



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S.C.**

---

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS CON PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS SINTETIZADAS POR AACVD Y SU  
APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ARSENICO  
EN EL AGUA PARA CONSUMO HUMANO**

---

**TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN  
CIENCIA Y TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Presenta:**

**Blanca Elizabeth Monárrez Cordero**

**Directora de Tesis:**

**Dra. Patricia Amézaga Madrid**

**Chihuahua, Chih., Diciembre 2011**

## ***DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS***

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en el corazón. Sin importar en donde estén o si algunas vez llegan a leer estas dedicatorias, quiero darles las gracias por formar parte de mi vida, por todo lo que me han brindado y todo lo aprendido.

Gracias a mi familia por todo su apoyo, confianza, esfuerzo que siempre han depositado en mí, que sin importar la distancia siempre han estado a mi lado. A mi padre que amo con todo el corazón, que siempre me enseñó a luchar por los sueños y a ser una persona independiente, a mi madre por siempre estar conmigo y a mi hermano que es mi adoración.

Agradezco de todo corazón a una persona dedicada, sencilla, que me ha enseñado tanto mi querida asesora: Dra. Patricia Amezaga Madrid y al Dr. Mario Miki Yoshida que con todos sus conocimientos hizo posible este proyecto.

Pero sobre todo a mi dios, porque hiciste realidad este sueño, por todo el amor con el que siempre me rodeas y porque nunca me sueltas de tu mano.

## **RESUMEN**

La contaminación de arsénico en las aguas que se destinan para el consumo humano es un problemática a nivel mundial que varios países enfrentan, en América han reportado la existencia de población expuesta crónicamente a concentraciones de arsénico en agua de consumo humano, superiores a las previstas por la normatividad de los países. La presencia de arsénico está relacionada a enfermedades cardiovasculares y cáncer de piel. Existen tecnologías o métodos convencionales para remover arsénico del agua con eficiencias de 70 a 99%, sin embargo los productos secundarios a la remoción son grandes áreas de lodos y se necesita de alto consumo de energía e infraestructura para removerlos y llevarlos a su destino final. Por lo que es necesario optar por alternativas o rutas de remoción de este material y una de ellas es el uso de la Nanotecnología, propiamente utilizar Nanomateriales en forma de Nanopartículas que sirvan con adsorbentes de este material en particular.

La síntesis de nanopartículas de magnetita ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación recientes, con un enfoque emergente en aplicaciones en el medio ambiente. En investigaciones anteriores, sustancias de grado reactivo se han utilizado como fuente de hierro en la síntesis de nanopartículas de magnetita, que presenta un desafío económico para la aplicación de esta tecnología en áreas como el agua y el tratamiento de aguas residuales.

Por todo lo anterior en el presente estudio se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de hierro, sintetizadas por la técnica AACVD (Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol), se analiza su morfología, elementos presentes (MEB, TEM), sus fases presentes (DRX), se determina por BET el área superficial, se evalúan sus propiedades magnéticas, y además se hace un diseño experimental de contacto con arsénico tri y pentavalente para observar el grado de remoción del arsénico por parte de las nanopartículas en agua tridestilada. Los análisis de arsénico se determinaron por Absorción atómica, obteniendo resultados óptimos (100 % de remoción) y promisorios para la aplicación de las nanopartículas a nivel industrial.

## **INDICE GENERAL**

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 GENERALIDADES.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2 ORIGEN DEL ARSÉNICO EN EL AGUA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.3 EXPOSICIÓN AL ARSÉNICO.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.4 NORMATIVIDAD.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 MÉTODOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1 ADSORCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 COAGULACIÓN FILTRACIÓN.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.3 ALUMINA ACTIVADA.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.4 OSMOSIS INVERSA.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.5 INTERCAMBIO IÓNICO.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.6 NANOFILTRACIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.7 ABLANDAMIENTO CON CAL.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 GENERALIDADES DEL FIERRO COMO ADSORBENTE.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.1 FERRITA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4 NANOTECNOLOGÍA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.1 NANOMATERIALES.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.2 NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.3 SISTEMAS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.3.1 MICRO-EMULSIÓN.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.3.2 SISTEMAS COLOIDALES.....</b>	<b>15</b>

<b>2.4.3.3 FASES ACUOSAS.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4.4 APLICACIONES DE NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4.5 NANOMATERIALES MAGNÉTICOS.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5 TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE PARTÍCULAS NANOMETRICAS.....</b>	<b>17</b>
<b>2.5.1 AACVD O SPRAY PIROLISIS COMO METODO DE SINTESIS.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5.2 AACVD.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5.3 MORFOLOGIAS A PARTIR DE LA FORMACIÓN DE LAS GOTAS.....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.4 CARACTERISTICAS DE LA SOLUCION PRECURSORA.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5.5 PARÁMETROS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.6 CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA SÍNTESIS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.7 VENTAJAS DE LA TÉCNICA AACVD.....</b>	<b>23</b>
<b>2.6 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6.2 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.....</b>	<b>25</b>
<b>2.6.3 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMICIÓN.....</b>	<b>26</b>
<b>2.6.4 MAGNETOMETRO DE MUESTRA VIBRANTE.....</b>	<b>26</b>
<b>2.6.5 METODO BET.....</b>	<b>26</b>
<b>2.6.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATOMICA.....</b>	<b>28</b>
<b>3. HIPÓTESIS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3 EQUIPO.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.1 MATERIAL.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.2 REACTIVOS .....</b>	<b>34</b>

<b>3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>35</b>
<b>3.4.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.2 TÉCNICA AACVD.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.3 MONTAJE DEL SISTEMA DE SÍNTESIS.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.4 LAVADO DE NANOPARTÍCULAS .....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.5 SECADO DE NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.6 MEDICIONES DE TEMPERATURAS DEL HORNO.....</b>	<b>39</b>
<b>3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.1 EXPERIMENTOS INICIALES DE SINTESIS.....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.2 EXPERIMENTOS DE SINTESIS DE NANOPARTICULAS.....</b>	<b>40</b>
<b>3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.1 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.2 FASES PRESENTES: RAYOS X.....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.3 MORFOLOGÍA Y ELEMENTOS PRESENTES MEB.....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.5 MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.6 ÁREA DE SUPERFICIE POR MÉTODO BET.....</b>	<b>43</b>
<b>3.7 PRUEBAS DE CONTACTO NANOPARTÍCULAS-ARSÉNICO.....</b>	<b>43</b>
<b>3.8 CARACTERIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN LAS NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>45</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SAL PRECURSORA.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2.1 POR MEB.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3 DISTRIBUCION DE TAMAÑO.....</b>	<b>49</b>

<b>4.4 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA POR EDS EN EL MEB.....</b>	<b>50</b>
<b>4.5 OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA: CAMBIO DE PARÁMETROS.....</b>	<b>51</b>
<b>4.6 TAMAÑO DE CRISTAL EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y FLUJO DE AIRE.....</b>	<b>55</b>
<b>4.7 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....</b>	<b>56</b>
<b>4.8 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....</b>	<b>59</b>
<b>4.9 PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....</b>	<b>62</b>
<b>4.10 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET.....</b>	<b>63</b>
<b>4.11 RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE ARSENICO.....</b>	<b>65</b>
<b>4.12 ADSORCIÓN DE ARSENICO EN LAS NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>69</b>
<b>4.9 CONCLUSIONES.....</b>	<b>71</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>73</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1. Distribución de los especies de arsénico en función de pH- pE .....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 2. Distribución de los especies de en función de pH- p .....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 3. Movilidad de arsénico en presencia de hierro en función de pH- pE.....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 4. Muestra los tipos de distribución de la gota en el substrato.....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 5. Tipos de isothermas de adsorción.....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 6. Sistema AACVD, componentes para la síntesis de las nanopartículas ..</b>	<b>37</b>
<b>Figura 7. Componentes de la técnica AACVD en otro horno más pequeño.....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 8. Pruebas de contacto nanopartículas arsénico.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 9. Agua antes y después de someterse a campo magnético.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 10. Muestra de magnetita en forma de polvo.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 11. Análisis termo-gravimétrico del cloruro ferroso tetra hidratado.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 12. Micrografía del MEB nanopartículas sintetizadas a 0.1 M.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 13. Micrografía del MEB nanopartículas sintetizadas a 0.01 M .....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 14. Dispersión de tamaño de nanopartículas sintetizadas a 0.1M.....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 15. EDS de nanopartículas sintetizadas a 0.01 M.....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 16. EDS de nanopartículas sintetizadas a 0.1 M.....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 17. Micrografía de nanopartículas sintetizadas a 0.01 M en el MEB.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 18. Micrografía a 0.01 M y 0.75 lt/min de argón.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 19. Nanopartículas sintetizadas a 0.5 lt/min y 0.01 M.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 20, (a-c) Micrografías de nanopartículas a 0.05M y flujos de argón de 1.0, 0.75, 0.05 litros/min respectivamente.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 21 (a-c) Resultados obtenidos, con 1, 0.75 y 0.5 litros/min de argón.....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 22 (a-c) muestran el tamaño del cristal a diferentes concentraciones, 0.01, 0.05 y 0.1M.....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 23 Micrografía del TEM de nanopartículas sintetizadas a 0.01 molar.....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 24 Micrografía del TEM de nanopartículas sintetizadas a 0.05 M.....</b>	<b>57</b>

<b>Figura 25</b>	<b>Micrografía del TEM de nanopartículas sintetizadas a 0.1 M.....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 26.</b>	<b>Difractograma de nanopartículas sintetizadas a 0.01 M.....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 27.</b>	<b>Difractograma de nanopartículas sintetizadas a 0.05 M.....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 28.</b>	<b>Difractograma de nanopartículas sintetizadas a 0.1 M.....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 29.</b>	<b>Difractograma de nanopartículas sintetizadas a 0.01, 0.05 y 0.1 M .....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 30.</b>	<b>Curva de histéresis de nanopartículas de magnetita.....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 31.</b>	<b>Isoterma de nanopartículas de magnetita por el método BET.....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 32.</b>	<b>Distribución de poros de nanopartículas de magnetita por el método BET.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 33.</b>	<b>Micrografía tomada por microscopia de electrones secundarios y su LDS donde se muestra la presencia de arsénico.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 34.</b>	<b>Micrografía tomada por microscopia de electrones secundarios y su LDS donde se muestra el arsénico adherido en la nanopartículas.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 35.</b>	<b>Micrografía tomada por microscopia de electrones secundarios y su LDS donde se muestra el arsénico adherido en la nanopartículas.....</b>	<b>70</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1. Límites de arsénico permitidos en algunos países e instituciones.....</b>	<b>6</b>
<b>Tabla 2. Diseños experimentales de síntesis de nanopartículas.....</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 3. Condiciones óptimas de síntesis de nanopartículas.....</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 4. Condiciones de contacto de nanopartículas-arsénico.....</b>	<b>44</b>
<b>Tabla 5. Concentraciones iniciales de As y agua previa a la remoción.....</b>	<b>65</b>
<b>Tabla 6. Concentraciones de As<sup>+5</sup> y Fe después de la remoción.....</b>	<b>66</b>
<b>Tabla 7. Concentraciones de As<sup>+3</sup> y Fe después de la remoción.....</b>	<b>66</b>
<b>Tabla 8. Concentraciones iniciales de As y agua previa a la remoción.....</b>	<b>67</b>
<b>Tabla 9. Concentraciones de As<sup>+5</sup> y Fe después de la remoción.....</b>	<b>67</b>
<b>Tabla 10. Concentraciones de As<sup>+3</sup> y Fe después de la remoción.....</b>	<b>68</b>

## 1.- INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico (As) en el agua para consumo humano ha sido un serio problema en diversas partes del mundo. El As generalmente está presente en la naturaleza en forma orgánica e inorgánica. La forma orgánica del As es la menos dañina para el ser humano [1]. El arsénico inorgánico está presente como arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ) y arsenato ( $\text{As}^{+5}$ ) y es altamente tóxico para el ser humano [2].

La presencia de As en el ambiente y en las fuentes de agua es debido a factores naturales de origen geológico a las actividades antropogénicas que involucran la explotación de metales por fundición y en menor proporción en la agricultura.

El consumo crónico de agua con altos contenidos de As a incrementado el riesgo para el desarrollo de enfermedades cardiovasculares, diabetes, varios tipos de cáncer y la mortalidad en los seres humanos. La organización mundial de la salud tiene un límite en los niveles máximos de contaminación de As en el agua de 0.010 ppm. En varios países de América Latina como Argentina, Chile, México, El Salvador, Nicaragua, Perú y Bolivia, por lo menos 4 millones de personas beben en forma permanente agua con niveles altos de arsénico, lo que se ha convertido en un problema de salud pública. En México, la presencia del As se debe a que está dentro del cinturón volcánico con suelos ricos en este metal que contaminan los mantos freáticos. Otra fuente de contaminación es el uso de plaguicidas órgano arsenicales empleado desde 1945 [3].

En los estados de la República, la presencia de As en el agua para consumo humano es un problema que se presenta en los acuíferos de Durango, Coahuila, Zacatecas, Morelos, Aguascalientes, Chihuahua, Puebla, Guanajuato, San Luis Potosí y la Región Lagunera donde se han detectado concentraciones superiores a lo señalado por la NOM-127SSA1 (0.05 ppm) de As [3]. Chihuahua presenta niveles de arsénico por encima de la norma antes descrita, estos resultados se han demostrado por medio de estudios de arsénico en los pozos locales y se ha demostrado que supera por mucho el límite permisible [4], por lo que es una necesidad importante eliminar el arsénico del agua para consumo humano.

Existen en la actualidad varios métodos convencionales para remover metales tóxicos como precipitación, [5] evaporación, [6] extracción con disolventes, [7] intercambio iónico, [5] ósmosis inversa, [8] o separación de membrana, electrodiálisis, [9] y métodos electroquímicos entre ellos la precipitación y adsorción [10].

En el caso del cuidado al medio ambiente se ha visto en la necesidad de la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. Una nueva ruta o alternativa de remoción de estos materiales la ofrece la aplicación de la nanotecnología, ciencia encargada de sintetizar materiales de tamaño nanométrico con propiedades diferentes o mejores a las de los materiales en bulto.

La aplicación de materiales nanoestructurados, en la actualidad es un tema de interés que atrae a profesionales de diferentes áreas (físicas, químicas, biológicas, ambientales, etc.), esto se debe a que dichos materiales presentan propiedades que permiten una gran variedad de aplicaciones: en sensores de gases, celdas de combustible, electrodos transparentes, localizadores de tumores, adsorbentes, entre otros [11]. Es por esto que en los últimos años, se ha pretendido crear una ruta de remoción de elementos tóxicos empleando materiales nanoestructurados, uno de estos materiales son las nanopartículas metálicas que han atraído gran interés y han sido ampliamente utilizadas como adsorbentes por sus propiedades únicas como su pequeño tamaño de partícula que aumenta la relación superficie-volumen, además de que son muy prometedoras para su aplicación en el ámbito de la preconcentración y eliminación de contaminantes presentes en suelo y agua[12]. Estos contaminantes pueden ser metálicos o no metálicos, pero tóxicos presentes en el agua, que pueden ser retirados por los métodos convencionales existentes [13].

Por todo lo anterior este trabajo presenta una investigación en la síntesis de nanopartículas con propiedades magnéticas por la técnica AACVD (depósito químico de vapor asistido por aerosol), su caracterización microestructural física y química y su aplicación en la remoción de As en agua para consumo humano.

## **2.- MARCO TEORICO**

### **2.1.- GENERALIDADES**

#### **2.1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL**

El As es un elemento presente tanto en agua superficial como en agua subterránea en pequeñas cantidades, pero lo suficiente para causar efectos adversos en la salud, ha sido temática de gran interés a nivel mundial debido a la aparición de enfermedades relacionadas a este elemento, identificándose la magnitud del problema a partir de que se diagnosticaron enfermedades y envenenamientos en diferentes poblaciones [9]. Existen casos de millones de personas afectadas en diversas partes del mundo, como en Bangladesh en Asia, en la India, China, Taiwán y Vietnam, en América, la población esta siendo afectada en países como Chile, Argentina, México, el Salvador, y Perú [14]. En México se ha detectado la presencia de As en cuerpos subterráneos de agua que se utilizan para abastecimiento de la población, como en la Comarca Lagunera comprendida en el estado de Coahuila y Durango, así como Hidalgo, Guanajuato, Zacatecas Morelos y el estado de Chihuahua. Localmente los municipios mas afectados son Delicias, Meoqui, Camargo y Jiménez donde se alcanzan concentraciones de As hasta 1 ppm [15].

Esta problemática del As es crítica debido a que los pozos de abastecimiento del agua subterránea de los municipios del estado presentan concentraciones que superan el limite máximo permisible de la NOM-127 SSA1 que es de 0.025 ppm. La presencia de As en varios acuíferos de la zona centro y sur del estado de Chihuahua es de origen natural debido principalmente a la situación geológica del estado [11].

#### **2.1.2 ORIGEN DEL ARSENICO EN EL AGUA**

El arsénico (As) es un elemento muy común en el aire, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes y conservadores de la madera). Se puede encontrar en aguas subterráneas y en aguas superficiales. Sin embargo, es más frecuente en aguas subterráneas, porque el mineral que se encuentra en el subsuelo, al estar durante un largo periodo de tiempo en contacto con el agua, termina por disolverse. Este proceso de disolución, por ser largo, produce altas concentraciones del metaloide en el agua [16].

El As se encuentra en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta comúnmente como oxianiones con As en dos estados de oxidación,  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{As}^{+5}$ , y con menos frecuencia como  $\text{As}^0$ ,  $\text{As}^{-1}$  y  $\text{As}^{-2}$ .  $\text{As}^{+5}$  aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). El As(III) aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y sus correspondientes productos de disociación ( $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ). Aunque tanto el  $\text{As}^{+5}$  como el  $\text{As}^{+3}$  son móviles en el medio, es precisamente el  $\text{As}^{+3}$  el estado más lábil y biotóxico [17].

El estado de oxidación del As, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox y el pH). De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado  $\text{As}^{+5}$  predomina sobre  $\text{As}^{+3}$ , encontrándose fundamentalmente como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a valores de pH bajos (inferiores a 9), mientras que a pH más alto, la especie dominante es  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). En condiciones reductoras a pH inferior a 9, predominará la especie neutra [18].

En general, la forma pentavalente del arsénico  $\text{As}^{+5}$  tiende a predominar frente a la forma trivalente  $\text{As}^{+3}$  en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. Las concentraciones y proporciones relativas de  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{As}^{+5}$  dependen de la entrada de As en el sistema, las condiciones redox y la actividad biológica. Por ejemplo, la presencia de arsenito puede ser mantenida en condiciones de óxido por reducción biológica del mismo [19]. Por otra parte, la cinética de las reacciones redox es muy lenta por lo que las relaciones  $\text{As}^{+5}$  y  $\text{As}^{+3}$  observadas en muchas ocasiones no corresponden exactamente con las condiciones redox del medio, reflejando desequilibrio termodinámico.

Las formas orgánicas de As suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacteria, algas). Las formas orgánicas dominantes son el ácido dimetilarsínico (DMAA,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ ) y el ácido monometilarsónico (MMAA,  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ), donde el arsénico está presente, en ambos casos, como  $\text{As}^{+5}$  [20]. Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con

contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales. A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual genera una afección de carácter más local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por As que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, etc. [21].

### **2.1.3 EXPOSICIÓN AL ARSENICO**

El As es un elemento extremadamente tóxico para el organismo humano. Y no solo en concentraciones altas, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas de As (por ejemplo, por ingestión de agua) tiene efectos negativos crónicos para la salud.

Es uno de los metales más tóxicos, es producido a una tasa de casi 60.000 toneladas por año. La forma  $As^{+3}$  es la más tóxica y se deposita primariamente en el sistema respiratorio. La excreción ocurre fundamentalmente a través de la orina, si bien también se realiza por la mudanza natural de la piel y la transpiración [16].

En general, el agua potable posee una concentración muy pequeña de As. El arsénico también está presente en cantidades muy bajas en productos como el vino y los mariscos. Esta es la razón por la que se debe tener en cuenta el régimen alimentario al determinar la exposición al As. Las rutas primarias de exposición al As son la ingestión y la inhalación. El As tiende a acumularse en la piel, el cabello y las uñas. Se elimina principalmente a través de la orina, unos cuantos días después de la ingestión y esto puede causar dolores estomacales. La exposición a esta sustancia se detecta principalmente a través de la medición del As en la orina.

La exposición aguda al As puede causar muerte, fiebre, anorexia y agrandamiento del hígado [22]. La exposición crónica produce el envenenamiento del sistema nervioso, daño hepático y enfermedad vascular periférica, lo cual podría causar gangrena en los miembros inferiores. Esta afección es conocida más frecuentemente como "enfermedad del pie negro" y fue un fenómeno que se manifestó en Taiwán a raíz de la contaminación con arsénico de los abastecimientos de agua potable. Además, la exposición crónica produce cáncer de la piel y cáncer de pulmón. Se ha asociado

también con leucemia, cánceres de riñón y de vejiga, dermatitis, hiperpigmentación y queratosis (o queratosis arsenical) [23]. Por eso, el As en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. Es por lo anterior, que ha llevado a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (Directiva 98/83) o la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) a establecer la reducción del límite del contenido de As en agua de consumo de 0.050 a 0.010 ppm, lo mismo sucede en el país de México donde a partir del año 2001 hasta el 2005 se estableció en la NOM-127-SSA1 una disminución gradual del límite permisible de As desde 0.05 a 0.025 ppm [24].

#### 2.1.4 NORMATIVIDAD

La gran mayoría de los países solo adoptan como límite máximo permisible de As en el agua el valor guía establecido por la OMS 0.01 ppm, ocasionando que gran parte de sus territorios con aguas subterráneas queden fuera del área de consumo. Por otro lado se sabe que estas normas buscan proteger la salud humana pero antes de adoptarla hay que tener en cuenta las características propias de cada región por ello antes de fijar límites permisibles hay que tener en cuenta las características de cada región evaluando variables locales y dinámica poblacional, los límites permisibles de As en cada país varía como se muestra a continuación en la tabla 1, [24].

PAIS /ORGANIZACION	As (ppm)	PAIS /ORGANIZACION	As (ppm)
Argentina	0.05	Francia	0.05
Canadá	0.025	Alemania	0.04
México	0.025	India	0.05
EPA	0.01	China	0.05
OMS	0.01	Taiwán	0.05
USA	0.01	Unión Europea	0.01

Tabla 1. Límites de arsénico (As) permitidos en algunos países e instituciones.

## **2.2 MÉTODOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO: ADSORCIÓN**

En los últimos años se ha estado trabajando en medios específicos para la adsorción de As, para ser usados como medios filtrantes, en los cuales el As en forma de ión es absorbido en el interior del mismo atraído por fuerzas quelantes, logrando la co-precipitación con el óxido metálico en el interior del medio. En la mayoría de los casos el arsénico queda atrapado en la matriz sin poder salir.

Generalmente este medio consiste en un óxido/hidróxido metálico (óxido de hierro) en forma granular con una porosidad específicamente alta para favorecer la adsorción del agua en los poros. Es decir que se realicen dos procesos físicos al mismo tiempo adsorción y filtración. Este método de tratamiento consiste en la sencilla solución de colocar el medio absorbente en recipientes y usarlo hasta agotar la capacidad del mismo. Este método requiere poca atención y el residuo es nulo en efluentes, pudiéndose usarse el mismo en rellenos sanitarios. El tiempo de residencia del agua en el lecho debe ser entre los 3 y 5 minutos para ser efectivo.

El pH en el cual trabajan estos medios se ve favorecido a pH bajos (entre 5 y 7), ninguno de los medios trabajan a pH mayores de 9. La sílica en forma de iones compite por los sitios con el As, reduciendo los puntos de adsorción del medio. Así como la sílica, los fosfatos y sulfitos compiten con los sitios de adsorción del medio con el As.

La combinación de los efectos de interferencia de estos iones, junto con el pH puede reducir en un 90% la capacidad del medio adsorbente. Existen otros compuestos que también compiten en menor medida por los sitios. Estos pueden ser sulfatos y bicarbonatos u otros iones inorgánicos, algunos oxianiones (metales del grupo de transición con el oxígeno con carga negativas) [25].

Se han propuesto numerosos métodos para reducir el As del agua, tanto el de origen natural como el de origen antropogénico. No obstante, la inmensa mayoría suponen un alto costo, complicado uso y mantenimiento. Los tratamientos desarrollados describen diversos mecanismos mediante los cuales puede removerse el As, entre ellos cuando se combinan sus iones con metales como el hierro, el aluminio, principalmente, o el itrio y el lantano. Estos metales pueden adsorber el As ya que precipitan masivamente en forma de hidróxidos. Existen diferentes métodos de tratamiento para reducir el As

presente en el agua y alcanzar los niveles de los valores guía de agua para consumo humano. Debido a que el  $\text{As}^{+5}$  es más fácil de remover que el  $\text{As}^{+3}$ , el tratamiento se inicia con la oxidación del  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ . Los oxidantes más utilizados son: cloro, hipoclorito de calcio y permanganato de potasio.

### **2.2.1 COAGULACIÓN-FILTRACIÓN**

Es un proceso de tratamiento por el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración. El tipo y la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia del proceso. El rendimiento del sulfato de aluminio es ligeramente menor que el del sulfato férrico. A un pH de 7 o menor, ambos coagulantes tienen la misma eficiencia de remoción, sin embargo el sulfato férrico remueve mejor a un pH menor de 7. Se determinó que a dosis mayores de 20 mg/l de cloruro férrico ó 40 mg/l de sulfato de aluminio se alcanza una remoción de  $\text{As}^{+5}$  de más del 90 %. A bajas dosis de coagulantes la remoción de  $\text{As}^{+5}$  es menor [26].

### **2.2.2 ALUMINA ACTIVADA**

Es un tipo de intercambio iónico, donde los iones presentes en el agua son adsorbidos por la superficie oxidada de la alúmina activada. Es altamente selectiva para remover el  $\text{As}^{+5}$  y efectiva para tratar agua con alto contenido de sólidos disueltos totales. En la superficie de adsorción de la alúmina activada pueden interferir el selenio, fluoruro, cloruro y sulfato. Este método tiene alta remoción de arsénico a pH 8,2. La alúmina activada adsorbe preferentemente  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ( $\text{As}^{+5}$ ) más que  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ( $\text{As}^{+3}$ ) además de otros iones competitivos, tal como se muestra en la siguiente relación:  $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^- > \text{F}^- > \text{HSeO}_3^- > \text{TOC} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_3\text{AsO}_3$  [26].

### **2.2.3 OSMOSIS INVERSA**

Es un proceso para eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de As disuelto. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. El rendimiento del proceso con ósmosis inversa es afectado principalmente por la turbiedad, hierro, manganeso y sílice [27].

### **2.2.4 INTERCAMBIO IONICO**

Es un proceso físico y químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio (resina) por otros iones que se encuentran en solución. Remueve efectivamente el As en el rango de pH entre 8 y 9. No obstante, el selenio, fluoruro, nitrato y sólidos disueltos totales compiten con el As y afectan la duración del proceso. Las consideraciones que se tiene en este proceso comprende el pH, iones competitivos, tipo de resina, alcalinidad, concentración de As en el afluente, disposición de la resina y los regenerantes usados, efectos secundarios de la calidad del agua y los parámetros de diseño de la operación [28].

### **2.2.5 NANOFILTRACIÓN**

Es un proceso de separación líquida mediante membranas operadas bajo presión que permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas de peso molecular en el rango de 200 gr/mol a 1000 gr/mol. Se puede remover el  $As^{+5}$  y el  $As^{+3}$  disueltos en el agua. Con este método se alcanza hasta una remoción de 90% de arsénico disuelto en aguas subterráneas. Este proceso no es tan apropiado para tratar aguas superficiales debido al extensivo pretratamiento que se requiere para remover partículas sólidas o coloidales del agua. La remoción depende de los parámetros de operación, propiedades de la membrana y el estado de oxidación del arsénico [29].

### **2.2.6 ABLANDAMIENTO CON CAL**

Este método es efectivo para remover  $As^{+3}$  ó  $As^{+5}$  y la eficiencia de la remoción está en función del pH. Este método tiene un alto rendimiento para remover concentraciones de arsénico de 50 ppm; sin embargo para reducir a 1 ppm se necesita un tratamiento secundario. La remoción de  $As^{+5}$  es mayor al 90 % a un pH de 10.5 o más, siendo el pH

óptimo de operación mayor que 10.5. Por debajo del rango del pH óptimo la remoción disminuye a menos del 20%. En el sistema de ablandamiento con cal se produce una considerable cantidad de lodo [30].

### **2.3 GENERALIDADES DEL FIERRO COMO ADSORBENTE**

Hoy día existen en el mercado una gran variedad de óxidos de hierro natural y sintético, ambos pueden ser empleados como medio de adsorción del As, donde la selección de una u otra dependerá de la calidad en costo del material y del objetivo del uso.

El óxido de hierro natural, es un producto que se ha ido formando hace millones de años en la tierra, es extraído por medio de la minería. Existen diversos tipos de óxidos de hierro, los compuestos mas conocidos son la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), óxido de fierro ( $\text{FeO}$ ), hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) [31].

Por otro lado el óxido de hierro sintético es el resultado de reacciones químicas sometidas a ciertas temperaturas y presiones. Ambos óxidos de hierro son diversamente empleados en la industria como pigmentos, recubrimientos, esmaltes, cementos entre otros [32].

Respecto a los procesos de adsorción, los óxidos de hierro se puede decir que son excelentes materiales para remover diversos contaminantes. Cuando los compuestos de hierro entran en contacto con el agua se comportan como coloides positivos, y como tales tienen la capacidad de fijar por adsorción los iones con carga negativa. Entre las especies mas peligrosas que se adsorben con gran facilidad están las especies del cromo y del arsénico. Es así que los compuestos de hierro poseen la gran capacidad natural de depurar aguas contaminadas con elementos tóxicos como el As [33].

La información termodinámica del arsénico se resume en el diagrama pH-pE, figura 1, que muestra las especies de As y su distribución en el agua a una concentración total de  $10^{-5}$  mol/L de As. El diagrama pH vs pE es una herramienta clave para entender la movilidad del As en el agua subterránea y marcar guías para su eficiente tratamiento.



### **2.3.1 FERRITAS**

El término ferrita se ha utilizado ampliamente con diferentes sentidos. En Química se refiere a las sales  $MFe^{(2)}O$  o  $MFe_2O_4$ , para un metal M, mono o trivalente, en las que el hierro se presenta en su estado de oxidación +3; no obstante, en la nomenclatura química correcta estas sales reciben el nombre de ferratos. En siderurgia, ferrita es el nombre de la disolución sólida intersticial de una pequeña cantidad de carbono en hierro en la estructura de los aceros. Mientras, la acepción de uso más común se refiere a los óxidos magnéticos que contienen hierro como componente mayoritario; en este sentido se incluyen óxidos con diferentes estructuras: espinela, hexagonal, perovskita y granate y su aplicación principal se encuentra como materias primas para componentes electrónicos, imanes permanentes y como medios de registro magnético [35]. La clasificación de estos materiales atiende a dos criterios: las propiedades magnéticas y la estructura cristalina. Los materiales magnéticos duros se diferencian de los blandos en su estructura cristalina, que afecta a su comportamiento magnético. En la estructura hexagonal las interacciones magnéticas entre los cationes orientan al momento magnético total a lo largo del eje *c*; comportamiento diferente del de las ferritas blandas que, por tener estructura cúbica, todas sus caras son equivalentes y, por tanto, es muy fácil que se produzca el cambio de la dirección magnética de un eje a otro. La materia prima principal para la obtención de ferritas son los óxidos de hierro. Su producción mundial es de 800.000 ton/año, de las cuales 400.000 ton/año se destinan a la producción de pigmentos y las otras 400.000 ton/año a la fabricación de ferritas; de éstas, 300.000 ton/año se emplean para fabricar ferritas duras y 100.000 ton/año para fabricar ferritas blandas [36].

## **2.4 NANOTECNOLOGÍA**

### **2.4.1 NANOMATERIALES**

La nanotecnología involucra el diseño, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño a nivel nanométrico [37]. En tiempos recientes esta tecnología ha experimentado gran importancia debido principalmente a sus aplicaciones potenciales en diferentes áreas de la ciencia. La palabra nano es un término griego que se refiere a un orden de magnitud extremadamente pequeño, en la actualidad este término es usado para indicar una billonésima parte de un metro ( $10E-09$ ). Para que un material sea considerado como

nanomaterial, los clusters de átomos que lo forman tienen que tener un tamaño de 1 a 100 nm [38].

Los nanomateriales pueden ser producidos de diferentes materiales y de formas diversas (esferas, tubos, hilos, películas delgadas, etc.). A su vez, pueden ser clasificados en base al tipo de material en: metálicos, semiconductores y poliméricos [39]. Los metales a nivel nanométrico poseen propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, magnéticas, etc. que difieren significativamente de aquellas presentes a mayor escala [40]. Dichas propiedades están fuertemente relacionadas con el tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura de la partícula.

## **2.4.2 NANOPARTÍCULAS**

Una nanopartícula (nanopolvo, nanoracimo, o nanocristal) es una partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en los campos de biomédicos, ópticos, y electrónicos. Estos nanomateriales son clasificados generalmente como:

1. Materiales de base de carbón: con formas esféricas, elipsoidales o tubulares. Sus propiedades fundamentales son su reducido peso y su mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica.
2. Materiales de base metálica: nanopartículas de oro, plata o de metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otras cuya aplicación reside en la fabricación de puntos cuánticos o transistores de un solo electrón
3. Dendrímeros: polímeros nanométricos construidos a modo de árbol en el que las ramas crecen a partir de otras sucesivamente; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas (una propiedad útil para los procesos catalíticos).
4. Compositos: combinan ciertas nanopartículas con otras o con materiales de mayor dimensión; el caso de arcillas nanoestructuradas es un ejemplo de uso extendido.

Las nanopartículas pueden ser sintetizadas mediante una gran variedad de métodos, lo que permite obtener nanopartículas monometálicas o multimetálicas, teniendo un control de la composición atómica y del tamaño de las nanopartículas. Además, es posible preparar nanofilamentos. Estas nanopartículas y nanofilamentos se pueden emplear en un gran número de aplicaciones: pilas de combustible, catálisis heterogénea, electrocatálisis, pigmentos, etc, [41]. Debido a su gran área superficial, varios metales a escala nanométrica presentan propiedades adsorbentes, las cuales han impulsado el estudio de nanopartículas metálicas con la finalidad de utilizarlas como nuevos agentes

adsorbentes. Entre la variedad de adsorbentes que existen el fierro ha sido ampliamente utilizado para adsorber metales o sales del agua controlando la contaminación existente en ella.

### **2.4.3 SISTEMAS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS**

Existen diferentes tipos de sistemas o metodologías, que sirven como base para realizar síntesis de nanopartículas por diferentes técnicas, según los requerimientos de cada una de ellas, estas metodologías permiten tener nanopartículas con las características deseadas como forma, tamaño y composición.

#### **2.4.3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS EN MICROEMULSIÓN**

El uso de microemulsiones agua-aceite para la síntesis de nanopartículas es uno de los métodos más prometedores. La aplicación de esta tecnología permite sintetizar nanopartículas de muy diferente composición. La metodología de microemulsión ha sido aplicada para sintetizar nanopartículas de metal puro (Pt, Pd, Ir, Rh, Au, Ag, Cu), así como para sintetizar nanopartículas binarias (Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ir, Pt/Rh). La tecnología también puede ser usada para sintetizar nanopartículas multimetálicas. En el caso de nanopartículas binarias y multimetálicas, la composición atómica se puede modificar fácilmente en función de las necesidades. Además, esta metodología se puede usar para preparar distintos tipos de nanopartículas tales como SiO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, ZrO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CdSe, TiO<sub>2</sub>, etc.

El rango de tamaño de las nanopartículas puede ser controlado y variado entre 1-50 nm, dependiendo en gran medida del tipo de surfactante utilizado. La principal ventaja de este método radica en la posibilidad de obtener diferentes composiciones y tamaños.

Las propiedades catalíticas y electrocatalíticas de las nanopartículas depende del estado y la limpieza de su superficie. Por esta razón, es muy importante desarrollar algunos procedimientos de descontaminación que permitan limpiar la superficie de las nanopartículas sin modificar ni su estructura inicial ni su composición superficial. Esta descontaminación permite aplicar las nanopartículas con sus propiedades catalíticas y electrocatalíticas completas.

### **2.4.3.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS EN SISTEMAS COLOIDALES**

La síntesis de nanopartículas en sistemas coloidales es uno de los métodos mejor conocidos para sintetizar nanomateriales. Además, esta metodología permite, en algunos casos, sintetizar nanopartículas con algunas orientaciones/formas preferenciales y se sabe que la forma de las nanopartículas influye en sus propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y electrocatalíticas. Este hecho es especialmente importante cuando las nanopartículas se van a utilizar en reacciones catalíticas y electrocatalíticas que son especialmente sensibles a la estructura del catalizador. La aplicación de este método de electrocatálisis es un concepto realmente innovador. Este método tiene como principal ventaja que permite controlar la forma de las partículas. El tamaño de las nanopartículas varía entre 5-50 nm, y tiene una fuerte dependencia respecto al agente protector utilizado. Además, se pueden preparar de diferentes formas (cúbicas, tetraédricas, esféricas, octaédricas truncadas), lo que dará lugar a diferentes propiedades.

### **2.4.3.3 FASES ACUOSAS**

Mediante este método, el tamaño de partícula es muy superior al obtenido con otros sistemas (situado en torno a los 50-500 nm en función del tipo de agente reductor utilizado). Se han preparado nanopartículas en ausencia de agentes protectores, donde únicamente es necesario partir de la disolución que contiene a los precursores de la nanopartículas y un agente reductor ( $N_2H_4$ ,  $H_2(g)$ ,  $NaBH_4$  [42]).

### **2.4.4 APLICACIONES DE LAS NANOPARTICULAS**

La variedad de métodos existentes para la síntesis de nanopartículas, giran en torno al perfeccionamiento de materiales existentes y a la innovación de nuevos materiales. Sus aplicaciones pueden ser en base a sus propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas y electrocatalíticas. Se usan generalmente en catalizadores (dispersados y soportados) para baterías, pilas de combustible, electrodos de difusión de gas, materiales cerámicos, pigmentos, sensores, aplicaciones médicas y biológicas.

Las áreas específicas de interés incluyen tanto el desarrollo de sistemas micro electromecánicos (MEMS) y sensores basados en nanotecnología para el monitoreo medioambiental y el control preciso y rápido de procesos tanto como nuevos filtros nanoporosos para la eliminación de contaminantes gaseosos y partículas de corrientes de aire contaminadas. Existen catalizadores de nanopartículas para su uso en dispositivos de tratamiento con compuestos orgánicos volátiles y aplicaciones

relacionadas, nanomateriales de superficie para nuevos recubrimientos y aplicaciones medioambientales, nuevos instrumentos portátiles ligeros para detectar y cuantificar las nanopartículas, y tecnologías que reduzcan al mínimo la liberación de los nanomateriales en el medioambiente. Recientemente se ha desarrollado una nanopartícula que utiliza la luz y el calor para destruir tumores, además de ser orgánica y biodegradable. Este descubrimiento se ha realizado por investigadores del Hospital Princesa Margarita en Ontario (Canadá) y de otras instituciones también de otros países que han constituido un equipo numeroso y de diversas especialidades [43].

#### **2.4.5 NANOMATERIALES MAGNÉTICOS**

El área de superficie única de los materiales a nanoescala, ha llevado al avance en la aplicación y desarrollo de materiales nanométricos magnéticos. Estos materiales, presentan un comportamiento diferente a la magnetización a granel que a tamaño macrométrico. Cuando un material es magnéticamente duro, la regeneración de un filtro magnético es más difícil. En cambio materiales magnéticamente blandos con remanencia magnética baja y características súper paramagnéticas con remanencia magnética cero son los preferidos para aplicaciones de separación magnética. Las nanopartículas magnéticas pueden ser separadas en función de sus nanoestructuras ya que la facilidad de la dirección de la magnetización varía en función del ordenamiento de los átomos en la estructura magnética [44]. Teniendo en cuenta la amplia influencia de las fuerzas de arrastre hidrodinámico sobre los materiales a nanoescala, las propiedades magnéticas de un transportador pueden ser alteradas por el diseño de materiales según su aplicación. La interacción intrínseca de nanopartículas magnéticas con gradientes de campo magnético aplicado hace que estas partículas sean atractivas para usarse para transporte y separación de material adjunto que puede variar en tamaño.

Como resultado, las nanopartículas magnéticas han llamado la atención en los últimos años para desarrollar y entender los medios sintéticos para el control de su tamaño, su comportamiento y reactividad química. Al mismo tiempo su área de superficie, su ajuste de propiedades físicas y químicas permiten la preparación de nanopartículas magnéticas funcionalizadas que pueden ser específicas para algún tipo de contaminante. Ejemplo de esto son los nano-adsorbentes de hidróxido férrico, y los óxidos de magnetita incorporados con carbón que ayudan en la remoción de flúor y arsénico. También se han estudiado una serie de nano-adsorbentes magnéticos que se utilizaron para la

eliminación de iones metálicos como el Cr (VI), Cu (II), Co (II), Cd (II), As (V), As (III) y Hg (II) del agua y se encontró que en la mayoría de los casos las nanopartículas muestran una mayor eficiencia para la remoción de contaminantes metálicos [45].

El óxido de hierro con tamaño nanométrico es capaz de eliminar el arsénico 50-10 veces más que cuando su tamaño es del orden de unas cuantas micras. Las propiedades de adsorbentes mesoporosos magnéticos han abierto un nuevo campo en las aplicaciones de ingeniería. Varios tipos de materiales funcionalizados han sido preparados por el injerto de ligandos quelantes (es decir, mercapto, amino, etc) en la superficie de los apoyos para eliminar los iones metálicos de disoluciones acuosas [46].

En los últimos años, el estudio de los materiales metálicos a nanoescala para tratamiento de agua está siendo investigado a profundidad. Las partículas de fierro son muy eficaces para la transformación y desintoxicación de una amplia variedad de contaminantes ambientales comunes tales como solventes orgánicos clorados, pesticidas organoclorados, trinitrotoluenos, fenoles y herbicidas. Se ha demostrado que, junto con contaminantes orgánicos, los contaminantes inorgánicos aniónicos, tales como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  también puede ser degradados con nanopartículas de hierro. Se sabe que al aplicar un campo magnético las partículas tienden a agregarse y por lo tanto existe una pérdida de reactividad de la superficie cuando el campo se aplica. Sin embargo, la agregación depende de la intensidad de la aplicación del campo magnético y de la dirección de la organización de las nanopartículas. La fácil separación magnética de los óxidos de fierro ofrece avances a la tecnología casi en cualquier ámbito de la investigación ya que pueden ser empleados para la purificación de agua, eliminación de iones inorgánicos, eliminación de contaminantes orgánicos y eliminación de bacterias [47].

## **2.5 TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS**

Las partículas de tamaño nanométrico con propiedades únicas tales como alta reactividad, baja temperatura de sinterización, y amplia área superficial, han sido obtenidas mediante diferentes métodos como son aspersión pirolítica [48], descarga plasmática reactiva [49], depósito químico de vapor (CVD) [50], depósito de vapor electroquímico [51], depósito químico de vapor asistido por flama (FACVD) [52], depósito directo de nanopartículas [53], CVD asistido por aerosol (AACVD) [54], sol-gel [55], co-precipitación química, condensación de gas inerte, inmersión química, descarga plasmática, plasma por microondas y proceso de egleiter. Dentro de todos

estos métodos la aspersión pirolítica es un método atractivo para la preparación de partículas de tamaño nanométrico por la velocidad de producción, operación continua y uso de equipo relativamente simples.

También se han obtenido partículas nanométricas de óxido de zinc a partir de soluciones de acetato de zinc mediante el método FEAG (generación de aerosoles por ampliación de filtros), la desventaja de las partículas ultra finas por este proceso es la difícil recuperación debida a la baja presión de la cámara. Los materiales nanocristalinos son materiales novedosos que contienen cristales ultrafinos procesados mediante refinamiento extremo para incrementar la relación de límites elásticos de grano a grano del cristal [56].

### **2.5.1 ASPERCIÓN PIROLITICA**

Las partículas producidas mediante aspersión pirolítica son más uniformes en tamaño y composición que las producidas por otras técnicas, por la reacción a microescala de las gotas producidas de la sal precursora y la ausencia de un proceso de molienda. Adicionalmente materiales multicomponentes son fácilmente hechos mediante aspersión pirolítica donde cada gota contiene precursores en la misma estequiométrica como es deseado en el producto.

Se han producido diferentes materiales a partir de la técnica de aspersión pirolítica como partículas finas de alúmina mediante un aspersor ultrasónico a partir de soluciones acuosas de  $\text{AlCl}_3$  con concentraciones molares de 0.1 donde los rayos x muestran un material amorfo y la morfología obtenida en todos los casos es de partículas esféricas [57].

### **2.5.2 TECNICA AACVD**

El proceso de AACVD es una técnica empleada para la elaboración de polvos ultrafinos como óxidos o composites metálicos, con propiedades superconductoras, dieléctricas o piezoeléctricas. Por su sencillez y por ser una técnica económica resalta la AACVD, conocida comúnmente en nuestro medio como rocío pirolítico fue utilizada desde inicios de siglo, aproximadamente desde 1910, y más extensivamente durante la década de los 60, que no necesita de una infraestructura sofisticada para poder implementarse, además de que los materiales obtenidos por este método tienen propiedades comparables a los obtenidos por otras técnicas, en las cuales se necesitan costosos sistemas de alto vacío, fuentes de radio frecuencia o de control de gases. En los últimos

años ha vuelto el interés en esta técnica por su aplicabilidad en obtener de manera eficiente materiales nanoestructurados en polvo [58].

Para sintetizar las nanopartículas se usan sales precursoras y alcoholes por que a altas temperaturas se descomponen fácilmente formando óxidos que se depositan en diferentes substratos como se indica en la siguiente reacción.



La técnica consiste básicamente en producir una nube de gotas muy finas de una solución, formada por el material precursor y un solvente apropiado. Esta nube es transportada, por un gas vector (aire o argón), hasta una cámara con temperatura controlada, en la que se puede encontrar el substrato para la obtención de nanopartículas o simplemente un sistema de recolección del polvo obtenido.

La temperatura de la cámara o del substrato es el parámetro fundamental que controla la obtención del material. El valor específico depende del material que se quiere obtener y de los precursores utilizados, sin embargo de manera general podemos afirmar que éstas son relativamente bajas, del orden de 100 a 1000 °C, en comparación con las necesarias en métodos de estado sólido. En la cámara de reacción se deben producir sucesivamente (conforme la nube ingresa y se va calentando): la evaporación del solvente, la fusión o eventual sublimación del compuesto precursor, su evaporación o descomposición térmica, para que finalmente se produzca la reacción del (o los) elemento(s) de interés y la formación del material requerido [59].

Para que un método pueda considerarse como una técnica de depósito químico en fase de vapor, en el caso de películas delgadas la descomposición del producto precursor y la reacción pirolítica deben ser heterogéneas, cuando los vapores de estos compuestos difunden al contacto con el substrato caliente. Pero en caso de polvos como lo son las nanopartículas la reacción es en fase homogénea gas-gas. En el método de AACVD los compuestos precursores son sales en solución en un solvente y para un mismo compuesto precursor, varios fenómenos se pueden dar según la temperatura del substrato [60].

En el caso de películas delgadas a temperatura baja la solución precursora alcanza al substrato, el solvente se evapora dejando un precipitado seco que se divide en una fase homogénea y no existe un buen depósito. En la temperatura óptima el solvente se evapora, el precipitado se funde y se vaporiza, hay entonces difusión de los vapores

hacia el sustrato y producción de una reacción en fase heterogénea al contacto con el sustrato, este es el depósito clásico en fase de vapor. A mayor temperatura, la reacción química da lugar a una nueva fase con producción de partículas finas (polvo) que van a depositarse sobre el sustrato. Es necesario evitar el impacto sobre el sustrato de una gota de solución precursora y la evaporación prematura del sólido precursor. En efecto para una misma temperatura de depósito químico en fase gaseosa, si la distribución de tamaño de gota de la solución es muy amplia las gotas más grandes arribarán más frecuentemente sobre el sustrato en forma líquida y las más pequeñas se someterán a una descomposición prematura de fase [61]. Estas restricciones se eliminan en el caso de polvos, por ello es más fácil la síntesis de polvos, lo difícil es la recolección de los mismos, en este el tiempo de residencia en el reactor tiene que permitir la descomposición de todos los diferentes tamaños de gotas.

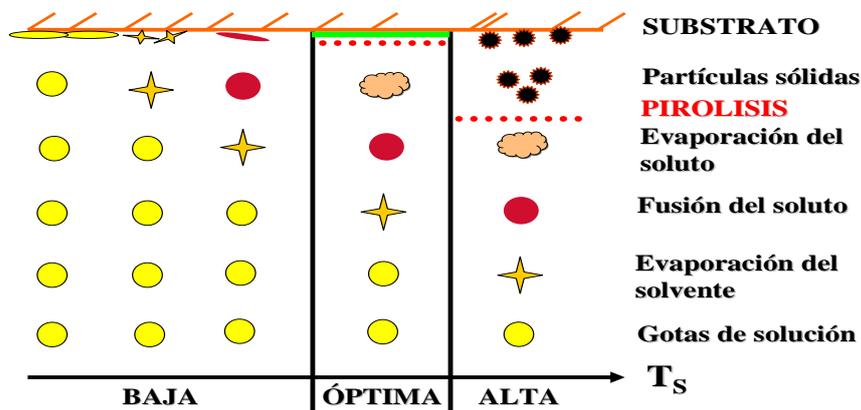


Figura 4. Muestra los tipos de distribución de la gota en el sustrato

Este proceso se lleva a cabo cuando una solución química generalmente acuosa, que contiene sales solubles de los átomos del compuesto deseado es atomizada y rociada mediante una cabeza atomizadora o pulverizadora sobre un sustrato o colector de polvos. Cada gota de rocío llega al colector efectuándose una reacción química pirolítica formando un cristal o cúmulos cristalinos del producto, cuando se alcanza la temperatura de cristalización. El sustrato o colector, proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica en la solución y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes seguida por una sinterización y recristalización del grupo de cristales, los productos de desecho y los solventes usados para formar la solución acuosa escapan en forma de vapor y no se incorporan en el

material formado, siempre y cuando exista una adecuada remoción de los productos de reacción.

Cuando una solución es atomizada, la solución generalmente acuosa es transformada en gotas finas usando un dispositivo de rocío y un gas portador, el cual puede o no jugar un papel activo en la reacción pirolítica. Los solventes líquidos usados para formar la solución sirven para llevar a los agentes reactivos y distribuirlos uniformemente sobre el área del substrato o recipiente colector durante el proceso. El fenómeno más importante en la técnica de aspersión pirolítica es la pulverización de la solución, es decir, la transformación de esta en gotas pequeñas por medio de una acción cortante que puede ser producida mediante un chorro de gas comprimido o mediante un aspersor ultrasónico, donde el gas es elevado y dirigido hacia una interfase gas-líquido, constituido por un conjunto de gotas de tamaño relativamente elevado, resultado de la cavitación gas-líquido de las vibraciones engendradas sobre la superficie del líquido.

Para que se lleve a cabo una reacción pirolítica es necesario que después de la pulverización el aerosol sea dirigido hacia la cámara de reacción caliente donde se forma el material deseado a través de la reacción pirolítica, bajo condiciones ideales, a medida que las gotas se aproximan al substrato colector caliente, los solventes usados tienden a vaporizarse dejando los compuestos no volátiles [62].

### **2.5.3 TIPO DE MORFOLOGIAS A PARTIR DE LA FORMACIÓN DE LAS GOTAS**

El amplio rango de morfologías obtenidas en las partículas a partir de diferentes soluciones, puede ser explicado mediante las diferencias en la saturación relativa de las soluciones molares. Si una gota de solución de determinada concentración y un tamaño relativo únicamente sufre evaporación durante el estado inicial de la aspersión pirolítica, entonces la gota original se contraerá a otro diámetro más chico, cuando la supersaturación de la sal llegue se precipitará. La gota es uniformemente distribuida durante la evaporación cuando la velocidad de evaporación del solvente es lenta. Sin embargo en el caso de la aspersión pirolítica donde la velocidad de evaporación es alta como resultado de la alta temperatura y de los cortos tiempos de residencia, la sal precipita y forma una costra en la superficie tan pronto como la solución se sobresatura. Después de la formación de la costra, alguna solución atrapada continua evaporándose, resultando en un incremento de la presión interna debida a los límites de permeabilidad

de la sal precipitada. La consecuente explosión de la gota con sal resulta en una segunda generación de gotas más pequeñas y restos de la capa de gota original esto lleva a la formación de partículas esféricas ahuecadas [63].

#### **2.5.4 CARACTERISTICAS DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA**

Las soluciones precursoras que se utilizan en la elaboración de materiales nanométrico mediante el proceso de aspersión pirolítica son primordiales, ya que contribuyen en gran parte a la fijación de las condiciones en la región química. Para la elección de la solución precursora se deben de tener en cuenta las siguientes consideraciones.

- 1.- Compatibilidad solvente soluto, es decir, que el solvente debe de ser capaz de provocar una disociación completa del soluto.
- 2.- Estabilidad química de la solución preparada a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 3.- En general la solución debe tener baja viscosidad y densidad, para garantizar una adecuada nebulización.

Además para garantizar una descomposición eficiente de la solución la temperatura de sublimación del compuesto precursor y de evaporación del solvente deben ser menor que la temperatura de reacción del proceso pirolítico, ya que este proceso se basa en la pirolisis de un compuesto disuelto en un solvente y es necesario que el solvente sea capaz de disociar completamente al compuesto precursor y formar únicamente complejos hidratados del mismo.

El solvente más usado es el agua, ya que generalmente satisface las especificaciones requeridas para llegar a una disociación completa de los solutos, sin embargo los alcoholes son otros tipos de solventes que han sido usados mas recientemente en el proceso de aspersión pirolítica con mezclas de agua ya que satisfacen en general las condiciones de disociación. La elección de uno u otro o mezcla de ambos va a depender de la solubilidad del compuesto precursor y el solvente.

Las sustancias químicas usadas en el proceso de aspersión pirolítica deben de ser solubles y proporcionar especies necesarias para producir el material deseado, mediante

una reacción química activada térmicamente. Los residuos de las sustancias químicas constituyentes y el solvente deben ser volátiles a la temperatura de trabajo. Como ya se mencionó, el solvente que más se utiliza es el agua, que en el caso de los óxidos metálicos, actúa como el agente oxidante más conveniente. Se ha probado que con relaciones equivalentes de agua:alcohol se requieren temperaturas más bajas para llegar a la reacción pirolítica, ya que la temperatura y el calor de evaporación de los alcoholes es mucho menor que el del agua.

Normalmente para las soluciones acuosas las concentraciones son de 0.01 a 0.1 molar. La concentración óptima está en función de la química de la reacción, condiciones de flujo y de las propiedades finales requeridas [64].

### **2.5.5 PARÁMETROS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS**

Para sintetizar un compuesto determinado, es necesario fijar una serie de parámetros, los cuales influyen en la velocidad de depósito y en las características del material obtenido y es necesario optimizarlos. El control preciso de éstos, son las condiciones de éxito de una operación en particular, en lo que se refiere a la reproducibilidad de las características de las nanopartículas. Los diferentes parámetros son: Naturaleza del precursor, solvente y gas de arrastre (inerte, reductor, oxidante), la concentración, pH, tipo de horno (plano, de cabeza, cilíndrico), y distribución de temperatura [65].

### **2.5.6 CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA SÍNTESIS**

Las características de las nanopartículas dependen en gran parte de las condiciones de operación durante el proceso como lo son la temperatura del horno, flujo de solución y del gas portador, tamaño y distribución de gota, velocidad y dirección de la solución y evaporación continua o intermitente. Si estas condiciones son las adecuadas se pueden obtener nanopartículas con distribución uniforme y de un tamaño deseado [66].

### **2.5.7 VENTAJAS DE LA TÉCNICA AACVD:**

La técnica AACVD, tiene gran importancia porque presenta ventajas como: utiliza metales nobles, tiene gran homogeneidad, alta calidad y pureza, trabaja con temperaturas relativamente bajas (200 – 1000 °C), dependiendo del precursor. La composición puede ser variable a voluntad, por lo que se pueden sintetizar: películas delgadas sobre vidrio o cerámicos, nanovarillas, nanotubos, grafenos y nanopartículas, de las que se puede tener control sobre el tamaño de la partícula, su distribución y

control sobre la cristalinidad, además de que se puede trabajar con cualquier óxido nano-estructurado simple o compuesto, puro o dopado [67].

## **2.6 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de análisis versátil y no destructiva para la identificación y determinación cuantitativa de las fases cristalinas presentes de los compuestos en muestras sólidas o en forma de polvos. Un cristal está formado por un conjunto de átomos que se repiten en una red tridimensional periódica según tres traslaciones independientes. Las propiedades de los materiales cristalinos depende de su composición química (qué tipo de átomos forman el conjunto de átomos que se repite y cuántos son) y de su estructura (cómo están colocados esos átomos y cómo se repiten para formar el cristal). Los materiales cristalinos se diferencian unos de otros ya sea por su composición, o bien, por su estructura.

Un compuesto con una composición y estructura definidas se conoce como fase cristalina. Así pues, la técnica de DRX nos permite distinguir una fase cristalina de otras y conocer su estructura. Tal identificación se alcanza comparando patrones de DRX obtenidos a partir de una muestra desconocida con relación a una base de datos internacional que contiene patrones de referencia de un gran número de materiales.

El fenómeno de la difracción de rayos x es el resultado de la interacción de un tipo específico de radiación (rayos x) con los átomos ordenados de los cristales. Se utilizan rayos x porque son del orden de las distancias interatómicas en los cristales  $1\text{Å}$  ( $\text{Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), lo que posibilita la aparición de fenómenos de interferencia y de direcciones de difracción. La interacción de los rayos X con los cristales se explica mediante la Ley de Bragg, que se resume a continuación. Si hacemos incidir un haz de rayos x sobre un cristal, observaremos la aparición de haces de rayos x difractados según direcciones discretas y características de dicho cristal de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin\theta .$$

En una interpretación sencilla de la Ley de Bragg, las familias de planos cristalográficos paralelos de un cristal se comportarían como “espejos” que “reflejan” los rayos x para algunos ángulos de incidencia determinados. Los ángulos ( $\theta$ ) para los que aparecen rayos x difractados dependen de la distancia que separa los planos cristalográficos ( $d$ ) y de la longitud de onda de los rayos x utilizados ( $\lambda$ ).

El equipo empleado para hacer éstas mediciones se conoce como difractómetro y sus resultados son expresados en términos gráficos por medio de un difractograma, el cual muestra el resultado de realizar un experimento de difracción en el que se miden las intensidades de los rayos x difractados por un cristal y los ángulos  $\theta$  donde aparecen. La aparición de un pico (o reflexión) en el difractograma indica que los cristales de la muestra tienen una familia de planos con una distancia interplanar tal que se cumple la ley de Bragg para la longitud de onda utilizada en el ángulo medido. Como en un cristal están definidos numerosos planos cristalográficos, en los difractogramas de una fase cristalina se observan diferentes picos para diferentes ángulos. Además, los picos tienen una intensidad variable, dependiendo de los átomos que componen el cristal y de su posición [68].

### **2.6.2 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los equipos más versátiles en el estudio y análisis de materiales. Se usa para caracterizar morfológicamente una amplia gama de compuestos, entre ellos, la nanopartículas. Es además, un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. Algunas de las ventajas que se encuentran al utilizar éste dispositivo como herramienta y no un microscopio óptico, se deben a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, lo que permite obtener mayor información sobre: la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material observado.

Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un MEB son: la profundidad de foco (depende completamente del instrumento y de las condiciones de operación), el ruido de la imagen (influye un poco la muestra) y la resolución (el equipo y la muestra tienen gran influencia). Con éste aparato se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por ello es útil para estudiar sus características morfológicas y topográficas (relieve), la ya mencionada composición química, el

espesor (viendo la muestra transversalmente), entre otros. Su principio de funcionamiento está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella [69].

### **2.6.3 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISIÓN**

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es un equipo que ha sido usado en todas las áreas de investigación por su habilidad para observar estructuras muy finas y detectar ínfimos elementos o compuestos. El principio de operación consta de irradiar una muestra delgada con un haz de electrones el cual viaja a través de un sistema de vacío para no ser desviado por el aire y las lentes magnéticas le ayudan a enfocarla y dirigirla hacia la muestra. La caracterización estructural y química de la muestra es dada al interpretar las interacciones del haz de electrones con la muestra. Estas interacciones producen varios tipos de señal que se identifican como electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos y transmitidos. Los retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra permitiendo tener una imagen topográfica de la misma. Los electrones absorbidos dan información sobre la resistividad de la muestra, los electrones que atraviesan la muestra se clasifican como transmitidos y difractados estos haces son los que forman la imagen que se ve en el TEM, razón por lo cual las muestras deben ser muy delgadas, al atravesar las muestras estos electrones llevan información sobre las características de la misma [70].

### **2.6.4 MAGNETOMETRO DE MUESTRA VIBRANTE**

El magnetómetro de muestra vibrante llamado también magnetómetro foner en honor a su inventor, se basa en el cambio de flujo magnético en una bobina cuando una muestra magnetizada vibra cerca de ella. El campo magnético oscilante de la muestra induce una fuerza electromotriz en las bobinas detectoras cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. [71].

### **2.6.5 METODO BET**

El método Brunauer-Emmet-Teller (BET), se basa en la adsorción de un gas inerte sobre una superficie. La teoría de BET dice que para poder determinar el área superficial es necesario determinar el número de moléculas del gas requeridas para

cubrir la superficie del sólido con una capa muy fina denominada monocapa. Esta condición se logra cuando la cantidad de gas adsorbido alcanza el equilibrio lo cual usualmente se da en un intervalo de presiones menores a una atmósfera. Los resultados se presentan como isothermas de adsorción, las que se obtienen graficando los volúmenes de gas adsorbidos a una temperatura constante y para distintas presiones relativas de gas. Existe 6 principales tipos de isothermas [72];

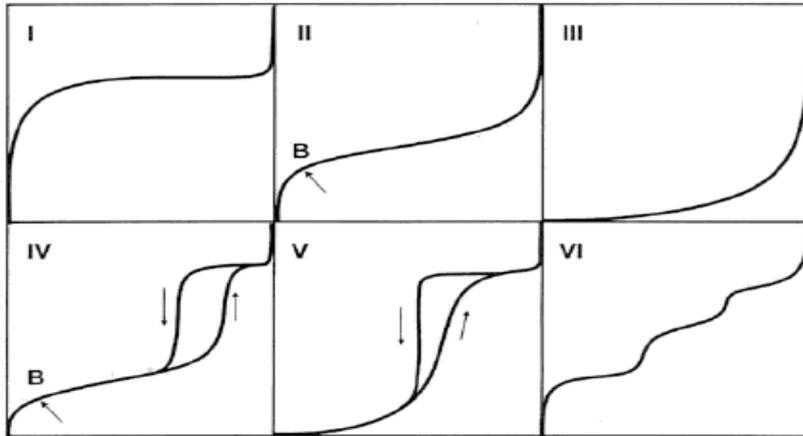


Figura 5. Muestra los diferentes tipos de isothermas de sorción.

Tipo I : La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (capacidad de monocapa) . Esta

clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad, en donde uno puede encontrarse con casos límites difíciles de clasificar y/o con isotermas de formas más complejas. Además, es habitual subdividir cada tipo de isotermas en nuevos sub-tipos.

### **2.6.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

Hay algunos elementos que son difíciles de volatilizar con una llama o un horno. Para estos elementos se utiliza la técnica de generación de vapor, ya sea formando el hidruro metálico del elemento (As, Bi, Sb, Sn, Se y Te) o directamente vapores como en el caso del Hg. La generación de vapor aumenta la sensibilidad de la técnica de absorción atómica, especialmente en estos elementos que tienen importancia como contaminantes

ambientales o en toxicología. Hay dos métodos a través de los cuales se puede formar un hidruro:

**1.-** El método del borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$ , que implica la reacción del elemento analito, en una solución ácida, con el  $\text{NaBH}_4$  para formar hidruros gaseosos del elemento en estudio.

**2.-** El método del cloruro estaño II,  $\text{SnCl}_2$ , en el cual se agrega  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a la muestra. La solución obtenida reacciona con el  $\text{SnCl}_2$  que está en medio ácido para formar el hidruro gaseoso del elemento de interés.

Una vez formado el hidruro gaseoso, éste es separado de la solución y transportado por un gas portador hasta una celda de cuarzo, donde es calentado produciéndose la descomposición térmica (atomización). Como la celda está en el paso óptico de la radiación emitida por la lámpara de cátodo hueco, se produce una absorción de la luz por parte de los átomos del analito que será proporcional a su concentración. El éxito de la técnica se basa en dos características básicas, la primera es en que separa efectivamente el elemento analito de su matriz química, eliminando así el efecto de interferencias de matriz en el proceso de atomización y disminuyendo la absorción de fondo. La segunda es que proporciona un medio más eficiente de atomización para estos elemento que la absorción atómica convencional.

El generador de hidruros HG3000 es un sistema que genera un flujo continuo de vapor, consta de una bomba peristáltica que continuamente bombea muestra y reactivos a un tubo manifold (tubo múltiple) donde se produce la mezcla. La solución mezcla fluye a través de un tubo serpentín donde se forma el hidruro del elemento junto con hidrógeno. Con la ayuda del gas portador ( $\text{Ar}$  o  $\text{N}_2$ ) el hidruro (junto con el hidrógeno) entra a un recipiente separador gas-líquido donde el hidruro gaseoso es removido de la solución. Posteriormente el hidruro, al estado de vapor es transportado hasta la celda de absorción de cuarzo, que está montada sobre el mechero y calentada con llama aire-acetileno o eléctricamente si se dispone del EHG3000. El vapor es atomizado en la llama produciéndose la absorción de luz .

El gas inerte que se usa debe ser de una alta pureza y a una presión regulada de 30-60 psi (225-455 Kpa). El flujo de gas durante la medición debe ser, para el método del borohidruro de sodio, desde el separador gas-líquido de 30 ml/min.

En el laboratorio la generación de hidruro gaseoso se consigue tratando la muestra que contiene arsénico con una solución de ácido clorhídrico y borohidruro de sodio. Los hidruros gaseosos formados son impulsados por un gas inerte de arrastre (argón) hasta el tubo de cuarzo caliente donde se lleva a cabo la descomposición térmica o atomización del hidruro. El tubo de cuarzo calentado por la llama, aumenta el tiempo de residencia de los átomos y evita la dispersión de los mismos y el ruido de fondo. Finalmente las señales detectadas por el amplificador se reportan por un computador.

### **3. HIPÓTESIS**

La técnica AACVD permite sintetizar nanopartículas ferromagnéticas de magnetita, que pueden presentar características morfológicas y químicas ideales que hacen más eficiente su uso como adsorbentes de arsénico y hacer factible su reutilización por su fácil procedimiento para llevar a cabo la desorción ya que no interactúan químicamente con el arsénico.

#### **3.1 JUSTIFICACIÓN**

Las tecnologías convencionales para la remoción de As, han sido modificadas y optimizadas con el paso del tiempo, sin embargo una desventaja de estas tecnologías es que producen grandes cantidades de residuos (lodos con arsénico), los cuales están categorizados como peligrosos y requieren de costosos procesos de tratamientos residuales y disposición final, es por ello que es necesario desarrollar estrategias o alternativas diferentes de remoción. Una de ellas, el uso de la nanotecnología, propiamente el desarrollo nanopartículas de óxido de hierro [8]. En años recientes, las nanopartículas de óxido de hierro han sido muy atractivas en el tratamiento de agua y remediación del medio ambiente, estas nanopartículas ofrecen alta capacidad de adsorción en una variedad de importantes contaminantes en el agua, incluyendo el  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{As}^{+5}$ . El desarrollo de nanomateriales como las nanopartículas de ferrita por una variante llamada AACVD (depósito químico de vapor asistido por aerosol) puede ser una alternativa de desarrollo en el sector industrial y tiene un atractivo interés en el tratamiento de agua y remediación ambiental. Esta técnica es económica, sencilla y no necesita de una infraestructura sofisticada para implementarse. Los materiales obtenidos por este método tienen una alta calidad y pueden ser comparados con materiales sintetizados por métodos más sofisticados y costosos. Una ventaja de esta técnica es que se pueden manipular los parámetros o condiciones de síntesis para obtener nanopartículas de diferentes tamaños y de esta manera hacer que el material tenga una significativa eficiencia a la propiedad que se desea. En los últimos años ha renacido el interés en esta técnica por su aplicabilidad en obtener de manera eficiente materiales nanoestructurados como en este caso nanopartículas de casi cualquier material órgano metálico.

En la actualidad se han utilizado nanopartículas ferromagnéticas para remover arsénico y la eficiencia ha sido hasta un 90 % por los métodos de síntesis de coprecipitación química, sol—gel, sin embargo a pesar de su alta remoción no se ha obtenido un tamaño homogéneo de nanopartículas, obteniendo con esto variación en la remoción del arsénico ya que tamaños de nanopartículas mayores de 50 nm baja su eficiencia. Existen muy pocos reportes en los cuales se sintetizan nanopartículas ferromagnéticas por la técnica AACVD, sin embargo se considera que es altamente viable la síntesis de las mismas por este método. Trabajar con esta metodología permitirá desarrollar un material con las características físicas y químicas necesarias (tamaño, área superficial) para la remoción de As.

Es necesario continuar con la caracterización química y física de las nanopartículas para conocer con exactitud las cantidades necesarias para remover el 100% de As, y conocer el grado de saturación de As por cantidad de nanopartícula, en CIMAV ya se está trabajando en esta área, por otro lado es necesario continuar con la optimización de la obtención de las nanopartículas, es decir obtener la mayor cantidad de las mismas. El uso de nanopartículas puede ser una ruta o alternativa de síntesis de materiales que sean capaces de remover el arsénico, y se puede contribuir en la posibilidad de mejora de los tratamientos de remoción de arsénico en agua. Aunado a esto, estos materiales se pueden reutilizar en otros procesos de remoción haciendo menos costoso el proceso, por lo que se continuará trabajando en este aspecto. Al conocer con amplitud el campo de este nanomaterial se tendrá una innovación en el campo del tratamiento de agua ya que los nanomateriales pueden aplicarse a diferentes campos de acción (uso y reutilización) y aplicarlos en el sector de la tecnología ambiental.

## **3.2 OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar microestructural, física y químicamente nanopartículas con propiedades magnéticas por AACVD, y su posible aplicación en la remoción de arsénico (As) en el agua para consumo humano.

### **3.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES**

1.-Elaboración de un diseño experimental (variación en las condiciones de depósito: temperatura, flujo de aire, flujo de argón, concentración de la solución precursora, etc.) para la optimización del método experimental y obtención de reproducibilidad.

2.- Obtención de los materiales (nanopartículas) ideales con un óptimo tamaño, morfología y amplia área superficial.

3.- Caracterización microestructural física y química de las nanopartículas sintetizadas:

- -Difracción de Rayos X para conocer las fases presentes.
- - MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) para conocer su morfología y elementos presentes.
- - MET (Microscopía electrónica de Transmisión) para conocer su morfología, pero esto ya lo determinas por MEB no?

4.- Determinar el tamaño y el área superficial de las nanopartículas obtenidas como propiedades importantes para la remoción de arsénico.

5.- Hacer pruebas de contacto directo (por inmersión y agitación) con las nanopartículas con soluciones de concentraciones conocidas de As (de acuerdo a la Nom 127-SSA1-1994 y referencias estudiadas) a diferentes tiempos de contacto.

6.-Determinación de la cantidad de As removido de las pruebas de contacto, por absorción atómica.

Materiales, reactivos y equipo utilizado en el presente trabajo:

### 3.3 EQUIPO

Equipo	Marca
Horno	Linderg/Blue modelo STF54454C
Horno	Thermolyne 21100
Aparato ultrasónico	Cole Parmer 8892
Balanza analítica	Cole Parmer symmetry
Nebulizador Ultrasónico	Sonaer 241PG
Microscopio Electrónico de Barrido	Jeol JSM-7401 Emisión de campo resolución de 10 nm. 300000 aumentos.
Microscopio Electrónico de Transmisión	JEM-2200 FS Resolución de 1 Å. 850000 Kv de magnificación.
Equipo de Difracción de Rayos X	Siemens D5000 Panalithycal
Equipo de absorción atómica (HG-AAS)	GBC Modeo Avanta Sigma

#### 3.3.1 MATERIAL

Tubo de cuarzo Corning de 9 mm de diámetro x 36 pulgadas.
Frascos de vidrio para guardar soluciones con tapa de rosca tipo pyrex de 50 ml.
Tubo de acero inoxidable de 30 cm de largo x 0.5 cm de diámetro.
Matraz de bola de 250 ml de vidrio tipo pyrex.
Frasco de vidrio para guardar soluciones con tapa de rosca tipo pyrex de 400 ml.
Vaso de precipitado de vidrio pyrex de 100 ml.
Espátula de acero inoxidable.
Picetas de plástico de 500 ml.
Probetas de vidrio pyrex de 100 ml.
Cajas petri de plástico para guardar substratos de 10X10 cm.
Substratos de silicio de 1cm x 1cm para analizar las muestras.
Rejillas de carbono para microscopio electrónico de transmisión.
Super Imanes de computadora
Viales de vidrio de 10 ml

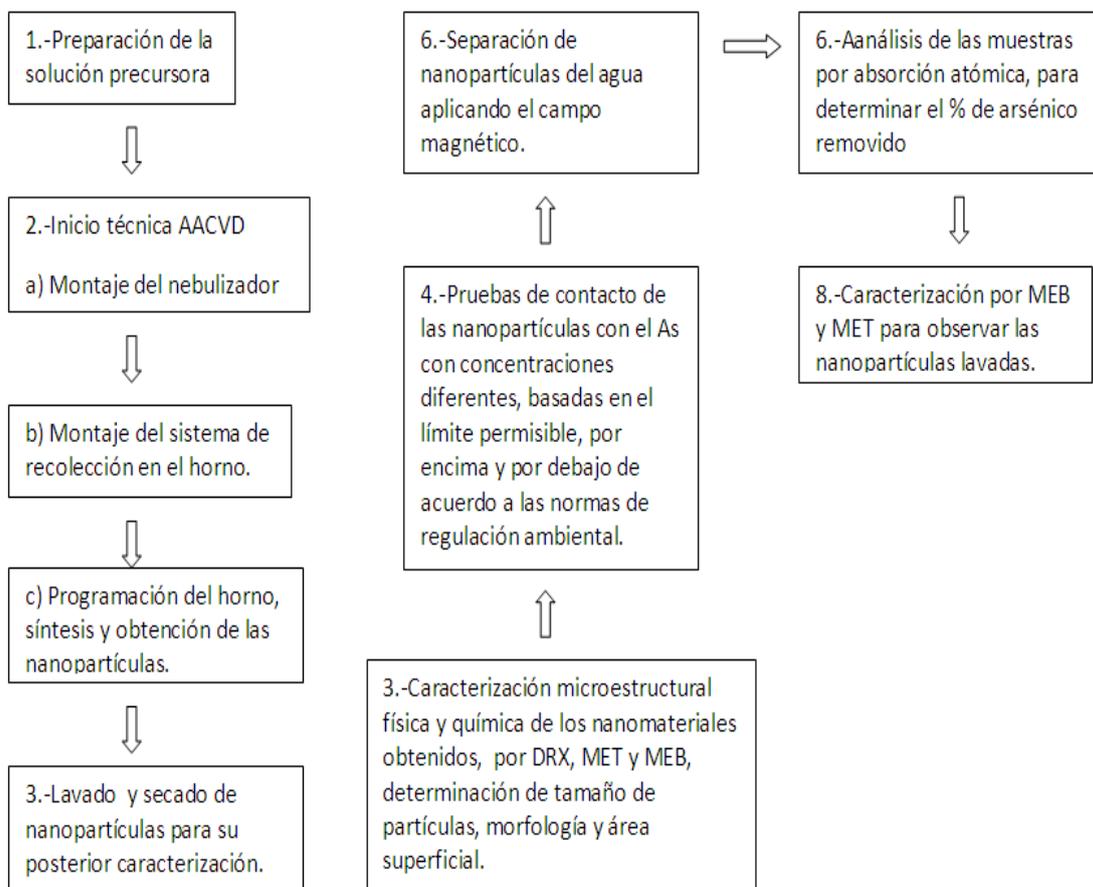
#### 3.3.2 REACTIVOS

Reactivo	Formula	Marca	Peso molecular
Cloruro ferroso 98% de pureza.	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	198.81 g/mol
Metanol 99.97% de pureza.	$\text{CH}_3\text{OH}$	J.T. Baker	32 g/mol
Agua tridestilada	$\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	18 g/mol

99% de pureza.			
Arsenato de sodio heptahidratado.	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	312 g/mol
Arsenito de sodio	$\text{NaAsO}_2$	Sigma Aldrich	130 g/mol
Argón grado 5.0	Ar	Praxair	39.948 g/mol
Aire	-----	De compresor	

### 3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta un diagrama de flujo en el cual se concentran los pasos a seguir para el desarrollo de la metodología:



### **3.4.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA**

La sal órgano-metálica precursora de este trabajo fue cloruro ferroso tetra hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y como solvente se usó metanol, debido a sus características ventajosas para la aspersion, como su punto de evaporación y su baja densidad. Se prepararon soluciones de cloruro ferroso en alcohol con concentraciones molares de 0.01, 0.05 y 0.1 M.

(Se pesó cloruro ferroso en la balanza analítica según la cantidad requerida para preparar las diferentes molaridades de 0.01, 0.05 y 0.1 M, previamente pesado se disolvió en la cantidad de metanol necesario para preparar las molaridades diferentes, según fue el caso de cada prueba.) Una vez elaborada la solución, se colocó en el ultrasonido por 10 minutos, para asegurar una disolución completa, para enseguida proceder a la síntesis de nanopartículas.

### **3.4.2 TÉCNICA AACVD**

### **3.4.3 MONTAJE DEL SISTEMA DE SÍNTESIS**

En este sistema se usó un nebulizador prefabricado, en el cual se encuentra contenida la solución precursora de cloruro ferroso a 0.1 molar usando como solvente metanol, en la parte superior de donde se inyectó el gas de arrastre a la entrada del nebulizador, este gas fue una mezcla de argón con un flujo de 1 L /min y aire con un flujo de 0.015 L/min. La salida se conectó mediante un tubo de vidrio corning de 9 milímetros de diámetro al horno, dispuesto en forma horizontal y colocado dentro de un horno tubular, que también se encontraba en posición horizontal y a una temperatura de 450 °C. A la salida del horno se colocó un recipiente con metanol en el cual se recuperan las primeras nanopartículas sintetizadas, este recipiente tiene una salida de gas que esta dirigida hacia un condensador cuyo propósito era enfriar el gas y que las nanopartículas condensaran más fácilmente en un segundo recipiente de recolección con metanol. Para una mejor apreciación del montaje las figuras 6 y 7 muestran el equipo AACVD utilizado y sus componentes.

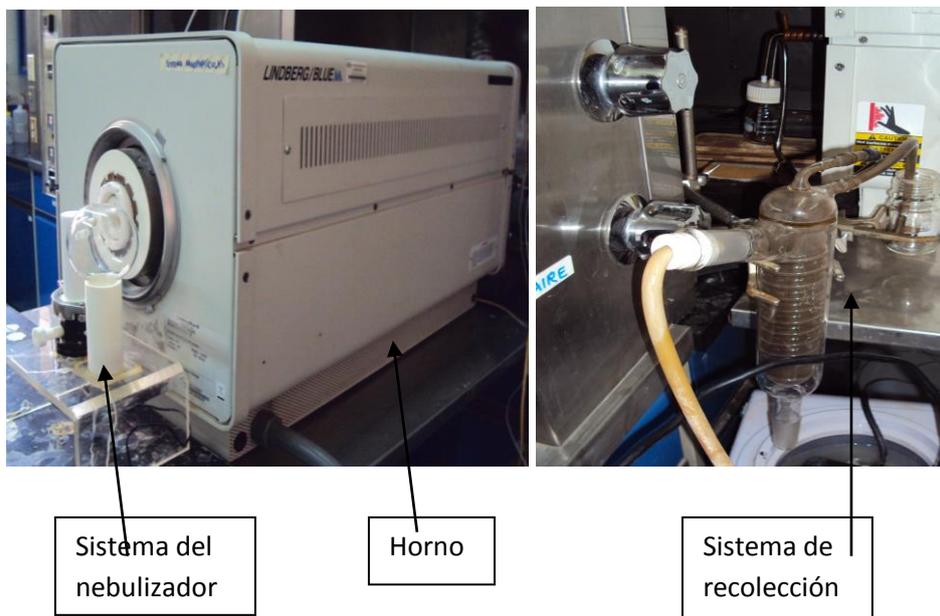


Figura 6. Sistema AACVD, se muestran los tres componentes para la síntesis de las nanopartículas a) nebulizador, b) horno y c) sistema de recolección.

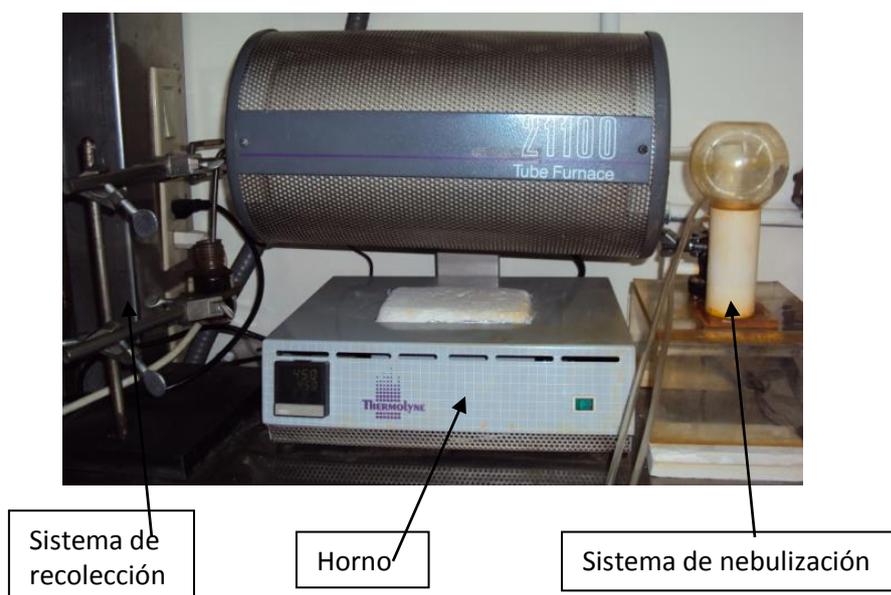


Figura 7. Mismos componentes de la técnica AACVD en otro horno más pequeño.

Desarrollo de la obtención de las nanopartículas:

El sistema constó de 3 partes:

- a) Un horno en el cual se introdujo un tubo de cuarzo, dejando una parte que sobresaliera en la parte frontal y en la parte posterior.
- b) El sistema del nebulizador se acopló al tubo que sobresale al frente del horno, que se selló con teflón.
- c) El sistema de recolección de nanopartículas que se colocó en la parte posterior del horno constaba de un pequeño tubo de acero con una curvatura de  $90^\circ$  introducido a la salida del tubo de cuarzo, el cual desembocaba en un frasco con metanol en el cual se recolectaron las nanopartículas obtenidas.

Después de montar las tres partes del sistema AACVD, se encendió el horno y se programó a la temperatura de  $450^\circ\text{C}$  y tiempo de depósito de 6 horas, una vez que se alcanzó la temperatura de síntesis se introdujo al contenedor del nebulizador la solución precursora base para la síntesis de las nanopartículas (cloruro ferroso 0.01, 0.05 y 0.1 M). En la parte a) donde se encuentra el nebulizador se colocó la solución en el matraz, invirtiéndolo de tal manera que pasaba la solución directamente al nebulizador el cual alimentaba un flujo de argón (1 L/min) y aire (0.015 L/min) simultáneamente, los gases sirvieron de arrastre de nube que se generaba en el nebulizador en forma de vapor, la nube generada entraba al horno por medio del tubo de cuarzo recorriendo su trayectoria hasta salir del mismo, posteriormente se pasaba a la parte c) donde eran obtenidas las nanopartículas que pasaban por el tubo de acero inoxidable y que eran depositadas en un frasco con metanol (llamado primer frasco de recolección). Este frasco de recolección a su vez tiene una salida que llevaba el flujo de gas que transportaban las nanopartículas, hacia un condensador el cual era el encargado de enfriar el gas para que el material restante precipitara en un segundo frasco de recolección con metanol. Transcurrido el tiempo de síntesis, el horno se apaga y se desmonta el sistema del nebulizador para ser lavado, después se retiró el tubo de cuarzo ya frío del horno y el frasco que contiene las nanopartículas, las cuales posteriormente fueron lavadas, secadas y almacenadas para continuar con la siguiente fase del desarrollo experimental.

#### **3.4.4 LAVADO DE NANOPARTÍCULAS**

Las nanopartículas obtenidas se depositan sobre un vial al cual se le agrega metanol, para facilitar su lavado. Después se colocan en el ultrasonido por un tiempo de 10 minutos, para asegurar su completa dispersión, enseguida se sacan del ultrasonido y se ponen a sedimentar por 30 minutos utilizando súper imanes, una vez precipitadas las nanopartículas se separan del sobrenadante y se les agrega metanol para enseguida lavarlas en una centrifuga 15 minutos, después se sacan y se precipitan, el sobrenadante se retira y se le agrega nuevo, se vuelve a meter en la centrifuga de 5 a 7 veces hasta que las nanopartículas quedan completamente limpias y el metanol se observa completamente claro.

#### **3.4.5 SECADO DE NANOPARTÍCULAS**

Una vez que las nanopartículas son perfectamente lavadas se procede al secado de la siguiente manera. Con el metanol limpio donde precipitan las nanopartículas se depositan en una caja petri de vidrio y se colocan en un desecador por un tiempo de 4 horas permitiendo así la evaporación del metanol. Una vez que transcurre el tiempo se retiran con una espátula delgada y se colocan dentro de un vial para su posterior uso.

#### **3.4.6 MEDICIONES DE TEMPERATURAS DEL HORNO**

Para corroborar que la temperatura fuera constante en el interior del horno se obtuvieron perfiles de temperatura en la parte superior en inferior del mismo, cuando el set point era de 450°C. Estos perfiles se obtuvieron midiendo la temperatura a diferentes distancias dividiendo el horno en 5 puntos, siendo estas a la entrada del horno (10 cm), en la salida (89 cm), a la mitad del horno 45 (cm), a 22 cm de la entrada del horno, y a 22 cm de la salida del horno.

### **3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL**

#### **3.5.1 EXPERIMENTOS INICIALES DE SINTESIS**

Las primeras nanopartículas fueron obtenidas a partir del cloruro ferroso a diferentes concentraciones y diferentes flujos de aire y argón, esto con el fin de obtener las condiciones óptimas de síntesis, los parámetros utilizados fueron los que se muestran a continuación la tabla 2.

Numero	Molaridad	Temperatura °C	Flujo de aire (L/min)	Flujo de Argón (L/min)
1	0.1	450	0.015	1
2	0.05	450	0.015	1
3	0.01	450	0.015	1
4	0.1	450	0.015	0.75
5	0.05	450	0.015	0.75
6	0.01	450	0.015	0.75
7	0.1	450	0.015	0.5
8	0.05	450	0.015	0.5
9	0.1	450	0.015	1
10	0.1	450	1.015	0
11	0.1	450	0.015	1.5

Tabla 2. Diseños experimentales de síntesis de nanopartículas.

### 3.5.2 EXPERIMENTOS DE SINTESIS DE NANOPARTICULAS

Una vez que se optimizaron las condiciones para obtener las nanopartículas de magnetita, con los diferentes parámetros se realizaron pruebas con las 3 molaridades pero con el flujo de aire/argón fijo para observar el cambio de tamaño y su morfología, variando su concentración.

Numero	Molaridad	Temperatura °C	Flujo de aire (L/min)	Flujo de Argón (L/min)
1	0.01	450	0.015	1
2	0.05	450	0.015	1
3	0.1	450	0.015	1

Tabla 3. Condiciones óptimas de síntesis de nanopartículas.

Después de realizadas estas 3 pruebas, se escogió la que mejor cumplió con el objetivo y con las condiciones óptimas de trabajo para obtener mas cantidad de material que fue la de molaridad de 0.1, a partir de aquí se realizaron una serie de experimentos con esta molaridad y con los flujos de aire (0.015 L/min) y argón (1 L/min), para obtener las nanopartículas.

## **3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **3.6.1 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Como se realizaron varios experimentos de síntesis a diferentes concentraciones y parámetros se obtuvieron diferentes tamaños de materiales por lo que se realizó un estudio de tamaño de partículas para determinar la distribución de tamaño. Esto se hizo basado en microscopia de barrido, de transmisión y el equipo de rayos x, descritos anteriormente.

### **3.6.2 FASES PRESENTES:**

#### **A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Las muestras de nanopartículas fueron caracterizadas por un equipo de difracción de rayos X, para conocer el tipo de compuesto obtenido, sus fases presentes, sus planos, su tipo de estructura cristalina, y sus distancias interplanares, esto se puede hacer con diferentes aperturas, diversos ángulos, a distintos pasos y tiempos para obtener los picos del material. Para preparar la muestra se tomó una cantidad de nanopartículas con una micropipeta y se depositaron en un substrato de vidrio, en el cual se le colocaron varias capas del material para que pudieran ser detectadas por los haces, una vez realizada la muestra se analizó en el difractor, corriéndose de 20 ° a 80 ° con haz rasante, con un paso de 0.04 en un tiempo de 5 horas y se obtuvieron patrones de difracción los cuales se compararon con patrones de difracción de diferentes materiales para saber qué tipo de compuestos se obtenían en las nanopartículas. Los fundamentos de esta técnica se describen a continuación.

### **3.6.3 MORFOLOGÍA Y ELEMENTOS PRESENTES**

#### **B) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Las muestras que se analizaron por esta técnica fueron colocadas sobre un pequeño substrato de silicio, el cual se lavó previamente en el ultrasonido con metanol por 10 minutos, se secó y enseguida se tomó una pequeña muestra con una micropipeta y se colocó sobre el substrato el cual se protegió del medio ambiente mediante una caja petri, después se deja secar y se lleva al microscopio electrónico de barrido para su análisis a diferentes resoluciones hasta llegar a 50,000 aumentos, con una distancia de trabajo de

8mm y un voltaje que va de 5 kv a 25 kv, los análisis fueron en diferentes zonas, para realizar una estimación de tamaño y morfología.

### **3.6.4 C) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.**

Las nanopartículas para ser caracterizadas por esta técnica se prepararon de manera diferente que en el microscopio de barrido, aquí se hizo una mezcla homogénea de la muestra, se tomó una pequeña cantidad y se diluyó hasta quedar transparente, después se puso una gota de la muestra tomada con un tubo capilar y se depositó sobre una rejilla de carbono, que a su vez es sujeta con unas pinzas y se puso a secar en una lámpara, una vez seca se llevó al microscopio de transmisión para su análisis, en el cual se le realizaron patrones de difracción, se analizó por modo TEM (microscopio electrónico de transmisión), modo STEM (microscopio electrónico de transmisión scanig), y se le hicieron EDS (espectroscopia de energía dispersiva), para conocer su estructura cristalina, su morfología y su composición a diferentes distancias de trabajo, voltajes y a diferentes resoluciones para obtener diversas imágenes de su estructura.

### **3.6.5 D) MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE**

Las técnicas de caracterización magnética se puede dividir principalmente en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Aunque por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra. El VSM es la técnica de inducción que por su fácil implementación en laboratorios, su gran adaptabilidad a rutinas de automatización, y su alta sensibilidad, ha sido catalogado como el más popular de los equipos de caracterización magnética en las últimas décadas. El sistema consiste en que una muestra se monte en el extremo de una varilla no magnética para hacerla vibrar en las

proximidades de unas bobinas detectoras. El otro extremo de la varilla esta fijo a un cono de bocina o algún otro tipo de vibrador mecánico. Una corriente que pasa por la bobina de la bocina hace vibrar la barra y la muestra con una frecuencia aproximada de 80 Hz. La señal de la fuerza electromotriz es amplificada con un amplificador lock-in, el cual debe contar con una señal de referencia de la vibración [2].

### **3.6.6 ÁREA DE SUPERFICIE POR MÉTODO BET**

Para medir el área de superficie y la distribución de poros se procedió a una desgasificación de 0.2136 g de nanopartículas que en este caso son el adsorbente, con gas nitrógeno hasta llegar a 200°C, esto para llevar a una exposición de la superficie a un elevado vacío.

Para conseguir una buena limpieza de la superficie se fluye un gas inerte sobre el adsorbente a elevadas temperaturas. Una isoterma de adsorción muestra cómo la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante, este procedimiento duro 24 horas.

### **3.7 PRUEBAS DE CONTACTO NANOPARTÍCULAS-ARSÉNICO**

Una vez obtenidas y caracterizadas las nanopartículas de interés se procedió a realizar las pruebas de contacto con arsénico.

Se prepararon 12 soluciones con  $As^{+5}$  a 0.05 ppm, de las cuales fueron 2 series iguales de 6 para obtener reproducibilidad y 12 soluciones con  $As^{+3}$  a 0.08 ppm (2 series iguales de 6), a cada solución se le agregó una concentración fija de nanopartículas de 10 mg.

La serie de soluciones de  $As^{+5}$  preparadas a 0.05 ppm, las nanopartículas se agitaron por separado a 1, 3, 5, 10, 20 y 30 minutos como se muestra en la figura 8.



Figura 8. Pruebas de contacto nanopartículas arsénico.

De igual manera se hizo con la serie de  $\text{As}^{+3}$  preparadas a una concentración de 0.08 ppm. También se fijó la temperatura a  $25^{\circ}\text{C}$  y pH neutro.

Así se determinó el mejor tiempo de agitación y la cantidad necesaria de nanopartículas para adsorber las diferentes concentraciones de arsénico. La tabla 4 muestra las condiciones.

Numero	Concentración As ppm	Tiempo minutos	Tipo de As ppm
1	0.05	1	$\text{As}^{+3}$
2	0.05	3	$\text{As}^{+3}$
3	0.05	5	$\text{As}^{+3}$
4	0.05	10	$\text{As}^{+3}$
5	0.05	15	$\text{As}^{+3}$
6	0.05	20	$\text{As}^{+3}$
7	0.05	30	$\text{As}^{+3}$
8	0.05	1	$\text{As}^{+5}$
9	0.05	3	$\text{As}^{+5}$
10	0.05	5	$\text{As}^{+5}$
11	0.05	10	$\text{As}^{+5}$
12	0.05	15	$\text{As}^{+5}$
13	0.05	20	$\text{As}^{+5}$
14	0.05	30	$\text{As}^{+5}$

Tabla 4. Condiciones de contacto de nanopartículas-arsénico

Una vez que fue adsorbido el As por las nanopartículas se sometió la solución a un campo magnético producido por superimanes de una tesla dejándose en contacto por un periodo de 30 minutos para asegurar "el atrapamiento" de las nanopartículas de magnetita con el imán, esto con el fin de que quedara la solución libre de ellas, una vez precipitadas las nanopartículas en el imán, se procede a retirar la solución con micropipeta cuidando que no tope en el fondo para llevarla a análisis de absorción atómica para determinar la presencia de arsénico y fierro y así calcular la eficiencia de remoción de las nanopartículas.

Una vez obtenida la solución se recuperan las nanopartículas y se procede a caracterizarlas después de haber estado en contacto con el arsénico, como se muestra en la figura 9.



Figura 9. Agua antes y después de someterse a campo magnético.

### **3.8 CARACTERIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN LAS NANOPARTÍCULAS**

En esta determinación las muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido, para preparar la muestra se elaboró una solución a 500 ppm de  $As^{+5}$ . la cual se sometió al mismo procedimiento que las anteriores remociones, esto es una vez preparada la solución a 500 ppm, se le agregaron 10 mg de nanopartículas, y se metieron al ultrasonido durante 5 minutos, una vez agitadas se dejaron sedimentar con un superiman, durante un tiempo de 20 minutos, para dejar que se clarificaran enseguida, se decantó la solución para obtener las nanopartículas, se dejaron secar por un tiempo de 2 horas. Una vez secadas las nanopartículas, se tomo una muestra y se depositó sobre un silicio para ser analizada en el microscopio.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la Síntesis:

Las nanopartículas obtenidas, por ser un material nanoestructurado es necesario que se caractericen física y químicamente, sin embargo cuando se obtienen, a simple vista se aprecian como un polvo fino de color negro que nos indica que se trata de nanopartículas de óxido de hierro.



Figura 10. Muestra la magnetita en forma de polvo después de la síntesis.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SAL PRECURSORA

La figura 11, muestra el análisis termogravimétrico de la sal precursora utilizada en la síntesis de las nanopartículas para descartar posibles contaminaciones que provengan de los precursores iniciales.

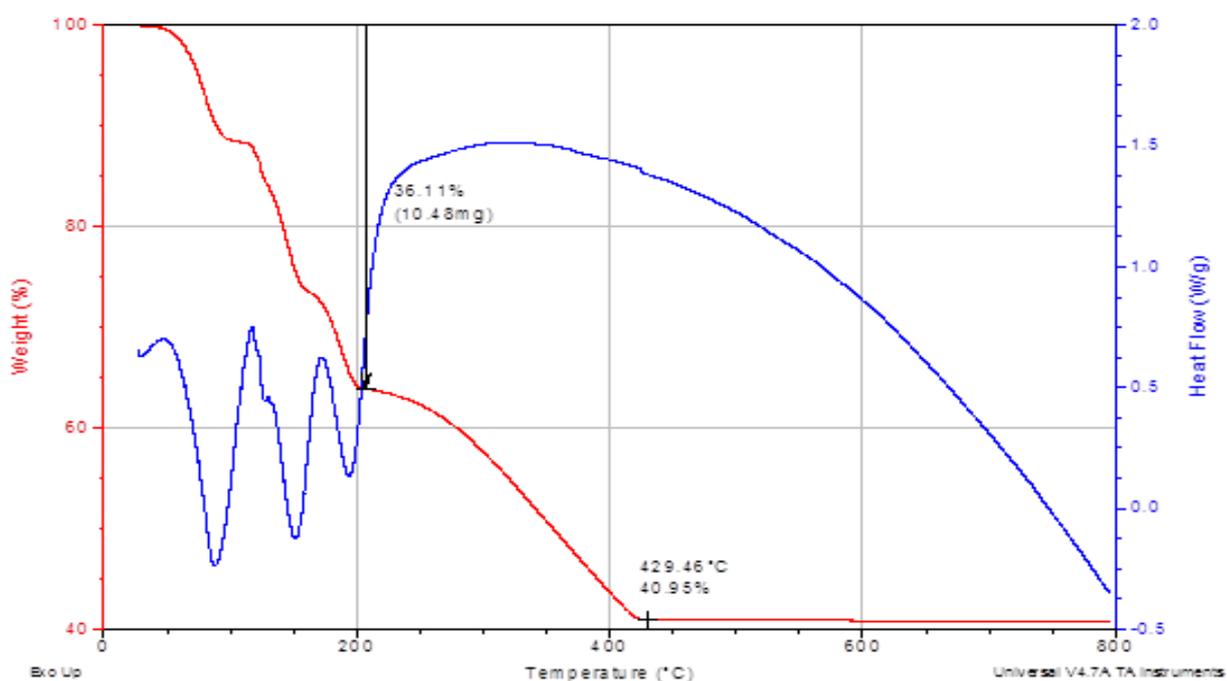


Figura 11. Análisis termo-gravimétrico del cloruro ferroso tetra hidratado

Analizando el análisis termo gravimétrico de la fig. 11 se observa cómo se lleva a cabo la descomposición del cloruro ferroso, se puede apreciar que más del 35 % de pérdida de peso se da a los 200 °C, ya que se trata de un material hidratado en esta etapa el agua se evapora, en la segunda etapa observamos una pérdida de peso de aproximadamente un 25 % de material que puede corresponder a elementos orgánicos y al cloruro, estos se descomponen a una temperatura menor de los 429.4° C, quedando solamente un 40 % correspondiente al óxido de hierro a una temperatura superior de lo 429°C, lo cual permitió establecer la temperatura de trabajo en 450°C, dándole un margen de 20°C y así trabajar obteniendo solo el material que se necesitó, sin compuestos secundarios.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL:

### 4.2.1 MEB

Una vez sintetizadas las nanopartículas, se procedió a llevar a cabo su caracterización con el microscopio electrónico de barrido.

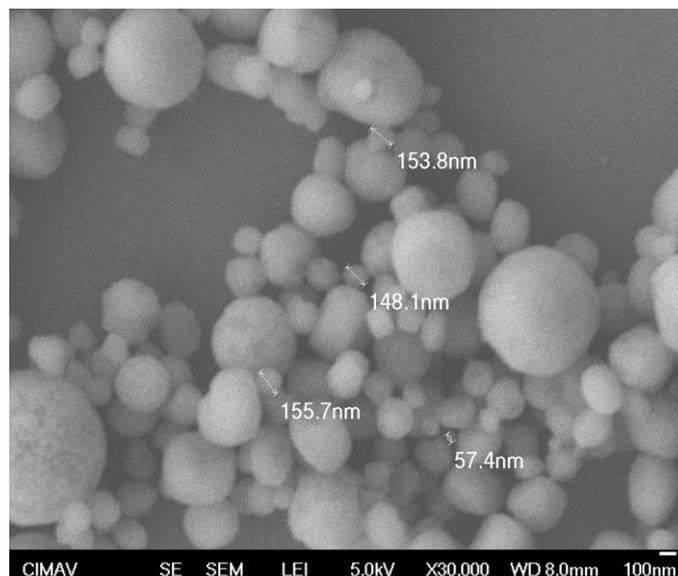


Figura 12. Micrografía de MEB obtenida con electrones secundarios, muestra las nanopartículas sintetizadas a 0.1 molar

En la figura 12 se muestra el material obtenido por el sistema AACVD a una temperatura de 450° C, gas de arrastre mezcla argón y aire (1:0.015 L/min), y molaridad de la solución precursora de 0.1 M, este material se aprecia de alta calidad ya que las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 150 nm, además se muestra la forma

esférica de las mismas, morfología que es típica de las nanopartículas de óxido de hierro, también se aprecia que al ser de un material magnético tienden a aglomerarse.

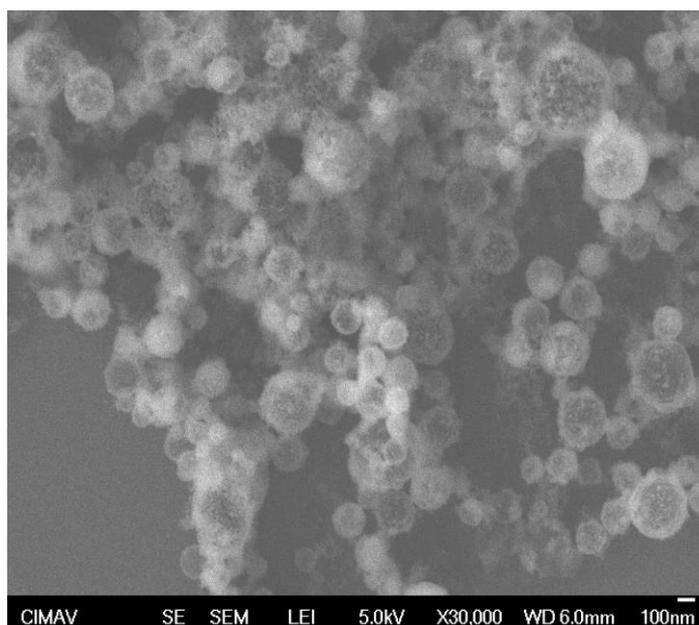


FIGURA 13. Micrografía de MEB obtenida con electrones secundarios, que muestra la morfología de las nanopartículas obtenidas a 0.01 molar.

En la figura 13 se aprecia cómo estas nanopartículas además de tener una forma esférica, presentan una gran porosidad y además son materiales huecos, propiedades ventajosas para la propiedad en la que se desea aplicarlas, la porosidad de las mismas permite que estén estructuralmente formadas por cristales pequeños. Esto es bueno porque a pesar de tener un tamaño alrededor de 150 nm, el hecho de estar compuestas por cristales y formar poros, además de obtenerse huecas da como resultado un aumento en el área superficial.

Nanopartículas similares a las obtenidas en este trabajo se reportan en los trabajos de Zhongbing Huang, (2004) [72] y Ningning Guanín , (2009) [73], quienes sintetizaron nanopartículas de magnetita por métodos térmicos, la diferencia de obtener estas nanopartículas huecas es que ellos utilizaron micro emulsiones, es decir formación de nanopartículas a partir de medios constituidos por agua/aceite para con esto dar las condiciones propicias para la formación de las mismas, en este caso la técnica AACVD favoreció la formación de estas nanopartículas huecas, sin necesidad de crear la emulsión y tan solo utilizando una solución precursora y ajustando los parámetros propios de la técnica AACVD. El hecho de obtener esta característica en el material se

puede relacionar a que cuando se forma la nube de gotas, la solución se sobresaatura permitiendo la formación de “cascarones” en la superficie de las gotas debido a la velocidad de evaporación del solvente, de la fuerza y permeabilidad de la corteza, entonces cuando la concentración de la solución de precursor es lo suficientemente alta, la corteza se forma antes que la superficie de la gota. El solvente que está encapsulado por la formación de la corteza, se expande cuando se calienta y aumenta el tamaño de las nanopartículas; dando lugar después, a la completa evaporación del solvente y a la formación de nanopartículas huecas que se pueden romper en partículas irregulares. Se ha propuesto que cuando el tiempo de residencia es mayor que el tiempo de la completa evaporación del solvente es un factor que puede influir en la formación de las nanopartículas huecas esto coincide con reportes previos [65].

### 4.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO

Para conocer el tamaño promedio obtenido de nanopartícula se realizó una distribución de tamaño, con las nanopartículas sintetizadas con las condiciones que se trabajó que fueron 0.1 M, 1 L/min de argón y 0.015 L/min de aire, cuyos datos se tomaron de micrografías realizadas en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) a 30,000 aumentos para que fueran todas de tamaño representativo, donde se obtuvo que el tamaño promedio de nanopartícula era de 150 nm, ya que es donde se presenta la mayor cantidad de nanopartículas, como se muestra en la siguiente figura 14.

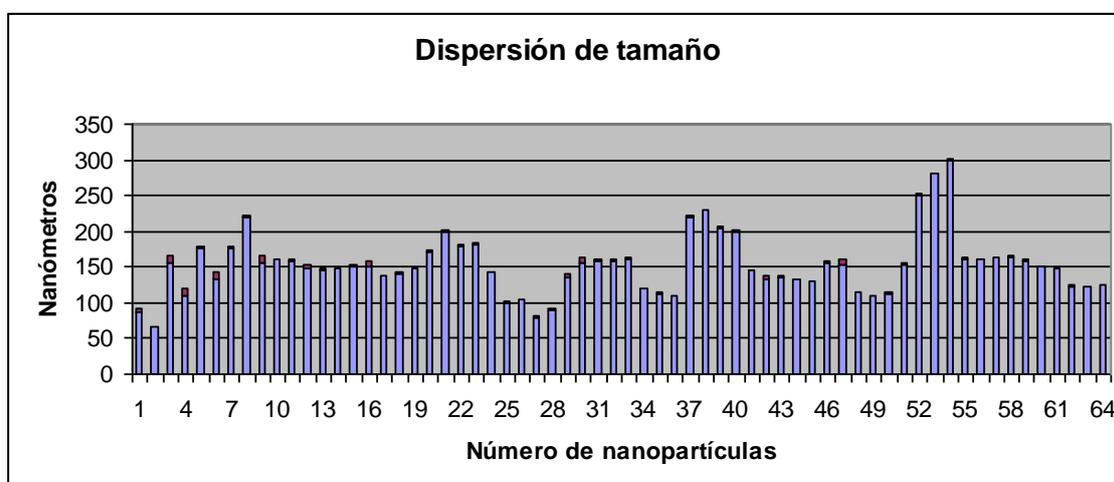


Figura 14. Dispersión de tamaño de nanopartículas sintetizadas a 0.1 M

#### 4.4 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA POR EDS EN EL MEB

Después de determinar la morfología de las nanopartículas, se procedió a la determinación de la composición química de las mismas para saber si efectivamente el material que se estaba obteniendo tenía los elementos presentes de interés, además de que este estudio permitió saber si pudieran existir residuos de la sal precursora y que se encontraran en el material, igualmente se pudo conocer la composición química en porcentaje del hierro y oxígeno, por medio de EDS, dando los siguientes resultados.

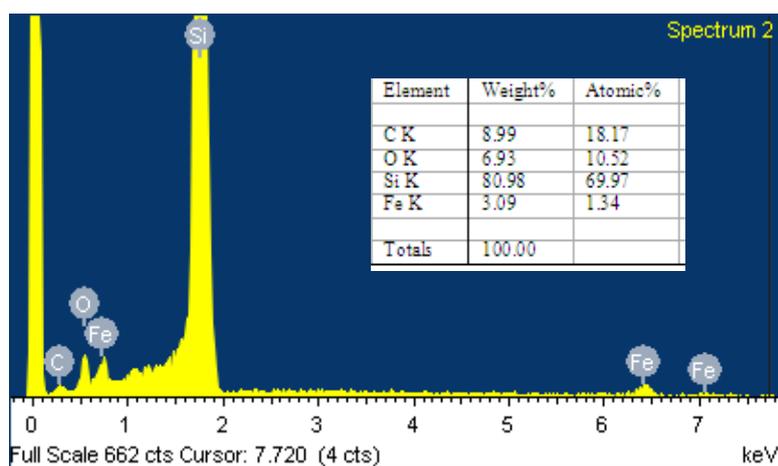


Figura 15. EDS de nanopartículas sintetizadas a 0.01 M

En la figura 15 se muestra un espectro EDS de nanopartículas sintetizadas a una concentración de 0.01M y 1 L/min de argón, se observan efectivamente los elementos de interés para el trabajo como lo son el hierro y el oxígeno, los demás elementos son propios del sustrato donde se pusieron las nanopartículas para su análisis, estas condiciones de síntesis se muestran en la tabla 2.

Por otro lado se puede apreciar en el EDS que no hay otros elementos propios de la solución precursora dando por resultado un material compuesto únicamente por hierro y oxígeno.

Aumentando la concentración a 0.1M, ver tabla 2, la fig. 15 muestra un EDS de las nanopartículas similar al anterior, solo se aprecian los elementos de interés en la misma proporción estequiométrica lo que quiere decir que aunque la concentración es 10 veces mayor, la composición de la nanopartícula es la misma.

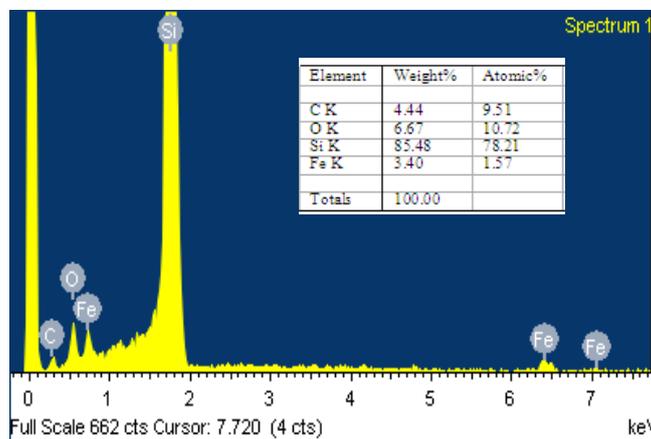


Figura 16. EDS de nanopartículas sintetizadas a 0.1 M

En la figs. 15 y 16 anteriormente descritas, dan la pauta a indicar que la síntesis se hace de manera homogénea y estequiométrica respecto a la cantidad final de cada elemento, también se puede observar que salen libres del cloro, elemento presente en la sal precursora y que aunque se obtiene carbono debido al solvente que es metanol, no es significativo dando lugar a nanopartículas limpias, y libres de residuos, que puedan contaminarlas. El silicio presente se debe al substrato que se usa para su análisis. Esto indica que la técnica AACVD es un método por el cual se pueden sintetizar nanopartículas de alta calidad sin necesidad de procesos secundarios de limpieza, a diferencia de otro tipo de métodos como los reportados por Xinchao Wei et al. (2006) [74], por coprecipitación química, que aunque es una de las técnicas más limpias produce nanopartículas de óxido de fierro pero en diferente fase, lo que hay que llevar a procesos de obtención solo de la fase que interesa, como son lavados con soluciones acuosas, Y. Ichiyangi [75] por métodos químicos húmedos que también requieren soluciones de agua desionizada para lavarlas [73], o por métodos de emulsiones [76].

#### 4.5 OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA: CAMBIO DE PARÁMETROS

Una vez que se obtuvieron las pruebas preliminares de la síntesis de nanopartículas y al apreciar que se obtenían materiales de alta calidad y pureza, se procedió a optimizar la técnica de recolección (se hizo a lo largo de toda la fase de síntesis) y a modificar los parámetros del sistema AACVD, como se aprecia en la tabla 2, los parámetros que se cambiaron fueron: la concentración de la solución precursora y el flujo de argón. Las condiciones que se mantuvieron fijas fueron la temperatura y el flujo de aire de 450°C y 0.015 L/min.

Al iniciar la fase de optimización los parámetros de síntesis fueron los siguientes: concentración de la solución precursora de 0.01M y en este caso se varió el flujo de argón de acuerdo a la tabla 2.

Los resultados se muestran a continuación:

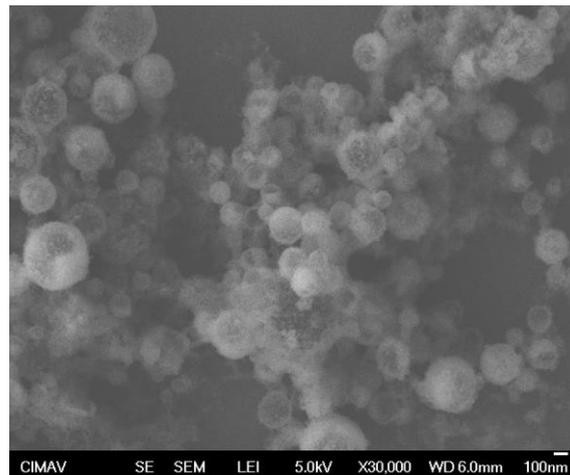


Figura 17. Micrografía de MEB obtenida con electrones secundarios, de nanopartículas sintetizadas a 0.01 M en el MEB

La figura 17 muestra la micrografía en la cual se aprecia la morfología de las nanopartículas obtenidas a una concentración de 0.01M y un flujo de argón de 1 L/ min, se vuelve a apreciar que son partículas esféricas, porosas y huecas, su tamaño es muy uniforme de aproximadamente 150 nm, y algo que se puede comentar y que es importante es que la corteza o superficie de las nanopartículas es muy delgada, como si estuvieran formadas de una capa o de capas delgadas porque se puede apreciar lo hueco de las mismas.

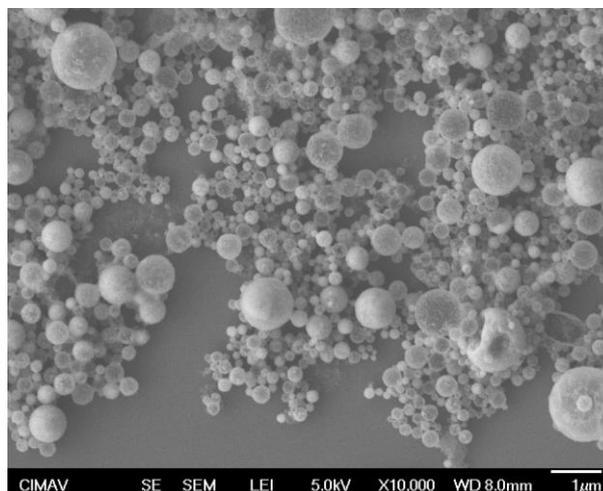


Figura 18. Micrografía a 0.01 M y 0.75 L/min de argón

Al mantener fija la concentración de la solución precursora en 0.01M y cambiar a 0.75 L/min el flujo de argón se muestra la síntesis de nanopartículas de igual manera

esféricas y con capas delgadas que permiten ver lo huecas y porosas que son, ver Fig. 18, su tamaño sigue siendo uniforme de aproximadamente 150 nm, sin embargo algo que puede observarse en esta micrografía es que el tamaño se va haciendo más homogéneo, observándose nanopartículas más grandes en menor cantidad.

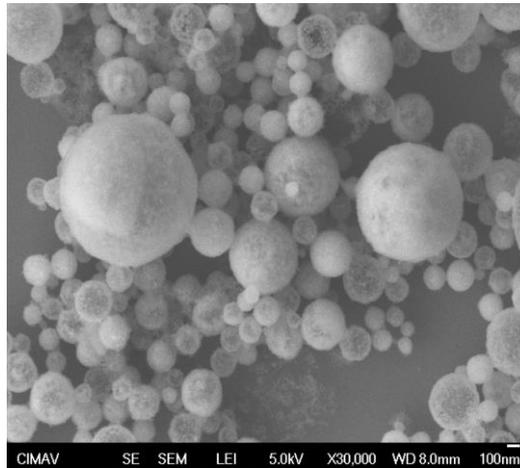


Figura 19. Nanopartículas sintetizadas a 0.5 L/min y 0.01 M

Al continuar bajando el flujo de argón ahora a 0.5 L/min la Fig. 19 muestra que aunque la morfología no cambia en el material el tamaño ya no es homogéneo, ya se aprecian nanopartículas más grandes y además algunas no se les aprecia lo hueco debido probablemente a la formación de multicapas, sin embargo todavía hay nanopartículas que se aprecian huecas y porosas.

Para continuar con la optimización de la técnica, aunque la concentración de 0.01M produce un material de alta calidad, la eficiencia de recuperación es baja, por lo que se procedió a aumentar la concentración y variar de igual manera el flujo de argón para observar si aparecían cambios. Se presentan los resultados al aumentar la concentración a 0.05M.

La figura 20 (a-c) muestran las micrografías de las nanopartículas obtenidas a 0.05M y flujos de argón de 1.0, 0.75, 0.05 L/min respectivamente

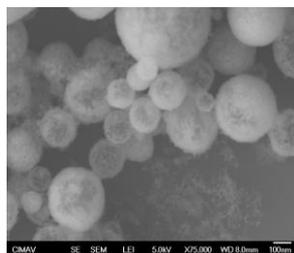


Figura 20 a)

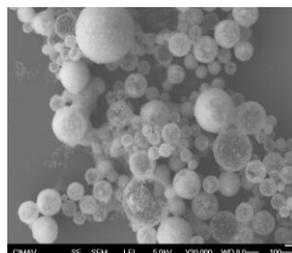


Figura 20 b)

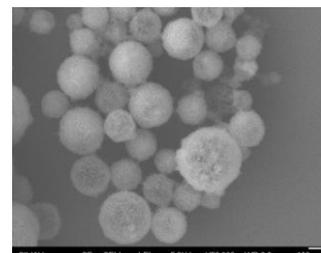


Figura 20 c)

De igual manera se aprecia que la morfología y tamaño de nanopartícula se conserva alrededor de 150-200 nm y se puede apreciar que con las nanopartículas tienen una corteza más gruesa, es decir como que están formadas de multicapas, esto debido al aumento de la concentración de soluto en la solución precursora, aun así continúan presentando porosidad y están formadas por cristalitas (más adelante se discute el tamaño de cristal).

Al apreciar que las nanopartículas obtenidas no presentaban cambios significativos, y observando que, aun aumentando la concentración del soluto 5 veces, la eficiencia de recuperación continuó siendo baja se optó por aumentar 5 veces más con la finalidad de obtener mayor cantidad de nanopartículas, los resultados se presentan en la figura 21 (a-c) donde de igual manera se varía el flujo a 1, 0.75 y 0.5 L /min, con una concentración al 0.5M.

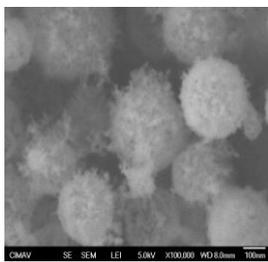


Figura 21 a)

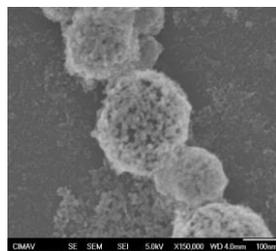


Figura 21 b)

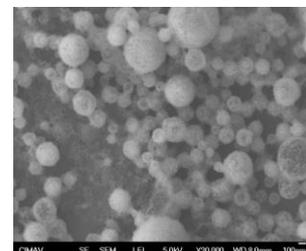


Figura 21 c)

La figura. 21 (a-c) muestra los resultados obtenidos, con 1, 0.75 y 0.5 L/min de argón, se aprecia que siguen manteniendo la morfología sin embargo presentan un aumento de tamaño promedio que en las anteriores fue alrededor de 200 nm, ahora son más grandes alrededor de 250-300 nm, sin embargo cabe mencionar que continúan siendo huecas y porosas, solamente se aprecia la corteza más gruesa, indicando que están formadas por multicapas esto debido al aumento de la concentración.

Analizando las tres concentraciones y los 3 diferentes flujos de argón se puede observar la influencia que tiene el flujo de argón y la concentración de la solución, a concentraciones menores como lo es 0.01 M se aprecian nanopartículas más finas, formadas de una o varias capas que permiten observar lo hueco, ya aumentando la concentración 10 veces a 0.1 M se aprecia que aunque lo hueco se conserva se aprecian multicapas en la superficie, también se observa que el flujo de argón óptimo es 1 litros/min ya que permite un efectivo transporte de la nube de gotas al horno donde se

lleva a cabo la reacción y permite que el tamaño de las nanopartículas sea más homogéneo que en 0.5 y 0.75 l/min. El aumento de la concentración de la sal precursora, contribuye a incrementar el tamaño de las nanopartículas, esto se debe a una rápida evaporación del solvente y teniendo una precipitación superficial de la sal, se puede decir que se tiene una solución supersaturada localmente por lo que la difusión de las especies es lenta comparada con la velocidad de evaporación del solvente. También existe otro trabajo similar elaborado por Liu et al. (2004) [39], donde las variaciones de tamaño ocurren después de la deshidratación de la gota, y en el comienzo de su viaje en el tubo de cuarzo. Donde el alta temperatura y muy grandes concentraciones de sal precursora que en este caso fue óxido de zinc, llevan a la evaporación total de la sal, dando como consecuencia la formación de muchas partículas ultra finas.

#### 4.6 TAMAÑO DE CRISTAL EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y FLUJO DE AIRE

Un resultado muy importante en el presente trabajo fue el tamaño de cristal que forma a las nanopartículas, fue interesante descubrir que al disminuir el flujo del gas argón hubo un incremento en el tamaño de los cristales que se encuentran formando las nanopartículas lo cual hace que se puedan observar más densas en su superficie y que tengan un grosor más amplio, esto coincide con trabajos realizados por Esparza-Ponce, (2002) [77], que al sintetizar nanopartículas de óxido de zirconio por spray pirolisis obtuvieron las mismas variaciones en tamaño y densidad de las nanopartículas a diferentes molaridades y flujos del gas portador.

Es por lo anterior que se llevó a cabo un análisis de diferentes tamaños de cristal a las diferentes molaridades que se sintetizaron las nanopartículas y así poder caracterizarlas completamente.

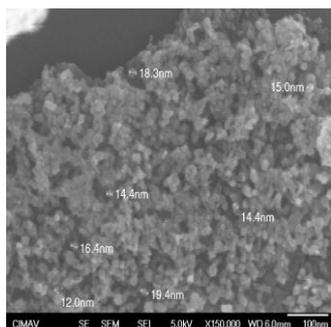


Figura 22 a)

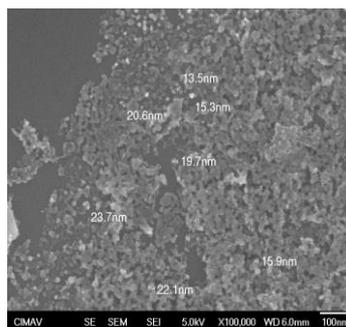


Figura 22 b)

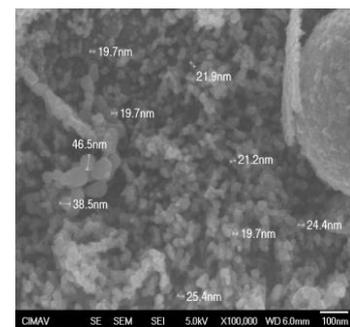


Figura 22 c)

Las figuras 22 (a-c) muestran el tamaño del cristal a diferentes concentraciones, 0.01, 0.05 y 0.1M respectivamente y disminuyendo el flujo de argón de 1, 0.75 y 0.5 L/min respectivamente, a medida que aumenta la concentración y disminuye el flujo de argón el tamaño de cristalita aumenta, a 0.01 M se aprecia un tamaño promedio de 15 nm, aumentando a 0.05 M se aprecia un aumento a 15-18 nm, mientras que a 0.1 M se aprecia un aumento a 20-25 nm, sin embargo aunque aumentaron se puede considerar que las nanopartículas sintetizadas bajo estas tres concentraciones cumplen con las condiciones idóneas para la aplicación que se desea, ya que aunque varía el tamaño de cristalita se mantiene dentro del rango de pocos nanómetros a pesar de haber disminuído hasta en un 50% el flujo de argón, es bien sabido que nanomateriales, en este caso nanopartículas de tamaños entre 10 y 20 nm tienen propiedades que las hacen ideales en la aplicación que se desea [79].

El tamaño de cristal en este caso, se debe a que a mayor flujo de aspersion, el flujo de residencia en el reactor es menor y por lo tanto, no se les permite crecer a los cristales según lo reportado por Ningning Guan, (2009), [73] y Zhongbing Huang (2004), [72] que son trabajos similares de síntesis de nanopartículas huecas realizados por spray pirolisis y que tienen el mismo comportamiento que en el caso de este estudio.

El tamaño promedio de los cristallitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que se encuentran presentes en la cáscara de la nanopartículas, se puede estimar usando la ecuación de Scherrer, o midiéndose directamente en el difractómetro de rayos X. El tamaño promedio calculado a partir de las figura 16 (a-c), es de 15 a 20 nm, y el calculado por el difractómetro es un promedio de 20 nm. Este tamaño de cristal es muy similar al obtenido por otras técnicas en diferentes trabajos por ejemplo en los realizados por Chengtao Jiang et al. (2011) [80], por la técnica de sol- gel donde obtienen cristales de 24 nm, otro trabajo es el de P. Tartaj et al. (2004) [81], por coprecipitación química donde se pueden obtener tamaños de cristal desde 5 a 15 nm y el de T. Tuutijärvi et al. (2008), [82] por métodos mecano químicos donde el tamaño de cristal es de un promedio de 18 nm.

#### **4.7 Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

Para tener una caracterización más fina y exacta, de la morfología de las nanopartículas y comprobar que son nanopartículas huecas y porosas se analizaron por medio del

microscopio electrónico de transmisión, con las diferentes concentraciones ya descritas anteriormente, obteniéndose las siguientes micrografías.

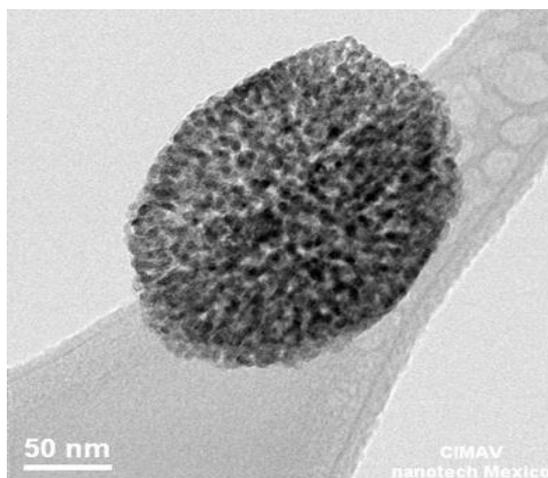


Figura 23 Micrografía tomada con el microscopio electrónico de transmisión, de una nanopartícula sintetizada con una concentración de 0.01 M y un flujo de argón de 1 L/min, a 450 °C y un flujo de aire de 0.015 L/min, donde se comprueba una morfología esférica de tamaño alrededor a los 100 nm. Con estructura hueca y porosa formada por pequeños cristales.

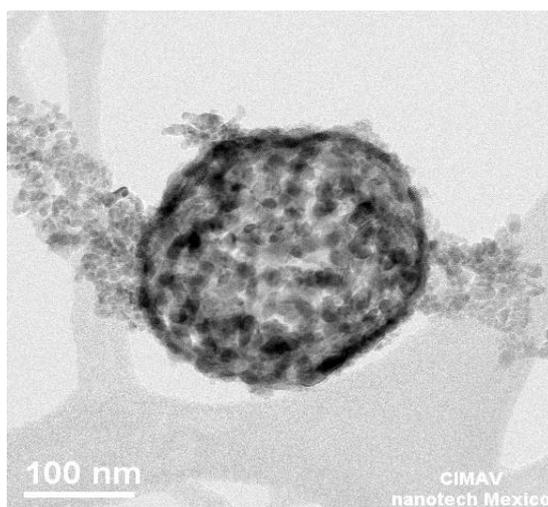


Figura 24 Micrografía tomada con el microscopio electrónico de transmisión, de una nanopartícula sintetizada con una concentración de 0.05 M.

Por otro lado, la figura 18 muestra una micrografía tomada con el microscopio electrónico de transmisión, de una nanopartícula sintetizada con una concentración 0.05 molar y un flujo de argón de 1 L/min, a 450 °C y un flujo de aire de 0.015 L/min, donde se vuelve a apreciar la morfología esférica aumentando el tamaño alrededor de los 200 nm, conservándose la estructura hueca y porosa formada por pequeños cristales,

también se nota un fuerte contraste entre la corteza de la nanopartícula de color oscuro y el centro color claro, y a su alrededor pequeños cristales, producto del aumento de concentración del soluto en la solución precursora.

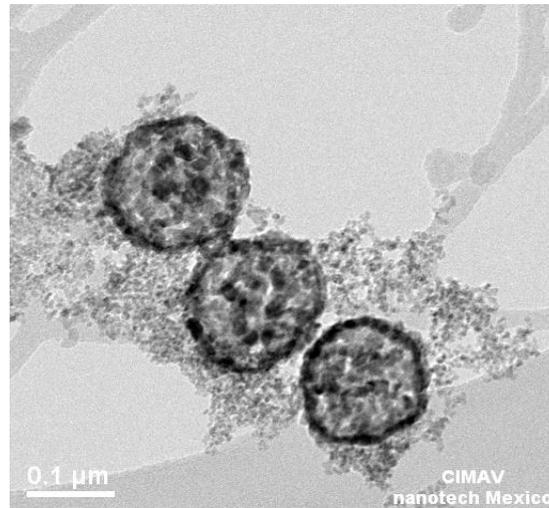


Figura 25 Micrografía tomada con el microscopio electrónico de transmisión, de una nanopartícula sintetizada con una concentración 0.1 M.

De la misma manera, se presenta la Fig. 25 mostrando una micrografía tomada en el TEM, de nanopartículas sintetizadas a una concentración de 0.1 M y un flujo de argón de 1 l/min, a 450 °C y un flujo de aire de 0.015 L/min, donde a pesar del aumento de la concentración de 10 veces al inicial, se muestra la morfología esférica de tamaño alrededor a los 150 nm con una estructura hueca y porosa formada por pequeños cristales, donde se hace más notorio un fuerte contraste entre la corteza de la nanopartícula de color oscuro que indica que existen multicapas que forman la nanopartícula, sin embargo el centro de las mismas se aprecia color claro indicando que son huecas, y a su alrededor pequeños cristales producto del aumento de la concentración.

Se puede resumir que a medida que aumenta la concentración la costra o cascarón que forma a las nanopartículas es más densa, es decir cuando se tiene la molaridad mas baja que es de 0.01 M se forma la nanopartícula con una costra muy uniforme y delgada, donde apenas se alcanza a apreciar, los cristales se encuentran separados de manera homogénea dando lugar a poros también homogéneos, pero al subir la concentración a 0.05 M ya se alcanza a apreciar una capa sobre la nanopartícula de color oscuro lo cual indica que hay una aglomeración más grande de cristales lo cual disminuye el tamaño

de poro porque los cristales se encuentran mas juntos, al seguir aumentando esta concentración hasta 0.1 M, la capa externa de las nanopartículas se encuentran mas densas, lo cual hace que los cristales estén mas juntos y unos encima de otros, haciendo esta costra mas gruesa y por lo consiguiente esto hace que el tamaño de poro sea mas pequeño, mas sin embargo se confirma que las tres diferentes molaridades siguen estando huecas, lo cual nos permite tener un área superficial grande.

Esto nos permite saber que el espesor de la cáscara puede ser controlado mediante la variación de la cantidad de precursores adsorbidos y que las esferas huecas se integran, también se muestran cómo algunos cristalitas de la superficie se pierden para crear agujeros en la superficie de cada esfera hueca, y otros se encuentran libres quizá porque nos se alcanzaron a formar, o por el agrietamiento debido a la contracción térmica de la cáscara de la nanopartícula. Resultados similares se reportan con nanopartículas de magnetita y zirconio obtenidas por Ningning Guan, et al. (2009), [73] y H.E. Esparza-Ponce, et al. (2002), [77] las cuales forman varias capas o multicapas al aumentar la concentración, con la diferencia de que en estos trabajos el área superficial se disminuye esto se lo atribuyen a que los cristales están demasiado juntos.

#### 4.8 Caracterización por Difracción de Rayos X.

Por medio de esta técnica se analizaron las fases presentes de las nanopartículas sintetizadas a 0.01, 0.05 y 0.1 M, su composición y su estructura cristalográfica, la cual se muestra en los siguientes patrones de difracción que se muestran en las figuras 26, 27 y 28.

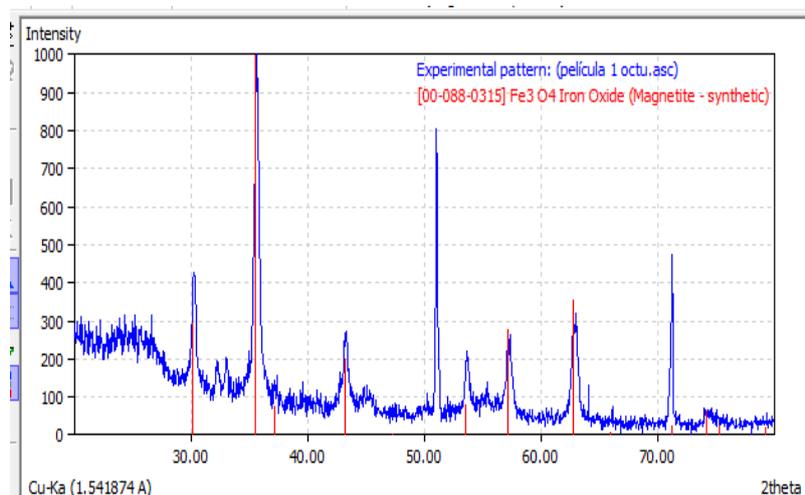


Figura 26. Difractograma de nanopartículas sintetizadas a 0.01 M

La Fig. 26 muestra el patrón de difracción de las nanopartículas sintetizadas a una concentración de 0.01 molar y un flujo de argón de 1 l/min, a 450 °C y un flujo de aire de 0.015 l/min, donde se observan los picos característicos de la magnetita. En color azul se muestra el difractograma, observándose que se trata de nanopartículas policristalinas en fase de magnetita, que concuerdan los picos en los ángulos 30.15, 35.52, 53.5, 43.17, 89.89, 57.11, 62.7, 86.98, 37.18, que corresponden a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de acuerdo a la carta cristalográfica 00-088-0315. No se encontraron otras fases.

De la misma manera se presentan los difractogramas de las nanopartículas a 0.05 y 0.1 M y se presenta la misma fase que concuerda con los ángulos antes mencionados correspondiente a la magnetita y policristalinas. Ver figura 27 y 28.

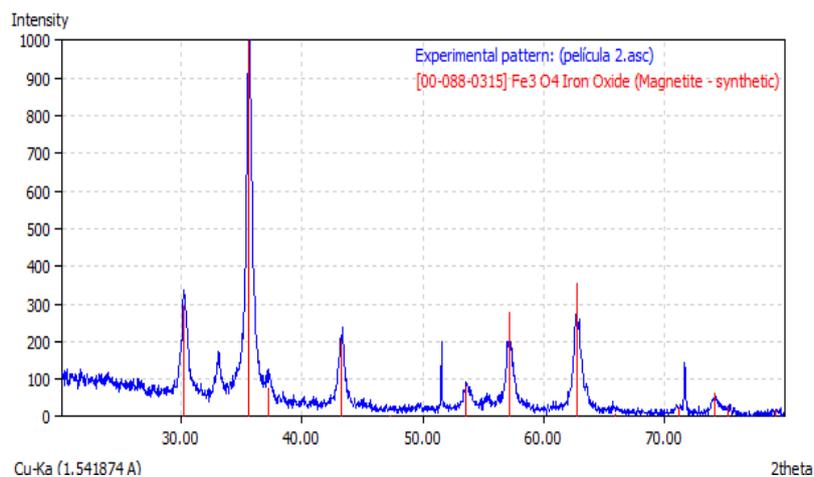


Figura 27. Difractograma de nanopartículas sintetizadas al 0.05 M

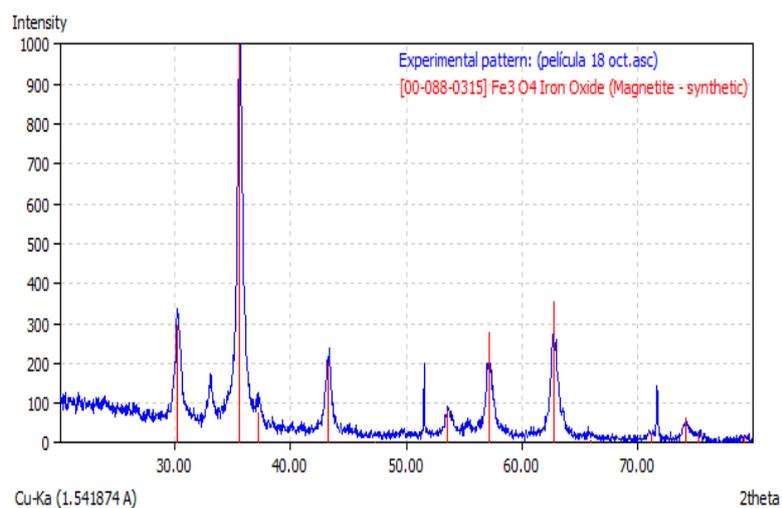


Figura 28. Difractograma de nanopartículas sintetizadas al 0.1 M

Resumiendo, la fig. 29, muestra las tres concentraciones de nanopartículas lo que deja claro la fase policristalina de la magnetita en las tres concentraciones.

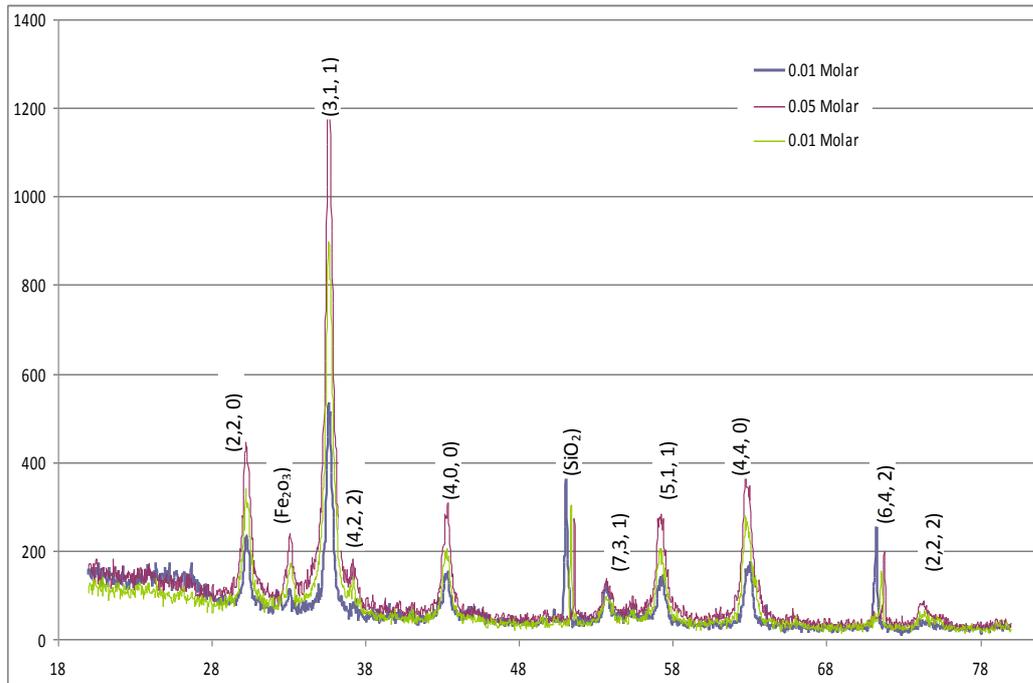


Figura 29. Difractograma de nanopartículas sintetizadas a 0.01, 0.05 y 0.1 M

Las nanopartículas a pesar de estar sintetizadas a diferente concentración, cumplen con el mismo patrón de difracción ya que tienen los mismos picos que son representativos de la fase de magnetita, que se encuentran en los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 2 2), (4 0 0), (7 3 1), (5 1 1), (4 4 0), (6 4 2), y (2 2 2), estos fueron indexados con la carta cristalográfica 000880315, obteniéndose una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), con un grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (227), con un parámetro de celda de  $8.375 \text{ \AA}$ . Los picos fuertes y afilados confirman que las muestras están en fase cristalina. Los picos presentes no indexados pertenecen al sustrato que fue donde se corrió la prueba que fue silicio. También se aprecian picos de difracción poco amplios lo que indica que el tamaño de los cristales de las nanopartículas son pequeños y al ser medidos con los patrones de difracción de acuerdo con la ecuación de Debye-Scherrer da un tamaño promedio de 20 nm. Estos patrones coinciden exactamente con otros obtenidos por medio de técnicas que involucran emulsiones como en el trabajo desarrollado por Zhongbing Huang, et al. (2004) [72] al igual que las obtenidas por métodos térmicos como lo hicieron Ningning Guan, et al. (2009) [73] y por co precipitación química elaborada por T. Tuutijärvi y J. Lub (2009) [82], los cuales a diferentes condiciones obtienen la misma fase y por lógica los mismo planos.

## 4.9 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Una vez que se comprobó que la fase de óxido de hierro era magnetita se procedió a verificar las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas.

La caracterización de las propiedades magnéticas se realizó con un magnetómetro de muestra vibrante, el cual arroja la curva de histéresis presente en la siguiente figura 30, donde se muestra el tipo de magnetismo que tiene y su magnetización de saturación.

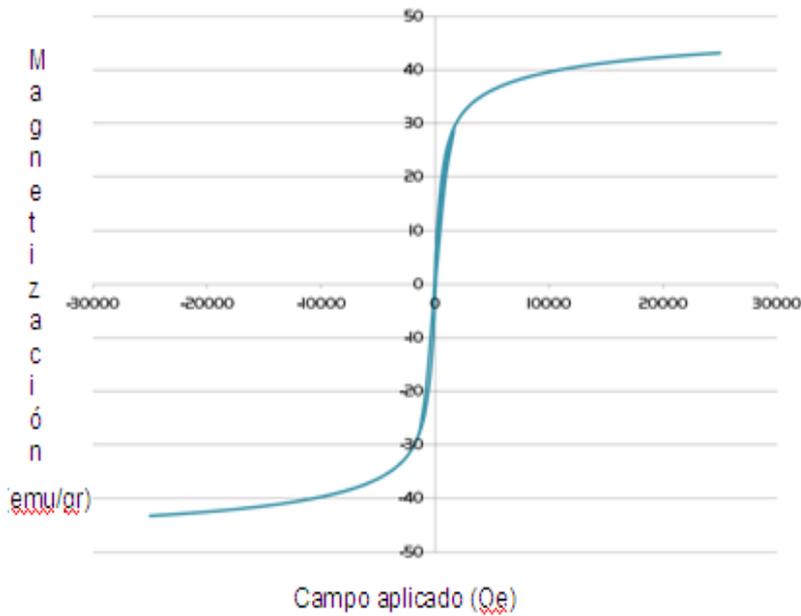


Figura 30. Curva de histéresis de una mezcla de nanopartículas de magnetita obtenidas a las diferentes concentraciones para realizar un promedio de su magnetización.

En la curva de histéresis se aprecia que es típica de un material súper paramagnético, como lo son el caso de las ferritas y entre ellas la magnetita a temperatura ambiente, la cual cuenta con una magnetización de saturación de ( $M_s$ ) de  $43 \text{ emu g}^{-1}$ , con una magnetización remanente ( $M_r$ ) y coercitividad casi nulas las cuales son características de materiales magnéticamente blandos ya que no oponen resistencia a ser desmagnetizados fácilmente. Esto nos ayuda a saber que las estructuras huecas presentan un tipo de ferromagnetismo que es el paramagnetismo a temperatura ambiente, ya que este se pierde por encima de la temperatura de curie, se sabe de acuerdo a trabajos realizados por Ningning Guan, et al. (2009) [73] que entre más altos son los parámetros magnéticos de las estructuras más alta es su cristalinidad y mayor es el tamaño de partículas, esto es como resultado de la maduración de Ostwald. Además,

esta propiedad beneficia en el presente trabajo, ya que así se pueden retirar las nanopartículas del agua porque al presentar paramagnetismo, solo presentan propiedades magnéticas al estar en presencia de un campo magnético, y se pierden estas propiedades al retirárselo, esta propiedad es una ventaja ya que de esta manera pueden ser manipuladas muy fácilmente para su precipitación y recolección, además su magnetización de saturación es baja comparada con la de otros trabajos como el de R.Y. Hong et al (2005), [83] que fueron nanopartículas sintetizadas por co precipitación química con una MS de 70.48 emu/gr, también comparado con el trabajo de Zhongbing Huang, Fangqiong Tang, [72] realizado por métodos térmicos donde se obtiene MS de 88 emu/gr.

#### 4.10 Determinación del área superficial por el método BET

Una propiedad muy importante de las nanopartículas es el área superficial, a menores tamaños entre 10 y 20 nm el área superficial es grande y óptima, en este caso el área de superficie de las nanopartículas fue determinada por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), en un equipo marca quantachrome Nova Corporation por adsorción de nitrógeno, este método permitió determinar el área de superficie, la porosidad, el tamaño de poro y su distribución, los resultados se muestran en las siguientes figuras:

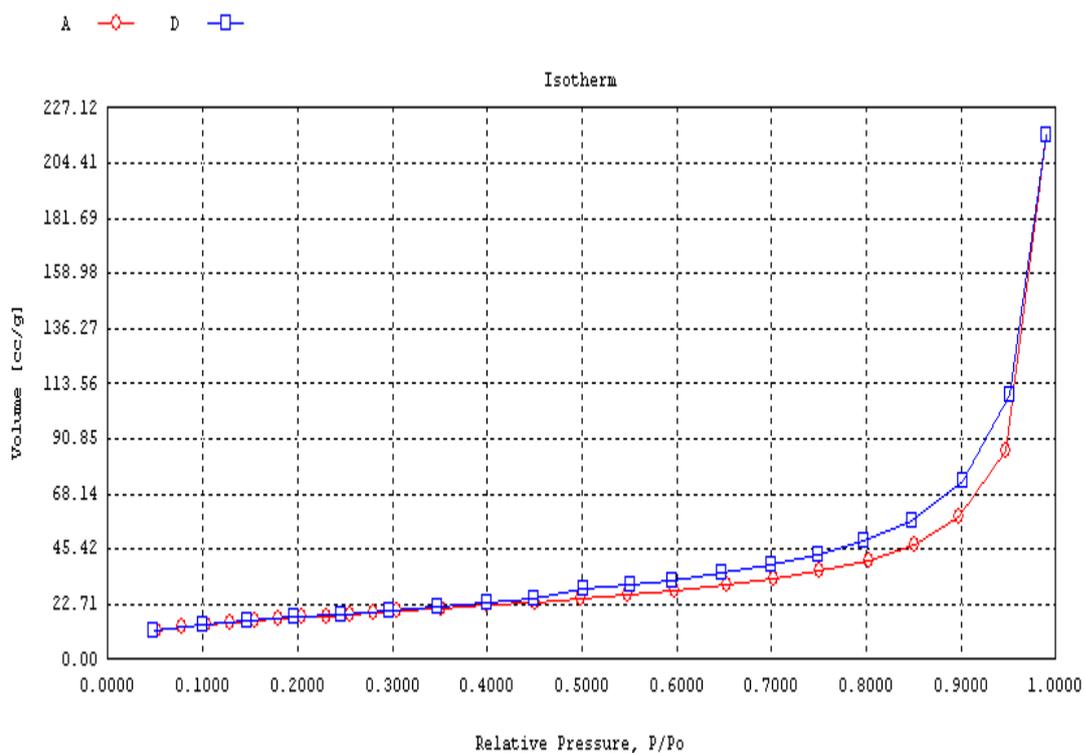


Figura 31. Muestra el tipo de isoterma dado para las nanopartículas de magnetita sintetizadas a diferentes concentraciones, por el método BET.

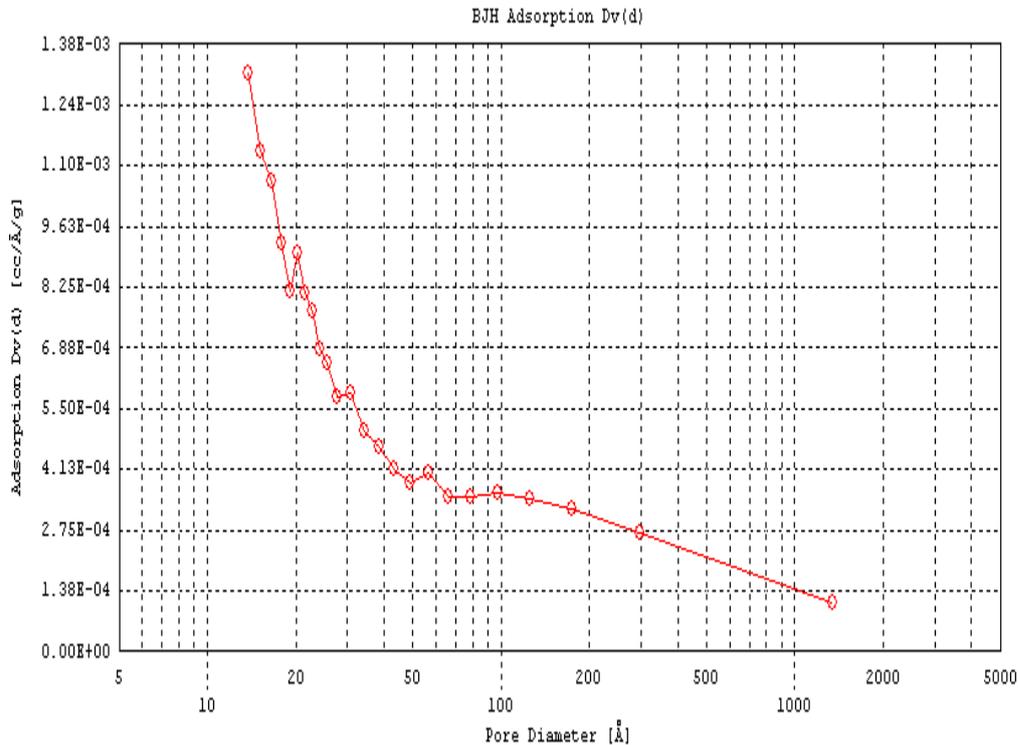


Figura 32. Muestra la distribución de poros de nanopartículas de magnetita sintetizadas a diferentes concentraciones, por el método BET.

En las figuras 31 y 32 se muestra la isoterma calculada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro de las nanopartículas en forma de esferas huecas, que indican que estas esferas presentan una estructura mesoporosa, ya que la isoterma es de tipo IV.

El área de superficie de estas nanopartículas calculada por este método es de  $62.2 \text{ m}^2/\text{gr}$ , esta es una área grande para su tamaño de alrededor de 100 nm, sin embargo como son nanopartículas porosas se le atribuye a la porosidad el alto valor del área superficial que se obtiene aunado a esto, el espacio existente entre los huecos y a la propiedad de ser huecas permitiéndole tener una mejor interacción y por lo tanto una mayor área superficial, también debido a que no están muy compactadas en su coraza. La distribución de tamaño de poro, derivado de los datos de desorción, revelan una distribución heterogénea ya que no presenta ningún comportamiento en especial aunque presenta algunos picos en 2, 2.5 y 5 nm, también presenta una pequeña campana en un rango de 5 a 20 nm, este tamaño de poro se considera mesoporoso según la clasificación de la IUPAC, por lo que se puede concluir que el tamaño promedio de poro es de 10 nanómetros, que está dentro del rango de los materiales mesoporosos

como lo muestra la isoterma tipo IV. Esto es apoyado por el trabajo de Ningning Guan, (2009), [73] que presenta nanopartículas de magnetita con el mismo comportamiento de isoterma, aunque diferente distribución de poros, ya que en el trabajo que ellos realizaron el área superficial se disminuye porque los poros están muy compactos debido al pequeño tamaño que tienen, a diferencia del obtenido en este trabajo que es muy promisorio para la aplicación que se desea en este trabajo.

#### 4.11 RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Se hicieron un total de 4 pruebas, esto con el fin de obtener reproducibilidad en el proceso de remoción de arsénico, las tablas 5-10 muestran los resultados tanto de los controles utilizados (agua tridestilada) tabla 5, como el contacto a diferentes tiempos de las nanopartículas con la concentración de  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$ .

Se presentan los resultados en dos pruebas:

##### PRIMERA PRUEBA

Solución control	Concentración de As detectada por Absorción atómica (ppm)	Concentración de Fe detectada por Absorción atómica (ppm)
Agua tridestilada	ND	ND
Agua tridestilada/ $As^{+5}$	0.05	ND
Agua tridestilada/ $As^{+3}$	0.08	ND

Tabla 5 concentraciones iniciales de As y agua previo a la remoción.

Una vez que se observó que la solución cumplía con los requisitos, tanto el agua tridestilada no tenía elementos de As y Fe que pudieran alterar el resultado y determinación de la concentración de las dos soluciones con  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$  con la

cantidad, se aprecia en la tabla 5 la cantidad agregada de  $As^{+5}$  que efectivamente fue de 0.05 ppm a la agregada y la cantidad de  $As^{+3}$  efectivamente fue de 0.08 ppm, cantidad agregada inicialmente.

**PRUEBAS DE REMOCION A DIFERENTES TIEMPOS:**

Tiempo de agitación (minutos)	Concentración de $As^{+5}$ (ppb)	Concentración de Fe (ppm)
1	ND	ND
3	ND	ND
5	ND	ND
10	ND	ND
20	ND	ND
30	ND	ND

Tabla 6. Concentraciones de  $As^{+5}$  y Fe después de la remoción.

Tiempo de agitación (minutos)	Concentración de $As^{+3}$ (ppm)	Concentración de Fe (ppm)
1	ND	ND
3	ND	ND
5	ND	ND
10	ND	ND
20	ND	ND
30	ND	ND

Tabla 7. Concentraciones de  $As^{+3}$  y Fe después de la remoción.

Los resultados obtenidos en la primera prueba fueron satisfactorios ya que desde el primer minuto se presenta la propiedad de remoción al 100%. Sin embargo para comprobar este resultado se desarrolló otra prueba a la que se le llamó segunda prueba.

## SEGUNDA PRUEBA

### Concentraciones iniciales, controles:

Solución	Concentración de AS	Concentración de Fe
Agua	ND	ND
As <sup>+5</sup>	0.046	ND
As <sup>+3</sup>	0.075	ND

Tabla 8. Concentraciones iniciales de As y agua previo a la remoción.

Tiempo de agitación (minutos)	Concentración de As <sup>+5</sup> (ppm)	Concentración de Fe (ppm)
1	ND	ND
3	ND	ND
5	ND	ND
10	ND	ND
20	ND	ND
30	ND	ND

Tabla 9. Concentraciones de As<sup>+5</sup> y Fe después de la remoción.

Tiempo de agitación (minutos)	Concentración de As <sup>+3</sup> (ppm)	Concentración de Fe (ppm)
1	ND	ND
3	ND	ND
5	ND	ND
10	ND	ND
20	ND	ND
30	ND	ND

Tabla 10. Concentraciones de As<sup>+3</sup> y Fe después de la remoción.

Analizando los resultados de las tablas anteriores se puede observar que se logra remover en un 100 % el As<sup>+3</sup> y el As<sup>+5</sup>, empezando la remoción en menos de un minuto, a partir del cual la remoción se mantiene constante en 3, 5, 10, 20 y 30 minutos, lo que se considera que es necesaria la prolongación del tiempo hasta 30 minutos, la acción de adsorción se desarrolla inmediatamente lo cual quiere decir que la afinidad de el arsénico por el fierro atribuyéndose a sus cargas electrónicas, también este efecto se puede atribuir al hecho de que las nanopartículas obtenidas son huecas y mesoporosas, con esto se aumenta su área de superficie y permite una completa adsorción.

Estos resultados son significativos ya que es conocido y ya estudiado el proceso de remoción de nanopartículas de magnetita, sin embargo las referencias indican que se necesita mínimo de 30 min a 2 horas para observar la eficiencia de remoción alrededor de 85% según lo reportado por wenshu tang [84] y Byungryul An [85].

La no detección del fierro después de haber retirado las nanopartículas del agua confirma que se puede retirar y precipitar totalmente con los superimanes utilizados, esto quiere decir que no es necesario un campo magnético amplio para lograrlo, lo que lleva a saber que este método de remoción fue muy efectivo para retirar el arsénico en su totalidad y además no se deja residuo alguno de fierro que es el constituyente principal de las nanopartículas en el agua potable además de que se logra en muy poco tiempo lo que lo hace muy factible para escalarlo industrialmente.

#### 4.12 DEMOSTRACION DE LA ADSORCION DE ARSENICO POR LAS NANOPARTICULAS:

Para comprobar que efectivamente el arsénico se encontraba en las nanopartículas fue necesario hacer una prueba pero con mayor cantidad de arsénico, esta cantidad se seleccionó de 500 ppm (0.0016M), el motivo por el cual fue la selección, es que aunque el microscopio electrónico de barrido detecta cantidades muy pequeñas de elemento, para que sea 100% confiable su determinación se necesita por lo menos 1% del elemento de interés. Los resultados se presentan a continuación:

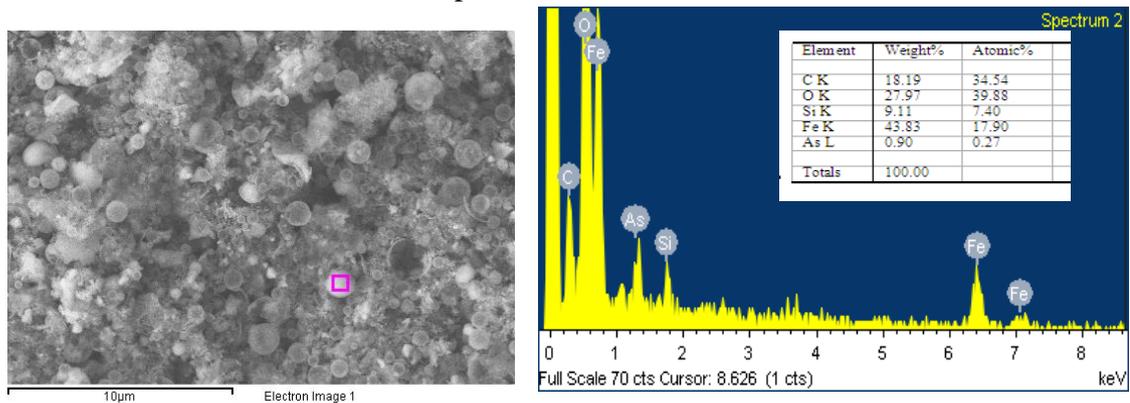


Figura 33. Micrografía tomada por microscopia de electrones secundarios (MEB) y su microanálisis correspondiente donde se muestra la presencia de arsénico.

La presencia de arsénico dio lugar a la búsqueda en diferentes zonas encontrándose que el arsénico se encontraba adherido a las nanopartículas como se muestra en la figuras 34 y 35.

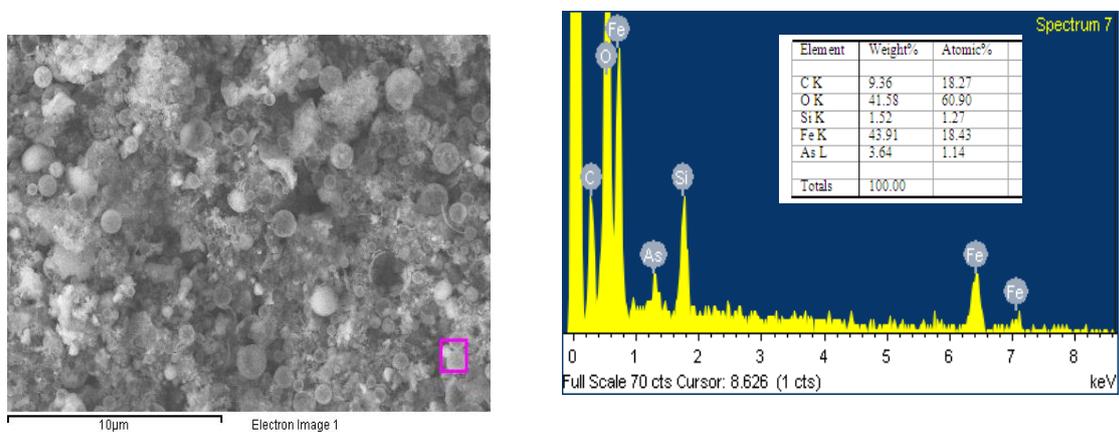


Figura 34. Micrografía tomada por microscopia de electrones secundarios (MEB) y su microanálisis correspondiente donde se muestra el arsénico adherido en la nanopartículas.

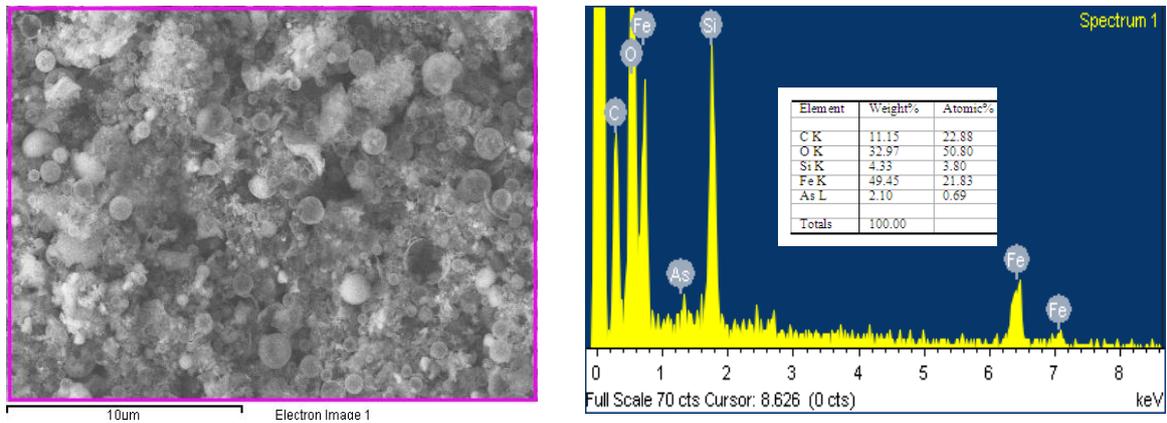


Figura 35. Micrografía tomada por microscopía de electrones secundarios (MEB) y su microanálisis correspondiente donde se muestra el arsénico adherido en la nanopartículas.

Los resultados obtenidos en los análisis por microscopía de barrido comprueban la efectiva remoción de arsénico, proponiendo el mecanismo de que al parecer se encuentra la adsorción en la superficie y/o dentro de ella, ya que ya que en los EDS realizados en las nanopartículas más densas indican como el arsénico va penetrando hasta quedar adherido a ellas, mas sin embargo este proceso no es homogéneo en todas las partículas unas contienen más cantidad que otras por lo que se sugiere de mayor experimentación para proponer con certeza al 100% el mecanismo, además de utilizar otros equipos más sofisticados como el MET que nos puede dar un resultado mejor, esta muestra fue preparada a 500 ppm y las nanopartículas no se saturaron, comprobándose esto porque en la figuras 29, 30 y 31 se aprecian nanopartículas “no densas” sino en la morfología en la que fueron sintetizadas lo que indica que su área de superficie le permite tener un alto índice de utilidad en la remoción.

## CONCLUSIONES

1.- Se cumplió con el objetivo del trabajo que era obtener partículas nanométricas con propiedades magnéticas, por la técnica AACVD, optimizándose los parámetros de síntesis, logrando obtener de un 5 a un 10 % de nanopartículas de magnetita dependiendo de la concentración inicial de la sal. También se observó que las características como el tamaño, morfología y estructura de las nanopartículas dependen de las variaciones de la concentración de la solución inicial, temperatura y flujo del gas portador, ya que al aumentar la concentración de la sal precursora la corteza de las nanopartículas se hace más densa y el tamaño de poro disminuye, de la misma forma al disminuir el flujo de gas portador se presentan partículas de mayor tamaño. El tipo de morfología de las nanopartículas obtenida por esta técnica se logra por un solo paso sin necesidad de procesos secundarios, ni emulsiones como se utiliza en otras técnicas.

2.- Se logró obtener nanopartículas en forma esférica, que tienden a aglomerarse, son nanopartículas huecas y porosas con un tamaño promedio de nanopartícula de 150 nanómetros, las cuales favorecieron el trabajo realizado ya que por ser huecas tienen un área superficial de 62.2 m<sup>2</sup>/gr, esta área es muy grande si comparamos el tamaño con otros materiales donde tienen esta misma área con partículas de 15 a 20 nanómetros, así que se llega a la conclusión de que a pesar del tamaño el área superficial es muy buena.

3.- Los EDS realizados muestran que los elementos presentes en las nanopartículas son hierro y oxígeno, los cuales forman la magnetita, mantienen composiciones constantes, aunque se varíe la concentración de la sal. Esto se confirma con difracción de rayos X, los cuales muestran la existencia de materiales cristalinos con una fase presente que fue magnetita sintética con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, indexada con la carta cristalográfica 0008135, donde los picos coinciden en un 90 % con los picos correspondientes a este material, con un promedio del tamaño de cristal que fue de 10 nanómetros.

4.- Este tipo de nanopartículas presentan propiedades súper paramagnéticas, la magnetita es un material magnéticamente blando ya que presenta una pequeña remanencia y coercitividad, por lo tanto son fácilmente desmagnetizables, su magnetización de saturación MS es de 43 emu/gr, lo cual indica que no necesitan de un

campo magnético extremadamente fuerte para poder magnetizarse, como sucede de manera contrario en otros trabajos donde la magnetización llega a ser hasta de 88 emu/gr.

5.-La isoterma dada por el método BET, es clasificada según la IUPAC como una isoterma del tipo IV ya que presenta histéresis, , esta es característica de materiales mesoporosos, es decir con un tamaño de poro entre 2 y 50 nanómetros. La distribución de poros que tienen las nanopartículas sintetizadas de magnetita presenta tres picos predominantes uno es en 2 nanómetros, otro en 5 nanómetros y el ultimo es de 10 nanómetros, esto corrobora que se trata de un material mesoporoso como se muestra en la isoterma dada por el método BET.

6.-Las nanopartículas de magnetita sintetizadas por esta técnica logran remover un 100% de arsénico, debido a su propiedad de ser huecas y mesoporosas ya que esto aumenta el área de contacto del fierro con el arsénico, esta se logra en menos de un minuto a diferencia de otras técnicas que necesitan tiempos de agitación de 30 min a 2 horas para lograr un porcentaje del 90 %. Se removió el  $As^{+5}$  y el  $As^{+3}$ , en su totalidad con la misma cantidad de nanopartículas (10 mg), siendo mas fácil la remoción de  $As^{+5}$  por otros métodos y menos eficiente la de  $As^{+3}$ .

7.-La adsorción del arsénico se lleva a cabo tanto en la superficie de la nanopartícula como en el interior de la misma, estas no se saturan rápidamente ya que al mezclarse con 500 ppm, todavía se observan limpias la mayoría de ellas. La presencia de fierro no es detectable en ppm lo que indica que no quedan residuos de este metal, esto hace de las nanopartículas de magnetita sintetizadas por este método, adsorbentes de alta calidad ya que no representan un peligro para la salud, y el método de separación magnético es muy efectivo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bhagwati Prasad, Chiradeep Ghosh, Anindita Chakraborty, N. Bandyopadhyay, R.K. Ray R&D and Scientific Services. Adsorption of arsenite ( $As^{3+}$ ) on nano-sized  $Fe_2O_3$  waste powder from then steel industry Tata Steel Limited, Jamshedpur, 831 001, India.
- [2] K. Simeonidisa, Th. Gkinisa, S. Tresintsi b, C. Martinez-Boubetac, G. Vourliasa, I. Tsiaoussisa, G. Stavropoulosb, M. Mitrakasb, M. Angelakerisa. Magnetic separation of hematite-coated  $Fe_3O_4$  particles used as arsenic adsorbents. Physics Department, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece b Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece c IN2UB and Departament d' Electrònica, Universitat de Barcelona, Barcelona 08028, Spain.
- [3] Byungryl An, Qiqi Liang, Dongye Zhao. Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. Environmental Engineering Program, Department of Civil Engineering, 238 Harbert Engineering Center, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA
- [4] Daniel Núñez López, Víctor m.-Reyes Gómez y Teresa Alarcón Herrera. Distribución espacial y temporal del arsénico en el valle de tabalaopa-aldama-el cuervo.
- [5] Rivera Huerta María de Lourdes, Cortes Muñoz Juana Enriqueta, Soberanis Martín Piña, Martín Domínguez Alejandra. Remoción de fierro y arsénico de agua para consumo humano mediante precipitación y adsorción en zimapan, Hidalgo- México 2000.
- [6] Litter Marta I. y Mansilla Héctor D. Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América latina 2003.
- [7] Clido Jorge, Nieto Jessica, Ponce Silvia, Rodríguez Juan, Solís José y Estrada Walter. Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en lima Perú, 2003.
- [8] Castro de Esparza María Luisa, Remoción de arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos, 2005.
- [9] Ioannis A. Katsoyiannis, Anastasios I. Zouboulis. Applications of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters, water research, 2004.
- [10] Fernández Turiel J. L Galindo Gariselda Parada. M. A. García Valles. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile, Movilidad y tratamiento 2000.
- [11] Paraguay F., Morales J., Estrada W., Andrade E., Miki Y.M. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of Zn oxide obtained by spray pyrolysis. Thin solid Films, 2000, pag. 366(1-2),16-27.

- [12] Rocío Arizbe Silveyra Morales. Recubrimientos fotocatalíticos al interior de tubos por aspersión piróclítica, 2004.
- [13] Shenglei ch. Osamu S, Kasuo S. Nobuyasu M. Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis. Journal of Aerosol Science, 1998.
- [14] Bocanegra Olga C. Bocanegra Martínez Emilia, Álvarez Amilicar. Arsénico en aguas subterráneas su impacto en la salud Groundwater and Human Development. 2002. Mendoza, Argentina. ISBN 987-544
- [15] Petkova Simeonova Verguinia, Rivera Huerta Lourdes, Pina Soberanis Maritn, Aviles Flores Martha y Pérez Castrejon Sara. Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano Instituto Mexicano de tecnología del agua, 1998.
- [16] Rodríguez Pineda J. Alfredo Reyes Cortes. Ignacio Hernández Ramírez, Oscar Cruz medina Rodybeth y Muñoz. Robles Carlos. Caracterización hidrogeoquímica de la contaminación de agua subterránea por arsénico en Aldama. Chihuahua Instituto de ecología y universidad Autónoma de Chihuahua, 2004.
- [17] Klaassen C. Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons,. New York: MacMillan Publishing Company, 1996. 5th edition.
- [18] Koren H. Illustrated dictionary of environmental health and occupational safety. New York: CRC Lewis Publishers 1996.
- [19] Meyer Peter an introduction to Arsenic adsorbents , WC&P International (water Conditioning & Purification magazine) march 2005, pag 52 to 56.
- [20] St. Germain D and DiBenedetto P, opciones para eliminación del arsénico; Agua Latinoamericana Magazine marzoabril 2005 Pág. 18-19.
- [21] Gallagher P and St. Germain D, Arsenic In Drinking Water: Regulation And Treatment Options, WC&P november 2003, pag 45 to 60.
- [22] Robinson J and Legible R, “Arsenic Removal – Defining the Characteristics of Arsenic during Water Treatment”, AWWA WQTC Proceedings, Paper Tu11-31, 1999.
- [23] Hernández Mario. González Nidia. Trovato María. Horacio Ceci. Hernández Lisardo. Sobre los criterios para el establecimiento de umbrales de tolerancia de arsénico en aguas de bebida, 2005.
- [24] EPA, “National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring”, 2001 January 22. Federal Register Vol. 66, No.14, p 6976.
- [25] Métodos de reducción de arsénico <http://www.miliarium.com/bibliografia/monografias/Arsenico/MetodosReduccionArsenico.asp>.

- [26] Maiti Ahijit, Das Gupta sunando, Kumar Basu Jayant, Sirshendu De Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent. Separation and purification, 2007.
- [27] EPA. Environmental Protection Agency, Technologies for Upgrading existing or desingning new drinking water treatment facilities, (1989), 625/4-89/023, 209.
- [28] EPA. Environmental Protection Agency, Environmental pollution control alternatives: Drinking water treatment for small communities, 625/5-90/025, 82, (1990).
- [29] EPA. Environmental Protection Agency, Small systems compliance technology list for the surface water treatment rule and total Coliform, (1998), 815/R/98/001, 82.
- [30] N.M. Ram, R.F. Christman y K.P. Cantor, Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies, Lewis Publishers, USA, (1990).
- [31] Zheng, Gang; et al. Porphysome nanovesicles generated by porphyrin bilayers for use as multimodal biophotonic contrast agents. Nature materials. (20 marzo 2001).
- [32] Dipinnova. 07 de Junio de 2007 <http://www.dipinnova.com/sintesis-y-aplicaciones-de-nanoparticulas-metalicas-2007060754.html> .
- [33] Panigrahi, S: Praharaj, S: Basu, S: Ghost, S. K.: Jana, S.: Pande, S: Vo Dinh, T: Jiang, H and pal, T. Self.assembly of silver nanoparticles synthesis, stabilization, optical properties and application in surface enhanced raman scattering. Journal of Physical chemistry, (2006). 110, 13436-13444
- [34] Liccioni José Rafael. Consideraciones sobre el fierro, Caracas Venezuela, 1997.
- [35] J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. López Mateos y A. Formoso. “Procesos de Obtención de Ferritas Hexagonales tipo M”. Revista de Metalurgia. 3 1(2). 1995. 111-119.
- [36] F. Leccabe, R. Panizzieri, 5 Garcia, N. Suarez, J.L. Sánchez, O. Ares y X.R. Hua. “Magnetic and Mossbauer Study ofRare-Earth-Substituted M-, W- and X- Type Hexagonal Ferrites”. Journal ofMaterials Science. 25. 1990. 2765-2770.
- [37] J. Sun, R. Xu, Y. Zhang, M. Ma, N. Gu, Magnetic nanoparticles separation based on nanostructures, J. Magn. Magn. Mater. 312 (2) (2007) 354–358.
- [38] M.T. Leal, E.R. Bandala, S. Gelover y S. Pérez, Trihalometanos en agua para consumo humano, Ingeniería Hidráulica en México, (1999). XIV(3), 29-35.
- [39] IFST. Nanotechnology. (2006) [www.ifst.org](http://www.ifst.org).
- [40] Rai,M, Yadav, A. y Gade,A. silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, Biotechnology Advances, (2008). 27 (1), 76-83.
- [41] Liu, W. Nanoparticles and their biological and environmental applications journal of bioscience and bioengineering, (2006)102 (1), 1-7 .

- [42] Luo, C: Zhnag, Y: Zeng, X: Zeng Y. and Wang, Y. The role of poly in the formation of silver nanoparticles, journal of colloid and interface Scinece, (2005). 288, 444-448.
- [43] L. Clime, B. Le Drogoff, S. Zhao, Z. Zhang, T. Veres, Magnetic nanocarriers: from material design to magnetic manipulation, Int. J. Nanotechnol. (2008). 5 (9–12) 1268 1305.
- [44] Y.C. Sharma, V. Srivastava, V.K. Singh, S.N. Kaul, C.H.Weng, Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater, Environ. Technol. (2009). 30 (6) 583–609.
- [45] Z. Wei-Xian, Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, J. Nanoparticle Res. (2003). 5 (3–4) 323–332.
- [46] A. Barkatt, A.L. Pulvirenti, M.A. Adel-Hadadi, C. Viragh, F.E. Senftle, A.N. Thorpe, J.R. Grant, Composition and particle size of superparamagnetic corrosion products in tap water, Water Res. (2009) , 43 (13) 3319–3325.
- [47] Brown-Lemay. Química: Ciencia Central, Paerson Educación Unidad 12. México 2004.
- [48] Pelizzeti Ezio, Concluding remarks on Heterogeneous solar photocatalysis. Solar Energy Materials and Solar Cells. (1995), 38,453-457.
- [49] Juan Miguel Marín, Carlos Fidel Granda, Laila Galeano, Luis Alberto Ríos, Gloria Restrepo, . Scientia et Technica, No. 34, Universidad Tecnológica de Pereira. Mayo de 2006. ISSN 0122-1701.
- [50] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, J. Photochem. Photobiol. A 180 - 196. (2006).
- [51] M. Zhoua, J. Yu, B. Chenga, J. Hazard., Mater. B. Thin solid films137. (2006).
- [52] M. Strømme, A. Gutarra, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, J. (1996) Appl. Phys. 79 (7), 3749.
- [53] M. Rajala et al., (2003) Rev. Adv. Mater. Sci. 5 493-497.
- [54] Y. Leprince-Wang, K. You-Zhang, W. Nguyen Van, D. Souche, J. Rivory, Thin Solid Films. (1997). pag 307.
- [55] V. Gauthier, S. Bourgeois, T. Sibillot, M. Maglione, M. Sacilotti, Thin Solid Films (1999). Pag. 340- 175.
- [56] M.Miki-Yoshida, E.Andrade, Thin Solid Films, (1993) . pag 224, 87-96.
- [57] Marci G., Augugliaro V., Lopez M.M .J., Martin C. Palmisano L., Rives V., Sciavello M., Tillely R and Venezia A. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO<sub>2</sub> Systems. (2001)

- [58] Shenglei ch. ; Osamu S.;Kasuo S. Nobuyasu M. particle structure control through intraparticl reactions by spray pyrolysis. Jouranal of Aerosol Science, (1998).
- [59] Roció Arizbe Silveyra Morales. Recubrimientos fotocatalíticos al interior de tubos por aspersion pirólítica, (2004).
- [60] M.Miki-Yoshida, E.Andrade, Spray Pirolisis Vitro. (2000).
- [61] Miki Y.M. And Andrade E. Growth and structure of tin dioxide thin film obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique.(1993).
- [62]Shi-Chang Zhang and Gary L. Messing, J. A. C.S. (1900). Pag 73 (1) 61-67
- [63] K. C. Chopra, R.C. Kainthala, D.k. Pandya and A.P Thakoor, physics of thin film, Academic press, new york (1982). vol.12.
- [64] New technology japan external Trade Organization, mach, Tech, dept. Tetro, Fy Present Research on Nanostructured Materils in japan, 1993 pag. 1-20.
- [65] Seo Yong Cho, Jong Heun Lee, Soo, Ja Park, Preparation of spherical Zr, Sn powder by ultrasonic spray pyrolysis, J, Mats. Sci. 30. (1995). Pag 3274-3278.
- [66] S. C Zhang, G.L. Messing and M. Dborden, J. Amer, Ceram. Soc, (1990). Pag 73 61.
- [67] Matesanz, E. DRXP en la práctica. Sobre la difracción de rayos x por el método de polvos (DRXP) y sus aplicaciones. (2010). Disponible en: <http://drxp.info/brevisima-introduccion-a-la-drxp/>.
- [68] Yacamán, M.J. y Reyes, J. Microscopía Electrónica, una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de Cultura Económica. (1995).
- [69] David B.williams, C.Barry Carter. Transmisión Electrón Microscopy Bttex Book Ford Materials Science Edicion 2009.
- [70] Richard M. Bozorth. Ferromagnetism. (1993). 5 Edition. Pag. 270. IEEE.
- [71] Tuñon García de vicuña Ignacio. Superficies Sólidas, Adsorción y Catálisis Heterogénea. Universidad de valencia España, 2007.
- [72] Zhongbing Huang, Fangqiong Tang. Preparation, structure, and magnetic properties of mesoporous magnetite hollow spheres. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China Received 20 February 2004; accepted 13 August 2004
- [73] Ningning Guan, Jian Xu, LiyaWang, Dejun Sun One-step synthesis of amine-functionalized thermo-responsive magnetite nanoparticles and single-crystal hollow structures Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, People's Republic of China

[74] Xinchao Wei, Roger C. Viadero Jr. 1. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering Department of Civil and Environmental Engineering, West Virginia University, Morgantown, WV 26506, Available online 17 August 2006.

[75] Y. Ichiyanagi, M. Kubota, S. Moritake, Y. Kanazawa, T. Yamada, T. Uehashi Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles Graduate School of Engineering, Department of Physics, Yokohama National University,

[76] Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions Department of Chemical Engineering and Materials Science, Yuan Ze University, Chung-Li 32003, Taiwan Received 21 July 2006; received in revised form 20 October 2006; accepted 7 November 2006.

[77] H.E. Esparza-Ponce, A. Reyes-Rojas, W. Antuñez-Flores, M. Miki-Yoshida Synthesis and characterization of spherical calcia stabilized zirconia nano-powders obtained by spray pyrolysis. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih. CP 31109, Mexico Received 28 January 2002; received in revised form 10 May 2002.

[78] K. Simeonidis, Th. Gkinis, S. Tresintsi, C. Martinez-Boubetac, G. Vourliasa, I. Tsiaoussisa, G. Stavropoulos, M. Mitrakas, M. Angelakerisa Magnetic separation of hematite-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles used as arsenic adsorbents. 2002.

[79] Chengtao Jiang a, Ruijiang Liu b, Xiangqian Shen, Lin Zhu a, Fuzhan Song Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties and adsorption of bovine serum albumin. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, PR China b School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, PR China.

[80] P. Tartaj, M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C.J. Serna Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain Available online 2 December 2004.

[81] T. Tuutijärvi a,b,\* , J. Lub, M. Sillanpää, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles Chenb a Laboratory of Applied Environmental Chemistry, Department of Environmental Sciences, University of Kuopio, Patteristonkatu 1, 50100 Mikkeli, Finland b Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong

[82] J.G. Parsons, M.L. Lopez, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoadsorbents Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, 500 W University Ave., El Paso TX 79968, United States.

[83] R.Y. Hong, b, T.T. Pana, H.Z. Lib. Microwave synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids. Department of

Chemical Engineering and Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, Soochow University, Suzhou 215123, China bKey Laboratory of Multiphase Reaction, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China Received 21 June 2005; received in revised form 17 September 2005 Available online 1 December 2005.

[84] Wenshu Tanga, Qi Li A, Shian Gaoa, Jian Ku Shanga, Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from solvent thermal method. Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA. Available online 23 May 2011.

[85] Byungryul An, Qiqi Liang, Dongye Zhao. Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. Environmental Engineering Program, Department of Civil Engineering, 238 Harbert Engineering Center, Auburn University. Available online 15 January 2011.