



Escuela de
**Ingeniería
Química**

**TRABAJO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO EN METALURGIA EXTRACTIVA/ CIVIL QUÍMICO**

**Adsorción de cromo mediante la aplicación de nanopartículas de
óxido de hierro para el tratamiento de aguas industriales**

Candidato(s) : FRANCISCA LÓPEZ / NICOLÁS OYANADEL

Profesor guía: Carlos Carlesi

Valparaíso, Diciembre 2024

AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

Se hace un reconocimiento a la facultad de Ingeniería Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso por brindar el espacio necesario y el financiamiento para realizar la investigación del proyecto, entregando los suministros y materiales utilizados, también al profesor Carlos Carlesi, quien nos guió en el proceso experimental y teórico, otorgando la ayuda pertinente en cuanto a conceptos y experiencia, a las laboratoristas de la Escuela de Ingeniería Química, Jennifer, Yeny y Nicole, quienes estuvieron siempre con nosotros y estar siempre dispuestas a responder dudas, dar instrucciones importantes, preocuparse por la seguridad de los alumnos y entregar los análisis adquiridos de manera eficiente.

Yo, Francisca López, quiero agradecer a mi madre Andrea Valdivia y mi padre Juan López, quienes me acompañaron durante este largo proceso y no dudaron de mis conocimientos y aptitudes, a mis abuelos paternos Sonia Villarroel y Eduardo López quienes vivieron conmigo de cerca todo este camino y ayudaron a no rendirme, preocupándose siempre de mi bienestar físico y emocional.

Nicolás Oyanadel.

En esta última instancia me gustaría agradecer a los que me apoyaron a lo largo del proyecto, a mi padre Carlos por darme las herramientas necesarias para seguir adelante y resolver mis dudas, a mi madre Jaqueline quien es la que siempre está escuchando mis quejas y dando el ánimo que a veces hace falta. A mis hermanos por supuesto, Carlos y Joaquín, quienes me apoyan en todo ámbito y son los primeros en entender los obstáculos que interpone la vida y las dificultades que se presentan. También quiero agradecer a mi novia Catalina quien es la que esta desde un principio dispuesta a ayudarme en lo que sea o haga falta. Por último, a Yango quien quiero inmortalizar en este breve párrafo. Sin todos ustedes, no sería ni la pizca de lo que soy hoy, gracias totales.

RESUMEN

El estudio se centró en la síntesis y evaluación de nanopartículas de óxido de hierro para la adsorción de cromo en soluciones acuosas y así evaluar el problema que tiene la exposición prolongada a elevadas concentraciones de este metal, el cual produce efectos negativos para la salud y el ecosistema, el uso de estas nanopartículas demuestran ser un método altamente efectivo para la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas, lo que resultará en la remoción de cromo en el agua. Se cumple la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro magnéticas, se realizó el análisis de condiciones favorables para generar la adsorción y que haya afinidad entre adsorbente y adsorbato.

Las nanopartículas se sintetizaron mediante un proceso hidrotermal utilizando cloruro férrico hexahidratado y cloruro ferroso tetrahidratado, sometiendo la mezcla a 150 °C en un reactor autoclave durante 24 horas. Tras el enfriamiento, las nanopartículas obtenidas fueron lavadas para eliminar impurezas. Se obtuvieron dos tipos de nanopartículas: hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita (Fe_3O_4), ambas con propiedades magnéticas.

Se realizaron pruebas de adsorción con soluciones de cromo, preparadas a 37,5 ppm en medio ácido, empleando 20 mg de nanopartículas y 8 ml de solución por prueba, con tiempos de agitación variables. El estudio se basó en 4 tipos de pruebas para obtener las condiciones ideales en las cuales las nanopartículas permitan tener una mayor capacidad de adsorción. Estas pruebas fueron realizadas en torno a cinética de adsorción, ajuste de pH, variación de masa y desorción respectivamente.

Finalmente, las nanopartículas demostraron tener capacidades de adsorción frente al cromo trivalente, teniendo remociones sobre el 50% donde la interacción entre adsorbato y adsorbente se realiza mediante quimisorción. La adsorción demostró ser más eficaz a mayor masa y un pH controlado cercano a 4.

Palabras clave: Adsorción, cromo, desorción, nanopartículas, óxido de hierro, quimisorción.

ABSTRACT

The study focused on the synthesis and evaluation of iron oxide nanoparticles for the adsorption of chromium in aqueous solutions to evaluate the problem of prolonged exposure to high concentrations of this metal having negative effects on health and the ecosystem, the use of these functionalized nanoparticles proves to be a highly effective method for the adsorption of heavy metals in aqueous solutions, which will result in the removal of chromium in water. The synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles was accomplished, the analysis of favorable conditions to generate adsorption and that there is affinity between adsorbent and adsorbate was carried out.

The nanoparticles were synthesized by a hydrothermal process using ferric chloride hexahydrate and ferrous chloride tetrahydrate, subjecting the mixture to 150 °C in an autoclave reactor for 24 hours. After cooling, the nanoparticles obtained were washed to remove impurities.

Two types of nanoparticles were obtained: hematite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and maghemite (Fe_3O_4), both with confirmed magnetic properties because when approached to the magnet they were completely attracted to it. Adsorption tests were performed with chromium solutions, prepared at 37.5 ppm in acid medium, using 20 mg of nanoparticles and 8 ml of solution per test, with variable stirring times. The study was based on 4 types of tests to obtain the ideal conditions in which the nanoparticles would have a higher adsorption capacity. These tests were performed on adsorption kinetics, pH adjustment, mass variation and desorption, respectively. In all the tests, the affinity of the nanoparticles was observed at ambient laboratory temperature (approximately 21 °C), with the highest removal percentage obtained being 55 %. The importance of pH calibration and the use of syringe filters to avoid contamination of the samples during the analyses is emphasized.

Keywords: adsorption, chromium, desorption, nanoparticles, iron oxide.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	II
TABLA DE CONTENIDO	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	VIII
NOMENCLATURAS.....	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA.	1
1.2. ANTECEDENTES DEL PROBLEMA.	1
1.3. UTILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMO MÉTODO SOSTENIBLE Y SUSTENTABLE	1
1.4. HIPÓTESIS	2
1.5. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. MARCO REFERENCIAL	3
2.1 ESTADO DEL ARTE.....	3
3. METODOLOGÍA	7
3.1 MATERIALES USADOS:.....	7
3.2 PROCEDIMIENTOS	11
3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	11
3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	11
3.2.3 PRUEBAS DE TIEMPO CINÉTICA DE ADSORCIÓN	11
3.2.4 PRUEBAS DE VARIACIÓN DE pH	12
3.2.5 PRUEBAS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	13
3.2.6 MODELO DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN	13
3.2.7 ADSORCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA DE CROMO Y PLOMO.	14
4. RESULTADOS	15
4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO	15
4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	16
4.2.1 MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN	18
4.2.2 MODELO PSEUDO SEGUNDO ORDEN	20
4.3 VARIACIÓN DE PH	22
4.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	24

4.5 ADSORCIÓN SOLUCIÓN CROMO Y PLOMO	25
5. COSTOS DE EJECUCIÓN	27
6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	28
7. CONCLUSIONES	30
8. RECOMENDACIONES O SUGERENCIAS	32
9. BIBLIOGRAFÍA	33
10. ANEXOS	37
10.1 ADSORCIÓN SOLUCIÓN CROMO Y PLOMO	37
10.2 CARTA GANTT.	38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA PROCESO SYNTHESIS HIDROTHERMAL.....	7
FIGURA 2: . MEZCLA DE LA SOLUCION DE CLORURO FERROSO HEXAHIDRATADO Y CLORURO FERROSO TETRAHIDRATADO/ ELABORACIÓN PROPIA	8
FIGURA 3: TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA DE MICROSCOPÍA, NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO/ ELABORADO EN SOFTWARE MEDUSA.....	8
FIGURA 4: AGITADOR MECÁNICO CON LA SOLUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO Y CROMO/ OBTENCIÓN PROPIA.....	10
FIGURA 5: DIAGRAMA ESPECIACIÓN DE CROMO TRIVALENTE/ ELABORADO EN SOFTWARE MEDUSA.....	11
FIGURA 6: DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO	14
FIGURA 7: CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (qt) EN EL TIEMPO	16
FIGURA 8: MODELO CINÉTICO PSEUDO PRIMER ORDEN.....	17
FIGURA 9: MODELO CINÉTICO PSEUDO SEGUNDO ORDEN.....	19
FIGURA 10: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CROMO A DIFERENTES pH.....	20
FIGURA 11: PORCENTAJE DE REMOCIÓN A DISTINTAS MASAS DE ADSORBENTE.....	22
FIGURA 12: PORCENTAJE DE REMOCIÓN PARA SOLUCIONES DE CROMO Y PLOMO.....	26
FIGURA 13: CARTA GRANTT PARA PROYECTO DE TÍTULO.....	36

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA CROMO EN EL TIEMPO/ELABORACIÓN PROPIA.....	17
TABLA 2: MODELO CINÉTICO PSEUDO PRIMER ORDEN/ELABORACIÓN PROPIA	19
TABLA 3: MODELO CINÉTICO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN/ELABORACIÓN PROPIA.....	20
TABLA 4: VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN A DIFERENTE PH/ELABORACIÓN PROPIA.....	22
TABLA 5: PORCENTAJE DE REMOCIÓN A DISTINTAS MASAS/ELABORACIÓN PROPIA.....	24
TABLA 6: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CROMO Y PLOMO.....	25
TABLA 7: COSTOS DE EJECUCIÓN.....	27
TABLA 8: CAPACIDAD DE ADSORCION DE LAS NANOPARTÍCULAS A DISTINTOS PH.	37
TABLA 9: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CROMO A UN MISMO TIEMPO DE ADSORCIÓN.....	37
TABLA 10: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CROMO A UN MISMO TIEMPO (REPETICIÓN)	38
TABLA 11: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CROMO A UN MISMO TIEMPO.....	38

LISTA DE SÍMBOLOS

C ,	Concentración de metal en la solución.
C_0	Concentración inicial de metal antes de la adsorción.
C_e	Concentración de metal en equilibrio después de la adsorción.
m	Masa de nanopartículas utilizadas en la adsorción.
pH	Potencial de hidrógeno; mide la acidez o alcalinidad de una solución.
Q_e	Capacidad de adsorción en equilibrio.
t	Tiempo de contacto entre nanopartículas y solución.
V	Volumen de la solución utilizada en las pruebas de adsorción.
°	Condiciones estándar.
T	Temperatura específica.

NOMENCLATURAS

Abreviatura	Significado	Traducción
ppm	Partes por millón	-
mg	milígramo	-
ml	Mililitros	-
min	Minutos	-
(-)	Sin unidades	-
HCl	Ácido clorhídrico	-
Cr	Cromo	-
Nps	Nanopartículas	-

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA.

La exposición prolongada a elevadas concentraciones de cromo tiene efectos negativos para la salud y el ecosistema, es por esto que continuamente se buscan diferentes opciones para minimizar el impacto que pueden producir. En este estudio el objetivo se limita a analizar los procesos de adsorción de Cr(III), siendo la forma hexavalente Cr(VI) la más tóxica, pero aun así existen altas probabilidades de que el cromo trivalente pueda oxidarse en presencia de cloro, por lo que eliminar ambas especies es esencial [1].

1.2. ANTECEDENTES DEL PROBLEMA.

Mundialmente, la descarga inadecuada de aguas industriales contaminadas con cromo ha resultado en la contaminación de ríos, lagos y océanos, influyendo no solo la calidad del agua sino también la salud de las poblaciones y la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos. Lo que ha motivado la búsqueda urgente de soluciones con efectividad y eficiencia para su remoción en el resto de los países con alto índice de contaminación.

Altas concentraciones de cromo trivalente causa daños renales, hepáticos y cáncer, lo que es razón suficiente para desarrollar tecnologías efectivas para su eliminación en aguas contaminadas [2]. Los métodos comunes, como la precipitación química y la filtración no son siempre efectivos para eliminarlo por generar masas tóxicas. En este contexto, las NPs (nanopartículas) de óxido de hierro se presentan como una alternativa viable gracias a su alta superficie específica, capacidad de adsorción y regeneración. Esta técnica no solo tiene el potencial de ser más efectiva que los métodos tradicionales, sino que también puede ser trabajada en un gran rango de condiciones a nivel industrial, lo que justifica su estudio y aplicación. Se escoge la utilización de nanopartículas de óxido de hierro por ser un método rápido y sencillo a la hora de efectuarlo en laboratorio.

1.3. UTILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMO MÉTODO SOSTENIBLE Y SUSTENTABLE

La importancia de obtener una solución sostenible y sustentable (evitando causar un impacto negativo en el entorno respetando los límites medio ambientales) para la remoción de contaminantes en aguas industriales se está volviendo cada vez más importante, un desafío que se ha complicado con el aumento de la industrialización y pocas regulaciones ambientales. El interés por encontrar métodos que sean eficientes, económicos y amigables con el medio ambiente motivó la investigación sobre la adsorción de cromo mediante nanopartículas de óxido de hierro. Estas

pueden encontrarse de forma natural, dado que su formación se favorece en condiciones de temperatura bajas y con sobresaturación de diferentes elementos, tales como sedimentos alojados en icebergs [3]. Las especies más abundantes son las nanopartículas de óxidos de hierro como la hematita, goethita, magnetita.

La importancia de este estudio radica en su capacidad para ayudar a reducir la exposición de cromo(III) en las aguas, el cual en altas concentraciones genera una serie de dificultades. El uso de adsorbentes de cromo como las nanopartículas de óxido de hierro mejora la calidad del agua y representa un avance tecnológico que puede llevar a tratamientos en aplicaciones industriales.

1.4. HIPÓTESIS

La utilización de nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas demuestran ser un método altamente efectivo y eficiente para la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas, lo que resultará en la remoción significativa de cromo en agua (bajo 10 ppm de cromo).

1.5. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetivo general:

Evaluar la capacidad de reducción de la concentración de metales pesados en el agua mediante la adsorción selectiva con nanopartículas de óxido de hierro, con el objetivo de cumplir con los estándares ambientales y minimizar la toxicidad que estos metales pesados representan para el medio ambiente.

Objetivos específicos:

- 1) Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro magnéticas mediante proceso hydrothermal para realizar la adsorción de soluciones con cromo (III).
- 2) Caracterizar nanopartículas y verificar la estructura cristalina.
- 3) Analizar y comprobar condiciones favorables de las nanopartículas de óxido de hierro para mejorar su afinidad y capacidad de adsorción selectiva hacia los metales pesados objetivo.
- 4) Evaluar la efectividad de las nanopartículas de óxido de hierro en la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 ESTADO DEL ARTE.

Debido a su tamaño y alta relación superficie-volumen, estas NPs de dimensiones que van de 1 a 100 nanómetros, exhiben propiedades distintivas (alta área superficial, magnetismo, química superficial que permite la interacción electrostática con el cromo, capacidad de óxido reducción reduciendo de cromo (IV) a cromo (III) y alta capacidad de adsorción) [4]. Estas partículas pueden provenir de una variedad de materiales diferentes, como polímeros, óxidos y metales, entre otros. Por otro lado, son materiales que tienen propiedades efectivas para eliminar colorantes y metales pesados en una amplia gama de aplicaciones, como la catálisis y la remediación ambiental [5]. Las nanopartículas exhiben características y comportamientos distintos debido a su pequeño tamaño. Las ventajas y desventajas de usar estos al eliminar los contaminantes orgánicos, los metales pesados y otros contaminantes inorgánicos del agua incluyen una alta eficiencia, un alto costo y el riesgo potencial para la salud y la contaminación secundaria [6]. Estas se utilizan en una amplia gama de campos, desde la nanotecnología y la electrónica hasta la medicina y la protección ambiental.

Actualmente, la presencia de metales pesados en el agua es un problema de salud pública y medio ambiental que afecta a todo el mundo. La actividad industrial, la minería, la agricultura y la contaminación atmosférica son solo algunas de las muchas formas en que estos metales, que incluyen compuestos como el plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, se liberan al medio ambiente. Aunque los metales pesados están presentes naturalmente en el medio ambiente, han ingresado a los cuerpos de agua, aire y suelo a través de actividades humanas y naturales, lo que los ha convertido en un problema importante en todo el mundo [7].

La eliminación efectiva de metales pesados de las aguas residuales es fundamental para preservar el medio ambiente y la salud humana. La Organización Mundial de la Salud (OMS) afirma que el cadmio, el plomo, el mercurio y el arsénico son sustancias muy tóxicas, carcinogénicas y mutagénicas [8]. Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías efectivas de remoción de metales es fundamental para garantizar la sostenibilidad ambiental y la calidad del agua.

Debido a su persistencia y alta toxicidad [9], la presencia de metales pesados en el agua representa una amenaza significativa para el medio ambiente y la salud humana a medida que aumenta la tendencia a la industrialización [10]. Debido a su vertido en el agua y las aguas residuales por encima

de los límites permitidos [11], estos representan una amenaza significativa. Los animales y las plantas pueden absorber estos metales a través del agua, la comida, el aire y el contacto con la piel.

La contaminación del agua por metales pesados es un problema importante, y se han desarrollado métodos como la adsorción, la precipitación y la ósmosis inversa para eliminarlos del agua [12]. El proceso en el que los átomos, iones o moléculas de una sustancia se adhieren a la superficie de otra sustancia se conoce como adsorción. La sustancia que se adhiere o se acumula en la superficie del otro se denomina adsorbato (cromo) y el material sobre cuya superficie ocurre la adsorción es el adsorbente (nanopartículas). Como resultado, es un proceso en el que los contaminantes presentes en un medio acuoso se adhieren a la superficie de un adsorbente sólido, creando una capa monomolecular o multimolecular en la interfaz sólido-líquido [13]. Los factores como la concentración inicial de iones, el pH, la temperatura y el tiempo de contacto tienen un impacto en la adsorción de metales pesados por los nanomateriales [14].

Dado el problema, las nanopartículas, como el óxido de hierro, son una posible solución. Los óxidos de hierro, como la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), son materiales versátiles y cruciales para tecnologías y soluciones futuras relacionadas con los problemas ecológicos. Debido a su estructura cristalina y propiedades magnéticas, son una excelente opción para aplicaciones en nanotecnología [15]. Debido a sus propiedades magnéticas y su capacidad para adsorber iones metálicos con éxito, las nanopartículas de Fe_3O_4 se han demostrado prometedoras para la eliminación de metales pesados en este estudio [16]. Los hallazgos demostraron que la afinidad y la prioridad de adsorción de las partículas nanoestructuradas para varios iones de metales pesados fueron jerárquicas, con Cd^{2+} precediendo Cu^{2+} , Pb^{2+} y Ni^{2+} [17]. Debido a su área superficial amplia, carga superficial específica y capacidad de adsorción de iones, han demostrado ser altamente efectivos en la eliminación de metales pesados del agua [18]. Por lo tanto, son una buena carta para resolver estos problemas. Además, se destaca la posibilidad de alterar su superficie mediante la incorporación de grupos funcionales, lo que aumenta su afinidad y selectividad hacia metales pesados específicos [19].

Este artículo de revisión describe los últimos avances en el uso de nanopartículas magnéticas para extraer metales pesados. Se discuten las propiedades magnéticas y la capacidad de adsorción de las nanopartículas magnéticas, incluidos el óxido de hierro y el óxido de hierro recubierto de sílice.

Además, se presentan estudios de caso que demuestran cómo las nanopartículas magnéticas pueden eliminar metales pesados de muestras de agua y alimentos.

La purificación de metales pesados mediante la utilización de nanopartículas de óxido de hierro magnético creadas a partir de hongos manglicolous es otra técnica innovadora que ha demostrado eliminar el 94 % de los metales pesados de las aguas subterráneas contaminadas [20]. Para lograr la propuesta, se debe llevar a cabo un estudio sobre la eficiencia de adsorción de las nanopartículas y sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas. Los hallazgos muestran que los nanomateriales de óxido de hierro preparados tienen una alta capacidad de adsorción de metales pesados. Al realizar un estudio de difracción por rayos x para determinar la fase cristalina de las muestras, se confirmó la presencia de la fase magnetita, que tiene un tamaño casi esférico de 20 nm, y demostró que los nanomateriales de óxido de hierro preparados tienen una alta capacidad de adsorción de metales pesados, principalmente.

Las nanopartículas de óxido de hierro son convenientes para aplicaciones a gran escala porque son reutilizables y se pueden obtener fácilmente utilizando campos magnéticos. El uso de nanopartículas de óxido de hierro para la adsorción de plomo en aguas industriales es muy eficaz. Debido a su gran área superficial, estructura porosa y sitios activos en la superficie de las nanoestructuras, el nanocompuesto de óxido de hierro recubierto con material biopolimérico demostró una excelente capacidad de remoción de plomo en el estudio.

El uso de este nanocompuesto eliminó el plomo con una eficiencia superior al 94% en muestras de agua superficial y subterránea. Además, se ha demostrado que el nanocompuesto propuesto es extremadamente efectivo en la eliminación de metales pesados hasta límites aceptables [21]. Un estudio de 2021 examinó la síntesis de un nanocompuesto de ácido húmico y óxido de hierro para eliminar metales pesados de soluciones acuosas. Las características morfológicas del nanocompuesto, así como su comportamiento de adsorción en soluciones tetrametálicas, se investigaron.

Los efectos de los metales pesados y los grupos funcionales de la superficie del adsorbente antes y después de la modificación se investigaron. Los hallazgos muestran que la complejación ocurre a pH alto y el intercambio catiónico ocurre a pH bajo, lo que conduce a la adsorción. La tasa de eliminación de metales pesados no disminuyó significativamente a pesar de que el adsorbente se recicló cuatro veces. Además, se ha demostrado que el nanocompuesto cumple con los estándares

de emisión industrial y de agua potable para concentraciones bajas de metales [22]. El estudio siguiente analiza una variedad de condiciones, incluido el tiempo de contacto, el pH, la concentración de metales y la dosis de nanopartículas de hierro. Los hallazgos de la investigación indican que las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) tienen un tamaño de 25 a 55 nanómetros y no están contaminadas con los metales probados (Cu, As) a excepción de Al. Además, se demostró que las nanopartículas tienen una alta capacidad de adsorción de metales pesados como el arsénico, el cobre y otros en solo cinco minutos de tratamiento. Estos hallazgos son cruciales para la creación de métodos eficientes e ingeniosos para eliminar los contaminantes metálicos del agua [23].

Para resumir, la adsorción de metales pesados en aguas industriales mediante el uso de nanopartículas de óxido de hierro ofrece una forma efectiva y sostenible de eliminar contaminantes, lo que protege el medio ambiente y la salud humana.

3. METODOLOGÍA

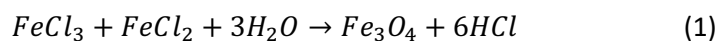
3.1 MATERIALES USADOS:

A continuación, la descripción de la metodología utilizada en el laboratorio para la adsorción de cromo:

1) Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.

Procedimiento: como se muestra en la figura 1, para crear nanopartículas, se utilizó el método hydrothermal. Se utilizaron 10,163 g de cloruro ferrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y 7,464 g de cloruro ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$). Las soluciones de estos reactivos se mezclaron y agitaron para homogeneizar antes de transferirse a un reactor autoclave. La formación de nanopartículas ocurrió cuando el reactor se sometió a un horno durante 24 horas a una temperatura de 150°C. Luego, el reactor se dejó enfriar durante doce horas antes de lavarlo con agua destilada y etanol para eliminar toda impureza y cerrando con un último ciclo de secado durante 12 horas más para evaporar la humedad presente.

La ecuación generada entre los dos compuestos sería de la siguiente manera:



El proceso mediante el cual se obtuvieron las nanopartículas de óxido de hierro mediante síntesis hydrothermal se muestra en la figura 1:



Figura 1: Diagrama proceso synthesis hydrothermal.

Recursos utilizados: Los reactivos ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) Se utilizaron junto con agua destilada, etanol, equipos de laboratorio como agitadores magnéticos, reactores autoclave y hornos de alta temperatura. Por otro lado, se dispuso de material de vidrio como matraces y vasos de precipitado, así como ayuda de laboratoristas y profesor guía para la manipulación de sustancias y equipos.



Figura 2: Mezcla de la solución de cloruro férrico hexahidratado y cloruro ferroso tetrahidratado

La figura 2 muestra como quedó la solución luego de hacerla reaccionar bajo campana en la placa calefactora antes de llevarla al horno en un reactor autoclave.

2) Preparación de las soluciones.

Procedimiento: Se prepararon soluciones concentradas de cromo en medio ácido (usando HNO_3). Para alcanzar una concentración de 150 ppm, las soluciones se diluyeron en un matraz de aforo de 250 ml. Luego, la concentración se ajustó aproximadamente hasta 37,5 ppm. Para las pruebas de adsorción, se utilizó este último ajuste de concentración de 37,5 ppm de Cr. Además, se agregó hidróxido de sodio ($NaOH$) para cambiar el pH a un rango de 4-4,5.

Recursos utilizados: se usó el HNO_3 como ácido y el $NaOH$ como base junto con el ión Cr para una purificación más precisa de las muestras antes del análisis, se utilizaron matraz de aforo, micro pipetas para ajustes de pH y un sistema de filtración con jeringas a las cuales se les colocaron un filtro con membrana de $0,45 \mu m$.

3) Pruebas de adsorción.

Procedimiento: Se realizaron doce pruebas con Cr, incluidas las repeticiones. En tubos Falcon, se mezclaron aproximadamente 20 mg de NP con 8 ml de soluciones diluidas. Para determinar el mejor tiempo de adsorción, las muestras se agitaron (como se muestra en la figura 3) a intervalos de 5 a 90 minutos. Después de la agitación, las muestras se filtraron con jeringas y filtros específicos y luego se almacenaron en tubos Falcon para el análisis.

Recursos utilizados: Se utilizó el agitador mecánico, jeringas con filtros, tubos Falcon para la recolección y almacenamiento de muestras, nanopartículas sintetizadas y dispositivos de medición de pH para ajustar adecuadamente.



Figura 3: Agitador mecánico con la solución de nanopartículas de óxido de hierro y cromo.

En la figura 3 se aprecia como las muestras se llevaron al agitador para que ocurra el proceso de adsorción entre los 20 mg de nanopartículas y la solución de cromo que contenía cada muestra.

4) Análisis y ajuste de resultados:

Procedimiento: Debido a un pH excesivamente ácido y altas concentraciones de metales, los hallazgos inicialmente mostraron una baja afinidad de las nanopartículas hacia los iones metálicos. Esto llevó a repetir las pruebas ajustando las condiciones experimentales según el diagrama de predominancia de especies. Se realizaron

evaluaciones de pH y concentraciones variadas para determinar las condiciones que mejoraran la adsorción.

Recursos utilizados: Los diagramas de predominancia se utilizaron para ajustar el pH y encontrar las mejores condiciones experimentales. Los resultados se analizaron mediante espectrofotometría o cromatografía, según el equipo disponible.

5) Espacio físico utilizado:

El trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de la escuela de Ingeniería Civil Química de la PUCV, el cual tiene los recursos necesarios para realizar la síntesis y evaluación de nanopartículas. Se proporcionaron espacios adecuados para el desarrollo de experimentos de adsorción y la manipulación de reactivos. Para purificar las muestras, se emplearon métodos como síntesis hidrotérmica, ajuste de pH, agitación mecánica para adsorción y filtración con jeringas. El proceso incluyó el uso de métodos analíticos para medir las concentraciones de metales después de la adsorción. El diseño experimental se basó en la repetición de pruebas para determinar el tiempo de adsorción y la eficacia ideal, ajustándose continuamente para mejorar los resultados.

3.2 PROCEDIMIENTOS

3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

El tamaño de las nanopartículas fue determinado utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) (JEM 1200 II, JEOL), estas fueron disueltas en una solución 1:1 de etanol-agua y sonicadas por 5 minutos. Se colocó una gota de dispersión sobre una rejilla de cobre para luego evaporarlas antes del análisis.

3.2.2 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se registraron en un Bruker D8 Advance en configuración de Bragg-Brentano con radiación Co-K α ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$), acoplado a un filtro de Fe de 0.1 mm, 35 kV y 35 mA, utilizando un detector Eiger 2R 500K en modo 1D. La identificación de fases se llevó a cabo con el software DIFFRAC.EVA.7 de BRUKER, con la base de datos PDF-2 de 2004. Para el análisis cuantitativo se utilizó Materials Analysis Using Diffraction (MAUD), donde se utilizó LaB₆ ($a = 4.1565 (1) \text{ \AA}$) como estándar externo para determinar el ensanchamiento instrumental. Se asignaron dos fases las cuales son Fe_3O_4 y $Fe_2O_3 - \gamma$.

3.2.3 PRUEBAS DE TIEMPO CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para obtener el tiempo de trabajo con el cual se realizó todas las pruebas posteriores fue necesario realizar varias pruebas en las cuales, 20 gramos de nanopartículas de óxido de hierro se agitaron en una solución de 0,00072 M (37,5 ppm), la cual fue previamente preparada aforando 50 ml de una solución patrón que tenía una concentración de 150 ppm de cromo. Se realizaron 5 pruebas con un pH de solución cercano a 4, en las cuales se varió el pH hacia valores básicos utilizando NaOH 0,5 M. Cada prueba fue sometida a agitación mecánica a 70 rpm en un tiempo variado por cada prueba hasta 90 minutos transcurridos desde el primer contacto entre nanopartículas-solución.

La figura 4 explica como es la especiación del cromo trivalente, lo cual es clave para entender la forma en que esta presente en la solución, dependiendo del pH y de la concentración del metal, afectando a la interacción que tendrá con la nanopartícula. En la figura se observa como cada especie de cromo trivalente predomina sobre otra en función del pH, cada una de estas especies tienen propiedades diferentes, por lo que interactúan diferente con el adsorbente y afecta en su afinidad, el diagrama ayuda a identificar el rango mas óptimo de pH para que la adsorción sea alta, dado que el Cr^{+3} es el predominante, el rango óptimo es de 2 a 4, ya al aumentar el pH sobre 7 comienza a precipitar reduciendo la capacidad de poder adsorberlo.

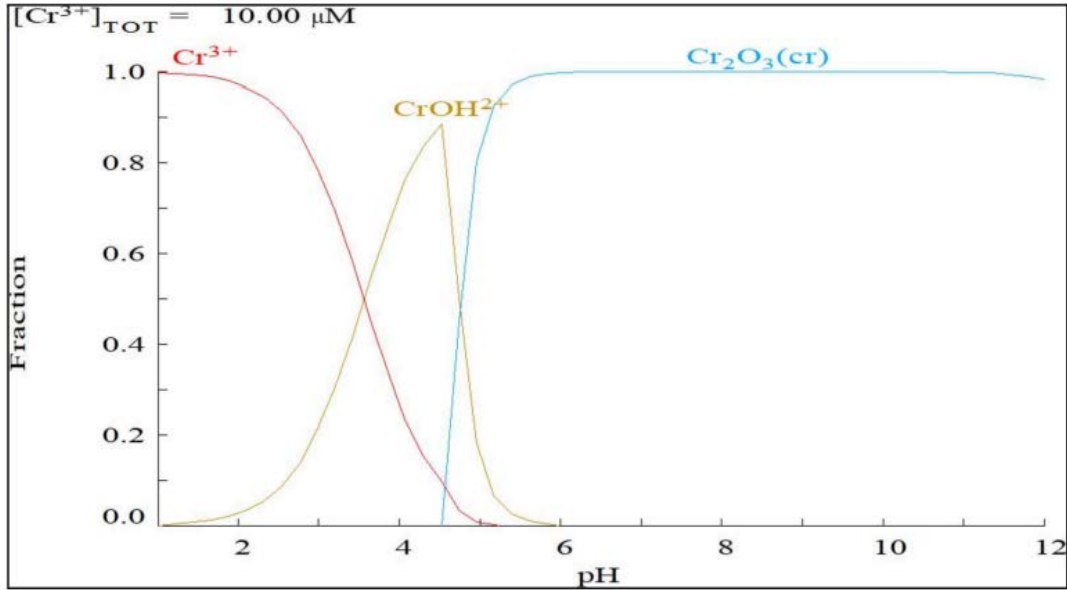


Figura 4: Diagrama de especiación de cromo trivalente. Elaborado en software Medusa.

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

En la ecuación (1) se tiene $C_i (\frac{mg}{L})$ es la concentración inicial del metal, $C_t (\frac{mg}{L})$ es la concentración en cualquier tiempo, $m (mg)$ la masa de nanopartículas, $V (L)$ es el volumen utilizado de solución y $q_t (\frac{mg}{g})$ es la capacidad de adsorción en un tiempo determinado. A partir de los resultados obtenidos se utilizará la ecuación (2) para obtener el porcentaje de remoción de cada partícula.

3.2.4 PRUEBAS DE VARIACIÓN DE pH

Luego de obtener el tiempo de cinética óptimo se realiza la segunda parte de la investigación que es encontrar el rango de pH en donde las nanopartículas tienen una capacidad de absorción mayor. En esta etapa se tiene un rango de trabajo desde 2 a 4,5 en la escala de pH por lo que se realizan dentro de este rango 4 pruebas para determinar un pH adecuado. Cada prueba consta de 20 miligramos de nanopartículas y 8 mililitros de solución de cromo a 37,5 ppm de concentración. Al igual que las pruebas anteriores se someten a agitación mecánica durante el tiempo obtenido en el estudio de cinética a 70 rpm.

3.2.5 PRUEBAS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Posteriormente de las pruebas de modificación del pH se inicia las pruebas de variación de masa del adsorbente. En donde se utilizaron diferentes cantidades de nanopartículas para un total de cinco pruebas, en las cuales se variaba la masa en un rango de 20 mg a 80 mg de nanopartículas, cada una con su respectiva repetición a un pH de 4,57 de solución de cromo con el tiempo obtenido en la evaluación cinética, al igual que en las pruebas anteriores se agitaron las pruebas a 70 rpm.

3.2.6 MODELO DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Específicamente, para la cinética de adsorción se utilizó el modelo cinético de Lagergren de pseudo primer orden y el modelo de Ho de pseudo segundo orden. Efectuar un estudio de ambos modelos nos dará información sobre la eficacia del adsorbente y la rapidez con que ocurre la adsorción. El modelo de Lagergren representa sistemas de sólidos-líquidos, es el más simple para determinar la velocidad, su fórmula es la siguiente:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \times t}{2,303} \quad (3)$$

q_e : masa del cromo en la superficie de la nanopartícula en la solución de equilibrio ($\frac{mg}{g}$)

q_t : masa del cromo en la superficie de la nanopartícula en el tiempo t ($\frac{mg}{g}$)

k_1 : constante de velocidad de lagergren ($\frac{1}{min}$)

El modelo de Ho (pseudo segundo orden) es eficaz para adsorciones químicas en metales pesados, por lo que es lo más apropiado para usar en la adsorción de cromo, para explicar el sistema sólido-líquido que se forma, su fórmula es la siguiente:

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

q_t : masa del cromo en la superficie de la nanopartícula en el tiempo t ($\frac{mg}{g}$)

k_2 : constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\frac{g}{min \cdot mg}$)

q_e : masa del cromo en la superficie de la nanopartícula en la solución de equilibrio ($\frac{mg}{g}$)

3.2.7 ADSORCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA DE CROMO Y PLOMO.

Se realizaron 2 pruebas de adsorción para una solución que contenía cromo y plomo a 20 ppm cada una, cada prueba se realizó con 4 ml de cada metal y 20 mg de nanopartículas. Se sometieron al igual que las demás pruebas a agitación durante 50 minutos a 70 rpm. Luego de transcurrido el tiempo se extrajeron 4 ml de la solución y se llevaron a análisis.

4. RESULTADOS

4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO

El método de síntesis hydrothermal [1], que se utilizó para crear nanopartículas, resultó en 5,62 gramos de NPs al finalizar el proceso. El uso del imán demostró que tenían propiedades magnéticas (atraídas por éste), lo que permitió comenzar con las pruebas de adsorción. Los dos tipos más comunes de nanopartículas de óxido de hierro son Fe_2O_3 (hematita) y Fe_3O_4 (maghemita).

En la figura 5 muestra como es el tamaño de las nanopartículas el cual es de aproximadamente 25 nanómetros, lo cual se pudo determinar observando la transmisión electrónica de barrido (TEM), resulta que tiene un alta área superficial lo que permite que los iones cromo tengan espacio para adherirse a estas.

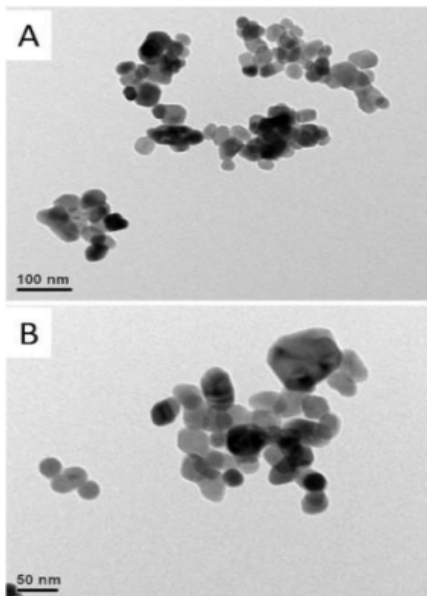


Figura 5: transmisión electrónica de microscopía (TEM), nanopartículas de óxido de hierro.

Se observa un tamaño mediante dos escalas de 100 y 50 nm en comparación con las nanopartículas de óxido de hierro obtenidas en la síntesis, permitiendo demostrar de mejor manera el desempeño del adsorbente con el adsorbato porque afecta directamente la relación superficie-volumen con la capacidad de adsorción, en la imagen se observa también que hay una aglomeración de las nanopartículas en ciertas zonas, lo que afecta a la superficie disponible para los iones de cromo.

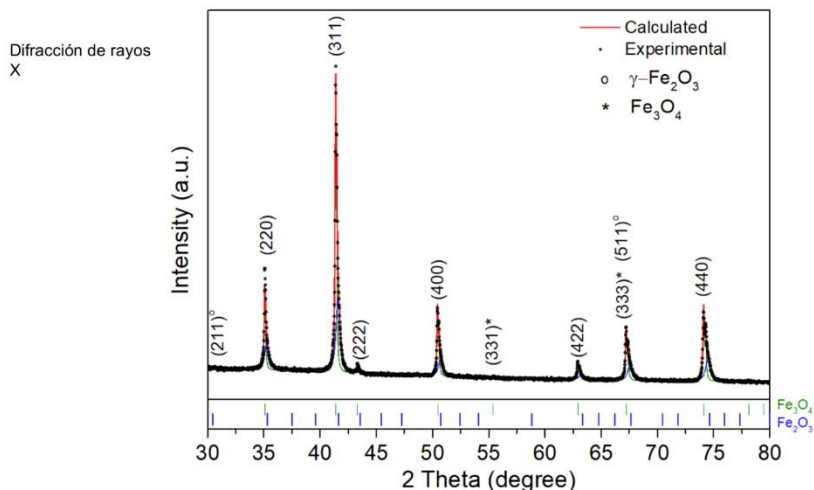


Figura 6: Difracción de rayos X nanopartículas de óxido de hierro.

La figura 6 confirma la fase y la estructura cristalina de las nanopartículas obtenida por difracción de rayos x es decir, el óxido de hierro está presente en las nanopartículas en las fases de magnetita y maghemita, cada fase con su propiedad magnética y capacidad de adsorción alta, cada pico en la figura representa los planos cristalinos de la magnetita y maghemita.

4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Las pruebas realizadas a partir de 8 ml de solución con una concentración de 37,5 ppm de cromo y 20 miligramos de nanopartículas, dentro de un rango de 5 a 90 minutos con una agitación constante a 70 rpm, resultó en que cercano a un tiempo de 40 minutos se alcanza una remoción cercana al equilibrio, por lo que las pruebas posteriores se realizaron con dicho tiempo.

A continuación se muestra una tabla de la primera experiencia realizada para la adsorción de cromo utilizando nanopartículas de óxido de hierro:

Tabla 1: Capacidad de adsorción (q_t) para cromo en el tiempo.

Tiempo (min)	Volumen (ml)	$q_t \left(\frac{mg}{g} \right)$
5	8	0,633
9	8	1,076
14	8	1,327
35	8	1,366
90	8	1,394

La tabla 1 muestra la adsorción de cromo en 5 distintos tiempos, con un volumen de 8 ml cada una de las muestra, a medida que aumenta el tiempo de agitación la cinética aumenta.

A partir de la tabla se realiza el siguiente gráfico de capacidad de adsorción:

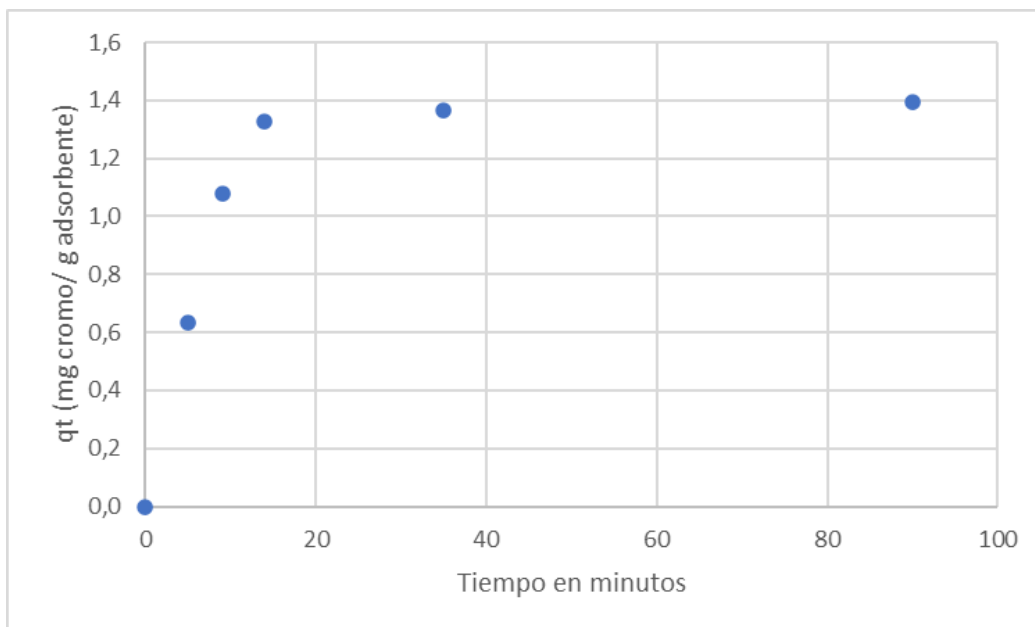


Figura 7: Capacidad de adsorción (q_t) en el tiempo.

En la figura 7, se puede observar que al trabajar con un tiempo mayor a 40 minutos se alcanza una remoción constante que no produce cambios significativos. Por lo que se asegura un trabajo para todas las experiencias con dicho tiempo de agitación en soluciones de cromo. Cabe destacar que al inicio de la experiencia se realizó un cambio de pH según la figura 4, en el cual usando el diagrama de especiación se toma la referencia de trabajar con pH no mayores a 5 debido a la hidrólisis del metal en soluciones con pH más altos. Por lo que se ajusta a un pH de 4,63 para realizar las pruebas de adsorción.

Se asegura una capacidad de adsorción de 1,35 miligramos de cromo por cada gramo de nanopartícula en 40 minutos, alcanzando el punto máximo en la última prueba con un valor de capacidad de 1,395 miligramos de cromo por cada gramo de nanopartícula.

4.2.1 MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN

Con la curva construida podemos analizar mediante el modelo de Lagergren el comportamiento de la cinética en el cual se detalla que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la cantidad de adsorbato (solución de cromo) en el equilibrio y la cantidad de adsorbida en un tiempo determinado (fisorción).

Tomando en cuenta que la cantidad en equilibrio es la capacidad de adsorción en el tiempo óptimo, se evidencia en la tabla 2 los datos que se obtuvieron de cada tiempo de agitación de las 5 muestras.

Tabla 2: Modelo cinético de pseudo primer orden.

Tiempo (min)	$q_t \left(\frac{mg}{g} \right)$	$\log (q_e - q_t)$
5	0,634	-0,118
9	1,077	-0,497
14	1,327	-1,168
35	1,367	-1,550
90	1,395	-3,892

Graficando los datos de la tabla anterior se obtiene la siguiente recta:

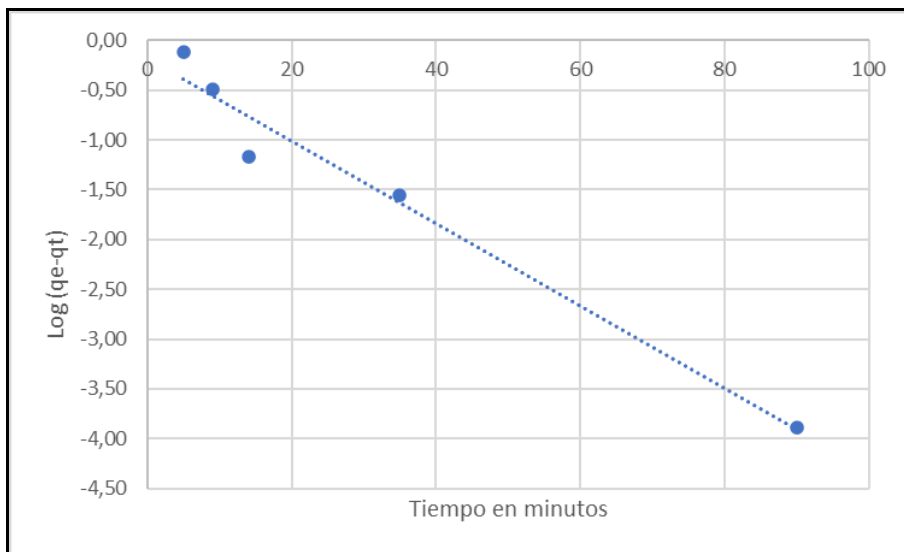


Figura 8: Modelo cinético de pseudo primer orden.

La figura 8 muestra como se comporta la cinética de pseudo primer orden en función del tiempo, A partir de la recta se obtiene la siguiente ecuación:

(5)

$$y = -0,0414x - 0,1779$$

Y a partir de la pendiente obtenida, con el modelo de Lagergren tenemos que la constante k_1 es:

$$k_1 = -(-0,0414) \cdot 2,303 \quad (6)$$

$$k_1 = 0,0953 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

Con la constante obtenida se puede analizar el comportamiento de la velocidad de adsorción del metal.

4.2.2 MODELO PSEUDO SEGUNDO ORDEN

Ya obtenido el primer modelo, se realiza el modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho). A diferencia del anterior acá tenemos un modelo que describe procesos de adsorción en donde la tasa de adsorción depende más de la cantidad de adsorbato que falta por adsorber (quimisorción).

Al igual que el caso anterior se toma el mismo valor de q_e , obteniendo la tabla 3, la cual explica como queda la función del modelo cinético de pseudo segundo orden a distinto tiempo:

Tabla 3: Modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tiempo (min)	$q_t \left(\frac{mg}{g} \right)$	$\frac{t}{q_t}$
5	0,634	7,890
9	1,077	8,357
14	1,327	10,548
35	1,367	25,606
90	1,395	64,522

Graficando se obtiene la siguiente recta:

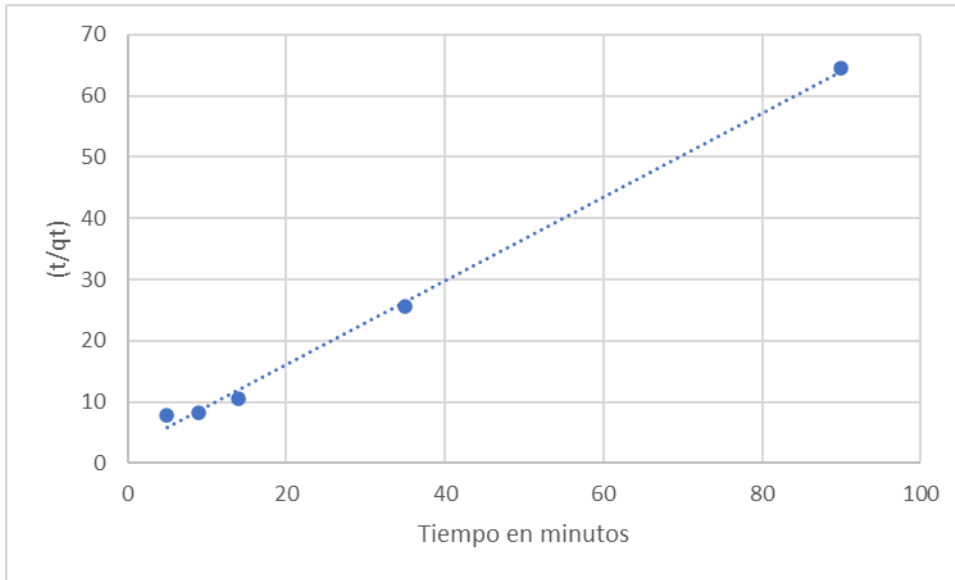


Figura 9: Modelo cinético pseudo segundo orden

A partir de la figura 9, gráfico que muestra como se comporta la química de reacción de la adsorción, se obtiene la siguiente ecuación de la recta:

$$y = 0,685x + 2,4228 \quad (7)$$

Con la pendiente es posible calcular el valor de q_e y k_2 a partir del modelo de pseudo segundo orden:

$$q_e = \frac{1}{0,685} = 1,459 \left(\frac{mg}{g} \right) \quad (8)$$

Luego, se obtiene el valor de la constante de velocidad k_2 :

$$k_2 = \frac{1}{(2,4228 \cdot 1,459^2)} = 0,193 \left(\frac{g}{min \cdot mg} \right) \quad (9)$$

La cinética de pseudo primer orden muestra como la tasa de adsorción es proporcional a la concentración del cromo sin adsorber en el área superficial de la nanopartícula, demuestra que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de adsorbato y su afinidad con la superficie de la nanopartícula. Mientras que el modelo cinético de pseudo segundo orden es utilizada porque

ocurre una reacción química y se forman enlaces entre el cromo y las nanopartículas. Para determinar cual es la cinética que sigue la adsorción de cromo con las nanopartículas se evalúa el coeficiente de compensación (R^2) y el que sea mas cercano a 1 es la cinética que predomina. A partir de los cálculos la cinética de pseudo segundo orden describe mejor la cinética de adsorción, por lo que el proceso es de naturaleza química por lo que hay una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente.[24]

4.3 VARIACIÓN DE pH

El pH es un factor indispensable en la adsorción de cromo porque afecta directamente a la superficie de las nanopartículas, donde los grupos funcionales se ionizan y por otra parte también afecta a la especiación del cromo. A pH bajo es mejor la interacción entre el adsorbato (cromo) y el adsorbente, al usar pH mayores que 4,5 comienza a precipitar el cromo, por lo que ya no se puede llevar a cabo el experimento debido a que la precipitación produce un sólido insoluble que no interactúa con las NPs de óxido de hierro.

A continuación se presenta la tabla 4, con los datos obtenidos a distintos pH:

Tabla 4: variación porcentaje de remoción a distintos pH.

tiempo (minutos)	pH	qt	% Remoción
40	2,01	0,2705314	2,194
40	3,00	1,21904762	9,523
40	3,60	1,04	8,405
40	4,00	5,73658537	58,426

El comportamiento de la solución de cromo con las nanopartículas se observa en el siguiente gráfico:

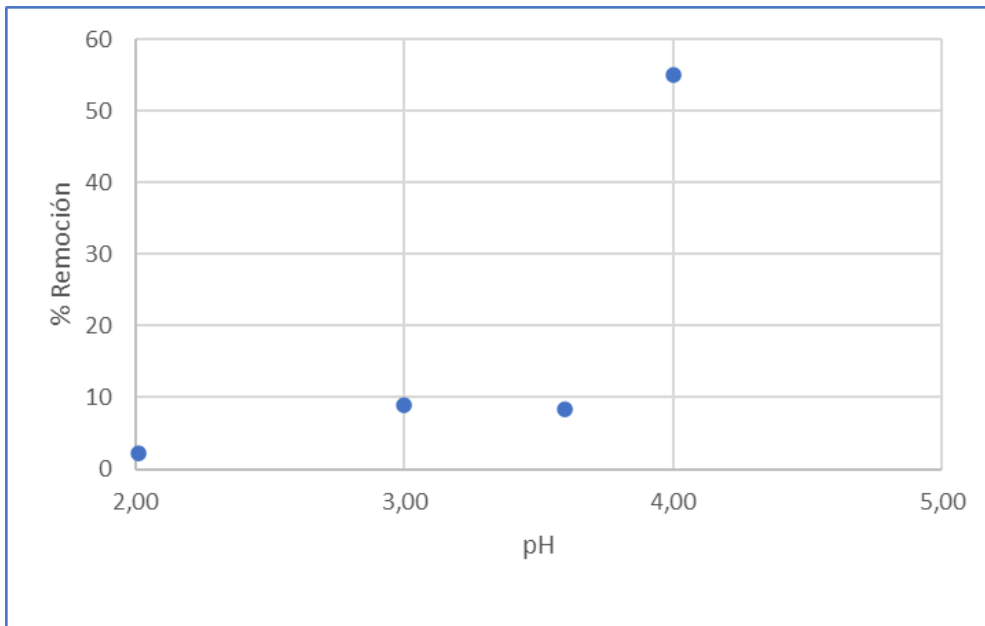


Figura 10: Porcentaje de remoción de cromo a diferentes pH.

En la figura 10, se observa que desde el pH 2 hasta 3,1 hay comportamiento exponencial, sin embargo, desde un pH 3,1 hasta 3,5 hay una leve baja en la curva y posteriormente aumenta el porcentaje de remoción. La eficiencia depende en gran medida, de los iones de concentración de hidrógeno. Se debe considerar la carga superficial del adsorbente, a pH bajo la repulsión electrostática será mayor durante la adsorción de los iones metálicos del cromo, al aumentar el pH hay una disminución de las cargas positivas en los sitios de adsorción, lo que mejora la adherencia de los metales.

La caída de la remoción a pH 3,5 es por un punto crítico donde hay competencia de iones, del cromo y la desprotonación parcial de las nanopartículas específicamente en ese punto lo que pudo afectar directamente a la baja en la curva y posteriormente se equilibra la interacción entre el cromo y la superficie del adsorbente aumentando la adsorción hasta un porcentaje de 55% de remoción aproximado.[25]

4.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Continuando con las experiencias se realizaron 5 pruebas para determinar la influencia de la masa del adsorbente (en este caso las nanopartículas de óxido de hierro). Estas consistieron en la agitación a un tiempo de 40 minutos de soluciones con una masa de nanopartículas variable dentro de un rango de 20-80 mg, las cuales estaban sometidas a una solución de 37,5 ppm de cromo a un pH cercano a 4,5.

A partir de los resultados obtenidos en la experiencia anteriormente descrita se obtiene la tabla 5 que muestra el porcentaje de remoción a diferentes masas:

Tabla 5: porcentaje de remoción a distintas masas de adsorbente.

Tiempo (min)	Masa (mg)	%Remoción
40	20	12,727
40	40	38,659
40	50	42,801
40	70	70,217
40	80	70,809

Con los datos de la tabla se obtiene el siguiente gráfico:

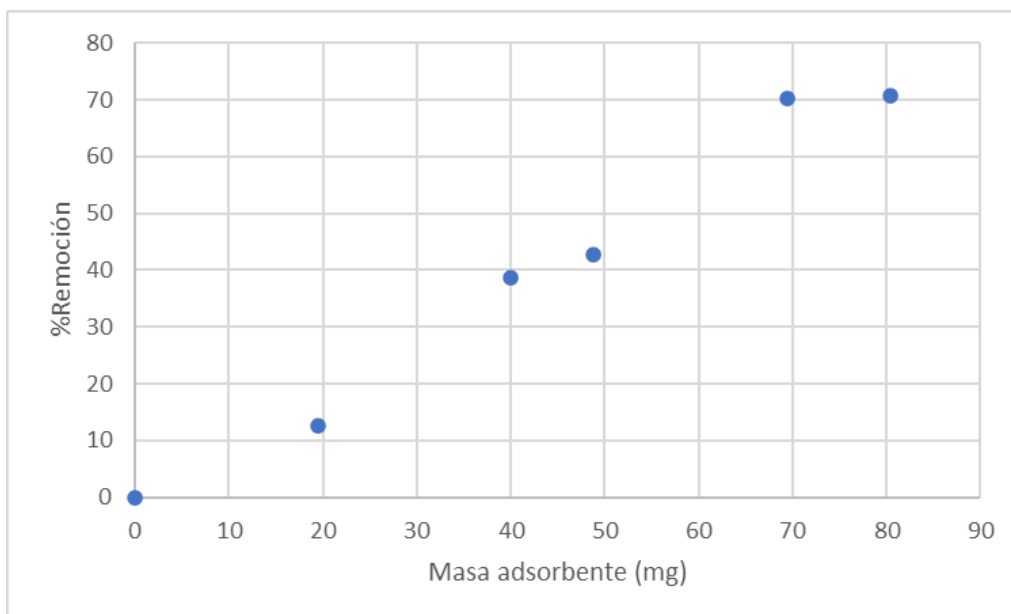


Figura 11: Porcentaje de remoción a distintas masas de adsorbente.

En la figura 11, se muestra que el grado de adsorción aumenta al aumentar la masa del adsorbente en la solución por el aumento de sitios activos que permiten al adsorbato tener mas lugares disponibles para adherirse, al haber menos cantidad de nanopartículas, no tiene espacio suficiente disponible por lo que la mayor cantidad de cromo queda en la solución y no es adsorbido, a esto le aumenta la complejidad por la aglomeración de nanopartículas que ocurre al momento de agitación disminuyendo aún más el espacio activo para el cromo. por esto es que a mayor cantidad de nanopartículas es mayor la eficiencia y el porcentaje de remoción a pesar de que haya una aglomeración.[26]

4.5 ADSORCIÓN SOLUCIÓN CROMO Y PLOMO

Con las soluciones de cromo y plomo obtenidas a 20 ppm cada una, y transcurrida la agitación durante un tiempo de 50 minutos, con los datos obtenidos se construyó la siguiente tabla:

Tabla 6: Porcentaje de remoción para soluciones de cromo y plomo.

[] Cr (mg/L)	[] Pb (mg/L)	Masa (mg)	% Remoción Cr	% Remoción Pb
16,4	13,1	19,8	18,000	34,500
16,4	12,6	20,1	18,000	37,000

La tabla 6 muestra el porcentaje de plomo y cromo en un tiempo de agitación de 50 minutos para dos muestras.

A partir de los datos anteriores se construyó el siguiente gráfico.

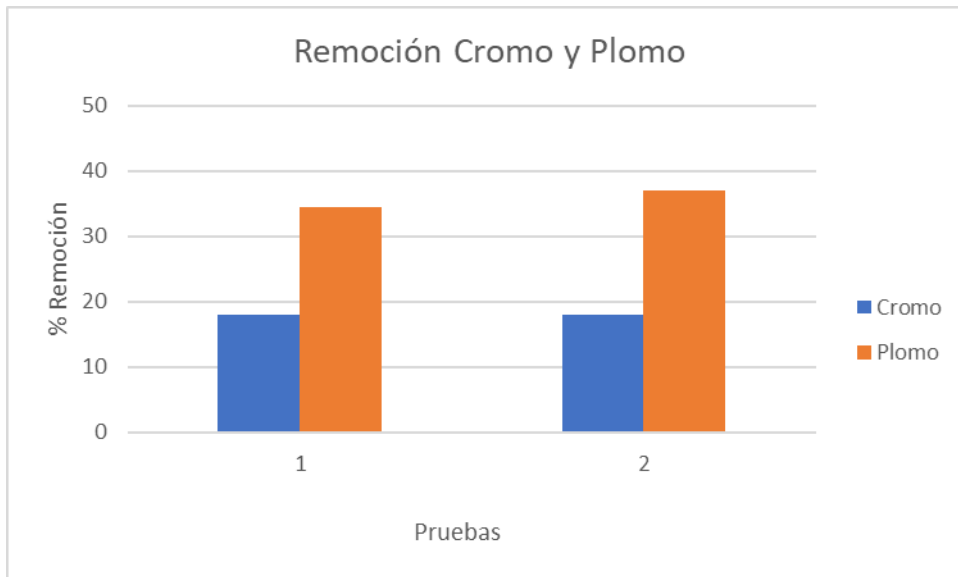


Figura 12: Porcentaje de remoción para soluciones de cromo y plomo.

En la figura 12 se observa que las pruebas realizadas en donde se sometió la solución que contenía 4 ml de cromo y 4 ml de plomo a 20 ppm cada una, demostró una mayor remoción por parte del metal de plomo. Donde el cromo alcanza una remoción cercana a un 20% en ambas pruebas y el plomo teniendo remociones de casi el doble alcanzando 34% y 37% respectivamente.

5. COSTOS DE EJECUCIÓN

En el siguiente apartado se da a conocer los costos aproximados de los recursos utilizados en el laboratorio al igual que de los reactivos y finalmente de el análisis químico que se realizó en cada prueba enviada.

Tabla 7: costos de ejecución

Gasto	Cantidad	Precio	Fuente
Insumos			
Jeringas desechables	100	\$6.490	La casa del guante
Guantes de nitrilo	100	\$3800	Universidad Católica de Valparaíso
Agua destilada	3 Litros	\$13.000	Universidad Católica de Valparaíso
Filtros de jeringa (25 nm)	100	\$24.990	Universidad Católica de Valparaíso
Reactivos			
<i>NaOH</i>	1 gamo	\$12.000	Universidad Católica de Valparaíso
<i>HNO₃</i>	1 litro	\$13.000	Universidad Católica de Valparaíso
<i>FeCl₃6H₂O</i>	10 gramos	\$20.000	Universidad Católica de Valparaíso
<i>FeCl₂4H₂O</i>	7 gramos	\$73.500	Universidad Católica de Valparaíso
<i>Cr</i>	1 litro	\$50.000	Universidad Católica de Valparaíso
Análisis Químico			
Adsorción atómica	-	-	Universidad Católica de Valparaíso

La tabla 7 muestra los diferentes suministros utilizados durante los experimentos de laboratorios realizados durante el proceso de investigación, estos divididos en los insumos, reactivos y análisis químico, con un precio aproximado de cada uno, teniendo en cuenta que cada elemento fue adquirido por la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Católica de Valparaíso.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Respecto a la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro se obtuvieron partículas con propiedades magnéticas, con las cuales se pudo llevar a cabo las pruebas de adsorción. Con el análisis TEM se observó que estas tenían tamaños cercanos a 25 nm, considerado un tamaño favorable, esto debido a que a menor tamaño de partícula se obtiene una mayor área de contacto. Además, mediante la difracción de rayos X se descubrieron maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) y magnetita (Fe_3O_4), ambas son útiles para los procesos de adsorción de metales pesados.

En cuanto a las pruebas de adsorción se tuvo en la primera experiencia que el tiempo de cinética es de 40 minutos, dado que un tiempo mayor significaría una remoción constante, por lo que a dicho tiempo se asegura una adsorción significativa para las posteriores pruebas. Un tiempo menor al mencionado puede resultar en una capacidad de adsorción baja y pérdida de reactivos y materiales utilizados en la experiencia. Cabe destacar que se acondiciono las soluciones de cromo debido a que un pH cercano a 1, las nanopartículas no actúan de manera eficaz debido a la protonación de estas. Lo que significa que pierden su carga negativa y se vuelven más positivas. Por lo que se aumenta el pH con una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$), teniendo soluciones con un pH cercano a 4 para la realización de las pruebas de cinética de adsorción. Además, la velocidad de agitación es un parámetro importante debido a que influye en la tasa de adsorción por lo que se sugiere velocidades altas para lograr una mejor remoción [27].

Para las pruebas de variación de pH se comprueba que la protonación de las nanopartículas ocasiona que su eficacia disminuya a pH con valores muy ácidos por lo que a partir de un pH mayor a 2 se observó un leve aumento con inestabilidad en valores entre 3 y 3,5 en la escala de pH, para luego tener un aumento notorio sobre ese rango y alcanzar remociones de casi un 60% para las soluciones de cromo. No se realizaron pruebas con pH mayores a 4 debido a que existe una hidrólisis de la solución de cromo, las cuales se forma un precipitado que no puede adsorberse, por lo que se inhabilita la acción de las nanopartículas.

En el estudio de la adsorción para distintas masas de adsorbente se pudo notar que, a medida que aumenta la masa de nanopartículas, conlleva también un aumento de la remoción del metal pesado. Esto debido a que los iones de cromo tienen más superficie en donde puedan ser atraídas y adsorbidas, sin embargo, se alcanza un 70% de remoción en las dos penúltimas pruebas, sin un aumento significativo a mayor masa de adsorbente. Esto se debe a que se alcanza una saturación

de los sitios activos del adsorbente, lo que repercute considerablemente en la remoción, ya que si se añade más cantidad de nanopartículas no aumentaría la adsorción de cromo en solución. La ocupación de los sitios más eficientes ya estaría con iones y los sitios restantes no presentan una afinidad de igual magnitud para la atracción de los iones restantes, por lo que se vería reflejado en una remoción casi constante a mayor masa de adsorbente y misma concentración de adsorbato.

El modelo de pseudo primer orden se asocia con la adsorción en cuanto a la cantidad de metal pesado disponible en solución, por lo que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de iones de cromo, siendo un proceso de fisisorción. Mientras que el modelo de pseudo segundo orden relaciona la velocidad de adsorción con la afinidad química que existe entre el adsorbato y el adsorbente, creando enlaces químicos entre las nanopartículas y los iones de cromo (quimisorción). Siendo este último modelo el que mejor se ajusta a las pruebas debido a que hay una correlación más cercana a 1, y teniendo en cuenta que los metales pesados tienen una interacción química fuerte en la adsorción.

Para las soluciones donde se mezclaron dos metales, siendo estos el cromo y plomo, se pudo apreciar que el plomo se comporta de manera más eficaz frente a las nanopartículas de óxido de hierro, incluso superando por casi un doble la remoción de cromo. Esto podría deberse por los sitios activos ya que el ion de plomo tiene mayor afinidad debido a que tiene menor carga y sus interacciones son más estables en comparación al cromo trivalente. Otra característica que puede asociarse es su radio iónico el cual es mayor y en solución podría desplazar los iones de cromo, ocasionando que las nanopartículas tengan mejor adsorción hacia estas debido a que preferentemente interaccionan con cationes de mayor radio.

7. CONCLUSIONES

En las pruebas más recientes, las nanopartículas sintetizadas demostraron tener capacidad magnética al atraer y reducir la concentración de cromo en las pruebas de adsorción que se realizaron en el laboratorio

El diagrama de predominancia indica que las nanopartículas mejoran su eficacia según el pH de la solución utilizada; esto se explica porque las nanopartículas no tienen afinidad en ambientes muy ácidos. Es importante señalar que, debido a que las especies se hidrolizan, no se trabaja con soluciones muy básicas.

La transmisión electrónica de microscopía que se utilizó permitió tener la distribución de tamaño y verificar que a un tamaño de 25 nm si era efectiva una adsorción de cromo suficiente para demostrar la afinidad de éste con las nanopartículas y no fue posible obtener una remoción mayor al 58 %, las NPs de tamaño reducido proporcionaron una mayor área superficial activa para atraer al cromo.

Las isotermas de adsorción confirma que hay una adsorción en la monocapa y una interacción específica entre los sitios activos y el cromo, lo que concluye que hay una alta afinidad, por lo que permiten cuantificar la máxima capacidad que tiene la nanopartícula para adsorber el cromo.

Los cálculos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden deducen que la cinética que sigue la investigación es de acuerdo con la de segundo orden y argumente que la adsorción ocurre por interacción química de reacción entre las nanopartículas y los iones de cromo, implicando que la adsorción depende directamente de la cantidad de sitios activos hayan de las nanopartículas.

Se cumple el objetivo general señalado inicialmente “evaluar la capacidad de reducción de la concentración de metales pesados en el agua mediante la adsorción selectiva con nanopartículas de óxido de hierro, con el objetivo de cumplir con los estándares ambientales y minimizar la toxicidad que estos metales pesados representan para el medio ambiente”, se logró la remoción efectiva de un 55% de cromo bajo condiciones del laboratorio, lo que asegura que las nanopartículas son una buena opción para la remoción de éste metal de las aguas para poder disminuir la contaminación ambiental, son un adsorbente válido, sobre todo porque no tiene mayor complejidad de uso, pueden ser guardadas fácilmente para realizar las pruebas que sean necesarias, con poca

cantidad (en este caso 4 gramos) se puede lograr evaluar el comportamiento con el cromo varias veces, aproximadamente unas 50 veces.

El cromo presenta una adsorción menor en comparación con metales como el plomo, por lo que debe profundizarse aún más su interacción con otros metales en solución. Debido a que cada catión posee diferentes características a pesar de su carga positiva, tales como el radio iónico, el que juega un papel importante al presentarse ambos metales en solución.

8. RECOMENDACIONES O SUGERENCIAS

Hasta ahora, los estudios demostraron una metodología sólida y una comprensión clara del proceso de adsorción de cromo mediante nanopartículas de óxido de hierro. Las siguientes son sugerencias y recomendaciones para mejorar los resultados obtenidos y optimizar el progreso del proyecto si se quiere continuar con el mismo y continuar la investigación:

- 1) Evaluar la relación entre las propiedades físicas de las nanopartículas y su capacidad de adsorción para identificar mejoras potenciales en el proceso de síntesis, a pesar de que se comprobó que a pH 4,5 aproximadamente hay presencia de adsorción, falta determinar bien como afecta la temperatura en el proceso.
- 2) Verificar la eficacia de la técnica de filtración utilizada y considerar el uso de métodos de separación que sean mas eficaces, como la centrifugación, para evitar la pérdida de nanopartículas y mejorar la precisión del análisis.
- 3) Para asegurar que las NPs no interfieran con los resultados analíticos, se puede realizar controles de calidad en las muestras filtradas.
- 4) Asegurar que todo el procedimiento sea bajo una seguridad estricta de laboratorio y el manejo de los elementos sea el adecuado.
- 5) Evaluar el método de desorción de las nanopartículas después de la adsorción y considerar su regeneración mediante lavado químico o térmico para mejorar la sostenibilidad del proceso.
- 6) Incluir a expertos en áreas específicas (química de superficies, toxicología ambiental) para obtener opiniones y mejorar la calidad del proyecto.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. J. K. Moore, S. C. Doney, D. M. Glover, and I. Y. Fung, "Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean," *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, vol. 49, no. 1–3, pp. 463–507, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0967-0645(01)00109-6.
2. R. Goswami et al., "Potential arsenic–chromium–lead Co-contamination in the hilly terrain of Arunachal Pradesh, north-eastern India: Genesis and health perspective," *Chemosphere*, vol. 323, p. 138067, May 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138067.
3. M. Manna and S. Sen, "A mechanistic evaluation for total removal of toxic hexavalent and trivalent chromium from water by oxygen vacancy-engineered nanocomposite," *J Environ Chem Eng*, vol. 12, no. 1, p. 111755, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.JECE.2023.111755.
4. R. Bhateria and R. Singh, "A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, Oct. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100845.
5. Á. de J. Ruíz-Baltazar, S. Y. Reyes-López, M. de L. Mondragón-Sánchez, A. I. RoblesCortés, and R. Pérez, "Eco-friendly synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models," *Results Phys*, vol. 12, pp. 989–995, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2018.12.037.
6. F. Lu and D. Astruc, "Nanomaterials for removal of toxic elements from water," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 356, pp. 147–164, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.ccr.2017.11.003
7. J. Yang et al., "Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, Mar. 01, 2019. doi: 10.3390/nano9030424.
8. M. Hemmati, M. Rajabi, and A. Asghari, "Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances," *Microchimica Acta*, vol. 185, no. 3, Mar. 01, 2018. doi: 10.1007/s00604-018-2670-4 35

9. R. M. Tomno, J. K. Nzeve, S. N. Mailu, D. Shitanda, and F. Waswa, "Heavy metal contamination of water, soil and vegetables in urban streams in Machakos municipality, Kenya," *Sci Afr*, vol. 9, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.sciaf.2020.e00539.
10. S. Rajendran et al., "A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review," *Chemosphere*, vol. 303, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135146.
11. F. Saleem Ahmed Khan *et al.*, "Magnetic nanoparticles incorporation into different substrates for dyes and heavy metals removal-A Review", Springer Nature, Sep.2020 doi: 10.1007/s11356-020-10482-z/Published.
12. A. U. Rehman et al., "Toxicity of heavy metals in plants and animals and their uptake by magnetic iron oxide nanoparticles," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321. Jan. 01, 2021. doi: 10.1016/j.molliq.2020.114455.
13. M. S. Bhuyan, M. A. Bakar, M. Rashed-Un-Nabi, V. Senapathi, S. Y. Chung, and M. S. Islam, "Monitoring and assessment of heavy metal contamination in surface water and sediment of the Old Brahmaputra River, Bangladesh," *Appl Water Sci*, vol. 9, no. 5, Jul. 2019, doi: 10.1007/s13201-019-1004-y.
14. M. A. Tahooun, S. M. Siddeeg, N. S. Alsaiani, W. Mnif, and F. Ben Rebah, "Effective heavy metals removal from water using nanomaterials: A review," *Processes*, vol. 8, no. 6. Jun. 01, 2020. doi: 10.3390/PR8060645.
15. F. Almomani, R. Bhosale, M. Khraisheh, A. kumar, and T. Almomani, "Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP)," *Appl Surf Sci*, vol. 506, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144924.
16. L. Li, F. Wang, Y. Lv, J. Liu, D. Zhang, and Z. Shao, "Halloysite nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles enhanced adsorption removal of heavy metal using electrospun membranes," *Appl Clay Sci*, vol. 161, pp. 225–234, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.CLAY.2018.04.002.
17. H. Xu, H. Yuan, J. Yu, and S. Lin, "Study on the competitive adsorption and correlational mechanism for heavy metal ions using the carboxylated magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs-

COOH) as efficient adsorbents,” *Appl Surf Sci*, vol. 473, pp. 960–966, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.006.

18. N. Kataria and V. K. Garg, “Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: Regeneration and mechanism,” *36 Chemosphere*, vol. 208, pp. 818–828, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.022.

19. K. Nithya, A. Sathish, P. Senthil Kumar, and T. Ramachandran, “Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni(II) ions,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 59, pp. 230–241, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.10.028.

20. S. Mahanty, A. Sarkar, P. Chaudhuri, and G. Krishna Darbha, “Mycosynthesized magnetic iron-oxide nanoparticles for the remediation of heavy metals – An insight into the mechanism of adsorption, process optimization using algorithmic approach and its application for the treatment of groundwater,” *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 20, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.enmm.2023.100854.

21. A. A. Bhutto et al., “Biosynthesis and Analytical Characterization of Iron Oxide Nanobiocomposite for In-Depth Adsorption Strategy for the Removal of Toxic Metals from Drinking Water,” *Arab J Sci Eng*, vol. 48, no. 6, pp. 7411–7424, Jun. 2023, doi: 10.1007/s13369-022-07477-y. [

22. S. Xue et al., “Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe₃O₄ nanoparticles with oxidized humic acid,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 616, May 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126333.

23. K. A. Al-Saad, M. A. Amr, and M. Al-Sulaiti, “Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water,” 2012.

24. M. Claros, J. Kuta, O. El-Dahshan, J. Michalička, Y. P. Jimenez, and S. Vallejos, “Hydrothermally synthesized MnO₂ nanowires and their application in Lead (II) and Copper (II) batch adsorption,” *J Mol Liq*, vol. 325, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.115203.

25. A. K. Bhattacharya, S. N. Mandal, and S. K. Das, “Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 123, no. 1–2, pp. 43–51, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.06.012.

26. T. K. Sen, M. Mohammad, S. Maitra, and B. K. Dutta, "Removal of cadmium from aqueous solution using castor seed hull: A kinetic and equilibrium study," *Clean (Weinh)*, vol. 38, no. 9, pp. 850–858, Sep. 2010, doi: 10.1002/clen.200900246

27. R. Geremias, C. Pelissari, N. Libardi, D. Carpiné, and R. H. Ribani, "Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics," *Ciencia Rural*, vol. 53, no. 10, 2023, doi: 10.1590/0103-8478cr20210914.

10. ANEXOS

10.1 ADSORCIÓN SOLUCIÓN CROMO Y PLOMO

Pruebas para cinética de adsorción: Se realizaron una serie de pruebas para la obtención de la cinética óptima de adsorción, los resultados se observan en la siguiente tabla en donde la capacidad de adsorción es la variable relevante en esta prueba.

Tabla 8: capacidad de adsorción de las nanopartículas a distintos pH

concentración final (mg/L)	Tiempo (min)	nanopartículas (mg)	Capacidad de adsorción (mg/g)
30,8	5	20,2	0,6336
29,6	9	20,7	1,0821
28,8	14	21,3	1,3521
28,4	35	20,5	1,5609
28,8	90	19,5	1,47692

Pruebas de variación de pH: En las siguientes tablas se muestran las pruebas para variación de pH en la adsorción de Cromo (III), esta prueba consiste en una variación de 4 puntos en un rango entre 2-4 en la escala de pH.

Tabla 9: Porcentaje de remoción de cromo a un mismo tiempo.

Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Tiempo (min)	Masa nanopartículas (mg)	Porcentaje de Remoción (%)
31,9	31,2	40	20,7	2,1943
33,6	30,4	40	21	9,5238
34,5	31,9	40	20	7,5362

26,7	12	40	20,5	55,0561
------	----	----	------	---------

Tabla 10: Porcentaje de remoción de cromo a un mismo tiempo (repetición).

Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Tiempo (min)	Masa nanopartículas (mg)	Porcentaje de Remoción (%)
31,9	31,4	40	19,7	1,5673
33,6	30,6	40	20,5	8,9285
34,5	31,6	40	20,8	8,4057
26,7	11,1	40	19,6	58,4269

Pruebas de variación de isothermas de adsorción: En las siguientes tablas se muestran las pruebas para variación de masa de adsorbente para la adsorción de Cromo (III), esta prueba consiste en una variación de 5 puntos en un rango entre 20-80 mg.

Tabla 11: Porcentaje de remoción de cromo a un mismo tiempo.

Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Tiempo (min)	Masa nanopartículas (mg)	% Remoción
50,7	28,8	40	19,5	12,727
50,7	31,1	40	40	38,659
50,7	29	40	48,8	42,801
50,7	15,1	40	69,5	70,217
50,7	14,8	40	80,4	70,809

10.2 CARTA GANTT.

Se adjunta Carta Gantt realizada en microsoft Project.

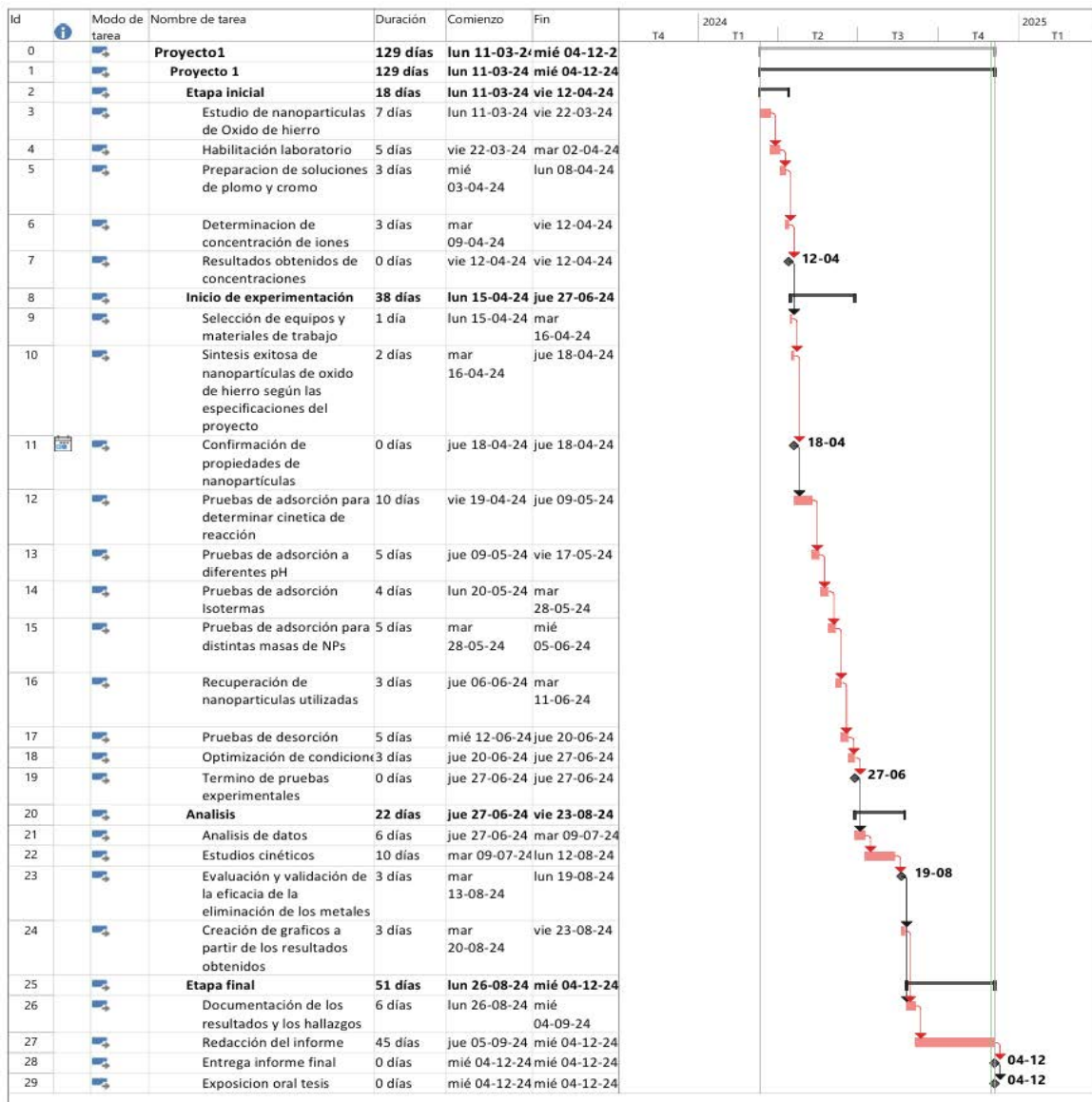


Figura 13: Carta Gantt para proyecto de título.

