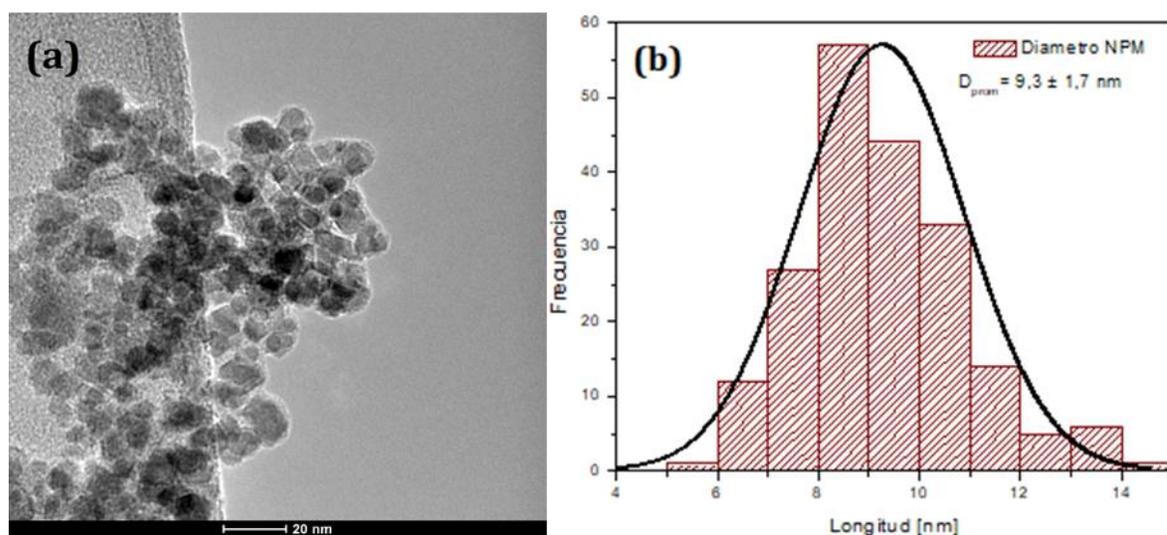


Figura 12. (a) Imagen HR-TEM de las NPM y (b) histograma de los diámetros de las NPM.

En la imagen (a) de la Figura 12 se observa que las nanopartículas de magnetita sin recubrimiento tienen una morfología de tendencia esférica y en la (b), el histograma de frecuencia de sus diámetros. Mediante un análisis de los datos del gráfico de frecuencia fue posible determinar un diámetro promedio $9,3 \pm 1,7$ nm para las nanopartículas de magnetita que serán posteriormente recubiertas según los objetivos planteados.

En la Figura 13 se muestra la imagen HR-TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con sílice (NPM@SiO₂) y en la Figura 13b el histograma de frecuencia de sus diámetros.

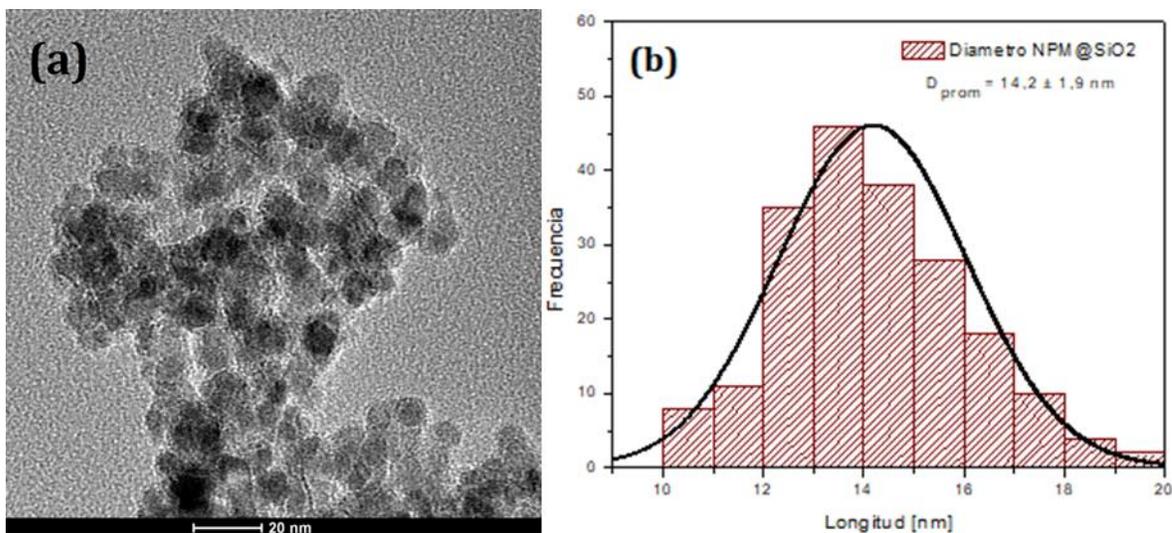


Figura 13. (a) Imagen HR-TEM de las NPM@SiO₂ y (b) Histograma de los diámetros de las NPM@SiO₂.

En la Figura 13a se observa la imagen HR-TEM del producto recubierto con sílice (NPM@SiO₂), como resultado de la adición del reactivo TEOS mediante el método de Stöber. En esta imagen se observa que las nanopartículas exhiben una morfología esférica, similar a las NPM sin recubrir, mientras que, en la Figura 13b se muestra el histograma de frecuencia de sus diámetros, con un promedio de $14,2 \pm 1,9$ nm. Una comparación entre ambos tipos de nanopartículas, NPM@SiO₂ y su precursora NPM, sería posible estimar un espesor de capa de sílice de 2,5 nm, aproximadamente.

En las Figuras 14 y 15 se presentan los HR-TEM de las nanopartículas funcionalizadas y sus respectivos histogramas de frecuencia de los diámetros.

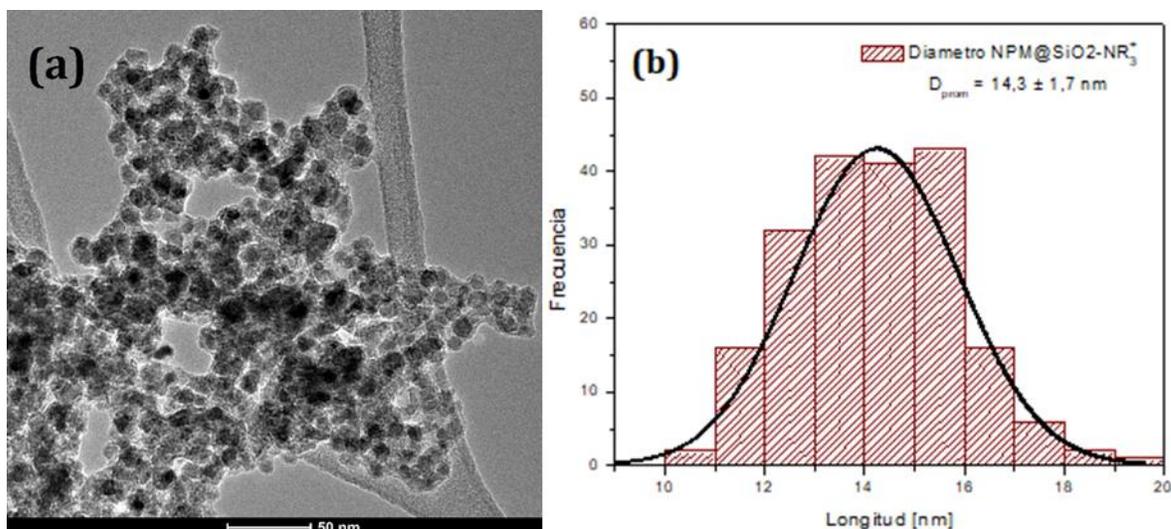


Figura 14. (a) Imagen HR-TEM de las $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y (b) histograma de los diámetros de las $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$.

La Figura 14a presenta la imagen HR-TEM de las nanopartículas recubiertas con sílice y funcionalizadas con betaína. Dado que el procedimiento de síntesis fue llevado a cabo a pH 1 el reactivo betaína se unió a la superficie por su extremo carboxílico, permitiendo obtener una nanopartícula con grupos amonio cuaternario en su superficie ($\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$). En esta figura se observa una morfología con tendencia esférica, En la Figura 14b se muestra el histograma de frecuencia de sus tamaños, con un diámetro promedio de $14,3 \pm 1,7$ nm.

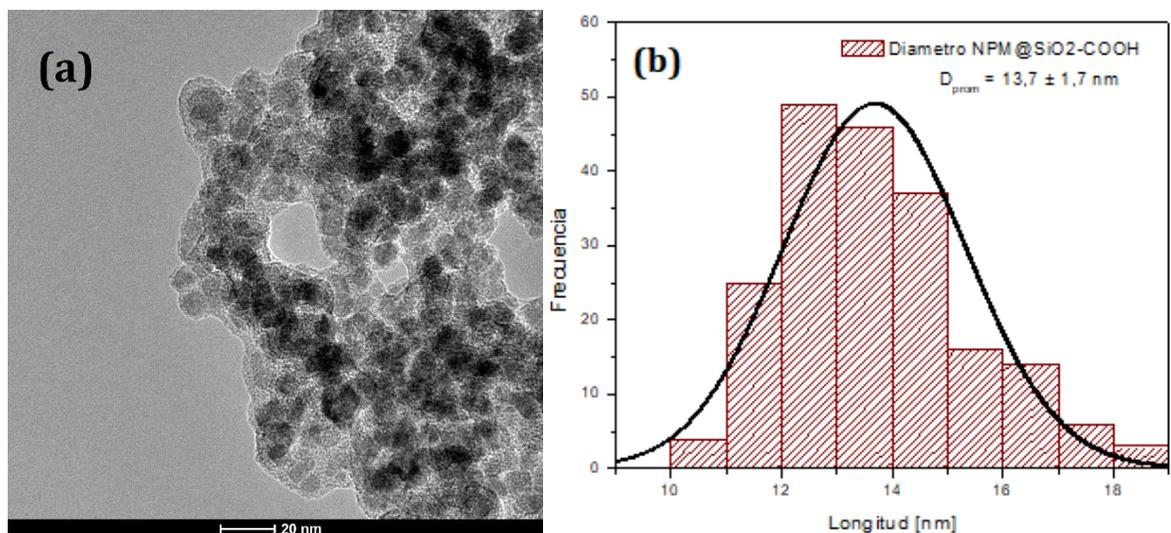


Figura 15. (a) Imagen HR-TEM de las $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$. (b) Espectro EDS de las $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$. (c) Histograma del tamaño de partículas de las $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$.

La Figura 15a presenta la imagen HR-TEM de las nanopartículas recubiertas con sílice y funcionalizadas con betaína, cuyo procedimiento de síntesis se realizó a pH 4, para permitir la unión de la betaína a la superficie a través del grupo amonio cuaternario. Mediante este procedimiento fue posible obtener una nanopartícula con grupos carboxílicos en su superficie (NPM@SiO₂-COOH). En esta figura se observa que presentan una morfología con tendencia esférica, En la Figura 15b se muestra el histograma de frecuencia de sus tamaños, con un diámetro promedio de $13,7 \pm 1,7$ 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 sílice (NPM@SiO₂) no es posible advertir un incremento en su tamaño, posiblemente a que sólo se adiciona una monocapa de betaína sin alterar significativamente su diámetro.

5.2.2. TGA

La termogravimetría es una técnica de análisis que mide la variación de masa de una muestra cuando se somete a un programa de incremento de temperatura en un intervalo de tiempo definido (dT/dt constante). En general, esta técnica proporciona información de los cambios que se producen en un material sólido con el aumento gradual de la temperatura, tales como desorciones, descomposiciones y sublimaciones, entre otras. En el caso de las nanopartículas sintetizadas en esta Tesis, la técnica brindaría información acerca de la descomposición de la fracción orgánica y la estabilidad de la inorgánica en el rango de temperaturas estudiado.

Los análisis termogravimétricos de las nanopartículas funcionalizadas, NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH, se presentan en la Figura 16.

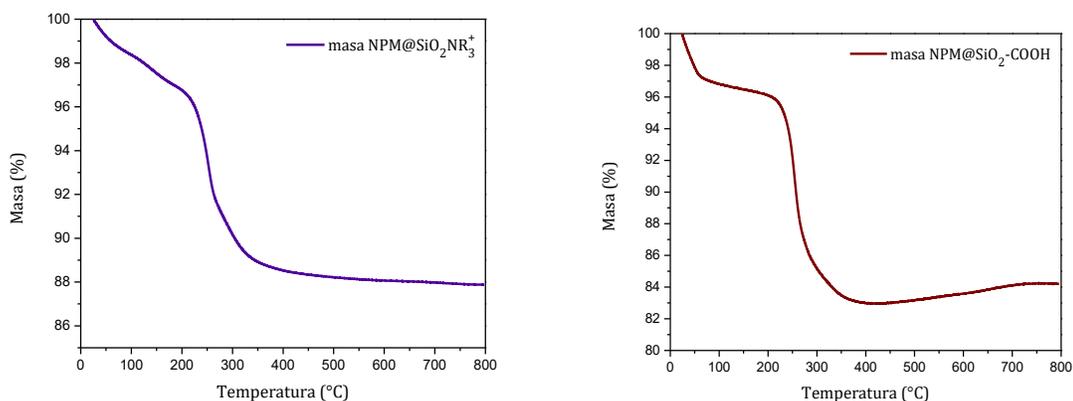


Figura 16. Curvas TGA de (a) NPM@SiO₂-NR₃⁺ y (b) NPM@SiO₂-COOH.

En ambas curvas de la Figura 16 se observan dos pérdidas de masa claramente definidas con el incremento de la temperatura. En el gráfico de la Figura 16a, correspondiente a la nanopartícula NPM@SiO₂-NR₃⁺, presenta una primera pérdida de masa de 2,5% en el rango de temperaturas entre 25°C y 150°C, y una segunda de 8,4% entre 200°C y 400°C. En el caso de la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH, se observa una disminución de la masa del 2,7% en el rango de temperaturas entre 25°C y 150°C, y la segunda de 12,4% entre 200°C y 400°C. En ambos casos los porcentajes de reducción de la masa son similares y se encuentran asociados a los mismos rangos de temperaturas, donde el rango más bajo correspondería a la eliminación del agua remanente y el rango más alto a pérdida de la capa superficial de betaína, consistente con la eliminación de material orgánico unido a un material inorgánico^[59].

Además, se determinó que la pérdida de masa orgánica fue de un 4% mayor, aproximadamente, en el caso de la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH, donde la betaína se unió a la superficie del precursor NPM@SiO₂-COOH por su extremo amonio cuaternario. Este hecho permitiría inferir que la unión por el grupo amonio cuaternario (de tipo iónico) se produciría en mayor grado que la unión por el grupo carboxílico (de tipo covalente), en concordancia con los enlaces observados en los espectros FT-IR de los productos, discutidos en la sección 5.1.2.

5.2.3. EDS

La espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX o EDS) es muy útil para identificar componentes elementales de muestras sólidas, y estimar semi cuantitativamente porcentajes de composición basados en las masas atómicas presentes en las muestras.

Los gráficos EDS de las muestras NPM, NPM@SiO₂, NPM@SiO₂-COOH y NPM@SiO₂-NR₃⁺ se presentan en la Figura 17.

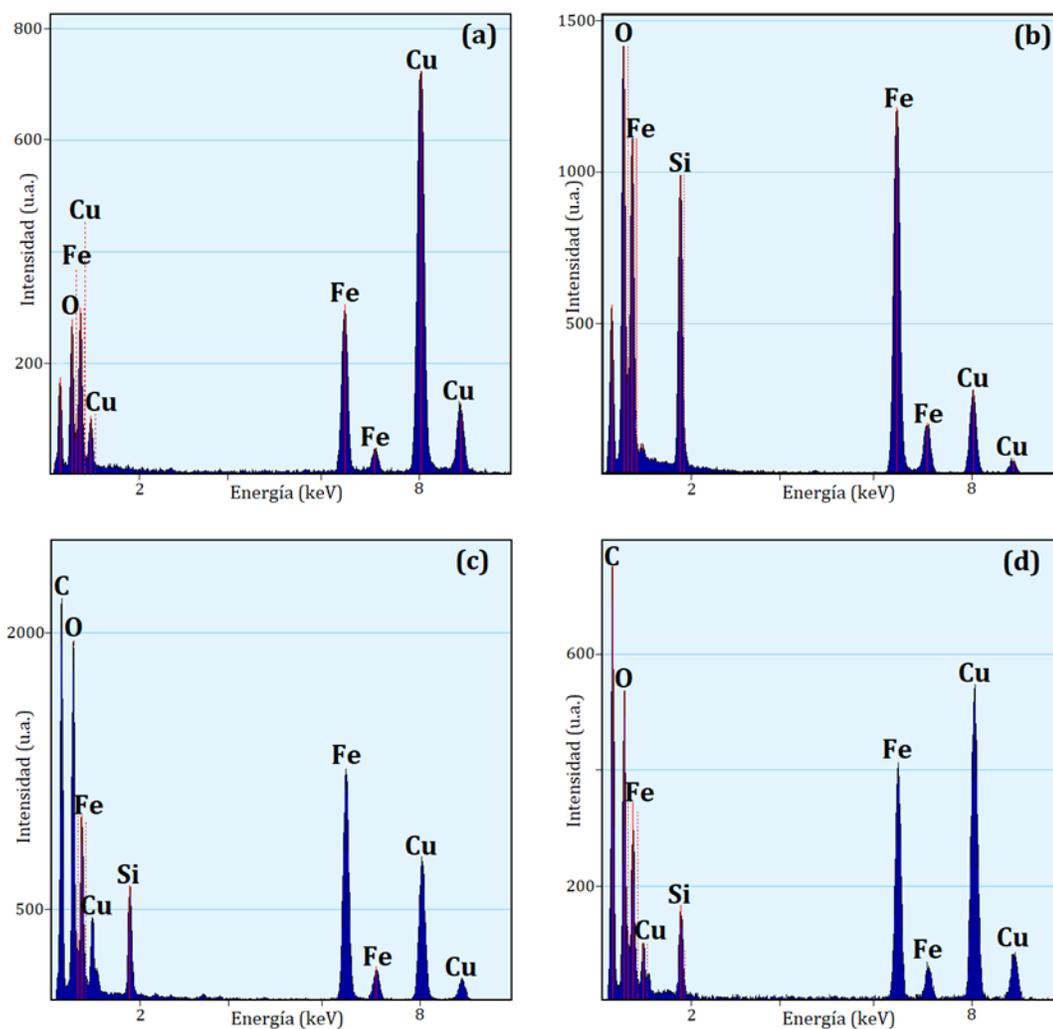


Figura 17. Espectros EDS de (a) NPM (b) NPM@SiO₂ (c) NPM@SiO₂-NR₃⁺ y (d) NPM@SiO₂-COOH.

En todos los gráficos de la Figura 17 se observan tres señales del elemento cobre que no pertenecen a las muestras sintetizadas, sino que a la grilla soporte, razón por lo cual no deben ser consideradas. También, los gráficos de todas las muestras presentan una señal de alta intensidad a 6,5 keV, característica del elemento hierro, indicando una gran concentración en las nanopartículas. Así mismo, se observa una fuerte señal correspondiente al elemento oxígeno. La proporción entre estos dos elementos obtenidos de la Figura 17a, concuerda, aproximadamente, con la composición de la magnetita base (Fe₃O₄).

En la Figura 17b, se advierte la presencia del elemento silicio y un incremento de la señal de oxígeno. Este hecho se debe al recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con una capa de sílice (SiO₂), por la adición de TEOS mediante el método de Stöber. Las fracciones en masa de 0,35 de Fe, 0,12 de Si y 0,26 de O determinadas para la nanopartícula NPM@SiO₂, desde esta Figura 17b, permiten determinar una relación en masa de 1,9 g de Fe₃O₄ por cada 1 g de SiO₂, aproximadamente.

En las Figuras 17c y 17d, correspondientes a las nanopartículas funcionalizadas, NPM@SiO₂-COOH y NPM@SiO₂-NR₃⁺, se aprecia un aumento en las señales del carbono y del oxígeno, indicativas de la presencia de material orgánico adicional, debido a la unión de la betaína a la superficie de la nanopartícula precursora NPM@SiO₂. La señal esperada del elemento nitrógeno no se observa ya que se encuentra solapada por la fuerte señal del oxígeno.

5.2.4. Análisis Magnético

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). Además, a través del cálculo del diámetro magnético de las nanopartículas por medio de la Ecuación 1, es posible estimar el diámetro que corresponde al núcleo magnético de la nanopartícula funcionalizada. Esta ecuación considera un sistema de nanopartículas constituidos por monodominios magnéticos completamente dispersos y sin interacciones entre ellos^[60].

$$D_m = \sqrt[3]{\frac{18 \chi_i k_B T}{\pi \phi \mu_0 M_0^2}} \quad (1)$$

En esta ecuación 1, χ_i corresponde a la susceptibilidad magnética inicial, cuyo valor se obtiene de la pendiente de la curva M-H cuando el campo aplicado tiende a cero, $(dM/dH)_{H \rightarrow 0}$, k_B es la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K) y T la temperatura absoluta (K). Además, ϕ es la fracción de volumen magnético, que puede obtenerse por la razón entre el valor de saturación magnética de la magnetita macroscópica ($M_0 = 5,18 \cdot 10^5$ A/m) y la saturación

magnética de las nanopartículas superparamagnéticas (M_s) y μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío ($4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A²).

Las curvas de magnetización de NPM, NPM@SiO₂, NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH obtenidas a temperatura ambiente se presentan en la Figura 18.

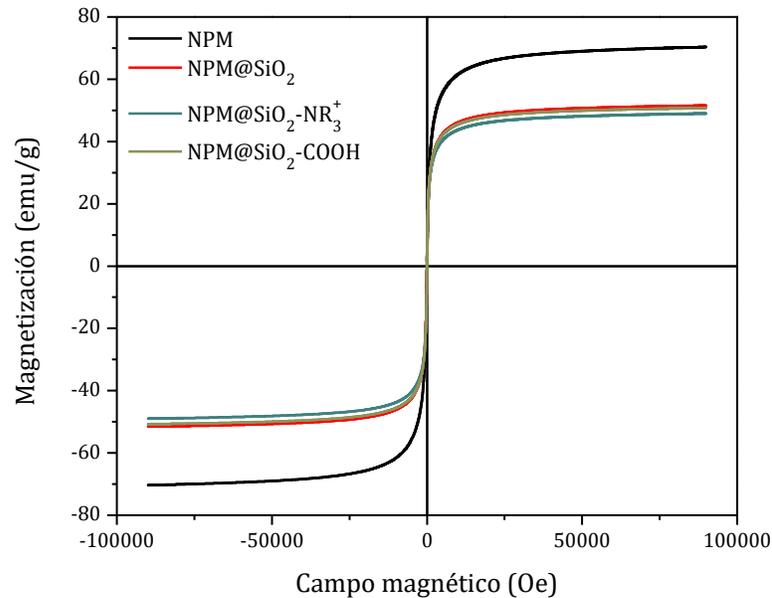


Figura 18. Curvas de magnetización de NPM, NPM@SiO₂, NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH.

En la Figura 18 se observa que las curvas de magnetización de NPM, NPM@SiO₂, NPM@SiO₂-NR₃⁺ y NPM@SiO₂-COOH no presentan un grado de coercitividad importante, además, se advierte una disminución en el valor de saturación magnética a medida que se recubren las nanopartículas de magnetita con una capa de sílice y al funcionalizarlas con betaína, debido a su carácter diamagnético.

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

Tabla 2. Valores magnéticos característicos todas de las nanopartículas en estudio.

Muestra	Ms	Mr	Mr/Ms	Dm
NPM	70,3	0,31	0,004	---
NPM@SiO ₂	51,5	0,53	0,010	5,5
NPM@SiO ₂ -NR ₃ ⁺	49,0	0,66	0,013	5,6
NPM@SiO ₂ -COOH	50,8	0,68	0,013	5,8

Los resultados presentados en la Tabla 2 indican una disminución del valor de saturación magnética (Ms) a medida que se incrementan las capas de recubrimiento de los núcleos de magnetita. Sin embargo, en todos los casos las nanopartículas responden eficientemente a un campo magnético externo, colapsando cuando se acerca un imán externo y redispersándose fácilmente cuando se retira.

En la Figura 18 se observa un típico comportamiento superparamagnético, dado que la curva de histéresis es prácticamente una única línea. Además, tal como se indica en la Tabla 2 el valor de la razón $Mr/Ms < 0,015$ permite aseverar que todas las nanopartículas poseen un comportamiento superparamagnético^[61].

Adicionalmente, mediante comparación entre el diámetro magnético calculado con diámetro promedio de las nanopartículas determinado por HR-TEM es posible determinar el espesor de capa no magnética de la estructura tipo *core-shell*, una representación esquemática de esta estructura se presenta en la Figura 19.

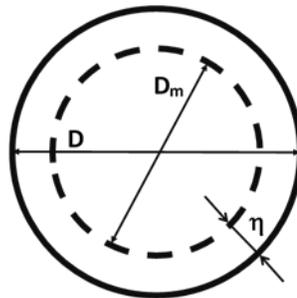


Figura 19. Modelo *core-shell* de una nanopartícula funcionalizada.

El valor η de la Figura 19 representa el espesor de capa diamagnética, constituida por el recubrimiento con sílice y su posterior funcionalización con betaína. El valor η obtenido fue en promedio de 4 nm, aproximadamente.

Con la evidencia de los potenciales de carga cero y de las señales FT-IR de los productos sintetizados con betaína a pH 1 y 4, es posible afirmar que se logró obtener las nanopartículas funcionalizadas $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$, respectivamente. Debido a que el cambio del pH de reacción cambia la carga superficial de la NPM@SiO_2 . Así, a pH 1 la betaína se une a través del grupo ácido carboxílico por enlace covalente, para generar como producto una nanopartícula con grupo amonio cuaternario en su superficie, mientras que a pH 4 mediante el grupo amonio cuaternario por enlace iónico y así obtener en la superficie mayoritariamente el grupo ácido carboxílico.

Además, los resultados del análisis termogravimétrico indican que se unió aproximadamente un 10% de materia orgánica a la superficie de las NPM@SiO_2 , el análisis EDS indicó un aumento en las señales de carbono y oxígeno debido al recubrimiento con betaína, en las imágenes HR-TEM se observa un aumento en el diámetro promedio y las curvas de magnetismo presentan una disminución en su saturación magnética de las nanopartículas funcionalizadas. Todos estos antecedentes vienen a confirmar la funcionalización efectiva obteniéndose las nanopartículas $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$.

Una vez confirmada la síntesis de las nanopartículas planteadas como objetivo de esta Tesis, se procedió a estudiar la capacidad de $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ como material adsorbente para los aniones de molibdeno, renio y cromo y la de $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$ para los cationes de cobre, lantano y cerio.

5.3. Experimentos de adsorción

La efectividad de la cantidad de iones metálicos adsorbidos, con ambos tipos de nanopartículas sintetizadas, en todos los experimentos se cuantificó mediante la capacidad de carga lograda (q) con la Ecuación 2. Esta ecuación da cuenta de la masa de especie adsorbida expresada en mg por cada g de adsorbente.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

En esta Ecuación 2, q representa la capacidad de carga ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), V el volumen de la solución de alimentación (L), C_i y C_e las concentraciones inicial y final (mg/L) de la especie iónica, respectivamente, y M la masa (g) de nanopartículas utilizada.

5.3.1. Adsorción con la nanopartícula NPM@SiO₂-NR₃⁺

La nanopartícula NPM@SiO₂-NR₃⁺, con grupo funcional amonio cuaternario en su superficie fue diseñada con el objeto de disponer de un material adsorbente de las especies aniónicas de Mo, Re y Cr.

Mediante los experimentos de potencial zeta, presentados en la Figura 10 de la sección 5.1.2, se determinó el tipo de carga superficial de esta nanopartícula funcionalizada en función del pH. Dado que, su potencial de carga cero fue 4,4, sería posible estimar que a valores de pH más bajos esta nanopartícula funcionaría como un adsorbente de aniones.

Por otro lado, es necesario saber las especies de iones libres de Mo, Re y Cr que estarían disponibles para ser adsorbidas por este tipo de material adsorbente nanoparticulado. Por tal motivo, se deben conocer sus curvas de especiación iónica en fase acuosa. En la Figura 20 se presentan las curvas de especiación de Mo, Re y Cr, calculadas en base a sus respectivas constantes de equilibrio usando un programa computacional adecuado. En todos los casos se consideró una concentración total inicial de 100 mg/L de cada especie.

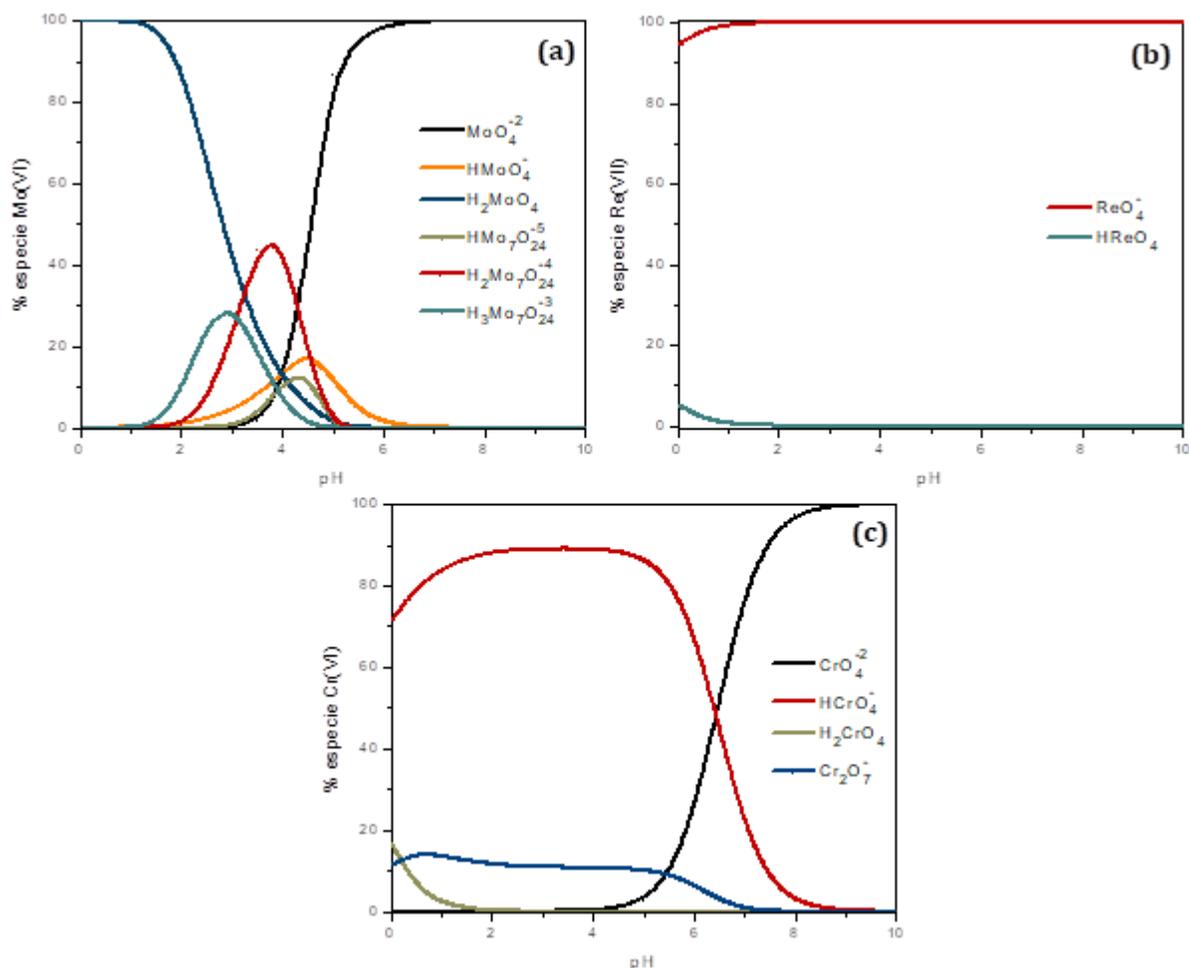


Figura 20. Gráficos especiación química en solución acuosa de (a) Mo(VI), (b) Re(VII) y (c) Cr(VI).

Tal como se observa en la Figura 20a, la especiación iónica del molibdeno es compleja al nivel de concentración estudiado, presentando varias especies en todo el rango de pH estimado. Sin embargo, dado que existe un equilibrio dinámico entre todas las especies de molibdeno presentes, a medida que disminuye la concentración total de Mo en la fase acuosa, producto de su adsorción, decrecen las concentraciones de las especies poliméricas, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ y $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$, entre otras. Como consecuencia de este efecto prima la presencia de las especies monoméricas, en tal caso sólo estarían disponibles HMoO_4^- y MoO_4^{2-} para la adsorción con el material adsorbente $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$.

En el caso del renio, Figura 20b, se observan sólo dos especies solubles y disponibles para ser adsorbidas, el ácido perrénico y el anión perrenato. No obstante, en el rango de pH que se propone trabajar (pH 1 y superiores) prácticamente la única especie presente y que podría ser

adsorbida por el material nanoparticulado sería el anión ReO_4^- , debido a que el valor del pKa del ácido perrénico es -1,25 y, por lo tanto, su concentración como especie protonada es ínfima^[62].

En la Figura 20c se aprecia el comportamiento de especiación química de ion cromo VI, cuyas especies libres y que podrían ser adsorbidas por el material adsorbente serían HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, según el pH de trabajo considerado. Al igual que en el caso de la especie molibdeno, a medida que transcurre el proceso de adsorción la concentración total de cromo en el medio acuoso disminuye, y como consecuencia decrece la concentración de la especie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

5.3.1.1. Efecto del pH en la adsorción

Uno de los objetivos de esta Tesis fue sintetizar un material adsorbente magnético funcionalizado que fuera resistente a medios ácidos. Para conseguir este efecto protector se recubrió el núcleo de magnetita con una capa de sílice y posteriormente con el reactivo betaína para otorgarle propiedades selectivas de adsorción. Por este motivo se realizó un estudio preliminar de adsorción de las especies aniónicas de Mo, Re y Cr con $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ en el rango de pH entre 1 y 5. De este modo, se propone encontrar el nivel de pH más ácido del medio acuoso donde se produce una adsorción eficiente de estas especies iónicas. En estos experimentos se contactaron 100 mL de alimentación de cada uno de los iones en estudio a una concentración de 100 mg/L con 200 mg del adsorbente $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$, tal como se describe en la sección 4.2.4.1. Los resultados de las capacidades de carga obtenidas a distintos pH se presentan en la Figura 21.

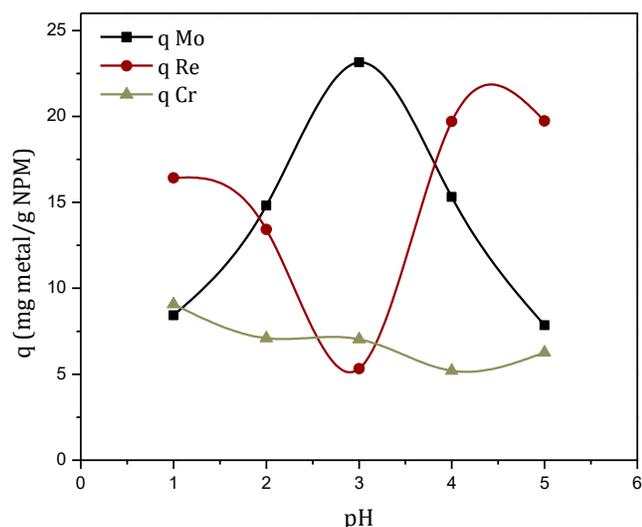


Figura 21. Efecto del pH en la adsorción de Mo, Re y Cr con $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$.

Debe tenerse en consideración que la nanopartícula funcionalizada que se utiliza como material adsorbente en esta sección es $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$, cuyo potencial de carga cero se obtuvo a pH 4,4, se encuentra con carga positiva a valores de pH más bajos que este pzc y negativa a valores superiores. Este comportamiento es clave para poder interpretar los resultados de adsorción obtenidos.

En la Figura 21 se observa la capacidad de adsorción lograda con las especies aniónicas de molibdeno, renio y cromo en el rango de pH entre 1 y 5.

La curva de molibdeno obtenida da cuenta de un aumento en la capacidad de carga a medida que se incrementa el pH, alcanza un máximo de $23 \text{ mg}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ a pH 3, y luego decrece a valores de pH superiores. El bajo valor de adsorción de Mo obtenido a pH 1 se debería a que, a pesar de que la partícula adsorbente posee carga superficial positiva, el nivel de especies negativas del adsorbato es muy baja. Luego, entre pH 2 y 3 la población de especies aniónicas de molibdeno crece y se produce mayor adsorción. Posteriormente, al aumentar el pH de 3 a 5 se produce un decaimiento de la capacidad de carga lograda debido a que la nanopartícula adsorbente se encuentra débilmente positiva, pasa por la carga cero y se vuelve negativa a pH 5.

En el caso de la adsorción del renio, dado que se presenta casi exclusivamente como anión perrenato en toda la escala de pH, sólo se presentaría el efecto de la carga superficial del

nanomaterial adsorbente, alcanzando un máximo de $16,4 \text{ mg}_{\text{Re}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ a pH 1. Posteriormente, a valores de pH más altos la capacidad de adsorción decrece, debido a que la superficie de la partícula se va volviendo cada vez menos positiva. No obstante, a niveles de pH superiores a 3 se observa un incremento de la capacidad de adsorción. Este hecho podría ser explicado por el reactivo de renio utilizado (NH_4ReO_4), donde el ion amonio juega un rol muy importante dadas sus propiedades ácido-base. En este caso cuando la partícula adsorbente llega a tener carga superficial negativa se produciría una adsorción del ion amonio, volviendo a producir una carga superficial neta positiva sobre la nanopartícula y como consecuencia captando ReO_4^- nuevamente.

Por otro lado, también en la Figura 21 se observa que la capacidad de carga de $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ con cromo es menor que con las otras dos especies de metales, alcanzando valores entre 6 y $9 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, en todo el rango de pH considerado. Sin embargo, la tendencia indica que a niveles de pH mayores disminuye levemente la capacidad de adsorción debido al decrecimiento de la carga superficial positiva de las nanopartículas.

Mediante el análisis de los resultados de adsorción con $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$, teniendo en consideración que se busca producir altos niveles de adsorción, pero trabajando en medios acuosos altamente ácidos, se seleccionaron los valores de pH 2 para Mo y Cr y de pH 1 para Re, 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 de los iones de Mo, Re y Cr con las nanopartículas de $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$, se evaluaron varios modelos que podrían ajustarse a los datos experimentales. Sin embargo, sólo se incluyeron los modelos de pseudo primer orden o de Lagergren, de pseudo-segundo-orden o de Ho y de Elovich, porque fueron los que presentaron mejores parámetros de ajuste.

El modelo cinético de pseudo primer orden^[63] 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 3.

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

Donde q_t es la capacidad de carga en el tiempo ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), 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 ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$).

El modelo de pseudo segundo orden^[64] 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 4.

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

Donde q_t y q_e son las capacidades de carga en el tiempo y en el equilibrio ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), respectivamente, t es el tiempo (min) y k_2 es la constante de cinética ($\text{g}_{\text{metal}}/\text{mg}_{\text{NPM}} \text{ min}$). En este modelo, cabe señalar que el término $k_2 q_e^2$ 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^[65].

Por otro lado, el modelo de Elovich^[66] fue inicialmente diseñado para describir una cinética de reacción interfacial de segundo orden (quimisorción) sobre una superficie heterogénea, cuyos sitios activos presentan diferentes niveles de energía de adsorción. La teoría considera un intercambio reversible de especies en la superficie no homogénea del sólido. El modelo cinético se expresa por la Ecuación 5.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

Donde q_t es la capacidad de carga en el tiempo, t el tiempo (min), α es la constante de velocidad inicial ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}} \text{ min}$) y β la constante relacionada con la desorción ($\text{g}_{\text{NPM}}/\text{mg}_{\text{metal}}$).

La cinética de adsorción de los iones de Mo, Re y Cr fue evaluada con las nanopartículas de $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ como material adsorbente. El estudio se realizó contactando 200 mg del adsorbente con 100 mL de alimentación a una concentración de 100 (mg/L) de cada una de las especies de Mo, Re y Cr, considerando tiempos de adsorción entre 1 y 60 min. Se seleccionó el valor pH 1 para el caso del renio y de pH 2 para el caso del molibdeno y cromo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 23, donde los puntos representan las capacidades de carga experimentales y las líneas continuas los distintos modelos cinéticos aplicados.

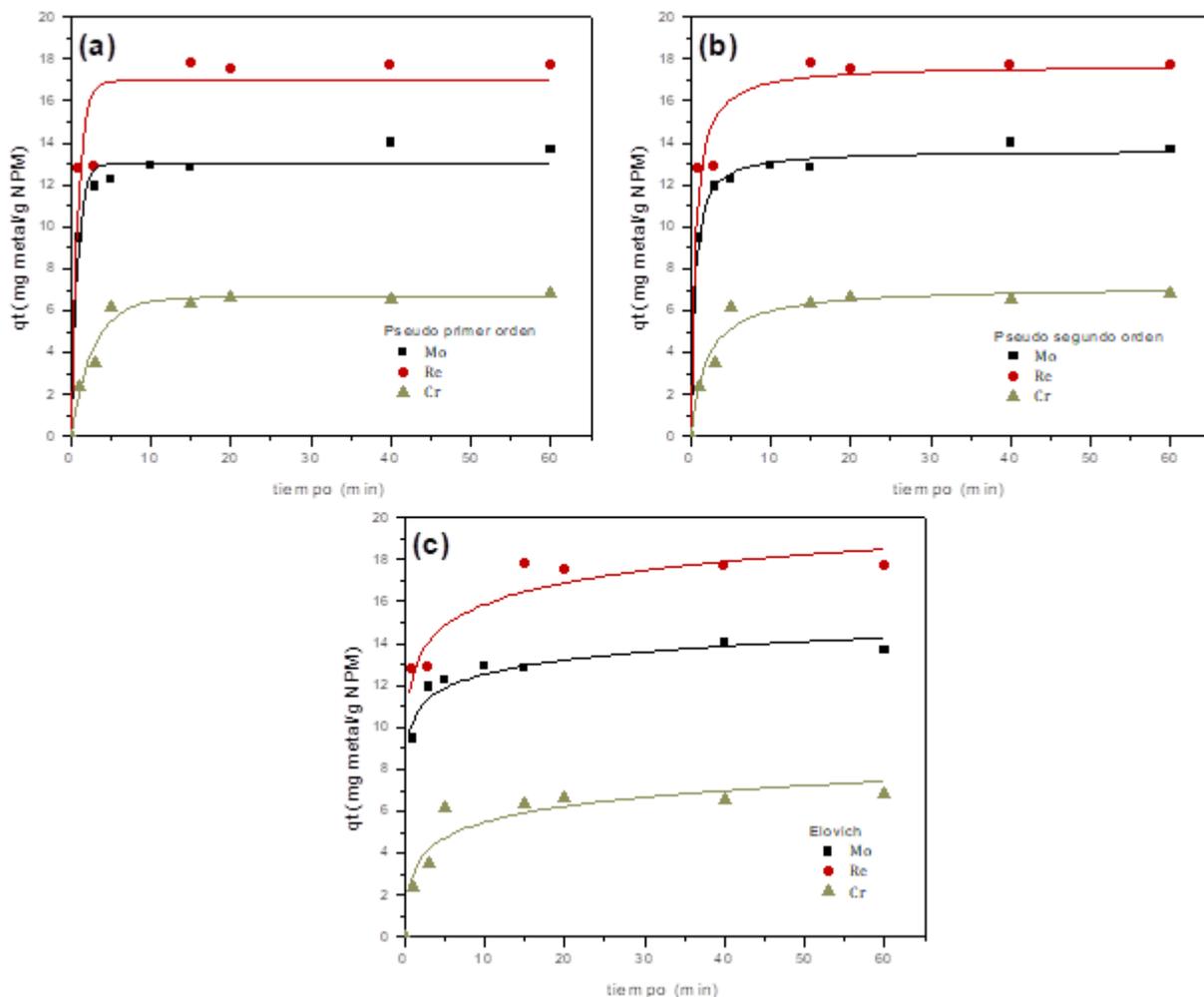


Figura 22. Cinética de adsorción de Mo, Re y Cr y sus ajustes con los modelos cinéticos: (a) de pseudo primer orden, (b) de pseudo segundo orden y (c) de Elovich.

En la Figura 22 se observa que las velocidades iniciales de adsorción son rápidas y, prácticamente en todos los casos, se alcanza la capacidad de carga máxima entre 10 y 15 minutos. Además, se advierte que el orden de niveles de adsorción de mayor a menor fue para las especies de renio, de molibdeno y de cromo, respectivamente. 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				
Ion metálico	q_e	k_1	R^2	χ^2
Mo	13,0	1,2	0,980	0,434
Re	17,0	1,2	0,923	3,231
Cr	6,7	0,3	0,962	0,246
Pseudo segundo orden				
Ion metálico	q_e	k_2	R^2	χ^2
Mo	13,7	0,2	0,996	0,089
Re	17,7	0,1	0,967	1,366
Cr	7,2	0,1	0,950	0,327
Elovich				
Ion metálico	α	β	R^2	χ^2
Mo	40210,2	1,0	0,986	0,287
Re	6877,7	0,7	0,979	0,882
Cr	16,7	0,9	0,899	0,661

Los parámetros estadísticos indicarían que la cinética de adsorción de la especie de molibdeno puede ser interpretada de mejor manera mediante un modelo de pseudo segundo orden, mientras que para la especie de renio a través del modelo de Elovich.

La diferencia entre ambos modelos radica en que el de pseudo segundo orden considera una superficie de adsorción homogénea, mientras el de Elovich una superficie heterogénea, cuyos sitios activos presentan diferentes niveles de energía de adsorción.

Por otro lado, se debe tener en consideración el tamaño de las especies adsorbidas. En el caso del ión perrenato se ha establecido un radio iónico de 2,6 Å con carga formal -1^[67] y para las especies de heptamolibdato un radio iónico máximo de 36,2 Å con carga formal -3 ($\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$) y -4 ($\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$)^[68]. Una comparación entre ambos tamaños permitiría admitir que la especie de molibdeno es aproximadamente 14 veces más grande que la de renio. A este hecho habría que agregar que las cargas formales incrementarían aún más la disparidad de tamaños, dado que a mayor carga la capa de hidratación es mayor. Esta diferencia de tamaños en los adsorbatos permitiría postular que la especie de molibdeno considera al adsorbente con una superficie homogénea, mientras que la especie de renio, mucho más pequeña, con superficie heterogénea. Este postulado estaría en concordancia con los modelos cinéticos que interpretan de mejor manera los resultados experimentales de sus cinéticas de adsorción, de pseudo segundo orden para el Mo y de Elovich para Re.

En el caso de la especie de cromo los resultados experimentales se ajustan de mejor manera por el modelo de pseudo primer orden, cuyo control está dado por la difusión de las especies hacia los sitios de adsorción en la superficie de las nanopartículas funcionalizadas. Dado que, los resultados indicaron una menor afinidad entre la especie de cromo y el adsorbente, comparados con las adsorciones de Mo y Re, es probable que en este caso tenga mayor influencia la concentración de la especie de cromo para poder tener una mayor oportunidad de fijarse a los sitios de adsorción.

Algunos investigadores han postulado que el proceso de adsorción está relacionado con la concentración del adsorbato en la fase acuosa y con el número de sitios activos en la superficie del adsorbente^[69]. Por lo tanto, cuando la concentración de la especie se encuentra en un mismo nivel que la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente, la cinética de adsorción podría estar controlada por el modelo de pseudo segundo orden o Elovich, mientras que cuando la concentración del adsorbato es mayor a los sitios activos estaría controlado por el modelo de pseudo primer orden.

5.3.1.3. Equilibrio de adsorción

Con el objeto de obtener información sobre el tipo de adsorción de Mo, Re y Cr con las nanopartículas funcionalizadas de $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y evaluar la capacidad de carga máxima (q_m) que es posible lograr, se realizó una serie de experimentos de equilibrio de adsorción en

función de la concentración inicial del adsorbato. Los resultados obtenidos pueden ser interpretados mediante el ajuste de modelos teóricos de adsorción, que entregan información sobre el tipo de adsorción que ocurre, a través de una monocapa o multicapas. Comúnmente, la adsorción en monocapa se asocia a un proceso de quimisorción y la adsorción en multicapas a uno de tipo fisorción o cooperativo, entre quimisorción y fisorción.

Los modelos de adsorción aplicados a los datos experimentales en este estudio fueron el de Langmuir, de Freundlich y el modelo mixto de Langmuir-Freundlich.

El modelo de Langmuir^[70] es un modelo teórico ideal que considera que todos los calores de adsorción son de igual magnitud, permitiendo únicamente la formación de una monocapa. Además, considera que el adsorbato no interacciona con otros solutos adsorbidos ni migra por la superficie del adsorbente. Este modelo puede ser expresado por la Ecuación 6.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Donde q_e es la capacidad de carga alcanzada ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), q_m es la capacidad de carga máxima ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), K_L es la constante de Langmuir (L/mg) relacionada con la afinidad entre el material adsorbente y el adsorbato, y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

El modelo de Freundlich^[71] representa el proceso de adsorción no ideal y reversible, el cual supone que la adsorción ocurre mediante multicapas. Este modelo considera distribuciones no uniformes de calores de adsorción sobre superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por interacciones fuertes y que las capas posteriores son cada vez más débiles. El modelo se describe mediante la Ecuación 7.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Donde q_e es la capacidad de carga lograda ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), K_F es la constante de Freundlich, que se relaciona con la capacidad de adsorción del adsorbente ($\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$, $1/n$ está relacionado con la intensidad de adsorción y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

El modelo mixto de Langmuir-Freundlich^[72] es un híbrido que considera aspectos teóricos de Langmuir y empíricos de Freundlich, que da cuenta de un comportamiento combinado de adsorción, por medio de la formación de una monocapa y sucesivas capas. Este modelo puede expresarse por la Ecuación 8.

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (8)$$

Donde q_e y q_m son las capacidades de carga alcanzada y máxima lograda ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{NPM}}$), respectivamente, K_{LF} es la constante de Langmuir-Freundlich ($\text{L}^{1/n}\text{mg}^{-1/n}$), $1/n$ un factor relacionado con la intensidad de la adsorción y C_e la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L). Cuando n es igual a uno la ecuación es equivalente al modelo de Langmuir, mientras que a bajas concentraciones predomina un comportamiento similar al modelo de Freundlich.

Con el objeto de conocer las capacidades de carga máxima de adsorción que presenta la nanopartícula $\text{NPM}@\text{SiO}_2\text{-NR}_3^+$ con los iones de Mo, Re y Cr, se realizaron experimentos de adsorción contactando 200 mg de nanopartículas funcionalizadas con 100 mL de alimentación de cada especie, variando sus concentraciones iniciales entre 10 y 180 (mg/L) para el Mo y Cr, mientras que entre 40 y 220 (mg/L) para el Re. Para alcanzar el equilibrio, se mantuvo con agitación mecánica durante 20 min, tal como se describe en la sección 4.2.4.3. Los resultados obtenidos de los experimentos de equilibrio de adsorción se presentan en la Figura 23.

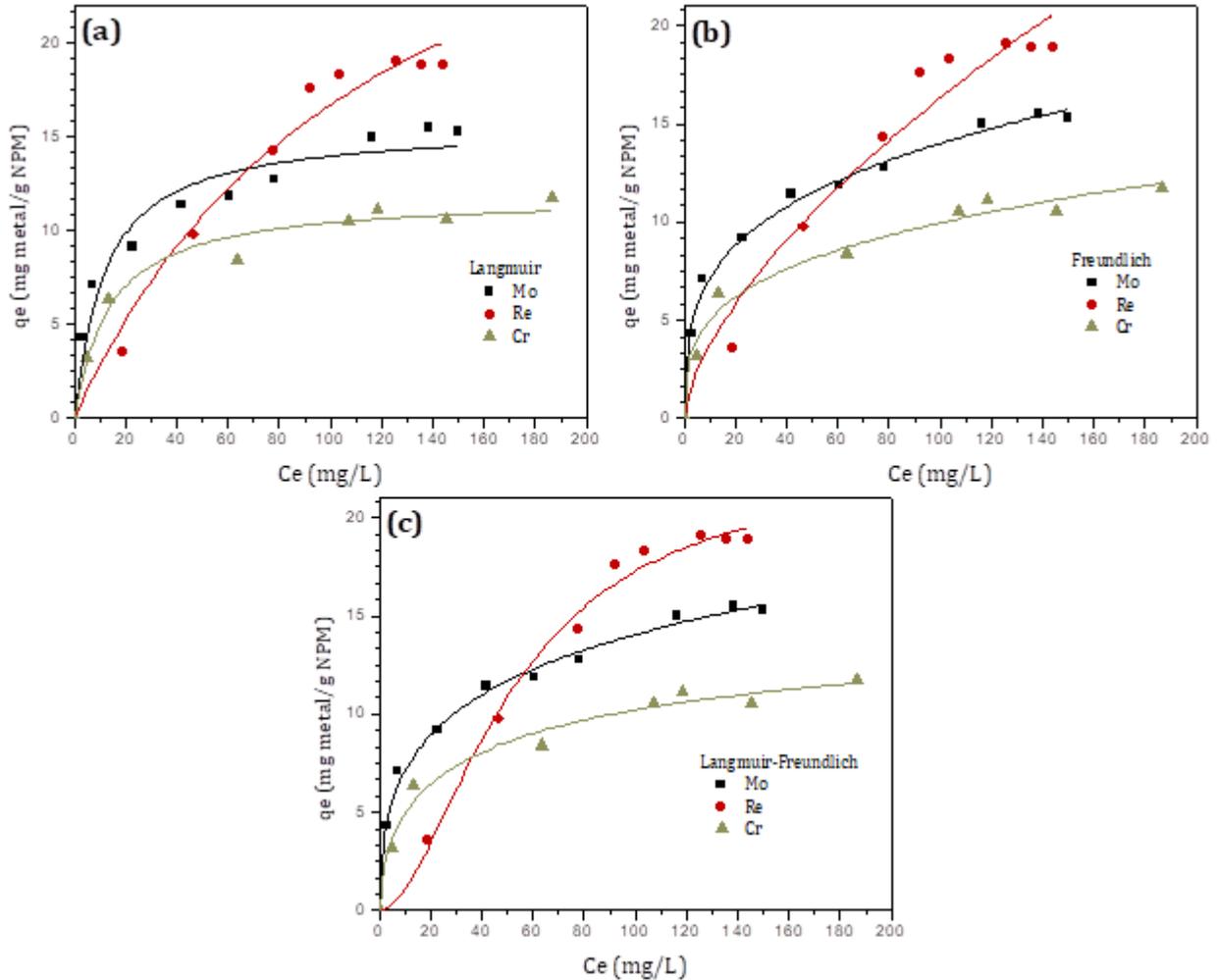


Figura 23. Resultados del equilibrio de adsorción de Mo, Re y Cr y sus ajustes de modelos de isoterma de (a) Langmuir, (b) Freundlich y (c) Langmuir-Freundlich.

En la Figura 23 a, b y c se presentan los resultados experimentales de las capacidades de carga lograda para las especies de Mo, Re y Cr, en los rangos de concentraciones iniciales estudiados. Las líneas continuas de la Figura 23a representan los ajustes mediante el modelo de Langmuir, en la Figura 23b mediante el modelo de Freundlich y en la 23c mediante el modelo mixto Langmuir-Freundlich. También, en estos tres gráficos se observa que las capacidades de carga máxima logradas fueron aproximadamente: 19 mg/g_{NPM}, 15 mg/g_{NPM} y 10 mg/g_{NPM}, para Re, Mo y Cr, respectivamente.

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

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

Langmuir					
Ion metálico	q_m	K_L	R^2	χ^2	
Mo	$15,6 \pm 0,8$	0,08	0,956	1,169	
Re	$36,9 \pm 6,1$	0,01	0,977	1,224	
Cr	$11,9 \pm 0,5$	0,07	0,974	0,474	
Freundlich					
Ion metálico	n	K_F	R^2	χ^2	
Mo	3,5	3,72	0,993	0,189	
Re	1,6	0,86	0,960	2,229	
Cr	3,4	2,55	0,977	0,411	
Langmuir-Freundlich					
Ion metálico	q_m	K	n	R^2	χ^2
Mo	$43,1 \pm 28,5$	0,08	2,6	0,993	0,183
Re	$22,7 \pm 2,0$	$8,42 \times 10^{-4}$	0,6	0,989	0,568
Cr	$17,0 \pm 7,4$	0,11	1,8	0,979	0,386

Los parámetros estadísticos que entrega cada modelo aplicado indican que el modelo mixto de Langmuir-Freundlich interpreta de mejor manera los resultados de equilibrio de adsorción, principalmente por sus menores valores de χ^2 . Este hecho indicaría que el comportamiento de adsorción de las especies de Mo, Re y Cr con las nanopartículas funcionalizadas NPM@SiO₂-NR₃⁺, como material adsorbente, se produce en primera instancia a través de una monocapa y, posteriormente, por capas sucesivas. Además, se podría afirmar que la monocapa ocurre mediante quimisorción y la multicapa por fisorción.

5.3.2. Adsorción con la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH

En este trabajo de Tesis también se propuso evaluar la efectividad que posee la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH, con funcionalidad ácido carboxílico, para adsorber las especies catiónicas de Cu, La y Ce propuestas.

Los resultados de potencial zeta y las señales obtenidas de los espectros FT-IR indican que al sintetizar la nanopartícula NPM@SiO₂ con betaína a pH 4, como se describe en la sección 4.2.2.3.2, se obtiene una partícula con grupos carboxílicos en su superficie, que le permitirían funcionar como un material adsorbente de cationes.

De manera preliminar, se deben conocer sus curvas de especiación iónica en fase acuosa de las especies catiónicas de cobre, lantano y cerio, que se encuentran disponibles para poder ser adsorbidas por el material NPM@SiO₂-COOH. En la Figura 24 se presentan las curvas de especiación de Cu(II), La(III) y Ce(III), obtenidas en base a sus constantes de equilibrio usando un programa computacional. Para el caso de las especies de La y Ce se consideró una concentración inicial de 100 mg/L, mientras que, para el Cu una de 20 mg/L, debido a que los experimentos de adsorción con esta especie se realizaron en estos niveles de concentración.

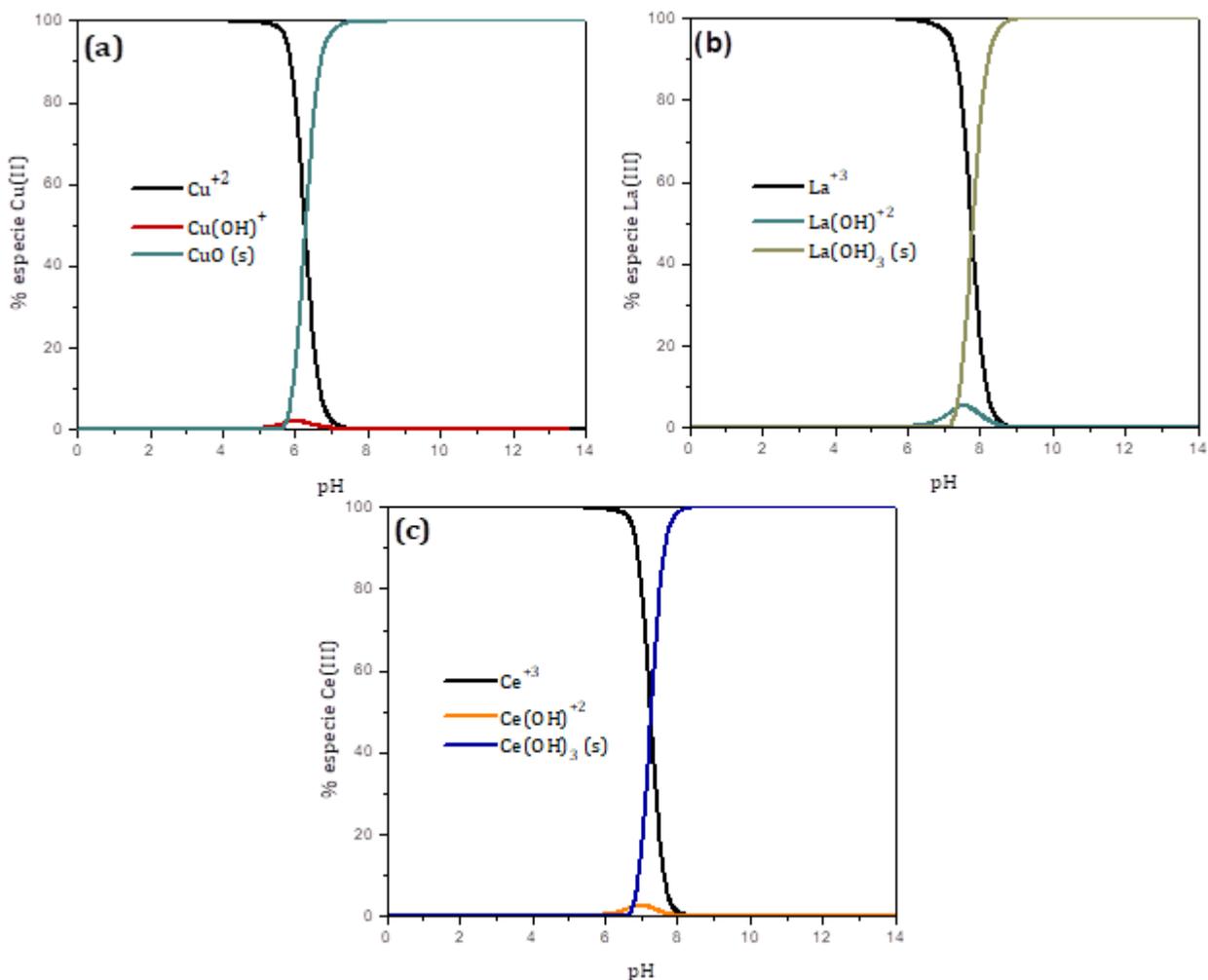


Figura 24. Gráficos especiación química en solución acuosa de (a) Cu(II), (b) La(III) y (c) Ce(III).

En la Figura 24a 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 CuO. Para efectos de adsorción de Cu^{+2} este sería el rango útil de trabajo.

En la Figura 24 b y c se presentan las curvas de especiación química de La(III) y Ce(III), respectivamente. Estas curvas casi no presentan diferencias entre sí, debido a que ambos elementos pertenecen al grupo IIIB de la tabla periódica y al subgrupo de los lantánidos con propiedades físicas y químicas muy similares. De estas figuras se deduce que el rango útil de trabajo, donde se encuentran las especies iónicas libres, sería entre pH 1 y 5,5-6, dado que a valores de pH más altos estos elementos precipitan.

5.3.2.1. Efecto del pH en la adsorción

El estudio del efecto que tiene el pH en la capacidad de adsorción de la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH, con las especies Cu, La y Ce, es de gran importancia para determinar la eficiencia de adsorción. Debido a la precipitación de las especies a pH superiores a 5-6, sólo se realizó el estudio preliminar de adsorción en el rango de pH entre 1 y 5. En estos experimentos se contactaron 200 mg del material adsorbente NPM@SiO₂-COOH con 100 mL de alimentación a una concentración de 100 mg/L de lantano y cerio, y de 20 mg/L de cobre, tal como se describe en la sección 4.2.4.1. Los resultados de capacidades de carga obtenidas a distintos pH se presentan en la Figura 25.

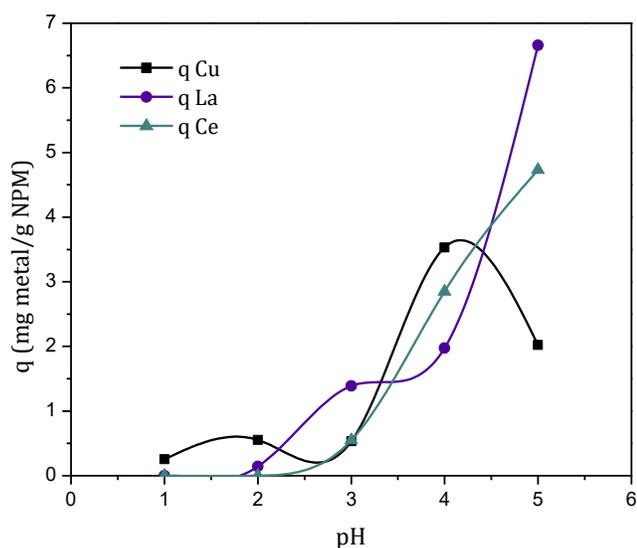


Figura 25. Efecto del pH en la adsorción de Cu, La y Ce con NPM@SiO₂-COOH.

En la Figura 25 se observa la capacidad de adsorción lograda con las especies iónicas de cobre, lantano y cerio en el rango de pH entre 1 y 5.

Cabe recordar que la nanopartícula funcionalizada NPM@SiO₂-COOH posee un potencial de carga cero de 2,1, tal como se muestra en la Tabla 1. Este hecho indica que a valores de pH mayores que 2,1 la nanopartícula presenta una carga superficial negativa y adsorbería especies positivas.

En la curva de adsorción de cobre se observa una muy baja capacidad de carga a pH entre 1 y 3, dado que en este rango la nanopartícula adsorbente se encuentra cargada positiva o con carga débilmente negativa en su superficie, y no es capaz de adsorber eficientemente la especie de Cu^{+2} . Al aumentar el pH a 4, la capacidad de carga se incrementa, alcanza un máximo de $3,5 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{NPM}}$, y luego decrece a valores superiores. Esta disminución de adsorción a pH 5 se debe principalmente a que el cobre comienza a precipitar, disminuyendo la concentración de especies de cobre en solución.

Las curvas de lantano y cerio presentan un comportamiento similar frente al material adsorbente, presentando a pH 5 un máximo de adsorción de $6,5 \text{ g}_{\text{La}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ para el lantano y de $4,5 \text{ g}_{\text{Ce}}/\text{g}_{\text{NPM}}$ para el cerio. Al igual que en el caso del cobre, se obtienen muy bajas capacidades de adsorción a valores de pH bajos, debido a las características superficiales de la nanopartícula de $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$.

En función de los resultados de mayores capacidades de carga logradas con el adsorbente $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$, se seleccionaron los siguientes valores de pH de trabajo en los estudios complementarios de cinética, equilibrio y para la determinación de algunos parámetros termodinámicos: pH 4 para Cu y pH 5 para La y Ce.

5.3.2.2. Cinética de adsorción

Se estudió la capacidad de carga del adsorbente $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$ lograda en el tiempo con los cationes de cobre, lantano y cerio, para determinar la velocidad de adsorción y el tiempo necesario para alcanzar la capacidad de carga máxima. Mediante la aplicación de modelos cinéticos que ajusten adecuadamente los resultados experimentales es posible establecer el mecanismo que controla el proceso de adsorción. Los experimentos se realizaron contactando 200 mg del adsorbente con 100 mL de alimentación a una concentración de 100 mg/L de La y Ce, y 20 mg/L de Cu, considerando tiempos de adsorción entre 1 y 60 min. Se seleccionaron como valores de pH de trabajo: pH 4 para el caso del cobre y de pH 5 para lantano y cerio, de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 5.3.2.1. Los resultados obtenidos de la cinética de adsorción y sus ajustes con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de Elovich, se presentan en la Figura 26.

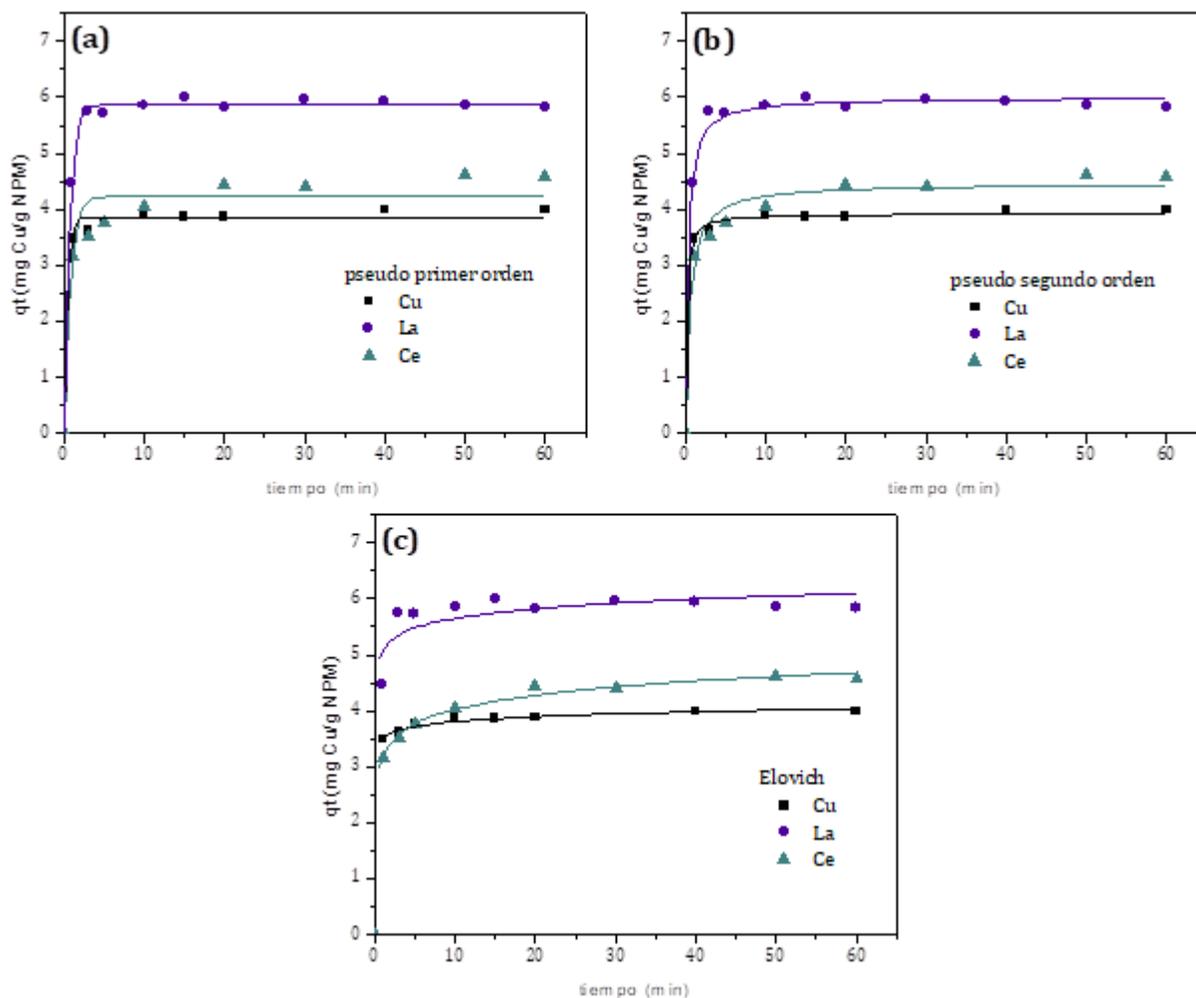


Figura 26. Cinética de adsorción de Cu, La y Ce y sus ajustes con los modelos cinéticos: (a) de pseudo primer orden, (b) de pseudo segundo orden y (c) de Elovich.

En los gráficos obtenidos en la Figura 26 se observa que se alcanza un equilibrio de adsorción antes de los 10 min para el cobre y lantano y entre 15 y 20 min para el caso del cerio. Además, se advierte que se alcanzan valores de carga máxima aproximados de 6 mg/g_{NPM}, de 4,5 mg/g_{NPM} y de 3,5 mg/g_{NPM}, para lantano, cerio y cobre, respectivamente. En la Tabla 5 se presentan los parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste con cada modelo aplicado.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los modelos teóricos.

Pseudo primer orden				
Ion metálico	q_e	k_1	R^2	χ^2
Cu	3,9	2,3	0,991	0,015
La	5,9	1,4	0,998	0,005
Ce	4,2	1,2	0,933	0,141
Pseudo segundo orden				
Ion metálico	q_e	k_2	R^2	χ^2
Cu	3,9	1,7	0,997	0,005
La	6,0	0,6	0,994	0,020
Ce	4,5	0,4	0,978	0,046
Elovich				
Ion metálico	α	β	R^2	χ^2
Cu	$1,0 \times 10^{11}$	7,8	0,999	0,002
La	$1,9 \times 10^8$	4,0	0,971	0,092
Ce	2059,6	2,7	0,997	0,006

En términos generales, se podría considerar que un solo modelo represente de mejor manera la cinética de adsorción de los tres elementos, debido a que estas especies son cationes libres +2 y +3 a los niveles de acidez de trabajo considerados y porque la carga superficial de las nanopartículas es muy similar. Por este motivo y en relación a los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 obtenidos, que indicarían los ajustes más adecuados, sería posible considerar que el modelo de Elovich interpreta de mejor manera los resultados experimentales obtenidos. De acuerdo a las premisas de este modelo, el proceso de adsorción estaría gobernado por una cinética de reacción interfacial de segundo orden (quimisorción), sobre una superficie heterogénea, cuyos sitios activos presentan diferentes niveles de energía de adsorción. Además, considera un intercambio reversible de especies en la superficie no homogénea del sólido.

5.3.2.3. Equilibrio de adsorción

Se realizaron experimentos de equilibrio de adsorción en función con la concentración del adsorbato para evaluar la capacidad de carga máxima lograda y determinar el tipo de adsorción que presenta el adsorbente NPM@SiO₂-COOH con las especies de Cu, La y Ce. Los experimentos se realizaron contactando 200 mg de nanopartículas funcionalizadas con 100 mL de alimentación, variando sus concentraciones iniciales entre 10 y 180 mg/L para cada una de las especies, durante 20 min con agitación mecánica, tal como se describe en la sección 4.2.4.3. Los resultados obtenidos de los experimentos de equilibrio de adsorción y sus ajustes con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y mixto, se presentan en la Figura 27.

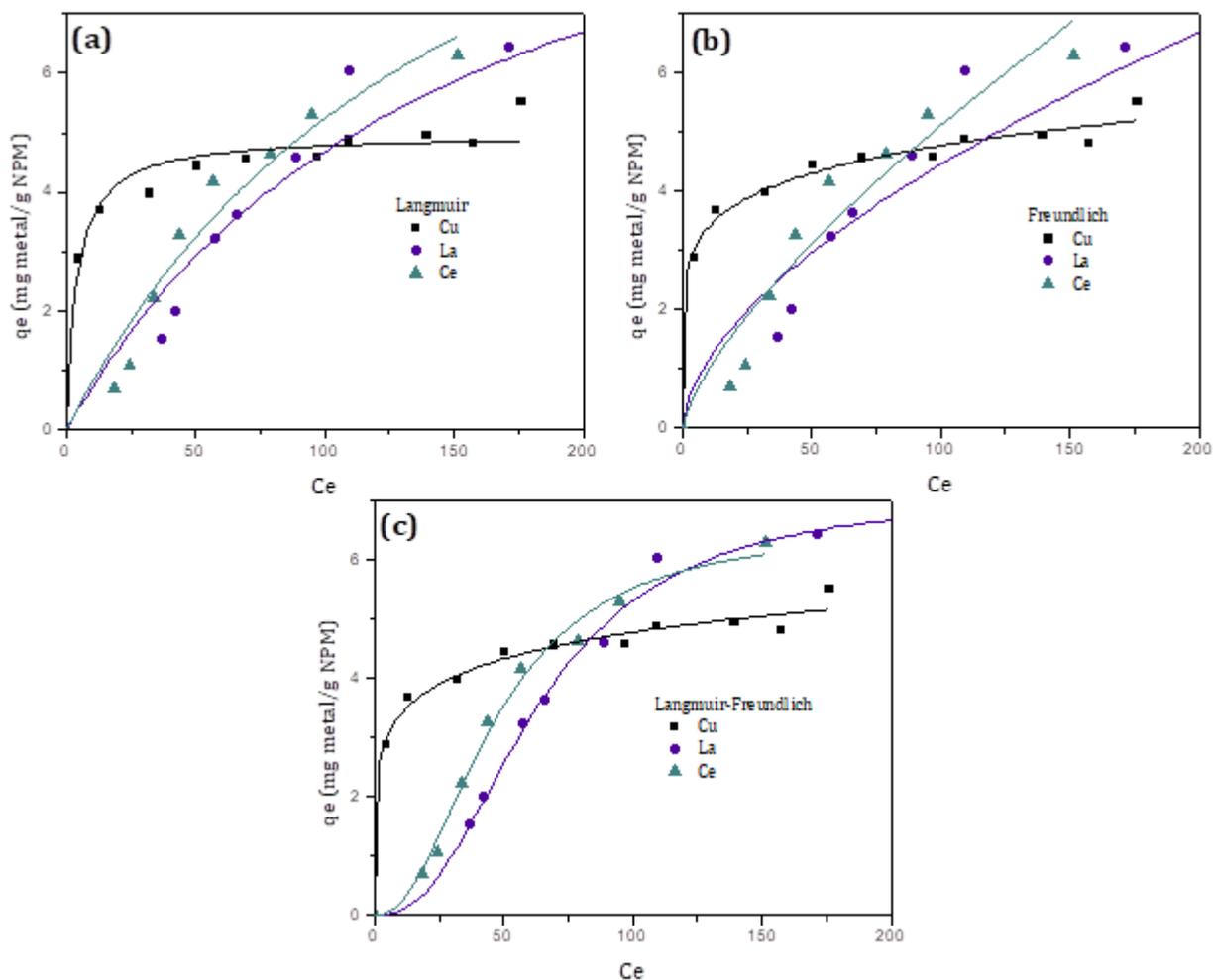


Figura 27. Resultados del equilibrio de adsorción de Cu, La y Ce y sus ajustes de modelos de (a) Langmuir, (b) Freundlich y (c) Langmuir-Freundlich.

En la Figura 27 se observan las capacidades de carga logradas con las especies de Cu, La y Ce, en los rangos de concentraciones iniciales estudiados. Las líneas continuas de la Figura 27a representan los ajustes mediante el modelo de Langmuir, en la Figura 27b mediante el modelo de Freundlich y en la 27c mediante el modelo mixto Langmuir-Freundlich. También, en estos tres gráficos se observa que las capacidades de carga máxima logradas fueron aproximadamente de 6 mg/g_{NPM} para el lantano y cerio y de 4,5 mg/g_{NPM} para Cu.

En la Tabla 6 se presentan los parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste con cada modelo aplicado y sus respectivos coeficientes estadísticos de correlación R² y χ^2 .

Tabla 6. Parámetros de equilibrio obtenidos mediante el ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y mixto.

Langmuir					
Ion metálico	q _m	K _L	R ²	χ^2	
Cu	5,0 ± 0,1	0,25	0,961	0,088	
La	11,8 ± 1,8	0,01	0,947	0,306	
Ce	13,5 ± 3,5	0,01	0,949	0,245	
Freundlich					
Ion metálico	n	K _F	R ²	χ^2	
Cu	6,7	2,40	0,986	0,031	
La	1,7	0,30	0,914	0,499	
Ce	1,4	0,19	0,921	0,383	
Langmuir-Freundlich					
Ion metálico	q _m	K	n	R ²	χ^2
Cu	13,2 ± 9,3	0,21	4,6	0,985	0,035
La	7,1 ± 0,2	4,63x10 ⁻⁵	0,4	0,991	0,048
Ce	6,5 ± 0,4	2,38x10 ⁻⁴	0,5	0,990	0,051

Según los parámetros estadísticos R² y χ^2 obtenidos en cada modelo aplicado, el mejor ajuste se logra con el modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich. Con este resultado es posible postular que el mecanismo por el que ocurre la adsorción de las especies Cu, La y Ce

con las nanopartículas funcionalizadas NPM@SiO₂-COOH, se produce en una primera instancia por una monocapa y luego por multicapas.

5.3.3. 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 ($\Delta S > 0$). Además, otro parámetro termodinámico importante que puede ser calculado es la energía libre de Gibbs, que da cuenta sobre si el proceso es favorable ($\Delta G < 0$), desfavorable ($\Delta G > 0$) o se encuentra en equilibrio ($\Delta G = 0$). Dado que H, S y G son propiedades de estado y funciones termodinámicas, por definición, los cambios en estas propiedades se correlacionan mediante la Ecuación 9.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

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 10.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} C_{H_2O}^{sol} \quad (10)$$

Donde, q_e es la capacidad de carga en el equilibrio en mg_{metal}/g_{NPM} , C_e es la concentración en el equilibrio en mg/L y $C_{H_2O}^{sol}$ es la concentración del agua pura, $1.000 \text{ g/L}^{[73]}$.

Para obtener la entalpía y entropía es posible interpretar los resultados obtenidos mediante la ecuación de Van't Hoff^[74], graficando logaritmo natural de K_d en función del valor recíproco de la temperatura ($1/T$), como se presenta en la Ecuación 11.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

Donde R es la constante de los gases ideales $8,314 \text{ (J/mol K)}$, 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 las reacciones de adsorción de aniones y cationes, con ambos tipos de

adsorbentes, $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ y $\text{NPM@SiO}_2\text{-COOH}$, respectivamente, se realizaron estudios de adsorción de molibdeno y lantano. La concentración inicial de alimentación molibdeno fue de 80 mg/L a pH 2, y la de lantano de 80 mg/L a pH 5. Los experimentos se llevaron a cabo variando la temperatura entre 10 y 70 °C con agitación durante 20 min.

En la Figura 28 se presentan los resultados del proceso de adsorción de molibdeno con $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$ a distintas temperaturas y el gráfico obtenido mediante la ecuación de Van't Hoff.

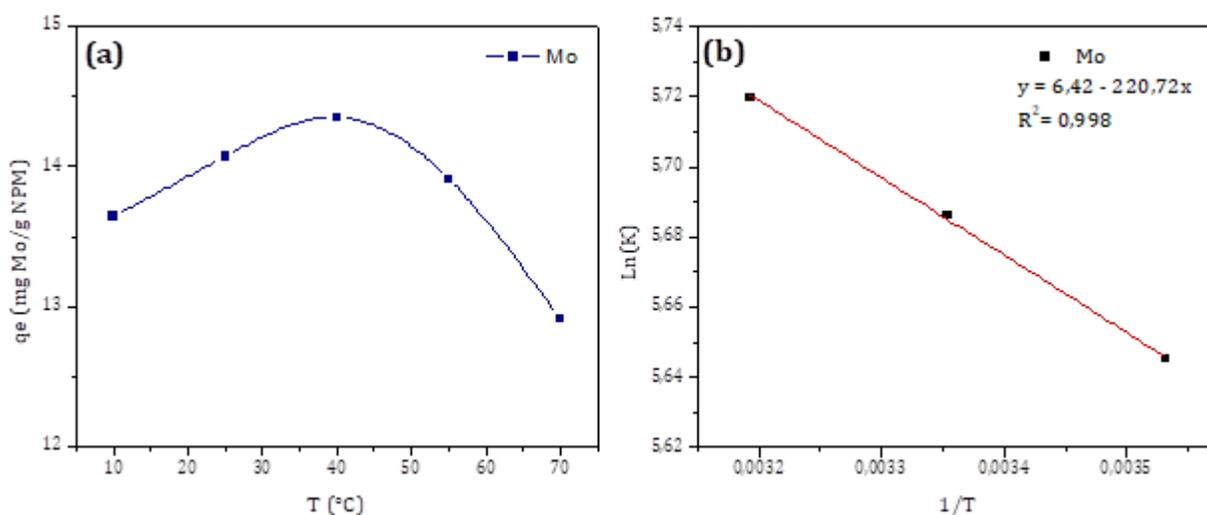


Figura 28. (a) Gráfico de adsorción de molibdeno en función de la temperatura. (b) Gráfico de Van't Hoff.

En la Figura 28a se observa un aumento en la capacidad de carga del adsorbente al aumentar la temperatura hasta los 40 °C, alcanzando un valor máximo, y posteriormente se observa una disminución hasta los 70° C, debido posiblemente a cambios en el mecanismo de adsorción. Sin embargo, el rango de mayor interés, pensando en una aplicación práctica, se encontraría entre 10 y 40 °C. Por esta razón, se obtuvieron los parámetros termodinámicos en este último intervalo de temperaturas, mediante la aplicación de la ecuación de Van't Hoff dada por la Ecuación 11, cuyos resultados se presentan en la Figura 28b. En esta figura se observa una pendiente negativa y un intercepto positivo, lo que indicaría de manera preliminar que el proceso es endotérmico con un incremento en la entropía global del sistema.

En la Tabla 7 se presentan los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS y ΔG del proceso de adsorción de molibdeno con el adsorbente $\text{NPM@SiO}_2\text{-NR}_3^+$.

Tabla 7. Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de molibdeno.

Temperatura [K]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol K]	ΔG [kJ/mol]
283	1,8	0,053	-13,3
298			-14,1
313			-14,9

Los resultados obtenidos de entalpía indican que el proceso global de adsorción de molibdeno es endotérmico con una energía calórica absorbida de 1,8 kJ/mol, y que el sistema tiende al desorden con un aumento de entropía un valor de 0,053 kJ/mol K.

Los valores negativos de energía libre de Gibbs (ΔG) obtenidos mediante la Ecuación 11 muestran un proceso de adsorción es favorable para todos los casos. En términos generales, algunos autores han considerado que cambios de energía libre de Gibbs para procesos de adsorción 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^[75]. En consideración a esta clasificación y de acuerdo a los valores obtenidos en este estudio, entre -13,3 y -14,9 kJ/mol, el proceso de adsorción de molibdeno con las nanopartículas NPM@SiO₂-NR₃⁺ en el rango de temperaturas de 10 °C y 40 °C sería, principalmente, del tipo adsorción física.

La Figura 29 muestra los resultados del proceso de adsorción de la especie lantano con NPM@SiO₂-COOH a distintas temperaturas y el gráfico obtenido mediante el ajuste de los resultados con la Ecuación 11, entre 10 °C y 40 °C.

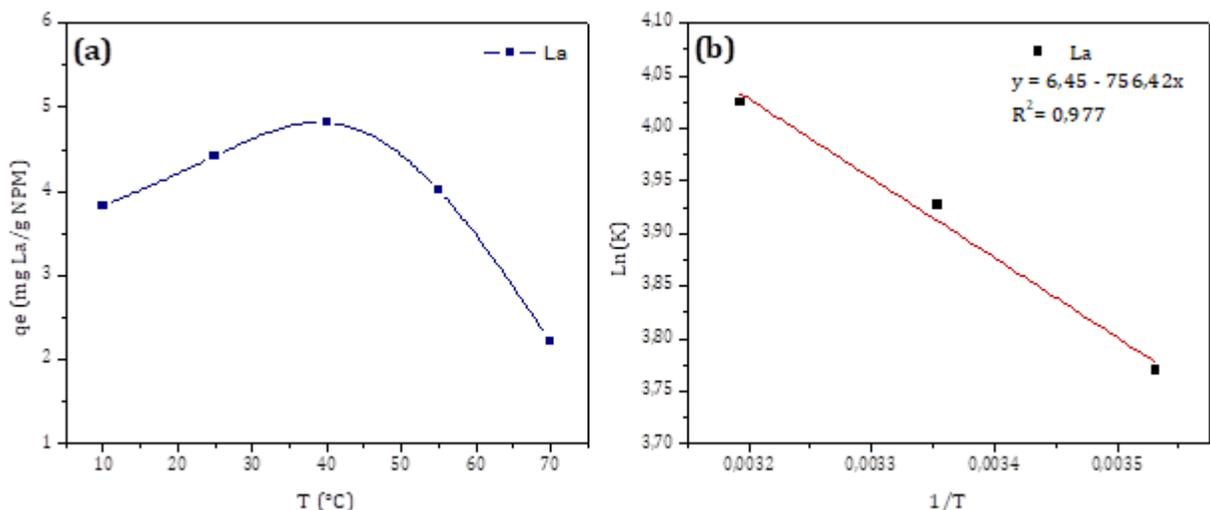


Figura 29. (a) Gráfico de adsorción de lantano en función de la temperatura. (b) Gráfico de Van't Hoff.

En la Figura 29a, se observa un aumento en la capacidad de carga hasta los 40 °C, 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 10 °C y 40 °C, considerando que este sería el rango útil de trabajo en una aplicación de esta metodología, cuyos resultados se presentan en la Figura 29b. En esta figura se observa una línea recta con pendiente negativa y un intercepto positivo, lo que indicaría de manera preliminar que el proceso es endotérmico con un incremento 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 lantano con el adsorbente NPM@SiO₂-COOH.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de lantano.

Temperatura [K]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol K]	ΔG [kJ/mol]
283	6,3	0,054	-8,9
298			-9,7
313			-10,5

El valor de entalpía positiva de 6,3 kJ/mol indica que el proceso de adsorción de lantano es endotérmico, mientras que el valor de entropía positiva 0,054 kJ/mol K da cuenta de un incremento en el desorden global del sistema. Así mismo, los valores negativos obtenidos de energía libre de Gibbs indicarían que este proceso de adsorción del ion lantano con la nanopartícula NPM@SiO₂-COOH es favorable. Además, dado que estos valores de ΔG se encuentran entre -8,9 y -10,5 kJ/mol, el proceso de adsorción de lantano en el rango de temperaturas de 10 °C y 40 °C sería, principalmente, del tipo fisisorción.

Estos resultados termodinámicos indican que en ambos casos estudiados el comportamiento de adsorción, de molibdeno con NPM@SiO₂-NR₃⁺ y de lantano con NPM@SiO₂-COOH, son muy similares donde predomina la adsorción de tipo física. Por otro lado, los resultados obtenidos del estudio de equilibrio de adsorción, donde ambas especies se ajustan al modelo mixto de Langmuir-Freundlich, indican un comportamiento donde en primera instancia se forma una monocapa por quimisorción y sucesivas capas por fisisorción. Sin embargo, se debe considerar que en términos cuantitativos la cantidad de especies unidas a la superficie por quimisorción por ser sólo una monocapa es muy baja comparada con aquella unida por fisisorción dado que es una multicapa. Por esta razón en términos energéticos globales puede considerarse que la adsorción de todas las especies estudiadas con ambos materiales adsorbentes se rige por una fisisorción.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a 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 con éxito dos tipos de nanopartículas recubiertas con una capa de sílice, una con funcionalidad amonio cuaternario adecuada para la adsorción de especies aniónicas de molibdeno, renio y cromo, y otra con funcionalidad ácido carboxílico apta para la adsorción de cationes de cobre, lantano y cerio. Ambas nanopartículas funcionalizadas se obtuvieron utilizando betaína como reactivo de funcionalización en dos condiciones específicas de reacción: a pH 1 para NPM@SiO₂-NR₃⁺ y pH 4 para NPM@SiO₂-COOH. Los productos de síntesis fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tales como potencial zeta, FT-IR, TGA, EDS, HR-TEM y VSM. A través de todas estas técnicas se logró determinar que las nanopartículas funcionalizadas tienen en promedio un tamaño de 14 nm, que el recubrimiento orgánico fue entre 8% y 12%, aproximadamente, y que son superparamagnéticas con magnetización de saturación de 50 emu/g, valor suficiente para responder adecuadamente a una decantación asistida magnéticamente.

En general, se determinó que en todos los casos las velocidades de adsorción son rápidas, requiriendo como máximo entre 10 y 20 minutos de contacto para alcanzar el valor máximo de carga (q_e).

El estudio cinético de adsorción con NPM@SiO₂-NR₃⁺ indicó que el Mo se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden, el Re a uno de Elovich y el Cr a uno de pseudo primer orden. En el caso de la adsorción con NPM@SiO₂-COOH, el Cu, La y Ce se interpretan de mejor manera a través del modelo cinético de adsorción de Elovich.

El estudio de equilibrio de adsorción de Mo, Re y Cr con NPM@SiO₂-NR₃⁺, así como el de adsorción de Cu, La y Ce con NPM@SiO₂-COOH, indicó que en todos los casos las isotermas de adsorción se ajustan adecuadamente al modelo mixto de Langmuir-Freundlich. Este hecho permite afirmar que en primera instancia los iones se unen a la superficie a través de una monocapa y, posteriormente, por capas sucesivas.

Basados en los valores ΔG obtenidos entre -8,9 y -14,9 kJ/mol del estudio termodinámico se determinó que el comportamiento de adsorción de los iones con NPM@SiO₂-NR₃⁺ y con NPM@SiO₂-COOH son muy similares, donde predomina una adsorción de tipo física.

En términos energéticos globales puede considerarse que el mecanismo de adsorción para todas las especies estudiadas con ambos materiales adsorbentes se produce en una primera etapa una monocapa mediante quimisorción y posteriormente multicapas por fisisorción.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Informe técnico final del proyecto “Identificar elementos de valor en residuos mineros (relaves) y evaluar su recuperación como productos comerciales” 13BPC3-19021, Instituto Federal de Geociencias y Recursos naturales BGR(Alemania) (2013).
- [2] González Letelier A., Riquezas minerales de Chile a nivel mundial, 1a edición (8-9) (2000).
- [3] Gerald V. Jergensen. “Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology”, 125-126 (1999).
- [4] Gupta V. K., Rastogi A., & Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 135–141 (2010).
- [5] Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L., Ben, & Marmier, N. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3) (2010), 616–622.
- [6] Kortenkamp A., Casadevall M., Faux S., Jenner A., Shayer R., Woodbridge N., O'Brien P. A Role for Molecular Oxygen in the Formation of DNA Damage during the Reduction of the Carcinogen Chromium(VI) by Glutathione. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 329(2), 199-207 (1996).
- [7] Hidalgo M., Los elementos críticos del sector energético: una cuestión de geopolítica, Instituto Español de Estudios Estratégico, (2012).
- [8] De la Hoz M., Instituto de Bio y Geociencias del NOA, UNSa - CONICET e Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 2(39-47), (1869).
- [9] REE Handbook: [en línea], <http://www.reehandbook.com/definition.html> [consulta: 15 agosto 2016].
- [10] Yörükoğlu A., & Girgin İ. Recovery of europium by electrochemical reduction from sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 63(1), 85–91 (2002).
- [11] Wang J., Zheng S., Shao Y., Liu J., Xu Z., & Zhu, D. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1), 293–299 (2010).
- [12] Valverde I. M., Paulino J. F., & Afonso J. C. Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2–3), 310–317 (2008).

-
- [13] An J. W., Lee Y. H., Kim S. J., Tran T., Lee S. O., & Kim M. J. Production of high purity molybdenum compounds from a Cu–Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 1: Laboratory studies. *Minerals Engineering*, 22(12), 1020–1025 (2009).
- [14] An J. W., Jung B. H., Lee Y. H., Tran T., Kim S. J., & Kim M. J. Production of high-purity molybdenum compounds from a Cu–Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 2: Pilot and plant operations. *Minerals Engineering*, 22(12), 1026–1031 (2009).
- [15] Valdés H., Romero J., Sanchez J., Bocquet S., Rios G. M., & Valenzuela F. Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid–liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 333–341 (2009).
- [16] Marchese J., Valenzuela F., Basualto C., & Acosta A. Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane. *Hydrometallurgy*, 72(3–4), 309–317 (2004).
- [17] Chen Y., Feng Q., Shao Y., Zhang G., Ou L., & Lu Y. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst. *International Journal of Mineral Processing*, 79(1), 42–48 (2006).
- [18] Parhi P. K., Park K.-H., Kim H.-I., & Park J.-T. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I. *Hydrometallurgy*, 105(3–4), 195–200 (2011).
- [19] Zhan-fang C., Hong Z., & Zhao-hui Q. Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution. *Hydrometallurgy*, 97(3–4), 153–157 (2009).
- [20] Bhaumik M., Maity A., Srinivasu V. V., & Onyango M. S. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1–3), 381–390 (2011).
- [21] Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Feng C. L., Hu S., Zhao M. H., Liu Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, 424, 1–10 (2012).
- [22] Fu R., Jin X., Liang J., Zheng W., Zhuang J., & Yang W. Preparation of nearly monodispersed Fe₃O₄/SiO₂ composite particles from aggregates of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15352 (2011).
- [23] Torkaman R., Safdari J., Torab-Mostaedi M., & Moosavian M. A. A kinetic study on solvent extraction of samarium from nitrate solution with D2EHPA and Cyanex 301 by the single drop technique. *Hydrometallurgy*, 150, 123–129 (2014).
- [24] Zhang F., Wu W., Bian X., & Zeng W. Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid. *Hydrometallurgy*, 149, 238–243 (2014).

-
- [25] Banda R., Jeon H. S., & Lee M. S. Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 121–124, 74–80 (2012).
- [26] KAMIO E., FUJIWARA Y., MATSUMOTO M., VALENZUELA F., & KONDO K. Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule. *Chemical Engineering Journal*, 139(1), 93–105 (2008).
- [27] Shen C., Su Y., Yang H., Yang T., & Gao H. Synthesis and characterization of n-octadecyl mercaptan-protected palladium nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 373(1–2), 39–45 (2003).
- [28] Jiang W., Pelaez M., Dionysiou D. D., Entezari M. H., Tsoutsou D., & O'Shea K. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 222, 527–533 (2013).
- [29] Mejia-Santillan M. E., Pariona N., Bravo-C. J., Herrera-Trejo M., Montejo-Alvaro F., Zarate, A., Mtz-Enriquez A. I. Physical and arsenic adsorption properties of maghemite and magnetite sub-microparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 594–601 (2018).
- [30] Rahmawati, R., Permana, M. G., Harison, B., Nugraha, Yuliarto, B., Suyatman, & Kurniadi, D. Optimization of Frequency and Stirring Rate for Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles by Using Coprecipitation- Ultrasonic Irradiation Methods. *Procedia Engineering*, 170, 55–59 (2017).
- [31] Naeimi H., & Ansarian Z. Effective preparation of amine-functionalized nano magnetite as a precursor of novel solid acid catalyst for one-pot synthesis of xanthenes under solvent-free conditions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 85, 265–272 (2018).
- [32] Williams G. V. M., Prakash T., Kennedy J., Chong S. V., & Rubanov S. Spin-dependent tunnelling in magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460, 229–233 (2018).
- [33] Shah M. T., & Alveroglu E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles having different cover layer and investigation of cover layer effect on the adsorption of lysozyme and bovine serum albumin. *Materials Science and Engineering: C*, 81(August), 393–399 (2017).
- [34] Mireles L.-K., Sacher E., Yahia L., Laurent S., & Stanicki D. A comparative physicochemical, morphological and magnetic study of silane-functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles prepared by alkaline coprecipitation. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 75, 203–211 (2016).
- [35] 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*, 220, 45–52 (2013).
- [36] Li Z., Chen F., Yuan L., Liu Y., Zhao Y., Chai Z., & Shi W. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210, 539–546 (2012).

-
- [37] Abramson S., Safraou W., Malezieux B., Dupuis V., Borensztajn S., Briot E., & Bée A. An eco-friendly route to magnetic silica microspheres and nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 324–332 (2011).
- [38] Stober W., & Fink A. Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62–69 (1968).
- [39] Ashik U. P. M., & Daud W. M. A. W. Stabilization of Ni, Fe, and Co nanoparticles through modified Stöber method to obtain excellent catalytic performance: Preparation, characterization, and catalytic activity for methane decomposition. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 247–260 (2016).
- [40] Yazdani F., Fattahi B., & Azizi N. Synthesis of functionalized magnetite nanoparticles to use as liver targeting MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406, 207–211 (2016).
- [41] Cendrowski K., Sikora P., Zielinska B., Horszczaruk E., & Mijowska E. Chemical and thermal stability of core-shelled magnetite nanoparticles and solid silica. *Applied Surface Science*, 407, 391–397 (2017).
- [42] Hozhabr Araghi S., Entezari M. H., & Chamsaz M. Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 101–111 (2015).
- [43] Mahmed N., Heczko O., Lancok A., & Hannula S.-P. The magnetic and oxidation behavior of bare and silica-coated iron oxide nanoparticles synthesized by reverse co-precipitation of ferrous ion (Fe²⁺) in ambient atmosphere. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 353, 15–22 (2014).
- [44] Khosroshahi M. E., & Ghazanfari L. Synthesis and functionalization of SiO₂ coated Fe₃O₄ nanoparticles with amine groups based on self-assembly. *Materials Science and Engineering: C*, 32(5), 1043–1049 (2012).
- [45] Enache D. F., Vasile E., Simonescu C. M., Răzvan A., Nicolescu A., Nechifor A.-C., Dumitru F. Cysteine-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as potential nanoadsorbents. *Journal of Solid State Chemistry*, 253(March), 318–328 (2017).
- [46] Jafarzadeh M., Soleimani E., Norouzi P., Adnan R., & Sepahvand H. Preparation of trifluoroacetic acid-immobilized Fe₃O₄@SiO₂-APTES nanocatalyst for synthesis of quinolines. *Journal of Fluorine Chemistry*, 178, 219–224 (2015).
- [47] Zhang S., Lu F., Ma X., Yue M., & Li Y. Quaternary ammonium-functionalized MCM-48 mesoporous silica as a sorbent for the dispersive solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in water. *Journal of Chromatography A*, 1557, 1–8 (2018).

-
- [48] Darwish M. S. A. Effect of carriers on heating efficiency of oleic acid-stabilized magnetite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 231, 80–85. (2017).
- [49] Baharuddin A. A., Ang B. C., Abu Hussein N. A., Andriyana A., & Wong Y. H. Mechanisms of highly stabilized ex-situ oleic acid-modified iron oxide nanoparticles functionalized with 4-pentynoic acid. *Materials Chemistry and Physics*, 203, 212–222 (2018).
- [50] Han B., Zhang E., Cheng G., Zhang L., Wang D., & Wang X. Hydrothermal carbon superstructures enriched with carboxyl groups for highly efficient uranium removal. *Chemical Engineering Journal*, 338(2), 734–744 (2018).
- [51] Ding C., Cheng W., Nie X., & Yi F. Synergistic mechanism of U(VI) sequestration by magnetite-graphene oxide composites: Evidence from spectroscopic and theoretical calculation. *Chemical Engineering Journal*, 324, 113–121 (2017).
- [52] Matharu K., Mittal S. K., Ashok Kumar S. K., & Sahoo S. K. Selectivity enhancement of Arsenazo(III) reagent towards heavier lanthanides using polyaminocarboxylic acids: A spectrophotometric study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 165–175 (2015).
- [53] Morel M., Martínez F., & Mosquera E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 76–81 (2013).
- [54] Abbas M., Parvatheeswara Rao B., Nazrul Islam M., Naga S. M., Takahashi M., & Kim C. Highly stable- silica encapsulating magnetite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) synthesized using single surfactantless- polyol process. *Ceramics International*, 40(1), 1379–1385 (2014).
- [55] Matharu K., Mittal S. K., Ashok Kumar S. K., & Sahoo S. K. Selectivity enhancement of Arsenazo(III) reagent towards heavier lanthanides using polyaminocarboxylic acids: A spectrophotometric study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 165–175 (2015).
- [56] Zhang Y., Ren Z., Fu Y., Yuan X., Zhai Y., Huang H., & Zhai H. An investigation on the behavior of fine-grained magnetite particles as a function of size and surface modification. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(2), 505–509 (2009).
- [57] Kotsiopoulou N. G., Liakos T. I., & Lazaridis N. K. Melanoidin chromophores and betaine osmoprotectant separation from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 496–502 (2016).
- [58] Viertorinne M., Valkonen J., Pitkänen I., Mathlouthi M., & Nurmi J. Crystal and molecular structure of anhydrous betaine, $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}_2$. *Journal of Molecular Structure*, 477(1–3), 23–29 (1999).

-
- [59] Suuronen J., Pitkänen I., Halttunen H., & Moilanen R. Formation of the main gas compounds during thermal analysis and pyrolysis. Betaine and betaine monohydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69(1), 359–369 (2002).
- [60] Thurm S., & Odenbach S. Particle size distribution as key parameter for the flow behavior of ferrofluids. *Physics of Fluids*, 15(6), 1658 (2003).
- [61] Tadyszak K., Kertmen A., Coy E., Andruszkiewicz R., Milewski S., Kardava I., Chybczyńska K. Spectroscopic and magnetic studies of highly dispersible superparamagnetic silica coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 433, 254–261 (2017).
- [62] Vajo J. J., Aikens D. A., Ashley L., Poeltl D. E., Bailey R. A., Clark H. M., & Bunce S. C. Facile electroreduction of perrhenate in weakly acidic citrate and oxalate media. *Inorganic Chemistry*, 20(10) (1981),
- [63] Ho Y. S., & McKay G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340 (1998).
- [64] Ho Y. S., & McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465 (1999).
- [65] Sen Gupta S., & Bhattacharyya K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1–2), 39–58 (2011).
- [66] Wu F.-C., Tseng R.-L., & Juang R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), 366–373 (2009).
- [67] Dickson J. O., Harsh J. B., Flury M., Lukens W. W., & Pierce E. M. Competitive Incorporation of Perrhenate and Nitrate into Sodalite. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12851–12857 (2014).
- [68] Evans H. T. Refined molecular structure of the heptamolybdate and hexamolybdotellurate ions. *Journal of the American Chemical Society*, 90(12), 3275–3276 (1968).
- [69] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52 (2004).
- [70] Langmuir I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295 (1916).
- [71] Freundlich H.Z., “Over The Adsorption in Solution”. *The Journal of Physical Chemistry*, 57A: 385-470 (1906).
- [72] Sips R. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495 (1948).

-
- [73] Zhou X., THE UNIT PROBLEM IN THE THERMODYNAMIC CALCULATION OF ADSORPTION USING THE LANGMUIR EQUATION. *Chemical Engineering Communications*, 201(11), 1459–1467 (2014).
- [74] Shi J., Li H., Lu H., & Zhao X. Use of Carboxyl Functional Magnetite Nanoparticles as Potential Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(7), 2035–2041 (2015).
- [75] Chen H., Zhao J., Dai G., Wu J., & Yan H. Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves. *Desalination*, 262(1-3), 174–182 (2010).