

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA**

**LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**



**“ADSORCIÓN DE PLOMO (Pb), CADMIO (Cd) Y CROMO (Cr) EN  
AGUAS MEDIANTE NANOPARTÍCULAS ESTABILIZADAS DE  
FERRITA DE COBALTO (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)”**

**Presentada por:**

**LLOJAN CHUQUISENGO PICON**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER SCIENTIAE  
EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Lima –Perú**

**2018**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA  
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO  
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**“ADSORCIÓN DE PLOMO (Pb), CADMIO (Cd) Y CROMO (Cr)  
EN AGUAS MEDIANTE NANOPARTÍCULAS ESTABILIZADAS  
DE FERRITA DE COBALTO (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE  
MAGISTER SCIENTIAE**

**Presentada por:**

**LLOJAN CHUQUISENGO PICON**

**Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:**

Mg.Sc. Rosa Miglio Toledo  
**PRESIDENTE**

Mg.Sc. Wilfredo Baldeón Quispe  
**PATROCINADOR**

Mg.Sc. Ever Menacho Casimiro  
**MIEMBRO**

Ph.D José Calle Maraví  
**MIEMBRO**



## **DEDICATORIA**

Dedico el presente trabajo a mi hija Isabella que es mi mejor regalo de Dios, a mis padres Santos y Neis por ser la fuente de inspiración y motivación para superarme cada día más, a mis hermanos Henry y Leidi que siempre me apoyan en todo y me guían por el buen camino.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, no tengo forma de expresar mi gratitud al Mg.Sc. Wilfredo Baldeón Quispe, por su orientación y apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. Hugo Alarcón por el apoyo brindado para la realización del procedimiento experimental y caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto en el laboratorio N° 33 de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

A mi colega y gran amigo Jesús Cconovilca por el apoyo brindado en el análisis por ICP-OES.

Al grupo Sol-Gel/Películas Delgadas de la UNI por el apoyo en préstamos de materiales, reactivos y equipos de caracterización.

A Luzmila Castañeda, mi novia y mejor amiga por el apoyo incondicional brindado para culminar el presente trabajo.

*“The future is unwritten”*

## ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN .....	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
2.1.	Nanopartículas .....	3
2.2.	Tamaño y superficie de las nanopartículas. ....	4
2.3.	Obtención de las nanopartículas .....	5
2.4.	Estabilización de las nanopartículas. ....	6
2.5.	Estabilización electrostática .....	6
2.6.	Estabilización estérica.....	7
2.7.	Estabilizaciones mixtas .....	8
2.8.	Adsorción de metales con nanopartículas de óxidos metálicos .....	9
2.9.	Ferrita de cobalto: estructura y propiedades .....	11
III.	MATERIALES Y MÉTODOS .....	13
3.1.	Primera Etapa: Síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto.....	13
3.1.1.	Materiales, equipos y reactivos .....	14
3.1.2.	Procedimiento Experimental.....	16
3.2.	Segunda Etapa: Determinación de la eficacia de las nanopartículas sintetizadas para la adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en condiciones controladas de pH, concentración de los metales en materia de estudio y concentración de nanopartículas .....	25
3.2.1.	Materiales, equipos y reactivos .....	25
3.2.2.	Determinación de la concentración inicial de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) .....	27
3.2.3.	Influencia del pH.....	27
3.2.4.	Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr.....	30
3.2.5.	Influencia de la concentración de las nanopartículas.....	31
3.2.6.	Eficacia de adsorción de Pb, Cd y Cr con nanopartículas de ferrita de cobalto .....	32
3.3.	Tercera Etapa: Determinación de la eficacia de adsorción de plomo (Pb) y de cromo (Cd) en muestras de agua de la bocamina Millotingo y agua residual industrial de curtiembre .....	32
3.3.1.	Adsorción de plomo (Pb) en agua proveniente de bocamina Millotingo .....	32
3.3.2.	Determinación de la eficacia de adsorción de cromo (Cr) en agua residual proveniente de la actividad de curtiembre .....	35
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	38
4.1.	Síntesis y caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto .....	38

4.1.1.	Síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto.....	38
4.1.2.	Caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto .....	39
4.1.2.1.	Dinamic Ligth Scatering (DLS).....	39
4.1.2.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
4.1.2.3.	Difracción de Electrones -ED .....	40
4.2.	Determinación de la eficacia de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) con nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con CTAB en condiciones controladas de laboratorio.....	43
4.3.1	Determinación concentración inicial del sustrato .....	44
4.3.2	Influencia del pH.....	44
4.3.3	Determinación de la influencia de la concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb).....	50
4.3.4	Determinación de la influencia de la concentración de nanopartículas en la adsorción .....	54
4.3.5	Ecuación de adsorción para plomo (Pb) .....	59
4.3.6	Ecuación de adsorción para cadmio (Cd) .....	60
4.3.7	Ecuación de adsorción para cromo (Cr).....	62
4.3.8	Ecuación de adsorción de la solución conjunta de Pb, Cr y Cd.....	63
4.3.	Aplicación para la determinación de la eficacia de adsorción de plomo (Pb) y cromo (Cr) con nanopartículas de ferrita de cobalto.....	65
4.3.1.	Adsorción de plomo (Pb) con nanopartículas de ferrita de cobalto en aguas provenientes de la bocamina Millotingo .....	65
4.3.2.	Adsorción de cromo (Cr) con nanopartículas de ferrita de cobalto en aguas residuales proveniente de la actividad de curtiembre.....	66
4.4.	Análisis económico .....	67
V.	CONCLUSIONES .....	68
VI.	RECOMENDACIONES .....	70
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## ÍNDICE DE CUADROS

<b>Cuadro 1:</b>	Listado de materiales usados en el proceso de síntesis .....	14
<b>Cuadro 2:</b>	Listado de reactivos usados en el proceso de síntesis .....	14
<b>Cuadro 3:</b>	Lista de Equipos usados en el proceso de caracterización .....	15
<b>Cuadro 4:</b>	Reglas de selección para las estructuras cristalinas cúbicas.....	23
<b>Cuadro 5:</b>	Equipos usados en el proceso de síntesis.....	26
<b>Cuadro 6:</b>	Reactivos utilizados en el proceso de determinación de la eficacia .....	26
<b>Cuadro 7:</b>	Soluciones utilizadas para la determinación de la eficacia.....	26
<b>Cuadro 8:</b>	Resultados de parámetros de campo de la bocamina Millotingo .....	33
<b>Cuadro 9:</b>	Resultados del ICP-OES de la bocamina Millotingo .....	33
<b>Cuadro 10:</b>	Resultados de cromo total en el efluente proveniente de la actividad de la curtiembre .....	35
<b>Cuadro 11:</b>	Resultados de concentración de cromo después de la regulación a pH=8 .....	36
<b>Cuadro 12:</b>	Datos teóricos obtenidos para nanopartículas de oro por ED para una estructura cristalina cubica centrada en las caras .....	42
<b>Cuadro 13:</b>	Datos experimentales obtenidos para nanopartículas de ferrita de cobalto por ED .....	43
<b>Cuadro 14:</b>	Concentración inicial de los sustratos para el modelamiento.....	44
<b>Cuadro 15:</b>	Influencia del pH en la adsorción de metales con NP de ferrita de cobalto .....	44
<b>Cuadro 16:</b>	Porcentaje de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) con NP de ferrita de cobalto influenciado por el pH.....	45
<b>Cuadro 17:</b>	Influencia de la concentración cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en la adsorción de metales con NP de ferrita de cobalto.....	50
<b>Cuadro 18:</b>	Porcentaje de adsorción cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb)con NP de ferrita de cobalto.....	50
<b>Cuadro 19:</b>	Influencia de la concentración de NP en la adsorción de metales.....	55
<b>Cuadro 20:</b>	Porcentaje de adsorción de metales con NP de ferrita de cobalto influenciado por la concentración de NP .....	55
<b>Cuadro 21:</b>	Resultados de adsorción de plomo .....	59
<b>Cuadro 22:</b>	Resultados de adsorción de cadmio.....	61
<b>Cuadro 23:</b>	Resultados de adsorción de cromo .....	62
<b>Cuadro 24:</b>	Resultados de adsorción de la solución conjunta de Pb, Cr y Cd.....	63
<b>Cuadro 25:</b>	Resultados del ICP-OES de la bocamina Millotingo después del tratamiento. 65	
<b>Cuadro 26:</b>	Eficacia de adsorción de Plomo en la bocamina Millotingo .....	65
<b>Cuadro 27:</b>	Resultados de concentración de cromo a distintas concentraciones de NP.....	66
<b>Cuadro 28:</b>	Eficacia de adsorción de Cromo en agua residual de la curtiembre .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Escala comparativa del tamaño entre numerosos agentes biológicos y las nanopartículas.....	3
<b>Figura 2:</b> Cambio de estados electrónicos, del átomo hasta el bulk .....	4
<b>Figura 3:</b> Fracción de átomos superficiales respecto total, para nanopartículas de oro con una distancia interatómica 0,288 nm y estructura ccc.....	5
<b>Figura 4:</b> Métodos top-down y bottom-up .....	6
<b>Figura 5:</b> Estabilización de nanopartículas a través de repulsión electrostática (a) positiva, (b) negativa y (c) estabilizadas por repulsión estérica (c) .....	8
<b>Figura 6:</b> Estabilización electrostérica a) partículas cargadas con polímeros no iónicos y b) polielectrolitos adherido a partículas sin carga .....	8
<b>Figura 7:</b> Espinelas de ferrita de cobalto con los huecos tetraédricos y octaédricos .....	12
<b>Figura 8:</b> Espinelas, con los huecos tetraédricos y octaédricos, y su orientación magnética	12
<b>Figura 9:</b> Equipos utilizados en la síntesis, caracterización y adsorción de metales a) DLS-Brookhaven 90 plus b) Microscopio electrónico de transmisión (TEM)-Philips 300, c) Glove Box-Plus Labs, c) ICP-OES Varian 735-ES .....	15
<b>Figura 10:</b> A) Soluciones utilizadas en la preparación de las NPs, B) NPs en interacción con un campo magnético, C) Preparación de las NPs en atmósfera inerte (Glovebox), D) Reactivos utilizados en la preparación de las NPs .....	16
<b>Figura 11:</b> Procedimiento para la síntesis para la obtención de las nanopartículas de ferrita de cobalto .....	17
<b>Figura 12:</b> Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio para la formación de imágenes (b) y para la formación de patrones de difracción (a) .....	20
<b>Figura 13:</b> Cuatro patrones de difracción para cristales cúbicos fcc en las direcciones de haz incidente [0 0 1], [0 1 1], [1 1 1], [1 1 1] .....	22
<b>Figura 14:</b> Difracción de electrones para nanopartículas de Oro.....	22
<b>Figura 15:</b> DLS Brookhaven 90 plus .....	24
<b>Figura 16:</b> Difracción de una luz incidente sobre una partícula .....	24
<b>Figura 17:</b> Doppler line broadening .....	25
<b>Figura 18:</b> Determinación de la concentración inicial de metales .....	27
<b>Figura 19:</b> a) Soluciones de NPs inicial ante el imán, b) Soluciones de NPs después de 2 minutos ante el imán, b) Soluciones de NPs después de 5 minutos ante el imán .	28
<b>Figura 20:</b> Determinación de la influencia del pH en la adsorción de metales con nanopartículas de Ferrita de Cobalto .....	29
<b>Figura 21:</b> Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr a pH=8 en la adsorción de las nanopartículas.....	30
<b>Figura 22:</b> Influencia de la concentración de nanopartículas (adsorbente) en la adsorción de metales.....	31
<b>Figura 23:</b> Remoción de metales pesados en la bocamina Millotingo con nanopartículas de ferrita de cobalto.....	34
<b>Figura 24:</b> a) Efluente de curtiembre antes de ajustar el pH. b) Efluente de curtiembre después de ajustar el pH.....	36

<b>Figura 25:</b> Remoción de cromo en aguas residuales de curtiembre con nanopartículas de ferrita de cobalto .....	37
<b>Figura 26:</b> a) Soluciones de NPs estabilizadas con CTAB, b) NPs secas, c) Equipo glovebox utilizado en la síntesis de las NPs, d) Solución de NPs en la cual se aprecia el grado de magnetismo.....	38
<b>Figura 27:</b> DLS de las nanopartículas de Ferrita de Cobalto .....	39
<b>Figura 28:</b> Imágenes TEM de las nanopartículas de ferrita de cobalto.....	39
<b>Figura 29:</b> Difracción de electrones: patrón de oro (Derecha), nanopartículas preparadas ferrita de cobalto (Izquierda).....	41
<b>Figura 30:</b> Difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de ferrita de cobalto ..	41
<b>Figura 31:</b> Influencia del pH en la adsorción de Cr .....	45
<b>Figura 32:</b> Influencia del pH en la adsorción de Cd.....	46
<b>Figura 33:</b> Influencia del pH en la adsorción de Pb .....	46
<b>Figura 34:</b> Influencia del pH en la adsorción de Cd, Cr, y Pb .....	47
<b>Figura 35:</b> Influencia del pH en la adsorción de la solución conjunta de Pb, Cd y Cr .....	47
<b>Figura 36:</b> Resumen del comportamiento de Pb, Cd, y Cr y su influencia del pH en la adsorción .....	49
<b>Figura 37:</b> Influencia de la concentración de Cd (ppb) en el porcentaje de adsorción .....	51
<b>Figura 38:</b> Influencia de la concentración de Pb (ppb) en el porcentaje de adsorción.....	51
<b>Figura 39:</b> Influencia de la concentración de Cr (ppb) en el porcentaje de adsorción .....	52
<b>Figura 40:</b> Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr individuales en el porcentaje de adsorción .....	52
<b>Figura 41:</b> Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr en la solución conjunta en el % de adsorción .....	53
<b>Figura 42:</b> Resumen de la influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr individuales y solución conjunta en el porcentaje de adsorción.....	53
<b>Figura 43:</b> Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Cd.....	56
<b>Figura 44:</b> Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Cr.....	56
<b>Figura 45:</b> Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Pb .....	56
<b>Figura 46:</b> Comparación de la influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Pb, Cd y Cr individualmente.....	57
<b>Figura 47:</b> Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de la solución conjunta de Pb, Cd y Cr.....	57
<b>Figura 48:</b> Resumen de la influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Pb, Cd y Cr individuales y juntos .....	58
<b>Figura 49:</b> Curva de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Pb .	60
<b>Figura 50:</b> Curva de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Cd..	61
<b>Figura 51:</b> Curva de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Cr ..	62
<b>Figura 52:</b> Resumen de curvas de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Pb, Cd y Cr en una solución conjunta .....	64

## RESUMEN

El presente trabajo buscó determinar la eficacia de adsorción de plomo, cadmio y cromo con nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como tratamiento avanzado el cual se realiza en tres etapas: i) Síntesis y caracterización de las nanopartículas, ii) Determinación de la eficacia de adsorción de las nanopartículas sintetizadas para la adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en condiciones controladas de pH, concentración de metales y concentración de las nanopartículas, y iii) Determinar la eficacia de adsorción de plomo y cromo en muestras de agua proveniente de la bocamina Millotingo y en efluentes de la actividad de curtiembre respectivamente. Las nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con CTAB obtenidas a través del método Sol-Gel, son esféricas con una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras (*ccc*), polidispersidad de aproximadamente 37 %, y tamaños que oscilan entre 30-40 nm. El porcentaje de adsorción de los metales estudiados se trabajó a el pH=8 y depende directamente de la concentración de metales y nanopartículas, obteniéndose ecuaciones lineales de regresión para plomo, cromo y cadmio. Asimismo, en el agua proveniente de la bocamina Millotingo en la subcuenca del río Aruri, se obtuvo un porcentaje de adsorción de plomo de 74,71% y en los efluentes provenientes de la actividad de curtiembre se obtuvo un porcentaje de adsorción de cromo de 88,45 %, el costo de nanopartículas por m<sup>3</sup> en cada caso sería de 20 y 312 \$, respectivamente.

**Palabras clave:** Nanopartículas, Ferrita de Cobalto, Adsorción, Tratamiento avanzado

## ABSTRACT

The present study was aimed to determine the adsorption efficiency of lead, cadmium and chromium with cobalt ferrite nanoparticles stabilized with hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), as an advanced treatment. These was carried out in three stages: i) Synthesis and characterization of the nanoparticles, ii) Determination of the adsorption efficiency of nanoparticles synthesized for the adsorption of cadmium (Cd), chromium (Cr) and lead (Pb), under controlled conditions of pH, concentration of metals and nanoparticles, and iii) Determine the efficiency of adsorption of lead and chrome in water samples from the Millotingo pit (mining effluent) and from the tannery activity effluent, respectively. The cobalt ferrite nanoparticles stabilized with CTAB obtained through the Sol-Gel method, are spherical with a fase cubic centered crystallographic structure (ccc), polydispersity of approximately 37%, and sizes ranging from 30-40 nm. The percentage of adsorption of the metals studied (pH = 8); depends directly on the concentration of metals and nanoparticles, and it was obtained a linear regression equation for each metal. Likewise, the application was used for the effluent coming from the mouth of Millotingo in the sub-basin of the Aruri River, obtaining a percentage of adsorption of lead of 74,71%, and from the effluent coming from the tannery activity it was obtained a percentage of chromium adsorption of 88,45 %.

**Key words:** Nanoparticles, Cobalt Ferrite, Adsorption Advanced Treatment

## I. INTRODUCCIÓN

Los iones de metales pesados en el agua se han convertido en un serio problema para el ambiente, especialmente por su toxicidad y tendencia a bioacumularse (Heidari *et al.*, 2009). Los iones de metales pesados no solo son tóxicos para los organismos vivos que habitan en el agua, sino también causan efectos dañinos a los animales terrestres, incluyendo humanos, a través de la cadena alimenticia (Jooyoung *et al.*, 2011). Las células orgánicas contaminadas alteran sus funciones biológicas al perder el control homeostático de metales esenciales, resultando en problemas fatales de salud (Silver, 1998). En tal sentido es necesario eliminar o reducir la concentración de metales pesados antes de ser descargados al ecosistema.

Para la eliminación o disminución de la concentración de metales pesados en agua se utilizan principalmente métodos de precipitación, intercambio iónico y adsorción. Siendo el método de adsorción el más utilizado, que ofrece mejores resultados para la adsorción de iones de metales pesados debido a la elevada relación entre área y volumen que presentan (Jooyoung *et al.*, 2011). Revisten mayor importancia las nanopartículas de óxidos de metales por su frecuencia de uso y bajo costo. Las nanopartículas de óxidos de metales incluyen óxidos de Hierro, Manganeso, Aluminio y Titanio (Ming *et al.*, 2012). Asimismo, el tamaño y la forma de las nanopartículas de óxidos metálicos, son importantes factores que afectan su capacidad de adsorción.

De los metales el Hierro es de los más abundantes, su disponibilidad y facilidad en síntesis de nanopartículas de óxidos de Hierro hacen que sean adsorbentes de bajo costo (Ming Hua *et al.*, 2011). Las nanopartículas de óxidos de Hierro han sido estudiadas intensamente para la adsorción de metales pesados de aguas, incluyen la geotita ( $\alpha$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxidos amorfos hidratados de Fe, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hierro/óxido de hierro (Fe@FexOy) (Deliyanni *et al.*, 2004).

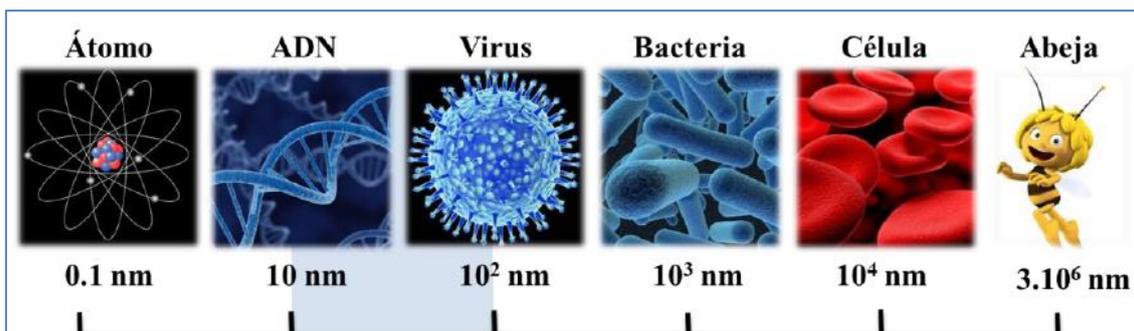
Nanopartículas de ferrita modificadas superficialmente han sido ampliamente estudiadas para la adsorción de iones de metales pesados como arsénico (V) en agua (Yinjia *et al.*, 2011), Core-Shell de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  para la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  (Nan *et al.*, 2012), nanopartículas magnéticas encapsuladas con Polyrodamina para la adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  (Jooyoung *et al.*, 2011), nanopartículas modificadas con EDTA para la adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  (Meng *et al.*, 2011).

Ante la problemática de los metales pesados de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en el medio ambiente y debido a las características de las nanopartículas de óxidos de hierro para ser utilizado como tratamiento avanzado o terciario, se plantean tres objetivos para la presente investigación: i) Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) estabilizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ), ii) Determinar la eficacia de las nanopartículas sintetizadas para la adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en condiciones controladas de pH (4, 6, 8, 10 y 12), concentración de metales (50, 100, 200, 500 ppb) y concentración de nanopartículas (50, 100 y 200 mg), y iii) Determinar la eficacia de adsorción de plomo y cromo en muestras de agua proveniente de la bocamina Millotingo y en efluentes de la actividad de curtiembre respectivamente.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. Nanopartículas

Se denominan nanopartículas, a las partículas cuyas dimensiones geométricas son del orden de  $10^{-9}$ . Existen diversos puntos de vista acerca la definición de nanopartícula, y varían de acuerdo a los materiales, campos y aplicaciones que se requieran. Usualmente son aquellas partículas con tamaños en el rango de 1 a 100 nm; sin embargo, en el sentido más estricto, se definen a los materiales con tamaños en el rango de 0,1 a 40 nm, en cuyo rango los materiales sólidos pueden cambiar drásticamente sus propiedades. (Xia *et al.*, 2000).



**Figura 1:** Escala comparativa del tamaño entre numerosos agentes biológicos y las nanopartículas

Las nanopartículas se consideran sistemas de puntos cuánticos, debido a que en este estado las propiedades de las nanopartículas se acercan a los estados cuantizados de la materia. Otro enfoque lo proporciona la ciencia que estudia los coloides, en donde las partículas dispersadas en un medio homogéneo forman un sistema homogéneo y presentan un movimiento Browniano (Xia *et al.*, 2000).

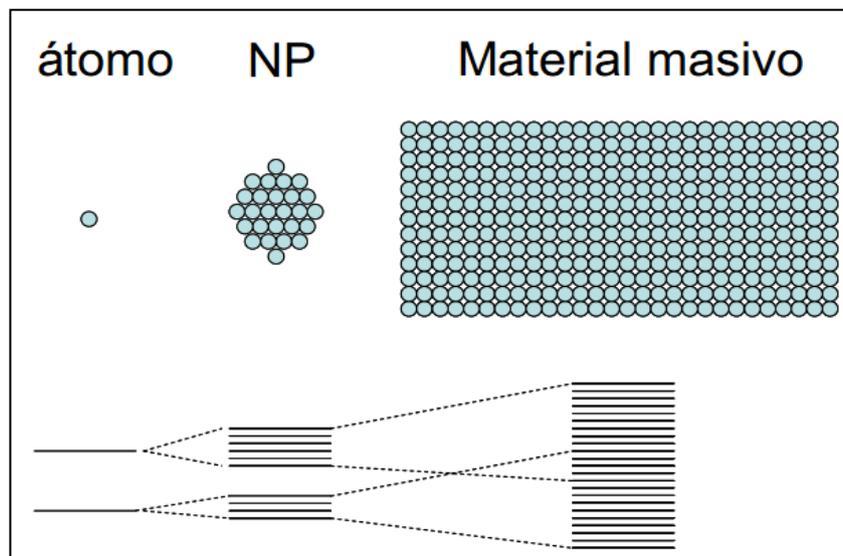
Otro punto de vista para la definición lo proporciona la ciencia coloidal, en la cual el sistema formado por partículas dispersadas en un medio homogéneo (un sol) presentan movimiento Browniano, generalmente para partículas entre 1 a 1000 nm de tamaño (Xia *et al.*, 2000).

## 2.2. Tamaño y superficie de las nanopartículas.

Las propiedades físicas de los metales al reducir su tamaño cambian, este fenómeno se evidencia al observar los niveles electrónicos de una partícula metálica. El volumen de las partículas se incrementa de inversamente a la distancia entre los estados de energía contiguos (Hunter, 1993).

El espectro continuo de bandas de los estados electrónicos refleja que el material masivo (bulk) al disminuir el tamaño de la partícula cambia hacia un conjunto de estados más discretos (ver Figura 2). Hunter menciona que el espacio entre los estados adyacentes en unidades de energía se comporta como la inversa de la raíz cúbica de las dimensiones de la partícula (Hunter, 1993).

Para partículas de 100 Å de tamaño, la distancia entre niveles de energía es aproximadamente de 0,086 eV (1 K). Asimismo, debido a que el espectro se vuelve discreto, esto lleva a profundas modificaciones en las propiedades físicas que dependen de los electrones directamente los cuales son: magnéticas, ópticas y conducción. Asimismo, el parámetro que gobierna este tipo de propiedades que es la densidad de estados en el nivel de Fermi, está fuertemente influenciado principalmente por el tamaño de partícula (Hunter, 1993).

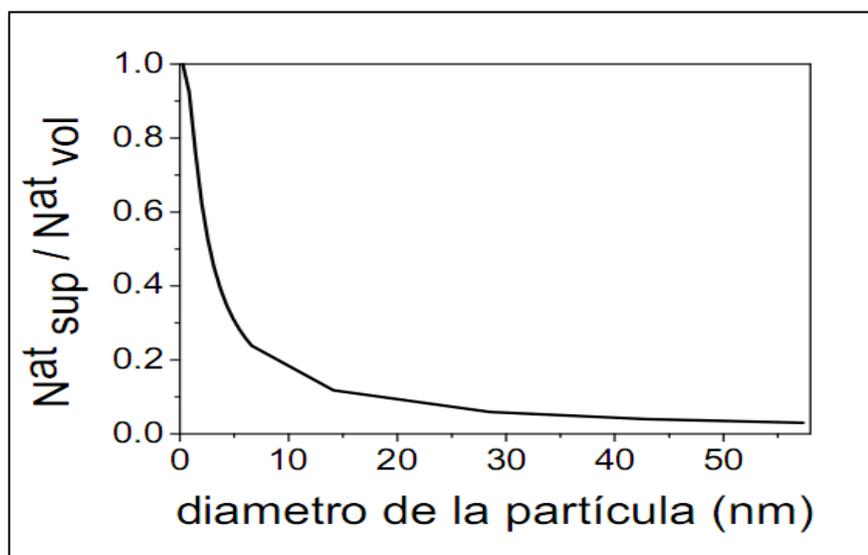


**Figura 2:** Cambio de estados electrónicos, del átomo hasta el bulk (Hunter, 1993)

Entre las propiedades más importantes de las nanopartículas es el gran porcentaje de átomos en la superficie. Este porcentaje con relación a los átomos de todo el volumen y en función

al tamaño de la partícula, para nanopartículas con una distancia interatómica de 2,88 Å y estructura cúbica centrada en las caras (*ccc*) (Ver Figura 3).

La fracción de átomos en la superficie incrementa sustancialmente a medida de la disminución del tamaño de las partículas. Es por ello que en partículas de 0,1 a 40 nm los efectos de superficie adquieren importancia mayor (Hunter, 1993).



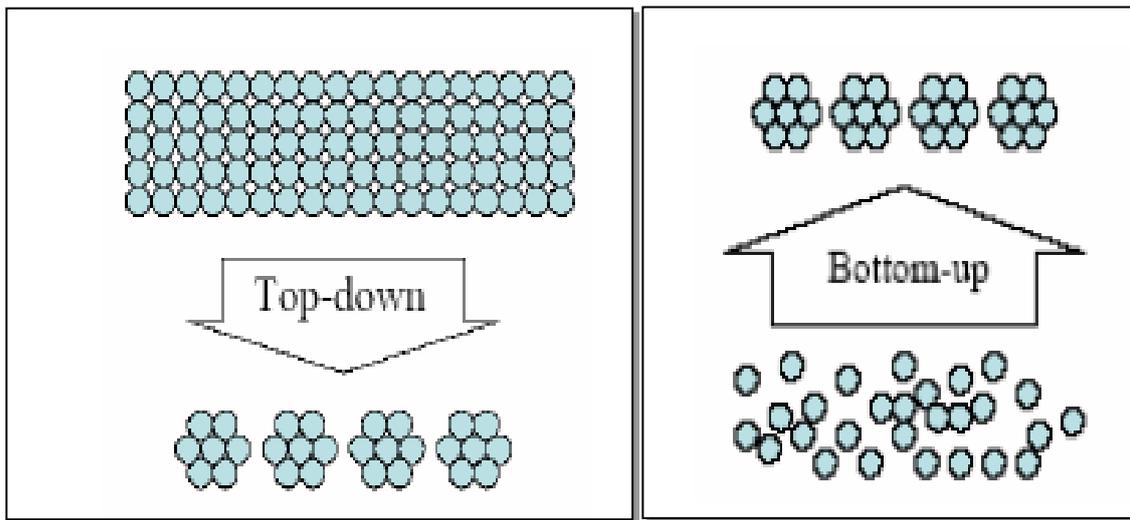
**Figura 3:** Fracción de átomos superficiales respecto total, para nanopartículas de oro con una distancia interatómica 0,288 nm y estructura *ccc* (Hunter, 1993)

Los átomos ubicados en la superficie poseen características diferentes que los que se encuentran en el volumen, debido a estar más expuestos al medio y tener un menor número de coordinación. Asimismo, los átomos de superficie pueden modificar sus propiedades mediante enlaces con otros átomos o moléculas, que pueden modificar la estructura electrónica de la partícula y por ende todas las propiedades físicas que dependen de estos estados electrónicos. Por lo tanto; cuando los átomos superficiales representan una fracción significativa frente al total de la partícula, las propiedades de este último se pueden ver drásticamente modificadas (Hunter, 1993).

### 2.3. Obtención de las nanopartículas

Para la síntesis de las nanopartículas se tienen dos métodos generales: i) *top-down* y ii) *bottom-up* (Ver Figura 4). Un método típico de *top-down* para sintetizar nanopartículas es la trituration o molienda, y para el método *bottom-up* un claro ejemplo es la dispersión de

coloides en la síntesis de nanopartículas. Ambos métodos tienen ventajas y desventajas. El método *top-down* produce partículas con estructura superficial imperfecta y daños en la estructura cristalina, esto da a lugar reducción de la conductividad debido a la dispersión inelástica en la superficie. Asimismo, se produce la generación de calor excesivo (Nützenadel *et al.*, 2000).



**Figura 4:** Métodos top-down y bottom-up (Nützenadel *et al.*, 2000)

Las nanopartículas al poseer una gran área superficial poseen una gran energía superficial, por lo cual llegan a ser termodinámicamente inestables, esto conlleva grandes retos en la fabricación y procesamiento de nanomateriales para superar la energía superficial, y debido a la reducción de la energía superficial evitar el crecimiento de tamaño de las nanoestructuras, requiriéndose estabilizar las nanopartículas. (Nützenadel *et al.*, 2000).

#### 2.4. Estabilización de las nanopartículas.

Existen dos métodos para la estabilización de las nanopartículas: i) Estabilización electrostática y ii) Estabilización estérica.

#### 2.5. Estabilización electrostática

La estabilización electrostática entre dos partículas se da por la interacción total entre ellas, a través de la combinación de la atracción de las fuerzas de Van Der Waals y la energía de repulsión electrostática:

**Ecuación 1:**  $\Phi = \Phi_A + \Phi_R$

La teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO) describen la estabilización electrostática de partículas en suspensión. La teoría de DLVO está basado en los siguientes supuestos:

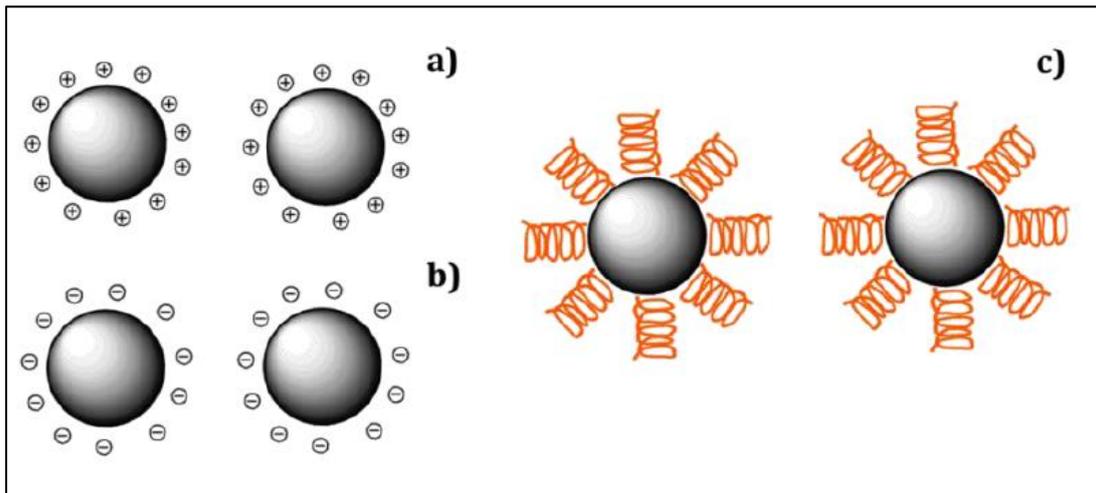
- La superficie plana infinita.
- La densidad de carga superficial es uniforme.
- La carga superficial no se retribuye, el potencial eléctrico superficial es constante.
- No hay cambio de concentración en los perfiles de ambos contra iones y carga superficial de iones determinantes, es decir el potencial eléctrico permanece sin cambios.
- No hay reacciones químicas entre partículas y disolvente, el solvente ejerce influencia a través de la constante dieléctrica.

## **2.6. Estabilización estérica**

Llamada estabilización polimérica o estabilización estérica es un método muy utilizado en las dispersiones de coloidales, cabe mencionar que es menos conocido que la estabilización electrostática. Las ventajas que ofrece la estabilización polimérica ofrecen sobre la estabilización electrostática son:

- Las partículas son redispersadas, debido a que un método de estabilización termodinámica.
- Se pueden preparar concentraciones elevadas.
- La estabilización no es sensible al electrolito.
- Para un sistema de múltiples fases, es ideal.

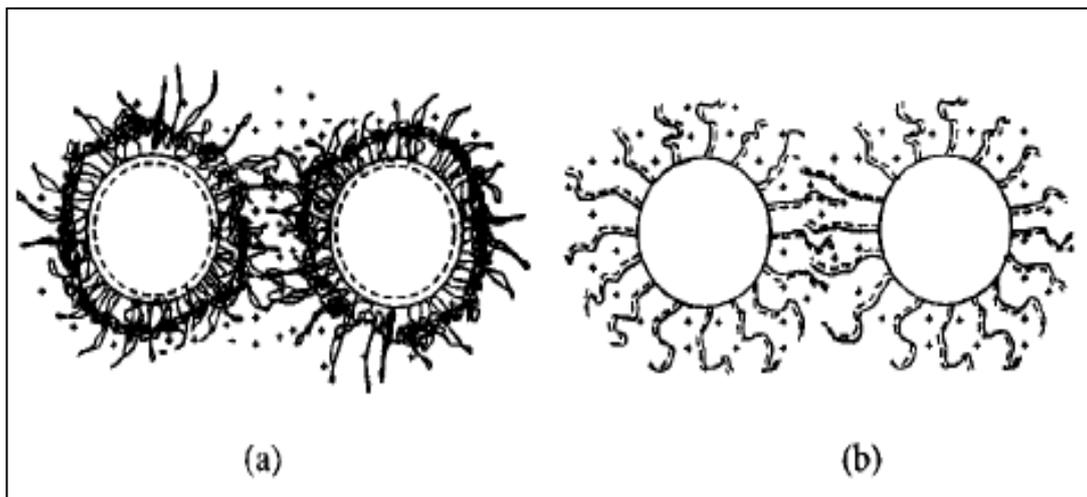
La estabilización estérica ofrece una ventaja adicional en la síntesis, cuando se requiere una distribución de tamaño homogénea. El peso molecular del polímero en general para nanopartículas liofílicas tienen un efecto que a un elevado peso molecular del polímero conlleva a una mejor encapsulación de las nanopartículas, lo cual previene la aglomeración (ver Figura 5).



**Figura 5:** Estabilización de nanopartículas a través de repulsión electrostática (a) positiva, (b) negativa y (c) estabilizadas por repulsión estérica (c) (Drew Myers, 1999)

### 2.7. Estabilizaciones mixtas

La estabilización mixta consiste en combinar la estérica y electrostática, que también es llamado estabilización electroestérica (Ver Figura 6). Superficies de partículas cargadas se unen a polímeros, una capa de polímero se forma sobre la partícula. Asimismo, esto llevaría a que se generen potenciales adyacentes en la superficie de la partícula. Con el browniano las partículas se aproximan entre sí, la estabilización electrostática y polimérica preveniría una mejor la aglomeración. (Drew Myers, 1999).



**Figura 6:** Estabilización electroestérica a) partículas cargadas con polímeros no iónicos y b) polielectrolitos adherido a partículas sin carga (Drew Myers, 1999)

## **2.8. Adsorción de metales con nanopartículas de óxidos metálicos**

Junto a las tradicionales nanopartículas de óxidos de metales (NMO), las nanopartículas magnéticas de óxidos de metales incrementan la atracción, dado que éstos pueden ser fácilmente separados del agua a través de campos magnéticos. También nanopartículas magnéticas de óxidos de metales basado en compuestos adsorbentes pueden ser fácilmente aislados de soluciones acuosas para reciclar o recircular. La separación fácil es esencial para mejorar la operación eficiente y reducir el costo durante el tratamiento de agua/agua residual.

A continuación, se revisará avances en la remoción de metales pesados de agua y agua residual, a través de nanopartículas de óxidos metálicos.

### **a) Nanopartículas de óxido de hierro (NFeO)**

El fácil acceso al recurso y facilidad en la síntesis hacen que las nanopartículas de óxidos de hierro (NFeO) sean buenos adsorbentes de bajo costo para la remoción de metales tóxicos presentes en altas concentraciones en agua residual. Desde el hierro elemental es ambientalmente amigable, NFeO pueden ser bombeados directamente hacia sitios contaminados con poco riesgo de contaminación secundaria.

Las NFeO son estudiadas intensamente en la remoción de metales pesados de agua/agua residual los cuales incluye Goethita ( $\alpha$ -FeOOH), Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Óxidos de Hierro hidratado amorfo, Magetita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Hierro/Óxido de Hierro (Fe@Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

### **b) Goethita ( $\alpha$ -FeOOH) y hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

La naturaleza química y la alta área superficial específica de la goethita hacen que sea un eficiente adsorbente para cationes metálicos (Grossl *et al.*, 1995). Evaluaron la cinética de adsorción/desorción del Cu<sup>+2</sup> en la goethita utilizando la técnica de presión de salto de presión, que brinda dos informaciones cinética y mecanismo para reacciones que ocurren en tiempos de escala de los milisegundos. La adsorción de Cu<sup>+2</sup> aumenta con el incremento del pH de 4,5 a 5,5. El proceso fue insensible a los electrolitos de fondo. La adsorción superficial de Cu<sup>+2</sup> en nanogoethita se encontró que forma una superficie de esfera interna compleja, lo cual fue demostrado por el modelo modificado de tripe capa con la data experimental.

La constante de velocidad de adsorción calculada ( $10^{6,81} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) fue alrededor de dos órdenes de magnitud más elevados que la constante de velocidad de desorción ( $10^{4,88} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). El porcentaje de adsorción en cationes metálicos divalentes en gothita está relacionado a la liberación de la primera capa de hidratación primaria de la esfera de un catión metálico específico (Ming Hua *et al.*, 2011).

### c) Óxido de Hierro hidratado

Los óxidos de hierro hidratados (HFO) pueden ser preparados por precipitación de soluciones de amoníaco con cloruro o nitrato férrico en ambientes libre de carbonatos a través de purga con  $\text{N}_2$ . En ese sentido Dzombak y More produjeron HFO con un diámetro medio de poro de 3,8 nm y área superficial de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  (Dzombak y Morel, 1990).

La adsorción de metales pesados con HFO parece poco sensible a la variación de la fuerza iónica. Por ejemplo, Swallow *et al.*, 1980. Reportaron que la adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  en HFO no fue afectado por diferentes fuerzas iónicas desde 0,005 hasta 0,5 M  $\text{NaClO}_4$  hacia un complejo artificial de mezcla de agua de mar. Trivedi *et al.*, 2003 observaron que la adsorción de  $\text{Pb}^{+2}$  en hidrato férrico no varía con la fuerza iónica in en rango entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  M  $\text{NaNO}_3$ . La resistencia en la variación a la fuerza iónica sugiere la formación del complejo de la esfera interior entre los metales pesados y HFO.

### d) Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Nanogels de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pueden ser preparados por el método sol-gel, esto es adicionando solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a una mezcla de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{FeCl}_2$  en agua desoxigenada y se burbujeó con nitrógeno gas. El producto que se obtiene es nanogel de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de color marrón rojizo y es colectado vía campo magnético externo después de añadir etanol. Las nanopartículas de maghemita preparadas se esperan buena respuesta a campos magnéticos sin ninguna magnetización permanente, porque el momento de saturación de las partículas sintetizadas, determinado a través del bucle magnético de histéresis medido magnetómetro de muestras vibrantes (VMS). Las imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) relevan que las nanopartículas de maghemita sintetizadas a través del método sol-gel fueron multi-dispersas con un diámetro promedio de 10 nm.

Hu *et al.*, 2006. evaluaron la remoción de Cr (VI) a través de nano-maghemite y encontraron que el periodo de equilibrio fue independiente de la concentración inicial del Cr (VI) y la capacidad de adsorción a medida que el pH decrece. Nano-maghemite surge una alta selectividad por Cr (VI) en agua. Competencia insignificante se observó para muchos iones coexistentes.

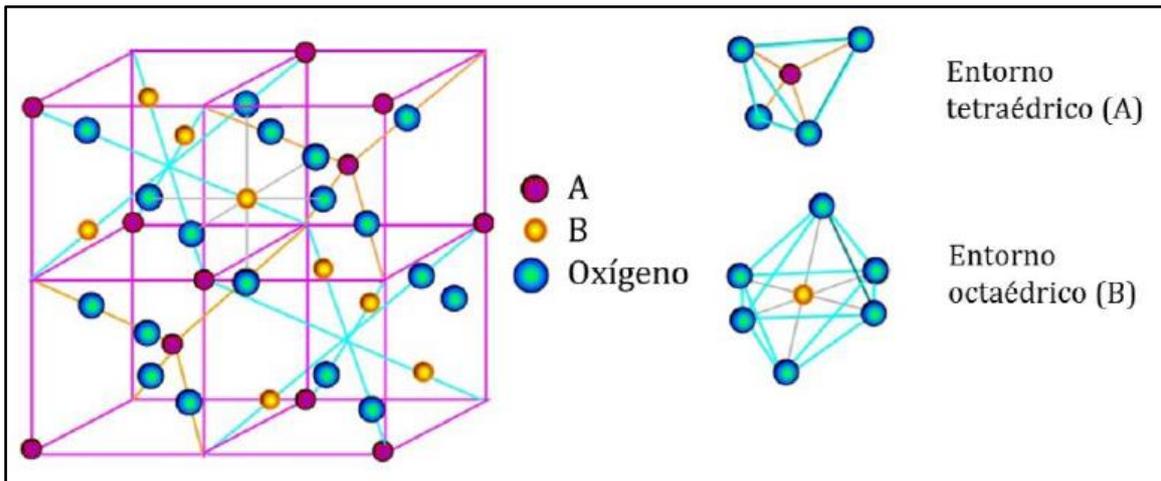
Otro importante nanomaterial magnético es nanopartículas de magnetita. El método de co-precipitación química es el que más se utiliza para la preparación de nanopartículas de magnetita adicionando carbonato alcalino en soluciones que contienen  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  en proporción molar de 1:2. Se encontró que el tamaño de las partículas es reducido cuando un surfactante (como ácido oleico, CTAB, etc.) es utilizado durante su preparación. Los dos métodos fueron reportados para prevenir el cambio del radio causado por la oxidación del aire. Uno es conducir la reacción bajo un ambiente inerte con nitrógeno gas. Otro es configurar el radio inicial  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  menores que 2:1, toda vez que después de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ , la relación se acerca a 2:1. El tamaño de la resultante de hidrosol de  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  son considerablemente pequeños a lo reportados normalmente y los surfactantes son requeridos para estabilizar los sols.

## **2.9. Ferrita de cobalto: estructura y propiedades**

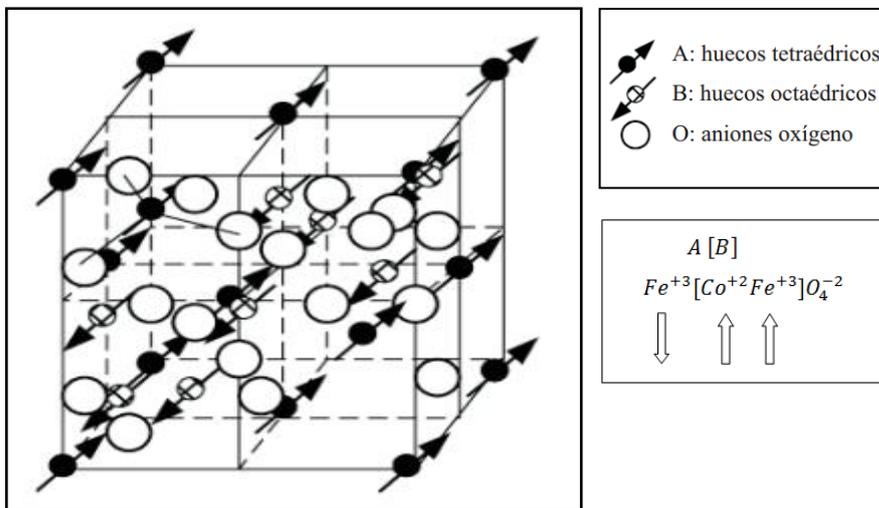
La ferrita de cobalto es un óxido de hierro (+3) y cobalto (+2), la fórmula química es  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Dado su elevada anisotropía magnética, buena estabilidad química y mecánica y moderada magnetización de saturación (Smart *et al.*, 1995).

Las nanopartículas de ferrita de cobalto se pueden utilizar para la adsorción de metales pesados en distintas actividades productivas. Esto debido a su propiedad magnética, elevada área superficial y una gran estabilidad en un casi todo el rango del pH. Las nanopartículas pueden ser removidas de modo sencillo después del tratamiento, debido a sus propiedades magnéticas (Montes *et al.*, 2011).

La estructura de la ferrita de cobalto es una espinela inversa, la cual está formada de una red cubica centrada en las caras (ccc) con aniones de oxígeno y los iones Fe (+3) ocupan los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones de Co (+2) ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos como se puede ver en las Figuras 7 y 8 (Daliya, 1984).



**Figura 7:** Espinelas de ferrita de cobalto con los huecos tetraédricos y octaédricos (Daliya, 1984)



**Figura 8:** Espinelas, con los huecos tetraédricos y octaédricos, y su orientación magnética (Montes *et al.*, 2011)

La ferrita de cobalto, magnéticamente esferrimagnético. Los momentos de los cationes de los huecos tetraédricos (A) y octaédricos (B) se alinean anti paralelamente; sin embargo, debido a la existencia del doble de huecos octaédricos que tetraédricos, estos no se cancelan totalmente. Por otro lado, los momentos magnéticos de los cationes  $Fe^{+3}$  se cancelan entre sí, debido a que están distribuidos en proporciones iguales en los huecos A y B. Por lo tanto, el momento magnético resultante solo se debe a los iones de  $Co^{+2}$  en los huecos B, como se esquematiza en la Figura 8.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

El procedimiento experimental está basado en tres etapas:

- **Primera Etapa:** Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio ( $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ ), conocida también por las siglas CTAB, del inglés **Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide**. La síntesis se realizó a través del proceso Sol-Gel y la caracterización se realizó a través de difracción de electrones (ED) para determinar la estructura, microscopio electrónico de transmisión (TEM) para determinar la forma y difracción dinámica de luz o dynamic light scattering (DLS) para determinar el tamaño y distribución de las nanopartículas.
- **Segunda Etapa:** Se determinó la eficacia de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) con nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con CTAB en condiciones controladas de pH (4, 6, 8, 10 y 12 und. de pH), concentración de los metales individualmente y en una solución conjunta (50, 100, 200 y 500 ppb) en materia de estudio y concentración de nanopartículas de ferrita de cobalto (50, 100 y 200 mg).
- **Tercera Etapa:** Se determinó la eficacia de adsorción de plomo y cadmio en muestras de agua proveniente de la bocamina Millotingo en la subcuenca del río Aruri, afluente del río Rímac y en efluentes proveniente de la actividad de curtiembre hacia la quebrada Huaycoloro respectivamente.

#### 3.1. Primera Etapa: Síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto

El procedimiento experimental para la síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto se basó en la publicación realizada por Juan Montes *et al.*, 2010.

### 3.1.1. Materiales, equipos y reactivos

#### Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto se describen en el Cuadro 1.

**Cuadro 1:** Listado de materiales usados en el proceso de síntesis

Descripción	Plástico (P) o vidrio (V)	Medida (mL)
Probeta	V	50
Pipeta volumétrica	V	5, 10, 25, 50
Bureta graduada	V	100
Fiola	V	50, 100, 1000
Erlenmeyer	V	125
Vasos de precipitado	V	50, 100, 500, 1000
Luna de reloj	V	--
Espátula	V	--
Bagueta	V	--
Tubo HDA estéril	P	50

#### Reactivos

Los reactivos utilizados en el proceso de síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto, se listan en el Cuadro 2:

**Cuadro 2:** Listado de reactivos usados en el proceso de síntesis

Descripción	Marca	Grado de pureza	Concentración utilizada
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Merck	P.A.	0,10 M
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haen	P.A.	0,05 M
NaOH	Fermont	P.A.	1,0 M
CTAB	Sigma-Aldrich	P.A.	0,2 % w/v
NaNO <sub>3</sub>	Merck	P.A.	1,0 M
Gas nitrógeno	Praxair	P.A.	--
Soluciones buffer de pH	Fermont	--	4,01; 7,01 y 10,01

*P.A. Grado de pureza para Análisis*

#### Equipos

Los equipos utilizados en el proceso de síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto, se listan en el Cuadro 3 y en la Figura 9, se muestran los equipos utilizados en la síntesis y caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto:

**Cuadro 3:** Lista de Equipos usados en el proceso de caracterización

Descripción	Marca	Descripción
Sistema de atmosfera inerte Glove box	Plas-Labs	Sistema inerte con N <sub>2</sub> para controlar la oxidación del Fe
Agitador Calentador	VelpCientifica	Equipo para mantener la agitación de las nanopartículas con la solución de metales constante
DLS	Brokkhaven	Equipo que mide el tamaño de las naopartículas y polidispersidad
TEM	Philips-300	Equipo que mide la forma de las nanopartículas
ED	Philips-300	Equipo que mide la estructura cristalina de las nanopartículas
ICP-OES	Varian 735-ES	Equipo para medir la concentración de los metales
pH-Metro	Accumet TritrationControler 150 con electrodo de vidrio Oakton 4520	Equipo para medir el pH de la solución



**Figura 9:** Equipos utilizados en la síntesis, caracterización y adsorción de metales a) DLS-Brookhaven 90 plus b) Microscopio electrónico de transmisión (TEM)-Philips 300, c) Glove Box-Plus Labs, c) ICP-OES Varian 735-ES

### 3.1.2. Procedimiento Experimental

#### Síntesis

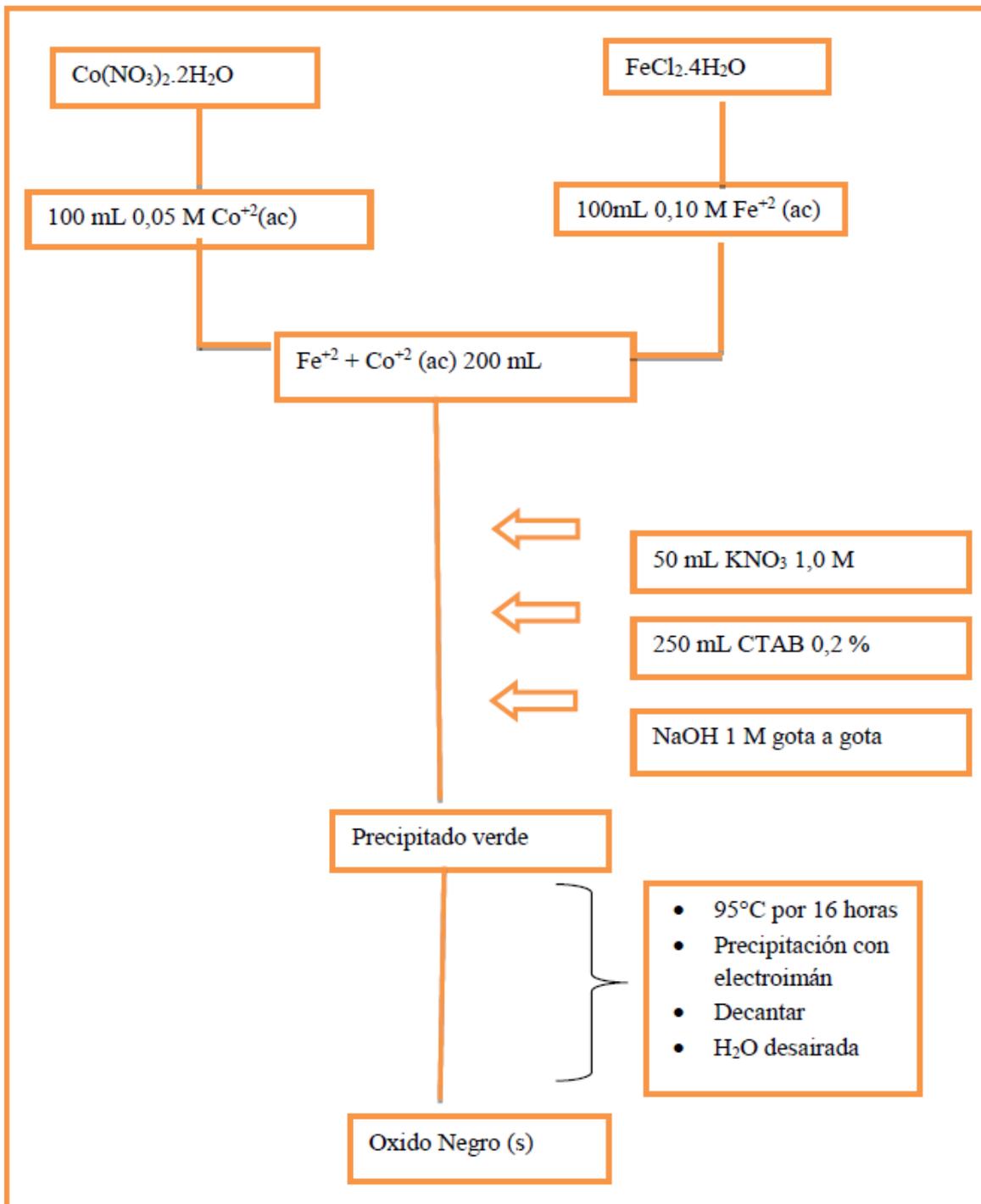
El proceso de síntesis se realizó utilizando el proceso Sol-Gel, consistió en la hidrólisis forzada de una solución de sales de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+2}$  con NaOH y posterior oxidación-envejecimiento con nitrato en caliente para obtener la ferrita de cobalto (Regazzoni y Matijrvic, 1983). En los procesos de síntesis se utilizó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, el mismo que estuvo presente desde el inicio del proceso de síntesis.

Se requirió especial cuidado para obtener ferrita de cobalto de partículas monodispersas por el proceso sol-gel, e involucra la eliminación del  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  en el agua utilizada para el proceso de síntesis, por ello se hizo hervir el agua por media hora y se le burbujeo gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) durante 5 minutos. Además, todo el proceso de síntesis se realizó en cámara de atmosfera inerte de gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) en un Glove Box-Plus Labs (ver Figura 9-c) a temperatura ambiente, para evitar la oxidación no controlada del ion ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ). Este equipo permitió manipular muestras en ambientes anaeróbicos, utilizando el gas inerte de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y bombas de vacío.



**Figura 10:** A) Soluciones utilizadas en la preparación de las NPs, B) NPs en interacción con un campo magnético, C) Preparación de las NPs en atmósfera inerte (Glovebox), D) Reactivos utilizados en la preparación de las NPs

El procedimiento experimental utilizado para la obtención de las nanopartículas de ferrita de cobalto se resume en la Figura 11.



**Figura 11:** Procedimiento para la síntesis para la obtención de las nanopartículas de ferrita de cobalto

Para la síntesis de la ferrita de cobalto, el sistema pasó por tres etapas antes de formarse la fase sólida final: i) formación de los precursores en solución ii) nucleación y crecimiento y iii) transformación de la fase sólida, los cuales se detallan a continuación:

## **Formación de los precursores en solución**

La química de los precursores (átomos, moléculas o iones) en solución puede ser estudiada en base al método de la carga parcial (PCM, por sus siglas en inglés). En la cual la reacción de condensación solo se llevará a cabo por oxidación, que da como resultado que, solo estén presentes “ol” en la estructura de los complejos intermediarios, se requirió de temperatura para transformar la fase obtenida, que será un hidróxido, a la fase oxido, por deshidratación de la fase sólida obtenida (Juan Montes *et al.*, 2011).

## **Nucleación y Crecimiento**

Las etapas de nucleación y crecimiento se llevaron a cabo después de la formación de precursores en solución. Las moléculas de surfactante en el seno de la solución, la nucleación es afectada en la medida que se forman por el hecho de disminuir la tensión superficial del medio.

El segundo efecto es una propiedad innata de los surfactantes e influye directamente en la energía superficial del sólido de formación, de acuerdo a la teoría para la energía libre de Gibbs de una partícula esférica, habrá un punto crítico del radio de la partícula dependiente de su energía superficial que está directamente relacionada con la tensión superficial del medio que la rodea, de esta forma disminuyendo el valor de la tensión superficial del medio se puede disminuir notablemente el tamaño crítico de la partícula, ya que su dependencia es de tipo cúbica.

Además, de este efecto común a todos los surfactantes eligiendo el medio adecuado, la temperatura y un surfactante que posea afinidad por el catión metálico utilizado, se puede llegar a formar una complejación (formación de complejos) superficial de la parte polar de las moléculas del surfactante y el catión metálico en la superficie de la partícula en formación. Esto conlleva que el crecimiento se detenga rápidamente, debido a que las posiciones de coordinación superficial que deberían estar aptas para continuar el crecimiento quedan obstruidas por la complejación con las moléculas del surfactante. Este efecto no solo se puede presentar como complejación superficial, ya que moléculas de surfactantes catiónicos (como sales de amonio cuaternario) también pueden presentar dicho efecto, pero en este caso, la interacción se vuelve netamente electrostática a valores de pH a los cuales la partícula obtiene carga negativa. La elección del surfactante utilizado en este trabajo estudia

la interacción netamente electrostática, utilizando un surfactante catiónico (CTAB) (Juan Montes *et al.*, 2011).

### **Transformación de la fase sólida**

Luego de que las partículas nuclearon y crecieron formaron un precipitado gelatinoso de color verde, conocido como *Green rust*, el cual está constituido, por iones de  $\text{Fe}^{+2}$  y una pequeña cantidad de  $\text{Fe}^{+3}$  formada por oxidación parcial de las sales ferrosas y también por los iones  $\text{Co}^{+2}$  presentes. El proceso de oxidación puede ser controlado hasta esta etapa de dos formas. La primera de ellas es preparar la solución ferrosa el mismo día del experimento en medio ácido ( $\text{pH}=2$ ) para disminuir su capacidad de oxidación. La segunda es realizar el experimento en atmósfera de nitrógeno, habiendo previamente desaireado el agua utilizada para preparar los reactivos, de esta manera, el nitrógeno purga el oxígeno que oxidaría rápidamente al  $\text{Fe}^{+2}$  conforme el medio se vuelve cada vez más básico durante la síntesis. (Montes *et al.*, 2011).

Para convertir este sólido en la ferrita de cobalto que se desea, se realizó un proceso de oxidación controlada en atmósfera de nitrógeno, utilizando el ion nitrito como agente oxidante. Debido a que el medio al cual se encontraba el greenrust tenía  $\text{pH}=11$ , el poder oxidante de ion nitrito era muy débil, por lo que el proceso de oxidación se realizó a  $95^{\circ}\text{C}$ . El mecanismo por el cual se lleva a cabo este proceso, aún no ha sido completamente establecido, ni para la magnetita ni para las diferentes ferritas, de los procesos por los cuales se oxida el  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  en el proceso de formación de magnetita, por oxidación del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que se obtiene en el proceso contaminado con  $\text{Fe}^{+3}$  en forma de green rust.

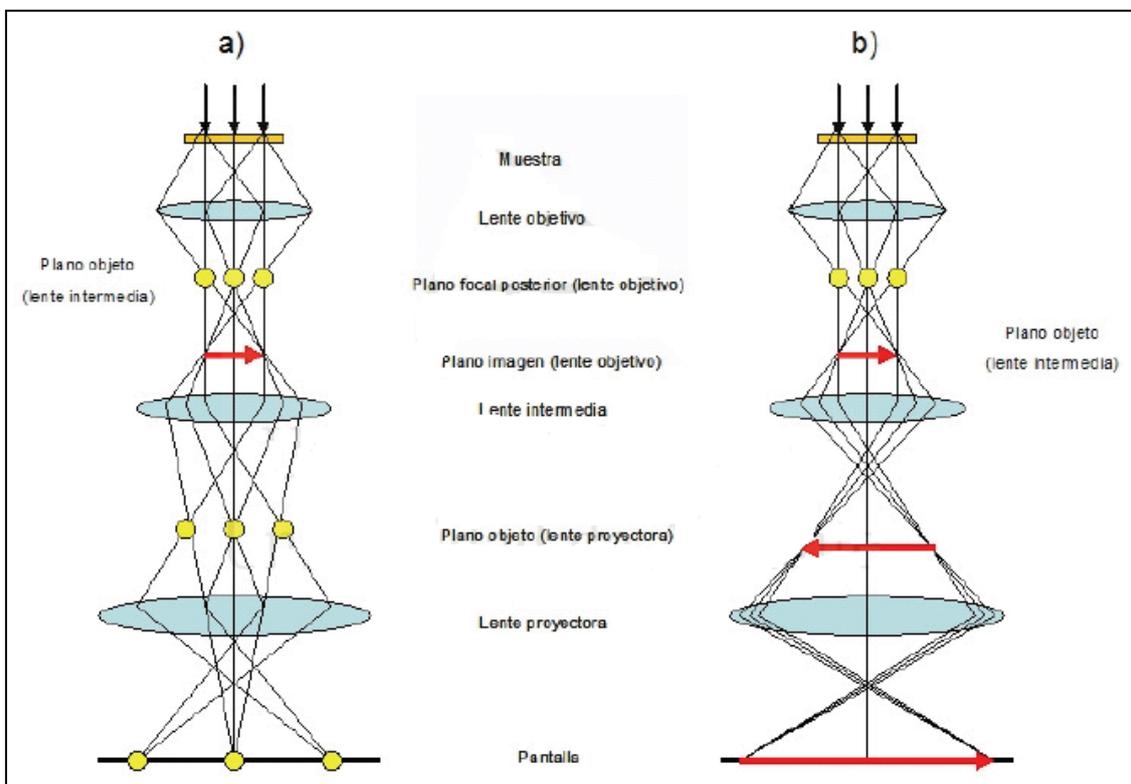
### **Caracterización**

La caracterización de las nanopartículas se realizó a través de las técnicas de difracción de electrones (ED) para determinar la estructura, microscopio electrónico de transmisión (TEM) para determinar la forma y difracción dinámica de luz o *dynamic light scattering* (DLS) para determinar el tamaño y distribución de las nanopartículas.

### a. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

El TEM está compuesto de una serie de lentes y una fuente emisora de electrones, los lentes son las encargadas de focalizar el haz permitiendo la observación directa de la imagen formada del material objeto de estudio sobre una superficie fluorescente y los electrones que atraviesan una fina capa.

El TEM brinda resolución atómica y es una de las técnicas más fiables para el estudio de cristalografía, defectos, y la estructura de prácticamente cualquier material (Gonzales *et al.*, 1991).



**Figura 12:** Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio para la formación de imágenes (b) y para la formación de patrones de difracción (a)

### b. Difracción de electrones (ED).

La ED permite conocer si el material es un monocristal, policristalino, o carece por completo de estructura cristalina siendo un material amorfo. Se puede determinar la dirección de crecimiento de las caras del poliedro mediante el correcto indexado de los puntos del diagrama de difracción y conocer si es monocristalino o presenta una dirección preferencial de crecimiento.

La familia de planos y encontrar la correspondencia a cada punto del diagrama de difracción se le conoce como Indexar. En ese sentido, se deberán conocer las distancias interplanares de los puntos debidos a la difracción al haz central, o utilizar los ángulos entre los puntos de difracción y las distancias relativas (Figura 13).

Existen ciertas reglas de selección que determinan que haces difractados son posibles en la estructura de cada cristal, a partir de la ecuación:

$$A = \frac{e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \sum_i f_i(\theta) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

A : Amplitud del haz difractado por una celda unitaria

$\vec{k}$  : Vector de onda del electrón incidente dentro de la muestra

r : Distancia entre el centro que difracta y el punto del fondo de la muestra donde se calcula la intensidad

$\vec{r}$  : Vector que une los dos puntos anteriormente nombrados

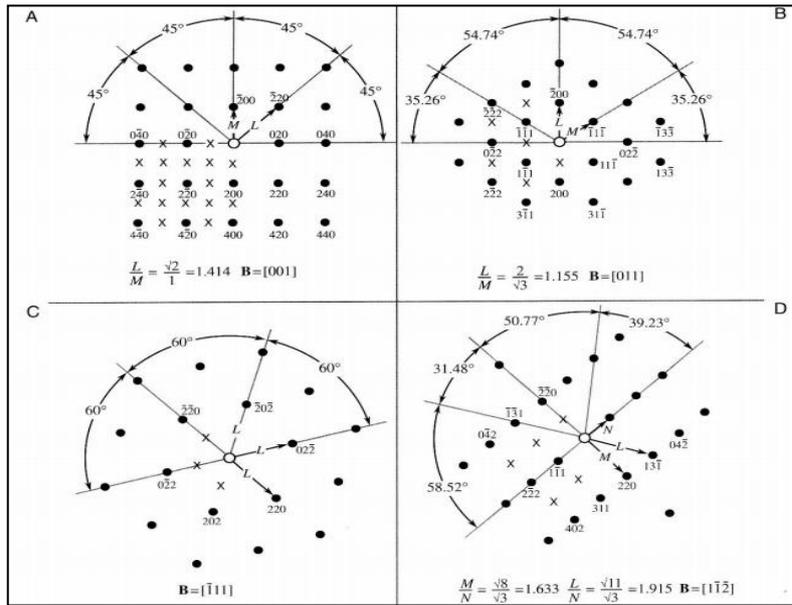
$f_i(\theta)$  : Factor de dispersión del átomo i que es constante para cada elemento,

$\vec{K}$  : Resta de los vectores de onda del electrón incidente y dispersado

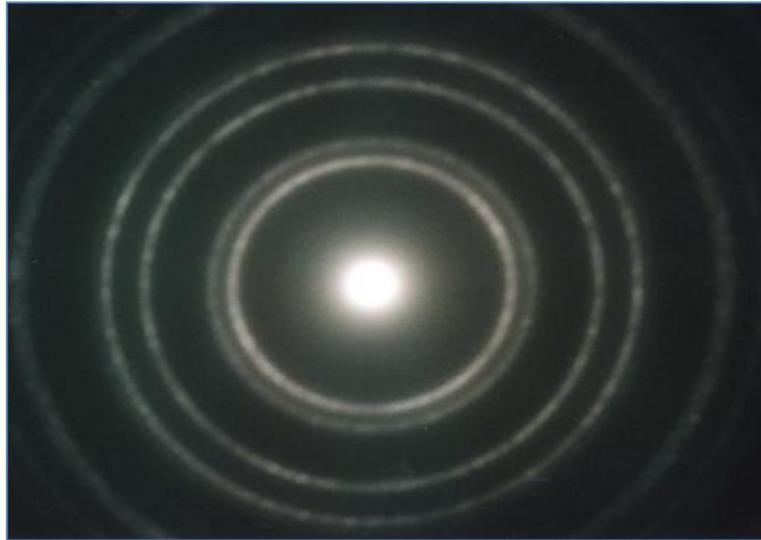
$\vec{r}_i$  : Vector posición de cada átomo en la celda unitaria

Las familias de planos más comunes que aparecen en los patrones de difracción se presentan en el Cuadro 4.

Los electrones al ser difractados por los planos paralelos al haz, los patrones de difracción cambian al cambiar la dirección de incidencia el haz de electrones (Llojan Chuquisengo, 2011).



**Figura 13:** Cuatro patrones de difracción para cristales cúbicos fcc en las direcciones de haz incidente  $[0\ 0\ 1]$ ,  $[0\ 1\ 1]$ ,  $[\bar{1}\ 1\ 1]$ ,  $[\bar{1}\ 1\ 1]$  (Llojan Chuquisengo, 2011)



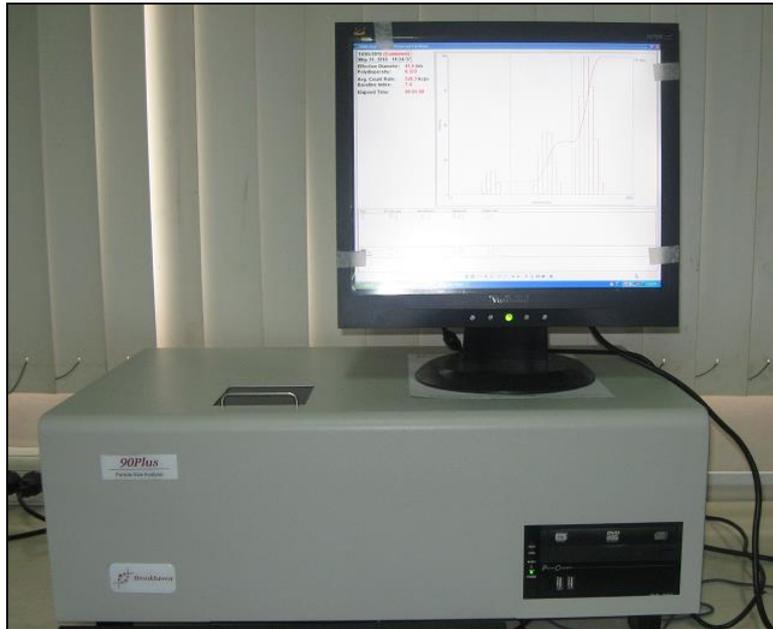
**Figura 14:** Difracción de electrones para nanopartículas de Oro (Llojan Chuquisengo, 2011)

**Cuadro 4:** Reglas de selección para las estructuras cristalinas cúbicas

bcc		fcc		diamante	
$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl
2	110				
		3	111	3	111
4	200	4	200	4	200
6	211				
8	220	8	220	8	220
10	310				
		11	311	11	311
12	222	12	222		
14	321				
16	400	16	400	16	400
18	411				
18	330				
		19	331	19	331
20	420	20	420		
22	332				
24	422	24	422	24	422
26	431				
		27	511	27	511
		27	333	27	333
30	521				
32	440	32	440	32	440

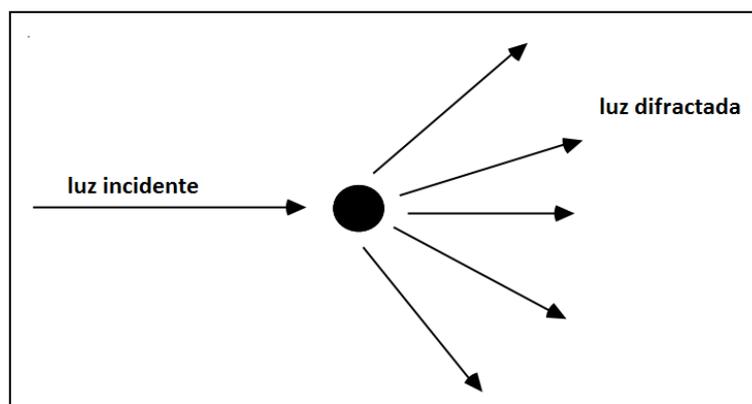
**c. Dynamic Light Scattering (DLS)**

Para medidas del tamaño de las nanopartículas. Se utilizó un DLS Brookhaven 90 plus Figura 15.



**Figura 15:** DLS Brookhaven 90 plus

Este procedimiento es llamado quasi-elastic scattering (QELS) el cual refiere que cuando un fotón de luz choca con una partícula en movimiento, la frecuencia del haz de luz es dispersada y es medido por un observador estacionario, la cual será distinta a la frecuencia incidente (Figura 16). La frecuencia es disminuida o incrementada dependiendo de la partícula, si se mueve alejándose o acercándose al observador llamado **Doppler-broadening** (Figura 17) y dependiendo de la magnitud de la amplificación se puede determinar el coeficiente de difusión (Llojan Chuquisengo, 2011).



**Figura 16:** Difracción de una luz incidente sobre una partícula

La intensidad de la luz dispersada de frecuencia  $\omega$  puede ser representada por la función

$$I(\omega) = A_1 \frac{DQ^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (DQ^2)^2}$$

Donde:

$\omega_0$  : Frecuencia central (que es incidente)

$A_1$  : Constante

$Q$  : Magnitud del vector difracción

El ancho del pico de media altura ( $\Delta\omega_{1/2}$ ) es directamente proporcional al coeficiente de difusión.

$$\Delta\omega_{1/2} = DQ^2$$

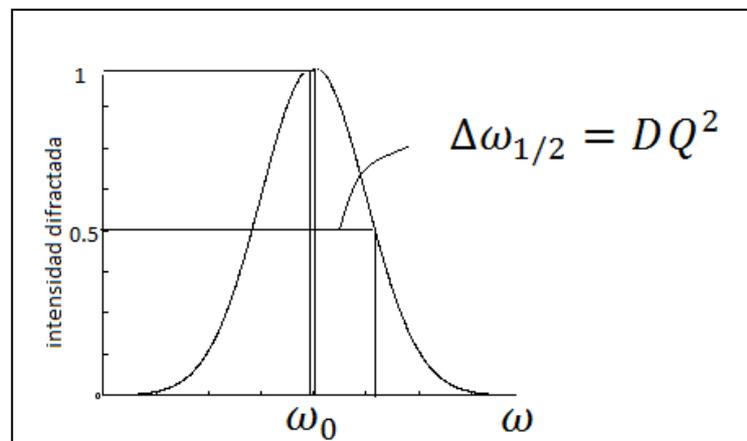


Figura 17. Doppler line broadening (Llojan Chuquisengo, 2011)

### 3.2. Segunda Etapa: Determinación de la eficacia de las nanopartículas sintetizadas para la adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en condiciones controladas de pH, concentración de los metales en materia de estudio y concentración de nanopartículas

#### 3.2.1. Materiales, equipos y reactivos

##### Materiales

Los materiales utilizados para la preparación de los reactivos incluyeron materiales de vidrio de uso común en el laboratorio (pipetas, fiolas, vasos de precipitado, espátula, balanza analítica, etc.), los cuales fueron descritos en el Cuadro 1.

## Equipos

Los equipos utilizados para la determinación de la eficacia de adsorción de las nanopartículas de ferrita de cobalto se listan en el Cuadro 5.

**Cuadro 5:** Equipos usados en el proceso de síntesis

<b>Materiales</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Balanza Analítica 4 decimales	Adventure-Pro	--
Ultra Sonido	Cole Parmer	8850
ICP-OES	Varian	735-ES

## Reactivos

Los reactivos utilizados para la determinación de la eficacia de adsorción de las nanopartículas de ferrita de cobalto se listan en el Cuadro 6.

**Cuadro 6:** Reactivos utilizados en el proceso de determinación de la eficacia

<b>Reactivo</b>	<b>Marca</b>	<b>Grado de pureza</b>
Plomo	Sigma-Aldrich	1000 ppm
Cadmio	Sigma-Aldrich	1000 ppm
Cromo	Sigma-Aldrich	1000 ppm
NaOH	Fermont	P.A.
HCl	Merck	P.A.

*P.A. Grado de pureza para Análisis*

**Cuadro 7:** Soluciones utilizadas para la determinación de la eficacia

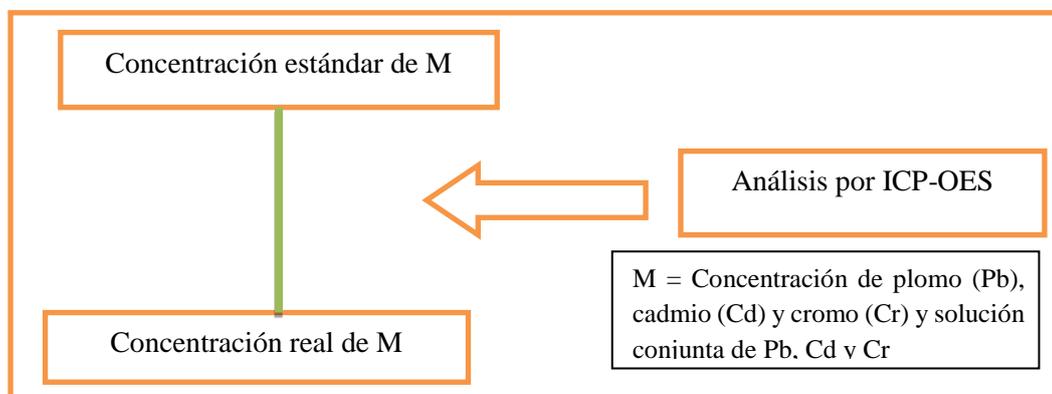
<b>Reactivo</b>	<b>Concentración</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Plomo (Pb)	100 ppb	200 ppb	500 ppb	1000 ppb
Cromo (Cr)				
Cadmio(Cd)				
Solución conjunta de Pb, Cr y Cd				
Nanopartículas ferrita de cobalto	50 mg	100 mg	200 mg	--
HCl	3 M			
NaOH	3 M			

ppb: Partes por billón

Se realizó la preparación de patrones con concentraciones de 100, 200, 500 y 1000 ppb de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) individualmente. Adicionalmente, se preparó una solución en la que contenían los tres metales Pb, Cr y Cd (ver Cuadro 7).

### 3.2.2. Determinación de la concentración inicial de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb)

Para la determinación de la concentración inicial de los sustratos, se partió de soluciones estándar de 1000 ppm, realizando diluciones seguidas para obtener una concentración de teórica de 1000 ppb, de la concentración de 1000 ppb se realizaron diluciones para obtener soluciones de 500 ppb, 200 ppb y 100 ppb, a partir de los cuales se realizaron las pruebas de adsorción. Asimismo, durante la etapa de diluciones por propios errores de los equipos y materiales de medición utilizados, las concentraciones de los patrones de referencia utilizados siempre tienden a variar ligeramente, por tal motivo se analizaron las soluciones con las que se realizarían los ensayos de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) descritos en el Cuadro 7. El procedimiento experimental utilizado se resume en la Figura 18.



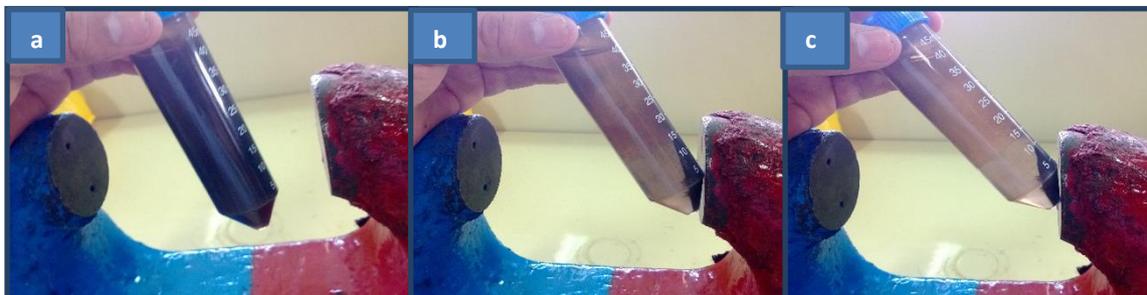
**Figura 18:** Determinación de la concentración inicial de metales

### 3.2.3. Influencia del pH

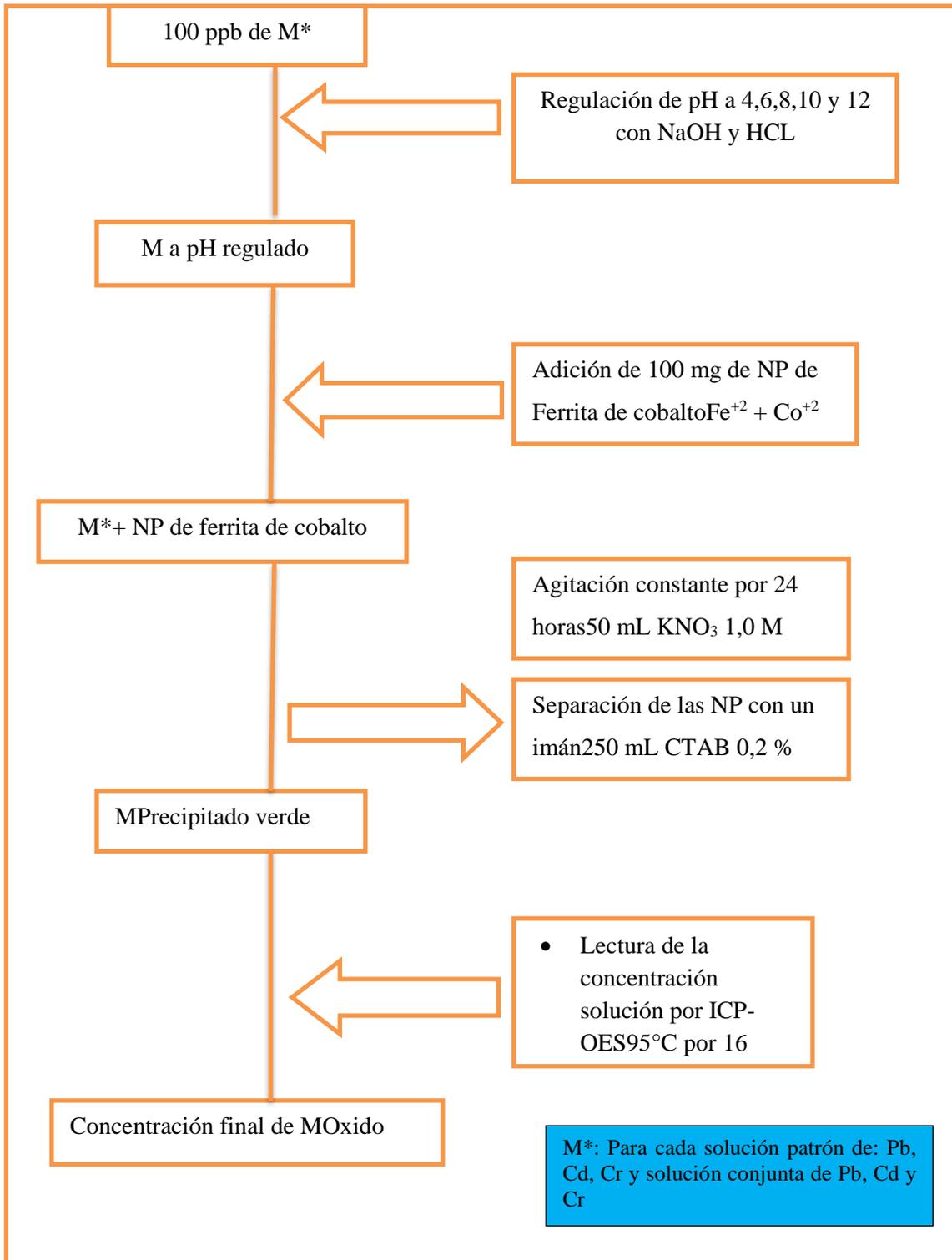
Se determinó la influencia del pH en la eficacia de adsorción de plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) con nanopartículas de ferrita de cobalto ( $Fe^{+3}[Co^{+2}Fe^{+3}]O_4^{-2}$ ), modificadas superficialmente, los experimentos se llevaron a cabo mezclando 50 ml de 100 ppb de plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) y solución conjunta de Pb, Cd y Cr a diferentes valores de pH en el rango de 4– 12 con 100 mg de nanopartículas de ferrita de cobalto. El pH de la solución se ajustó con HCl (3M) y NaOH (3M).

Las soluciones de metales se ajustaron en el rango de 4 a 12 unidades de pH se adicionaron 100 mg de nanopartículas de ferrita de cobalto y se pusieron bajo agitación constante a temperatura ambiente por 24 horas. El procedimiento experimental utilizado se resume en la Figura 20.

Las nanopartículas de ferrita de cobalto con los metales adsorbidos fueron separadas de la solución con un imán tipo toroide (ver Figura 19). La concentración de los metales se midió con ICP-OES.



**Figura 19:** a) Soluciones de NPs inicial ante el imán, b) Soluciones de NPs después de 2 minutos ante el imán, c) Soluciones de NPs después de 5 minutos ante el imán

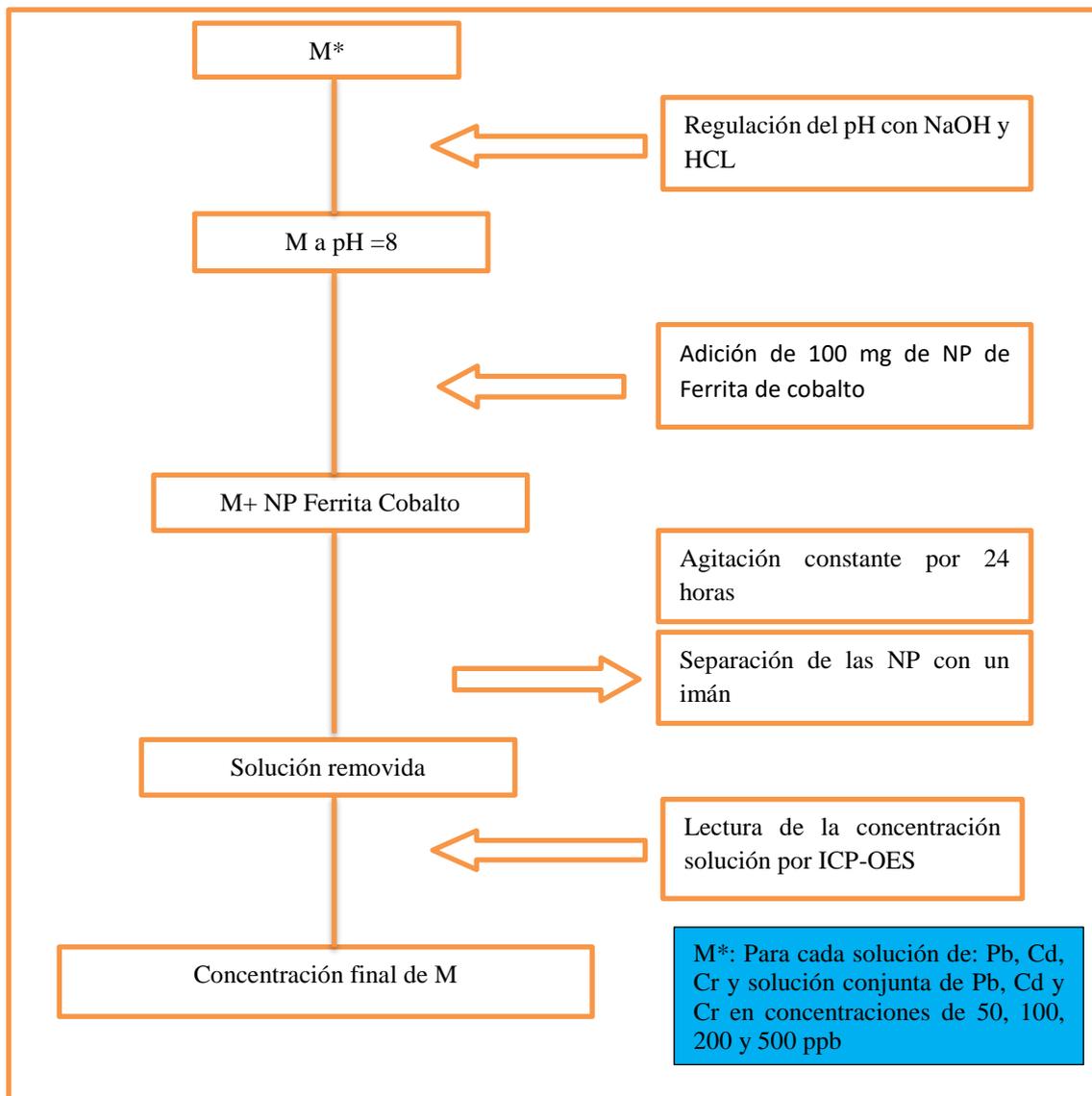


**Figura 20:** Determinación de la influencia del pH en la adsorción de metales con nanopartículas de Ferrita de Cobalto

### 3.2.4. Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr

Determinado el pH de condiciones de mayor eficacia en la adsorción de acuerdo al procedimiento descrito en el párrafo precedente se trabajó con pH=8, y se varió la concentración en 50, 100, 200 y 500 ppb de Pb, Cd, Cr y la solución conjunta de Pb, Cd y Cr a una concentración constante de 100 mg de nanopartículas. El procedimiento experimental utilizado se resume en la Figura 21.

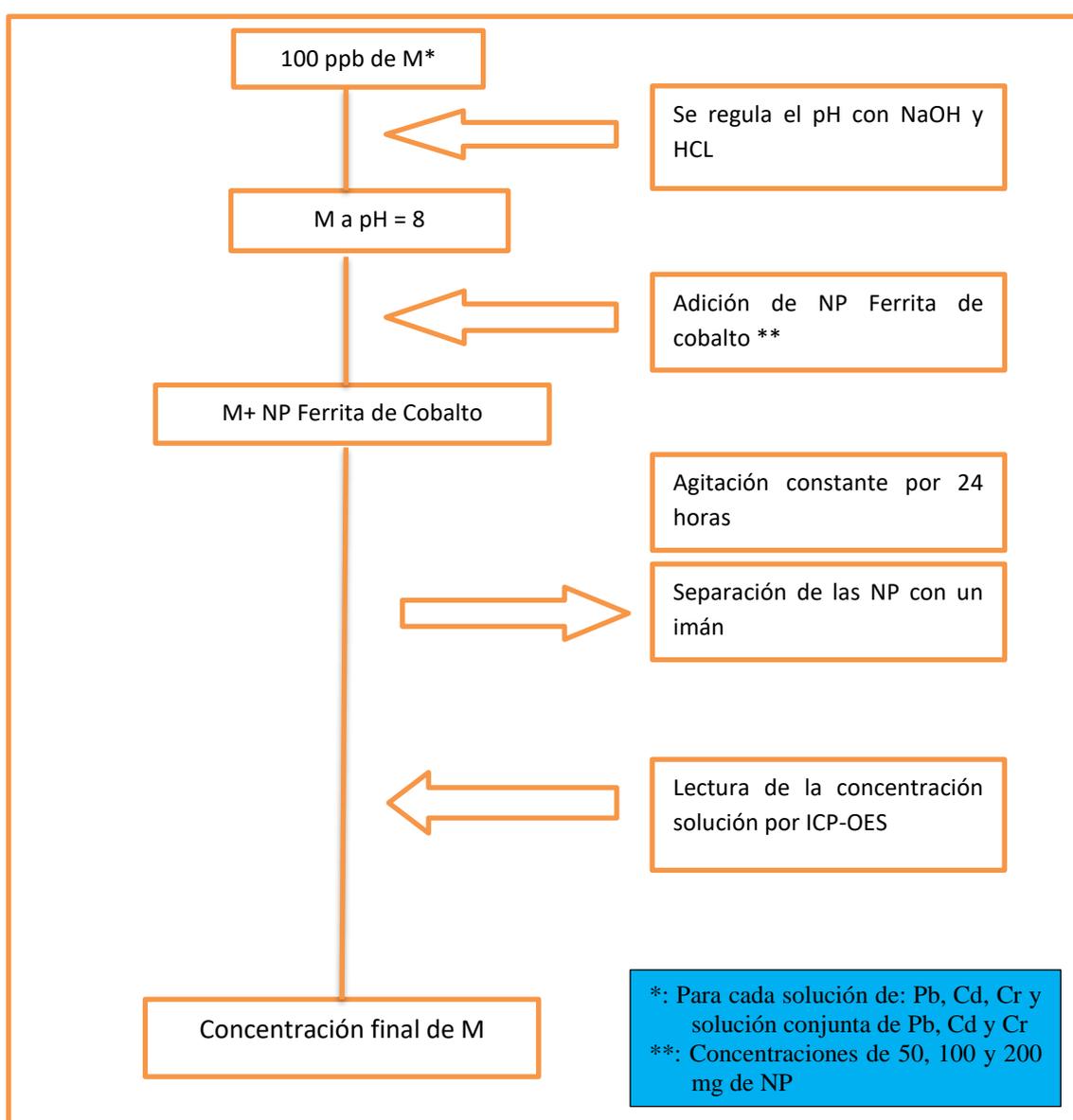
Las nanopartículas de ferrita de cobalto con los metales adsorbidos fueron separadas de la solución con un imán tipo toroide. La concentración de los de los metales se midió con ICP-OES.



**Figura 21:** Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr a pH=8 en la adsorción de las nanopartículas

### 3.2.5. Influencia de la concentración de las nanopartículas

Determinado el pH de mayor eficacia en la adsorción de acuerdo al procedimiento descrito en el párrafo precedente el cual fue pH=8, se varió la concentración de nanopartículas en 50, 100 y 200 mg a una concentración constante de 100 ppb de soluciones de: Pb, Cd, Cr y solución conjunta de Pb, Cd y Cr. El procedimiento experimental utilizado se resume en la Figura 22. Las nanopartículas de ferrita de cobalto con los metales adsorbidos fueron separadas de la solución con un imán tipo toroide. La concentración de los metales se midió con ICP-OES.



**Figura 22:** Influencia de la concentración de nanopartículas (adsorbente) en la adsorción de metales

### 3.2.6. Eficacia de adsorción de Pb, Cd y Cr con nanopartículas de ferrita de cobalto

La eficacia de adsorción de plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) se determinaron mediante el porcentaje de adsorción (%), los cuales se calcularon de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\text{Ecuación 2: Porcentaje de adsorción (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$C_0$ : Concentración inicial de los metales

$C_t$ : Concentración final de los metales

Asimismo, se realizaron representaciones gráficas en función a la concentración de los metales y nanopartículas:  $\% \text{Adsorción} = f\left(\frac{[M]}{[NP]}\right)$

### 3.3. Tercera Etapa: Determinación de la eficacia de adsorción de plomo (Pb) y de cromo (Cd) en muestras de agua de la bocamina Millotingo y agua residual industrial de curtiembre

#### 3.3.1. Adsorción de plomo (Pb) en agua proveniente de bocamina Millotingo

Se realizaron pruebas de adsorción de plomo (Pb) en aguas provenientes de la bocamina Millotingo, ubicada en la subcuenca del río Aruri, en la comunidad campesina San José de Parac, distrito San Mateo, provincia Huarochirí, departamento Lima. El flujo de agua es continuo, y es descargado al río Aruri (Parác) con un caudal aproximado de 4 l/s; y presenta una situación de abandono sin haber sido remediada (ANA, 2011).

De acuerdo a la clasificación de los cuerpos de agua (R.J. N° 056-2018-ANA) el río Aruri se encuentra clasificado con la categoría 1-A2 (Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional) y de acuerdo los ECA-Agua (D.S. N° 004-2017-MINAM) la concentración de plomo debe ser de 0,05 mg/L.

Del monitoreo realizado el 18 de noviembre de 2015, el agua proveniente de la bocamina Millotingo son cristalinas y presentan un pH de 7,19 unid. de pH; Asimismo, presenta una elevada conductividad eléctrica (999,2  $\mu\text{S/cm}$ ), cuyos resultados se muestran en el Cuadro 8.

**Cuadro 8:** Resultados de parámetros de campo de la bocamina Millotingo

Descripción	Coordenadas		Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH
	Norte	Este		
Bocamina Millotingo	8 694 349	364 137	999,2	7,19

Las muestras colectadas fueron analizadas bajo ICP-OES en el laboratorio de la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, los resultados se muestran en el Cuadro 9.

**Cuadro 9:** Resultados del ICP-OES de la bocamina Millotingo

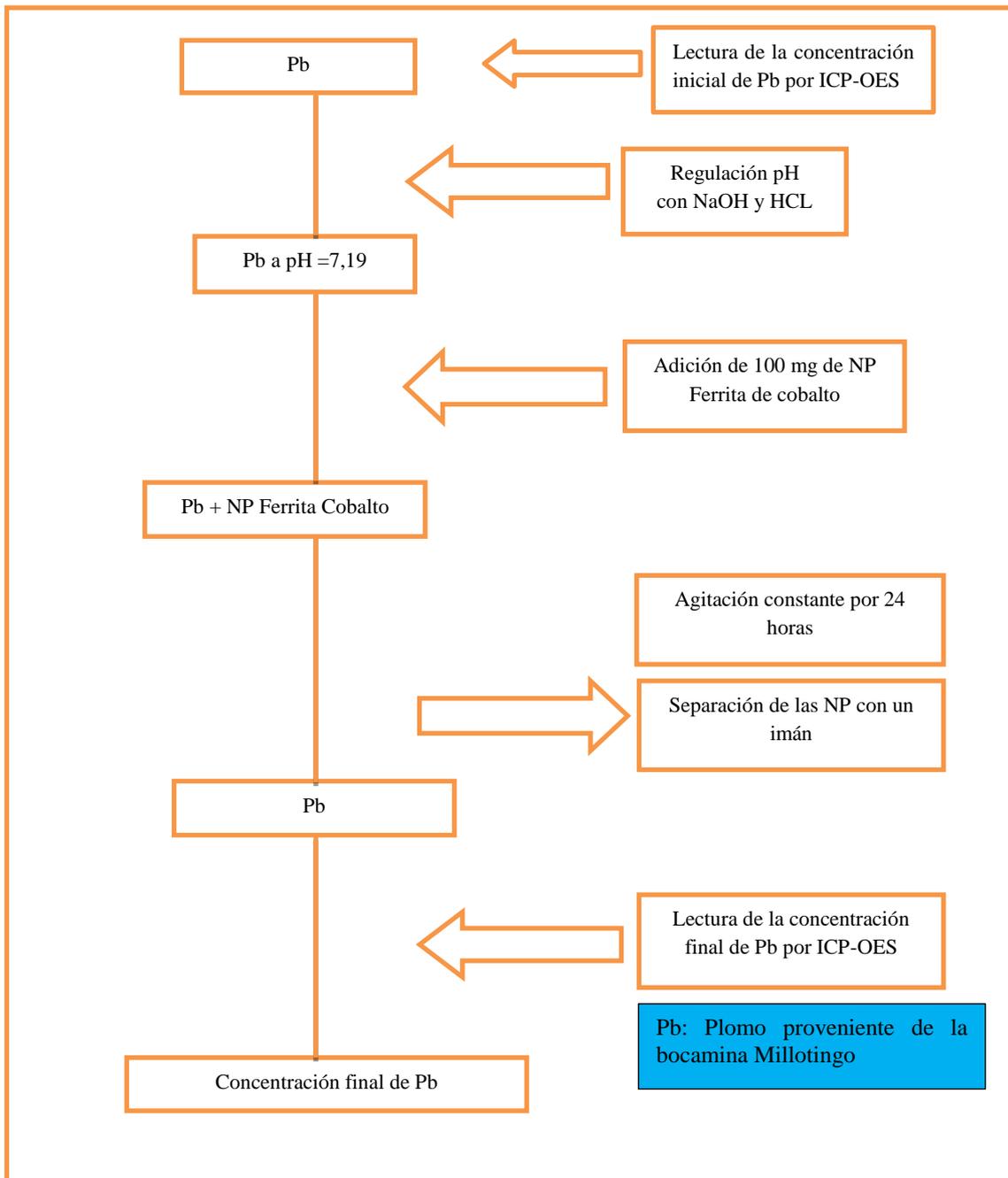
Parámetro	Unidades	Concentración	ECA-Agua	Observaciones
Cd	mg/L	0,008501	0,005	Cumple con el ECA
Cr	mg/L	0,014856	0,05	Cumple con el ECA
Pb	mg/L	0,056846	0,05	<b>Incumple con el ECA</b>

De los resultados obtenidos, la concentración de plomo excede los ECA para agua categoría 1-A2. Asimismo, es necesario precisar que dada la elevada carga de iones presentes estos podrían disminuir ( $999,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) el porcentaje de adsorción de plomo, teniendo en cuenta que existen otros metales además de cadmio y cromo que podrían influir en el porcentaje de adsorción.

Las muestras previamente analizadas fueron sometidas al tratamiento con nanopartículas de ferrita de cobalto, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1: Debido al valor de pH original de 7,19, se trabajó con este valor ya que fue valor cercano al pH=8, ideal para la remoción efectiva de los metales en estudio.
- 2: La aplicación se enfocó a la remoción del plomo, por ser el único contaminante que excedió los ECA para agua.

Se realizó la toma de muestras de agua de la bocamina y se analizó antes y después del tratamiento con las nanopartículas de ferrita de cobalto; la concentración de plomo se determinó bajo la técnica de análisis de ICP-OES. El procedimiento experimental utilizado se resume en la Figura 23.



**Figura 23:** Remoción de metales pesados en la bocamina Millotingo con nanopartículas de ferrita de cobalto

### 3.3.2. Determinación de la eficacia de adsorción de cromo (Cr) en agua residual proveniente de la actividad de curtiembre

El curtido tiene el propósito de convertir las pieles en material no putrescible. El agente curtiembre se fija en las fibras de colágeno, estabilizándolas a través de uniones cruzadas (es decir uniones químicas entre fibras). Dependiendo del tipo y cantidad de curtiembre añadido a las pieles, se produce diferentes tipos de cueros. El agente de curtido más usado es el sulfato básico de cromo trivalente, cuyo contenido equivalente de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es del 25 al 36% (G. Salas, 2005).

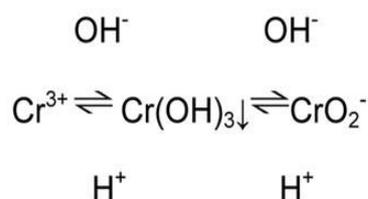
Se monitoreó en dos oportunidades aguas residuales procedentes de la curtiembre Mantaro S.A., las cuales son vertidas sin tratamiento alguno al alcantarillado. La normatividad ambiental vigente para descargas de aguas residuales al alcantarillado son los Valores Máximos Admisibles (VMA) aprobados mediante D.S. N° 021-2009-MVCS, en ellos el valor límite para el cromo total es de 10 mg/L.

La concentración de cromo de los muestreos de los efluentes en la curtiembre se muestra en el Cuadro 10.

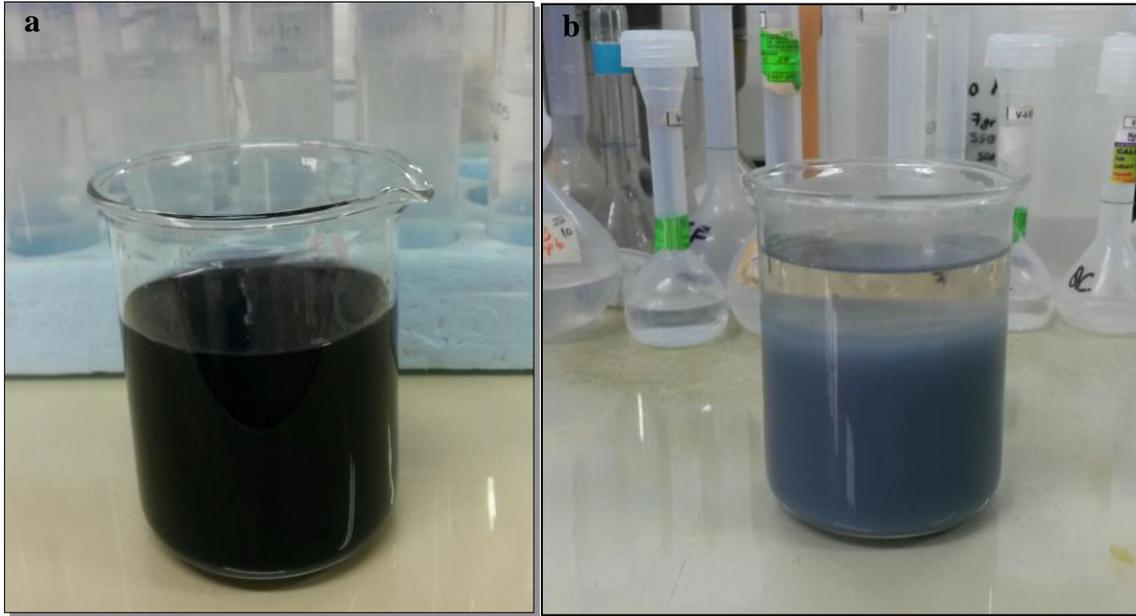
**Cuadro 10:** Resultados de cromo total en el efluente proveniente de la actividad de la curtiembre

Parámetro	Fecha	pH	Concentración (mg/L)
Cr	19/11/2015	4,19	3207,26
	20/11/2015	3,18	3516,54

Se reguló el pH de la muestra hasta un valor de 8 unidades de pH, ya que a partir pH=8 el cromo en solución empieza a precipitar como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (G. Salas, 2005).



En ese sentido se trataron las muestras provenientes de la curtiembre con hidróxido de sodio (NaOH) para reducir la mayor cantidad de cromo como hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), como se puede apreciar en la Figura 24, para dos muestras M1 y M2.

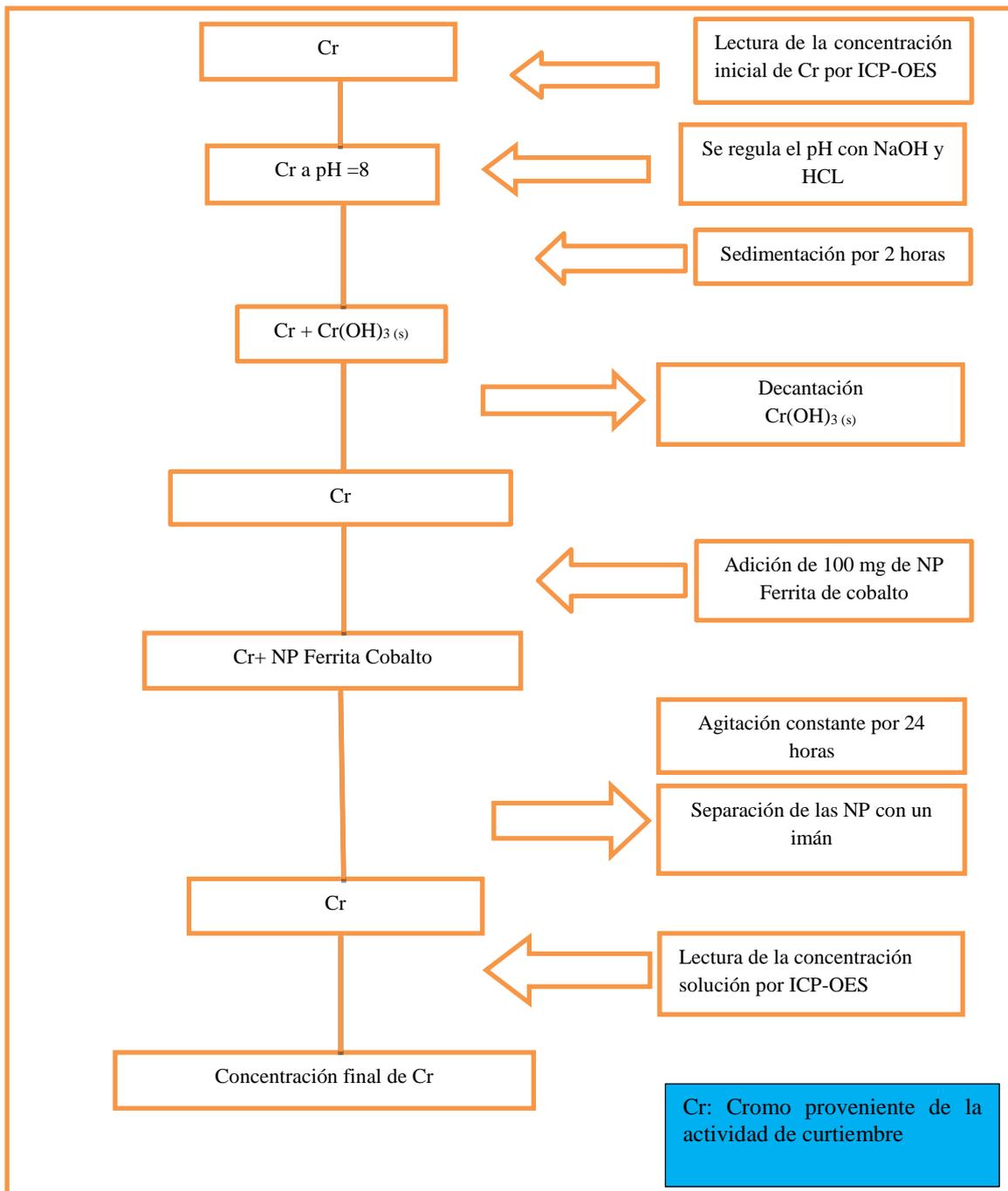


**Figura 24:** a) Efluente de curtiembre antes de ajustar el pH. b) Efluente de curtiembre después de ajustar el pH

**Cuadro 11:** Resultados de concentración de cromo después de la regulación a pH=8

Parámetro	Muestra	pH	Concentración (mg/L)	
			Efluente	Efluente a pH=8
Cr	M1	8,03	3516,54	121,78
	M2	8,12	3207,26	109,35

Se realizó la toma de muestras del agua residual, para ser analizadas antes del tratamiento y después del tratamiento con las nanopartículas de ferrita de cobalto y la concentración de cromo fue determinada bajo la técnica de análisis de ICP-OES. El procedimiento experimental utilizado se resume en la Figura 25.



**Figura 25:** Remoción de cromo en aguas residuales de curtiembre con nanopartículas de ferrita de cobalto

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto

#### 4.1.1. Síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto

El resultado de la síntesis fueron partículas estables frente a la sedimentación, finamente divididas, de coloración negro-marrón; asimismo, las partículas fueron atraídas por un imán para realizar el proceso de lavado. En la Figura 26 se muestran los resultados de la síntesis de las nanopartículas.



**Figura 26:** a) Soluciones de NPs estabilizadas con CTAB, b) NPs secas, c) Equipo glovebox utilizado en la síntesis de las NPs, d) Solución de NPs en la cual se aprecia el grado de magnetismo

## 4.1.2. Caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto

### 4.1.2.1. Dinamic Ligth Scatering (DLS)

Los resultados obtenidos con el DLS en nanopartículas de ferrita de cobalto con CTAB como agente estabilizador (surfactante), nos brindan información sobre: tamaño promedio, polidispersidad y la distribución del tamaño de las nanopartículas, en la Figura 27 se muestran los resultados del DLS en las cuales se muestran tamaños promedio de 39,7 nm y 41,3 nm respectivamente; asimismo, una polidispersidad de 37,1 % y 35,9 % como se muestran en la Figura 27. Los resultados obtenidos, guardan relación con lo realizado por Montes *et al.*, 2011.

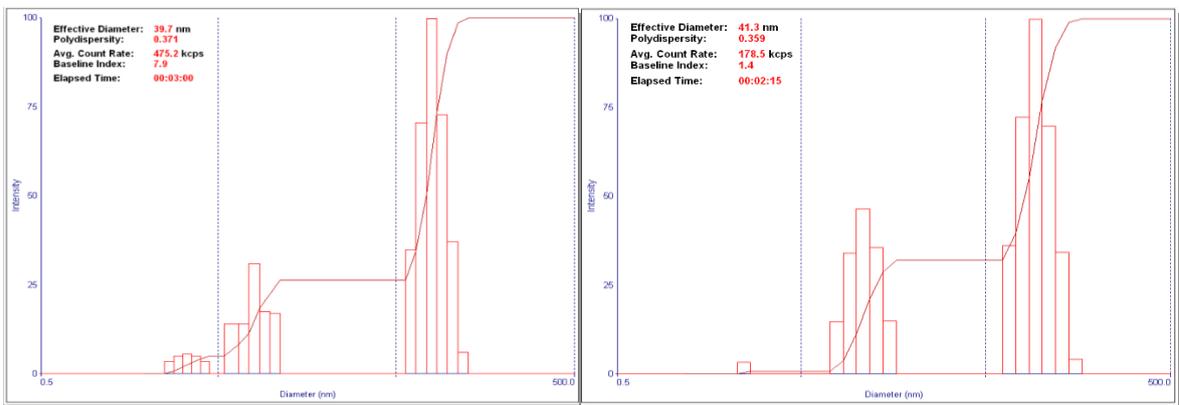


Figura 27: DLS de las nanopartículas de Ferrita de Cobalto

### 4.1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los resultados realizados de la TEM muestran nanopartículas de forma esférica y de tamaño entre que varía entre 10-100 nm, de acuerdo a las imágenes que se muestran en la Figura 28.

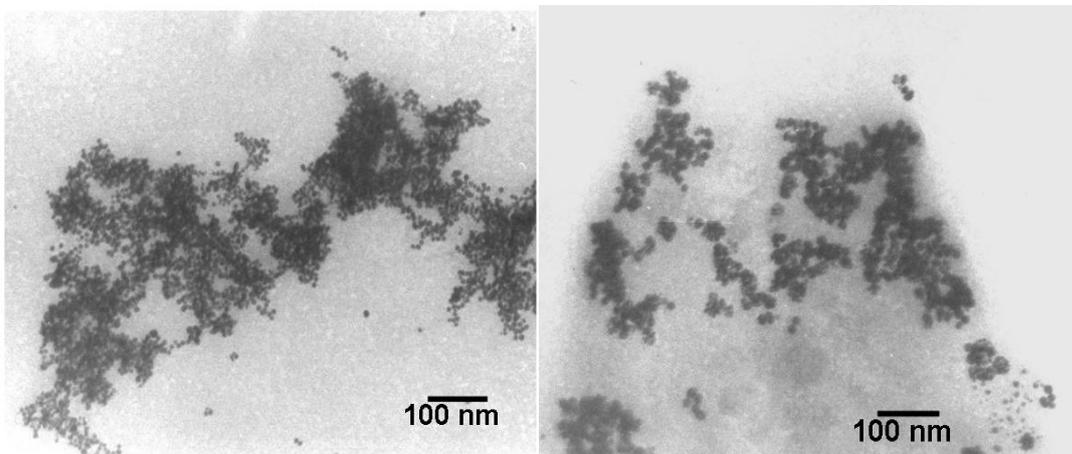


Figura 28: Imágenes TEM de las nanopartículas de ferrita de cobalto

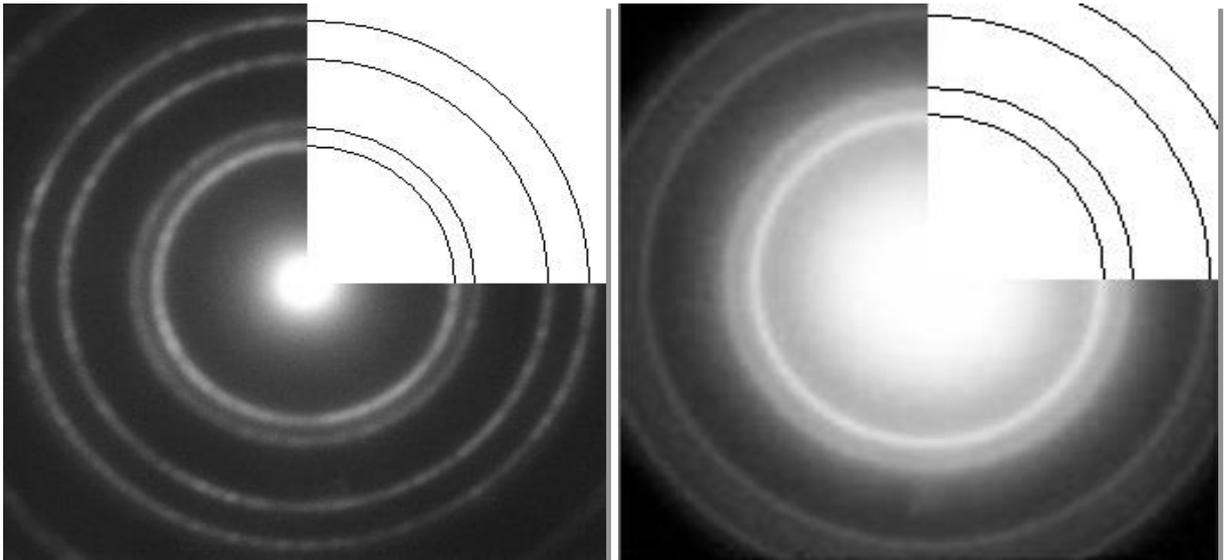
En el proceso de síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto de no utilizar el surfactante (CTAB), se obtendrían nanopartículas aglomeradas básicamente debido a dos efectos. El primero de ellos es el hecho que no se utiliza control estérico, y el segundo efecto, el cual no se encuentra en todos los óxidos, se debe a que las partículas de ferrita de cobalto presentan propiedades magnéticas, las cuales contribuyen a la aglomeración de las mismas (C. Amirtha Valli *et al.*, 2017).

Cuanto más pequeñas sean las partículas sintetizadas, mayor será este efecto, ya que existe una transición del régimen ferrimagnético (dominios magnéticos antiparalelos con resultante diferente de cero) al régimen superparamagnético (cada partícula se vuelve un dominio magnético). Cuando se alcanza este régimen, las partículas presentan una curva de magnetización con cero de histéresis y una magnetización remanente de casi 100%. Esto hace que sea doblemente difícil lograr estabilizar una partícula de ferrita de cobalto en solución (C. Amirtha Valli *et al.*, 2017).

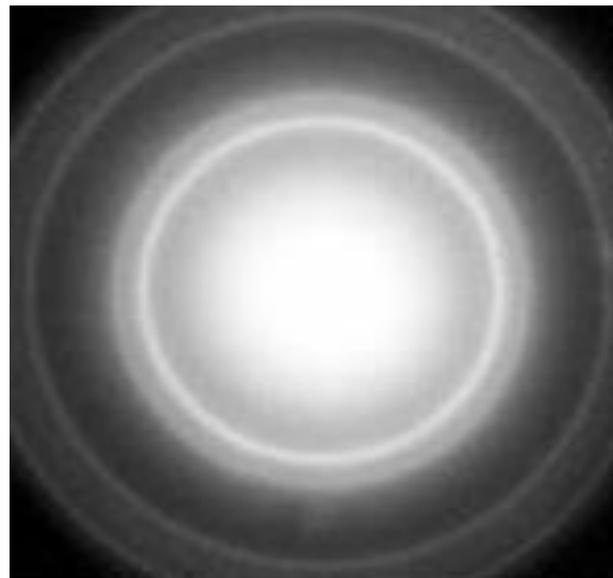
En ese sentido la presente síntesis presenta un tipo de estabilización de tipo estérico utilizando como surfactante el CTAB. En el caso de la estabilización electrostática, aun cuando la doble capa está cargada, se les permite a las partículas estar lo suficientemente próximas como para que las propiedades magnéticas sean un efecto considerable. En cambio, bajo una estabilización estérica, las partículas no pueden estar suficientemente cerca como para que las propiedades magnéticas sean un factor considerable, aumentando así la posibilidad de mantenerlas dispersas. Esto se ve reflejado en la buena dispersión que se observa en las fotografías de TEM de las ferritas de cobalto sintetizadas usando el surfactante CATB (ver Figura 28).

#### **4.1.2.3. Difracción de Electrones -ED**

Para la caracterización estructural de las nanopartículas de ferrita de cobalto se utilizó la técnica de difracción de electrones (ED) cuyos resultados se muestran en la Figura 29.



**Figura 29:** Difracción de electrones: patrón de oro (Derecha), nanopartículas preparadas ferrita de cobalto (Izquierda)



**Figura 30:** Difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de ferrita de cobalto

Los resultados de la ED realizada fueron procesados por el programa “Difracción”. Este programa realiza un conteo de píxeles diferenciando las zonas oscuras y brillantes en un patrón de difracción. Si uno elige correctamente el centro del patrón de difracción, dicho programa proporcionará información acerca de la distancia interplanar (conocida previamente como longitud de cámara), así como simulará el patrón de difracción en el primer cuadrante, pudiendo así calcular el tipo de estructura que presenta el sólido analizado, en función de los radios de las circunferencias concéntricas obtenidas en la foto.

Con este gráfico, el programa mide automáticamente los radios de las circunferencias concéntricas. Si uno introduce el valor de la longitud de la cámara (propia del equipo en el cual se produjo la medición) y de las distancias interplanares propias del patrón de Au (Obtenidas de la literatura), el programa aceptará estos valores y los almacenará para futuras mediciones. El patrón de oro simulado se muestra en la Figura 29.

Con los dos patrones, sólo se debe de realizar el proceso de centrado y automáticamente el programa devolverá las distancias interplanares.

Teóricamente, la relación entre las distancias interplanares para dos familias de planos cuyos índices de Miler son  $[h_1 k_1 l_1]$  y  $[h_2 k_2 l_2]$  para una estructura cúbica, viene dado por:

**Ecuación 3:** Relación entre las distancias interplanares para dos familias de planos

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

Los resultados simulados para cada uno de los patrones de difracción se muestran en el Cuadro 12.

**Cuadro 12:** Datos teóricos obtenidos para nanopartículas de oro por ED para una estructura cristalina cubica centrada en las caras

h k l	111	200	220	311	222	400
111	1,00	1,15	1,63	1,91	2,00	2,31
200	0,87	1,00	1,41	1,66	1,73	2,00
220	0,61	0,71	1,00	1,17	1,22	1,41
311	0,52	0,60	0,86	1,00	1,03	1,21
222	0,50	0,58	0,82	0,96	1,00	1,15
400	0,43	0,50	0,71	0,83	0,87	1,00

Las distancias interplanares calculadas para las nanopartículas de ferrita de cobalto se resumen en el Cuadro13, la cual será comparada con el Cuadro de resultados teóricos para una estructura cúbica centrada en las caras.

**Cuadro 13.** Datos experimentales obtenidos para nanopartículas de ferrita de cobalto por ED

<b>r</b>	<b>r1</b>	<b>r2</b>	<b>r3</b>	<b>r4</b>
<b>r1</b>	<b>1,00</b>	<b>1,16</b>	<b>1,59</b>	<b>1,88</b>
<b>r2</b>	<b>0,86</b>	<b>1,00</b>	<b>1,37</b>	<b>1,62</b>
<b>r3</b>	<b>0,63</b>	<b>0,73</b>	<b>1,00</b>	<b>1,18</b>
<b>r4</b>	<b>0,53</b>	<b>0,62</b>	<b>0,85</b>	<b>1,00</b>

Los resultados indican que todos los patrones corresponden a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*ccc*), lo cual era de esperarse ya que la ferrita de cobalto es una espínela inversa, tal como se revisó en la parte teórica. Las asignaciones de los índices de Miller para cada una de las circunferencias concéntricas simuladas mostradas en la Figura 29 son: [111], [200], [220], [311] y [222] (Montes *et al.*, 2011)

#### **4.2. Determinación de la eficacia de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) con nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con CTAB en condiciones controladas de laboratorio.**

Realizada la síntesis y caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto, se obtuvieron nanopartículas estables de forma esférica, tamaño promedio de 40,5 nm y estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*ccc*).

Estas partículas se utilizaron para determinar la eficacia de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) utilizando nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) estabilizadas con CTAB, modificando las condiciones del medio y manteniendo constante las demás variables:

- a. Modificación del pH (Constante concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb) y nanopartículas)
- b. Modificación de la concentración de las nanopartículas (Constante pH y concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb)).
- c. Modificación de la concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) (Constante pH y concentración de nanopartículas)

### 4.3.1 Determinación concentración inicial del sustrato

Los resultados obtenidos a partir de las concentraciones teóricas, en muchos de los casos presentaron concentraciones ligeramente por debajo de la concentración teórica, asociado a variaciones de los equipos de medición (pipetas graduadas, fioles, etc.), los resultados se muestran en el Cuadro 14.

**Cuadro 14:** Concentración inicial de los sustratos para el modelamiento

Parámetro		Concentración teórica (ppb)				Concentración estimada (ppb)			
Pb		1000	500	200	100	991,785	495,893	198,357	99,179
Cd		1000	500	200	100	1013,690	506,845	202,738	101,369
Cr		1000	500	200	100	882,051	451,026	176,410	88,205
Solución conjunta	Cd	1000	500	200	100	949,380	474,689	189,875	94,938
	Cr	1000	500	200	100	986,048	493,024	197,210	98,605
	Pb	1000	500	200	100	939,033	469,517	187,807	93,903

### 4.3.2 Influencia del pH

Como primera etapa se determinó la influencia del pH en la adsorción debido a su influencia en la doble capa eléctrica de la nanopartícula, para lo cual se reguló el pH de la solución en valores de: 4, 6, 8, 10, 12 unidades de pH. La concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) fue medida por ICP-OES y los resultados se muestran en el Cuadro 15.

**Cuadro 15:** Influencia del pH en la adsorción de metales con NP de ferrita de cobalto

Parámetro		Concentración Inicial	pH (Unid. de pH)				
			4	6	8	10	12
Cd (ppb)		101,3690	30,4107	20,2738	12,1643	6,0821	5,0685
Cr (ppb)		88,2051	35,4792	30,4107	22,3012	15,2054	13,1780
Pb (ppb)		99,1785	20,2738	15,2054	3,0411	<0,0001	<0,0001
Solución conjunta	Cd (ppb)	94,9377	51,7410	45,5701	40,6333	36,9308	36,3137
	Cr (ppb)	98,6048	54,8265	51,7410	46,8043	42,4846	41,2504
	Pb(ppb)	93,9033	45,5701	42,4846	35,0795	33,2282	33,2282

De los resultados obtenidos en el Cuadro 15, se calculó el porcentaje de adsorción a cada uno de los pH y los resultados se muestran en el Cuadro 16.

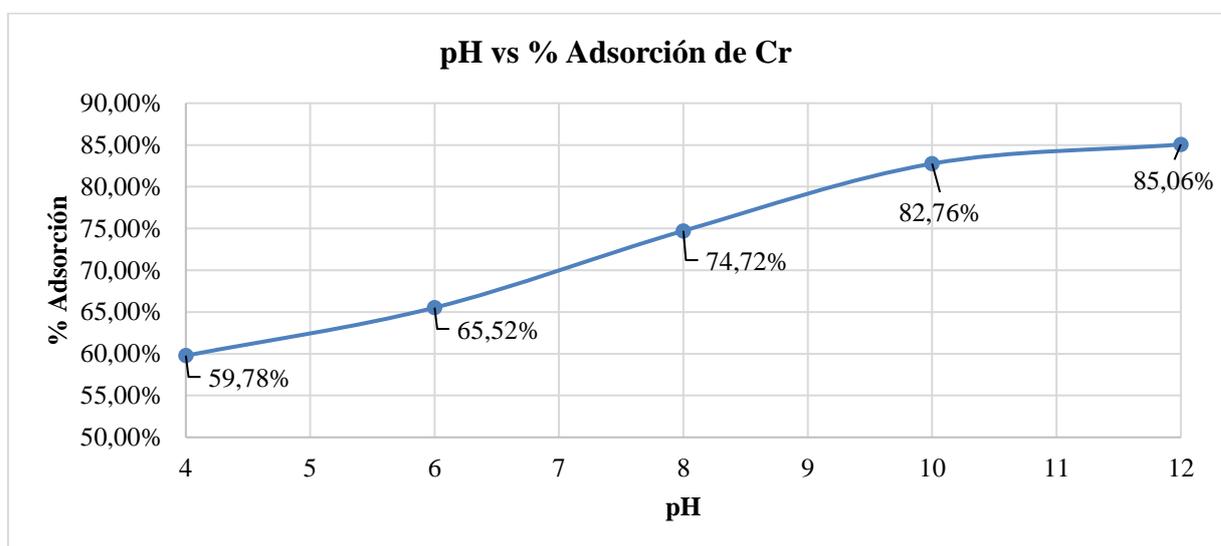
**Cuadro 16:** Porcentaje de adsorción de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) con NP de ferrita de cobalto influenciado por el pH

Parámetro		pH (Unid. de pH)				
		4	6	8	10	12
Cd (ppb)		70,00%	80,00%	88,00%	94,00%	95,00%
Cr (ppb)		59,78%	65,52%	74,72%	82,76%	85,06%
Pb (ppb)		79,56%	84,67%	96,93%	99,99%	99,99%
Solución conjunta	Cd (ppb)	45,50%	52,00%	57,20%	61,10%	61,75%
	Cr (ppb)	44,40%	47,53%	52,53%	56,91%	58,17%
	Pb(ppb)	51,47%	54,76%	62,64%	64,61%	64,61%

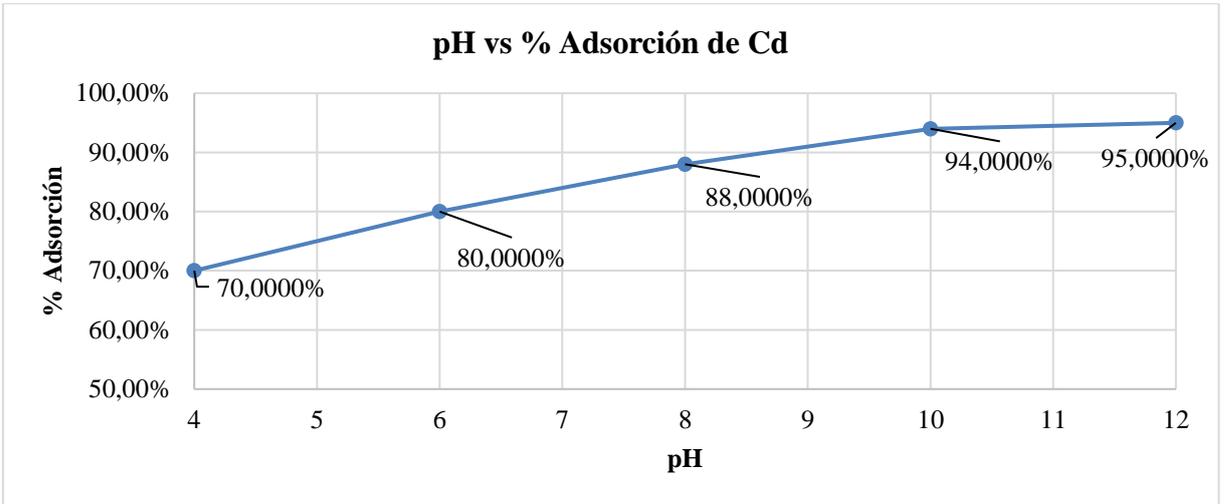
En las Figuras 31, 32 y 33 se muestra el comportamiento de pH vs % de adsorción de cromo, cadmio y plomo. Asimismo, en la Figura 34 se muestra resumen del comportamiento individual de cromo, cadmio y plomo.

En Figura 35 muestra el comportamiento de pH vs % de adsorción de la solución conjunta de cromo, cadmio y plomo.

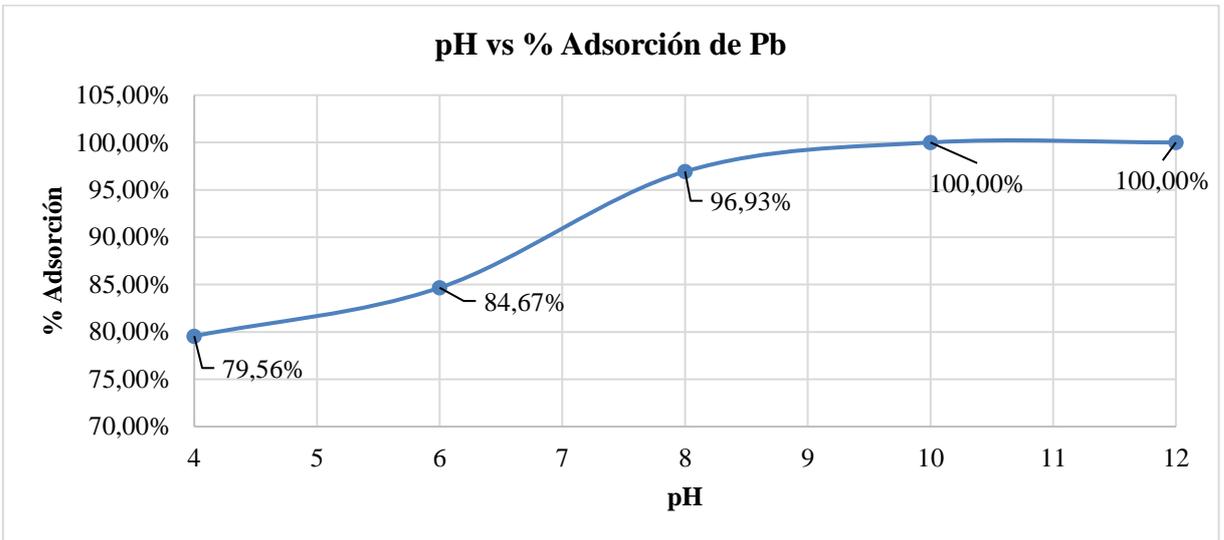
Finalmente, en la Figura 36 se muestra el comportamiento de pH vs % de adsorción de toda la evaluación



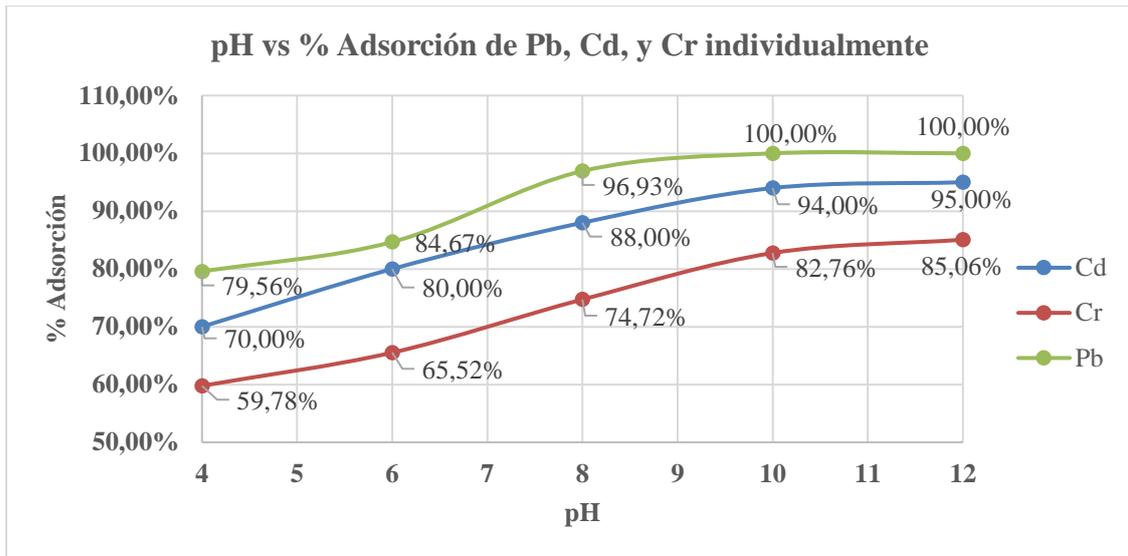
**Figura 31:** Influencia del pH en la adsorción de Cr



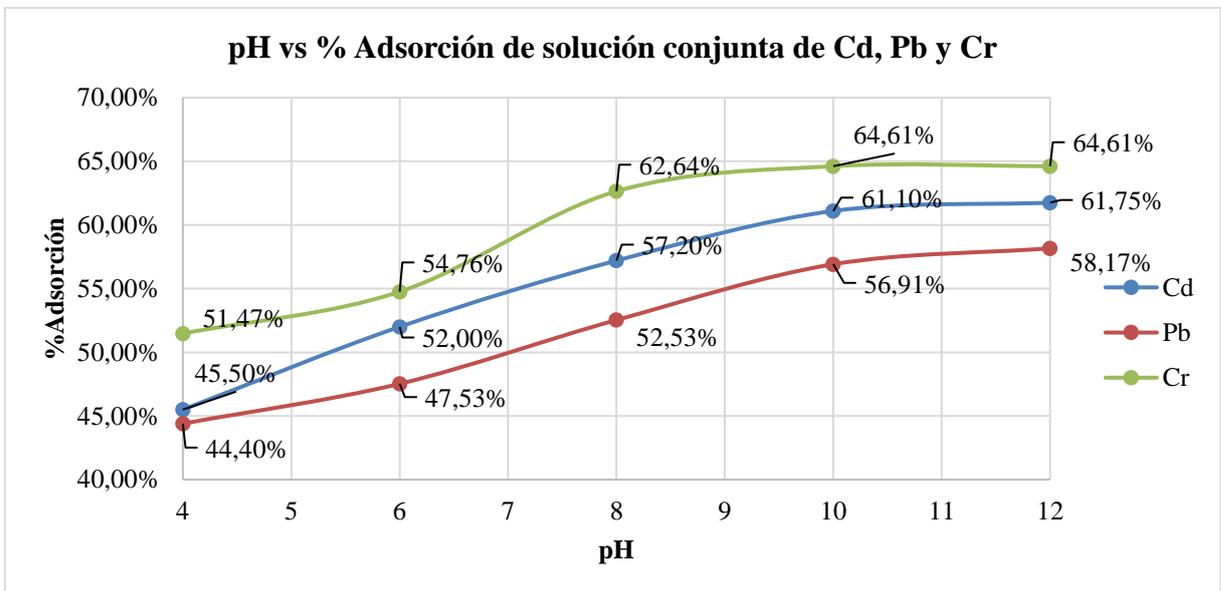
**Figura 32:** Influencia del pH en la adsorción de Cd



**Figura 33:** Influencia del pH en la adsorción de Pb



**Figura 34:** Influencia del pH en la adsorción de Cd, Cr, y Pb



**Figura 35:** Influencia del pH en la adsorción de la solución conjunta de Pb, Cd y Cr

La adsorción sobre nanopartículas depende del tipo de sustancia que se adsorbe en la superficie. Una adsorción química es selectiva y depende de la naturaleza de enlaces y afinidades, en cambio una adsorción física no es así y depende más de fuerzas no covalentes (electrostáticas, van der Waals, etc).

Los iones que se adsorben sobre una NP pueden hacerlo de ambas formas, dependiendo del tipo de iones que sean y de la naturaleza de la NP. Por ejemplo, el tiocianato y el cloruro: el tiocianato es uno de los aniones que mejor se adsorben en superficies y es porque tiene fuertes interacciones con metales, debido a que posee enlaces múltiples y niveles electrónicos desocupados; en cambio el Cl<sup>-</sup> no posee ese tipo de interacciones y en muchos

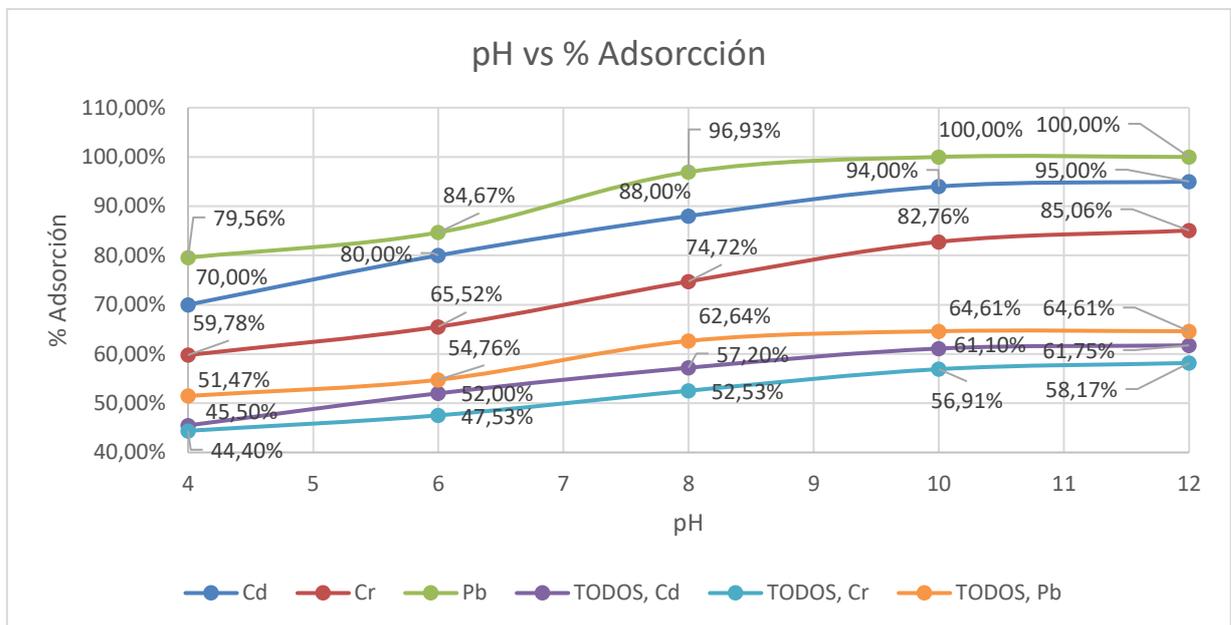
casos solo se une de manera electrostática, lo cual es reversible y está en equilibrio dinámico (adsorbe y desorbe constantemente, estado estacionario). En conclusión, para saber si un ion se adsorbe más o menos, no solo debes saber la carga, porque en ese caso solo este considerando fuerzas físicas, sino también la naturaleza de las interacciones que pueden llegar a ser químicas. (Montes *et al.*, 2011)

El porcentaje de adsorción aumenta a medida que aumenta el pH de la solución para los tres metales en evaluación, presentado el plomo (Pb) un mayor porcentaje de remoción y el cromo (Cr) un menor porcentaje de adsorción. De acuerdo al estudio realizado referente a la adsorción de plomo con nanoquitosano/poliuretano/polipropil en glicol alcanzan porcentajes de remoción de plomo de 91% a pH 8, indicando también que al aumentar el pH aumenta la concentración de iones OH<sup>-</sup> llevando a la formación de la predominancia de especies Pb(OH)<sub>2</sub>. (M. Saranya *et al.*, 2017).

Por otro lado, la solución en la cual se encuentran en una solución conjunta los tres metales en evaluación presenta el mismo comportamiento, pero los porcentajes de remoción son menores a la evaluación individual de cada metal, esto debido a que en el medio existe mayor carga iónica debido a la presencia de los tres metales y hace que se sature mucho más rápido la superficie de adsorción de la NP, lo cual hace que la adsorción sea menor por cada uno de los metales, esto representaría una condición más cercana a condiciones reales.

En ese sentido, el agente estabilizador (CTAB) juega un papel importante en la adsorción de metales. Cuando la carga de la NP es negativa, el surfactante se ve atraído hacia esa superficie porque posee carga opuesta (sal de amonio). Debido a la formación de impedimentos estéricos que rodean la NP evitando que se peguen entre ellas y etc. Lo que ocurre normalmente es que, al dar esa configuración, expones grupos apolares al medio (porque las cabezas apuntaban a la NP), entonces se forma una capa adicional, entre las que estaban pegadas a la NP, pero con orientación hacia el otro lado, exponiendo las cabezas polares al medio y dándole así la estabilidad necesaria para sobrevivir en un medio acuoso. Ahora que la micela que rodea a la NP posee carga (la de las cabezas polares que apuntan hacia afuera), son los contras iones los que se encargan de la estabilización de la doble capa generada. Entonces, es el Br<sup>-</sup> los que producen los siguientes efectos luego que se cambia, por ej. el pH del medio: formación de estructuras jerárquicas (diferentes ensamblados), forma de las partículas (nanohilos vs nanopartículas), carga superficial (iones más pequeños

entran más compactos en la doble capa y al ser menos polarizables, interaccionan solo electrostáticamente) M. Vadivel *et al.*, 2016.



**Figura 36:** Resumen del comportamiento de Pb, Cd, y Cr y su influencia del pH en la adsorción

Debido a la naturaleza de la nanopartícula de ferrita de cobalto y al surfactante catiónico (CTAB), la doble capa eléctrica es estabilizada por los contra aniones de  $\text{Br}^-$ , lo cual hace que la nanopartícula esté cargada negativamente, lo cual en el medio ácido (alta concentraciones de iones  $\text{H}^+$ , éstas ocuparan los espacios de la doble capa eléctrica, dejando pocos huecos para ser cubiertos por los iones de  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ , siendo el Pb y Cd, lo que generan mayor remoción en comparación con el Cd; sin embargo a medida que aumenta el pH, la concentración de iones  $\text{H}^+$  disminuye generando más iones  $\text{OH}^-$ , haciendo que la capa interna o de Stern, quede libre para la atracción de los iones de  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ . Asimismo, la densidad de carga superficial de las nanopartículas aumenta electrolitos divalentes llegando a un máximo de potencial en la capa difusa del modelo Gouy-Chapman (Jonathan Ennis, *et al.*, 1996).

En ese sentido y de acuerdo a la normatividad ambiental en calidad de aguas tanto para aguas continentales y efluentes el pH se encuentra en su mayoría en el rango de 6,5-8,5; en sentido y en medida de que la presente investigación es generar las condiciones óptimas para remover el mayor porcentaje de metales Pb, Cd, Cr aprovechando su uso eficiente de los recursos. Se plantea trabajar con  $\text{pH}=8$ , toda vez que, a este pH se generan importantes

porcentajes de remoción y puedan cumplir con los parámetros de pH, acorde con la normatividad ambiental vigente, D.S. N° 004-2017-MINAM (Estándar de Calidad Ambiental para Agua -valores de pH en el rango de 6,5-8,5) y D.S. N° 003-2002-PRODUCE (Límites Máximos Permisibles (LMP) y Valores Referenciales aplicables por la autoridad competente, a las actividades industriales manufactureras de cemento, cerveza, curtiembre y papel – tiene valores de pH en el rango de 6-9).

#### 4.3.3 Determinación de la influencia de la concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb)

Los resultados de la concentración final de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) manteniendo la concentración de nanopartículas (100 mg) y pH=8 constante, y variando las concentraciones de los tres metales en: 100, 200 y 500 ppb, se muestran en el Cuadro 17.

**Cuadro 17:** Influencia de la concentración cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) en la adsorción de metales con NP de ferrita de cobalto

Indicador		Concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb)		
		100 ppb	200 ppb	500 ppb
Concentración final de Cd (ppb)		10,7689	70,9845	462,816
Concentración final de Cr (ppb)		18,5730	90,7432	449,501
Concentración final de Pb (ppb)		55,6340	63,5670	417,698
Concentración final de la solución conjunta	Cd (ppb)	45,5574	169,387	469,362
	Cr (ppb)	43,9568	161,835	454,185
	Pb (ppb)	38,7768	147,734	465,456

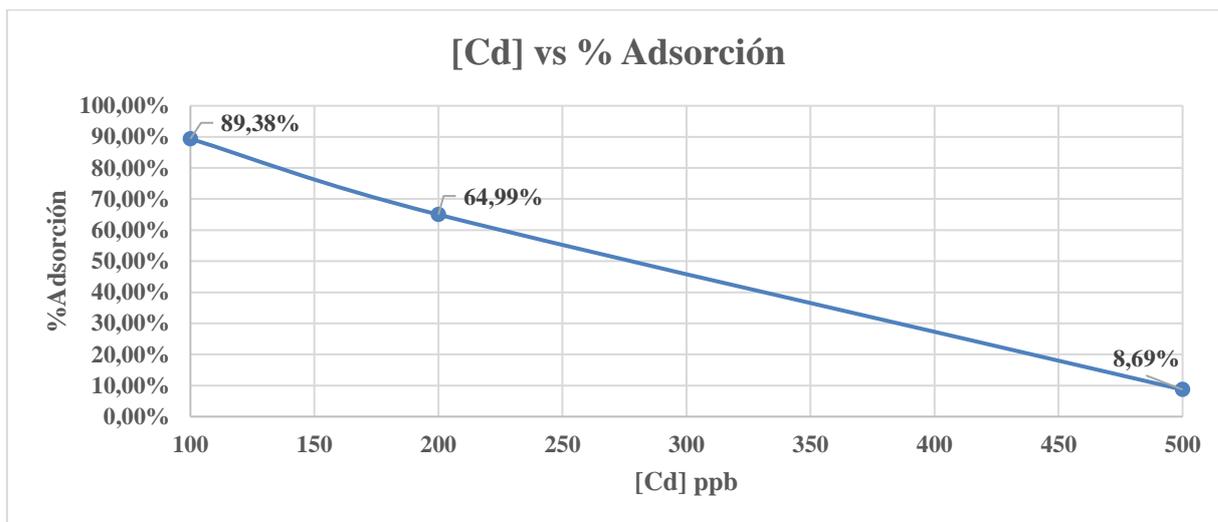
A partir del cuadro anterior se determinaron los porcentajes de adsorción de las nanopartículas a medida que se varió la concentración de metales en evaluación se muestran en el Cuadro 18.

**Cuadro 18:** Porcentaje de adsorción cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb) con NP de ferrita de cobalto

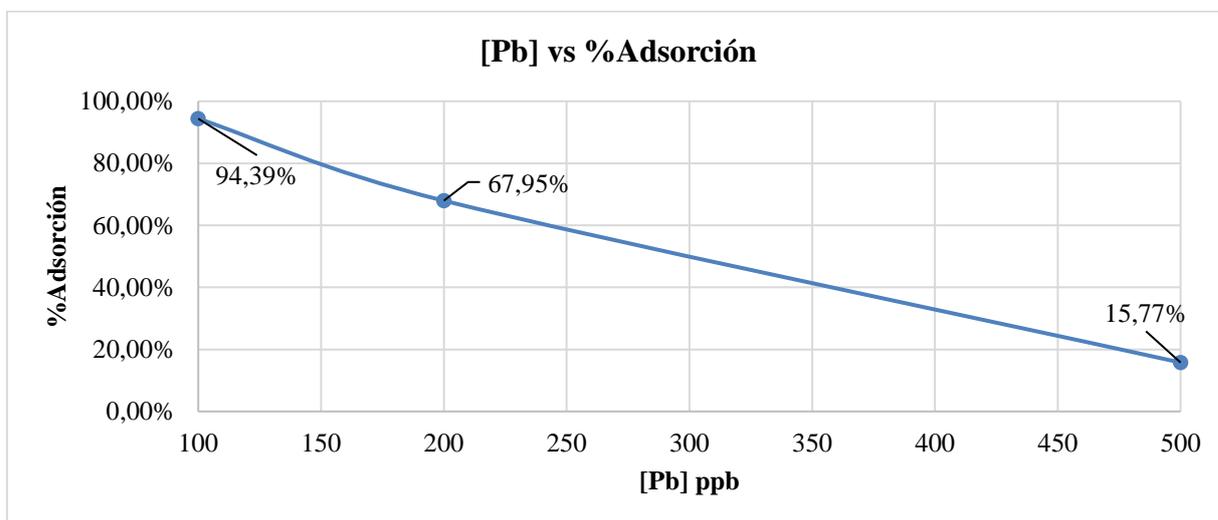
Indicador		Concentración de cadmio (Cd), cromo (Cr) y plomo (Pb)		
		100ppb	200ppb	500ppb
% de adsorción de Cd		89,38%	64,99%	8,69%
% de adsorción de Cr		78,94%	48,56%	0,34%
% de adsorción de Pb		94,39%	67,95%	15,77%
% de adsorción de la solución conjunta	Cd	52,01%	10,79%	1,12%
	Cr	55,42%	17,94%	7,88%
	Pb	58,71%	21,34%	0,86%

En las Figuras 37, 38 y 39 se muestra el comportamiento de la concentración de metales vs % de adsorción de cromo, cadmio y plomo. Asimismo, en la Figura 40 se muestra resumen del comportamiento individual de adsorción de cromo, cadmio y plomo.

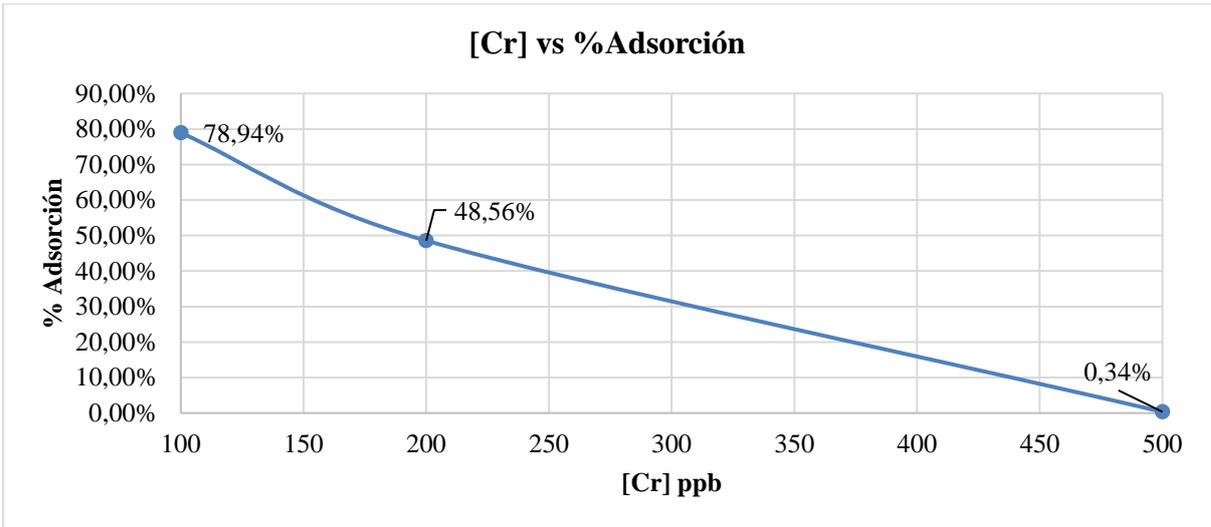
En Figura 41 muestra el comportamiento de la concentración de metales vs % de adsorción de la solución conjunta de cromo, cadmio y plomo. Finalmente, en la Figura 42 se muestra el comportamiento de la concentración de metales vs % de adsorción de toda la evaluación



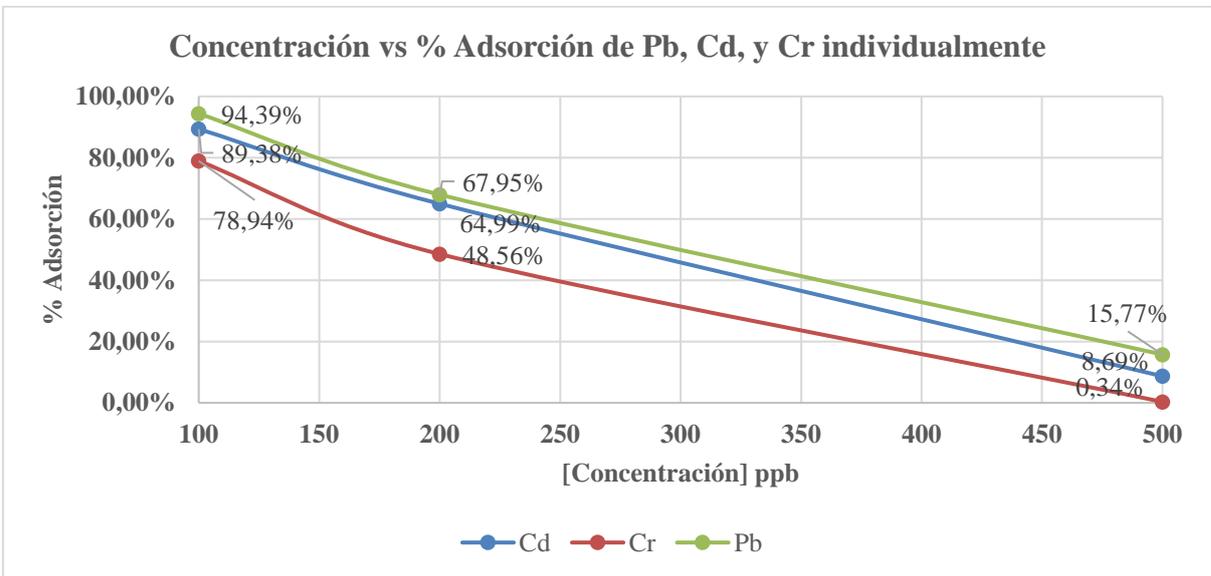
**Figura 37:** Influencia de la concentración de Cd (ppb) en el porcentaje de adsorción



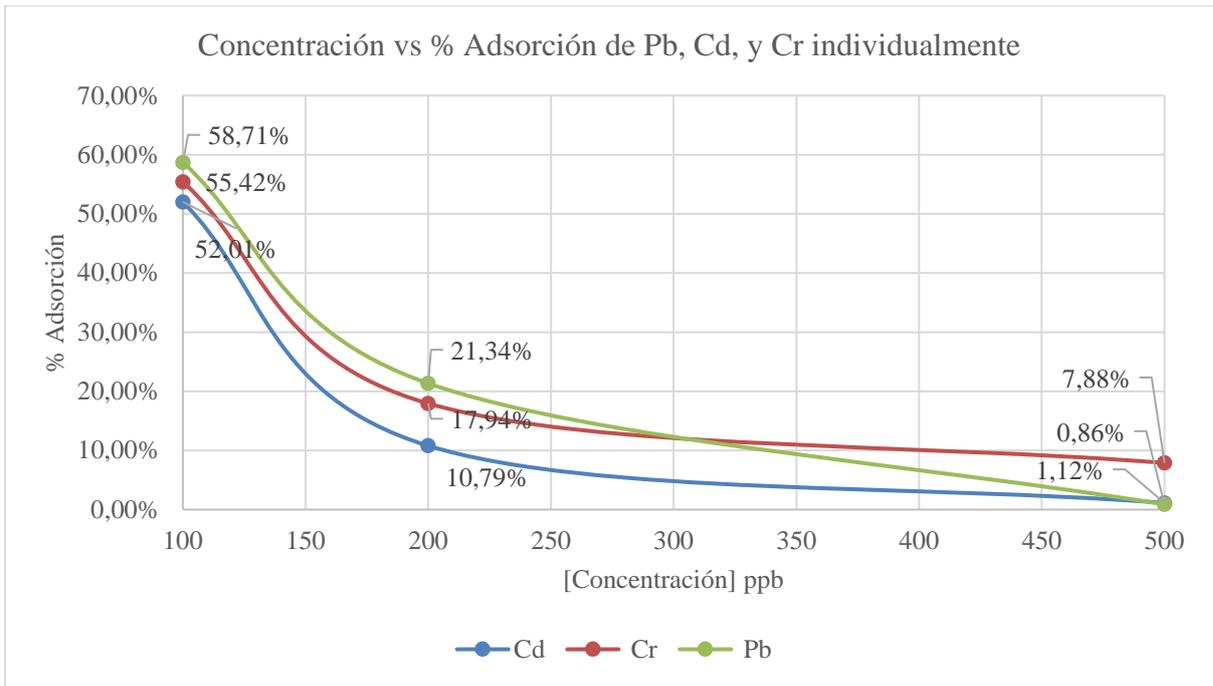
**Figura 38:** Influencia de la concentración de Pb (ppb) en el porcentaje de adsorción



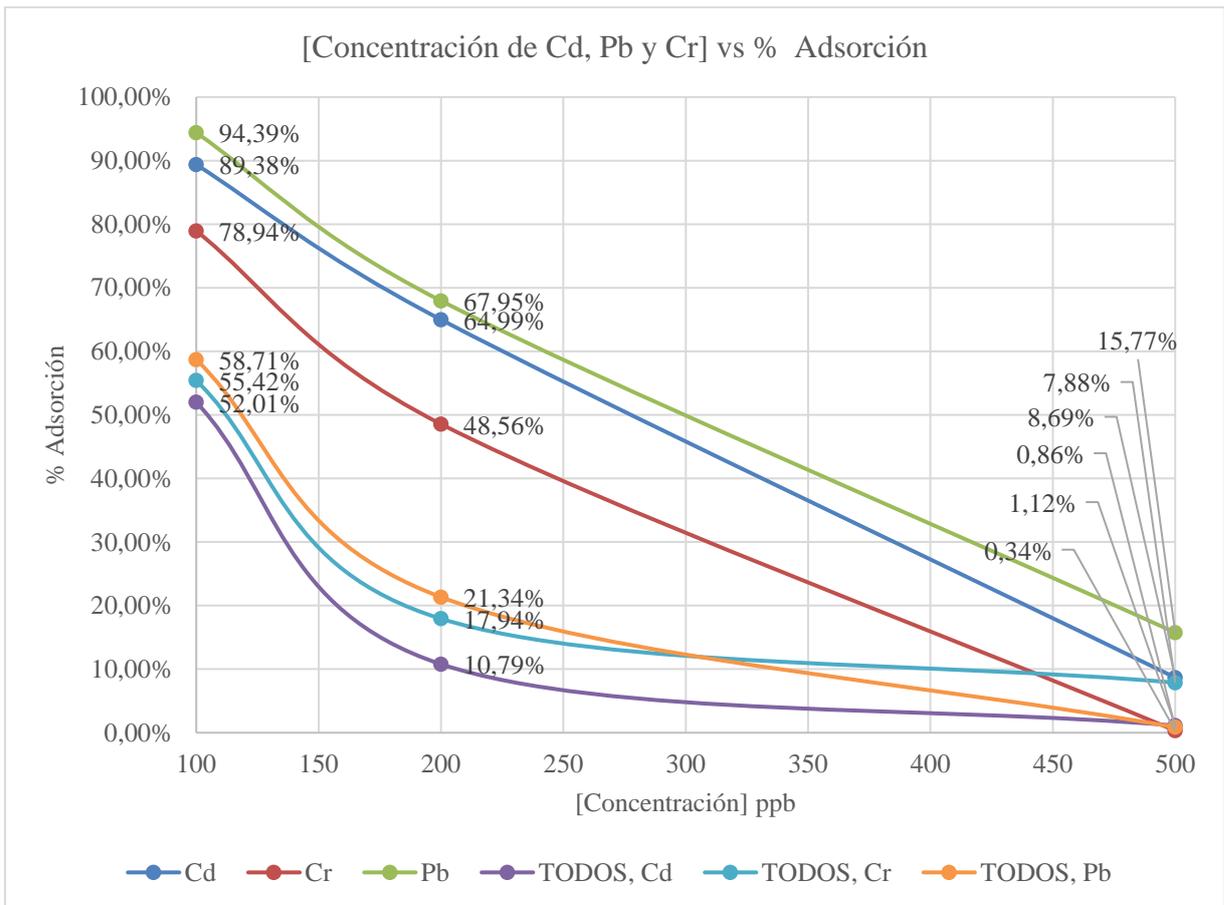
**Figura 39:** Influencia de la concentración de Cr (ppb) en el porcentaje de adsorción



**Figura 40:** Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr individuales en el porcentaje de adsorción



**Figura 41:** Influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr en la solución conjunta en el % de adsorción



**Figura 42:** Resumen de la influencia de la concentración de Pb, Cd y Cr individuales y solución conjunta en el porcentaje de adsorción

De los resultados obtenidos se precisa que debido a la naturaleza de la nanopartícula de ferrita de cobalto y al surfactante catiónico (CTAB), descrito en el párrafo precedente, los espacios de la doble capa eléctrica, son cubiertos por los iones de Pb, Cd, Cr, sin embargo, esto sucede hasta una etapa de saturación en la cual todos los huecos se encuentran cubiertos y los demás iones presentes en la solución ya no pueden ser adsorbidos por las nanopartículas, lo cual se corrobora con los resultados, toda vez que a medida que se aumenta la concentración de metales el porcentaje de remoción disminuye (Jonathan Ennis *et al.*, 1996).

Del mismo modo es mucho más notoria la disminución en la remoción de metales, a medida que hay más metales presentes en la solución interactuando con las nanopartículas; como se muestra, el porcentaje de remoción para el plomo cuando se encuentra solo en la solución alcanza niveles de 89% aproximadamente, sin embargo, cuando se encuentran con otros metales como el Cd, y Cr el porcentaje de remoción disminuye al 52% aproximadamente.

La misma tendencia se presenta con el cadmio y cromo. Asimismo, para concentraciones mayores de 200 ppb los porcentajes de remoción tanto para los metales solos como en la mezcla disminuye notablemente, de tal modo que cuando se tiene una solución de 500 ppb el porcentaje de remoción no logra superar el 16% de remoción en sus condiciones óptimas.

En ese sentido, la condición óptima, para la remoción de metales a pH=8, 100 mg de NP, sería que las concentraciones de metales alcancen un máximo de 100 ppb (Pb, Cd, Cr), en la cual se evidencian mayores porcentajes de remoción.

#### **4.3.4 Determinación de la influencia de la concentración de nanopartículas en la adsorción**

Los resultados de la variación de las concentraciones de nanopartículas, teniendo 50, 100 y 200 mg y manteniendo constante la concentración de metales (Pb, Cd, Cr) de 100 ppb, a un pH = 8, se muestran en el Cuadro 19.

**Cuadro 19:** Influencia de la concentración de NP en la adsorción de metales

Indicador		Concentración de NP		
		50 mg	100 mg	200 mg
Concentración final de Cd (ppb)		23,5378	8,7689	4,38445
Concentración final de Cr (ppb)		35,1460	15,5730	7,2865
Concentración final de Pb (ppb)		12,1268	7,5634	1,7817
Concentración de la solución conjunta	Cd (ppb)	93,1148	48,5574	18,7787
	Cr (ppb)	81,9136	45,9568	23,9784
	Pb (ppb)	73,5536	41,7768	15,3884

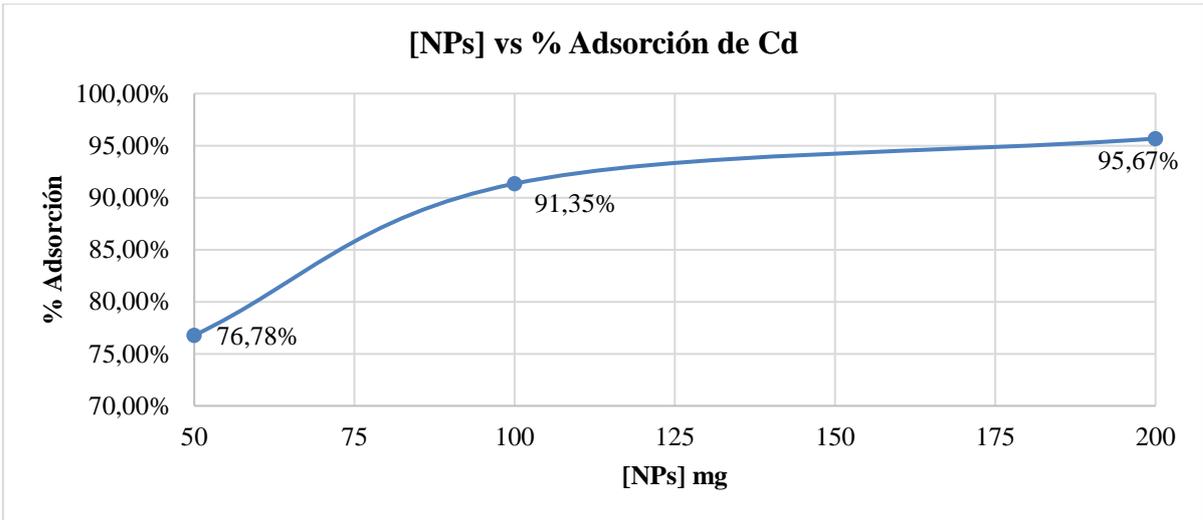
A partir del cuadro anterior se determinaron los porcentajes de adsorción de las nanopartículas a medida que se varió la concentración de las nanopartículas, manteniendo constante el pH=8 y concentración de los tres metales en 100 ppb (ver Cuadro 20).

**Cuadro 20:** Porcentaje de adsorción de metales con NP de ferrita de cobalto influenciado por la concentración de NP

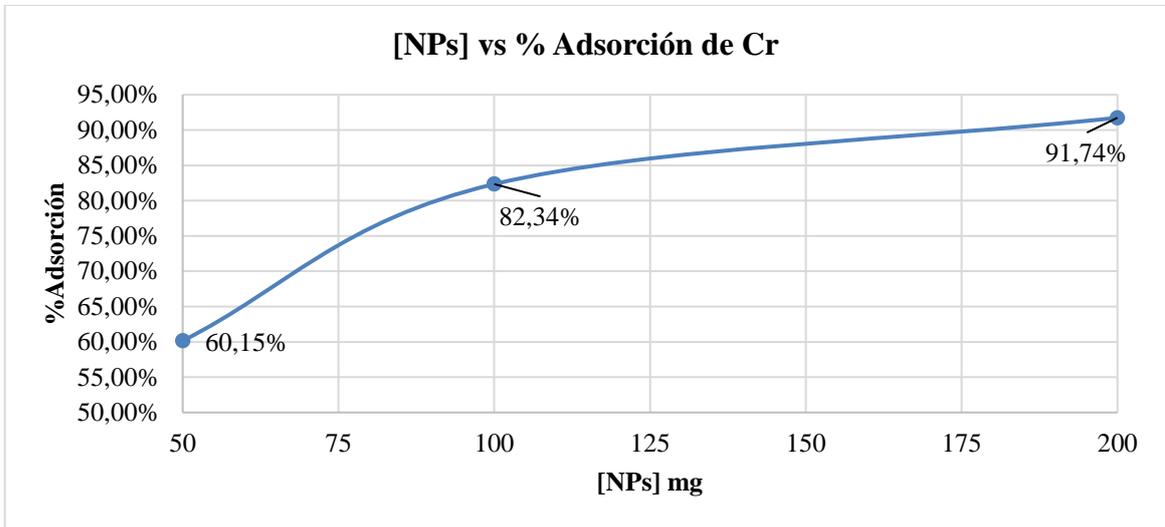
Indicador		Concentración de NP		
		50 mg	100 mg	200 mg
% de adsorción de Cd		76,78%	91,35%	95,67%
% de adsorción de Cr		60,15%	82,34%	91,74%
% de adsorción de Pb		87,77%	92,37%	98,20%
% de adsorción de la solución conjunta	Cd	1,92%	48,85%	80,22%
	Cr	16,93%	53,39%	75,68%
	Pb	21,67%	55,51%	83,61%

En las Figuras 43, 44 y 45 se muestra el comportamiento de la concentración de nanopartículas vs % de adsorción de cromo, cadmio y plomo. Asimismo, en la Figura 46 se muestra resumen del comportamiento individual de adsorción de cromo, cadmio y plomo.

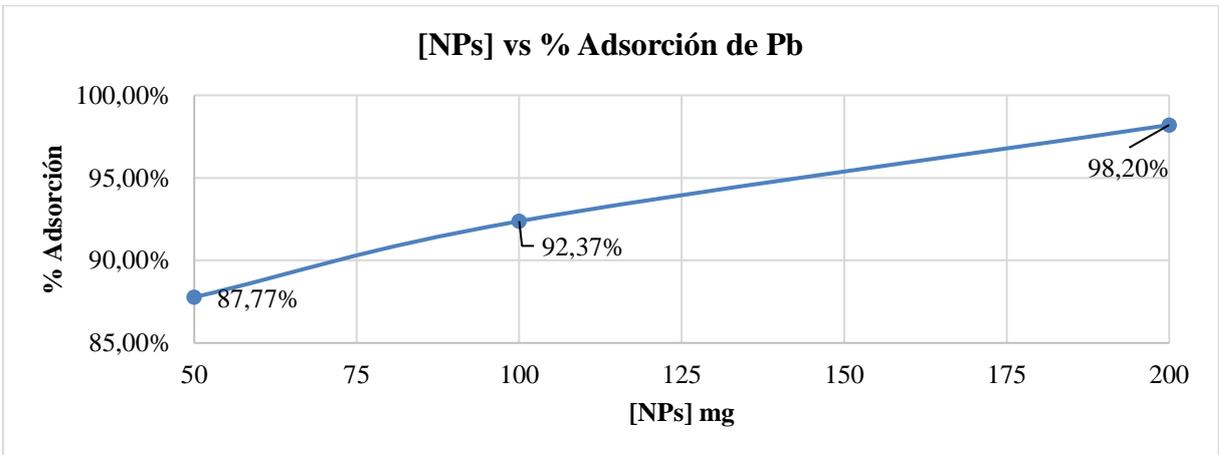
En Figura 47 muestra el comportamiento de la concentración de nanopartículas vs % de adsorción de la solución conjunta de cromo, cadmio y plomo. Finalmente, en la Figura 48 se muestra el comportamiento de la concentración de nanopartículas vs % de adsorción de toda la evaluación



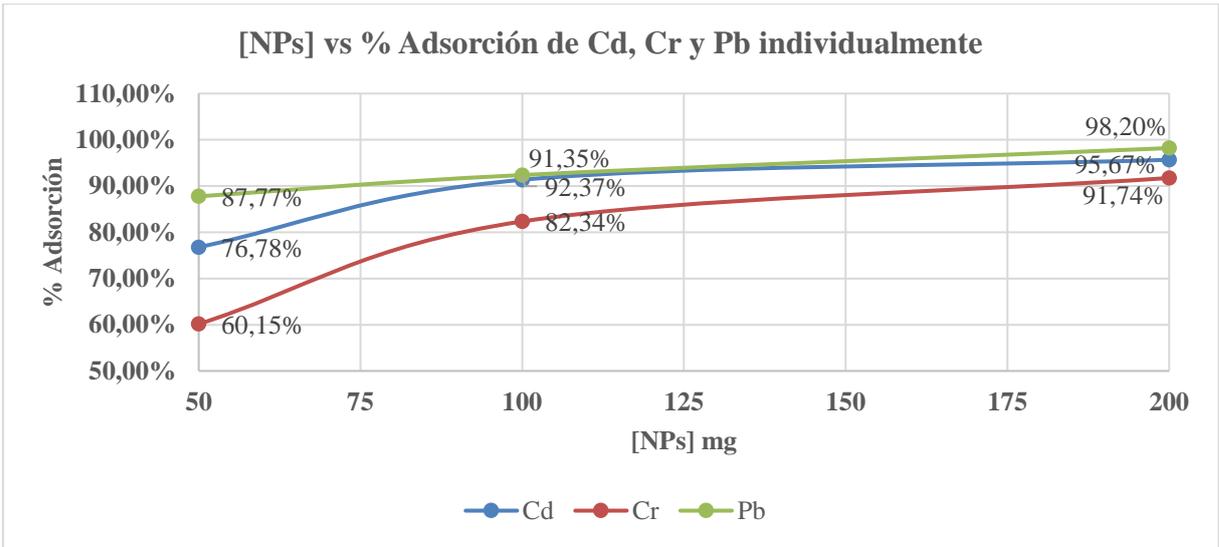
**Figura 43:** Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Cd



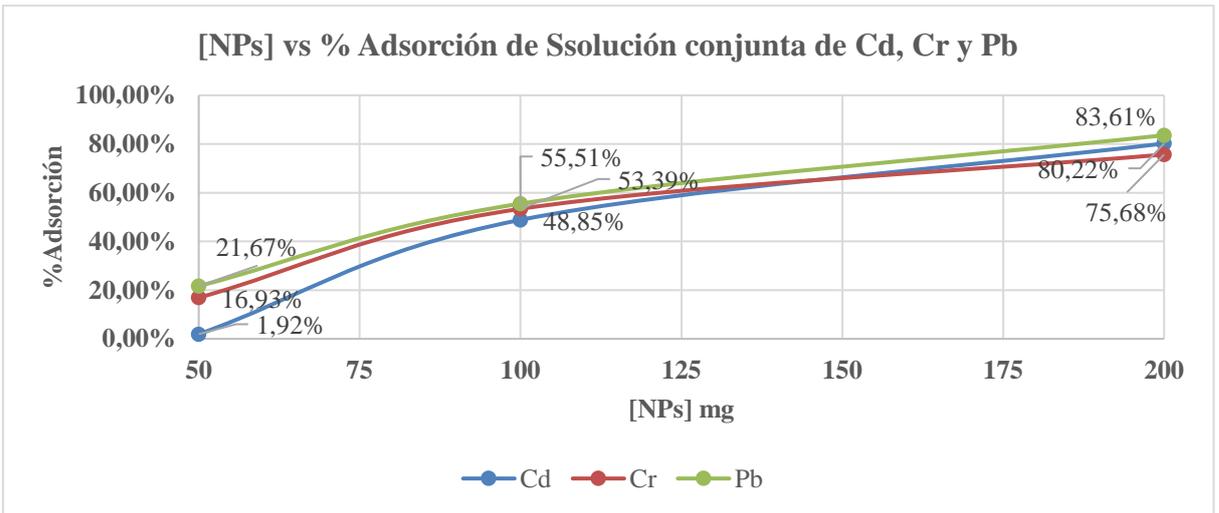
**Figura 44:** Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Cr



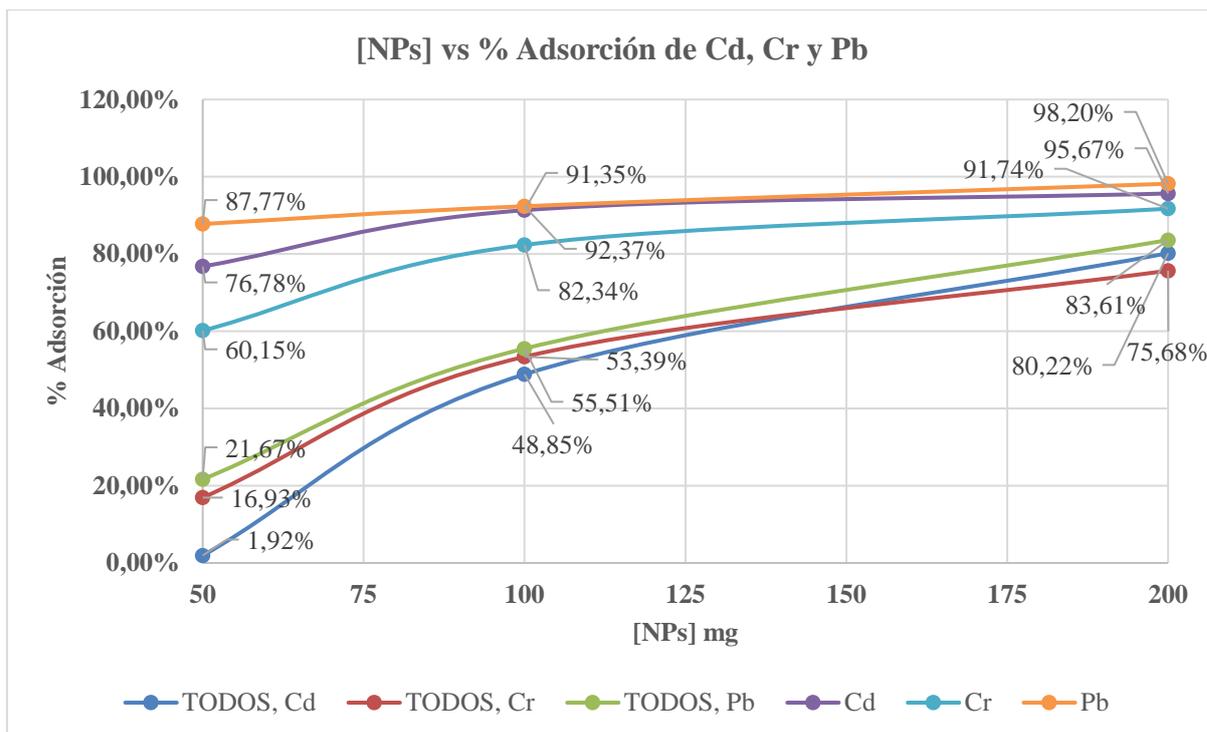
**Figura 45:** Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Pb



**Figura 46:** Comparación de la influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Pb, Cd y Cr individualmente



**Figura 47:** Influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de la solución conjunta de Pb, Cd y Cr



**Figura 48:** Resumen de la influencia de la concentración de NP en el porcentaje de adsorción de Pb, Cd y Cr individuales y juntos

De los resultados obtenidos se precisa que debido a la naturaleza de la nanopartícula de ferrita de cobalto y al surfactante catiónico (CTAB), descrito en los párrafos precedentes, los espacios de la doble capa eléctrica, para son cubiertos por los iones de  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ , sin embargo, esto sucede hasta una etapa de saturación en la cual todos los huecos se encuentran cubiertos y los demás iones presentes en la solución ya no pueden ser adsorbidos por las nanopartículas (Jonathan Ennis *et al.*, 1996 y M. Vadivel *et al.*, 2016).

La capacidad de adsorción se corrobora con los resultados, toda vez que a una concentración baja de nanopartículas de ferrita de cobalto (50 mg) el porcentaje de adsorción es bajo, a medida que se aumenta la concentración de nanopartículas (100 mg) los porcentajes de adsorción son mayores alcanzando alrededor de 90% para metales solos y alrededor de 50% para la mezcla de los tres metales; asimismo, a medida que se aumenta la concentración de nanopartículas (200 mg) los porcentajes de adsorción de metales en el caso de metales individuales no varía mucho en relación a los 100 mg de nanopartículas; sin embargo el porcentaje para esta concentración si se aprecia un incremento considerable cuando se trata de la solución de los tres metales, cuyos porcentaje de adsorción llega aproximadamente al 80%.

Se determinó que el pH óptimo para garantizar un mayor porcentaje de remoción de los metales manteniendo constante la concentración de los metales (100 ppb) y de nanopartículas (100 mg), se da a un pH básico para lo cual se fijó como pH para fines del presente trabajo el pH=8. Si bien es cierto se consiguen mayores porcentajes de remoción a pH más básicos; sin embargo, de acuerdo a la legislación ambiental vigente es recomendable trabajar a este pH para no generar mayores gastos en el sistema de tratamiento con la regulación del pH después del proceso de adsorción de los metales. Con una concentración de nanopartículas de 100 mg y pH=8, el mayor porcentaje de remoción se logra a una concentración de contaminante de 100 ppb.

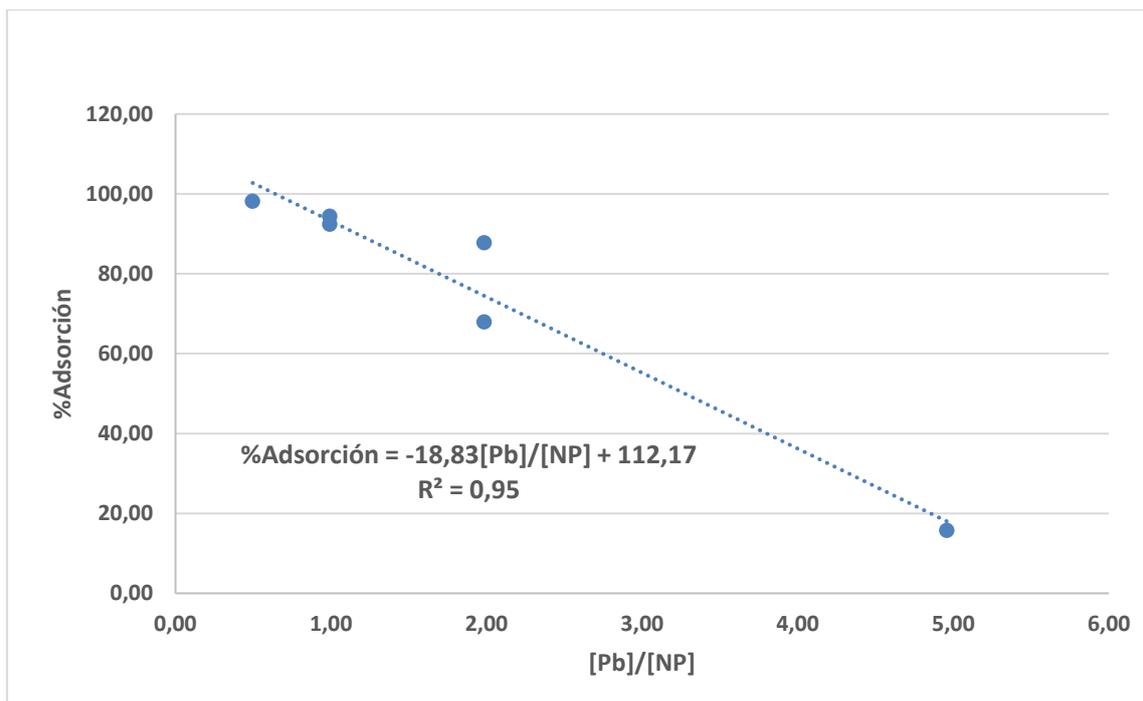
#### 4.3.5 Ecuación de adsorción para plomo (Pb)

De la evaluación del comportamiento de la adsorción en función del pH, concentración de metales y concentración de nanopartículas cuyos porcentajes de adsorción que se muestran en los Cuadros 16 y 18. Se encuentran resultados del porcentaje de adsorción de plomo a distintas concentraciones de plomo y nanopartículas. El Cuadro 21 muestra los resultados comunes de la evaluación de plomo, cruzando la información obtenida de los Cuadros 17 y 19.

**Cuadro 21:** Resultados de adsorción de plomo

Concentración de NP (mg)	Concentración inicial de Pb (ppb)	[Pb]/[NP]	% Adsorción
50	99,1785	1,98	87,77
100	99,1785	0,99	94,39
100	99,1785	0,99	92,37
100	495,893	4,96	15,77
100	198,357	1,98	67,95
200	99,1785	0,50	98,20

En base a los datos mostrados en el Cuadro 21 se realiza una curva lineal de la forma  $\%Adsorción = f\left(\frac{[M]}{[NP]}\right)$ , a través de la cual se puede predecir los porcentajes de adsorción y la cantidad de nanopartícula mínima necesaria para la adsorción del plomo, en ese sentido se tiene la Figura 49:



**Figura 49:** Curva de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Pb

De la Figura 49, se tiene la siguiente ecuación:

**Ecuación 4:**  $\% \text{ Adsorción de } [Pb] = -18,83[Pb]/[NP] + 112,17$

Se precisa que la ecuación anterior está basada a un porcentaje de adsorción de plomo depende directamente del cociente  $[Pb]/[NP]$ , el cual indica que a cuanto más grande sea la concentración de plomo a ser adsorbido se requerirá una mayor concentración de nanopartículas para lograr alcanzar un elevado porcentaje de remoción, en ese sentido un factor que tiene que ser definido claramente en función de la concentración inicial del agua a ser tratada bajo este esquema de adsorción, a modo de que el sistema resulte desde el punto de vista técnico económico factible.

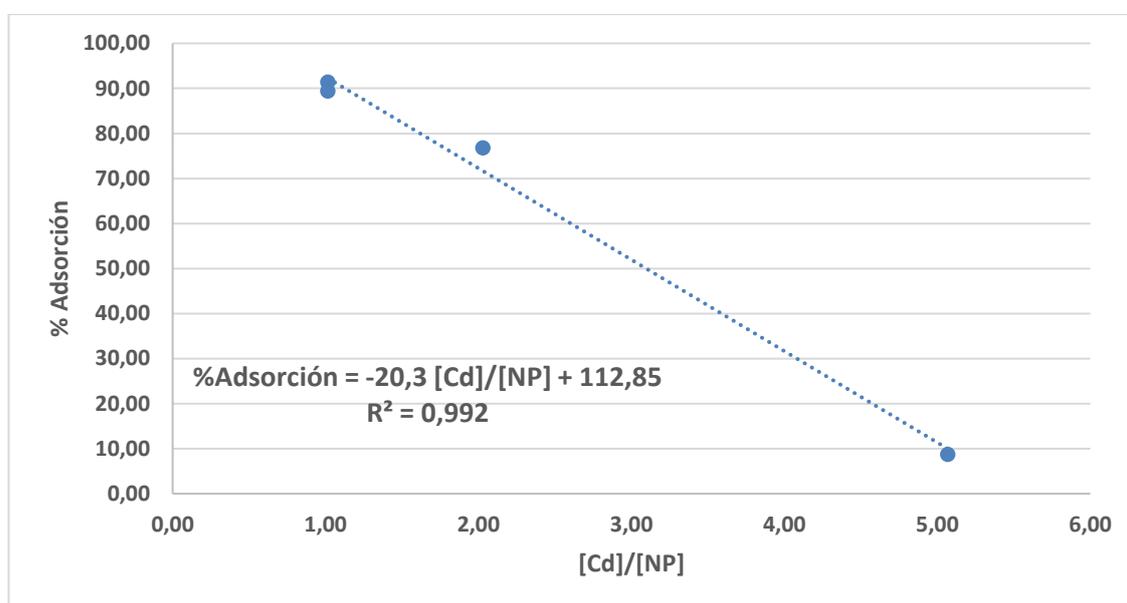
#### 4.3.6 Ecuación de adsorción para cadmio (Cd)

De la evaluación del comportamiento de la adsorción en función del pH, concentración de metales y concentración de nanopartículas cuyos porcentajes de adsorción que se muestran en los Cuadros 16 y 18. Se encuentran resultados del porcentaje de adsorción de cadmio a distintas concentraciones de cadmio y nanopartículas. El Cuadro 22 muestra los resultados comunes de la evaluación de cadmio, cruzando la información obtenida de los Cuadros 17 y 19.

**Cuadro 22:** Resultados de adsorción de cadmio

Concentración de NP (mg)	Concentración de Cd (ppb)	[Cd]/[NP]	% Adsorción
50	101,369	2,03	76,78
100	101,369	1,01	89,38
100	101,369	1,01	91,35
100	506,845	5,07	8,69

En base a los datos mostrados en el Cuadro 22 se realiza una curva lineal de la forma  $\%Adsorción = f\left(\frac{[M]}{[NP]}\right)$ , a través de la cual se puede predecir los porcentajes de adsorción la cantidad de nanopartícula mínima necesaria para la adsorción del Cadmio, en ese sentido se tiene la Figura 50.



**Figura 50:** Curva de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Cd

De la Figura 50, se tiene la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 5: } \% \text{ Adsorción de } [Cd] = -20,3[Cd]/[NP] + 112,85$$

Se precisa que la ecuación anterior está basada a un porcentaje de adsorción de cadmio depende directamente del cociente  $[Pb]/[NP]$ , el cual indica que a cuanto más grande sea la concentración de cadmio a ser adsorbido se requerirá una mayor concentración de nanopartículas para lograr alcanzar un elevado porcentaje de remoción, en ese sentido un factor que tiene que ser definido claramente en función de la concentración inicial del agua a ser tratada bajo este esquema de adsorción, a modo de que el sistema resulte desde el punto de vista técnico económico factible.

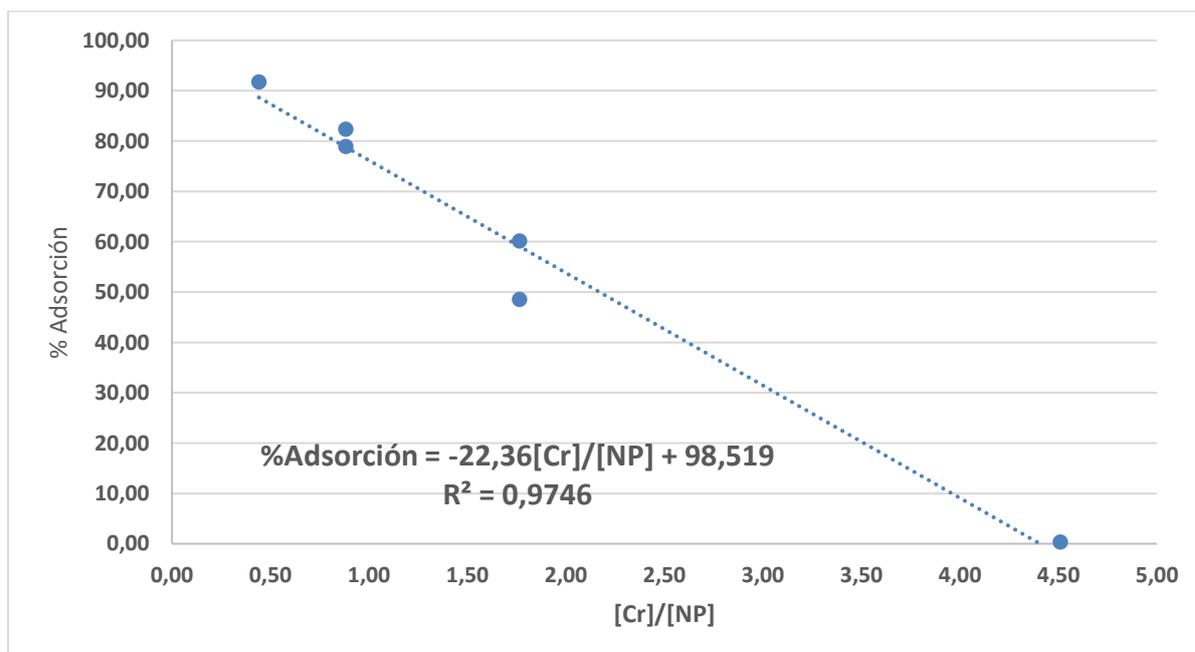
### 4.3.7 Ecuación de adsorción para cromo (Cr)

De la evaluación del comportamiento de la adsorción en función del pH, concentración de metales y concentración de nanopartículas cuyos porcentajes de adsorción que se muestran en los Cuadros 16 y 18. Se encuentran resultados del porcentaje de adsorción de cromo a distintas concentraciones de cromo y nanopartículas. El Cuadro 23 muestra los resultados comunes de la evaluación de cromo, cruzando la información obtenida de los Cuadros 17 y 19.

**Cuadro 23:** Resultados de adsorción de cromo

Concentración de NP (mg)	Concentración de Cr (ppb)	[Cr]/[NP]	% Adsorción
50	88,2051	1,76	60,15
100	88,2051	0,88	78,94
100	88,2051	0,88	82,34
100	451,026	4,51	0,34
100	176,41	1,76	48,56
200	88,2051	0,44	91,74

En base a los datos mostrados en el Cuadro 23 se realiza una curva lineal de la forma  $\%Adsorción = f\left(\frac{[M]}{[NP]}\right)$ , a través de la cual se puede predecir los porcentajes de adsorción la cantidad de nanopartícula mínima necesaria para la adsorción del cadmio, en ese sentido se tiene la Figura 51.



**Figura 51:** Curva de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Cr

De la Figura 51, se tiene la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 6: \% Adsorción de Cr} = -22,36[\text{Cr}]/[\text{NP}] + 98,519$$

Se precisa que la ecuación anterior está basada a un porcentaje de adsorción de cromo depende directamente del cociente  $[\text{Pb}]/[\text{NP}]$ , el cual indica que cuanto más grande sea la concentración de cromo a ser adsorbido, se requerirá una mayor concentración de nanopartículas para lograr alcanzar un elevado porcentaje de remoción, en ese sentido este es un factor que tiene que ser definido claramente en función de la concentración inicial del agua a ser tratada bajo este esquema de adsorción, de modo que el sistema resulte factible desde el punto de vista técnico económico.

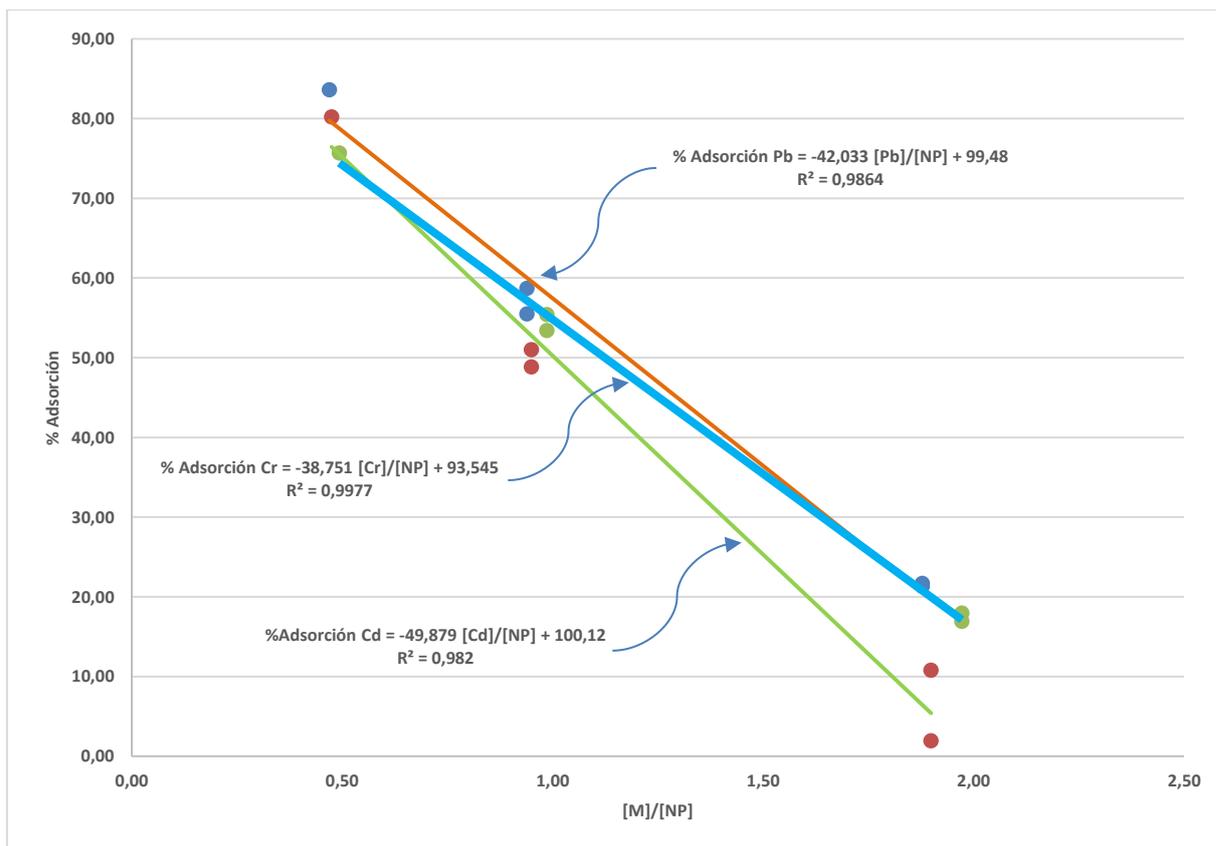
#### 4.3.8 Ecuación de adsorción de la solución conjunta de Pb, Cr y Cd

El Cuadro 24 muestra los resultados comunes de la evaluación de cadmio, cruzando la información obtenida de los Cuadros 16 y 18.

**Cuadro 24:** Resultados de adsorción de la solución conjunta de Pb, Cr y Cd

[NP]	Solución conjunta de Pb, Cr y Cd								
	[Pb]	[Pb]/[NP]	% Adsorción Pb	[Cd]	[Cd]/[NP]	% Adsorción Cd	[Cr]	[Cr]/[NP]	% Adsorción Cr
50	93,90	1,88	21,67	94,94	1,90	1,92	98,60	1,97	16,93
100	93,90	0,94	58,71	94,94	0,95	51,01	98,60	0,99	55,42
100	93,90	0,94	55,51	94,94	0,95	48,85	98,60	0,99	53,39
100	469,5 2	4,70	0,86	474,6 9	4,75	1,12	493,0 2	4,93	7,88
100	187,8 1	1,88	21,34	189,8 8	1,90	10,79	197,2 1	1,97	17,94
200	93,90	0,47	83,61	94,94	0,47	80,22	98,60	0,49	75,68

En base a los datos mostrados en el cuadro anterior se realiza una curva lineal de la forma  $\% \text{Adsorción} = f\left(\frac{[M]}{[\text{NP}]}\right)$ , a través de la cual se puede predecir los porcentajes de adsorción y la cantidad de nanopartícula mínima necesaria para la adsorción del plomo, cadmio y cromo, en ese sentido se tiene la Figura 52.



**Figura 52:** Resumen de curvas de calibración para la determinación del porcentaje de adsorción del Pb, Cd y Cr en una solución conjunta

Del cual se desprende las siguientes ecuaciones:

**Ecuación 7:**  $\% \text{ Adsorción de Pb} = -42,033[\text{Pb}]/[\text{NP}] + 99,48$

**Ecuación 8:**  $\% \text{ Adsorción de Cr} = -38,571[\text{Cr}]/[\text{NP}] + 93,545$

**Ecuación 9:**  $\% \text{ Adsorción de Cd} = -49,879[\text{Cd}]/[\text{NP}] + 100,12$

Se precisa que las ecuaciones anteriores están basados en el porcentaje de adsorción de plomo, cadmio y cromo los cuales dependen directamente del cociente  $[\text{Pb}]/[\text{NP}]$ , el cual indica que a cuanto más grande sea la concentración de plomo, cadmio y cromo a ser adsorbido se requerirá una mayor concentración de nanopartículas para lograr alcanzar un elevado porcentaje de adsorción, en ese sentido este es un factor que tiene que ser definido claramente, en función de la concentración inicial del agua a ser tratada bajo este esquema de adsorción, de modo que el sistema resulte desde el punto de vista técnico económico, factible.

#### 4.3. Aplicación para la determinación de la eficacia de adsorción de plomo (Pb) y cromo (Cr) con nanopartículas de ferrita de cobalto

Para la aplicación de la eficacia de adsorción en muestras reales, el porcentaje de adsorción de los metales estudiados dependen directamente del cociente  $[\text{Metal}]/[\text{NP}]$ , debido al alto costo de la síntesis de las NP, éstas se deberían aplicar para concentraciones traza de los metales y debe utilizarse como un tratamiento final.

##### 4.3.1. Adsorción de plomo (Pb) con nanopartículas de ferrita de cobalto en aguas provenientes de la bocamina Millotingo

Teniendo en cuenta que las aguas provenientes de la bocamina contienen además de plomo contiene cadmio, cromo y otros metales, se aplicará la ecuación N°7.

Se procedió al tratamiento aplicando una concentración de nanopartículas de 0,1 mg. Reemplazando en la ecuación N° 7 se debería tener una adsorción teórica de 78,5%. Luego de la aplicación de las nanopartículas las concentraciones finales se muestran en el Cuadro 25.

**Cuadro 25:** Resultados del ICP-OES de la bocamina Millotingo después del tratamiento

Parámetro	Unidades	Concentración	ECA-Agua	Observación
<b>Cd</b>	mg/L	0,00215	0,005	Cumple con el ECA
<b>Cr</b>	mg/L	0,00446	0,05	Cumple con el ECA
<b>Pb</b>	mg/L	0,0153	0,05	Cumple con el ECA

Concentración teórica esperada de acuerdo con el modelo presentado correspondería a un porcentaje de remoción se muestra en el Cuadro 26:

**Cuadro 26:** Eficacia de adsorción de Plomo en la bocamina Millotingo

Parámetro	Porcentaje teórico (%)	Porcentaje real (%)
<b>Plomo</b>	78,5	74,71

Luego de tratamiento se evidencia la efectiva adsorción de Pb con nanopartículas de ferrita de cobalto, teniendo en cuenta que a la vez también se hubo remoción de Cd y Cr. El porcentaje de remoción obtenido es menor al porcentaje teórico esperado logrando una adsorción del 95,2 % del porcentaje teórico esperado, debido a la interferencia de los otros metales tales como Cd, Cr y demás metales presentes en la muestra agua.

#### 4.3.2. Adsorción de cromo (Cr) con nanopartículas de ferrita de cobalto en aguas residuales proveniente de la actividad de curtiembre

Para la aplicación de las nanopartículas de Ferrita de cobalto se trabajó con la muestra M2. Asimismo, de acuerdo a la normatividad ambiental vigente que tiene que cumplir, el cromo deberá tener una concentración final de cromo menor a 10 mg/L. Para la proyección del % de adsorción se trabajará con la ecuación N° 8.

Para lo cual de acuerdo a la ecuación N° 8, se requiere una adsorción mínima de:

$$\% \text{ Adsorción} = ((109,35-10)/109,35)*100\% = 90,85 \%$$

De acuerdo a la ecuación para cumplir con una concentración final de 10 mg/L se requiere una remoción teórica del 90,85% para lo cual se cantidad de nanopartículas es de 1,56 gr por cada 50 mL de solución.

En ese sentido se prepararon tres soluciones en las cuales se adicionaron concentraciones de 1; 1,56 y 2 gr de nanopartículas para ver el comportamiento de la adsorción de cromo los resultados se muestran en el Cuadro 27.

**Cuadro 27:** Resultados de concentración de cromo a distintas concentraciones de NP

Concentración inicial de cromo [109,35 mg/L]	
Concentración de nanopartículas (gr)	Concentración final de cromo (mg/L)
1	15,687
1,56	12,625
2	9,756

De acuerdo la proyección teórica para la adsorción de cromo y los resultados finales obtenidos se muestran en el Cuadro 28.

**Cuadro 28:** Eficacia de adsorción de Cromo en agua residual de la curtiembre

Concentración de nanopartículas (gr)	Porcentaje teórico (%)	Porcentaje real (%)
1	88,33	85,65
1,56	90,85	88,45
2	91,43	91,08

Luego de tratamiento se evidencia la efectiva adsorción de cromo con nanopartículas de ferrita de cobalto. El porcentaje de remoción obtenido es menor al porcentaje teórico

esperado logrando una adsorción del 97,6 % del porcentaje teórico esperado. En relación a las pruebas efectuadas, los resultados han sido satisfactorios.

#### **4.4. Análisis económico**

El costo para tratamiento con nanopartículas de ferrita de cobalto depende del porcentaje de remoción que se desea obtener con el tratamiento y el costo de energía eléctrica para la agitación y funcionamiento de un electroimán y de las nanopartículas de ferrita de cobalto. El costo de las nanopartículas es de 10 dólares/gramo cotizado por nanoshel<sup>1</sup>.

Para el caso de la bocamina Millotingo, se utilizó 0,1 mg de nanopartícula por cada 50 ml de muestra. Para 1 metro cúbico de agua se requerirá de 2 gramos de nanopartículas, generando un costo de 20 \$/m<sup>3</sup> y para el caso de los efluentes de la curtiembre, se utilizó 1,56 gr de nanopartícula por cada 50 ml de muestra. Para 1 metro cúbico de agua se requerirá de 31,2 gramos de nanopartículas, involucrando un costo de 312 \$/m<sup>3</sup>, adicional al costo de los tratamientos primarios y secundarios.

---

<sup>1</sup> <https://www.nanoshel.com>

## V. CONCLUSIONES

1. Las nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas con CTAB obtenidas a través del método Sol-Gel, son esféricas con una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras (*ccc*), polidispersidad de aproximadamente 37 %, y tamaños que varían entre 30-40 nm.
2. Las condiciones óptimas para la adsorción de cadmio (Cd), plomo (Pb) y cromo (Cr) utilizando nanopartículas ferrita de cobalto estabilizada con CTAB, se realiza a pH=8, 100 ppb de concentraciones de metales y 0,1 mg de concentración de nanopartículas.
3. El porcentaje de adsorción de los metales estudiados individualmente depende directamente de la concentración de metales y nanopartículas y se representa bajo el cociente [Metal]/[Nanopartícula], obteniéndose ecuaciones lineales de regresión para plomo, cromo y cadmio.

$$\% \text{Adsorción de Pb} = -18,83[\text{Pb}]/[\text{NP}] + 112,17$$

$$\% \text{ Adsorción de Cd} = -20,3[\text{Cd}]/[\text{NP}] + 112,85$$

$$\% \text{ Adsorción de Cr} = -22,36[\text{Cr}]/[\text{NP}] + 98,519$$

4. El porcentaje de adsorción de los metales estudiados en una sola solución depende directamente de la concentración de metales y nanopartículas y se representa bajo el cociente [Metal]/[Nanopartícula], obteniéndose ecuaciones lineales de regresión para plomo, cromo y cadmio.

$$\% \text{Adsorción de Pb} = -42,033[\text{Pb}]/[\text{NP}] + 99,48$$

$$\% \text{Adsorción de Cr} = -38,571[\text{Cr}]/[\text{NP}] + 93,545$$

$$\% \text{Adsorción de Cd} = -49,879[\text{Cd}]/[\text{NP}] + 100,12$$

5. El porcentaje de adsorción de plomo con nanopartículas de ferrita de cobalto en agua proveniente de la bocamina Millotingo en la fue de 74,71%.
6. El porcentaje de adsorción de cromo con nanopartículas de ferrita de cobalto en agua proveniente del producto de las aguas residuales de la actividad de curtiembre fue de 88,45 %.
7. El costo de tratamiento por metro cúbico del agua proveniente de la bocamina Millotingo es aproximadamente de 20 \$/m<sup>3</sup> y para el caso de los efluentes de la curtiembre de 312 \$/m<sup>3</sup>, adicional al costo de los tratamientos primarios y secundarios, Es por ello que las nanopartículas de ferrita de cobalto se deberán utilizar como alternativa de tratamiento avanzado en concentración de metales a nivel traza.

## **VI. RECOMENDACIONES**

- Continuar con el estudio para la adsorción de otros metales pesados como el mercurio, cadmio, níquel, vanadio, cobre, aluminio, arsénico para determinar la eficacia de adsorción con las nanopartículas de ferrita de cobalto.
- Sobre la base de los resultados de la presente tesis, diseñar un sistema automático con electroimanes a nivel piloto para adsorción de metales con nanopartículas de ferrita de cobalto.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ Amirtha Valli C., Jisha Mary Thomas, K. Nagaraj, A.A.M. Prince (2017). Facile room temperature CTAB-assisted synthesis of mesoporous nano-cobalt ferrites for enhanced magnetic behaviour. *Materials Research Bulletin*
- ✓ Chuquisengo L. (2011). Influencia de agentes estabilizadores en la obtención de nanopartículas de oro: caracterización morfológica y óptica. Universidad Nacional de Ingeniería
- ✓ Daliya A. (1984). *Basic Solid-State Chemistry*. Thomson Press, Great Britain.
- ✓ Deliyanni E., Lazaridis, N., Peleka, E., Matis, K. (2004). Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 11: 18–21.
- ✓ Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1986). Sorption of cadmium on hydrous ferric-oxide at high sorbate/sorbent ratios – equilibrium, kinetics, and modeling, *J. Colloid Interface Sci.* 112 588–598.
- ✓ Ennis Jonathan, Marceljas Stjepan And Kjellander Roland (1996). Effective Surface Charge for Symmetric Electrolytes in The Primitive Model Double Layer. *Electrochimica Am.* Vol. 41, No. 14. pp. 2115-2124.
- ✓ R. González, R. Pareja y C. Ballesteros (1991). “Microscopía Electrónica”. Eudema Universidad, Madrid
- ✓ Halperin W. (1986). Quantum size effects in metal particles. *Rev. Mod. Phys.* 58: 533.
- ✓ Heidari A., Younesi H., Mehraban Z. (2009). Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica. *Chem. Eng. J.* 153: 70-79.

- ✓ Hu J., Chen G.H., Lo I.M.C. (2006). Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms. *J. Environ. Eng.-ASCE*. 132 709–715.
- ✓ Hunter J. (1993). *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University press.
- ✓ Jooyoung S., Hyeyoung K., Jyongsik J. (2011). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles. *JangJournal of Colloid and Interface Science*. 359: 505–511.
- ✓ Meng X. Yunsong Z., Zhiming Z., Yaou S., Maojun Z., Guangtang P.(2011). Study on the adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yeast treated with EDTA dianhydride. *Chemical Engineering Journal*. 168: 737–745.
- ✓ Ming, H., Shujuan Z., Bingcai P., Weiming, Z., Lu L., Quanxing Z.(2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 211–212, 317–331.
- ✓ Montes de Oca Juan, Chuquisengo Llojan, Alarcón Hugo (2010), síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 76 (4)
- ✓ Nan Z., Hanyong P., Bin H.(2012). Light-induced pH change and its application to solid phase extraction of trace heavy metals by high-magnetization  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Talanta* 94: 278–283.
- ✓ Nützenadel C., Züttel A., Chartouni D., Schmid G., Schlapbach L. (2000). Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters. *Eur. Phys. J.D* 8: 245-250.
- ✓ Regazooni E., Matijrvc E. (1983). Formation of uniform colloidal mixed cobalt-nickel ferrite particles. *E.J. Colloids Surf.* 6: 189-201.

- ✓ R. Grossl, Donald L.Sparks (1995), Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure jump relaxation kinetics, *Geoderma* volume 67, Issues 1-2
- ✓ Salas Colotta G. (2005). Resuso de cromo en el tratamiento de efluentes de una curtiembre, *Rev. Per. Ing. Quím.* 8 (2) 61-67
- ✓ Saranya M., Srinivasan Latha, M.R. Gopal Reddi, T. Gomathi, P.N. Sudha, Sukumaran Anil. (2017). Adsorption Studies of Lead(II) from aqueous solution onto Nanochitosan/Polyurethane/Polypropylene glycol ternary blends, *International Journal of Biological Macromolecules*
- ✓ Smart L. Moore E. (1995). *Química del estado sólido*. Addison-Wesley Iberoamericana.
- ✓ Silver S. (1998). Genes for all metals a bacterial view of the periodic table *Microbes Environ.* 13 177–192.
- ✓ Swallow K.C., Hume D.N., Morel F.M.M. (1980). Sorption of copper and lead by hydrous ferric-oxide, *Environ. Sci. Technol.* 14 1326–1331.
- ✓ Trivedi P., Dyer J.A., Sparks D.L. (2003). Lead sorption onto ferrihydrite, a macroscopic and spectroscopic assessment. *Environ. Sci. Technol.* 37 908–914
- ✓ Vadivel M., Ramesh Babu R., Ramamurthi K., Arivanandhan M. (2016). CTAB cationic surfactant assisted synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Ceramics International*
- ✓ Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. (2000). Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Advanced Materials* 12: 693-713 (12).
- ✓ Yinjia J., Fei L., Meiping T., Yanglong H. (2012). Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles *Journal of Hazardous Materials.* 227– 228, 461– 468.