



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE MATERIALES
FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe Y
Fe-Cu SOPORTADAS EN TEZONTLE PARA SU APLICACIÓN EN
LA REMOCIÓN DE MALATIÓN”

TESIS

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA

ING. LUIS IBRAIN ORTEGA HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR

Dr. en C. M. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE

Dr. GUSTAVO LÓPEZ TELLEZ

Dr. VICTOR SÁNCHEZ MENDIETA

TOLUCA DE LERDO, ESTADO DE MÉXICO

ABRIL 21, 2022

Índice de contenido

Capítulo 1: Introducción	4
1.Fundamentos	5
1.1.Nanomateriales	5
1.2.Nanopartículas	6
1.3.Nanopartículas metálicas	8
1.4.Nanopartículas bimetálicas	10
1.5.Nanopartículas de óxidos metálicos	11
1.6.Métodos de síntesis de nanopartículas	12
1.7.Nanopartículas soportadas o nanocompositos	13
1.7.1.Métodos de preparación de nanopartículas soportadas (NPS)	14
1.8.Materiales adsorbentes	15
1.9.Plaguicidas	15
1.10.Plaguicidas más utilizados	16
1.10.1.Malatión	16
1.11.Métodos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con plaguicidas	17
1.12.Método de sorción	19
1.12.1.Fundamentos del método	19
1.12.2.Modelos cinéticos para estudiar la cinética de sorción: fundamento y características principales	19
1.12.3.Isotermas de sorción	22
2.Problema de la investigación	24
3.Objeto de estudio	24
4.Campo de acción	24
5.Hipótesis	24
6.Objetivo general	24
7.Objetivos específicos	24
8.Metas	24
Capítulo 2: Fundamentos de técnicas de caracterización	27
2.1.Técnicas de caracterización de materiales	27
2.1.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	27
2.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	27
2.1.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).	28
2.1.4. Difracción de Rayos X (DRX).	28

2.1.5. Análisis de Área Superficial por adsorción de N ₂ (Se BET).	29
2.1.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	29
Capítulo 3: Desarrollo Experimental	31
3.1. Metodología	32
3.1.1. Bosquejo del método	32
3.2. Material soporte	33
3.3. Selección del sistema de agitación	34
3.4. Obtención de las nanopartículas metálicas y bimetálicas	35
3.4.1. Síntesis de las nanopartículas de Fe (Nps-Fe)	35
3.4.2. Síntesis del sistema bimetálico nanoestructurado de Fe-Cu 75-25 %	35
3.5. Obtención de los nanocompositos	36
3.6. Caracterización del material	36
3.7. Determinación del tiempo mínimo de contacto material-soluciones	37
3.8. Determinación de los parámetros de la cinética de sorción	38
3.9. Experimento de sorción en el mineral	38
Capítulo 4: Resultados y Discusiones	39
4.1. Molienda y tamizado del tezontle	40
4.2. Preparación de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu y de los compositos utilizados.	40
4.2.1. Preparación de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu	40
4.2.2. Preparación de los compositos de Fe y de Fe-Cu	40
4.3. Caracterización del tezontle, de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu obtenidas y de los compositos de Fe y Fe-Cu	41
4.3.1. Caracterización de tezontle	42
4.3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	42
4.3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)	42
4.3.2. Caracterización de las nanopartículas de Fe y de Fe-Cu	44
4.3.2.1. Difracción de rayos X	44
4.3.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)	46
4.3.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	48
4.3.3. Caracterización de los compositos de Fe y Fe-Cu	51
4.3.3.1. Difracción de rayos X	51
4.3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)	53

4.4. Estudio cinético y de adsorción de malatión en solución acuosa con TZL y TZL/Fe-Cu	54
4.4.1. Cinética de adsorción de malatión utilizando TZL y TZL/Fe-Cu	54
4.4.2. Determinación del paso controlante: modelo de difusión intrapartícula	58
4.4.3. Experimentos de adsorción de malatión con TZL y con el TZL/Fe-Cu	62
4.4.4. Propuesta de sistema de adsorbentes por etapas	66
Conclusiones y Recomendaciones	70
Referencias Bibliográficas	72

Resumen

Desde la prehistoria, la humanidad comenzó a proveerse de diversos materiales que tenían en su entorno para sobrevivir y satisfacer sus necesidades básicas. Hace relativamente poco tiempo que los científicos llegaron a comprender la relación entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento adquirido, en los últimos 50 años aproximadamente, ha permitido adaptar o modificar las características de los materiales para darle mejores aplicaciones y usos.

A pesar de los progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más eficientes y especializados. Se hace referencia por ende al uso de *nanopartículas* como posible vía de obtención de materiales con aplicaciones muy específicas. Las nanopartículas son una clase de nanomateriales, que presentan gran interés en la actualidad debido a los tamaños pequeños que las caracterizan. (las nanopartículas son nanomateriales que por su pequeño tamaño presentan características muy específicas). Las nanopartículas metálicas han sido objeto de numerosos estudios, dentro de estas sobresalen las bimetálicas, las nanopartículas de óxidos metálicos y las nanopartículas soportadas (nanocompositos) en materiales de desechos de la construcción, desechos siderúrgicos y desechos vegetales como cáscaras o semillas de frutas, etc. No existen numerosas aplicaciones para estos residuos sólidos. Generalmente son dispuestos sin futuras aplicaciones.

El tezontle es una roca roja de origen volcánico (ígneas) que se ubica en las laderas de los cerros, volcanes y depresiones. Se produce a partir de piedra pómez, arena y magma. Su aspecto es deteriorado y esponjoso. Es una piedra que no pesa, su textura es vesicular, burbujeada y porosa. El tezontle tiene componentes a partir de óxido de hierro, de ahí su color rojizo. Algunos de los usos que se le da a esta roca son: arreglos florales, construcción de baños de temazcal, sustrato para algunos cultivos, fabricación del tabicón negro y como fachada de casas.

El malatión es un compuesto organofosforado muy utilizado en la agricultura como plaguicida de contacto (insecticida y acaricida). Combate insectos en cultivos comerciales, tales como frutales, floricultura, verduras, plantas ornamentales y arbustos. Controla igualmente plagas caseras y parásitos externos de los animales domésticos, tales como pulgas, garrapatas y hormigas

Es por ello que el objetivo del trabajo fue sintetizar nanopartículas de Fe y de Fe-Cu soportadas y sin soportar para disminuir los niveles de malatión presentes en solución acuosa. Lo anterior planteado se realizó estableciendo las condiciones del

método de síntesis de las nanopartículas soportadas en el composito y sin soportar. Posteriormente se caracterizaron textural, morfológica y estructuralmente los materiales sintetizados. La comparación y evaluación de las capacidades de remoción de estos en solución acuosa conllevó al establecimiento de las mejores condiciones de remoción del contaminante.

El tezontle natural fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido, presentando una superficie heterogénea y rugosa con poros de diferentes tamaños. Mediante la microscopía electrónica de transmisión se pudo verificar el tamaño manométrico que poseen las nanopartículas de Fe y de Fe-Cu, observándose cuasi-esferas de 36 nm y 38 nm respectivamente.

El análisis de DRX mostró que los compositos obtenidos son cristalinos y polifásicos. Los compositos presentan una estructura porosa y una superficie heterogénea. Con la incorporación de nanopartículas se observa una reducción del tamaño de poros.

El tiempo de equilibrio alcanzado en el sistema fue de 500 minutos para ambos materiales y la mayor adsorción fue de 53 mg/g. El modelo cinético que mejor describió el proceso de remoción fue el de pseudo segundo orden para ambos materiales. Se ajustaron las datas experimentales obtenidas a tres diferentes modelos de adsorción, obteniéndose el mejor ajuste al modelo de Langmuir para el tezontle y de Temkin para el nanocomposito de Fe-Cu. La máxima capacidad de adsorción de malatión en TZL fue de 58.445 mg/g y 68.493 mg/g para el TZL/ Fe-Cu. Por tanto el material que mejor removió malatión de la solución fue el último.

Los resultados obtenidos para los diseños de adsorbedores mencionados, evidenciaron que el sistema más efectivo para lograr un 90 % de remoción malatión fue el sistema de diseño de adsorbedor con flujo en contracorriente.

Abstract

Since prehistoric times, the humanity began to provide themselves with different kinds of materials from their environment in order to survive and satisfy their basic needs. Only recently scientists came to understand the relationship between the structural elements of materials and their properties. This acquired knowledge, in the last 50 years, has allowed adjustments and modifications of material characteristics for better applications and uses.

Despite advances in knowledge and material development, the ongoing technological challenges require more efficient and specialized materials. Therefore the use of nanoparticles as a possible way to obtain very specific materials is remarkable. Nanoparticles are nanomaterials with very specific characteristics due to their very small sizes. Metal nanoparticles have been the subject of numerous

studies. Bimetallic and metal oxide nanoparticles were supported on construction waste materials, steel scrap and vegetable debris such as shells or fruit seeds, etc. This kind of waste has very few applications and are storage without future uses.

Tezontle is a red volcanic rock (igneous) located in the slopes of hills, volcanoes and depressions. It is produced from pumice, sand and magma. Its appearance is deteriorated and spongy. It is a light stone, its texture is vesicular, bubbled and porous. Tezontle has components like iron oxide, hence its reddish color. Some uses are: flower arrangements, construction of temazcal baths, substrate for some crops, manufacture of black wall and facade of houses.

Malathion is an organophosphorus compound used in agriculture as a contact pesticide (insecticide and acaricide) to control insects in commercial crops, such as fruit trees, floriculture, vegetables, ornamental plants and shrubs. It also controls home pests and external parasites of pets, such as fleas, ticks and ants.

This is why the objective of the work was to synthesize supported and unsupported Fe and Fe-Cu nanoparticles to reduce the levels of malathion present in aqueous solution. The foregoing was performed by establishing the conditions of the synthesis method of the nanoparticles supported in the composite and without support. Later, composites were characterized textural, morphological and structurally. The comparison and evaluation of the removal capacities of these in aqueous solution led to the establishment of the best pollutant removal conditions.

The natural tezontle was characterized by scanning electron microscopy, it exhibit a heterogeneous and rough surface with pores of different sizes. Transmission electron microscopy allowed to verify nanometric size of Fe and Fe-Cu nanoparticles, observing quasi-spheres of 36 nm and 38 nm, respectively.

The XRD analysis showed that the nanoparticles are iron oxides and iron-copper oxides. It showed that the composites obtained are crystalline and polyphasic. The composites have a porous structure and a heterogeneous surface. The incorporation of nanoparticles a reduction of the pore size is observed.

The equilibrium time of the system was 500 minutes for both materials and the highest adsorption was 53 mg / g. The kinetic model that best described the removal process was the pseudo second order for both materials. The experimental data were adjusted to three different adsorption models, obtaining the best fit to the Langmuir model for the tezontle and Temkin for the Fe-Cu nanocomposite. The maximum adsorption capacity of malathion in TZL was 58,445 mg/g and 68,493 mg/g for TZL / Fe-Cu. Thus, the material that best removed malathion from the solution was the latter.

The results obtained for the abovementioned adsorber designs showed that the most effective system to achieve a 90% malathion removal was the adsorber design system with countercurrent flow.

Capítulo 1: Introducción



Capítulo 1: Introducción

Desde la prehistoria, la humanidad comenzó a proveerse de diversos materiales que tenían en su entorno para sobrevivir y satisfacer sus necesidades básicas. De esa manera iban seleccionando aquellos materiales que les eran más útiles para la caza, producción, protección, construcción o supervivencia [1].

Hace relativamente poco tiempo que los científicos llegaron a comprender la relación entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento adquirido, en los últimos 50 años aproximadamente, ha permitido adaptar o modificar las características de los materiales para darle mejores aplicaciones y usos [2]. Este desarrollo se ha logrado gracias al estudio de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.

La Ciencia de Materiales implica investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales para darle una aplicación determinada a estos. Por el contrario la ingeniería de materiales se fundamenta en la relación propiedades-estructura y diseña o proyecta la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades [3].

A pesar de los progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más eficientes y especializados. La investigación y desarrollo de nuevos materiales constituye una actividad básicamente multidisciplinar. Este hecho hace posible el diseño de materiales con composición y propiedades muy específicas que, en su caso, pudieran ser requeridos para el correcto desarrollo de las tecnologías emergentes (energía, comunicación, transporte, salud, medio ambiente, etc.) [4]. Se hace referencia por ende al uso de *nanopartículas* como posible vía de obtención de materiales con aplicaciones muy específicas.

Las nanopartículas son una clase de nanomateriales, que presentan gran interés en la actualidad debido a los tamaños pequeños que las caracterizan. Las propiedades que más se explotan de las nanopartículas son: mecánicas, químicas, ópticas, eléctricas, térmicas y de área superficial entre otras. Estas presentan efecto de gran superficie ya que contienen una gran proporción de átomos o moléculas superficiales, con lo que poseen una elevada actividad superficial (mayor reactividad química).

Las nanopartículas metálicas han sido objeto de numerosos estudios, en las últimas décadas, debido a su alta actividad y especificidad de interacción, e incluso sus propiedades magnéticas. Dentro de las nanopartículas sobresalen las bimetálicas, que hacen que sus propiedades se combinen considerando el tamaño y la forma en

la que se obtengan así como su potencial redox para favorecer los procesos degradativos de compuestos orgánicos en solución acuosa.

Sin embargo y a pesar de ser muy utilizadas en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología el uso de estas en el área medio ambiental está limitado, debido a los problemas posteriores de separación del medio líquido. Es por ello que la tendencia a nivel mundial, para eliminar estos inconvenientes, es el uso de las nanopartículas bimetalicas soportadas en diferentes sustratos, siendo una tendencia amigable para el medio ambiente, el uso de diferentes desechos industriales y vegetales como soportes de estas, entre los que destacan desechos de la construcción, minerales naturales, carbones activados, etc. No existen numerosas aplicaciones para estos residuos sólidos. Generalmente son dispuestos sin futuras aplicaciones.

El tezontle es una roca roja de origen volcánico (ígneas) que se ubica en las laderas de los cerros, volcanes y depresiones. Se produce a partir de piedra pómez, arena y magma. Su aspecto es deteriorado y esponjoso. Es una piedra que no pesa, su textura es vesicular, burbujeada y porosa. El tezontle tiene componentes a partir de óxido de hierro, de ahí de su color rojizo. Entre sus propiedades se encuentra la de guardar el calor, pero no es permeable ni aislante. Algunos de los usos que se le da a esta roca son: arreglos florales, construcción de baños de temazcal, construcción de hornos de barbacoa y de pan, fabricación del tabicón negro, etc. Molido se usa para relleno de calles de terracería y como fachada de casas.

Es por ello que el objetivo del trabajo es sintetizar nanopartículas de Fe y de Fe-Cu soportadas y sin soportar para disminuir los niveles de malatión presentes en solución acuosa. Lo anterior planteado se realizará estableciendo las condiciones del método de síntesis de las nanopartículas soportadas en el composito y sin soportar. Posteriormente se caracterizarán textural, morfológica y estructuralmente los materiales sintetizados. La comparación y evaluación de las capacidades de remoción de estos en solución acuosa conllevará al establecimiento de las mejores condiciones de remoción del contaminante.

1. Fundamentos

1.1. Nanomateriales

En los últimos años, la nanotecnología y la nanociencia son consideradas como una parte importante en el progreso tecnológico, debido al enorme potencial para la manipulación de la materia a esta escala (típicamente entre 1-100 nm) [5,6]. Las propiedades físico-químicas de estos nuevos nanomateriales dependen fuertemente de las dimensiones de sus unidades estructurales básicas. Por lo general estas son muy diferentes a las correspondientes al macromaterial.

Una de las clasificaciones propuestas y más acertadas para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o de alguno de sus componentes [7]. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de los nanomateriales superan el intervalo de la nanoescala (figura 1).

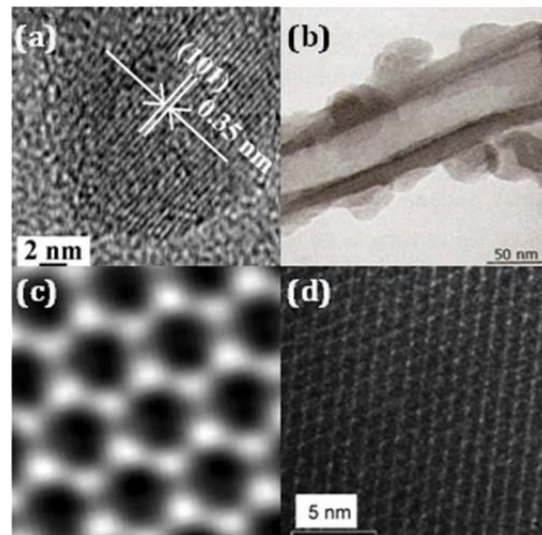


Figura 1: Microfotografías TEM de diferentes materiales nanoestructurados: (a) nanopartícula de Fe (nanomaterial 0D), (b) nanotubo de sílice (1D), (c) grafeno (2D), (d) MCM-48 (3D).

A la vista de esta definición de nanomaterial, no se debería incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos que presentan una estructura interna controlada a escala nanométrica replicándose en las 3 direcciones del espacio.

Estos nanomateriales incluyen entre otros, los materiales porosos con tamaños de poros del orden de los nanómetros, los nanotubos de carbono y/o silicio y las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos (NP) [8].

1.2. Nanopartículas

Las nanopartículas son una clase de nanomateriales, que presentan gran interés en la actualidad debido a los tamaños pequeños que las caracterizan. Ellas exhiben mejores propiedades basadas en sus características específicas tales como: distribución, tamaño, morfología y fases que presentan, comparadas con los materiales convencionales [9].

Las propiedades que más se explotan de las nanopartículas son: mecánicas, químicas, ópticas, eléctricas, térmicas y de área superficial entre otras [9].

Estas presentan efecto de gran superficie ya que contienen una gran proporción de átomos o moléculas superficiales, con lo que poseen una elevada actividad superficial (mayor reactividad química). Pueden clasificarse teniendo en cuenta sus componentes en: metálicas, **óxidos metálicos**, cerámicos, silicatos y óxidos no cerámicos. Sin embargo las de óxidos metálicos tienen mayor valor comercial [9].

De acuerdo a su morfología pueden tener forma de escamas o láminas, esféricas, dendríticas o en forma de hilos o alambres, barras o bastones y triangulares entre otras. Pero también como cubo, prisma, hexágono, tubo, discos y rodillos. Las nanopartículas metálicas y en forma de óxidos metálicos usualmente son esferoidales [9].

Con el objetivo de maximizar la eficiencia de los procesos de degradación de compuestos contaminantes, se recurre al sistema de nanopartículas bimetálico, ya que de esta manera el potencial redox del sistema aumenta y puede facilitar los procesos de degradación de compuestos orgánicos disueltos en medio acuoso [9].

1.3. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas han sido objeto de numerosos estudios, en las últimas décadas, debido a su alta actividad y especificidad de interacción, e incluso sus propiedades magnéticas [10, 5, 11].

Una de las principales ventajas de estas nanopartículas es la existencia de una serie de estados degenerados discretos de energía en comparación con el estado convencional de energía en los metales, que asimismo aumentan conforme disminuye el tamaño de las nanopartículas (figura 2). Éste fenómeno conlleva una disminución de la densidad de los estados electrónicos que puede facilitar la movilidad de las nanopartículas entre estados y, por tanto, una alta especificidad dependiendo de la aplicación [8].

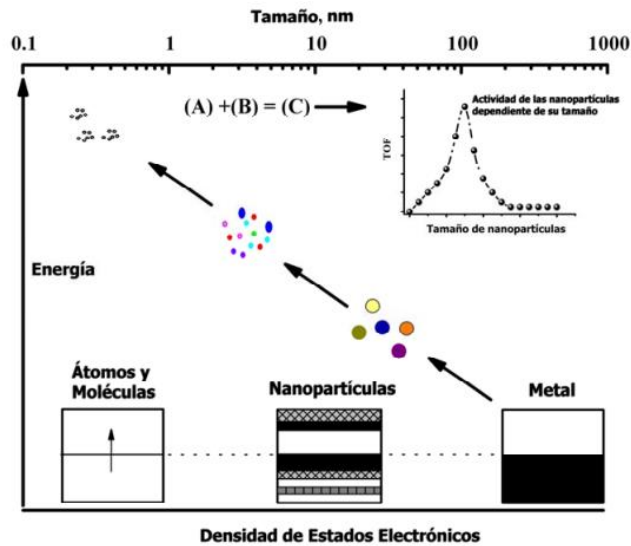


Figura 2: Propiedades diferenciales de las nanopartículas con respecto a los metales.

Sin embargo, este pequeño tamaño y elevada área superficial les confiere una gran inestabilidad debido a sus elevadas energías superficiales, de tal forma que tienden a agregarse minimizando su energía con el objeto de estabilizarse. Es por ello que con el objetivo de estabilizar nanopartículas, se han descrito diversos métodos; entre los que se incluyen la adición de ligandos orgánicos [12, 13], agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos [12, 14], el uso de líquidos iónicos [16], así como coloides y polímeros solubles [12, 15].

Las aplicaciones actuales abarcan los siguientes campos, aunque no están limitadas a ellos:

- Almacenamiento, producción y conversión de energía.
- Producción agrícola.
- Tratamiento y remediación de aguas.
- Diagnóstico y control de enfermedades.
- Sistemas de administración de fármacos.
- Procesamiento de alimentos.
- Remediación de la contaminación atmosférica.
- Construcción.
- Monitorización de la salud.
- Detección y control de plagas [17].

Con estos antecedentes se hace patente la importancia de las nanopartículas metálicas y su participación en el impulso y desarrollo de la tecnología actual.

Raúl A. Morales-Luckie *et al.* en estudios anteriores demostraron el uso con fines medioambientales de nanopartículas de hierro soportadas en tezontle, removiendo colorantes orgánicos (azul índigo y tartrazina), en solución acuosa. En el estudio se llegó a la conclusión de que la remoción de color es 1, la remoción de color se debe a una reacción óxido reducción producida por la presencia de nanopartículas, el composito aumenta los sitios activos y mayor es la eficiencia de remoción; la reacción de remoción de color para el azul índigo y la tartrazina del par soporte – nanopartículas se lleva en múltiples sitios activos así como en multietapas las cuales pueden describirse casi perfectamente por la velocidad de reacción del modelo de pseudo-segundo orden [18].

María Eugenia Noriega-Treviño *et al.* proponen el uso de nanopartículas como una alternativa para la desinfección de aguas, por su efecto biocida y posteriormente su purificación mediante membranas compósitas incorporadas de materiales nanoparticulados para ser usadas en ósmosis inversa y nanofiltración. En este trabajo se presentó un estudio comparativo de la efectividad antibacterial de nanopartículas metálicas y de aguas de diferente composición química contra dos microorganismos. Se sintetizaron cinco diferentes tipos de partículas metálicas y se caracterizaron. De las partículas sintetizadas, las que tuvieron mejores resultados bactericidas fueron las nanopartículas de plata Ag (14 nm). Se concluye que excepto para las nanopartículas de cobre, la actividad antibacterial de las nanopartículas es mayor para bacterias Gram-Negativas, y entre menor tamaño tengan las nanopartículas, mayor fue su actividad bactericida [19].

1.4. Nanopartículas bimetálicas

Dentro de las nanopartículas bimetálicas sobresalen aquellas formadas por nanocristales que mejoran las propiedades en sentido general. La presencia de otro metal en la composición de las nanopartículas, hace que sus propiedades se combinen considerando el tamaño y la forma en la que se obtengan. La eficiencia de los procesos de degradación de compuestos contaminantes, utilizando las nanopartículas bimetálicas se debe a que el potencial redox del sistema que aumenta [9].

Las nanopartículas bimetálicas están formadas por dos elementos metálicos. Estas son de diferentes tipos: núcleo/coraza, cúmulo/cúmulo y nanoaleación (figura 3).

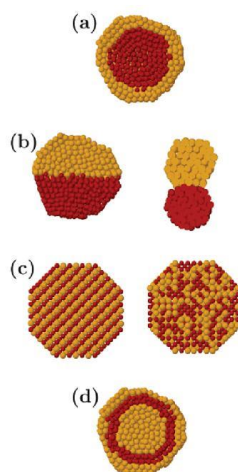


Figura 3: Diferentes patrones de mezclado de las nanopartículas bimetálicas.

En las nanopartículas núcleo/coraza (figura 3a) uno de los metales forman el núcleo y el otro forma la coraza. Estas se forman por métodos de co-reducción y de reducción sucesivas. Este tipo de estructura es una de las más importantes para las nanopartículas bimetálicas aplicadas al área de catálisis [9]. Sin embargo en el área medio ambiental es muy importante contar con nanopartículas que presenten elevada área superficial pues es necesario aprovechar la elevada actividad en la superficie que estas poseen [18].

Las nanopartículas cúmulo-cúmulo (figura 3b) son cúmulos agregados de dos metales diferentes que comparten una interface o pueden tener un número de enlaces mínimo entre los átomos. Hay diferentes formas de estos y en función de ello se presentarán ventajas y desventajas en el uso de los mismos. Existen aquellos con la misma geometría y el mismo número de átomos de los dos metales, pero difieren en el ordenamiento químico [9].

En las nanoaleaciones (figura 3c) hay presencia de dos metales que están localizados completamente al azar. Para lograr este tipo de estructura se controlan parámetros tales como cinética de reducción de la relación molar de los metales que se ponen en contacto y por la presencia de ligandos externos [9].

1.5. Nanopartículas de óxidos metálicos

Los elementos metálicos pueden formar diversas estructuras de óxidos, los cuales pueden adoptar un gran número de geometrías estructurales y electrónicas manifestándose en el comportamiento conductor, semiconductor y aislante [9].

Esta es una de las razones por las cuales la comunidad científica a través de la nanotecnología ha centrado la atención en la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos. De esta manera se obtienen nanomateriales con propiedades especiales debido a su pequeño tamaño y a la alta densidad de esquinas o bordes de la superficie, sumado el número de defectos que se presentan en la superficie. Estas características permiten también utilizarlos en aplicaciones medioambientales y de catálisis [9].

Los óxidos metálicos presentan orbitales d y f que permiten sean parte de reacciones redox así como reacciones ácido/base. Ambas propiedades son útilmente aprovechadas en procesos de catálisis y adsorción. Mucho más cuando estos óxidos se obtienen a escala nanométrica. Por tanto los óxidos metálicos sobresalen en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas que se les da [9].

1.6. Métodos de síntesis de nanopartículas

En general, las nanopartículas pueden ser sintetizadas mediante tres métodos: físicos, químicos y biológicos. Los métodos físicos consisten principalmente en la subdivisión del precursor masivo hasta alcanzar los tamaños nanométricos deseados. Por el contrario, los métodos químicos consisten en el crecimiento de partículas a partir de los átomos constituyentes. Los métodos biológicos son aquellos que emplean algunos organismos vivos como células, hongos, bacterias, plantas, entre otros. Numerosos autores coinciden en que desde el punto de vista de producción en masa de nanopartículas, el método químico es el más efectivo debido a que el equipamiento utilizado es simple, el proceso de síntesis requiere poco tiempo y es fácil de controlar [20].

Basados en el medio en la cual se generan las nanopartículas y de acuerdo al estado físico de los precursores originales; los métodos de síntesis pueden ser clasificados en tres categorías: fase de vapor, fase líquida y fase sólida [20].

La producción de nanopartículas en fase líquida sigue una ruta química en húmedo. Una gran cantidad de métodos han sido propuestos en esta categoría, los cuales se centran en el control del tipo, forma y tamaño de las nanopartículas. Ejemplos de estas son los métodos de: microemulsión, de reducción química de sales metálicas, el método electroquímico y sol-gel entre otros. Generalmente los métodos en fase líquida son llevados a cabo en reactores tipo batch o semibatch. Las partículas se pueden obtener en fases cristalinas y amorfas, a la vez que sus tamaños y formas se controlan a través de la nucleación y las velocidades de crecimiento. Por medio de estas rutas de síntesis es posible obtener nanopartículas metálicas, en forma de óxidos y nanofibras [20].

Las nanopartículas metálicas y en forma de óxidos son las nanopartículas más comunes y más utilizadas, debido a la relativa facilidad con que se obtienen y a la posibilidad de controlar su tamaño y forma [8].

Sin embargo y a pesar de ser muy utilizadas en el campo de la medicina, electrónica, alimentos, el uso de estas en el área medio ambiental está limitado, debido a los problemas posteriores de separación del medio líquido. Si se analizan sus potencialidades en el área de la catálisis, su uso se limita debido a la tendencia a la agregación y su desactivación en el medio de reacción. Es por ello que la tendencia a nivel mundial, para eliminar estos inconvenientes es el uso de las nanopartículas soportadas en diferentes sustratos [8].

El uso de soportes/materiales porosos es una alternativa interesante para la controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas nanopartículas. Las nanopartículas estabilizadas en los materiales porosos se denominan nanopartículas soportadas o nanocompositos [8].

1.7. Nanopartículas soportadas o nanocompositos

Los nanocompositos son materiales formados por nanofases; o sea, con una microestructura compuesta por granos/cristalitos y partículas con dimensiones nanométricas [21]. Las nanopartículas soportadas de metales u óxidos metálicos son ampliamente utilizadas en catálisis heterogénea y en la remediación y/o tratamiento de aguas contaminadas. Esto se debe a que cambiando la naturaleza química de la matriz (soporte) se pueden obtener nanocompositos híbridos, orgánicos o inorgánicos [22] muy variados en propiedades y aplicaciones de los mismos.

Las propiedades específicas de las nanopartículas soportadas están directamente relacionadas con la morfología y tamaño de las nanopartículas, la dispersión del metal o del óxido metálico sobre el soporte; la carga de metal y las propiedades electrónicas de las nanopartículas en el material.

De esta forma, el uso de materiales porosos con propiedades texturales adecuadas a la finalidad que se busca (superficie rugosa y con poros), presenta múltiples ventajas al sistema de nanopartículas utilizado. De esta manera se generan centros específicos de adsorción/interacción de interés en múltiples aplicaciones, así como la posibilidad de controlar el crecimiento y/o reducir la agregación de las nanopartículas haciendo uso de los tamaños y formas de los poros en el material soporte. Incluso en algunos casos, el tamaño y la forma de las nanopartículas pueden controlarse mediante la selección de las propiedades texturales del soporte (conjuntamente con un proceso de reducción de las nanopartículas en algunos casos, figura 4) [10, 23,24].

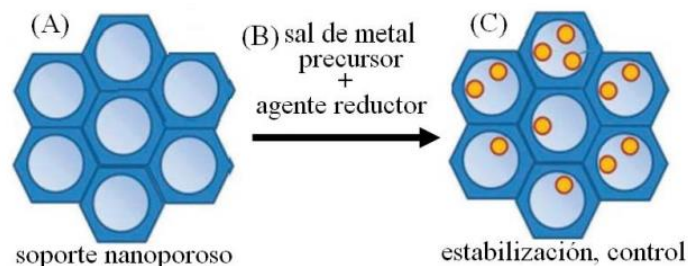


Figura 4: Preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales porosos.

Otra de las ventajas de soportar las nanopartículas es su facilidad de reciclaje y reuso, aspecto esencial y deseado en muchas de las aplicaciones de estos nanomateriales. Por ejemplo en aplicaciones de catálisis [10, 25], sensores [26, 27], medicina [10, 28] y medio ambiente.

1.7.1. Métodos de preparación de nanopartículas soportadas (NPS)

Existen diversos métodos de preparación de NPS entre los que se incluyen: las metodologías físico-químicas convencionales de impregnación/reducción y coprecipitación [29, 25, 24], la precipitación/deposición [29, 25, 24, 30], así como otros procesos físicos y/o químicos más novedosos entre los que se incluyen la deposición fotoquímica [29, 25, 24], la deposición por ultrasonidos [29, 25, 24, 30], láser [29, 25, 24], fluidos supercríticos [29, 25, 24, 31], plasma [29, 25, 24], irradiación por microondas [29, 25, 24, 32-36], y más recientemente por molienda mecánica [37].

De todos los métodos mencionados, el método químico (impregnación y coprecipitación) y el físico (irradiación con microondas) son los más comúnmente utilizados.

Tradicionalmente se preparaban las nanopartículas soportadas por el método de deposición/reducción convencional (figura 5). Este consiste en la impregnación del material soporte con la sal del precursor metálico en el primer paso. Posteriormente tenía lugar la reducción, en corriente de H_2 , o con agentes reductores como: borohidruro de sodio, hidracina, etc.



Figura 5: Representación esquemática de la preparación de nanopartículas soportadas por el método de deposición/reducción convencional.

El método químico es ampliamente aplicable, sin embargo, puede causar algunos cambios no deseados en los soportes debido a uso de reductores químicos y disolventes. Es por ello que debe analizarse previamente el sistema de nanopartículas y los componentes que forman las fases del material soporte, de acuerdo a los valores de potenciales redox. La ventajas es que las nanopartículas así formadas son estabilizadas por la matriz sólida circundante, en relación con la porosidad que presenta dicho soporte [17].

1.8. Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes son materiales porosos. Estos se utilizan fundamentalmente en el tratamiento de aguas contaminadas haciendo uso del método de adsorción. El fundamento del uso de estos materiales para el tratamiento de aguas es similar al utilizado para darles una nueva aplicación a dichos materiales: soportes de nanopartículas. La utilización de carbón activado, como material adsorbente y de soporte es limitada en muchas situaciones debido a los altos costos de comercialización, implementación y operación. Es por esta razón que durante las últimas décadas diversas investigaciones han estado centradas en la búsqueda de materiales no convencionales de bajo costo, tanto de origen natural como industrial y agrícola, que permitan reemplazar el carbón activado y otros materiales de soporte [38].

La utilización de materiales inorgánicos, al igual que los orgánicos, como adsorbentes no convencionales, es considerada como una alternativa viable no solo para la remoción de compuestos tóxicos presentes en aguas residuales sino también como soportes de nanopartículas. Entre estos materiales se encuentran las arcillas, las zeolitas, los lodos rojos, las cenizas volantes y las tobas vítreas entre otros [38].

1.9. Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias o mezclas de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar las plagas. En los últimos años la preocupación en torno a estos productos se centra en los metabolitos, productos de degradación, que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que se ha visto que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan. Los estudios han demostrado que los metabolitos de plaguicidas a menudo se detectan en aguas subterráneas en concentraciones más altas en comparación con los compuestos precursores. Estas sustancias orgánicas están prohibidas ya que son persistentes, bioacumulables y poseen características de toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos al ambiente y a la salud como cáncer hepático y defectos congénitos en personas y animales [41].

1.10. Plaguicidas más utilizados

Los plaguicidas más utilizados son de la familia de los carbamatos, organoclorados y **organofosforados**, que se distinguen por presentar una actividad herbicida bastante selectiva, tienen una moderada solubilidad en agua (polaridad) y, por ser biodegradables, tienden a ser de vida corta cuando están libres en el ambiente; por ello, es muy difícil darles seguimiento y asociarlos a daños ambientales [42].

Los plaguicidas organofosforados son derivados del ácido fosfórico. Poseen un átomo central de fósforo en la molécula. Son muy tóxicos y menos estables que otros plaguicidas como los organoclorados. Se dividen en tres grupos: alifáticos (forato, dimetoato), cíclicos (paratión metílico o **malatión**), heterocíclicos (diazinón) [42].

Investigaciones realizadas desde principios del siglo pasado indican que los plaguicidas organofosforados incrementan o inhiben la acción de las hormonas, alteran el funcionamiento del sistema endocrino, pueden dañar la salud reproductiva e incluso promover el desarrollo de carcinomas [43].

De acuerdo con el inventario de envases de plaguicidas del programa “Campo Limpio”, usados en el Valle de Culiacán, de noviembre 2011 a octubre 2012 se identificaron 263 productos comerciales, correspondientes al registro de 40 486 envases, que representan un total de 246 t de plaguicidas aplicados, entre los que se encuentran diazinón, diclorvos, fosetil aluminio, **malatión**, entre otros. De este total se estimó que 78,6 t (32 %) corresponden a 97 ingredientes activos. En contraste, las bitácoras de aplicación indican que, en las empresas agrícolas analizadas de julio 2011 a junio 2012, se aplicaron 223,2 t de ingrediente activo, correspondientes a 204 productos comerciales y 94 ingredientes activos [44].

1.10.1. Malatión

El malatión es un compuesto organofosforados, que comparte como característica farmacológica la acción de inhibir enzimas con actividad esterásica, más específicamente de la acetilcolinesterasa en las terminaciones nerviosas, lo que genera una acumulación de acetilcolina y como consecuencia se altera el funcionamiento del impulso nervioso [45]. Su solubilidad relativa en agua y lípidos es muy variable, así como su adsorción y movilidad en el subsuelo [46].

Es muy utilizado en la agricultura como plaguicida de contacto (insecticida y acaricida) para combatir insectos en cultivos comerciales, tales como frutales, floricultura, verduras, plantas ornamentales y arbustos. Controla igualmente plagas caseras y parásitos externos de los animales domésticos, tales como pulgas, garrapatas y hormigas [47].

En la zona de Bella Vista, Villa Guerrero, Estado de México, México, la actividad florícola se caracteriza por un abundante uso de plaguicidas, tanto en ambientes abiertos como cerrados (invernaderos). Esta situación, aunada a la falta de una cultura de prevención de riesgos en el uso de plaguicidas, crea un riesgo elevado a la salud humana. El uso de plaguicidas en la zona se ha convertido en un grave problema de salud pública; el mismo se traduce en índices alarmantes de anancefalia (nacimiento de personas sin masa cefálica), defunciones y otros padecimientos fisiológicos derivados de la sobreexposición a una amplia variedad de plaguicidas de elevado riesgo [48].

Como consecuencia de esta problemática, las normativas legales respecto a sus usos son cada vez más estrictas, en particular en Estados Unidos, Canadá y países de la Unión Europea. En Estados Unidos ha crecido notablemente en la década de 1990 la protesta pública contra el uso del malatión, sobre todo durante las campañas para el control de la mosca de las frutas y otros insectos. Las principales crisis se han registrado en zonas urbanas. En ese país el uso agrícola, responsabilidad del U.S. Department of Agriculture (USDA), tiene que obtener los permisos de la EPA [47].

Además de la presencia de los plaguicidas en la superficie o cáscara de los productos agrícolas, están en las aguas que lixivian después del riego de los cultivos. Por ello se encuentra la presencia de estos en altas concentraciones. En muchos casos los plaguicidas se introducen en la cadena alimenticia a través de la ingestión de estas aguas por algunos animales usados en las actividades agrícolas o cerca de la región de aplicación de los plaguicidas.

1.11. Métodos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con plaguicidas

Para mitigar el problema de la contaminación por compuestos organofosforados, se han desarrollado distintos tratamientos para degradar estos pesticidas a través de procesos biológicos, físicos y químicos. Entre todas las soluciones técnicas para eliminar los plaguicidas de las aguas subterráneas, están la captación y tratamiento de las aguas, en especial aquellas con mayor contaminación, las más próximas al foco de contaminación y con concentraciones más altas, lo que constituye la solución más económica y adecuada para depurar las aguas contaminadas y devolverlas al acuífero [49].

El tratamiento clásico de floculación-decantación y filtración del agua contaminada es ineficaz para el conjunto de plaguicidas, a excepción del DDT, que se elimina parcialmente. También la filtración lenta tiene un efecto limitado sobre algunos productos [50].

En general existen diversas alternativas para el tratamiento de acuíferos contaminados:

- 1- Bombeo y tratamiento físico (filtración física y oxigenación).
- 2- Filtración a través de carbón activo.
- 3- Clausura de pozos de suministro de agua potable.
- 4- Perforaciones más profundas por debajo del nivel acuífero contaminado [50].
- 5- Procesos de bioremediación [51].
- 6- Eliminación del contaminante a través de métodos de remoción con materiales adsorbentes naturales o modificados [50].

Algunos de estos métodos se emplean comúnmente, sin embargo, desde el punto de vista económico son poco efectivos debido a los altos costos de operación y de capital para el montaje de las plantas de tratamiento [52].

Aun cuando los plaguicidas organofosforados son considerados poco persistentes en el ambiente, algunos estudios señalan que su presencia derivada de las grandes cantidades y frecuencia de aplicación a los cultivos, por tal motivo se requieren métodos de tratamiento eficientes, de bajo costo y que produzcan mínimos impactos ambientales [53].

Es en estos casos que se puede recurrir al uso de la adsorción como un proceso adecuado tanto en batch como en sistema de columnas para lograr una depuración deseada. Tal afirmación se fundamenta en el hecho de que el método de adsorción es:

- Altamente efectivo a bajas concentraciones del contaminante.
- Fácil de operar.
- El proceso de adsorción puede ser selectivo.

- La recuperación de algunos contaminantes (como los metales pesados) es posible.
- El adsorbente puede ser regenerado [52].

1.12. Método de sorción

1.12.1. Fundamentos del método

La sorción es el proceso mediante el cual, las moléculas denominadas *sorbato* presentes en solución, se adhieren a la superficie de un sólido denominado *sorbente* a través de fuerzas químicas, físicas o una combinación de ambas. Los materiales sorbentes se caracterizan por tener gran área superficial específica (conocida como superficie activa), donde tienen lugar los fenómenos de adsorción físicos y/o químicos [54].

El proceso de sorción depende de la naturaleza y la estructura del *sorbente*, de las propiedades físico-químicas del *sorbato* y del medio en el cual la sorción debe efectuarse. El medio puede intervenir modificando las propiedades físico-químicas del sorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrófobo/hidrofílico, etc.) y modificando la accesibilidad a los sitios de sorción (por recubrimiento de la superficie externa del sorbente o introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competencia con el contaminante) [55]. Es por ello que para seleccionar un material sorbente es necesario no solo conocer cuál contaminante se requiere eliminar sino también las características texturales, estructurales y funcionales del material. Por estas razones la ciencia de materiales también se enfoca en modificar y/o sintetizar nuevos materiales cuyas potencialidades de sorción se manifiesten mejor y en mayor medida.

1.12.2. Modelos cinéticos para estudiar la cinética de sorción: fundamento y características principales

La cinética de sorción es la velocidad a la cual el *sorbato* contenido en la fase fluida es sorbido por la superficie activa del sorbente o fase sólida. Permite determinar el tiempo de equilibrio que se establece entre las fases (sólida y líquida) así como identificar la rapidez o no del proceso.

En la mayoría de los sólidos porosos, la sorción ocurre fundamentalmente en los poros. Los poros se clasifican dependiendo de su tamaño en tres tipos, microporos, mesoporos y macroporos. Si son menores de 2 nm son microporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son mayores de 50nm se conocen como macroporos [56].

El mecanismo de sorción comprende cuatro etapas (figura 6):

1. Transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el sorbente.
2. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del sorbente.
3. Difusión del soluto en el sorbente, bajo los efectos del gradiente de concentración.
4. Sorción.

En el interior del sólido, las moléculas están rodeadas totalmente por moléculas similares y por lo tanto sujetas a fuerzas equilibradas (figura 6).

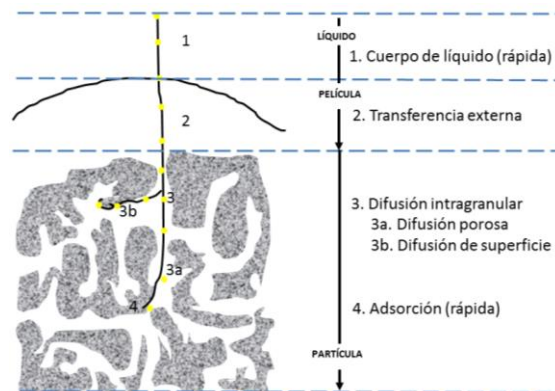


Figura 6: Diagrama del mecanismo de sorción en una partícula porosa.

En general, estas etapas ocurren en serie, siendo la más lenta la que impone la cinética. Para la mayoría de los autores, las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto, es la transferencia de masa a través de la película y la difusión en el interior del sorbente (superficial y porosa) las que controlan la cinética de sorción.

Actualmente, existen modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos de sorción, los cuales pueden ser útiles en cálculos posteriores.

A) Modelo de pseudo- primer orden (Modelo de Lagergren) [57]

Este modelo es comúnmente usado para sorbentes homogéneos y sorción física, la velocidad de sorción es proporcional a la concentración de soluto, está descrito por la ecuación 1.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{K_L \cdot t}) \quad (1)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades del ion sorbido (mol/g) en el equilibrio y en el tiempo t (min) respectivamente. K_L (min^{-1}) es la constante de sorción de Lagergren.

B) Modelo de pseudo-segundo orden [58]

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la velocidad del paso limitante puede venir dada por la quimisorción, que involucra fuerza de valencia a través del intercambio o compartimiento de electrones entre el sorbato y el sorbente. El modelo puede representarse a través de la siguiente ecuación (2):

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

Donde q_t y q_e son las cantidades del ion sorbido (mol/g) en el equilibrio y en el tiempo t (min) respectivamente, k es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden para el proceso de sorción ($\text{g/mol} \cdot \text{min}$).

C) Modelo de segundo orden [59]

Este modelo ha sido muy utilizado en quimisorción sobre materiales altamente heterogéneos y se representa por la ecuación 3.

$$q_t = \frac{1}{b} \cdot (1 - a \cdot b \cdot t) \quad (3)$$

Donde q_t es la cantidad de ion sorbido en el tiempo t (min), a es la constante de sorción del ion (mol/g) y b es la constante de desorción (mol/g). La ecuación considera que la sorción tiene lugar en sitios energéticamente diferentes sobre la superficie del sólido.

D) Modelo de la difusión intrapartícula

La sorción en la interface sólido-líquido en un sistema perfectamente mezclado, es descrita generalmente por tres pasos que se corresponden con los ilustrados en la figura 6 [60].

Paso 1: Difusión a través de la película que rodea las partículas del sorbente, llamada también difusión externa.

Paso 2: Difusión en los poros del sorbente o difusión intrapartícula.

Paso 3: Adsorción en los sitios activos del material.

En general se considera que el paso 3 es el más rápido comparado con el paso 1 y 2. Consecuentemente se considera que la velocidad controlante de cada paso viene dada por la transferencia de masa externa y la difusión intrapartícula respectivamente. La velocidad de sorción usualmente se determina utilizando el modelo de difusión intrapartícula. Lo cual se logra graficando la cantidad de peso sorbido por peso unitario de sorbente (q_t) en función del tiempo (t), o sea, q_t vs. $t^{0.5}$. Es frecuente observar en este gráfico una multilinealidad correspondiente a los diferentes estados descritos anteriormente (paso 1, 2 y 3) [61].

La constante de difusión intrapartícula (superficie interna y difusión en el poro) puede ser calculada a través de la ecuación 4 [62].

$$q_t = k_d \cdot t^{0.5} + C \quad (4)$$

Donde q_t es la cantidad de ion sorbido (mol/g) en el tiempo t (min), k_d (mol/g \cdot min^{0.5}) es la constante de velocidad intrapartícula determinada desde la pendiente de la gráfica q_t versus $t^{0.5}$ y C es el intercepto de la línea recta (mol/g) la cual es proporcional al grosor de la capa límite.

1.12.3. Isotermas de sorción

Las curvas que relacionan la concentración del material sorbido a una temperatura fija se denominan isotermas de sorción. En general, el estudio del comportamiento del proceso de sorción puede ser realizado mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de sorción y mediante su formulación matemática [63].

A lo largo del tiempo se han desarrollado diversos modelos matemáticos para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos de las isotermas de sorción, siendo los más utilizados los modelos desarrollados por Langmuir (1918) y por Freundlich (1926) y más recientemente el Modelo de Langmuir-Freundlich.

Tabla 1: Modelos matemáticos para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos de las isothermas de sorción.

Modelo	Ecuación	Descripción	Terminología
Langmuir	$Q_{ads} = \frac{K_L(N_m \cdot C_{eq})}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (5)$	El modelo describe que el sólido tiene una capacidad limitada de sorción, que las moléculas son sorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas sorbidas en los sitios adyacentes (2).	<p>Q_{ads}= Cantidad de soluto sorbido por peso unitario de sorbente (mol/g).</p> <p>N_m= Capacidad máxima de sorción (mol/g).</p> <p>K_L: Constante de saturación (mol/L).</p> <p>C_{eq}= Concentración del soluto en el equilibrio (mol/L).</p>
Freundlich	$Q_{ads} = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (6)$	Esta isoterma se puede aplicar en un rango pequeño de concentraciones, y en particular para soluciones diluidas (16).	<p>Q_{ads}= Cantidad de soluto sorbido por peso unitario de sorbente (mol/g).</p> <p>K_F= Constante de Freundlich (mol/g).</p> <p>$1/n$=Coeficiente de Freundlich.</p> <p>C_{eq}= Concentración del soluto en el equilibrio (mol/L).</p>
Langmuir-Freundlich	$Q_{ads} = \frac{K \cdot C_e^{1/n}}{1 + b \cdot C_e^{1/n}} \quad (7)$	El modelo es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, lo que indica que se lleva a cabo a través de una sorción por mecanismos combinados, solo para materiales heterogéneos.	<p>C_{eq}= Concentración de soluto en el líquido en el equilibrio (mol/L)</p> <p>K, b= Constantes empíricas del modelo de Langmuir.</p> <p>Q_{ads}= Cantidad de soluto sorbido por peso unitario de sorbente (mol/g)</p>

2. Problema de la Investigación

Anualmente se utilizan grandes cantidades de plaguicidas en los procesos agrícolas con el fin de eliminar agentes patógenos. El uso indiscriminado y la mala disposición de los residuales agrícolas, provocan la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas con elementos tóxicos como el malatión.

3. Objeto de estudio

Método de descontaminación de aguas residuales agrícolas.

4. Campo de acción

Remoción de malatión presente en soluciones sintéticas, utilizando nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle.

5. Hipótesis

Si se utiliza como alternativa de tratamiento nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle, entonces será posible disminuir los niveles de malatión en soluciones acuosas.

6. Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle para la remoción de malatión presente en soluciones sintéticas.

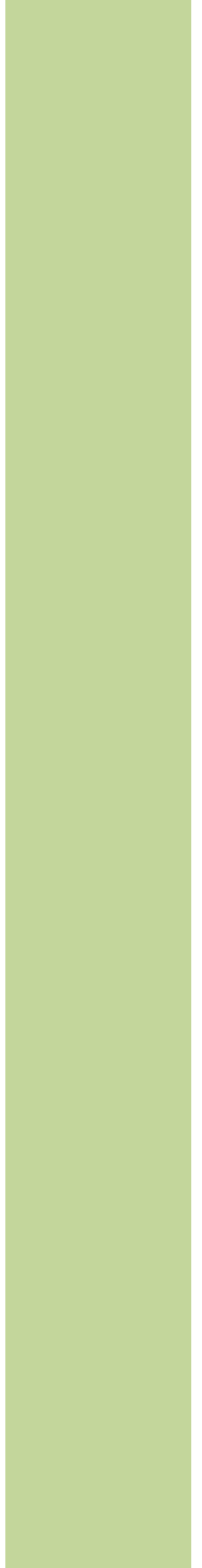
7. Objetivos Específicos

1. Caracterizar el tezontle que se utilizará como soporte a las nanopartículas.
2. Sintetizar *in-situ* las nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle y sin soportar.
3. Caracterizar las nanopartículas de hierro y hierro-cobre, así como los compositos obtenidos.
4. Evaluar la remoción de malatión con tezontle natural y con las nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle y sin soportar.
5. Diseñar los adsorbedores por contacto a simple etapa, a flujo cruzado y a contracorriente.

8. Metas:

1. Caracterizar el tezontle que se utilizará como soporte a las nanopartículas.
 - 1.1. Caracterización físico-química de las partículas de tezontle:
 - Análisis granulometría.
 - Análisis de composición química.
 - Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido.
 - Determinación del área superficial (BET).
 - Determinación del pH en el punto de carga cero.
 - Análisis de Difracción de rayos X.
2. Sintetizar *in-situ* las nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle y sin soportar.
 - 2.1. Preparar las soluciones de los metales que se utilizaran para ser soportados en el tezontle.
 - 2.2. Impregnación del soporte con la disolución de los metales pesados.
 - 2.3. Llevar a cabo el proceso de reducción de los precursores metálicos para la obtención de nanopartículas.
3. Caracterizar las nanopartículas de hierro y hierro-cobre, así como los composites obtenidos.
 - 3.1. Caracterización físico-química del composite.
 - Análisis elemental por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS).
 - Análisis por Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HRTEM).
 - Análisis de Difracción de rayos X.
 - Análisis por mapeo químico.
4. Realizar la remoción de malatión con tezontle natural y con las nanopartículas de hierro y hierro-cobre soportadas en tezontle y sin soportar.
 - 4.1. Preparar la solución madre de malatión, de las soluciones de la curva de calibración del equipo y de las soluciones de trabajo.
 - 4.2. Analizar la cinética de adsorción de malatión empleando el nanocomposito.
 - 4.2.1. Determinación del tiempo de equilibrio.
 - 4.2.2. Descripción de la cinética de adsorción teniendo en cuenta diferentes modelos cinéticos.
 - 4.2.3. Descripción del mecanismo de adsorción a través del modelo de la difusión intraparticular.
 - 4.3. Evaluar la capacidad de adsorción de malatión empleando el nanocomposito.
 - 4.3.1. Obtención de la isoterma de adsorción y de la máxima capacidad de remoción.
5. Diseñar los adsorbedores por contacto a simple etapa, a flujo cruzado y a contracorriente.

Capítulo 2: Fundamentos de Técnicas de Caracterización



Capítulo 2: Fundamentos de Técnicas de Caracterización

2.1. Técnicas de caracterización de materiales

Para conocer las características estructurales, morfológicas y funcionales de los materiales se recurre al empleo de diversas técnicas de caracterización de materiales. Como son:

1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)
2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).
4. Difracción de Rayos-X (DRX).
5. Análisis de Área Superficial por adsorción de N₂ (Se BET).
6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

2.1.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) se basa en la irradiación de la muestra delgada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya energía esta generalmente dentro del intervalo de 100-200 KeV. Una parte de estos electrones son transmitidos, otros son dispersados y, finalmente, otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos tales como emisión de luz, electrones Auger, rayos-X, etc.

En esta técnica, se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para generar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, así como la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (análisis EDX). Para que se pueda producir la transmisión de los electrones a través de la muestra es necesario que esta sea preparada en una capa fina (delgada), es decir transparente a los electrones, normalmente de un grosor inferior a 100 nm (cuanto menor es el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener). Mediante la irradiación con electrones a la muestra se obtienen imágenes con alta resolución espacial, siendo la resolución que actualmente se puede alcanzar en TEM menor de 0,1 nm (empleando correctores de aberraciones en las imágenes) [68].

2.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) cuando un haz electrónico incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger, rayos-X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, etc.) y los equipos actuales disponen de detectores que permiten el análisis de la mayor parte de estas señales.

Básicamente, la técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción (contando el número de electrones secundarios de baja energía, emitidos por cada punto de la superficie). La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la muestra, formándose así la imagen.

Dentro de los fenómenos más importantes que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía permitiendo, por tanto, formar imágenes con ambos tipos que representan las características de la superficie de la muestra. Otra emisión importante que tiene lugar cuando el haz de electrones interacciona inelásticamente con la muestra, tanto en SEM como en TEM, es la de fotones de rayos-X con energía y longitud de onda característica de los elementos que forman la muestra, permitiendo identificar y establecer la concentración de los elementos presentes [68].

2.1.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).

En la Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX) se mide el número y la energía de los rayos-X emitidos desde una muestra tras el bombardeo de esta con el haz de electrones.

El haz de electrones incidente es capaz de excitar un electrón en una capa interior del átomo, haciéndolo saltar a una capa superior con la consiguiente creación de un par electrón-hueco. Un electrón de una capa más externa puede ocupar el dicho hueco, liberando energía en forma de rayos-X. Dado que la energía de estos rayos-X es característica de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica del elemento desde el que han sido emitidos, el análisis de estos rayos-X permite determinar la composición elemental de la muestra desde la que se emitieron.

Con un detector adecuado se puede formar una imagen empleando los rayos-X emitidos, usando el mismo principio de formación de imagen que con electrones secundarios. La imagen final en este caso será un mapa de distribución elemental en la cual la variación de contraste refleja la concentración del elemento elegido. Con el software se puede realizar el análisis cualitativo y semicuantitativo representando en un gráfico la composición porcentual de los elementos presentes en la muestra [8].

2.1.4. Difracción de Rayos-X (DRX).

La Difracción de Rayos-X [69, 70] se produce como consecuencia de la interacción de una onda electromagnética de rayos-X con la nube electrónica de los átomos de un cristal, cuyos parámetros de celda son del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Parte de esta radiación es absorbida y, posteriormente, devuelta en forma de una

radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. Estas radiaciones dispersadas sufren fenómenos de interferencias que, debido a la simetría del cristal, son únicamente constructivas en direcciones muy estrictas y bien definidas dando lugar al patrón de difracción del cristal. El análisis de las direcciones de difracción para un cristal determinado se simplifica haciendo uso de las relaciones geométricas del cristal [71].

De esta manera, la aplicación de las leyes de reflexión implica que las ondas dispersadas en todos los puntos de un mismo plano reticular (hkl) estén en fase unas con otras. Sólo las ondas dispersadas cuyas diferencias de camino son múltiplos enteros de la longitud de onda ($n\lambda$) estarán en fase.

Dado que los planos cristalográficos son paralelos y equidistantes, se cumple que las diferencias de camino entre las ondas difractadas por los planos adyacentes son idénticas, por lo que todo el conjunto de planos de la serie (hkl) coopera colectivamente a la intensificación de la radiación para determinadas direcciones. Este fenómeno se denomina difracción y es el responsable de la existencia de líneas definidas y características en el difractograma de un determinado cristal.

La aplicación de la técnica de DRX a materiales mesoporosos permite la caracterización estructural de los mismos en términos de ordenamiento, distancia poro-poro, estimación del grosor de la pared del poro (complementada con las isotermas de adsorción-desorción de N₂ u otros gases), etc. Del mismo modo, en el caso de las nanopartículas, permite la identificación de las estructuras cristalinas de las mismas.

2.1.5. Análisis de Área Superficial por adsorción de N₂ (Se BET).

La superficie específica se define como la superficie (en m²) que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de material adsorbente. Para la determinación del área superficial de materiales porosos se utiliza el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) como procedimiento estándar a pesar de la sobre simplificación del modelo en el cual se basa la teoría

Sin embargo, la aplicabilidad de la ecuación BET se ve restringida al caso de materiales porosos y finamente divididos [8].

2.1.6. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X (XPS)

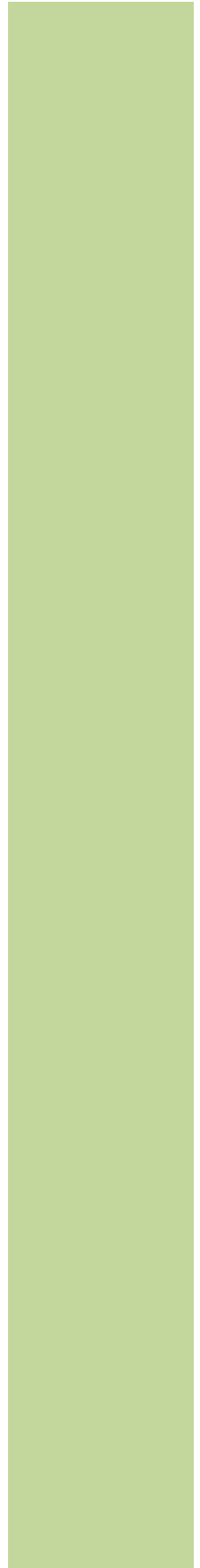
La técnica Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X (XPS) se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se detectan electrones. El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica, se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

El principio de la espectroscopia XPS es el siguiente: cuando se hace incidir radiación de rayos-X sobre una muestra, parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados. Este proceso se conoce como efecto fotoeléctrico [72, 73]. El átomo así excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos dejados en las capas más internas.

En un espectro típico de XPS, se representa el número de electrones detectados frente a la energía de ligadura que poseen dichos electrones. Cada elemento produce un conjunto característico de picos XPS a unos valores determinados de energía de enlace, lo que permite identificar cada elemento que se encuentra en/sobre la superficie del material que se está analizando. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones en el interior de los átomos (1s, 2s, 2p,...). El número de electrones detectado en cada pico está relacionado directamente con la cantidad de este elemento que se encuentra en la zona irradiada. Para generar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona respectiva, la intensidad de cada señal XPS sin refinar (número de electrones detectados) debe dividirse por un factor denominado de sensibilidad relativa y normalizar de este modo todos los elementos detectados. Las medidas deben realizarse en ultra alto vacío para minimizar el porcentaje del error, al contar el número de electrones en cada valor de energía cinética.

Es importante señalar que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X detecta sólo los fotoelectrones que proceden de los 10-12 nm de la superficie del material ya que todos los fotoelectrones emitidos a mayor profundidad en la muestra quedan capturados o atrapados en los diversos estados excitados del material. Por tanto, las aplicaciones de esta técnica están enfocadas a caracterizar la superficie química de los materiales.

Capítulo 3: Desarrollo Experimental



Capítulo 3: Desarrollo Experimental

3.1. Metodología:

3.1.1. Bosquejo del método

Primera Etapa de la Investigación:

1. Obtención del soporte:
 - 1.1. Lavado y secado.
 - 1.2. Molienda.
 - 1.3. Tamizado.
 - 1.4. Caracterización.

Segunda Etapa de Investigación:

2. Obtención de las nanopartículas metálicas y de los composito:
 - 2.1. Reducción de los metales sin el soporte y con el soporte.
 - 2.2. Caracterización.

Tercera Etapa de Investigación:

3. Remoción de malatión:
 - 3.1. Preparación de las soluciones de malatión.
 - 3.2. Obtención de la curva de calibración de las soluciones de malatión.
 - 3.3. Obtención de la cinética de adsorción y de capacidad máxima de remoción de malatión.
 - 3.4. Caracterización de los materiales luego del proceso de remoción.

Primera Etapa de la Investigación

1. Obtención del soporte:
 1. Lavado y secado.
 2. Molienda.
 3. Tamizado.
 4. Caracterización.

Morfológica (SEM y TEM)
Estructural (DRX y EDS)

Segunda Etapa de la Investigación

2. Obtención de las nanopartículas metálicas y de los nanocompositos:
 1. Reducción de los metales sin el soporte y con el soporte.
 2. Caracterización.

Morfológica (SEM y TEM)
Estructural (DRX y EDS)

Tercera Etapa de la Investigación

3. Remoción de malatión:
 1. Preparación de las soluciones de malatión.
 2. Obtención de la curva de calibración de las soluciones de malatión.
 3. Obtención de la cinética de adsorción y de la capacidad máxima de remoción de malatión.

Figura 7: Metodología de investigación para modificar tezontle con nanopartículas de Fe y Fe-Cu para la remoción de malatión en solución acuosa.

*Nota: Se denominan nanocompositos al sistema formado por el material adsorbente en los cuales se soportaron las nanopartículas de Fe y Fe-Cu 75%-25%.

El material y los nanocompositos así como la simbología utilizada para nombrarlos a lo largo del trabajo se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: Descripción de la simbología del material y los nanocompositos que se obtendrán y trabajarán en la investigación.

Material	Simbología
Tezontle lavado	TZL
Nanopartículas de Fe	Nps-Fe
Nanopartículas de Fe-Cu	Nps-Fe/Cu
Nanocomposito de Fe	Nc-Fe
Nanocomposito de Fe-Cu	Nc-Fe/Cu

3.2. Material soporte

El material soporte (TZL) se obtuvo en la región de Pachuca, Estado de Hidalgo.

Pretratamiento del material soporte

Se pusieron en contacto 5 g de material con 250 mL de agua destilada agitando por 24 horas. Transcurrido este tiempo se separaron las fases y se dejó secar el material en una estufa a 100 °C por 24 horas [9].

3.3. Selección del sistema de agitación

Para la realización de las síntesis de nanocompositos y nanopartículas de Fe y Fe-Cu, se trabajó con el sistema de agitación reportado por Blanco, Flores A. [9], el cual se optimizó para las condiciones de trabajo especificadas. Teniendo en cuenta los valores de volumen seleccionado para el estudio, se utilizó un diseño de tanque agitado estandarizado y un agitador de tres hélices [9].

3.4. Obtención de las nanopartículas metálicas y bimetalicas

3.4.1. Síntesis de las nanopartículas de Fe (Nps-Fe)

La preparación de las nanopartículas de Fe, se realizó por el método químico de reducción de sales metálicas. El procedimiento que se llevó a cabo consistió en preparar un volumen determinado de una solución $1 \cdot 10^{-2}$ M de sulfato de hierro (II) amoniacal. El pH de la solución se ajustó a un valor de 7, con un potenciómetro (Conductronic pH 15 Digital pH-mV-°C-Meter), mediante la adición lenta de una solución 0.5 M de NaOH. Para la reducción química de las nanopartículas, se adicionó un exceso de una solución de borohidruro de sodio de 0.08 M (NaBH_4 como agente reductor). La agitación continuó hasta que cesó el burbujeo generado por la adición del agente reductor. Posteriormente se filtró al vacío, se lavó con agua destilada

para eliminar las sales solubles y después con acetona para desplazar el agua remanente. Las nanopartículas metálicas obtenidas se secaron a 60 °C durante 24 h y se almacenaron en una desecadora durante 24 horas [9].

3.4.2. Síntesis del sistema bimetálico nanoestructurado de Fe-Cu 75-25 %

La preparación de las nanopartículas bimetálicas de Fe-Cu en relación 75-25 %, se realizó por el método químico de reducción de sales metálicas. Para este sistema el procedimiento que se llevó a cabo consistió en preparar un volumen determinado de una solución $1 \cdot 10^{-2}$ M de sulfato de hierro (II) amoniacal y de sulfato de cobre (II) (precursores de los iones metálicos) con la misma concentración (teniendo en cuenta la proporción 75-25 % Fe-Cu respectivamente). Ambas soluciones se mezclaron en un vaso de precipitados y se agitaron a 300 rpm por medio de un caframo (Wiarnton Notario, Canadá NOH2TO Stirrer RZR 2000) durante 15 minutos. El pH de la solución se ajustó a un valor de 7, con un potenciómetro (Conductronic pH 15 Digital pH-mV-°C-Meter), mediante la adición lenta de una solución 0.5 M de NaOH. Para la reducción química de las nanopartículas, se adicionó un exceso de una solución de borohidruro de sodio de 0.08 M (NaBH_4 como agente reductor). La agitación continuó hasta que cesó el burbujeo generado por la adición del agente reductor. Posteriormente se filtró al vacío, se lavó con agua destilada para eliminar las sales solubles y después con acetona para desplazar el agua remanente. Las nanopartículas bimetálicas obtenidas se secaron a 60 °C durante 24 h y se almacenaron en una desecadora durante 24 horas [9].

3.5. Obtención de los nanocompositos

La obtención de los nanocompositos se realizó *in situ* siguiendo el método químico de reducción de sales metálicas. Los nanocompositos se obtuvieron utilizando el material soporte con pretratamiento (lavado con agua destilada). La preparación de los nanocompositos se llevó a cabo mezclando 2.0 g del material soporte, en 100 mL de la solución metálica de Fe y bimetálica de Fe-Cu 75-25 % a partir de sus precursores y con la misma concentración que para la síntesis de las nanopartículas. La mezcla se agitó por 1 h a 300 rpm evitando la formación de vórtices. Transcurrido el tiempo de contacto establecido, se ajustó el pH a un valor de 7 adicionando gotas de una solución 0.5 M de NaOH. Para la reducción de las partículas metálicas y bimetálicas, se adicionó 10 mL de una solución de NaBH_4 a 0.08 M. Una vez que cesó el burbujeo de las mezclas provocado por la adición del agente reductor, estas se filtraron al vacío, se lavaron con abundante agua destilada y acetona para eliminar las impurezas, residuos y desplazar el agua remanente. Por último, los nanocompositos obtenidos se secaron a 60 °C durante 24 h y se almacenaron en una desecadora [9].

3.6. Caracterización del material

El material, las nanopartículas metálicas de hierro (Nps-Fe) y el sistema bimetalico nanoestructurado (Nps-Fe/Cu) 75-25 % así como los nanocompositos, se caracterizaron antes y después del contacto con el malatión. Las técnicas fisicoquímicas que se emplearon para la caracterización fueron:

- Microscopía Electrónica de Barrido de alto vacío (MEB) y microanálisis elemental por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).
- Difracción de Rayos X (DRX).
- Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

A continuación se describen estas técnicas:

MEB y EDS:

Los análisis se realizaron en un microscopio electrónico marca JEOL JSM-6510LV que se operó a 20 kV, recubriendo las muestras con una película de oro de grosor de 200 Å aproximadamente. El equipo tiene acoplado un detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de EDS marca OXFORD, con resolución de 137 eV. Se usó esta técnica para conocer la morfología y composición elemental de estas muestras.

DRX:

Los análisis se realizaron con un difractómetro Bruker D8 Advance usando la línea de radiación CuK α (1.5406 Å). Los difractogramas fueron recolectados desde 5 a 80° con una velocidad de escaneo de 0.05 °/s y una potencia de 30 kW. La identificación de las fases cristalinas se realizaron usando el X'Pert High Score. La técnica se emplea para identificar las fases de los materiales antes y después del proceso de adsorción, así como obtener información sobre su cristalinidad.

MET:

Se usó un microscopio JEOL-2100 utilizando un voltaje máximo de aceleración de 200 kV. El nanocomposito se dispersó en 2 propanol por ultrasonido a temperatura ambiente. Una gota de la suspensión se montó en una celda de carbón recubierta de cobre. Para obtener el tamaño de partícula se utilizó el programa Image JTM. La microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó haciendo uso del programa Digital Micrograph TM (DM). El equipo tiene acoplado un detector de EDS marca NORAN. Está también equipado con dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector). La técnica permite la determinación de la estructura, morfología, distribución y tamaño del sistema nanoestructurado Fe-Cu. La técnica permite STEM detectar variaciones en la composición química hasta nivel atómico, por lo que es ideal para el análisis de la composición de la estructura interna de las partículas nanométricas.

3.7. Determinación del tiempo mínimo de contacto material-soluciones

El tiempo de equilibrio, definido como el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio de sorción en el sistema, fue determinado por medio de estudios de la cinética de sorción. Estos experimentos relacionan la cantidad de contaminante sorbido por el material vs tiempo de contacto (Q_{ads} vs. t).

Para llevar a cabo la cinética de sorción, se prepararon una serie de frascos, en los cuales se colocó una cantidad determinada del material sorbente (10 mg) con 10 mL de una solución de malatión de concentración inicial 100 mg/L. Cada mezcla se sometió a agitación mecánica de manera que el sólido se mantuviera en suspensión y a temperatura ambiente. Cada determinado intervalo de tiempo se tomó muestra, las cuales se filtraron y posteriormente se determinó la concentración de malatión sorbido por unidad de masa de mineral (Q_{ads}) mediante la ecuación 8 que se muestra a continuación:

$$Q_{ads} = \frac{(C_{inicial} - C_{equilibrio}) \cdot V_{extraído}}{masa} \quad (8)$$

Q_{ads} : Cantidad de soluto sorbido por peso unitario de sorbente (mol/g).

$C_{inicial}$: Concentración inicial de malatión en la solución que se puso en contacto con el sorbente (mol/L).

$C_{equilibrio}$: Concentración de equilibrio malatión en el extracto obtenido después de la sorción (mol/L).

$V_{extraído}$: Volumen del líquido extraído después de la sorción (L).

m : Masa de sorbente utilizada en cada punto experimental (g).

3.8. Determinación de los parámetros de la cinética de sorción

Para conocer el mecanismo y el paso que controla la velocidad del proceso, se emplearon cuatro modelos cinéticos: modelo de pseudo-primer orden, modelo de pseudo-segundo orden, modelo de segundo orden y modelo de difusión intrapartícula.

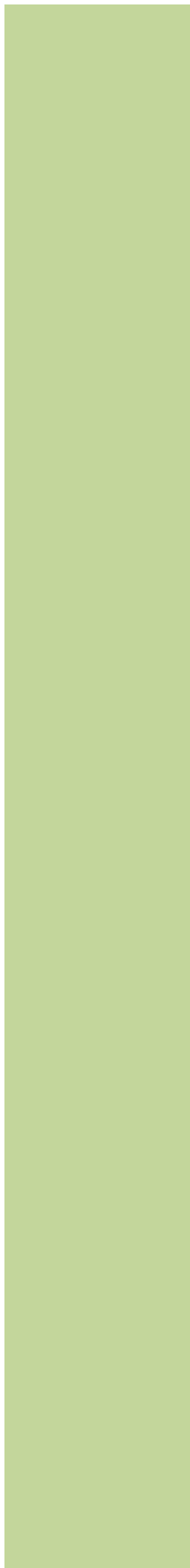
3.9. Experimento de sorción en el mineral

La isoterma de sorción experimental de malatión para el mineral natural se obtuvo poniendo en contacto el material con un volumen dado de las soluciones de trabajo, manteniendo la agitación mecánica y a temperatura ambiente, en la misma relación que para la determinación del tiempo mínimo de sorción. Transcurrido el tiempo de equilibrio, las mezclas se filtraron y se determinó la cantidad de malatión sorbido por el mineral (Q_{ads}).

Los resultados experimentales se utilizaron para obtener la isoterma de sorción experimental en forma gráfica (Q_{ads} vs. $C_{equilibrio}$). Estas se ajustaron utilizando los modelos no lineales de

Freundlich, de Langmuir y Langmuir-Freundlich. Con el objetivo de determinar los parámetros de sorción del proceso de remoción de malatión.

Capítulo 4: Resultados y Discusión



4. Resultados y discusión

4.1. Molienda y tamizado del tezontle

El tezontle en estado natural fue molido y tamizado. Luego de este proceso se obtuvo un material homogéneo con tamaño de partícula entre 2mm y 3 mm. Se escogió este tamaño de diámetro de partícula promedio ya que correspondió al tamaño de grano más utilizado en medios filtrantes, evitando así la formación de canales preferenciales e inundación en medios filtrantes (columnas).

La figura 8 muestra el tezontle como se obtuvo de forma natural y después del proceso de molienda y tamizado.

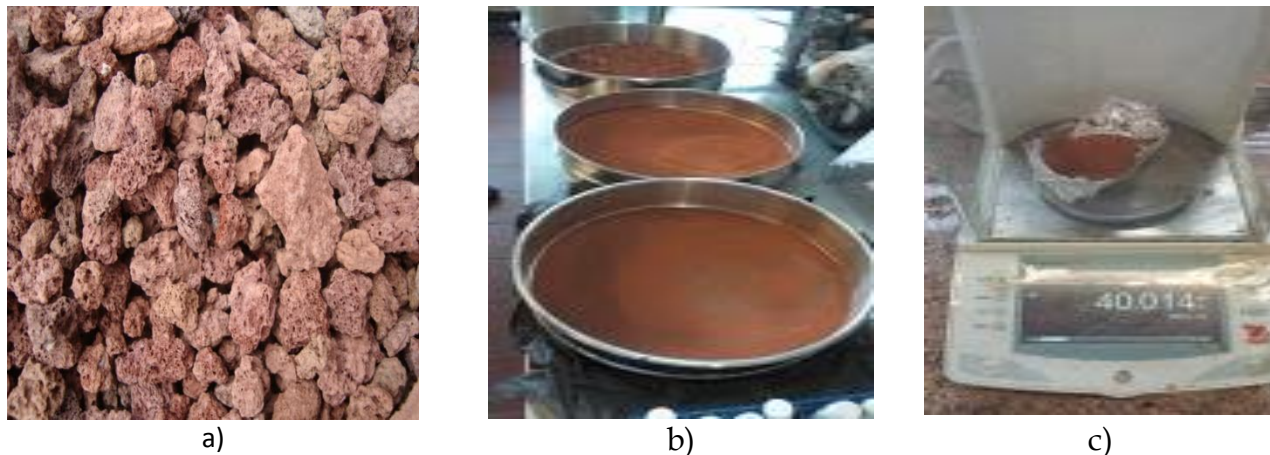


Figura 8: Tezontle antes a) y después b), c) de la molienda y el tamizado.

4.2. Preparación de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu y de los compositos utilizados.

4.2.1. Preparación de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu

La preparación de las nanopartículas de hierro y hierro-cobre, se llevaron a cabo mediante el método químico de reducción de sales metálicas anteriormente descrito. Para cada uno de los materiales se utilizó un litro de la sal precursora (sulfato de hierro y sulfato de cobre) ajustando el valor de pH a 7 para poder realizar la reducción mediante un exceso de borohidruro de sodio y precipitar las nanopartículas metálicas, las cuales fueron lavadas con agua destilada y acetona, dejándose secar a la intemperie durante 24 horas.

4.2.2. Preparación de los compositos de Fe y de Fe-Cu

La obtención de los nanocompositos se realizó *in situ* siguiendo el método químico de reducción de sales metálicas descrito anteriormente. Los nanocompositos se obtuvieron utilizando el material soporte con pretratamiento (lavado con agua destilada). Para cada uno de los materiales se utilizó un litro de la sal precursora (sulfato de hierro y sulfato de cobre) ajustando el valor de pH a 7 para poder realizar la reducción mediante un exceso de borohidruro de sodio y precipitar las nanopartículas metálicas sobre el mineral, los cuales

fueron lavados con agua destilada y acetona, dejándose secar a 60 °C durante 24 h y se almacenaron en una desecadora.

4.3. Caracterización del tezontle, de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu obtenidas y de los compositos de Fe y Fe-Cu

4.3.1. Caracterización de tezontle

4.3.1.1. Difracción de rayos-X (DRX)

A través del análisis de Difracción de Rayos X (figura 9) se verificó que el tezontle utilizado en estudio contiene hematita según la carta JCPDS 87-1164. Este material no solo contiene hematita sino también óxido de hierro y calcio, óxido de calcio y magnetita, (JCPDS 72-1199, 03-0865 y 19-0629, respectivamente).

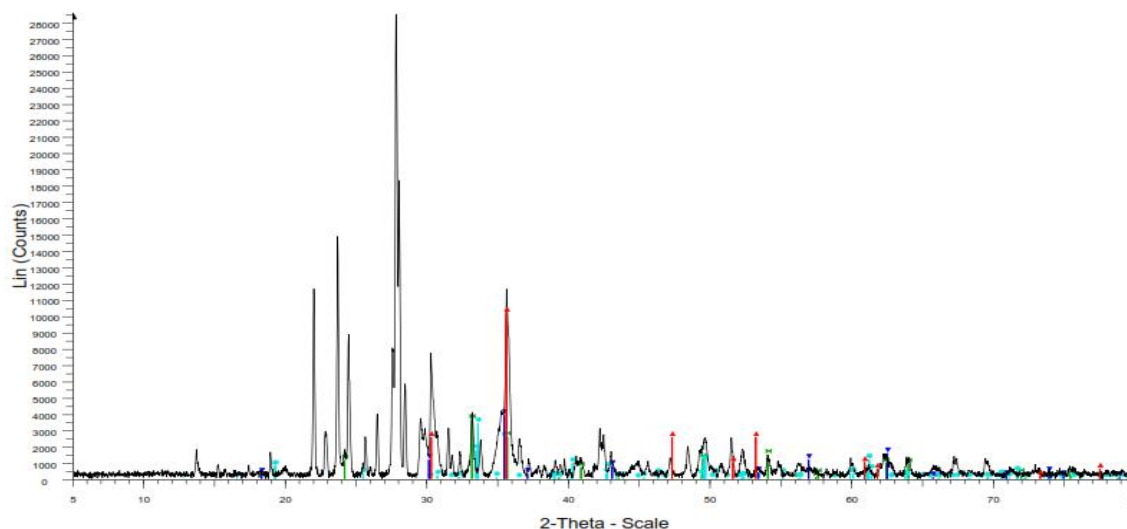


Figura 9: Difractograma del tezontle.

Brenda Ponce Lira *et al.* Obtuvieron resultados similares en la caracterización de tezontle rojo proveniente del Cerro de la Cruz, en Tlahuelilpan, Hidalgo. El análisis preliminar del patrón de difracción de rayos X muestra picos intensos de cuarzo y presencia de plagioclasas (anortita y albita), entre otros elementos en menor proporción (1).

4.3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)

La morfología del tezontle natural se muestra como un material poroso con poros de distintos tamaños (figura 10) (2). El mineral presenta una superficie rugosa con presencia de partículas aglomeradas las cuales se pueden asociar a la presencia de cuarzo en el material.

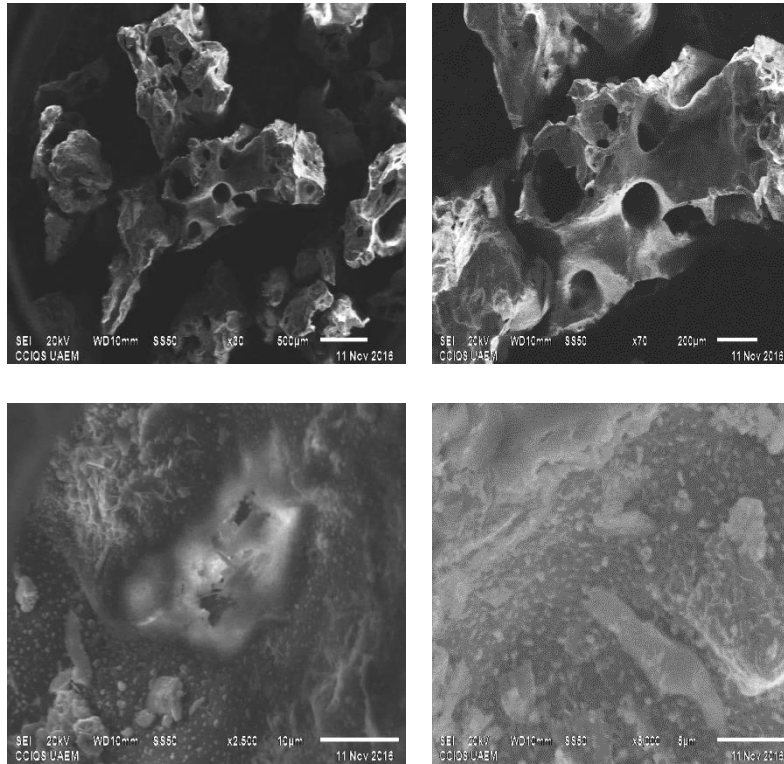


Figura 10: Micrografía del tezontle a distintos aumentos.

La composición elemental del tezontle muestra variaciones en los porcentajes de cationes presentes (tabla 3). Se evidencia la presencia mayoritaria de silicio, seguido de aluminio, además de otros elementos considerados metales alcalinos, alcalino-térreos y metales pesados en menor proporción. Es evidente que la fase mayoritaria en el mineral debe involucrar los contenidos de silicio y aluminio debido a que el tezontle es un aluminosilicato. Además se evidencia la presencia de hierro, que le proporciona el característico color rojo al tezontle (3).

Tabla 3: Análisis de composición química del tezontle.

Elemento	% En peso	% Atómico
O	52.21	67.90
Na	3.18	2.87
Mg	0.45	0.39
Al	10.00	7.71
Si	21.82	16.16
K	0.53	0.28
Ca	5.95	3.09
Ti	0.73	0.32
Fe	2.66	0.99
W	2.48	0.28
Totales	100.00	

4.3.2. Caracterización de las nanopartículas de Fe y de Fe-Cu

4.3.2.1. Difracción de rayos-X

Por medio de los análisis de difracción de rayos X se pudieron conocer los óxidos que se generaron después de que las nanopartículas sintetizadas estuvieran en contacto con el aire. El difractograma de las nanopartículas de hierro se presenta en la figura 11, se puede observar que estas partículas contienen óxido de hierro, pudiéndose encontrar también otros óxidos e hidróxidos metálicos de acuerdo con las tarjetas JCPDS 80-2186 y 08-0098 respectivamente.

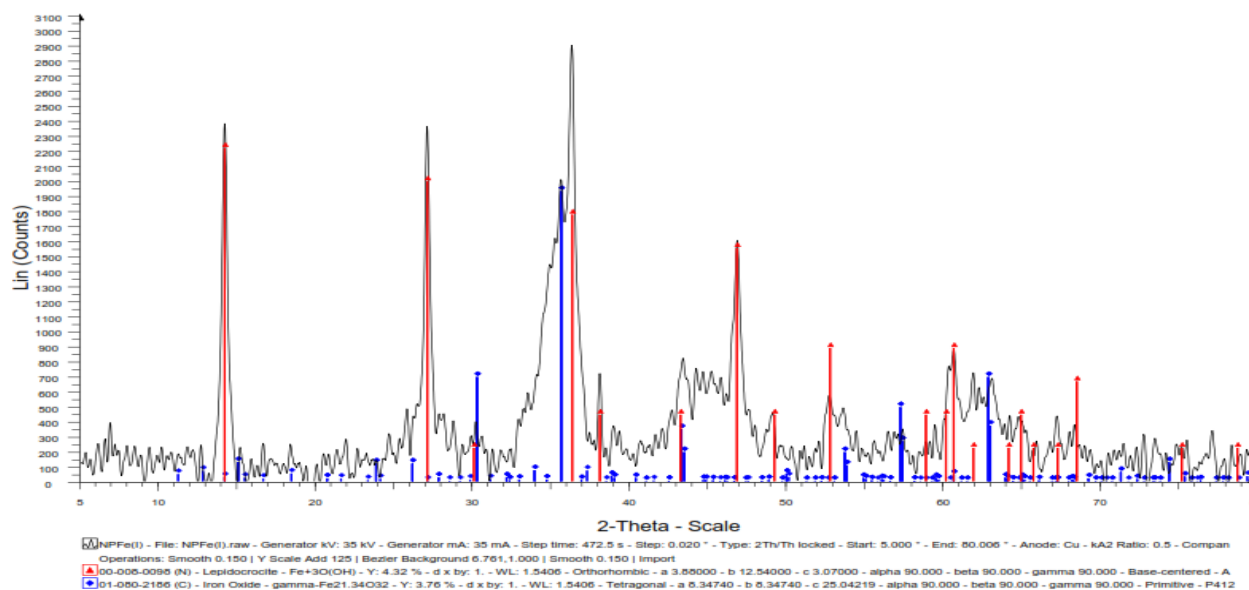


Figura 11: Difractograma de los óxidos de hierro nanoestructurados.

En la figura 12 se muestra el difractograma de las nanopartículas de hierro-cobre, donde se puede observar que este material es cristalino ya que presenta difracciones bien definidas, encontrándose cuprita, hierro-cobre, óxidos de hierro y cobre, maghemita, geothita y lepidocrocita; lo anterior se pudo comprobar de acuerdo con las tarjetas JCPDS (77-0199, 65-7002, 75-1517, 39-1346, 81-0463 y 08-0098 respectivamente).

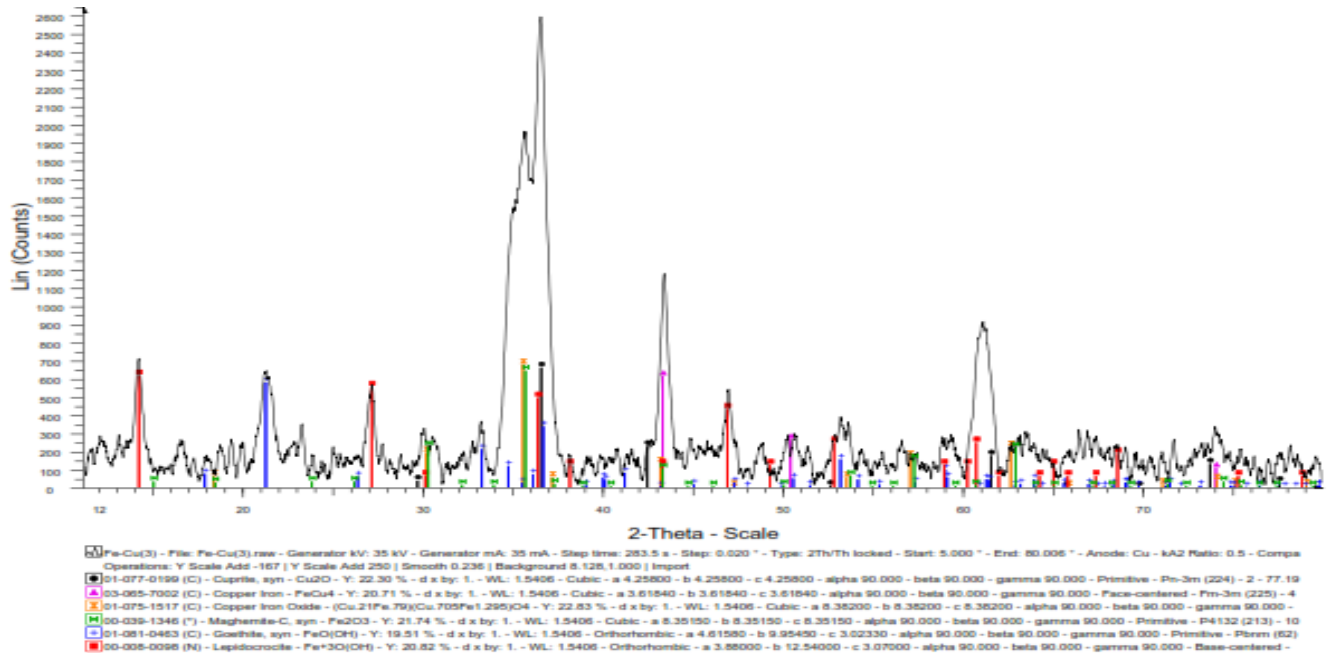


Figura 12: Difractograma de los óxidos de hierro-cobre nanoestructurados.

4.3.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)

También se realizó la caracterización de las nanopartículas de Fe y Fe-Cu mediante microscopia electrónica de barrido para la determinación de la estructura y morfología de cada uno de los materiales, asimismo se realizó un análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) para determinar la composición química de los materiales.

En la Figura 13 se muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido y los espectros de EDS de los óxidos metálicos nanoparticulados.

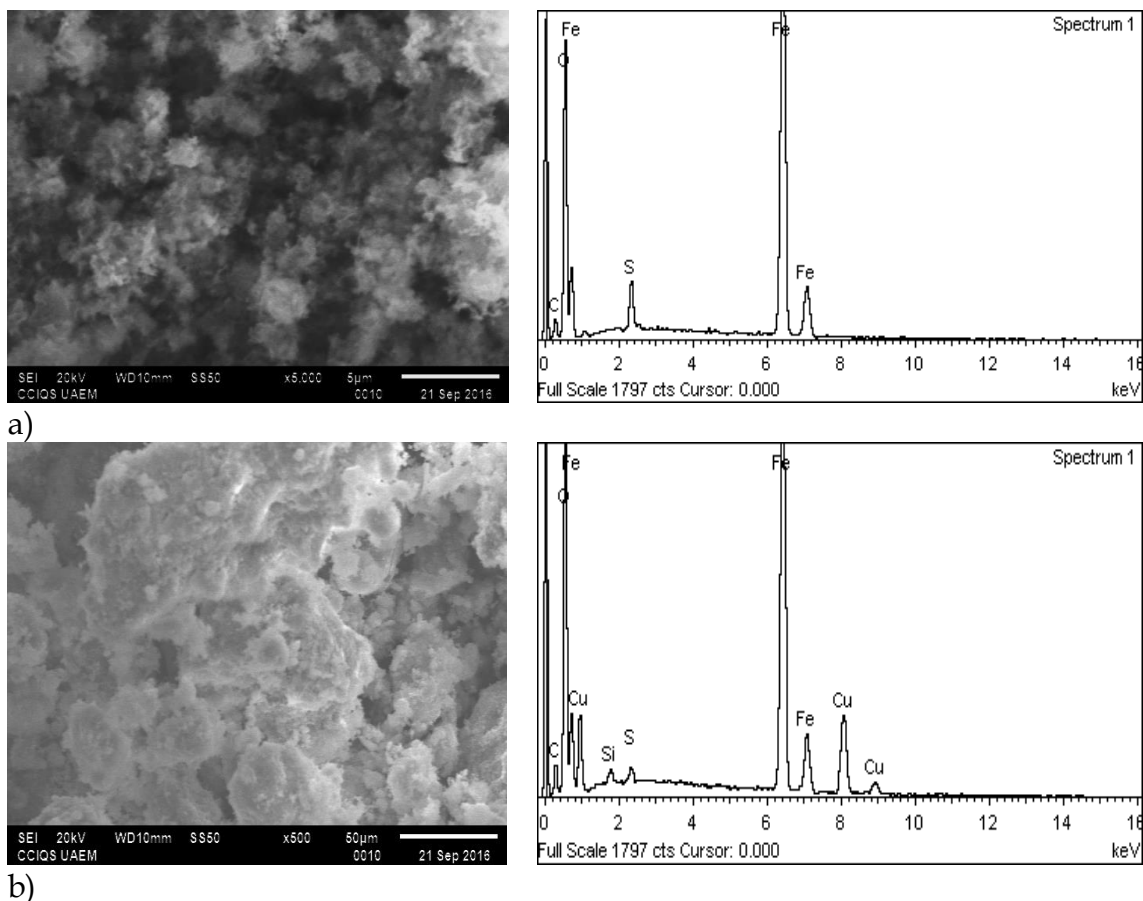


Figura 13: Imágenes mediante microscopia electrónica de barrido y espectros de EDS de los óxidos nanoestructurados de a) hierro b) hierro-cobre.

En la Figura 13 se puede observar que la superficie de todos los óxidos metálicos de las nanopartículas (Fe y Fe-Cu) es heterogénea, rugosa y con algunos poros debido a que las nanopartículas se encuentran aglomeradas dejando espacios entre sí. Mediante el análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) se puede confirmar la presencia de cada uno de los metales que compone cada material aparte de oxígeno, elemento que se puede apreciar en todos los materiales debido a que estos fueron expuestos al aire para su posterior uso.

4.3.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas por microscopia electrónica de transmisión para conocer el tamaño y forma de las mismas. En la figura 14 se muestra una imagen de microscopia electrónica de transmisión donde se pueden observar los óxidos de hierro nanoestructurados, los cuales se encuentran de manera concatenada presentando una morfología casi esférica. Sin embargo en el caso del sistema nanoestructurado de Fe-Cu todas se obtuvieron con forma esférica y del tipo core-shell (figura 15).

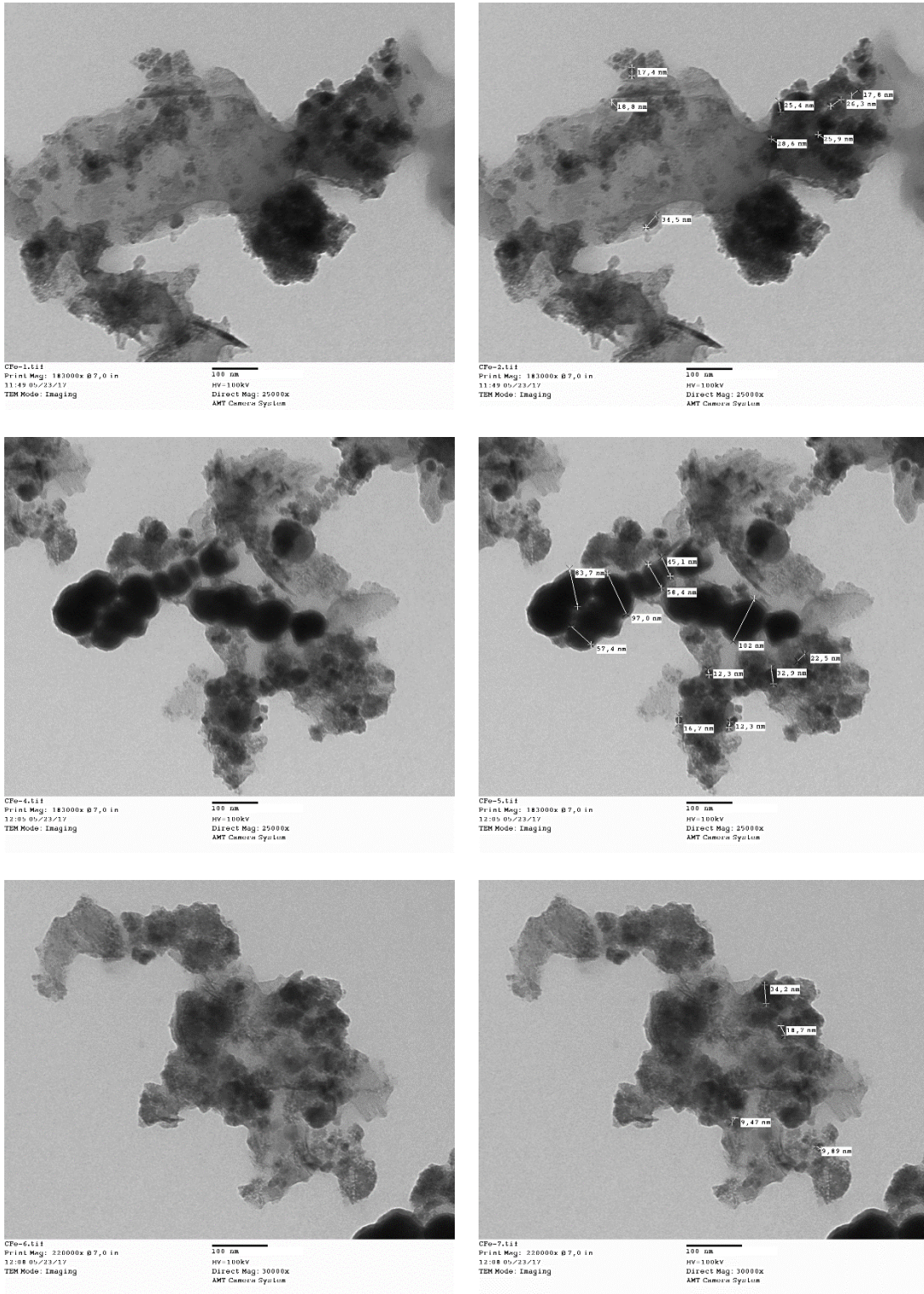


Figura 14: Micrografía TEM de las nanopartículas de Fe.

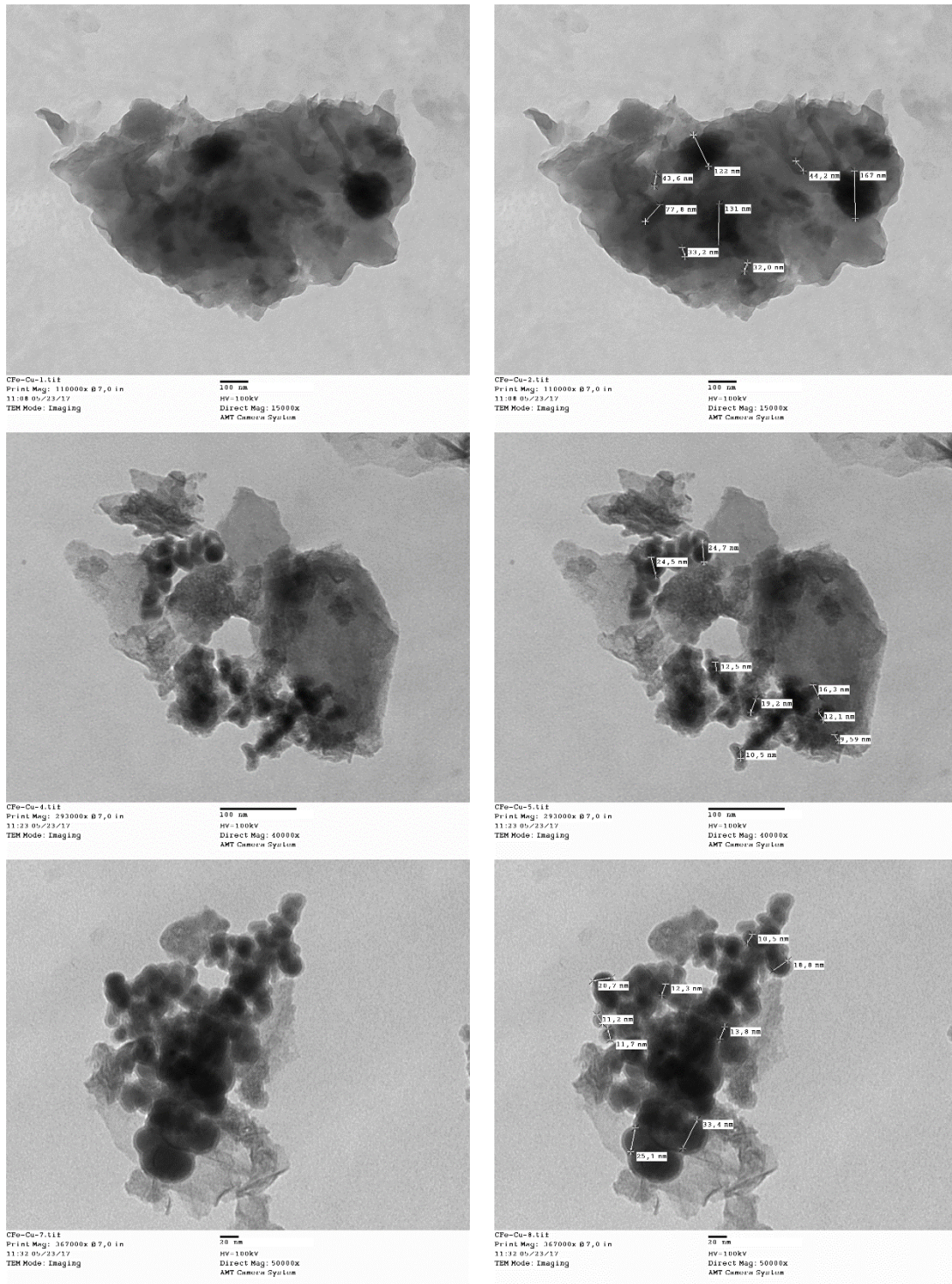


Figura 15: Micrografía TEM de las nanopartículas de Fe-Cu.

Los histogramas obtenidos para las nanopartículas (figuras 16 y 17), permitieron encontrar que el tamaño promedio de las nanoestructuras de Fe fue de 36 nm y para las nanoestructuras de Fe-Cu fue de 38 nm.

De manera general las nanoestructuras obtenida son pequeñas. Este resultado está en coherencia con la forma rápida en que se adicionó el agente reductor según el tipo de síntesis utilizado.

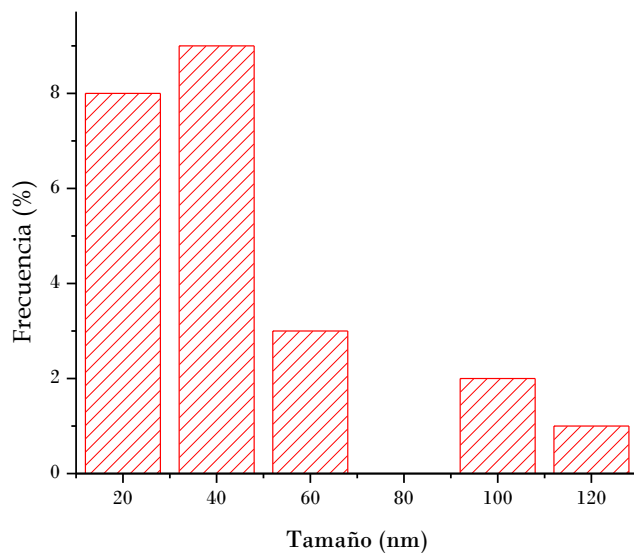


Figura 16: Histogramas para tamaños de partículas de las nanoestructuras esféricas de Fe.

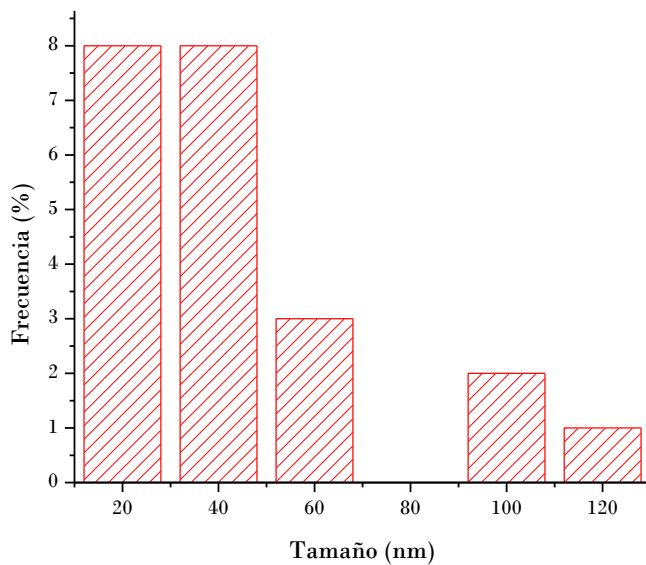


Figura 17: Histogramas para tamaños de partículas de las nanoestructuras esféricas de Fe-Cu.

4.3.3. Caracterización de los compositos de Fe y Fe-Cu

4.3.3.1. Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X evidenció en ambos compositos la presencia de Fe formando varias especies. En el caso del composito de hierro se obtuvo la presencia de sandinita, hematita y maghemita (figura 18). En el caso del composito de hierro-cobre se obtuvo la presencia de sandinita, hematita, maghemita y en menor presencia silicato de cobre y magnesio (figura 19). Que exista solo una fase y minoritaria de cobre se debe a que este se adicionó en muy pequeña cantidad (25 %) y por tanto su concentración en la superficie de los materiales debió ser tan baja que impide observar la señal del mismo.

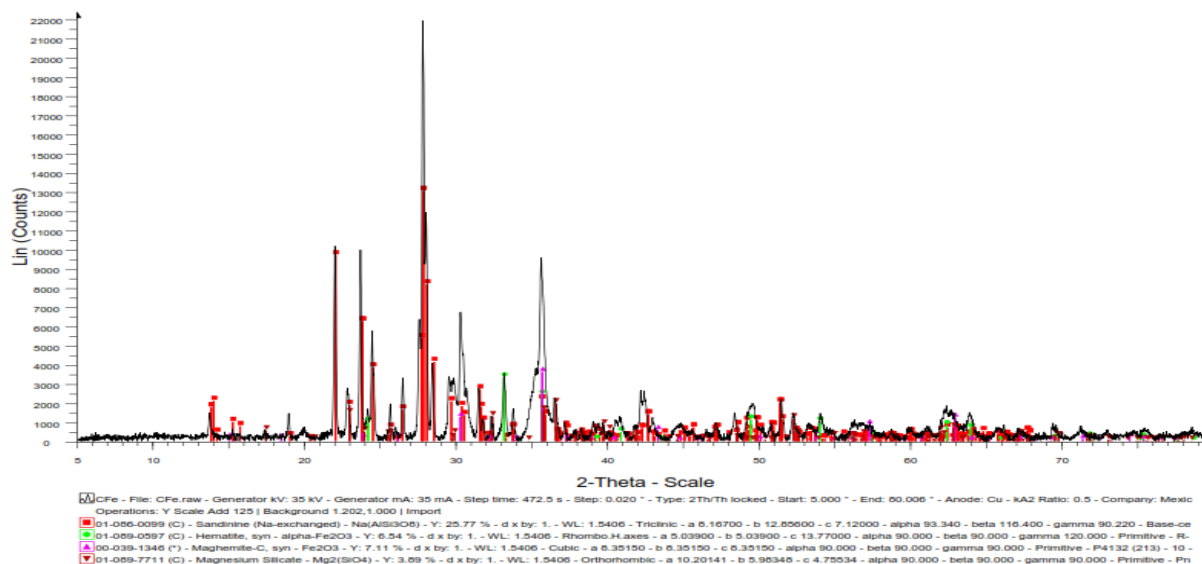


Figura 18: Difractograma del composito de hierro.

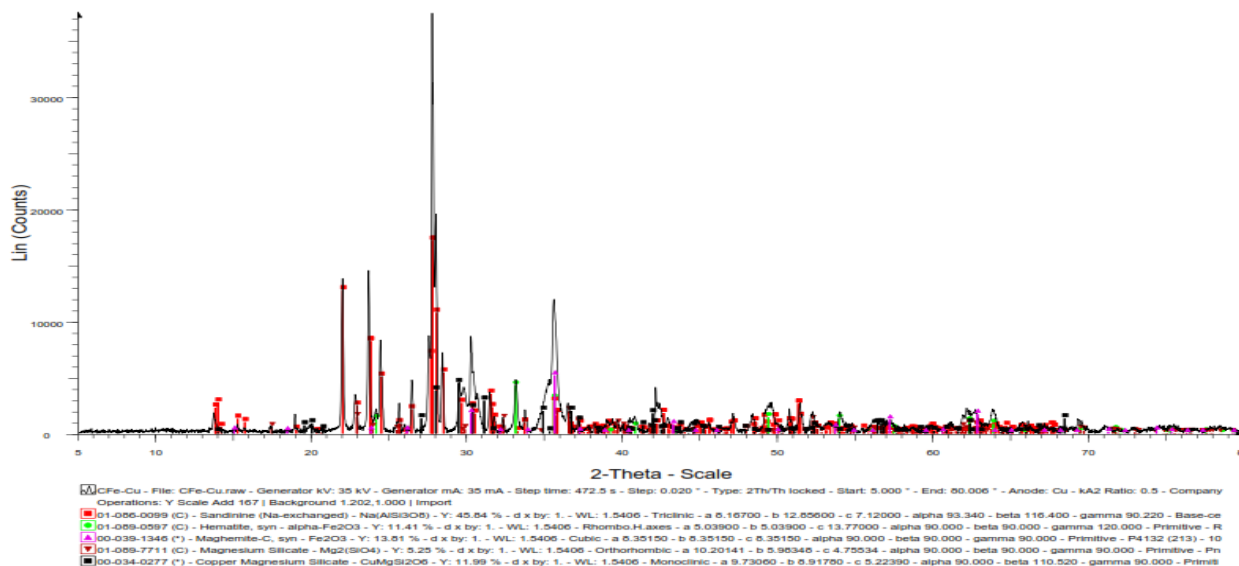


Figura 19: Difractograma del composito de hierro-cobre.

De manera general tanto el cobre como el hierro se soportaron en el tezontle en diferentes formas pero fundamentalmente en forma de óxidos metálicos de estos dos elementos.

4.3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)

Al sintetizar las nanopartículas de hierro y hierro-cobre sobre la superficie del tezontle se observó a través de las micrografías (MEB) que la superficie del mineral cambió drásticamente. Se puede observar la superficie compactada, con puntos blancos que pueden asociarse a agregaciones de las nanopartículas (figura 20). Esto pudiera indicar que el área superficial del material pudo disminuir al soportar en él las nanopartículas.

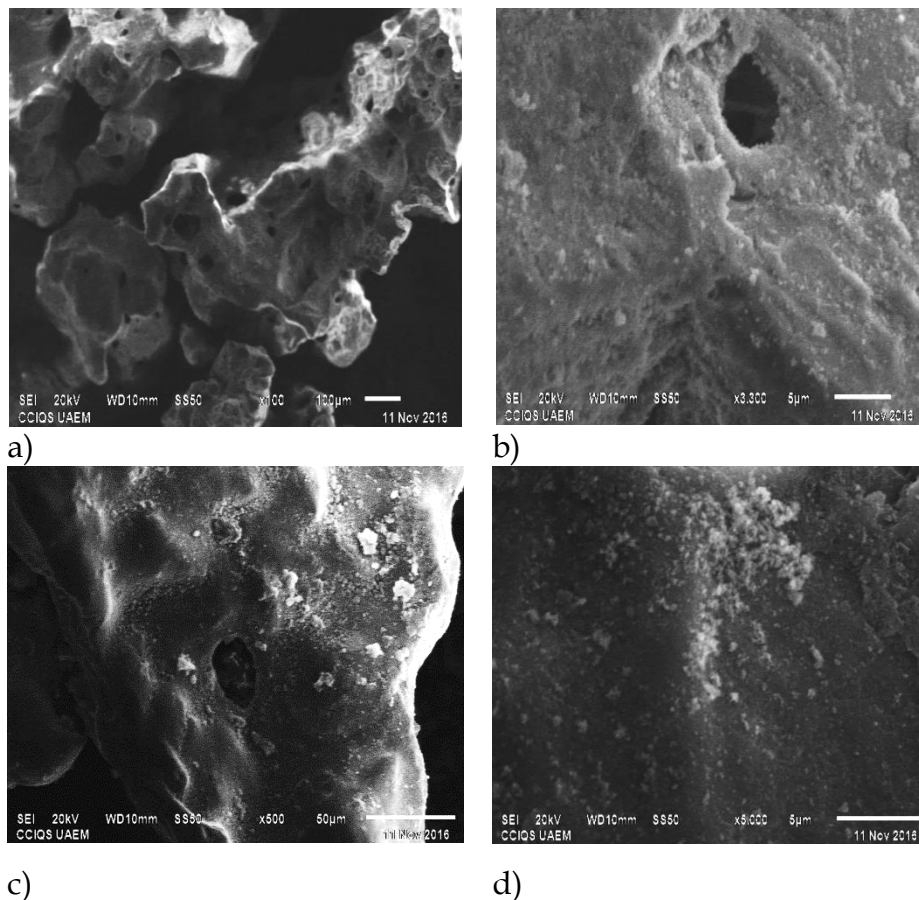


Figura 20: Micrografías de los composites obtenidos, a) y b) composite de hierro y c) y d) composite de hierro-cobre.

El análisis elemental por EDS confirma la presencia de hierro y cobre en la superficie del tezontle, además de otros metales característicos de la composición química de este mineral (figura 21).

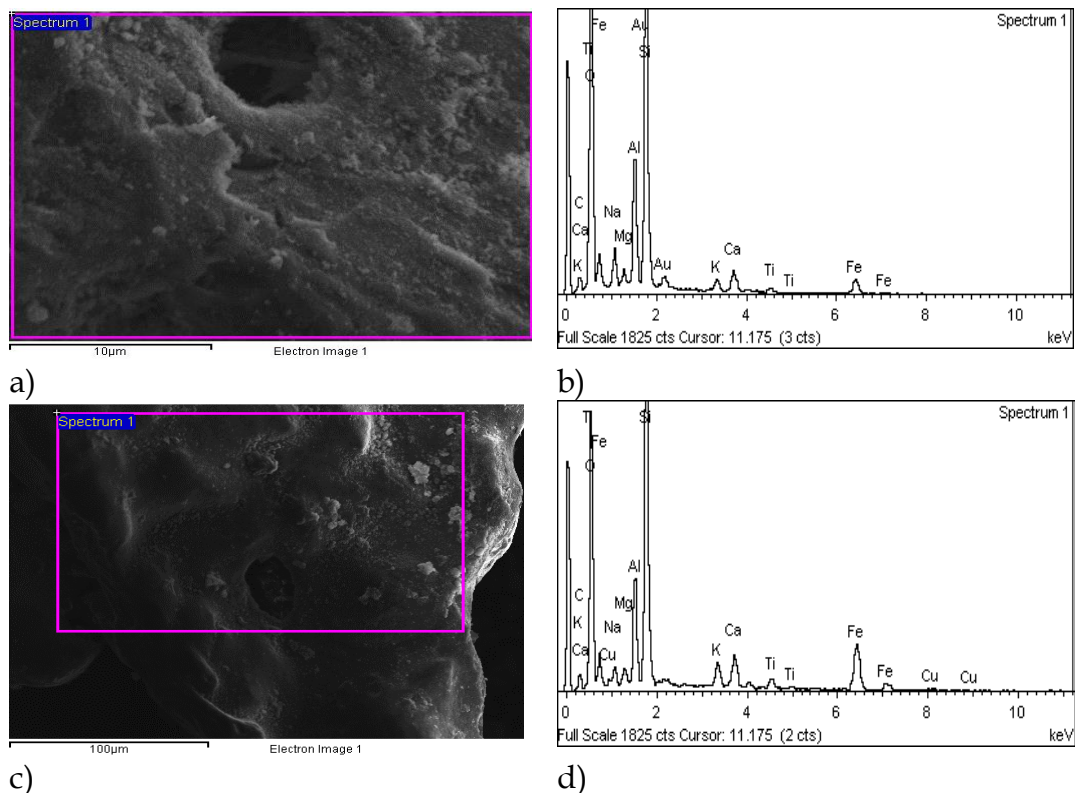
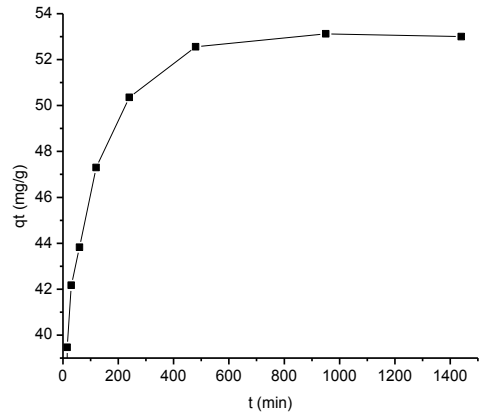


Figura 21: Análisis elemental por EDS para los composites obtenidos, a) y b) composite de hierro y c) y d) composite de hierro-cobre.

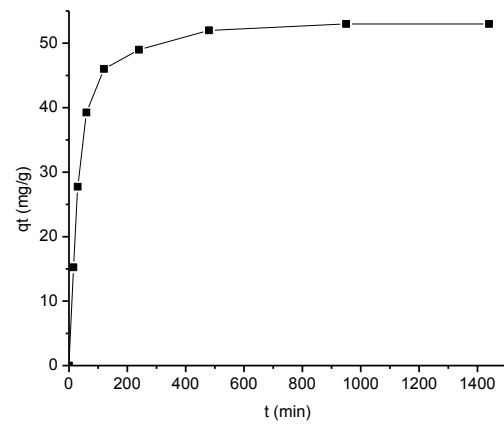
4.4. Estudio cinético y de adsorción de malatión en solución acuosa con TZL y TZL/Fe-Cu

4.4.1. Cinética de adsorción de malatión utilizando TZL y TZL/Fe-Cu

La curva que relaciona las cantidades adsorbidas de malatión en función del tiempo mostró, desde los primeros minutos, un incremento paulatino de la cantidad adsorbida del contaminante para ambos materiales (TZL y TZL/Fe-Cu). En este sentido se observó una primera zona hasta los 500 minutos y a partir de este tiempo se formó una pseudo meseta indicando que se alcanzó el estado de equilibrio (figura 22), lo que establece el tiempo requerido para la obtención de la mayor remoción del contaminante en ambos materiales adsorbentes. La mayor adsorción fue de 53 mg/g para el malatión con el TZL y con TZL/Fe-Cu.



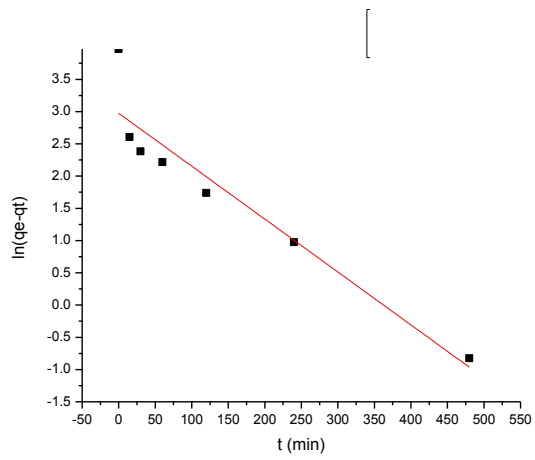
a)



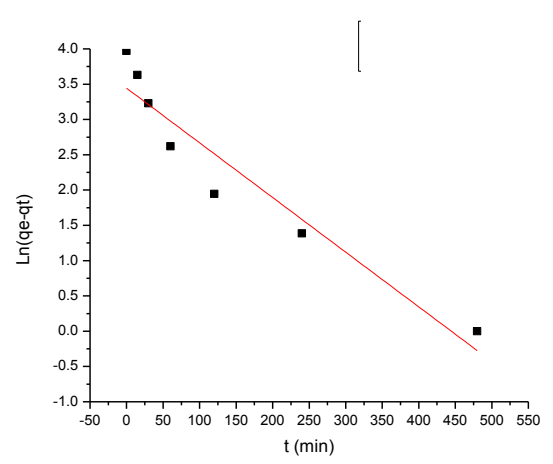
b)

Figura 22: Cinética de adsorción de malatión con: a) TZL, b) TZL/Fe-Cu.

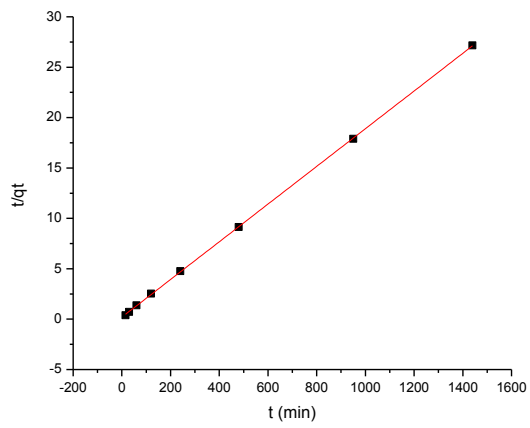
Con el objetivo de conocer como ocurrió la remoción del contaminante, se estudió la cinética de adsorción de malatión utilizando modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y segundo orden (Figura 23) [74].



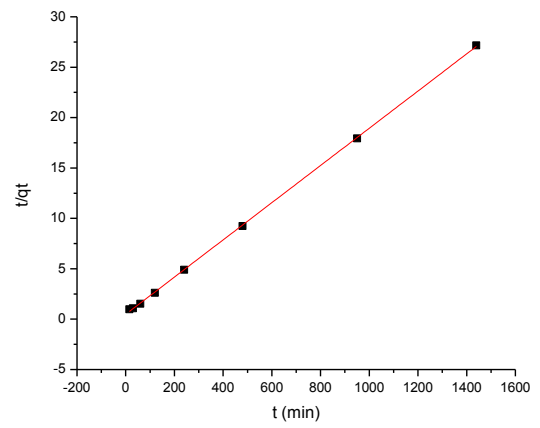
a



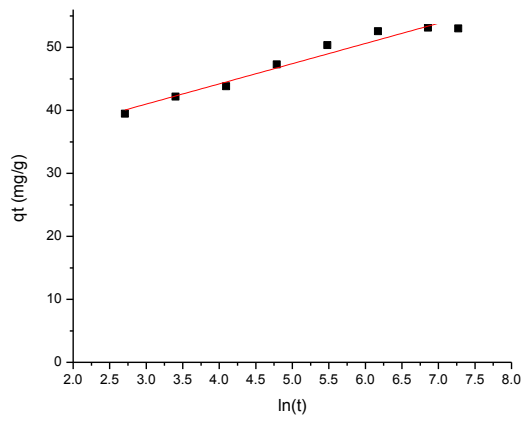
d



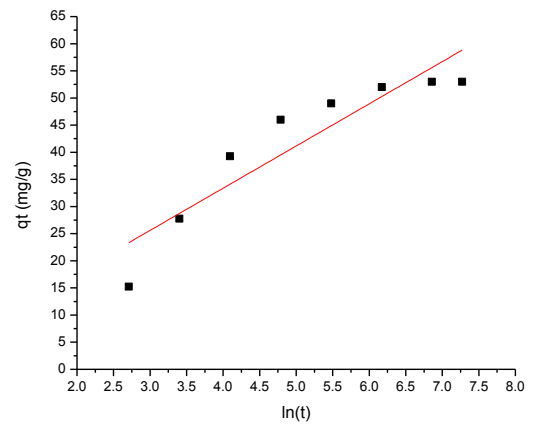
b



e



c



f

Figura 23: Modelos cinéticos ajustados: a y d) Modelos de pseudo primer orden, b y e) modelo de pseudo segundo orden y c y f) modelo de segundo orden para en tezontle y para el nanocomposito de Fe/Cu respectivamente.

El análisis de los resultados obtenidos al aplicar los modelos cinéticos, indicó que el proceso de remoción fue mejor descrito con el modelo de pseudo-segundo orden para ambos materiales. Tal conclusión se realizó a partir del análisis de los coeficientes de correlación ($R^2=0.9993$ y $R^2=0.9998$ para el tezontle y para el nanocomposito de Fe/Cu respectivamente). Además de la comparación entre el valor de la cantidad adsorbida de malatión experimental y el valor de este parámetro calculado con cada uno de los modelos (tabla 4 y 5).

Tabla 4: Resultados de los modelos cinéticos ajustados para el tezontle.

Material	Modelo	Parámetro	Valor
Tezontle	Pseudo primer orden	$q_{e_{\text{experimental}}}$ (mg/g)	53.000
		$q_{e_{\text{calculado}}}$	19.569
		k_1	0.0082
		R^2	88.141 %
	Pseudo segundo orden	$q_{e_{\text{experimental}}}$ (mg/g)	53.000
		$q_{e_{\text{calculado}}}$	53.475
		k_2	$1.7608 \cdot 10^{-3}$
		R^2	99.993%
	Elovich	a	56665.70
		b	0.3117
R^2		95.384%	

Tabla 5: Resultados de los modelos cinéticos ajustados para el composito de Fe/Cu.

Material	Modelo	Parámetro	Valor
TZI/Fe-Cu	Pseudo primer orden	$q_{e_{\text{experimental}}}$ (mg/g)	53.000
		$q_{e_{\text{calculado}}}$	31.2925
		k_1	0.00775
		R^2	90.411 %
	Pseudo segundo orden	$q_{e_{\text{experimental}}}$ (mg/g)	53.000
		$q_{e_{\text{calculado}}}$	54.171
		k_2	$7.038 \cdot 10^{-4}$
		R^2	99.982%
	Elovich	a	10.418
		b	0.1286
R^2		82.894 %	

De acuerdo al mejor ajuste, el modelo de pseudo-segundo orden, plantea que el proceso puede ocurrir por quimisorción, que involucra fuerza de valencia a través del intercambio o compartimiento de electrones entre el adsorbato y el adsorbente [75].

Comparando las constantes de equilibrio del modelo de pseudo segundo orden el proceso más rápido fue para el TZL no para el TZL/Fe-Cu. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de fases diferentes en el nanocomposito y no en el tezontle, o a la agregación de las nanopartículas en la superficie del mineral; o a ambos factores pudieron impedir la rápida difusión de malatión a través del interior de las partículas hasta los sitios de adsorción del material.

4.4.2. Determinación del paso controlante: modelo de difusión intraparticula

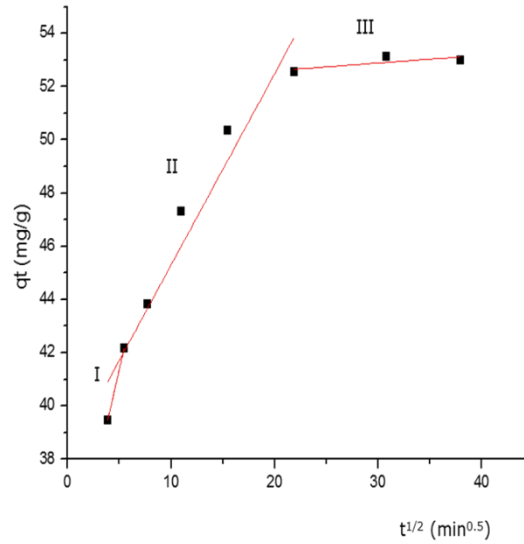
Para identificar el paso controlante en el proceso, se graficó el modelo de la difusión intraparticula con el objetivo de determinar la etapa controlante en el proceso de adsorción de malatión. De acuerdo con el modelo, se pueden obtener tres zonas o etapas en el proceso de adsorción [76]:

- Primera etapa: Difusión de las moléculas de malatión a través de la capa de líquido que bordea a las partículas del material adsorbente.
- Segunda etapa: Difusión a través del interior de las partículas del material adsorbente o difusión intraparticula.
- Tercera etapa: Adsorción de las moléculas de malatión en los sitios activos del material adsorbente.

Se considera que la adsorción de malatión en los sitios activos del material ocurre instantáneamente por lo cual no se considera la tercera etapa un paso limitante en el proceso de adsorción. Por lo general se consideran como etapas limitantes, la difusión de las moléculas a través de la capa de fluido que bordea a las partículas sólidas del material adsorbente (primera etapa) y la difusión de las mismas a través de los poros del material (segunda etapa).

Al aplicar el modelo de la difusión intraparticula se obtuvo una multilinealidad para el caso del TZL (figura 24a), las cuales corresponden con las etapas mencionadas anteriormente.

a)



b)

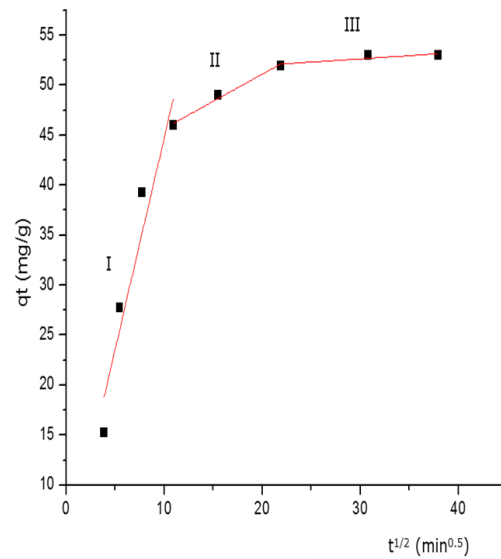


Figura 24: Gráfica del modelo de la difusión intrapartícula en la remoción de malatión con: a) TZL, b) TZL/Fe-Cu.

Es probable que la transferencia del adsorbato hasta la superficie del adsorbente (primera etapa) haya tenido lugar en un período muy corto de tiempo, razón por la cual no se observó claramente para el caso del TZL, diferencia de lo observado al aplicar el modelo para el TZL/Fe-Cu.

Con respecto al TZL, los valores del intercepto fueron diferentes de cero y además la segunda zona predominó en el tiempo, es por ello que se consideró la difusión intrapartícula como el paso limitante del proceso. La tercera zona correspondió a la adsorción en el equilibrio de las moléculas de malatión (Tabla 6).

Tabla 6: Resultados obtenidos al aplicar el modelo de difusión intrapartícula para el TZL en la remoción de malatión.

Material	Modelo	Parámetro	Valor
Tezontle	Difusión a través de la capa de líquido que bordea al material	Intercepto	32.915
		Pendiente	1.692
		R ²	100
	Difusión a través del interior de la partículas de material	Intercepto	38.119
		Pendiente	0.717
		R ²	93.334 %
	Adsorción en los sitios activos	Intercepto	52.023
		Pendiente	0.028
		R ²	23.452 %

Para el caso del TZL/Fe-Cu, al aplicar el modelo de la difusión intrapartícula, se obtuvieron las tres zonas ya mencionadas anteriormente (figura 24 b). Denotando que tanto la difusión a través de la capa límite como la difusión intrapartícula operaron en el proceso de adsorción, solo que a diferentes intervalos de tiempo.

En la figura 24 b se observa que las rectas no pasaron por el origen de coordenadas, siendo el intercepto diferente de cero en ambos casos. Por esta razón se pudo inferir que el proceso está gobernado tanto por la difusión a través de las partículas del material adsorbente como la difusión intrapartícula. La primera etapa fue la que más perduró en el tiempo y la que presenta menor constante de velocidad de difusión intrapartícula (k_d), por lo cual se consideró la etapa más lenta del proceso. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Resultados obtenidos al aplicar el modelo de difusión intrapartícula para el TZL/Fe-Cu en la remoción de malatión.

Material	Modelo	Parámetro	Valor
TZL/Fe-Cu	Difusión a través de la capa de líquido que bordea al material	Intercepto	2.431
		Pendiente	4.228
		R ²	88.59 %
	Difusión a través del interior de la partículas de material	Intercepto	52.023
		Pendiente	0.0288
		R ²	23.452 %
	Adsorción en los sitios activos	Intercepto	50.720
		Pendiente	0.0644
		R ²	60.757%

Si se analizan las constantes de difusión intrapartícula de la segunda etapa para ambos materiales, se observa que es mayor este valor para el TZL que para el TZL/Fe-Cu (k_d TZL= 0.717 y k_d TZL/Fe-Cu=0.0288). Este resultado se puede explicar considerando que la incorporación de las nanopartículas en el tezontle, redujo el tamaño de poros presentes en la superficie del material e incluso estas se aglomeraron y resultó en el mismo efecto. Tal afirmación puede corroborarse al observar las micrografías realizadas al tezontle antes y después de la incorporación de las nanopartículas (figura 25) mostrada a continuación:

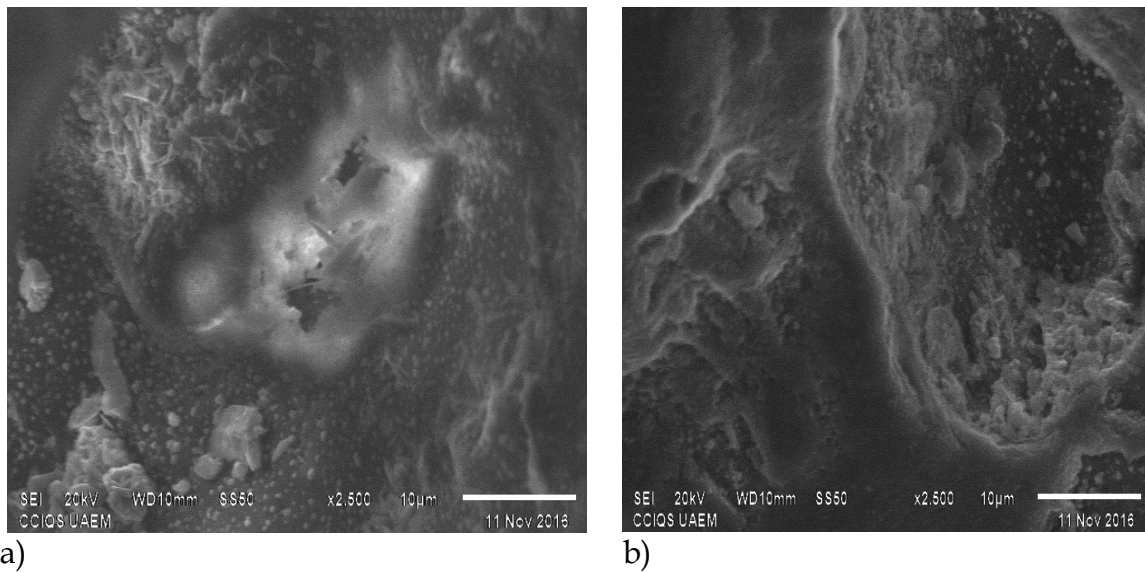
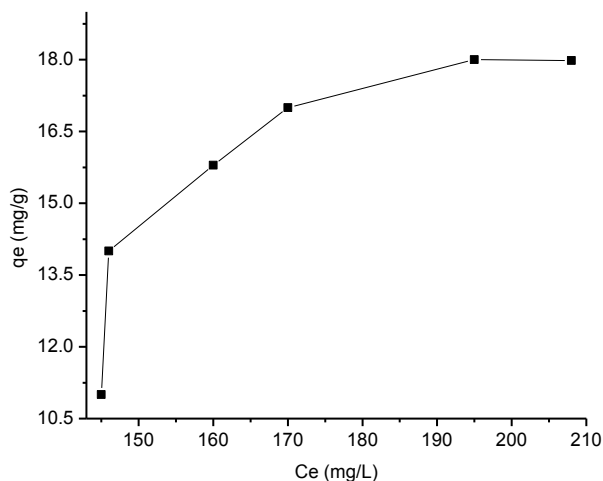


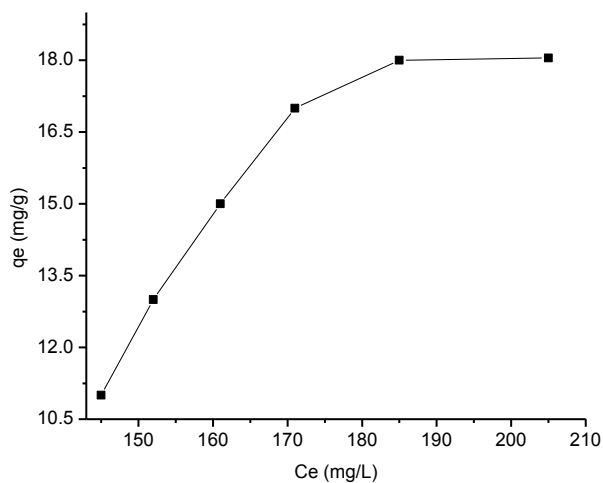
Figura 25: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para: a) TZL, b) TZL/Fe-Cu.

4.4.3. Experimentos de adsorción de malatión con TZL y con el TZL/Fe-Cu

Determinado el tiempo de equilibrio para la adsorción de malatión en los materiales adsorbentes, y luego de identificar los modelos cinéticos que mejor describieron los procesos de adsorción, se obtuvieron las isotermas de adsorción experimental. Estas relacionan la cantidad de malatión adsorbido por peso unitario de material adsorbente (Q_{ads} (mg/g)) con la concentración de malatión presente en la solución (C_{eq} (mg/L de solución)) (figura 26 a y b).



a)



b)

Figura 26: Isotermas de adsorción experimentales para: a) TZL, b) TZL/Fe-Cu.

A las datos experimentales de las isotermas de adsorción se aplicaron los modelos lineales de Langmuir, Freundlich y Temkin y con ello analizar el proceso de adsorción de malatión (figura 27 a-f).

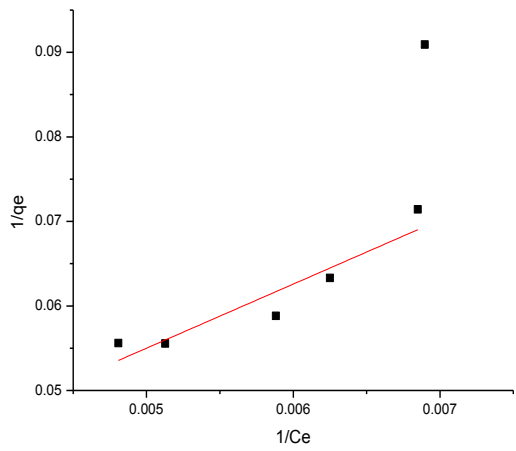
Los datos experimentales se ajustaron mejor con el modelo de Langmuir ($R^2=85.118\%$) cuando se trabajó con TZL y con el modelo de Temkin ($R^2=83.345\%$) cuando se trabajó con el TZL/Fe-Cu (tabla 8).

Para la adsorción con TZL como el modelo de adsorción que mejor ajustó a la data experimental fue el de Langmuir, se infirió que el proceso de adsorción tuvo lugar en sitios específicos de la superficie del adsorbente. Según este modelo, cada sitio lo ocupa un solo adsorbato, no existe interacción entre los sitios activos de la superficie del material, además todos los sitios son energéticamente equivalentes [77].

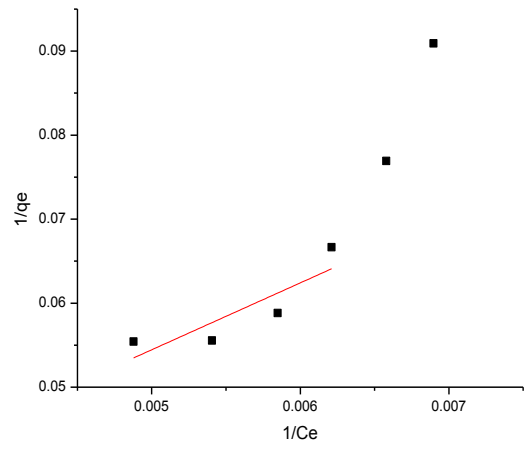
En el caso del TZL/Fe-Cu el modelo que mejor se ajustó fue el de Temkin, considerando un proceso que se lleva a cabo debido a las interacciones adsorbato-adsorbente, el calor de adsorción de todas las moléculas dentro de la capa puede disminuir linealmente con el cubrimiento de esta [78].

La máxima capacidad de adsorción de malatión en TZL fue de 58.445 mg/g y 68.493 mg/g para el TZL/ Fe-Cu. Por tanto el material que mejor removió malatión de la solución fue el último. Con respecto a este, la incorporación de las nanopartículas favoreció la eficiencia de remoción. El valor de la constante de Langmuir (K_L) indicó una interacción débil, siendo este valor menor para TZL/Fe-Cu que para TZL. De esta manera se demuestra que no siempre el material que más remueve es el que presenta mayor intensidad de atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Quizás sería más fácil regenerar el nanocomposito, utilizando condiciones experimentales menos drásticas y con ello recuperar el plaguicida en cuestión.

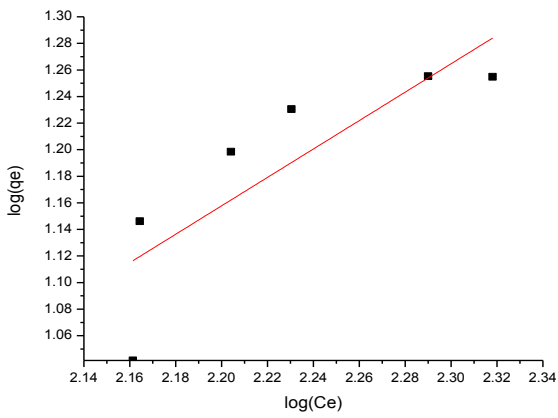
De acuerdo a los valores del parámetro $1/n$ del modelo de Freundlich, la adsorción en ambos casos ocurrió de manera favorable. El modelo de Temkin asume que el calor de adsorción del adsorbato en una capa decrecerá linealmente al incrementar el recubrimiento de la superficie del adsorbente a concentraciones moderadas. El ajuste lineal permitió estimar el parámetro RT/b siendo 425.209 KJ/mol para TZL y de 553.108 KJ/mol para TZL/Fe-Cu (tabla 4). Este parámetro se asocia al calor de adsorción, cuando es mayor a 200 KJ/mol indica que el proceso de adsorción es del tipo químico (quimisorción), corroborando el mejor ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden (tabla 4 y 5) [79].



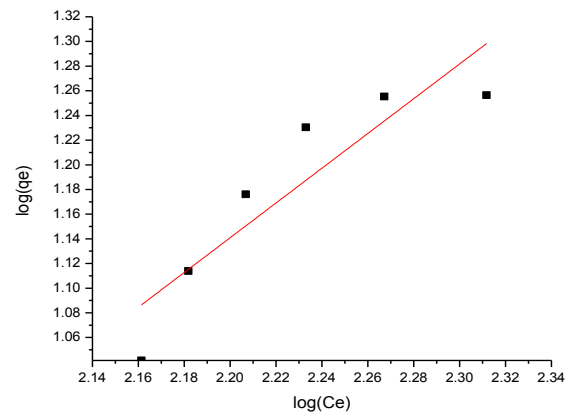
a)



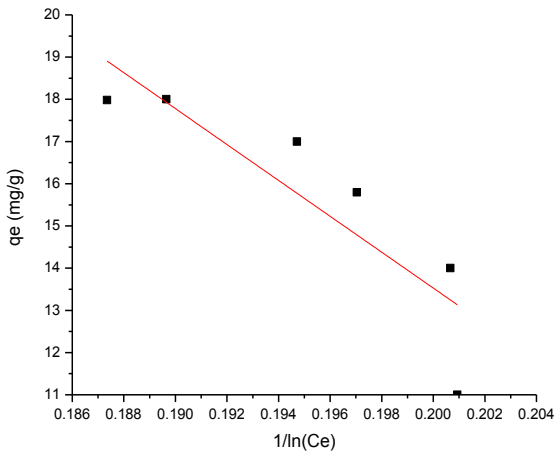
d)



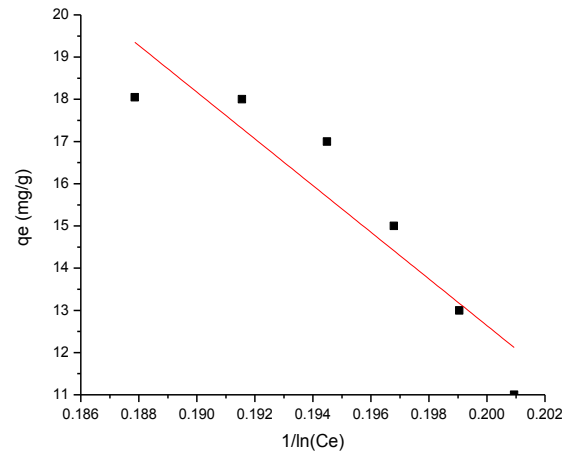
b)



e)



c)



f)

Figura 27: Gráficas de isothermas de adsorción de malatión con tezontle y nanocomposito de Fe-Cu: Langmuir (a y d), Freundlich (b y e) y Temkin (c y f) respectivamente.

Tabla 8: Resultados obtenidos al aplicar los modelos de adsorción a la data experimental.

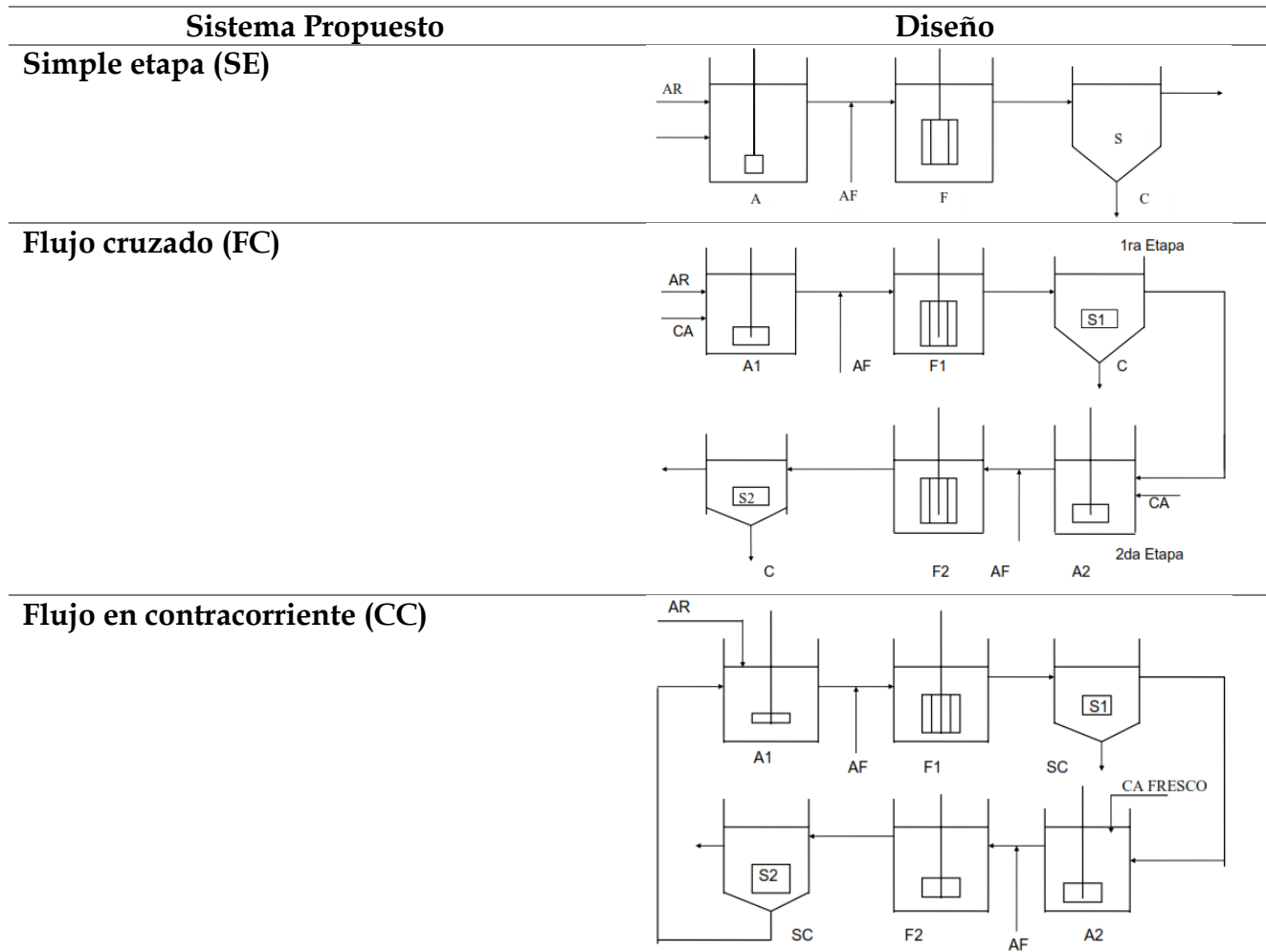
Material	Modelo	Parámetro	Valor
Tezontle	Langmuir	q_m (mg/g)	58.445
		K_l (L/mg)	$2.257 \cdot 10^{-3}$
		R^2	85.118 %
	Freundlich	n	1.069
		$1/n$	0.935
		K_f (mg/L)	0.0639
		R^2	62.96 %
		Temkin	b (kJ/mol)
	K_t (L/g)		0.3117
	RT/b (kJ/mol)		425.209
	R^2		71.494 %
	TZL/Fe-Cu	Langmuir	q_m (mg/g)
K_l (L/mg)			$1.833 \cdot 10^{-3}$
R^2			63.119 %
Freundlich		n	1.408
		$1/n$	0.710
		K_f (mg/L)	0.011
		R^2	77.77 %
		Temkin	b (kJ/mol)
K_t (L/g)			0.011
RT/b (kJ/mol)			553.108
R^2			83.345 %

4.4.4. Propuesta de sistema de adsorbedores por etapas

El efecto del volumen de solución para una cantidad determinada de adsorbente en el proceso de adsorción de malatión a una concentración inicial fijada es un factor importante para realizar el diseño de adsorbedores. En este caso la relación volumen/ cantidad de adsorbente se obtiene usando los datos experimentales de la isoterma de adsorción de malatión. Así, se selecciona el modelo de isoterma que mejor se ajusta con los datos experimentales y se utiliza para predecir el diseño de sistemas de adsorbedores a etapa simple, flujo cruzado y flujo en contracorriente.

Como la adsorción de malatión en el TZL/Fe-Cu se pudo describir con buena aproximación con el modelo de Temkin, fue posible presentar los siguientes sistemas de adsorbedores por etapas para la purificación de las aguas contaminadas simuladas con este plaguicida (Tabla 9).

Tabla 9: Sistemas de diseño de adsorbedores por etapas.



Los resultados obtenidos para los diseños de adsorbedores mencionados, evidenciaron que el sistema más efectivo para lograr un 90 % de remoción malatión fue el sistema de diseño de adsorbedor con flujo en contracorriente, puesto que para remover una misma cantidad del contaminante se necesitó menos cantidad de mineral. Esto representa una posibilidad de ahorro de materia prima (tabla 10), por lo que en la literatura se refiere que este sistema es el más económico en cuanto a la cantidad de material a utilizar.

Tabla 10: Cantidad de mineral para cada sistema de adsorbedores.

V (L)	Masa SE (kg)	Masa FC (Kg)	Masa CC (Kg)
1	0.004	0.003	0.002
2	0.009	0.007	0.004
3	0.013	0.010	0.005
4	0.018	0.013	0.007
5	0.022	0.016	0.009
10	0.044	0.033	0.018
20	0.088	0.066	0.035
30	0.131	0.098	0.053
40	0.175	0.131	0.070
50	0.219	0.164	0.088
200	0.88	0.66	0.35
300	1.31	0.98	0.53
400	2	1	1
500	2	2	1
1000	4	3	2
10000	44	33	18
20000	88	66	35
30000	131	98	53
40000	175	131	70
50000	219	164	88

Con el diseño de adsorbedores por contacto a flujo contracorriente fue posible conocer de forma rápida la mejor relación volumen a tratar/cantidad de TZL/Fe-Cu a utilizar para un agua contaminada con malatión. Así, es posible estimar los gastos por cantidad de material a emplear a escalas mayores de acuerdo con los porcentajes de remoción deseados y a la vez se puede describir el comportamiento del adsorbedor y su tamaño a escalas mayores (figura 28).

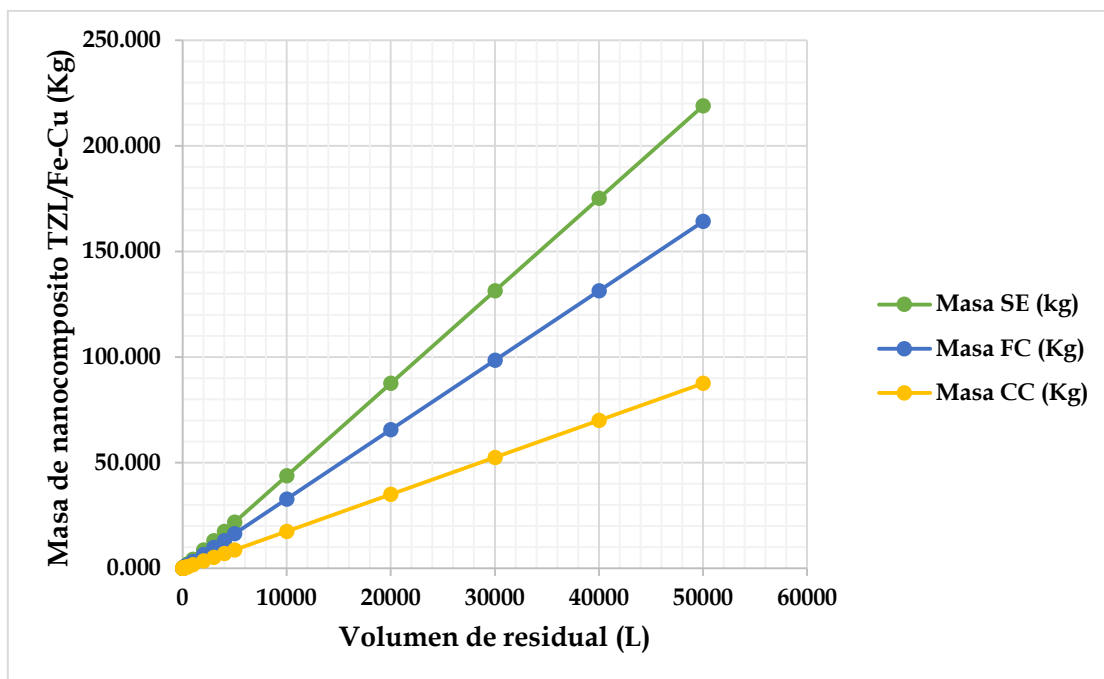


Figura 28: Relación de masa de nanocomposito de TZL/Fe-Cu y volúmenes a tratar para un 90% de remoción de contaminante.

En la medida que se necesite tratar un mayor volumen, con la propuesta de diseño de adsorbedores por contacto fue posible conocer de forma rápida la relación entre sistema de adsorbedor-cantidad de TZL/Fe-Cu a utilizar (figura 28). En este caso, al establecer una comparación entre la mejor y la peor opción (flujo contracorriente y etapa simple), es evidente que la diferencia de carga de mineral es tres veces inferior a la peor opción y que la reducción de costo de TZL/Fe-Cu, sería también tres veces menor, sin considerar otros factores.

Además de las evidentes ventajas económicas, se debe incluir el aumento del valor agregado del mineral, que se podrá usar en otras aplicaciones de forma más racional que hasta el momento (uso limitado a la industria de la construcción y a la cerámica).

Conclusiones y Recomendaciones



El tezontle natural fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido, presentando una superficie heterogénea, rugosa y con poros en su superficie de diferentes tamaños. El análisis de DRX mostró que el tezontle es un mineral cristalino y polifásico presentando entre otras fases: hematita (Fe_2O_3), óxido de calcio (CaO), albita ($\text{Al}_{1.005}\text{Na}_{0.986}\text{O}_8\text{Si}_{2.995}$) y augita ($\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$). El análisis de composición elemental evidencia la presencia de numerosos elementos (presencia de metales de transición y alcalino-térreos) corroborando los resultados obtenidos por otras técnicas (DRX).

El análisis de DRX mostró que las nanopartículas obtenidas son óxidos de hierro y óxidos de hierro-cobre, respectivamente. El análisis de composición elemental realizado a las nanopartículas, evidenció la presencia de oxígeno (O_2), hierro (Fe) y cobre (Cu) indistintamente según la síntesis realizada. Mediante la microscopía electrónica de transmisión se pudo verificar el tamaño manométrico que poseen las nanopartículas de Fe y de Fe-Cu, observándose cuasi-esferas de 36 nm y 38 nm para el sistema Fe-Cu. Se observó que las nanopartículas de Fe-Cu son del tipo core-shell.

El análisis de DRX mostró que los compositos obtenidos son cristalinos y polifásicos. Los compositos presentan una estructura porosa y una superficie heterogénea de poros, aunque con la incorporación de nanopartículas se observa una reducción del tamaño de poros.

El tiempo de equilibrio alcanzado en la remoción de malatión desde solución acuosa fue de 500 minutos para ambos materiales y la mayor adsorción fue de 53 mg/g. El modelo cinético que mejor describió el proceso de remoción fue el de pseudo segundo orden para ambos materiales. Este modelo se asocia a procesos de adsorción químicos. El proceso de remoción más rápido fue para el tezontle no para el nanocomposito de Fe/Cu. El modelo de difusión intrapartícula consideró que fue la difusión intrapartícula la etapa que controló la velocidad del proceso para ambos materiales.

Se ajustaron las datas experimentales obtenidas a tres diferentes modelos de adsorción, obteniéndose el mejor ajuste al modelo de Langmuir para el tezontle y de Temkin para el nanocomposito de Fe-Cu. La máxima capacidad de adsorción de malatión en TZL fue de 58.445 mg/g y 68.493 mg/g para el TZL/ Fe-Cu. Por tanto el material que mejor removió malatión de la solución fue el último.

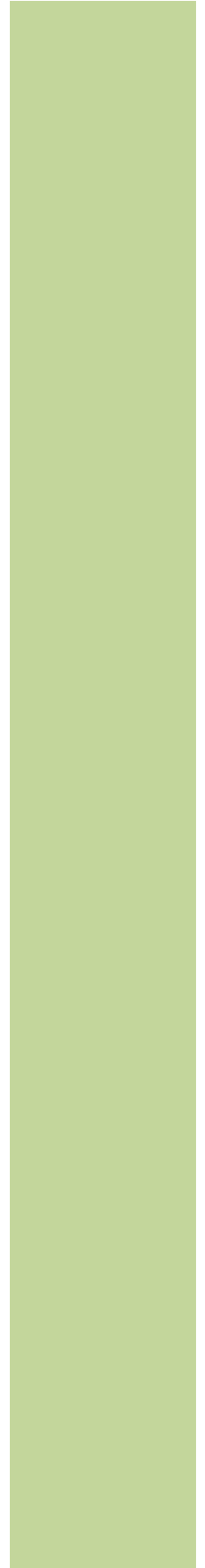
Los resultados obtenidos para los diseños de adsorbedores mencionados, evidenciaron que el sistema más efectivo para lograr un 90 % de remoción malatión fue el sistema de diseño de adsorbedor con flujo en contracorriente, puesto que para remover una misma cantidad del contaminante se necesitó menos cantidad del nanocomposito. En la medida que se necesite tratar un mayor volumen, con la propuesta de diseño de adsorbedores por contacto fue posible conocer de forma rápida la relación entre sistema de adsorbedor-cantidad de TZL/Fe-Cu a utilizar.

Se recomienda evaluar la remoción de malatión utilizando las nanopartículas de Fe y las nanopartículas de Fe-Cu sintetizadas, así como el nanocomposito de Fe.

Además sería fundamental realizar la caracterización textural de los materiales adsorbentes destacando los análisis del punto de carga cero (pHz) para conocer el ambiente químico que se tiene en la superficie de los materiales.

Es importante tener en cuenta la caracterización de los materiales adsorbentes posterior al estudio de adsorción e identificar mediante la técnica HPLC-MS los metabolitos obtenidos en el proceso así como evaluar la toxicidad de los mismos.

Referencias Bibliográficas



Referencias Bibliográficas

- [1] Historia de los materiales. Antonius J. [Página web]. www.josantonius.blogspot.com2016 [cited 2016 5 de abril del 2016].
- [2] William D. Callister Jr. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Estados Unidos de America: Reverte, 1996.
- [3] D.R. Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Estados Unidos de America: International Thomson Publishing, 1998.
- [4] Fernando Bartolomé et. al. Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI. España, Madrid: Cyan, Proyectos y Producciones Editoriales, 2007.
- [5] G. A. Ozin et al. Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials. Inglaterra, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [6] C. A. Mirkin, *Small*, 2005, 1, 14.
- [7] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, *Physica E*, 40, 2521, 2008.
- [8] Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido. Alina Mariana Balu. Trabajo de Doctorado. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. Córdoba, España (2012).
- [9] Modificación de una toba vítrea, tufita, bentonita y escoria metalúrgica con nanopartículas de Fe-Cu para la remoción de verde malaquita en solución acuosa. Alien Blanco Flores. Trabajo de Doctorado. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca de Lerdo, México (2016).
- [10] Supported metal nanoparticles on porous materials: Methods and applications. Robin J. White et al. *Chemical Society Reviews*. 38, 481-494 (2009).
- [11] Catalysis by Metal Nanoparticles Supported on Functionalized Polymers. M. Králik et al. *Chem. Papers* 54 (4), 254 – 264 (2000).
- [12] Nano-organocatalyst: magnetically retrievable ferrite-anchored glutathione for microwave-assisted Paal-Knorr reaction, aza-Michael addition, and pyrazole synthesis. Vivek Polshettiwar et al. *Tetrahedron* 66, 1091-1097 (2010).

- [13] Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications. Gunter Schmid et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 589-595 (1996).
- [14] Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors. Xiliang Luo et al. *Electroanalysis* 18 (4), 319 - 326 (2006).
- [15] Nonlinear Optical Response of Colloidal Gold Nanoparticles Studied by Hyper-Rayleigh Scattering Technique. Yao-chun Shen et al. *Chemistry Letters*, 1140-1141 (2000).
- [16] Catalytic Applications of Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. Pedro Migowski, Jairton Dupont. *Chem. Eur. J.* 13, 32 - 39 (2007).
- [17] Gustavo López Téllez et al. *Nanoestructuras metálicas: Síntesis, caracterización y aplicaciones*. México, Toluca: Reverte Ediciones, 2013.
- [18] Removal of Indigo Blue in Aqueous Solution Using Fe/Cu Nanoparticles and C/Fe-Cu Nanoalloy Composites. Jéscica Trujillo-Reyes et al. *Water Air Soil Pollut* (2009).
- [19] Desinfección y purificación de agua mediante nanopartículas metálicas y membranas compósitas. María Eugenia Noriega-Treviño et al. *Tecnología y Ciencias del Agua* 3, número especial, 87-100 (2012).
- [20] Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnética. Mariana Castrillón García. Trabajo de Doctorado. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España (2012).
- [21] Estudio exploratorio de los problemas de salud humana derivados del uso de plaguicidas en Bella Vista, Estado de México, México. M. Oliva, J. C. Rodríguez, G. Silva. *Manejo Integrado de Plagas y Agroecología*. 76, 71-80 (2005).
- [22] Intoxicación por organofosforados. Daniel G. Fernández, Liliana C. Mancipe, Diana C. Fernández. *Revista Facultad de Medicina*. 18, 84-92 (2010).
- [23] Microwave facile preparation of highly active and dispersed SBA-12 supported metal nanoparticles. Juan Manuel Campelo et al. *Green Chem.*, 10, 853-858 (2008).
- [24] Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. Juan M. Campelo et al. *ChemSus Chem*, 2, 18-45 (2009).

- [25] R. Luque et al. Supported metal nanoparticles in catalysis. Progress in Heterogeneous Catalysis. Estados Unidos: San Diego: Nova publishers, 2008.
- [26] Selective Quantification of Carnitine Enantiomers Using Chiral Cysteine-Capped CdSe (ZnS) Quantum Dots. Carolina Carrillo-Carrión et al. Analytical Chemistry, 81, 12, 4730-4733, (2009).
- [27] Metal nanomaterials and carbon nanotubes – synthesis, functionalization and potential applications towards electrochemistry. Xiaoge Hu et al. J. Mater. Chem., 18, 1279-1295 (2008).
- [28] Highly efficient molecular delivery into mammalian cells using carbon nanotube spearing. Dong Cai et al. Nature Methods, 2, 6, 449-454 (2005).
- [29] G. A. Ozin et al. Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials 2^a Edición. Inglaterra, Cambridge: Royal Society of Chemistry 2009.
- [30] Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. Aharon Gedanken. Ultrasonics Sonochemistry 11, 47-55 (2004).
- [31] Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. Ying Zhang et al. J. of Supercritical Fluids 38, 252-267 (2006).
- [32] Tunable shapes in supported metal nanoparticles: From nanoflowers to nanocubes. Rafael Luque et al. Materials Chemistry and Physics 117, 408-413 (2009).
- [33] Microwave Synthesis of Supported Au and Pd Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. Garry Glaspell et al. J. Phys. Chem. B, 109, 37, 17350-17355 (2005).
- [34] Highly active and selective supported iron oxide nanoparticles in microwave-assisted N-alkylations of amines with alcohols. Camino González-Arellano et al. Green Chem., 12, 1281-1287 (2010).
- [35] Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons. Rafael Luque et al. Chem. Commun., 5305-5307 (2009).
- [36] Efficient hydrogenation of carbonyl compounds using low-loaded supported copper nanoparticles under microwave irradiation. Kenta Yoshida et al. Applied Catalysis A: General 379, 38-44 (2010).

- [37] A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials. Antonio Pineda et al. *ChemSusChem* 4, 1561 - 1565 (2011).
- [38] Diseño y evaluación de un sistema de biolavado para suelos contaminados por plaguicidas. Claudia Amèzcua Vega. Universidad Politécnica de Sinaloa. Proyecto (2009).
- [39] Selección de tecnologías apropiadas para el aprovechamiento de la escoria en el sector siderúrgico. Adriana María Serna Pérez. Trabajo de grado. Facultad de Ciencias Ambientales. Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira 2012.
- [40] Cultivo y manejo del durazno *Prunus pérsica* L. Arturo Nava Vega. Trabajo de Grado. División de agronomía. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Buenavista Saltillo, Coahuila, México 2005.
- [41] Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez. *Producción + Limpia*. 7, 52-73 (2012).
- [42] Rosario H. Pérez Espejo, Alonso Aguilar Ibarra. *Agricultura y contaminación del agua*. Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F: UNAM, Instituto de Investigaciones Económicas, 2012.
- [43] Residuos de plaguicidas organofosforados en cabezuela de brócoli (*Brassica oleracea*) determinados por cromatografía de gases. Ma. Antonia Pérez, Antonio Segura, Rosario García, Teresa Colinas, Mario Pérez, Antonio Vázquez, Hermilio Navarro. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25, 103-110 (2009).
- [44] Uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el noroeste de México. José Belisario Leyva Morales, Luz María García de la Parra, Pedro de Jesús Bastidas Bastidas, Jesús Efrén Astorga Rodríguez, Jorge Bejarano Trujillo, Alejandro Cruz Hernández, Irma Eugenia Martínez Rodríguez, Miguel Betancourt Lozano. *Revista Internacional Contaminación Ambiental*. 30, 247-261 (2014).
- [45] Intoxicación por organofosforados. Daniel G. Fernández, Liliana C. Mancipe, Diana C. Fernández. *Revista Facultad de Medicina*. 18, 84-92 (2010).
- [46] Determinación de la característica de toxicidad por lixiviación (Tclp) del ingrediente activo malatión en un plaguicida organofosforado mediante el procedimiento de Tclp. Marisol Reinel Muñoz. Trabajo de grado. Universidad de la Salle, Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Bogotá, D.C (2009).

- [47] Residuos de plaguicidas organofosforados en cabezuela de brócoli (*Brassica oleracea*) determinados por cromatografía de gases. Ma. Antonia Pérez, Antonio Segura, Rosario García, Teresa Colinas, Mario Pérez, Antonio Vázquez, Hermilio Navarro. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25, 103-110 (2009).
- [48] Estudio exploratorio de los problemas de salud humana derivados del uso de plaguicidas en Bella Vista, Estado de México, México. M. Oliva, J. C. Rodríguez, G. Silva. *Manejo Integrado de Plagas y Agroecología*. 76, 71-80 (2005).
- [49] Removal of methyl parathion and coumaphos pesticides by a bacterial consortium immobilized in *Luffa cylindrical*. David Antonio Moreno-Medina, Enrique Sánchez-Salinas, Ma. Laura Ortiz-Hernández. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 30, 51-63 (2014).
- [50] Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez. *Producción + Limpia*. 7, 52-73 (2012).
- [51] Diseño y evaluación de un sistema de biolavado para suelos contaminados por plaguicidas. Claudia Amèzcua Vega. Universidad Politécnica de Sinaloa. Proyecto (2009).
- [52] Remoción de plomo (II) en vidrio volcánico y propuesta de adsorbedores por etapas. Alien Blanco Flores et al. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 30, 167-175, (2014).
- [53] Evaluación de la degradación de metil paratión en solución usando fotocátalisis heterogénea. Ch. J. Ferrusquía-García, G. Roa-Morales, M. M. García-Fabila, A. Amaya-Chávez, T. B. Pavón-Silva. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*. 4, 285-290 (2008).
- [54] Obtención de un carbón activado proveniente de la pirolisis de lodos residuales y su evaluación como material de sorción. Arturo Colín Cruz. Trabajo de Doctorado. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca de Lerdo, México (2007).
- [55] Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material zeolítico modificado y un material carbonoso activado. Edith Gutiérrez Segura. Trabajo de Doctorado. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca de Lerdo, México (2011).

- [56] Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. Kärger J et al. Dissertation, 20, 07 (2009).
- [57] Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. E. Gutiérrez-Segura et al. Journal of Environmental Management, 97, 6-13 (2012).
- [58] Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. Ho YS et al. Water Research, 40, 119-25 (2006).
- [59] Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. J. Torres-Pérez et al. Water, Air, and Soil Pollution, 187, 303-13 (2008).
- [60] Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 2: Kinetics parameters. Fadi Al. Et al. Journal of Hazardous Materials, 170, 754-62 (2009).
- [61] Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. Alok Mittal JM et al. Journal of Hazardous Materials, 137, 591-602 (2006).
- [62] Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. Ahmad B. Albadarina CM et al. Chemical Engineering Journal, 193-202 (2011).
- [63] Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. L.I.A. Manosalva. Universidad de la Frontera. Temuco. Chile (2008).
- [64] Adsorbentes de origen natural para la remoción de arsénico (III y V) e influencia de las especies aniónicas y materia orgánica asociadas a aguas arsenicales. Miriam Jeniffer Jiménez Cedillo. Trabajo de doctorado. Facultad de química. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca de Lerdo, México (2012).
- [65] Obtención de un carbón activado proveniente de la pirólisis de lodos residuales y su evaluación como material de sorción. Arturo Colín Cruz. Trabajo de doctorado. Facultad de química. Universidad autónoma del estado de México. Toluca de Lerdo, México (2007).

- [66] Removal of Denim Blue from Aqueous Solutions by Inorganic Adsorbents in a Fixed-Bed Column. E. Gutiérrez-Segura et al. *Water Air Soil Pollut* 223, 5505–5513 (2012).
- [67] Comparison of Cd–Pb adsorption on commercial activated carbon and carbonaceous material from pyrolysed sewage sludge in column system. Colín Cruz. *Environmental Technology* 30, 5, 455–461 (2009).
- [68] I. Díaz et al. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. España, Madrid: CSIC (2002).
- [69] M. Rodríguez Gallego et al. *La Difracción de Rayos-X*. España, Madrid: Alhambra (1982).
- [70] J. Bermúdez Polonio. *Métodos de Difracción de Rayos-X. Principios y Aplicaciones*. España, Madrid: Pirámide (1981).
- [71] M. M. Woolfson. *An Introduction to X-Ray Crystallography*”, Vol. III. Inglaterra, Cambridge: University Press (1962).
- [72] E. P. Bertin, “Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis”, Plenum Press, New York, 1978.
- [73] A. K. Cheetham, P. Day, “Solid State Chemistry”, Oxford University Press, New York, 1987.
- [74] Remoción de plomo (II) en vidrio volcánico y propuesta de adsorbedor por etapas. Alien Blanco Flores et al. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 30 (2), 167-175 (2014).
- [75] Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. A. Blanco-Flores, et al. *Environmental Technology*, 35 (12), 1508–1519 (2014).
- [76] Alexander P. Vasco et all. Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas, *Revista Investigaciones Aplicadas*, Vol. 8, No. 2 (2014), pp 131 – 139.
- [77] Carlos F. Rivas et all. Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃, *Saber*, Universidad de Oriente, Venezuela. Vol. 26 N° 1: 43-49. (2014).

[78] Luciano Bellatin et all. Estudio de la biosorción de rojo ácido 18, azul básico 99 y amarillo básico 57 presentes en los tintes de cabellos con residuos de hojas de té verde, Rev. Soc. Quím Perú. 80 (1) 2014

[79] María del Rosario Sun-Kou et all. Síntesis, caracterización y aplicación de armazones metal orgánicos en la adsorción de dimetilamina. Rev. Soc. Quím Perú. 80 (2) 2014.