



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

*EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD REDUCTORA Y DE ADSORCIÓN DE MAGNETITAS DE  
ORIGEN NATURAL HACIA Cr(VI) PARA SU APLICACIÓN EN REMEDIACIÓN DE SUELOS Y  
AGUAS CONTAMINADAS POR CROMO*

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Milton Henry Villacís García



TUTOR: Dr. Mario Villalobos Peñalosa

AÑO: 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **JURADO**

## ***Presidente***

Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás  
Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

## ***Vocal***

Dra. Corina Solís Rosales  
Instituto de Física, UNAM

## ***Vocal***

Dra. María del Carmen Durán Domínguez  
Facultad de Química, UNAM

## ***Vocal***

Dr. Jesús Gracia Fadrique  
Facultad de Química, UNAM

## ***Secretario***

Dra. América Rosalba Vázquez Olmos  
CCADET, UNAM

Sustentante

Q. Milton Henry Villacís García

Tutor

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

El presente trabajo de investigación fue desarrollado en el Laboratorio de Análisis Físico-Químicos del Ambiente (LAFQA), en el Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

## AGRADECIMIENTOS

---

A la UNAM por abrirme sus puertas y colaborar de manera incondicional con la formación de nuevos investigadores en Latinoamérica.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por la oportunidad de seguir creciendo en el campo académico y profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT), por la beca concedida.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su apoyo y confianza durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

A los distinguidos Maestros que me supieron transmitir su conocimiento y alto aprecio por la investigación.

A los miembros del Jurado, ya que sus atinadas observaciones ayudaron a culminación de este trabajo.

Para mis compañeros del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA-UNAM), de manera especial a Carlos, Manuel y Katherine por su colaboración y estima.

A Nohemí, Gladys y Patricia, las que desinteresadamente me dieron su apoyo para poder iniciar mis estudios de Maestría.

A México y su gente, por su cálida acogida y por la que guardaré un eterno aprecio.

## DEDICATORIA

---

A mí madre, Magdalena, con toda mi admiración y cariño, así como a familiares y amigos que sin duda me han apoyado.

# ÍNDICE GENERAL

---

<i><b>Tema</b></i>	<i><b>Pág.</b></i>
<i>Resumen</i>	1
<i>Abstract</i>	2
<i>Capítulo 1</i>	3
<i>ANTECEDENTES</i>	3
1.1. Objetivos	4
1.1.1. Objetivos generales	4
1.1.2. Objetivos específicos	5
1.2. Hipótesis	5
<i>Capítulo 2</i>	6
<i>GENERALIDADES</i>	6
2.1. Magnetita	6
2.2. Cromo	10
2.2.1. Abundancia y distribución	10
2.2.2. Especies acuosas de Cr(VI) y Cr(III) en aguas naturales	12
2.2.3. Métodos de remediación de ambientes acuosos contaminados con Cr(VI)	16
2.3. Adsorción	20
2.4. Puntos de carga cero	23
2.5. Análisis cinético	24
2.6. Leyes de velocidad	25
2.7. Métodos de cuantificación	26
2.7.1. Selección y descripción de las técnicas analíticas	26
2.7.1.1. Método colorimétrico	26
2.7.1.2. Cromatografía de iones con detección fotométrica	26
2.7.1.3. Espectroscopía de absorción atómica (EAA)	26
2.7.1.4. Método espectrométrico de absorción atómica electrotermal	29
2.7.1.5. Método de EAA por flama y los métodos de plasma de acoplamiento Inductivo	29

<i>Capítulo 3</i>	30
<i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	30
3.1. Equipo y materiales	30
3.1.1. Reactivos	31
3.1.2. Sólidos minerales	32
3.2. Experimentos de solubilidad	33
3.3. Experimentos de reducción-sorción	34
<i>Capítulo 4</i>	38
<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	38
4.1. Solubilidad de las magnetitas en función del pH	38
4.2. Cinéticas de reducción	42
4.2.1. Magnetitas sintéticas y Fe (0)	42
4.2.2. Magnetitas naturales	45
4.2.3. Mezclas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe(0)	47
4.3. Análisis cinético	52
4.4. Discusión final	54
<i>Capítulo 5</i>	58
<i>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</i>	58
5.1. Conclusiones	58
5.2. Recomendaciones	60
ANEXO	61
REFERENCIAS	65



## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<i>Figura</i>	<i>Pág.</i>
2.1. Imágenes SEM de magnetita	6
2.2. Celda unitaria primitiva de magnetita (Z=2)	7
2.3. Esquema de la estructura cristalina de la magnetita	7
2.4. Potencial zeta de magnetita del 97% pura como función del pH	10
2.5. Formas posibles del Cr(VI) en solución en presencia de partículas de hierro	15
2.6. Reducción de Cr(VI) en presencia de Fe(0), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y compuestos Fe(0)/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con diferentes proporciones en fase acuosa	18
2.7. Representación esquemática de los efectos de la mezcla mecánica de Fe(0) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20
2.8. Complejos de esfera externa e interna	23
3.1. Imágenes de “swinnex” con membrana, empaque y equipo de filtrado	35
3.2. Esquema del procedimiento experimental para la reducción-sorción de Cr(VI)	36
4.1. Solubilidad de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm en función del tiempo y del pH	39
4.2. Solubilidad de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <5μm a varios pH	39
4.3. Solubilidad de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 996 a varios pH	40
4.4. Solubilidad de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 963 a varios pH	40
4.5. Solubilidad de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948 fina a varios pH	41
4.6. Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm	42
4.7. Cinética de reducción de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <5μm	42
4.8. Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe (0) <214μm	43
4.9. Variación de pH durante la reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm	44
4.10. Variación de pH durante la reducción de Cr(VI) con Fe(0) <214μm	45
4.11. Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 996	46

4.12.	Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948	46
4.13.	Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948-fina	47
4.14.	Cinética de reducción de Cr(VI) a distintas proporciones de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm	48
3.15.	Cinética de reducción de Cr(VI) a distintas proporciones Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> al 90, 95 y 99% <50nm	48
4.16.	Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948-fina al 95%	49
4.17.	Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948-fina al 99%	49
4.18.	Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948 al 95%	50
4.19.	Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 996 al 95%	50
4.20.	Cinética de reducción de 10mg/L de Cr(VI) con una masa de Fe(0) correspondiente al 5% de la concentración de sólidos total (6 g/L) en las mezclas con magnetitas (=0.03/200mL)	52
4.21.	Modelación para una cinética de pseudo-primer orden aplicado a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948-fina	53
4.22.	Modelación para una cinética de pseudo-primer orden aplicado a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm al 99%	54

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<i>Tabla</i>	<i>Pág.</i>
2.1. Equilibrios de complejación para las especies Cr(VI) y Cr(III)	13
2.2. Resumen de métodos recomendados por la EPA para la determinación de cromo	28
3.1. Descripción de los equipos y materiales empleados	30
3.2. Condiciones de trabajo del espectrofotómetro de absorción atómica para determinación de cromo	30
3.3. Condiciones de trabajo del espectrofotómetro de absorción atómica para determinación de hierro	31
3.4. Reactivos empleados y sus especificaciones	31
3.5. Minerales bajo estudio	32
3.6. Áreas superficiales de los minerales naturales y sintéticos bajo estudio	33
4.1. Solubilidad de hierro a pH de 3 y 19 días de agitación, y área superficial de las magnetitas estudiadas	41
4.2. Porcentaje de reducción de Cr(VI) usando distintas proporciones de magnetita <50nm /Fe(0) en una solución de 100mg/L de Cr(VI)	55
4.3. Porcentaje de reducción de Cr(VI) usando distintas proporciones de magnetita<50nm /Fe(0)	55
4.4. Capacidad reductora de diferentes proporciones de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948 fina / Fe(0) en 5ppm de Cr(VI)	56
4.5. Capacidad reductora de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> al 95% en una solución de Cr(VI) de 10ppm	56
4.6. Orden de reacción y constante cinética de velocidad para varias magnetitas	57

## RESUMEN

---

La reducción química es uno de los métodos más utilizados para remediar ambientes contaminados con Cr(VI) puesto que se genera Cr(III) de alta insolubilidad. El mineral magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) posee una adecuada capacidad reductora debido a la presencia de especies de Fe(II), los cuales se oxidan a Fe(III). Sin embargo, este proceso necesariamente se lleva a cabo en la superficie del mineral, la cual se inactiva rápidamente por consumo del Fe(II) presente en ésta, disminuyendo su capacidad con respecto a su potencial total de reducción. Asimismo, el Fe(0) posee un elevado potencial redox y también es utilizado en remediación de sitios contaminados con Cr(VI). Recientemente se ha propuesto usar la combinación  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$  para aumentar la capacidad reductora de los sistemas que utilizan estos sólidos por separado, sin embargo hay poca información sobre esto en la literatura y, sobre todo, nada se ha hecho con muestras minerales naturales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que dado su origen implican mayor complejidad. Se encontró que proporciones de hierro del 1 al 5% en masa con respecto a la magnetita incrementan dramáticamente la cinética de reducción y la capacidad reductora de las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  más finas, tanto naturales como sintéticas, en comparación con cada sólido por separado. Al parecer esto se debe a la formación de un sistema de reposición de electrones hacia la superficie de la magnetita a través de su interacción superficial con el Fe(0), lo que ocasiona la recuperación continua del Fe(II) superficial y evita la pasivación de la magnetita, provocando rendimientos adecuados de reducción de Cr(VI), en concentraciones acuosas de 5-10 mg/L a pH neutro.

## ABSTRACT

---

Chemical reduction is one of the most utilized methods to remediate environments contaminated with Cr(VI) since it generates highly-insoluble Cr(III). The mineral magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) has an adequate reductive capacity due to the presence of Fe(II) species, which are oxidized to Fe (III). However, this process necessarily takes place at the mineral surface, which is rapidly rendered inactive by consumption of the Fe(II) present on it, diminishing its capacity with respect to its total reduction potential. Fe(0) also has a high redox potential and is used in remediation of sites contaminated with Cr(VI). Recently the use of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$  mixtures has been proposed to increase the reducing capacity of the separate systems, however there is little work on this in the literature and, especially, nothing has been done with natural  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mineral samples, given that they may involve more complex behavior. In the present work it was found that proportions of iron from 1 to 5% by mass with respect to the magnetite increase dramatically the rate of reduction and reducing capacity of the finest  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles, both natural and synthetic, in comparison with each solid separately. Apparently, this is due to the formation of an electron replenishment system to the surface of magnetite through its surface interaction with Fe(0), resulting in the continual recovery of Fe(II) and preventing the magnetite surface passivation, yielding adequate reduction of Cr(VI) at aqueous concentrations of 5-10 mg / L and neutral pH.

# CAPÍTULO 1

---

## ***ANTECEDENTES***

Se han reportado problemas severos ocasionados por la contaminación con el ión Cr(VI) de cuerpos hídricos tanto superficiales como subterráneos, así como de suelos, a lo largo de los años, mereciendo la atención de numerosas investigaciones (Villalobos, 1987; Gutiérrez-Ruiz et al., 1990; Abramovitch et al., 2003; Mukhopadhyay et al., 2007), con el propósito de proveer los sistemas más eficientes de recuperación del suelo o agua (He y Traina, 2005).

Numerosas investigaciones han dado origen a variados mecanismos de remediación de medios contaminados con cromo, buscando desarrollar tecnologías más económicas y de mayor eficiencia. Entre estos se mencionan la fitorremediación (Vankar, 2008), el uso de radiación de microondas (Abramovitch et al., 2003), el uso de adsorbentes como el carbón activado para retener al elemento contaminante (Mohan y Pittman, 2006), el uso de barreras permeables utilizando elementos o materiales de gran capacidad adsorbente u óxido-reductora (Puls et al., 1999), etc. Con este último mecanismo se han realizado trabajos usando al hierro metálico mezclado con arena y sedimentos del propio acuífero, el hierro actúa como un eficiente agente reductor de Cr(VI). Sin embargo, al tener el hierro un origen industrial tiene un costo aún importante. Considerando lo anterior, se han realizado investigaciones con el propósito utilizar otros materiales, especialmente de origen natural, que con el menor tratamiento posible puedan ser usados, reduciendo de esta manera sustancialmente los costos de remediación. Recientemente se han publicado trabajos donde se ha utilizado mezclas de varios minerales de hierro con el Fe(0) con el fin de estudiar su efecto sobre la capacidad de reducción del hierro. Estos trabajos se han realizado con magnetitas sintetizadas en el laboratorio, es decir, con un mínimo de impurezas, una reactividad superficial “máxima” dado que no han sufrido procesos de desactivación superficial por oxidación con el medio ambiente y poseen partículas de tamaño uniforme y controlado.

En México existen importantes yacimientos de hierro, como el que se encuentra en la región litoral del Pacífico, denominado Peña Colorada. Éste es el principal productor de pellets<sup>1</sup> en México y aporta volúmenes de exportación bastante importantes. Esta mina es volumétricamente la de mayor dimensión del país, con un 26-35% de hierro en peso. (Rivas-Sánchez, 2009) Uno de los principales minerales obtenidos es la magnetita la cual se obtiene en una amplia distribución de tamaños y con diversos minerales que la acompañan (Rivas-Sánchez, 2007).

Entonces, al contar con una importante fuente de este mineral nace el interés de contribuir a lo estudiado previamente con óxidos sintéticos y llevar a cabo un estudio con muestras de origen natural con sus consecuentes complejidades e investigar su reactividad, sobre todo al realizar mezclas con Fe(0).

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1. OBJETIVOS GENERALES**

- a) Investigar la reactividad superficial de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de origen natural hacia el Cr(VI).
  
- b) Determinar la influencia del hierro metálico en la capacidad reductora de la magnetita natural proponiendo la relación mínima de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Fe(0) para una óptima reducción del Cr(VI) acuoso.

### **1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Investigar el efecto del tamaño de las partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de Fe(0), en la eficiencia/rendimiento de reducción del Cr(VI).

---

<sup>1</sup> **Pellet:** es una denominación genérica, no española con raíz latina que significa pila o bola, utilizada para referirse a pequeñas porciones de material aglomerado o comprimido.

- b) Determinar el efecto de la mezcla mecánica de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}(0)$  en la eficiencia/rendimiento de las muestras combinadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con  $\text{Fe}(0)$ .
- c) Establecer una ecuación cinética y el valor de la constante cinética que mejor describa el comportamiento de reducción de la magnetita y de las mezclas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$ .

## ***1.2. HIPÓTESIS***

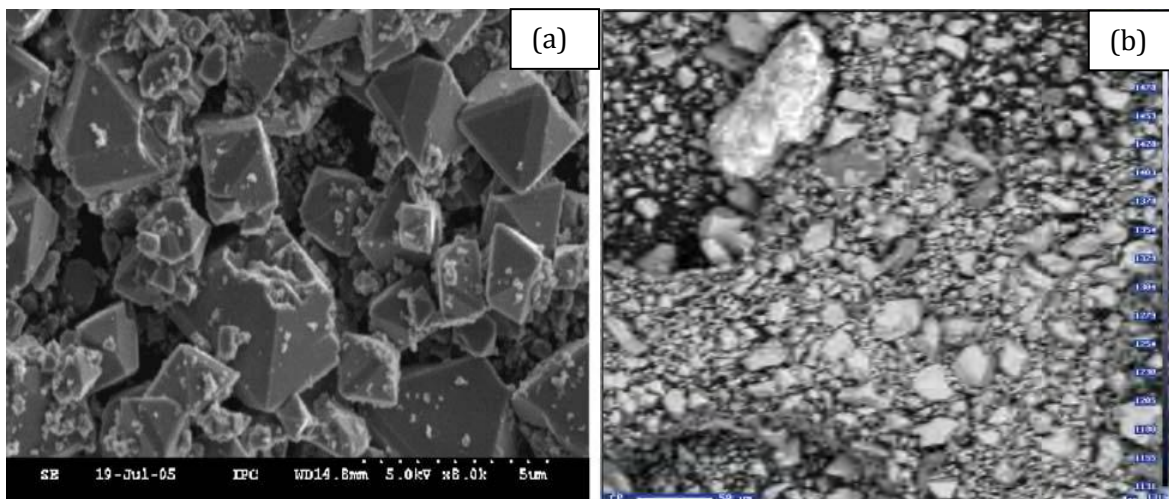
- a) Existe una relación directamente proporcional entre la reactividad de la magnetita y su área superficial.
- b) Adicionalmente existirá también, un porcentaje mínimo de hierro que produzca un aumento óptimo en el rendimiento en la capacidad reductora de la magnetita.



### **GENERALIDADES**

#### **2.1. Magnetita**

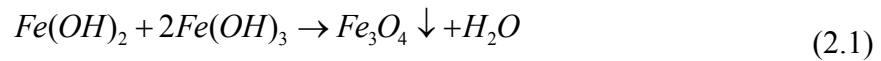
La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Figura 2.1), es una ferrita (Pang et al., 2007) que posee una estructura de espínela inversa con una temperatura de Curie de 860 K (Liu et al., 2006). La magnetita, sobre todo cuando sus partículas son de tamaño nanométrico, ha causado gran interés debido a su utilidad en medios de grabación magnética, cubiertas de protección, así como en catálisis, pigmentos y otras aplicaciones industriales.



**Figura 2.1.** (a) Imagen SEM de magnetita (Tomado de Liu et al., 2006), (b) Imagen SEM de magnetita natural (Realizada en el Laboratorio Universitario de Petrología-UNAM)

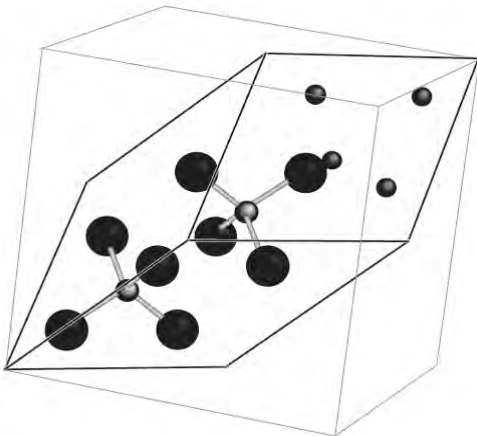
Además del origen natural, existen muchos métodos reportados para la síntesis de magnetita, como son la co-precipitación en medio alcalino, las microemulsiones y la descomposición de precursores orgánicos por alta temperatura (Sun et al., 2006; Shavel, 2007), etc. Estos métodos permiten obtener magnetitas con tamaños controlados dependiendo de variables como la agitación, velocidad de adición de reactivos, etc.

A continuación se muestra la reacción para la obtención de magnetita por el método de co-precipitación:

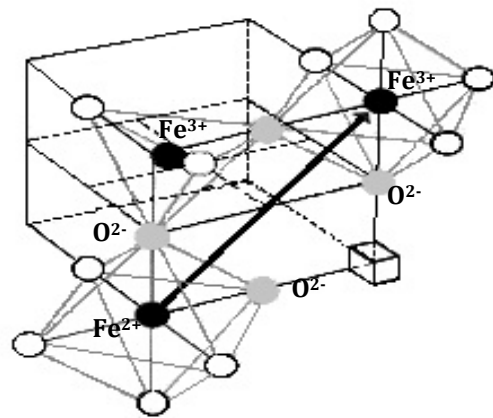


Durante esta reacción se reporta la formación de un intermediario inestable de color verde con la misma relación molar que la magnetita  $Fe^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$ . Este intermediario se representa por la fórmula:  $FeO(OH)(s-FeOH^+)$  y, posteriormente, se transforma en magnetita. (Gokon y Ohara, 2002; Nedkov et al., 2006).

La magnetita es hidrofílica y sus partículas pueden estar cargadas positiva o negativamente, en medio ácido o alcalino, respectivamente. Las partículas de tamaños micrométricos a nanométricos son altamente inestables en forma dispersa pues tienen una alta tendencia a la agregación para minimizar su elevada energía superficial.



**Figura 2.2.** Celda unitaria primitiva de magnetita ( $Z=2$ ) (Tomado de Shebanova y Lazor, 2003)

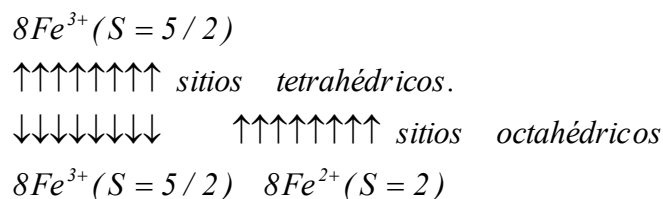


**Figura 2.3.** Esquema de la estructura cristalina de la magnetita (Tomado de Prieto et al., 2002)

La magnetita es uno de los óxidos de hierro más comunes, después de la goetita, hematita, y ferrihidrita. La estructura de espinela inversa consiste en iones de óxido situados en un arreglo cúbico. Los iones  $Fe(II)$  ocupan  $1/4$  de los espacios octaédricos y el  $Fe(III)$  está dividido igualmente entre  $1/8$  de los espacios tetraédricos (Td) y  $1/4$  de los espacios octaédricos (Oh) (Figura 2.2 y 2.3), se lo puede representar de la siguiente forma

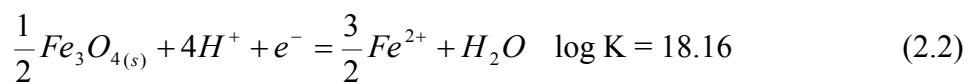
$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Td}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ . El tipo inverso de la espinela es particularmente interesante debido a sus propiedades magnéticas (Liu et al., 2006). Los espines electrónicos de los iones Fe(III) en los espacios octaédricos están alineados de forma antiparalela a los que se encuentran en los espacios tetraédricos por lo tanto no se observa magnetización neta de estos iones (Berguer et al., 1999).

Sin embargo, los iones de Fe(II) tienden a alinear sus espines de forma paralela con los iones de Fe(III) en sitios adyacentes a los espacios octaédricos desarrollando de esta manera la magnetización. Este arreglo antiparalelo de los espines en todo el sólido no es completamente cancelado y es conocido como ferromagnetismo. Por lo tanto, el momento magnético de las celdas unitarias depende sólo del Fe(II), y posee un momento magnético de  $4\mu\text{B}$  (Tapha et al., 2004):



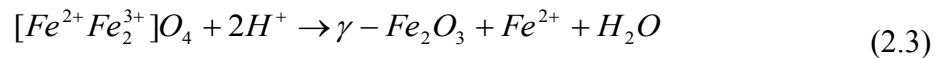
Además los electrones en la magnetita pueden saltar entre el Fe(II) y Fe(III) en los sitios tetraédrico y octahédricos a temperatura ambiente, otorgándole cierto carácter metálico al mineral ( $10^2\text{-}10^3\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) (Leland y Bard, 1987; White et al., 1994). Es un semiconductor con un ancho de banda de 0.1 eV, el cual es importante para el transporte de electrones.

Dadas sus características, en la magnetita pueden ocurrir reacciones de oxidación-reducción donde hay una transferencia de electrones de la magnetita a otra especie. La especie que dona electrones en este proceso es llamada reductor y la que los recibe es conocida como oxidante. Por ejemplo, con la magnetita se puede tener una reacción de disolución por reducción:

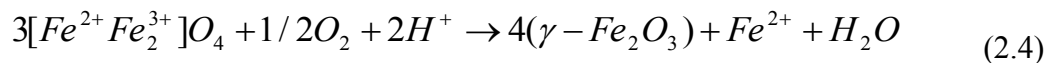


El sólido magnetita al lado izquierdo es el oxidante que acepta un  $e^-$  y reacciona con los protones para formar la especie  $Fe^{2+}$  soluble al lado derecho. Esta ecuación está escrita como una media reacción de reducción, en la cual un electrón en solución acuosa sirve como uno de los reactantes.

Bajo condiciones anóxicas, la magnetita se oxida por efecto de los protones del agua produciendo maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) una hematita de estructura polimórfica.

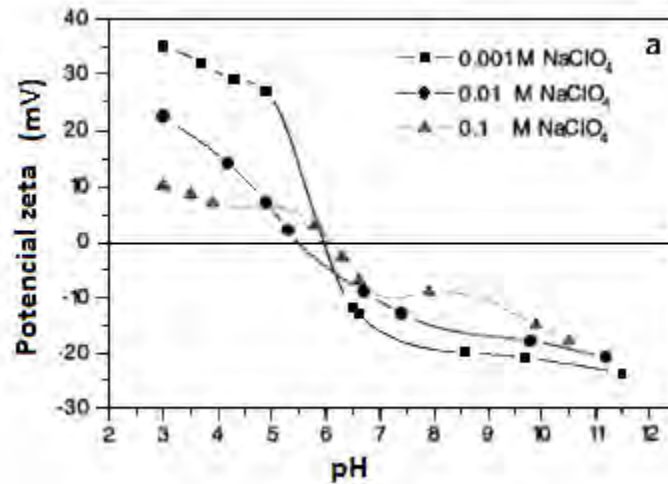


Esta reacción involucra la disolución parcial de la magnetita incluyendo la pérdida de iones  $Fe^{2+}$  y oxígeno estructural hacia la solución. Como se nota en la reacción 2.3, es fuertemente afectada por el pH de la solución sobre todo cuando éste disminuye. Sin embargo, a  $pH \geq 4$ , el hierro en solución precipita en forma de oxihidróxidos de este metal, pero cuando el pH es  $> 7$ , el efecto de disolución es prácticamente despreciable. También se tiene la transformación topotáctica de magnetita a maghemita bajo condiciones óxicas a temperatura ambiente. Cada reacción involucra cambios mínimos en las dimensiones externas del cristal, área superficial y patrones de difracción de rayos X (White et al., 1994):



El  $pH_{pzc}$ , para el mineral magnetita se encuentra entre 6 y 6.5 (Figura 2.4). En presencia de cationes multivalentes, como  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , puede darse adsorción específica sobre la superficie de la magnetita, lo cual influye dramáticamente en el potencial zeta.

La protonación, desprotonación, adsorción y desorción así como reacciones entre protones y cationes que hayan sido añadidos y los iones  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  superficiales juegan un rol importante en el control del potencial zeta de la magnetita. A  $pH < pH_{pzc}$  la protonación puede ser significativa; a  $pH \approx pH_{pzc}$  la floculación toma lugar y a un  $pH > pH_{pzc}$  la desprotonación y la hidrólisis en la superficie del ión metálico son las dominantes.



**Figura 2.4.** Potencial zeta de magnetita (97% de pureza), como función del pH (Tomada de Sun et al., 1997)

## 2.2. Cromo

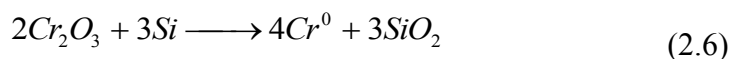
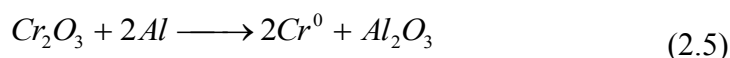
### 2.2.1. Abundancia y distribución

El cromo tiene una abundancia de 122 ppm en la corteza terrestre y es el sexto elemento pesado más abundante. El mineral de cromo que tiene importancia comercial es la cromita,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , que contiene Cr(III), y que es extraído principalmente en el sur de África (donde están localizadas el 96% de las reservas), Rusia y las Filipinas también son productores. Otra fuente menos abundante es la crocoíta  $\text{PbCrO}_4$ , un mineral de Cr(VI) (Greenwood y Earnshaw, 1998).

El cromo es producido de dos formas:

- Como ferrocromo, por la reducción de la cromita con coque en un horno de arco eléctrico. Se puede producir un ferrocromo de bajo contenido de carbono por el uso de ferrosilicio, en lugar de coque como el agente reductor. La mezcla hierro/cromo se usa directamente como un aditivo para producir acero al cromo lo que lo hace inoxidable y duro.
- El cromo metálico es obtenido por oxidación con aire de la cromita en medio alcalino para producir cromato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , el cual es lixiviado con agua, luego es precipitado y entonces reducido a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  usando carbón. El

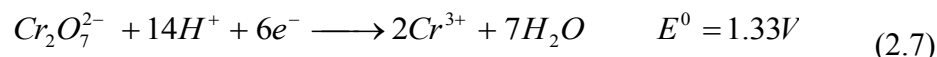
óxido puede ser reducido también por aluminio (proceso aluminotérmico) o silicio:



El principal uso del cromo metálico está en la producción de mezclas no ferrosas, pero está limitado por su baja ductibilidad a temperaturas ordinarias. Alternativamente, el  $Cr_2O_3$  puede ser disuelto en ácido sulfúrico para darle un uso electrolítico en el recubrimiento de superficies contra corrosión y decoración.

El cromato de sodio producido por el aislamiento de cromo es, a su vez, la base para la manufactura industrial de importantes derivados de cromo. El dicromato de sodio,  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ , producido desde el cromato es comercialmente el compuesto de cromo más importante. Este es empleado en una amplia variedad de pigmentos usados en la manufactura de pinturas, tintas, gomas, cerámicas y también se pueden formar una serie de cromatos utilizados como inhibidores de la corrosión y fungicidas, etc.

Asimismo, se usa como oxidante en muchos procesos de la Química Orgánica y en soluciones acidificadas de dicromato en el análisis volumétrico:



Para estos propósitos el dicromato de potasio es preferido debido a su menor carácter higroscópico comparado con la sal de sodio y por esto se la usa como estándar primario.

El Cr(III) está presente de forma natural en el ambiente y para el hombre es un elemento esencial en dosis pequeñas para promover la acción de la insulina, mientras que el Cr(VI) y el Cr(0) son producidos principalmente por procesos industriales (Costa y Klein, 2006).

La actividad biológica del cromo (Liu et al., 2010) depende de su estado de oxidación y solubilidad. El anión cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) está generalizado como contaminante

ambiental y es un conocido agente tóxico para humanos y animales. El Cr(VI) ha sido clasificado como carcinogénico para humanos (grupo 1 por el IARC 1990); el Cr(III) es una forma estable incapaz de entrar a las células; sin embargo, el Cr(VI), como oxianión, puede penetrar en la célula por la vía de transporte de sulfatos. El cromo entra en el cuerpo a través de la inhalación, ingesta y absorción por piel. La exposición a Cr(VI) está principalmente asociada a enfermedades respiratorias, así como cáncer. La exposición dérmica puede también causar una profunda ulceración de la piel y dermatitis alérgica de contacto a muy bajas concentraciones (Barceloux, 1999; Kosann, 2002).

### 2.2.2 Especies acuosas de Cr(VI) y Cr(III) en aguas naturales

En las soluciones de cromato puro, las especies químicas críticas de Cr(VI) son los oxianiones u oxoácidos como el  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{CrO}_4^0$ . Pero, si lo que se tiene son soluciones acuosas de Cr(III), éste ión está presente como un ión hidratado rodeado por seis moléculas de agua localizadas en los ápices del octaedro regular (Cotton y Wilkinson, 1999). En una solución de Cr(III), este forma complejos mononucleares por la hidrólisis del ión  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . De esta manera habrían 9 equilibrios representando las relaciones acuosas que involucran al Cr(VI) y al Cr(III) (Tabla 2.1).

La dependencia del pH de las constantes de equilibrio de estas reacciones indican que la especiación del Cr(III) es solamente función del pH. Sin embargo, a concentraciones más altas pueden formarse complejos polinucleares.

La transformación de Cr(VI) a Cr(III) o viceversa sólo puede darse con otro par redox, el cual provee los electrones necesarios. En ambientes acuosos los principales pares redox son  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2(\text{ac})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{IV})$ ,  $\text{NO}_2/\text{NO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (Rai, 1988).

Los procesos de reducción por Fe(II) con Cr(VI) suelen ser completos y con cinéticas rápidas. Los productos finales de estas reacciones son co-precipitados de Fe(III)/Cr(III) en medio ácido y desde medio neutro hacia alcalino se tienen en mayor medida precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

**Tabla 2.1.** Equilibrios de complejación para las especies Cr(VI) y Cr(III)

Reacción	$\Delta G_r^0$ (kJ/mol)	log (K)
Equilibrios para el Cr(VI)		
$CrO_4^{2-} + H^+ \Leftrightarrow HCrO_4^-$	-3.71	6.50
$CrO_4^{2-} + 2H^+ \Leftrightarrow H_2CrO_4$	-3.15	5.52
$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	-8.30	14.54
$2HCrO_4^- \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	-8.78	1.54
$Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2H^+ \Leftrightarrow 2H_2CrO_4$	19.98	-3.5
$HCrO_4^- + H^+ \Leftrightarrow H_2CrO_4^0$	76.83	-0.98
Equilibrios para el Cr(III)		
$Cr^{3+} + H_2O \Leftrightarrow CrOH^{2+} + H^+$	23.68	-4.15
$Cr^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_2^+ + 2H^+$	56.86	-9.79
$Cr^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_3^0 + 3H^+$	103.0	-18.05
$Cr^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_4^- + 4H^+$	157.2	-27.54

(Tomada de Mukhopadhyay et al., 2007)

Los cromatos pueden ser adsorbidos por óxidos de Mn, Fe o Al; arcillas minerales, coloides y suelo. La adsorción de Cr(VI) es una reacción de complejación superficial entre los cromatos acuosos y grupos hidroxilos en sitios superficiales específicos.

Davis y Leckie (1980) encontraron que cada complejo superficial con Cr(VI) ocupa de tres a cuatro grupos hidroxilo. Esta reacción de coordinación es dependiente del pH y a concentraciones bajas de Cr(VI) la adsorción se incrementa con la disminución del pH en cualquier adsorbente. Estos resultados sugieren que la adsorción de Cr(VI) es favorecida cuando la superficie está cargada positivamente a un pH cercano a la neutralidad cuando tienen puntos de carga cero altos.

Cuando la concentración de  $CrO_4^{2-}$  aumenta, la fracción adsorbida disminuye pero la densidad de adsorción aumenta. A fuerzas iónica altas disminuyen la adsorción de cromato. Esto es debido a una disminución en la actividad del cromato por una reducción



en la atracción columbimétrica sobre las superficies sólidas y/o presencia de aniones competidores.

La adsorción de cromato es fuertemente afectada por la competencia de otros aniones, dependiendo de la concentración o de la afinidad relativa hacia la superficie del mineral. Además cuando existe la presencia de varios iones, la adsorción se ve disminuida más que cuando existe un sistema binario, especialmente en presencia del  $\text{H}_2\text{SiO}_4$  (Zachara et al., 1987; Rai et al., 1989).

En ambientes naturales la sorción de cromatos puede ser altamente influenciada por las condiciones electrostáticas impuestas por la mayoría de los aniones, los cuales se enlazan a las superficies de los sólidos. El Cr(III) tiene muy poca movilidad en estos sistemas, porque los minerales de esta especie [ $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ ,  $(\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ , etc] rápidamente precipitan en medios neutros o alcalinos, lo que mantiene bajos niveles de Cr(III) disuelto y lo que logra solubilizarse es rápidamente adsorbido.

A pH ácidos  $<5$ , la concentración de Cr(III) disuelto aumenta pudiendo sobrepasar los límites permisibles. Además puede formar complejos con ligantes disueltos así como con materia orgánica, otra fuente puede ser la oxidación superficial de sus minerales por la presencia de  $\text{MnO}_2$  sólido.

El Cr(VI) tiene dos mecanismos principales que controlan su movilidad (Rai, 1988), la reducción a Cr(III) la cual es seguida por una rápida precipitación o adsorción y cuando existen suelos o sedimentos con altos contenidos de óxidos de Fe o Mn bajo condiciones ácidas y oxidantes se produce la sorción del Cr(VI) (Eary y Rai, 1987).

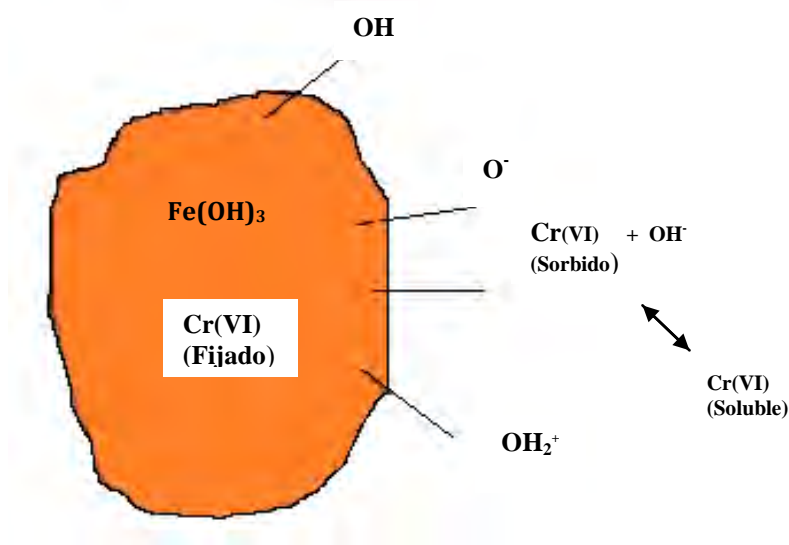
Tanto el Cr(III) como el Cr(VI) pueden ser fuertemente sorbidos a sólidos de hidróxidos de hierro, formando agregados de Cr(III) y Cr(VI) en el agua. Esta reacción es comúnmente usada para remover tanto Cr(VI) como Cr(III) de las aguas residuales, mediante coagulantes de hierro y materiales como arena recubierta de óxido de hierro.

El cromo en aguas naturales puede tener las siguientes asociaciones con hidróxidos de hierro:

1. Cromo soluble, es aquel que pasa a través de una membrana de  $0.45\mu\text{m}$  de poro.

2. Cromo sorbido, es la fracción de cromo que está quimisorbida al hidróxido de hierro pero la cual puede ser removida en soluciones ácidas o básicas sin la completa disolución del hidróxido de hierro sólido.
3. Cromo fijo, es la fracción de cromo asociada con el hidróxido de hierro que no es removible a menos que el hidróxido sea completamente disuelto.

Cada una de estas fracciones pueden darse para el Cr(III) y/o Cr(VI); sin embargo, dada la baja solubilidad del Cr(III) a valores de pH naturales, éste tiende más bien a precipitarse como hidróxido (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Formas posibles del Cr(VI) en solución, con presencia de partículas de óxido de hierro. El Cr(VI) puede estar en solución, sorberse a la superficie de las partículas de óxido de hierro o puede incrustarse dentro del óxido de hierro en una forma a la que se le llama “fijada” (Tomado de Parks et al., 2004)

El nivel de cromo en el aire y en el agua es generalmente bajo (*ATSDR*, 2000). La concentración total de cromo en el aire (Cr(III) más Cr(VI)) varía generalmente entre 0.01 y 0.03 microgramos por metro cúbico de aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Las concentraciones de cromo en el agua potable (principalmente como Cr(III)) son generalmente muy bajas, menos de 2 partes de cromo en un billón de partes de agua (2 ppb).

La EPA<sup>2</sup> ha establecido un nivel máximo permisible de 100 µg de cromo por litro (L) de agua para Cr(III) y Cr(VI) en el agua potable. De acuerdo con la EPA, los siguientes niveles de Cr(III) y Cr(VI) en el agua potable se supone que no causarían efectos perjudiciales a la salud: 1,400 µg de cromo/L para exposición de niños durante 10 días, 240 µg de cromo/L para exposición más prolongada en niños, 840 µg de cromo/L para exposiciones a largo plazo en adultos y 120 µg de cromo/L para exposición de por vida en adultos (ATSDR, 2000).

La entidad conocida como OSHA<sup>3</sup> regula la cantidad de cromo en el aire para sitios de trabajo. Los límites de exposición ocupacional durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas a la semana son 500 µg de cromo/m<sup>3</sup> para sales solubles de Cr(III) y Cr(VI) y 1,000 µg de cromo/m<sup>3</sup> para Cr(0) y sales insolubles. Los niveles de trióxido de cromo (ácido crómico) y otros compuestos de Cr(VI) en el aire de un área ocupacional no deben exceder de 52 µg de Cr(VI)/m<sup>3</sup> durante ningún período de tiempo (ASTDR, 2000).

Para el Cr(0), Cr(II) y Cr(III), la entidad estadounidense NIOSH<sup>4</sup> recomienda un límite de exposición de 500 µg de cromo/m<sup>3</sup> durante una jornada de 10 horas diarias, 40 horas semanales. El NIOSH considera a todos los compuestos de Cr(VI) (incluyendo al ácido crómico) como sustancias potencialmente carcinogénicas y recomienda un límite de exposición de 1 µg de Cr(VI)/m<sup>3</sup> durante una jornada diaria de 10 horas, 40 horas semanales (ASTDR, 2000).

### **2.2.3. Métodos de remediación de ambientes acuosos contaminados con Cr(VI)**

Los programas de tratamiento convencionales para aguas subterráneas contaminadas por especies inorgánicas redox, como cromo, hierro, sulfato, molibdeno, uranio, etc., involucran bombear el agua contaminada hasta la superficie, seguido por un

---

<sup>2</sup> EPA. Siglas en inglés para la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (Environmental Protection Agency)

<sup>3</sup> OSHA. Siglas en inglés para el Departamento de Trabajo de los EEUU (Occupational Safety Health Administration)

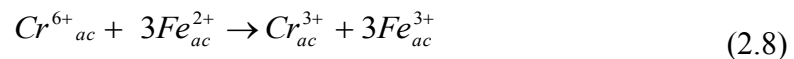
<sup>4</sup> NIOSH. Siglas en inglés para la Agencia Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional de los EEUU (National Institute for Occupational Safety and Health)

tratamiento y reubicación. Este tipo de métodos ha probado ser en algunos casos ineficientes para alcanzar los niveles de limpieza propuestos (Blowes et al., 1997).

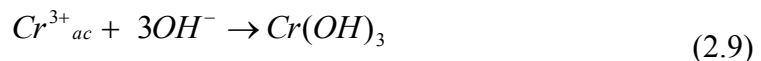
Un tratamiento alternativo es el uso de barreras permeables reactivas. Estas barreras son instaladas en el flujo del agua, ya sea en forma horizontal o vertical. Estas barreras contienen sólidos reactivos que remueven contaminantes desde la solución por varias transformaciones *in situ* (Gupta y Fox, 1999). Para muchos sólidos disueltos estas transformaciones incluyen reacciones de oxidación o reducción y la subsecuente precipitación de sólidos ligeramente solubles.

Con el objetivo de ser utilizado en barreras permeables se han realizado varias investigaciones acerca de la reactividad de distintos óxidos de hierro, incluyendo la magnetita, así como también Fe(0) (Yuan y Chiang, 2006). La reducción de Cr(VI) a Cr(III) usando  $Fe^{2+}$  es rápida a pH ácido. Luego se puede precipitar el Cr(III) resultante al elevar el pH.

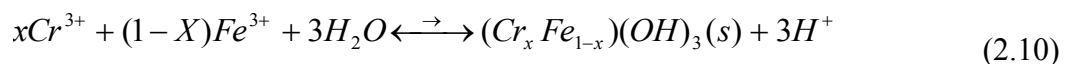
Tres pasos de reducción secuenciales están involucrados en la reducción del cromato, pero la reacción global puede ser escrita como:



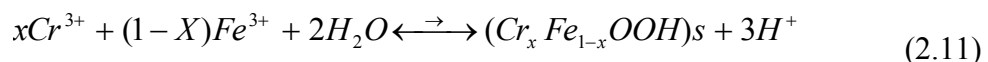
Esta reacción puede ser aplicada a muchas fuentes de Fe(II) ya sea como sólido o solución. Luego viene la remoción del ión Cr(III), al subir ligeramente el pH del medio para precipitar el  $Cr(OH)_3$



O a través de la precipitación de una mezcla de hidróxidos de Fe(III) y Cr(III) (Rai, 1988)



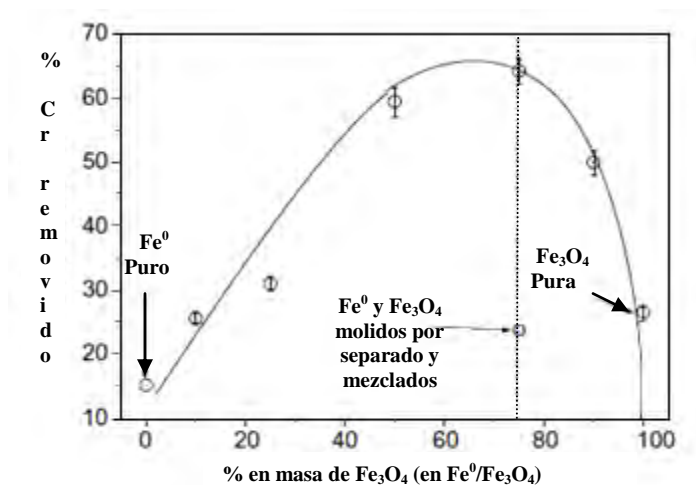
o una mezcla de (oxi) hidróxidos:



Además del uso de minerales con  $Fe^{2+}$  disponible, se han reportado trabajos en los que el agente reductor es el hierro cero valente (Wilkin et al., 2005), aplicado al mismo sistema de barreras reactivas permeables obteniendo buenos resultados por varios mecanismos incluyendo la adsorción y precipitación.

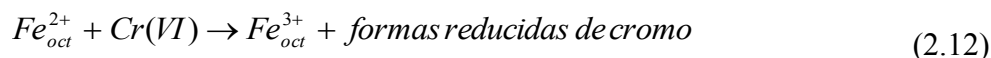
De esta manera, también existen reportes del posible uso de mezclas de magnetita y de hierro con el propósito de potencializar la capacidad reductora que presentan estos compuestos por sí solos.

Compuestos basados en  $Fe(0)/Fe_3O_4$  (Moura et al., 2005 a, b; 2006) y  $Fe(0)/LaMO_3$  (M = Mn y Fe) (Moura et al., 2007) demostraron que tienen propiedades especiales para la transferencia de electrones en reacciones con  $H_2O_2$ , lo que permite la oxidación de los contaminantes orgánicos en medios acuosos. El mismo efecto se observó para la reducción del Cr(VI) (Dos Santos et al., 2008), en el que mezclas de  $Fe(0) / Fe_3O_4$  demostraron ser mucho más eficaces que el  $Fe(0)$  puro y la  $Fe_3O_4$  pura utilizados por separado (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Reducción de Cr(VI) en presencia de  $Fe(0)$ ,  $Fe_3O_4$  y compuestos  $Fe(0)/Fe_3O_4$  con diferentes proporciones en fase acuosa ( $[Cr(VI)]_0 = 100mg/L$ ,  $pH_0 = 6$ , 3H de reacción) (Tomado de Dos Santos et al., 2008)

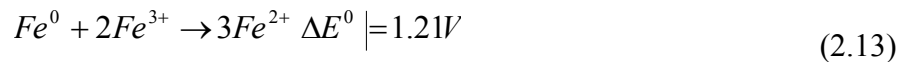
Por otra parte, la magnetita mostró una mayor eficiencia para la reducción de Cr(VI) indicando claramente que  $Fe_{oct}^{2+}$  es un sitio activo para la reducción:



Sin embargo, se observó un aumento considerable en la eficiencia de reducción del Cr(VI) empleando mezclas de Fe(0)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Aunque el origen de la alta reactividad de estas mezclas aún no está claro, dos efectos pueden ser discutidos.

El primer efecto toma lugar en la interfase óxido-metal donde la reacción superficial entre Fe(0) con  $Fe_{oct}^{3+}$  produce especies de  $Fe_{oct}^{2+}$  activas para la reducción de Cr(VI). Este efecto es especialmente importante para la magnetita, pues normalmente sus átomos de Fe en la superficie son los primeros en oxidarse.

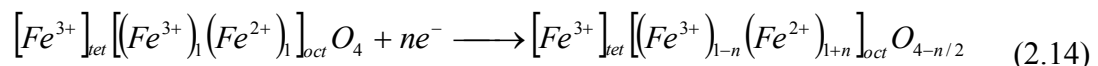
Este proceso debe ser termodinámicamente favorable como está sugerido por la ecuación:



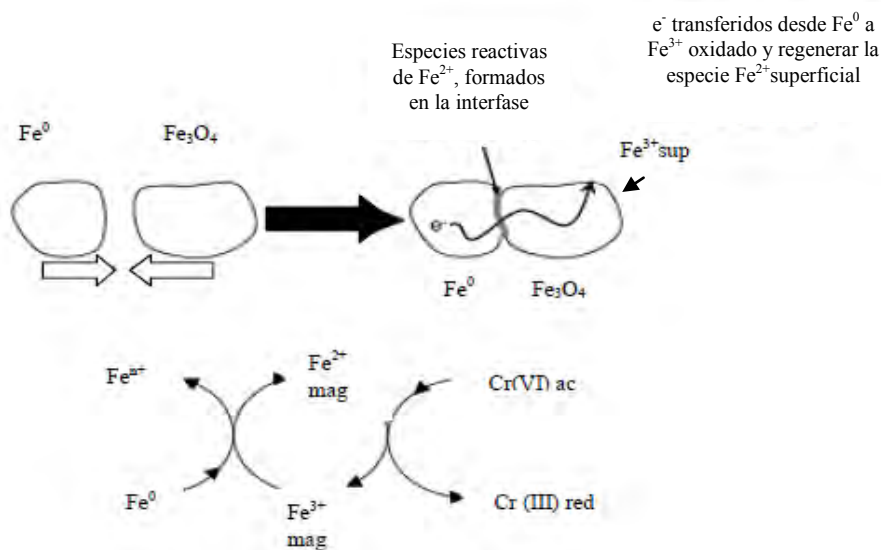
El segundo efecto está relacionado con una transferencia electrónica desde Fe(0) vía la interfase metal-óxido a la magnetita. Este proceso reduce la especie  $Fe_{superf}^{3+}$  para regenerar la especie activa  $Fe_{superf}^{2+}$  oxidada durante la reacción.

El sitio octaédrico de la estructura espínela de la magnetita es un sitio redox muy versátil el cual puede acomodar ambas especies,  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$ . Además, el  $Fe_{oct}^{3+}$  puede ser fácilmente reducido a  $Fe_{oct}^{2+}$  sin una restricción estructural. La molienda y la atracción magnética de las partículas pueden causar una eficiente transferencia electrónica y una interfase funcional entre el Fe(0) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La eficiente interfase y el transporte electrónico entre el metal Fe(0) y el óxido ha sido claramente identificado (Regan et al., 2001). En el documento, los autores observaron por espectroscopía de absorción de rayos X que muchas de las capas de metal están oxidadas sobre la interfase óxido-metal. Sin embargo, muchas capas del óxido están reducidas. Sobre esta reacción interfacial entre Fe(0) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, una magnetita reducida con una alta concentración de  $Fe^{2+}$  en sitios octaédricos es formada de acuerdo con el proceso que se muestra en la ecuación:



Esta reducción ha sido observada en diferentes procesos y es bien conocido que ésta ocurre con la generación de vacancias de oxígeno para compensar la carga negativa introducida en la estructura (Milot y Niu, 1997; Sikora y Macdonald, 2000; Berdunov et al., 2004). En el caso de oxidación del Fe, la formación de las especies reactivas por estos procesos de transferencia electrónica está representada en la Figura 2.7. Basado en este mecanismo de transferencia electrónica, un ciclo de reacción puede ser propuesto considerando un proceso de dos pasos.



**Figura 2.7.** Representación esquemática de los efectos de la mezcla mecánica de  $\text{Fe}(0)$  con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Tomada de Dos Santos et al., 2008)

En este ciclo, el  $\text{Cr(VI)}$  es reducido por  $\text{Fe}^{2+}_{\text{oct}}$  sobre la superficie de la magnetita para producir una especie  $\text{Fe}^{3+}$ . El  $\text{Fe}^{3+}$  es entonces reducido por un electrón desde el  $\text{Fe}(0)$  transferido vía la interfase  $\text{Fe}(0)\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . Este mecanismo ofrece una vía alternativa para la transferencia electrónica desde el  $\text{Fe}(0)$  a  $\text{Cr(VI)}$ , produciendo un sistema más eficiente para el proceso de reducción. El  $\text{Fe}(0)$  usualmente presenta el problema de la pasivación superficial, la cual limita fuertemente la transferencia electrónica a  $\text{Cr(VI)}$ .

### 2.3. Adsorción

Es un proceso a través del cual, una sustancia química reacciona en los límites comunes entre dos fases continuas. Si la reacción produce enriquecimiento de una sustancia en la capa interfacial, el proceso es llamado adsorción positiva y si existe una salida de

material se denomina adsorción negativa. Si una de las fases involucradas es un sólido y la otra un fluido, la fase sólida es llamada adsorbente y la materia que se acumula en su superficie es un adsorbato. Además, una especie química en la fase líquida que pueda ser potencialmente adsorbida es conocida como adsorbible.

Los experimentos de adsorción que involucran partículas sólidas suelen seguir una secuencia de tres pasos (Sposito, 2004):

- Reacción de un adsorbible con un adsorbente que está en contacto con una fase líquida de composición conocida, bajo condiciones de presión y temperatura controlada durante un período de tiempo determinado.
- Separación del adsorbente desde la fase líquida después de la reacción, puede llevarse a cabo con filtración, centrifugación o sedimentación.
- Cuantificación de las sustancias químicas sometidas a la adsorción, en la fase líquida sobrenadante y en el sedimento (desorción). Estas reacciones se pueden realizar a periodos de tiempo relativamente cortos (cinéticas de adsorción) o muy largos (equilibrios de adsorción), comparado con la escala natural de tiempo para alcanzar una composición estable en la fase líquida. El paso de cuantificación, en principio, puede servir no sólo para determinar las moles de adsorbato y adsorbible sin reaccionar, sino también para verificar los sitios de reacción así como la precipitación del adsorbible o disolución del adsorbente, los que indudablemente tienen influencia en el experimento de adsorción.

Las partículas naturales desarrollan carga superficial por substituciones isomórficas, desórdenes estructurales en minerales y reacciones de adsorción con especies iónicas en soluciones acuosas. Para este último caso, una superficie mineral desarrolla una carga positiva en su superficie cuando el pH de trabajo está por debajo de su punto de carga cero y presenta una carga negativa al estar el pH por encima de su punto de carga cero (Sposito, 2004).

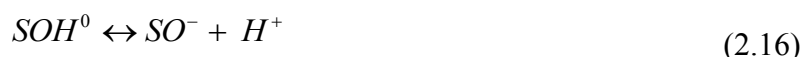
La carga superficial puede ser permanente e independiente de la composición de la solución o variable. Por ejemplo, las arcillas como las esmectitas y las vermiculitas poseen



una carga superficial permanente e independiente de la solución. En contraste, los oxihidróxidos y la caolinita tienen una carga superficial fuertemente dependiente del pH; tienen carga neta positiva a bajos valores de pH y carga negativa a valores de pH altos.

La carga superficial en óxidos, hidróxidos, fosfatos y carbonatos es producido principalmente por la ionización de los grupos superficiales o reacciones químicas superficiales.

En general, se sabe que los óxidos metálicos en contacto con agua sufren procesos de carga interfacial complejos, los cuales involucran  $H^+$  y  $OH^-$  como iones potencialmente determinantes, cuando están en contacto con electrolitos acuosos. Una interfase desarrolla una carga electrostática con la adsorción de iones  $H^+$  y  $OH^-$  a través de la protonación y desprotonación de grupos superficiales anfóteros de acuerdo con:



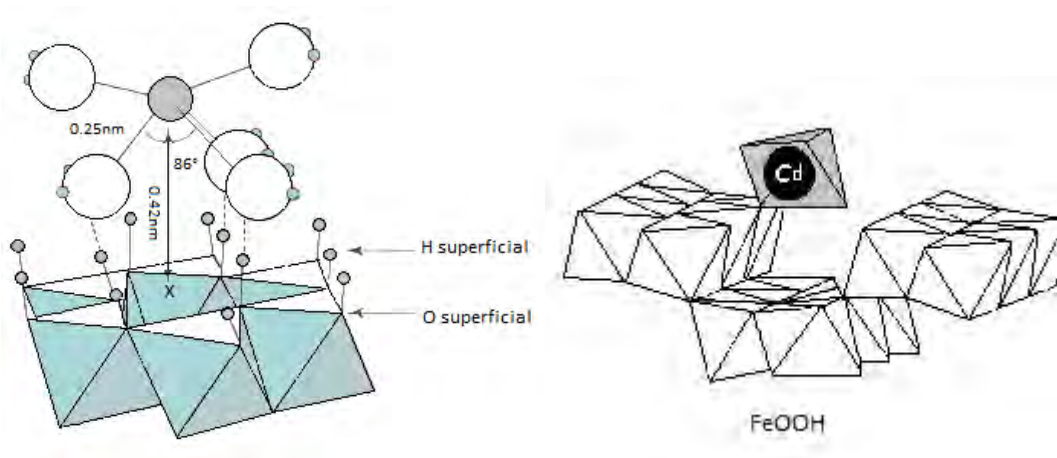
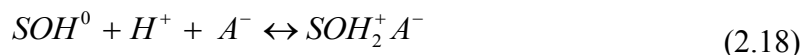
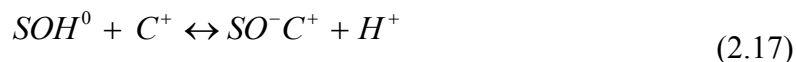
donde, S es el átomo metálico superficial, y  $SO^-$ ,  $SOH^0$  y  $SOH_2^+$  son los grupos superficiales. Éstos poseen carga negativa, neutra y positiva, respectivamente.

Por lo tanto, las propiedades ácido-base de la interfase óxido/electrolito acuoso son principalmente gobernadas por la protonación y desprotonación de la superficie y la adsorción de iones (Pang et al., 2007).

En los óxidos de hierro, los complejos superficiales que contribuyen a la carga superficial con el incremento del pH pueden ser descritos como  $FeOH_2^+$ ,  $FeOH$ , y  $FeO^-$ .

Se conocen dos amplias categorías de complejos superficiales; si no hay moléculas de agua que se interpongan entre el grupo funcional y el ión o molécula que está enlazado, se conoce como complejo de esfera interna. Por otro lado, si existe al menos una molécula de agua interpuesta entre el grupo funcional y el ión o molécula enlazado, el complejo se conoce como de esfera externa (Figura 2.8).

A continuación se indican dos reacciones típicas de formación de complejos de esfera externa para un catión ( $C^+$ ) y un anión ( $A^-$ ):



**Figura 2.8.** Complejos de esfera externa (izq) e interna (der) (Tomado de Sposito, 2004)

Como una regla general, los complejos de esfera externa involucran mecanismos de enlace electrostático y además son menos estables que los complejos de esfera interna, los cuales necesariamente involucran enlaces iónicos y covalentes o la combinación de los dos.

Estas dos capas superficiales constituyen la llamada capa de Stern sobre un adsorbente. Si un ión solvatado no forma un complejo con el grupo superficial cargado, pero en su lugar forma una pantalla con iones cargados de forma deslocalizada, se dice que este ión está adsorbido en la capa difusa. Este último mecanismo de adsorción involucra que los iones estén completamente disociados de grupos funcionales superficiales. En consecuencia tiene cierta libertad de moverse en las inmediaciones de la solución. Así como en el caso de los complejos de esfera externa, las fuerzas que controlan la adsorción en la capa difusa son de carácter electrostático.

#### 2.4. Puntos de carga cero

Los puntos de carga cero han sido definidos como los valores de pH al que una de las categorías superficiales es igual a cero, a alguna temperatura, presión y composición

acuosa de la solución. Otras variables, como el pH por ejemplo, pueden ser usadas para definir un punto de carga cero (Sposito, 2004). Existen cuatro definiciones estándar:

- El punto cero de carga neta cero protónica (p.z.n.p.c.)<sup>5</sup> es el valor al cuál la carga neta del protón es igual a cero.
- El punto cero de carga cero (p.z.n.c.)<sup>6</sup> es el valor al cual la carga superficial intrínseca es igual a cero.
- El punto de carga cero (p.z.c.)<sup>7</sup> es el valor al cual la carga neta total de la partícula es cero.
- El punto isoeléctrico (i.e.p.)<sup>8</sup> es el valor al cual la movilidad electroforética es cero.

## 2.5. Análisis cinético.

La cinética química superficial abarca procesos dependientes del tiempo observados durante el equilibrio entre el adsorbato y las dos fases en contacto. Estos procesos son condicionados a la presión, temperatura, composición y si el sistema está abierto o cerrado. Las escalas de tiempo de observación pueden variar de microsegundos a milenios, porque los mismos procesos de equilibrio se encuentran en un amplio rango de tiempo.

Los principales experimentos en la cinética química describen la dependencia del tiempo de los componentes variables a un volumen total fijo, aplicando presión y temperatura, por ejemplo, se puede evaluar la disminución en la concentración de adsorbible con el tiempo durante el equilibrio de un proceso superficial de complejación, o la evolución en el tiempo de la transformación de productos de una reacción redox sobre una superficie dada.

Estos datos de dependencia del tiempo son usualmente convertidos a velocidades de reacción para propósitos de interpretación conceptual. Es posible: entender, modelar, predecir y estudiar las reacciones que ocurren en los sistemas. Los estados de las reacciones

---

<sup>5</sup> Por sus siglas en inglés para: point of zero net proton charge

<sup>6</sup> Por sus siglas en inglés para: point of zero net charge

<sup>7</sup> Por sus siglas en inglés para: point of zero charge

<sup>8</sup> Por sus siglas en inglés para: isoelectric point

pueden ser descritos en términos de equilibrios o cinéticas químicas. Los modelos describen condiciones límites definidas suponiendo que se alcance el equilibrio.

## 2.6. Leyes de velocidad

Para una reacción hipotética elemental  $A \rightleftharpoons B$  la velocidad de reacción directa  $A \rightarrow B$  esta dado por  $R_+ = dA/dt = k_+[A]$  y la velocidad de la reacción reversa  $B \rightarrow A$  por  $R_- = dB/dt = k_-[B]$ , donde  $k_+$  y  $k_-$  (ambas funciones de la temperatura) son las constantes de velocidad para la reacción. Y los corchetes encierran la concentración de las especies A y B. Los valores de  $R_+$  y  $R_-$  pueden ser positivos o iguales a cero. Sin embargo la diferencial  $dA/dt$  y  $dB/dt$ , pueden ser positivas o negativas. Entonces si  $[B] = 0$  a  $t = 0$ , A disminuye con el tiempo  $dA/dt$  es negativo y  $R_+$  permanece positivo (Langmuir, 1997).

El orden de una reacción elemental está definido por el número de átomos o moléculas involucradas en la reacción. El concepto de orden de reacción general puede ser aplicado solo a términos simples. Las ecuaciones que describen este fenómeno son las siguientes:

$$R_+ = k_+[A]^{na}[B]^{nb}[C]^{nc} \dots \dots \dots \quad (2.19)$$

donde lo exponentes son números enteros.

Por ejemplo,



La velocidad de una reacción que avanza hacia adelante será:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_+[A][B]^2 \quad (2.21)$$

Esta reacción es de primer orden con respecto a A y C, de segundo orden en B y de tercer orden en total. Existen expresiones de velocidad para tercer orden o mayores pero generalmente no son aplicables a sistemas naturales, sin embargo, pueden ser útiles con fines comparativos.

## 2.7. Métodos de cuantificación

### 2.7.1. Selección y descripción de las técnicas analíticas

Debido a la presencia de cromo en utensilios metálicos de laboratorio, así como la posibilidad de que ciertos recipientes plásticos puedan retener Cr en sus paredes, es necesario tener mucho cuidado para no contaminar las muestras y, por lo tanto, hay que preparar adecuadamente todo el material de trabajo.

Se han desarrollado varias técnicas para la determinación de cromo. Los métodos de análisis varían en los límites de detección así como en la especie a determinar [Cr(III) o Cr(VI)]. En la Tabla 2.2 se resumen los métodos recomendados por la Agencia de Protección de Ambiente de los Estados Unidos (EPA), para la determinación de Cr(VI).

**2.7.1.1. Método colorimétrico.** Es muy usado para la determinación de cromo en aguas naturales o tratadas en un rango de 100 a 1000  $\mu\text{g/L}$ .

**2.7.1.2. Cromatografía de iones con detección fotométrica.** Es útil para determinar Cr(VI) disuelto en aguas: de consumo, industriales y de desecho.

**2.7.1.3. Espectrometría de absorción atómica.** Es una técnica muy usada para la determinación de metales en solución. Se fundamenta en la transición de electrones de los átomos dispersados por un atomizador en una llama. Con los átomos o iones en fase gaseosa no hay estados de energía rotacional o vibracional, entonces se obtiene solo la medida de las transiciones electrónicas.

En la absorción atómica, una fuente de radiación externa incide sobre el vapor del analito. Si la fuente de radiación externa tiene la longitud de onda adecuada ésta puede ser absorbida por los átomos del analito y promoverlos hacia el estado excitado, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. La EAA es una técnica analítica aplicable al análisis de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente.

La concentración del analito es determinada por la cantidad de radiación absorbida, la cantidad de energía a una longitud de onda característica absorbida en la flama es proporcional a la concentración del elemento, Aplicando la ley de Beer-Lambert, la concentración es determinada a partir de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con los estándares de concentración conocida.

Muchos metales pueden ser determinados por la aspiración directa de la muestra hacia la flama de aire-acetileno. La mayoría de los problemas de interferencia son de origen químico y resultan de la falta de adsorción por átomos enlazados en combinaciones moleculares en la flama. Esto puede ocurrir cuando la flama no es lo suficientemente caliente para disociar las moléculas o cuando el átomo disociado es oxidado inmediatamente a un compuesto que no puede disociarse a la temperatura de la flama.

Estas interferencias pueden ser eliminadas por la adición de un elemento específico o aumentando la temperatura de la llama para conseguir la completa disociación. Esto se puede conseguir usando una llama de óxido nitroso-acetileno.

Otra causa de interferencia puede darse por la dispersión de luz, causado por las partículas sólidas en la flama. Para ayudar a la corrección de este problema se usa la corrección de fondo, la cual suele venir programada en el equipo, ya sea por fuente continua, Zeeman o Smith-Hieftje

La sensibilidad de la espectrometría de absorción atómica está definida como la concentración del metal que produce una absorción del 1%. El límite de detección del instrumento se define en el libro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA-AWWA-WPCF, 1998), como la concentración que produce la absorción equivalente a dos veces la fluctuación de fondo. La sensibilidad y el límite de detección varían con el instrumento y el elemento a determinar. El rango óptimo de trabajo suele ser varias veces el límite de detección y debe estar dentro de la linealidad de la curva de calibración.

**Tabla 2.2.** Resumen de métodos recomendados por la EPA para la determinación de cromo.

Norma	Método	Analito	Tratamiento y conservación de muestras	Requerimientos de digestión, análisis recomendados, otros comentarios
S. M. 3030 A	Tratamiento preliminar de muestras: Introducción	Cromo total	Acidificar a pH<2	Si NTU <1 no se requiere digestión, analizar directamente. Si NTU > 1 aplicar digestión con M. E. 3030-K. Analizar por EAA o PAI
S. M. 3030 A/B	Tratamiento preliminar de muestras	Cr total disuelto	Filtrar a través de membrana 0.45µm de poro. Acidificar pH<2	Analizar por EAA o PAI
S. M. 3500-Cr A	Cromo: Introducción	Cr total	Acidificar pH<2	Analizar por EAA o PAI
S. M. 3500-Cr B	Método colorimétrico	Cr(VI) total	Ajustar pH a 8 con NaOH y refrigerar	Determinación espectrofotométrica del complejo con difenilcarbazida
S. M. 3500-Cr B	Método colorimétrico	Cr(VI) disuelto	Filtrar a través de membrana 0.45µm de poro. Ajustar el pH del filtrado a 8 con NaOH	Determinación espectrofotométrica del complejo con difenilcarbazida
S.M. 3030 A	Método de cromatografía de iones	Cr(VI) disuelto	Filtrar a través de membrana 0.45µm de poro. Ajustar de filtrado a pH 9 con una solución amortiguadora concentrada y refrigerar	Analizar la formación de la especie coloreada cromo-azida a 530 nm con cromatografo iónico
EPA 3060 A	Cromo hexavalente, digestión alcalina	Cr(VI) total	Refrigerar	Adicionar reactivo para la digestión alcalina y calentar a 90°C. Analizar usando el método de la EPA 7196A, luego acidificar a pH 2. No aplica a aguas potables.
EPA 1669	Muestreo de metales traza en aguas naturales. Criterios de calidad de aguas de la EPA	Cr(III) total Cr(III) disuelto Cr(VI) total Cr(VI) disuelto	Adicionar solución extractora de Fe(OH) <sub>3</sub> pH 8. Filtrar a través de membranas de 0.4mm de diámetro, conservar el filtrado con 1 mL de HNO <sub>3</sub> . Filtrar muestra y adicionar solución extractora de Fe(OH) <sub>3</sub> a pH 8. Filtrar nuevamente y conservar con 1 mL de HNO <sub>3</sub> Adicionar 1 mL de NaOH al 50% por cada 150 mL de muestra Filtrar muestra a través de una membrana de 0.45µm de poro añadir 1 ml de NaOH al 50% por cada 125 mL de muestra.	Mirar en la norma de la EPA 1639 por mayores detalles. Se supone que el Cr(III) se adsorbe al hidróxido de hierro Mirar la norma de la EPA 1639 por más detalles No especificado No especificado

S. M. = Standard Methods de sus siglas en inglés, EPA = US Environmental Protection Agency de sus siglas en inglés. EAA = espectroscopía de absorción atómica, PAI = plasma de acoplamiento inductivo, AAHG = absorción atómica con horno de grafito (Tomado de Parks et al., 2004)

**2.7.1.4. Método espectrométrico de absorción atómica (EAA) electrotermal.** Es aplicable para determinar bajos niveles de cromo total (<50mg/L) en aguas de consumo y residual. Difiere de la AA de llama ya que se emplea un atomizador que se calienta eléctricamente mediante el uso por ejemplo de un horno de graffito.

**2.7.1.5. Método de EAA por flama y los métodos de plasma de acoplamiento inductivo (PAI ó ICP<sup>9</sup>).** Es una técnica de análisis inorgánico para la determinación y cuantificación de la mayoría de elementos de la tabla periódica. Es apropiado para medir adecuadamente concentraciones a niveles de ppm y ppb.

---

<sup>9</sup> De sus siglas en ingles para: Inductively coupled plasm (plasma de acoplamiento inductivo).



## CAPÍTULO 3

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1. Equipo y materiales**

Los equipos usados están descritos a continuación en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Descripción de los equipos y materiales empleados

<b>Equipo y materiales</b>	<b>Modelo y descripción</b>
Potenciómetro para pH	Beckman: 350 +/-0.01. pH: 4, pH:7, pH: 10
Electrodo de vidrio	Orion-Ross, Combinado con intervalo de pH 0-14.
Balanza analítica	Sartorius R200D +/- 0.00005
Balanza digital	Sartorius 300g-3000g.+/- 0.01
Filtros de membrana swinnex y empaques	Millipore: 0.05µm de tamaño de poro
Frascos	Millipore: de 25mm. Polipropileno
Agitador mecánico	Nalgene: 125 ml. Polipropileno
Agitador magnético	Lumistell: A210
	Corning PC 420D

El equipo utilizado para la determinación de cromo y de hierro total fue un espectrofotómetro Varian EspectrAA 110 con la configuración que aparece en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Condiciones de trabajo del espectrofotómetro de absorción atómica para determinación de cromo

<b>Condiciones</b>	<b>EspectrAA 110</b>
Longitud de onda	357.9 nm
Ancho de rendija	0.2nm
Corriente de la lámpara	7mA
Combustible	Acetileno
Oxidante	Aire
Estequiometría de la llama	Reductora
Rango óptimo de trabajo	0.06-15µg/mL

Para la determinación de hierro fue necesario establecer la configuración mostrada en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Condiciones de trabajo del espectrofotómetro de absorción atómica para determinación de hierro

Condiciones	EspectrAA 110
Longitud de onda	357.9 nm
Ancho de rendija	0.2nm
Corriente de la lámpara	5mA
Combustible	Acetileno
Oxidante	Aire
Estequiometría de la llama	Oxidante
Rango óptimo de trabajo	0.06-15µg/mL

### 3.1.1. Reactivos

Todos los reactivos empleados para el desarrollo del trabajo experimental son grado reactivo y sus fuentes se muestran en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Reactivos empleados y sus especificaciones

Producto	Especificaciones
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	JT Baker. Grado analítico
NaCl	JT Baker. Grado reactivo
HCl	JT Baker. Grado reactivo
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	JT Baker. Grado reactivo
HNO <sub>3</sub>	JT Baker. Grado reactivo
NaNO <sub>3</sub>	JT Baker. Grado reactivo
Fe estándar 1000ppm	High Purity Standards

Se utilizaron los siguientes reactivos: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (JT Baker de grado analítico) y HCl al 37% (JT Baker). Se preparó una solución de 100 ppm de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> al 2% de HCl, a partir de la cual se prepararon estándares de 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15 ppm. A

todos estos estándares se les fijó una fuerza iónica de 0.01 M con NaCl (JT Baker grado analítico).

Además, se prepararon soluciones estándar de hierro de 0.1, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5 ppm, a partir de una solución estándar de 1000 ppm de Fe en 2% de HNO<sub>3</sub> (High Purity Standards). Los estándares fueron ajustados a una fuerza iónica de 0.01M con NaNO<sub>3</sub>.

Para la preparación de las soluciones, así como para el lavado del material, se usó agua desionizada empleando un sistema de resinas de intercambio iónico en el sistema Ultrapure Water System NANOpure Bernstead con una resistividad de 17.3MΩ.cm.

La calibración del pH se realizó con soluciones amortiguadoras (JT Baker).

- pH 4 +/-0.02 solución biftalatos [rojo]
- pH 7 +/-0.02 solución de fosfatos [amarillo]
- pH 10 +/- 0.05 solución de boratos [azul]

El proceso de calibración se llevó a cabo usando agitación magnética manteniendo el electrodo sumergido en la solución amortiguadora por 5 minutos para obtener una buena linealidad. La calibración se llevó a cabo con las tres soluciones para abarcar todo el rango de trabajo.

### 3.1.2. Sólidos minerales

Los minerales que se emplearon en esta investigación, tanto naturales como sintéticos, se describen en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Minerales bajo estudio

<b>Producto</b>	<b>Origen/Especificaciones</b>
Fe metálico, polvo fino	Sigma-Aldrich > 99.5 de pureza
Magnetita sintética	Sigma-Aldrich, < 50nm ≥ 98% Sigma-Aldrich, < 5µm 98%
Magnetita natural	Distintos frentes del yacimiento minero de Peña Colorada, Colima, México

Se trabajaron tres muestras de la magnetita natural, obtenidas de distintos frentes de la mina. El mineral fue sometido a un proceso de reducción de tamaño por proceso de molienda durante un periodo de 40 minutos y una de ellas, la 948-fina, durante 100 horas, para asegurar un tamaño de partícula inferior a las anteriores. La Tabla 3.6 muestra las claves y áreas superficiales específicas de las diferentes magnetitas.

**Tabla 3.6.** Áreas superficiales de los minerales naturales y sintéticos bajo estudio

<b>Magnetita natural</b>	<b>Área superficial (BET)<sup>10</sup> m<sup>2</sup>/g</b>
996	1.4
948	3.0
948 Fina	7.6
<b>Magnetita sintética</b>	
<50 nm	39.9
<5 μm	7.3
Fe(0)	0.07

### 3.2. Experimentos de solubilidad

Los experimentos de solubilidad fueron aplicados a la magnetita 948 fina, 996, 963(2.12 m<sup>2</sup>/g) y las sintéticas de <50 nm y <5μm, para cubrir el amplio rango de áreas superficiales que presentan la distintas muestras. Se estableció un rango de trabajo que abarcó desde valores de pH 3 hasta 12, con un intervalo de 0.5 unidades de pH. Se pesaron 0.12 g de mineral y se llevó a 100 g con agua desionizada fijando una fuerza iónica de 0.01M (con NaCl) y el pH se ajustó con soluciones preparadas de HCl y NaOH a concentraciones entre 0.01 y 0.5M. Se colocaron las muestras en el agitador orbital a 250rpm y se tomaron alícuotas de 10mL cada 2h, 3, 7, 11, 15 y19 días de cada experimento. Cada alícuota fue filtrada usando una membrana de 0.05μm fijada en un

<sup>10</sup> BET. Brunauer-Emmett-Teller. Abreviatura de la técnica usada para determinación de área superficial.

sistema “swinnex” y el filtrado fue recolectado y acidificado con aproximadamente 60 $\mu$ L de HCl(c) por cada 10mL de muestra para llevarlo a un pH  $\approx$  2. Las muestras se mantienen en refrigeración para conservarlas hasta que se realice la medición por EAA.

### 3.3. Experimentos de reducción-sorción

Para los experimentos de reducción se decidió fijar el valor de pH a 6 por las siguientes razones: (i) a este pH se está por debajo del punto de carga cero de la magnetita (6.2-6.5) (Komulski, 2009) lo cual asegura una superficie con carga positiva y, por lo tanto, la adsorción del anión cromato; (ii) los resultados de las pruebas de solubilidad indican que la magnetita es muy estable a valores de pH arriba de 4; (iii) éste corresponde a un pH ambientalmente relevante; y (iv) a este pH el Cr(III) formará un precipitado y, por tanto, se sustraerá de la solución acuosa.

Con el objeto de no provocar cambios drásticos de pH al mezclar las soluciones con los sólidos minerales, éstas se ajustaron a pH 6 antes de mezclarse, especialmente la de Cr(VI), cuya solución madre originalmente se encuentra en medio ácido.

Se prepararon reactores individuales en los que se pesaron 0.12 g de muestra [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Fe(0) ó su mezcla molida (ver abajo)] para conseguir una concentración de sólidos de 6 g/L. Se añadió la solución de Cr(VI) de 5 ppm con el pH y la fuerza iónica (0.01 M NaCl) previamente fijados hasta llegar a una masa de 20 g. Este procedimiento se aplicó a las magnetitas (<50nm, <5 $\mu$ m y 948 “fina”) y Fe(0).

Una vez preparado cada sistema se mantuvo en agitación a una velocidad constante de 250 rpm en el agitador orbital, durante los siguientes tiempos: 1 h, 3h, 5h, 7h, 1, 3, 5, 7, 9, 15, 20 y 30 días en la mayoría de los casos.

Concluido este periodo de tiempo se retiraron del agitador orbital y se colocó cada reactor sobre un magneto, manteniéndolo fijo a la base de reactor para retener la magnetita o las mezclas preparadas con hierro y decantando el líquido hacia una jeringuilla. En el otro extremo de ésta, se le fijaba un sistema de filtrado “swinnex” (Figura 3.1), que contenía una membrana de 0.05  $\mu$ m para retener cualquier partícula que pudiera interferir

luego en la determinación de Cr por EAA o partículas de magnetita que pudiesen continuar reaccionando.



**Figura 3.1.** Imágenes de Swinnex con membrana, empaque y equipo de filtrado.

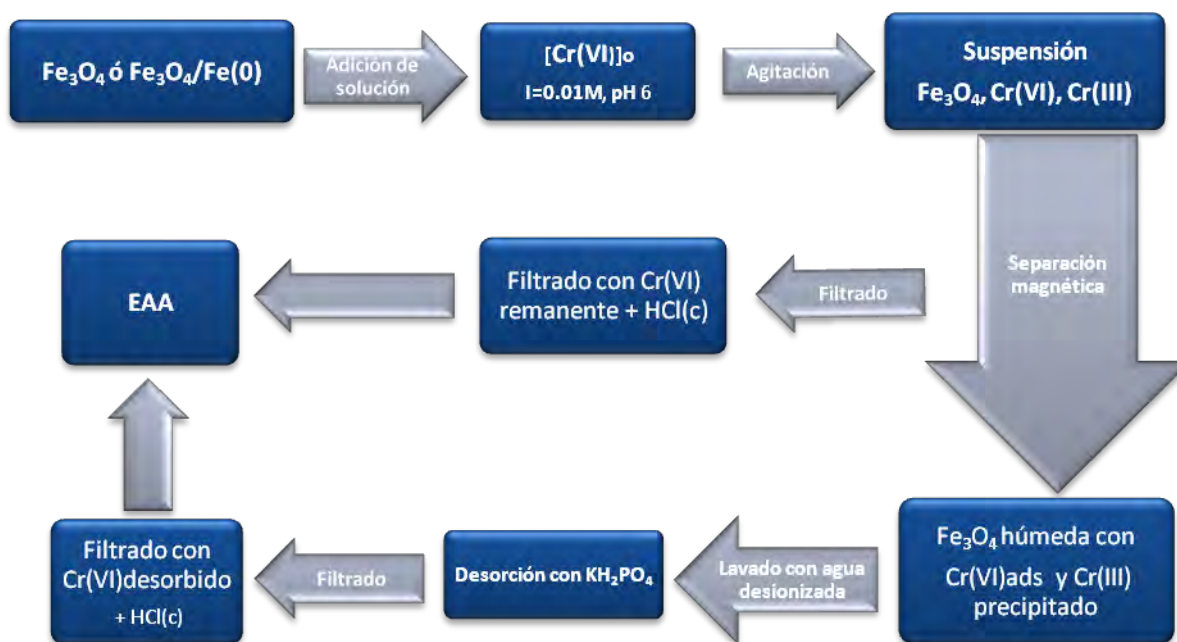
Al filtrado se le midió el pH y luego se acidificó con 60  $\mu\text{L}$  de HCl por cada 10 mL y se le refrigeró para su conservación antes del análisis. El sólido que se mantiene en la base del recipiente con la ayuda del magneto se lavó inmediatamente en tres ocasiones con 20 mL de agua nanopura para asegurar la remoción de Cr(VI) acuoso remanente que pueda dar falsas mediciones en el procedimiento siguiente:

Una vez terminado el lavado se procuró extraer la mayor cantidad de agua posible y se procedió a añadir 20 g de una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (J. T. Baker 99% grado reactivo) 0.1 M, preparado de manera similar a la solución de Cr(VI), fijando de antemano el pH y fuerza iónica. Esta nueva suspensión se llevó al agitador orbital, en el cual se dejó por un tiempo de 24 h. La función del fosfato fue la de desplazar al Cr(VI) remanente que pudiera estar adsorbido a la superficie de la magnetita liberándolo hacia el seno de la solución para que, posteriormente, pueda ser filtrado, acidificado y cuantificado por EAA. El análisis de concentración de Cr(VI) reducido a Cr(III) se realizó indirectamente por medio del siguiente balance de masa:

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{total añadido}} = [\text{Cr(VI)}]_{\text{acuoso}} + [\text{Cr(VI)}]_{\text{adsorbido}} + [\text{Cr(III)}]_{\text{precipitado}} \quad (3.1)$$

En esta ecuación se conoce el primer término, se determinan el segundo y tercero por análisis de EAA y el tercero se calcula por diferencia. En la Figura 3.2 se presenta un esquema simplificado del procedimiento experimental.

El siguiente paso en los experimentos fue realizar mezclas de sólidos minerales a distintas proporciones de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$ , (50/50, 75/25, 90/10, 95/5, 99/1 y, en algunos casos, 100/0 y 0/100). Se prepararon, en promedio, mezclas de 3 g aproximadamente. Los componentes se colocaron en un mortero de ágata y se mezclaron íntimamente durante 5 minutos con el propósito de conseguir una mezcla homogénea y reproducible, especialmente en las que tienen proporciones de 5 y 1% de  $\text{Fe}(0)$ . Para estas mezclas se realizaron las mismas cinéticas de reducción descritas con anterioridad pesando 0.12 g de mezcla y adicionando la solución de  $\text{Cr}(\text{VI})$ . En estos casos la concentración de  $\text{Cr}(\text{VI})$  se aumentó a 10 ppm, ya que se esperaba un aumento en la reactividad en las mezclas, en comparación con los componentes por separado. El proceso de desorción fue el mismo que se aplicó para el caso anterior.



**Figura 3.2.** Esquema del procedimiento experimental para la reducción-sorción de  $\text{Cr}(\text{VI})$ .

Para las magnetitas 948-C y 996 se prepararon mezclas con un 5% de  $\text{Fe}(0)$  siguiendo el procedimiento ya descrito, adicionando la solución de  $\text{Cr}(\text{VI})$  de 10 ppm y sometiéndolas a los tiempos de reacción ya definidos.

Para los experimentos realizados con la magnetita  $<5 \mu\text{m}$ , se necesitó un proceso adicional, ya que ésta se mantenía en la dispersión y aún con ayuda de un magneto no se lograba separar completamente, adhiriéndose con facilidad al plástico de los contenedores. Al momento de filtrar y lavar el material esto puede producir pérdidas. Por esto fue necesario filtrar incluso los lavados a fin de retener en la membrana la magnetita para luego restituirla al reactor para la desorción.

Para descartar que el aumento de reactividad que se observó en las mezclas fuera debido únicamente al Fe(0) presente, se procesaron suspensiones de Fe(0) equivalentes a 5% de la mezcla, pero para pesar cantidades significativas (0.06 g) se escaló el volumen total de dicho experimento a 200 mL, con una solución de Cr(VI) de 10 ppm. Se siguió el procedimiento de análisis normal mencionado anteriormente.



## CAPÍTULO 4

---

### **RESULTADOS Y DISCUSION**

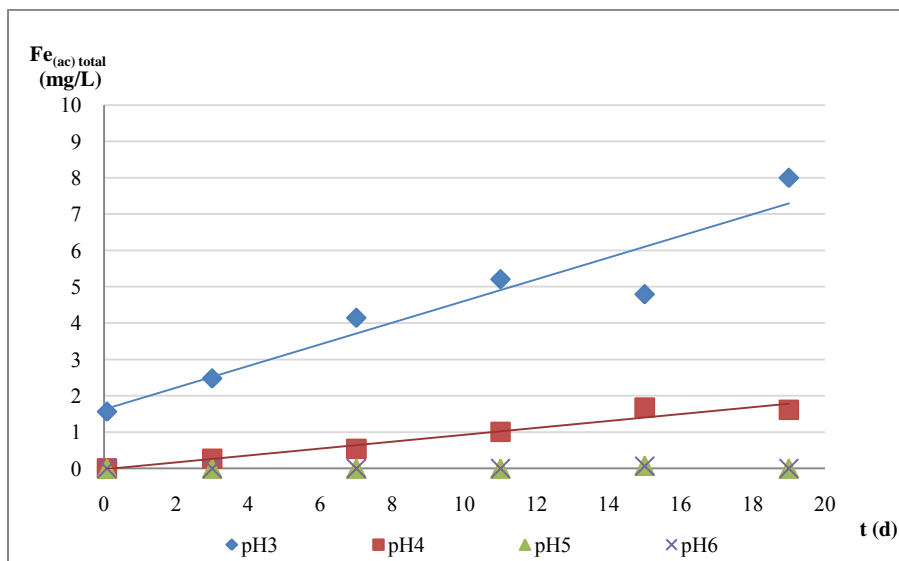
#### **4.1. Solubilidad de las magnetitas en función del pH**

Como evaluación preliminar se procedió a determinar la solubilidad de las magnetitas que se usaron en este estudio, ya que al tratarse de experimentos de química húmeda es importante conocer la estabilidad del mineral en este medio a diversos valores de pH. Existen datos reportados en la bibliografía (Sun et al., 1997) para la solubilidad de magnetitas sintetizadas de manera particular y para tamaños de partículas distintas a las usadas en esta investigación, por lo que dichos trabajos sirven de guía en la tendencia que se esperaría para estos minerales. Sin embargo, es necesario cuantificar el hierro liberado al solubilizar el mineral, pues una vez establecido esto se pudo fijar con mayor confiabilidad el rango de pH de trabajo minimizando pérdidas por solubilización o interferencias por parte del hierro al desarrollar las cinéticas o al cuantificar el cromo en solución por EAA.

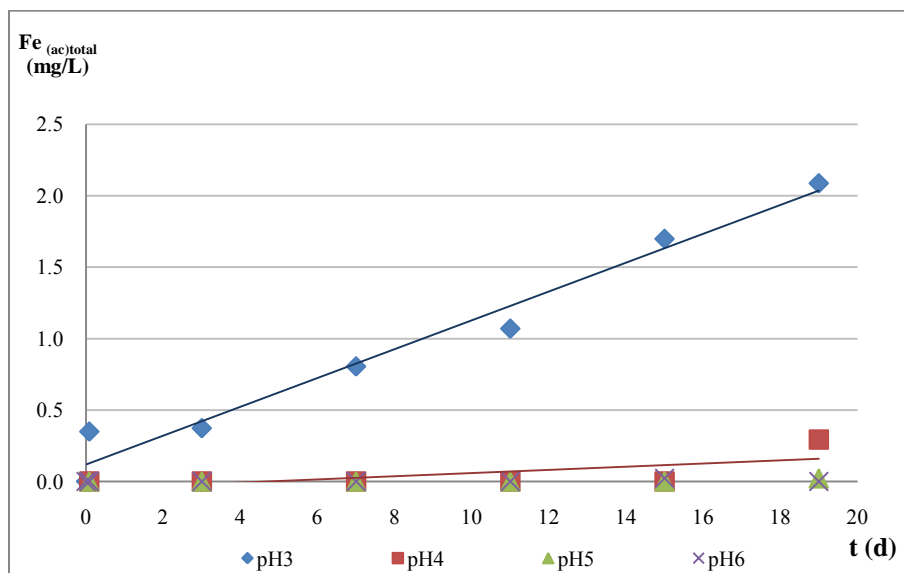
La magnetita sintética <50nm, muestran baja solubilidad a pH 5 y 6 (Figura 4.1), cuyas mediciones de Fe en solución estuvieron bajo el límite de detección, pero a pH 4 a partir del día 7 se empieza a solubilizar llegando a concentraciones de hierro de alrededor del 1.6 mg/L a los 15 días. El mayor efecto de la solubilidad se muestra a pH 3 alcanzando valores >8 mg/L a 19 días de iniciada la agitación en fase acuosa.

La magnetita <50  $\mu\text{m}$  muestra una disminución considerable en la solubilidad (Figura 4.2) a menos de la mitad (2.08 mg/L a 19 días de reacción) a pH 3 y, de hecho, a pH 4 no muestra solubilidad detectable.

La disminución en la solubilidad al aumentar el tamaño de partícula es un efecto bien conocido y que da lugar a importantes fenómenos como el crecimiento de cristales por maduración de Ostwald (Myers, 1999).

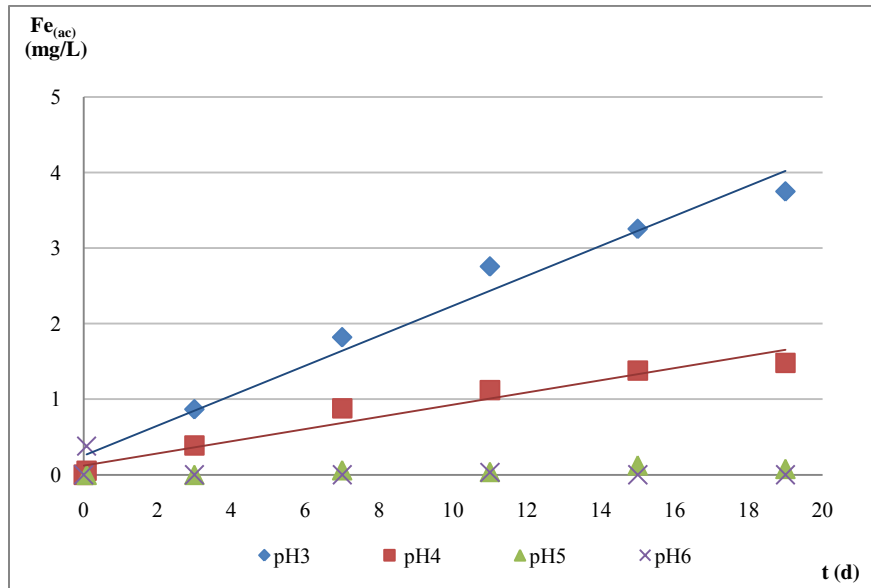


**Figura 4.1.** Solubilidad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <50nm en función del tiempo y del pH



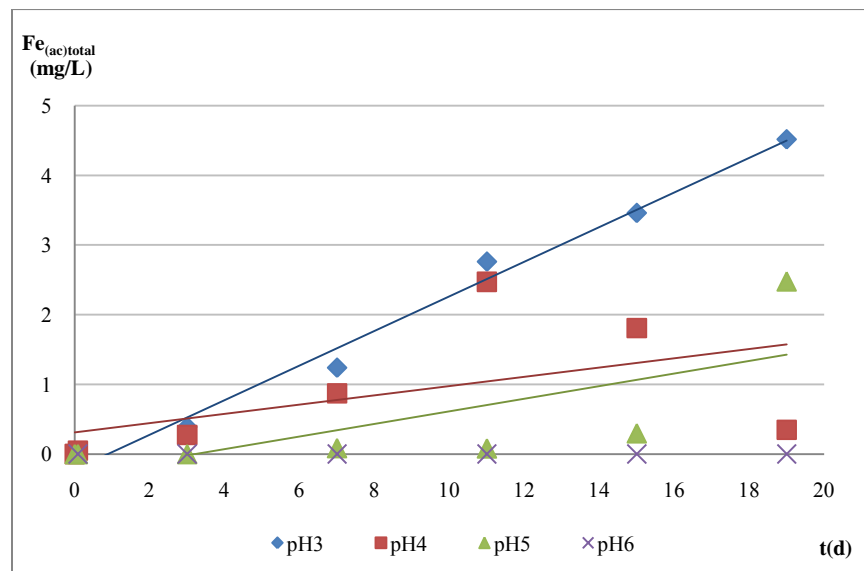
**Figura 4.2.** Solubilidad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <5µm a varios pH

Para la magnetita natural 996 existe un ligero incremento en la solubilidad, como se puede observar al comparar su cinética de disolución (Figura 4.3) con la anterior (Figura 4.2). Esto resulta interesante pues se trata de un mineral de menor área superficial específica (ASE) BET (1.4 vs. 7.3 m<sup>2</sup>/g – Tabla 3.6) que, debido a su origen ya que desde su extracción ha estado expuesto a condiciones ambientales, debería tener una superficie menos reactiva o más pasivada.



**Figura 4.3.** Solubilidad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 996 a varios pH

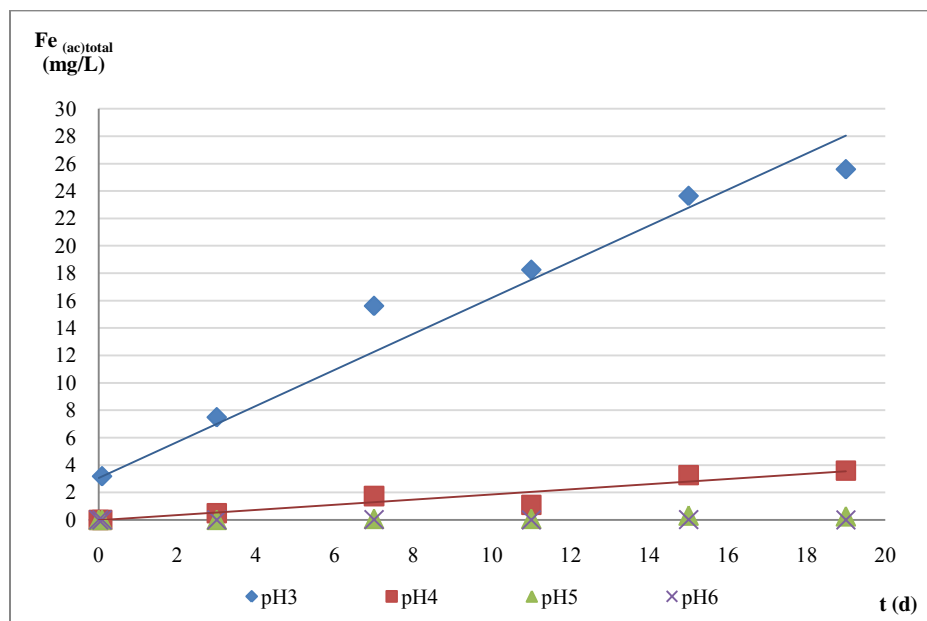
Con la magnetita 963, la solubilización se incrementa ligeramente (Figura 4.4). Esto puede explicarse por un ligero aumento en el ASE con respecto a la 996 (Tabla 4.3).



**Figura 4.4.** Solubilidad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 963 a varios pH

La magnetita de mayor solubilidad resultó ser la 948 fina (Figura 4.5), dando valores hasta de 26 mg/L de Fe acuoso a pH 3 a los 19 días de agitación. En este caso, el fenómeno anterior se repite pero de manera mucho más pronunciada, pues su ASE (7.6 m<sup>2</sup>/g) es similar a la sintética de <5 μm y mucho menor que la de <50 nm (Tabla 4.1).

Las solubilidades respectivas dan una idea comparativa del tamaño de partícula promedio que se expresa en las magnetitas estudiadas. La Tabla 4.1 resume las solubilidades de las magnetitas a valores de pH 3 y 19 días de agitación y las compara con sus ASE, medidas por adsorción de N<sub>2</sub> (BET).



**Figura 4.5.** Solubilidad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 948 fina a varios pH

**Tabla 4.1.** Solubilidad de hierro a pH 3, y 19 días de agitación, y área superficial de las magnetitas estudiadas

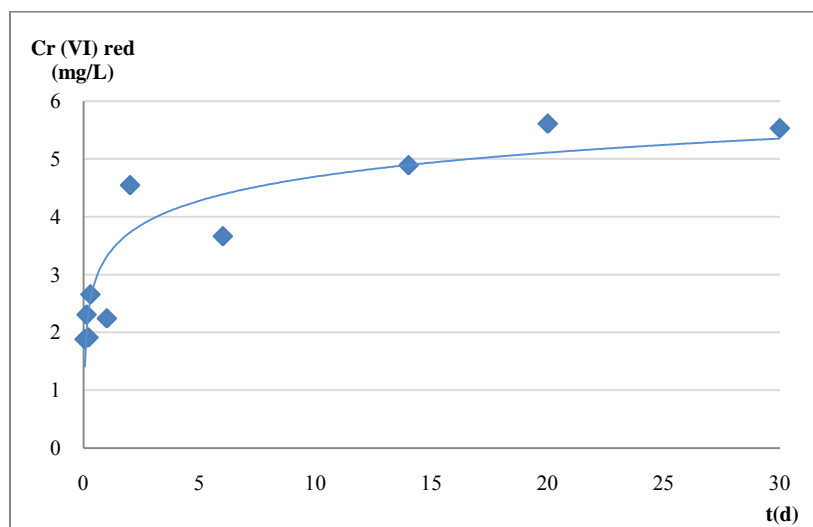
Magnetita	Fe (mg/L)	Área superficial (BET) m <sup>2</sup> /g
996 < 38 μm	3.75	1.4
963, < 38 μm	4.61	2.1
948 < 7 μm	25.6	7.6
Sintética <5 μm	2.09	7.3
Sintética <50nm	5.21	39.3

Existe una relación proporcional de solubilidad con el ASE de las magnetitas, pero sólo dentro de cada categoría (natural o sintética). De estas pruebas se puede resumir que todas las magnetitas muestran estabilidad a un pH ligeramente ácido (desde pH 5) y se decidió en todos los experimentos subsiguientes trabajar a un pH de 6.

## 4.2. Cinéticas de reducción

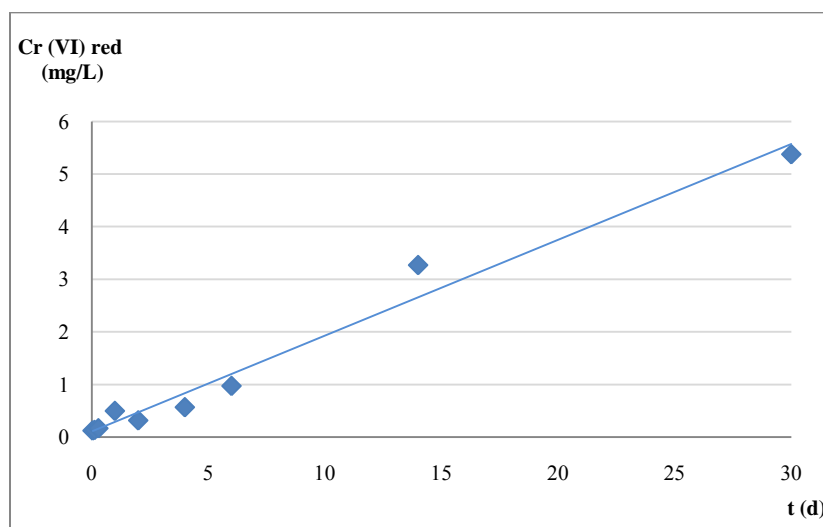
### 4.2.1. Magnetitas sintéticas y Fe(0)

La Figura 4.6 muestra la cinética de reducción de Cr(VI) para la magnetita sintética <50nm, con una reducción relativamente lenta que llega al máximo arriba de los 15 días.



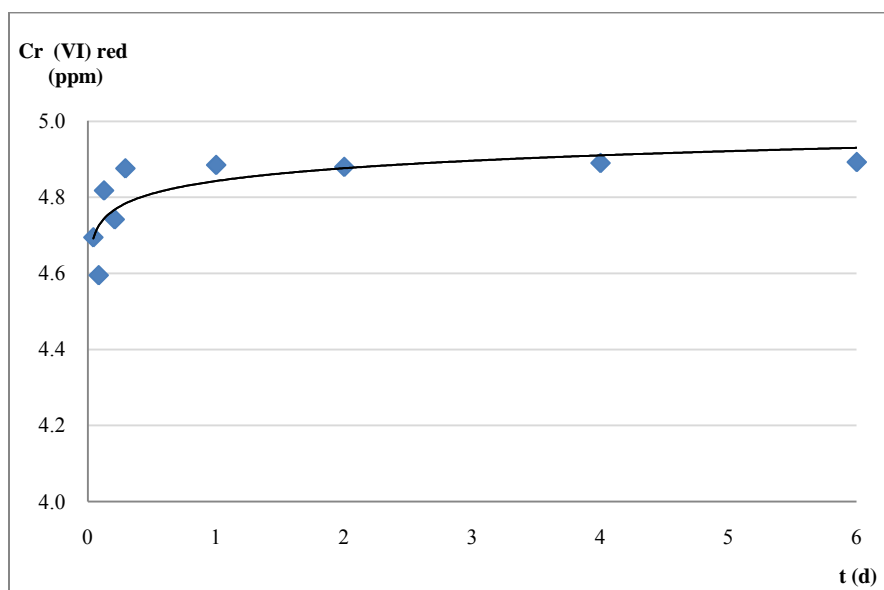
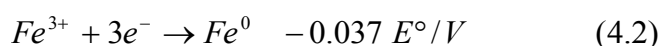
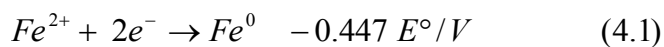
**Figura 4.6.** Cinética de reducción de Cr(VI) con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  <50nm.  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.70\text{mg/L}$  y  $\text{pH}_0 = 6$

La magnetita de <5  $\mu\text{m}$  mostró una velocidad de reducción de Cr(VI) considerablemente más lenta que la de <50 nm (Figura 4.7) aunque, ambas reducen la misma cantidad de Cr(VI) después de treinta días de reacción.



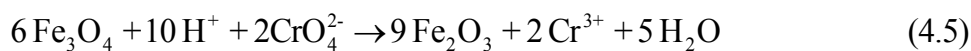
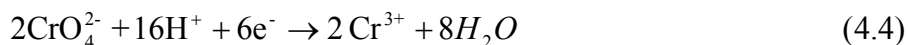
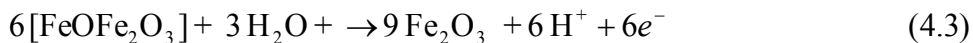
**Figura 4.7.** Cinética de reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  <5 $\mu\text{m}$ ,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.70\text{mg/L}$  y  $\text{pH}_0 = 6$

El alto potencial redox del Fe(0) lo convierte en un excelente agente reductor, como se esperaría y se puede observar en la cinética de reducción que se alcanza un porcentaje de reducción superior al 90% a tres horas de reacción (Figura 4.8). Las posibles semi-reacciones redox que pueden producirse y sus respectivos potenciales son los siguientes:

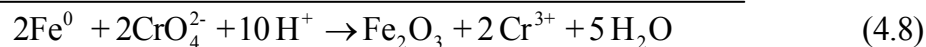
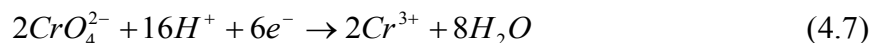
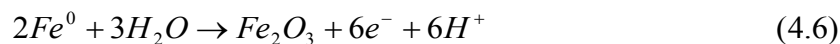


**Figura 4.8.** Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe (0) <math>214\mu\text{m}</math>,  $[\text{Cr (VI)}]_0 = 5.00 \text{ mg/L}$  y  $\text{pH}_0 = 6$

Durante la reacción de reducción del Cr(VI) se produce un incremento considerable de pH conforme transcurre el tiempo, de acuerdo con las siguientes sumas de reacciones que consumen protones:

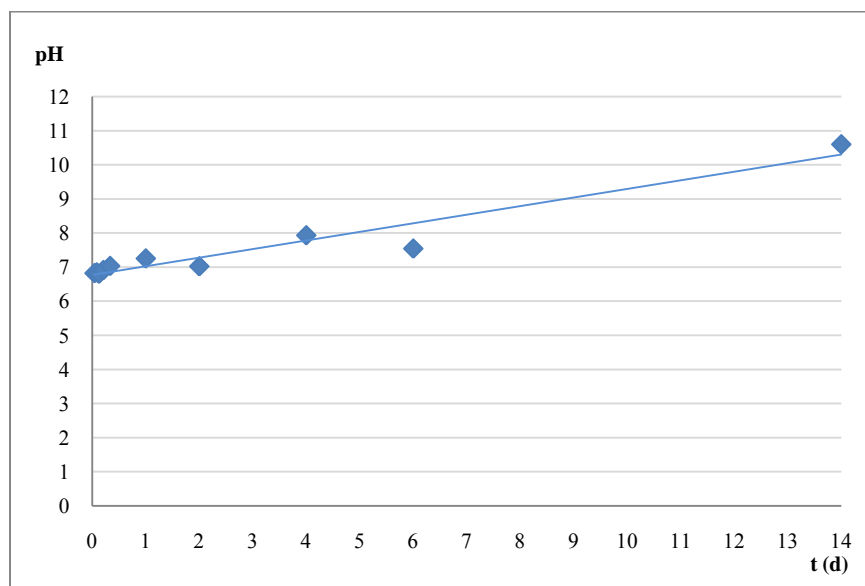


Además:



Como se puede observar, el mecanismo de reducción de Cr(VI), ya sea con magnetita o Fe(0) tiene un consumo muy importante de protones y, además, se observa que en teoría se necesitan 2 moles de Fe(0) para reducir la misma cantidad de Cr(VI) que 6 moles de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo, en la realidad la pasivación de la superficie limita la reducción.

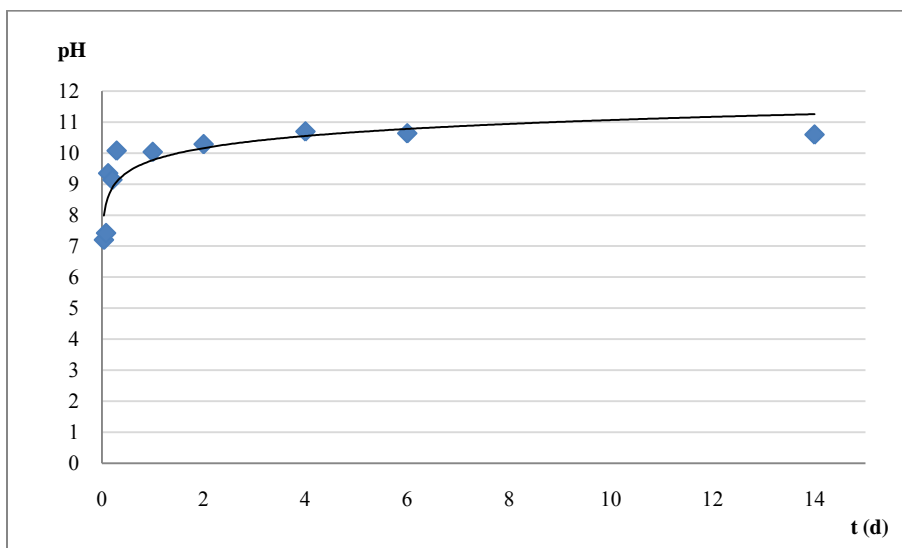
El seguimiento del pH utilizando la magnetita nanométrica mostró una tendencia lineal en el incremento de pH llegando a valores de pH altamente básicos a los 15 días de reacción (Figura 4.9), lo cual también contribuye a la disminución de la velocidad y capacidad de reducción reportadas arriba.



**Figura 4.9.** Variación de pH durante la reducción de Cr(VI) con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <50nm [Cr(VI)]<sub>0</sub> 5.7 mg/L, pH<sub>0</sub> = 6

En el caso del Fe(0) la tendencia sigue de cerca la de la curva de reducción, en la que el aumento de pH es muy rápido (Figura 4.10). Es fácil establecer el momento en que la reacción alcanza el equilibrio ya que el pH se mantiene relativamente constante y alto.

El pH en esta investigación no se controló a un valor fijo en el curso de la reducción pues el objetivo inicial está encaminado a encontrar las condiciones adecuadas para el uso práctico (y optimizado en costos) de estas magnetitas para la reducción del Cr(VI) en ambientes contaminados.



**Figura 4.10.** Variación de pH durante la reducción de Cr(VI) con Fe(0) <math>[Cr(VI)]\_0 = 5. mg/L, pH\_0 = 6</math>

#### 4.2.2. Magnetitas naturales

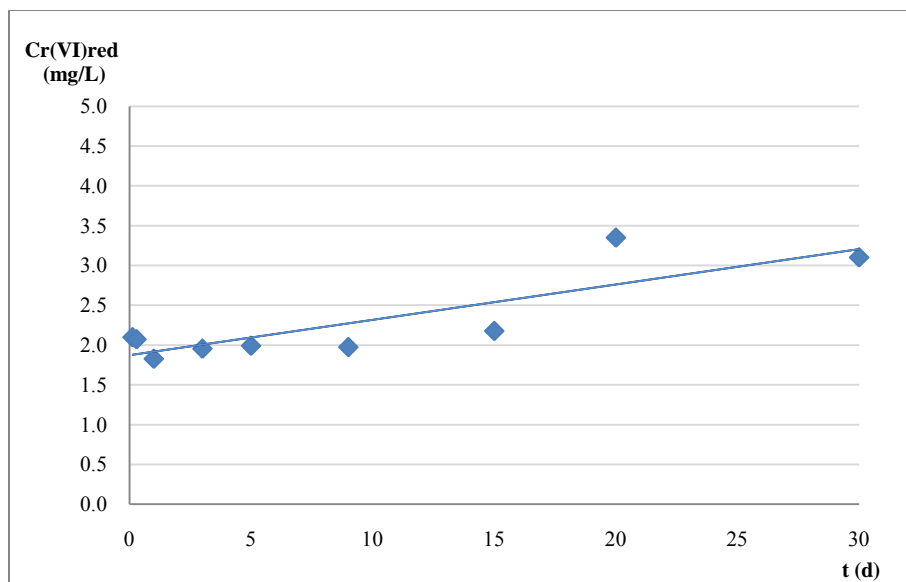
El estudio de la reducción de Cr(VI) con magnetita natural se llevó a cabo principalmente con tres muestras: la 948, 996 y 948 fina.

La reactividad de estas magnetitas se pronostica que sea menor que las sintéticas, ya que su área superficial es menor y al ser de origen natural poseen impurezas (ver Anexo) y se espera ya de inicio cierta pasivación superficial, según se ha reportado con el paso del tiempo en varios trabajos con magnetitas sintéticas. A pesar de esto existe una reactividad significativa como se indica a continuación en las respectivas cinéticas.

La reactividad de la magnetita 996 es baja y su cinética lenta (Figura 4.11). Al llegar a 20 días, alcanza una estabilidad que se puede considerar como un equilibrio pero

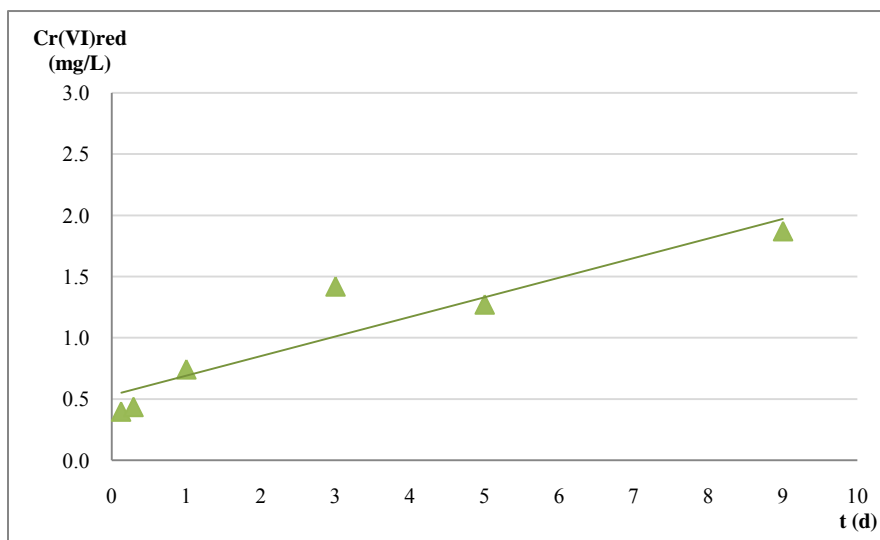


posiblemente si se extiende el tiempo del experimento aumente ligeramente la extensión de la reducción.



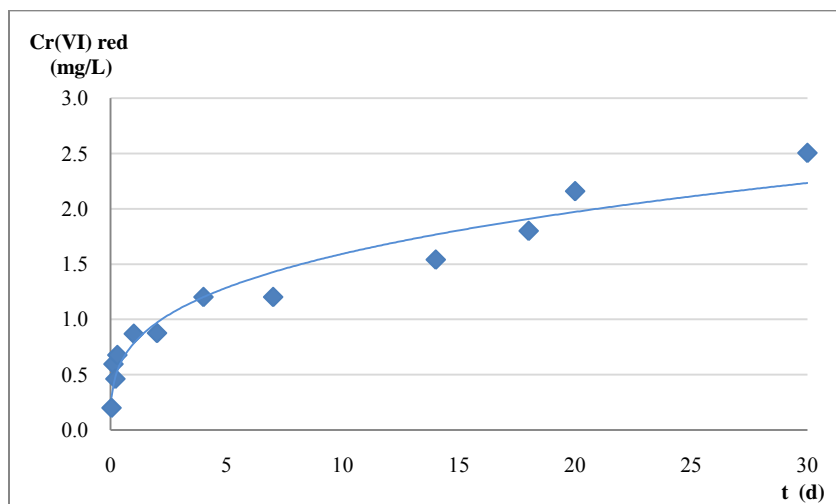
**Figura 4.11.** Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 996  
[Cr(VI)]<sub>0</sub> = 9.9 mg/L, pH<sub>0</sub> = 6

La magnetita 948 presenta una capacidad de reducción menor a la 996 (Figura 4.12) y su cinética es más lenta, a pesar de tener aproximadamente el doble de ASE (3.0 m<sup>2</sup>/g) que la 996 (1.4 m<sup>2</sup>/g) (Figura 4.11). Esto puede deberse a problemas de difusión por agregación de partículas y a diferencias superficiales que provoquen mayor pasivación al oxidarse los iones Fe<sup>2+</sup> de la superficie del mineral.



**Figura 4.12.** Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 948 [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 9.9 mg/L, pH<sub>0</sub> = 6

De manera similar la magnetita natural de menor tamaño 948 fina ( $ASE=7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) presenta una baja capacidad reductora comparada con los productos sintéticos e incluso menor que la 996, logrando sólo un 40% de reducción de Cr(VI) luego de 30 días de reacción (Figura 4.13).



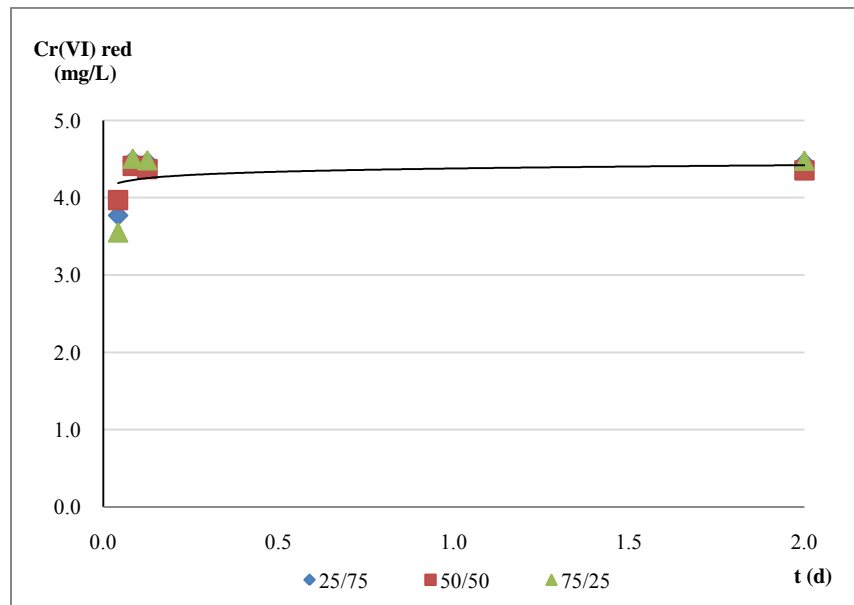
**Figura 4.13.** Cinética de reducción de Cr(VI) con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  948-fina  
[Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.5 mg/L,  $\text{pH}_0$  = 6

#### 4.2.3. Mezclas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$

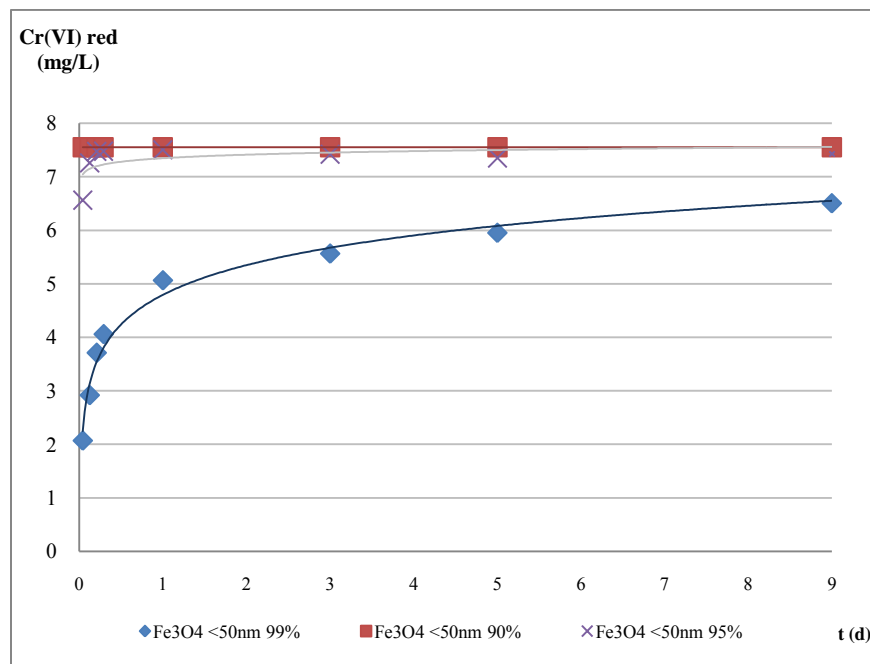
Como se ha mencionado en varias ocasiones existen referencias que indican la posibilidad de potenciar la capacidad reductora de la magnetita mezclándola con  $\text{Fe}(0)$  y, sobre todo, en las cuales existe una proporción óptima de máxima reducción.

La Figura 4.14 muestra los resultados para proporciones de magnetita <50 nm /  $\text{Fe}(0)$  menores a 75% (en peso) (basado en los resultados de Dos Santos et al., 2008), en la cual se observan cinéticas extremadamente aceleradas y, al cabo de tres horas, se redujo prácticamente todo el Cr(VI) presente en solución.

Debido a esto, se decidió investigar proporciones mayores de magnetita, pero aumentando la concentración inicial de Cr(VI) a alrededor de 7.6 mg/L. A proporciones >95% de magnetita comenzó a ocurrir una disminución significativa en la velocidad de reducción (Figura 4.15); a 95%, la reducción completa se alcanzó a las 3 horas y, a 99%, ésta requiere de 9 días para completarse (comparar con los 20 días necesarios para la magnetita < 50nm al 100% – Figura 4.6). Por lo tanto, la proporción óptima de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$  para lograr la reducción de 7.5 mg/L de Cr(VI) se encuentra entre 95% y 99%.

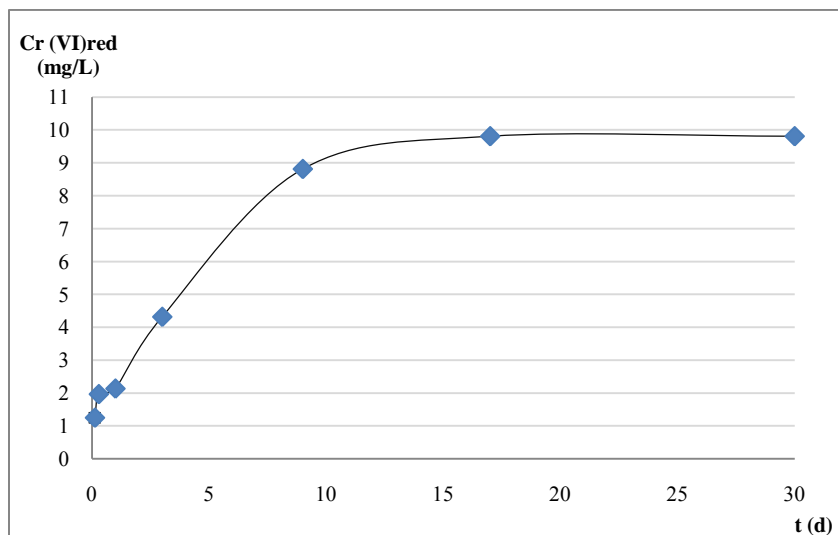


**Figura 4.14.** Cinética de reducción de Cr(VI) a distintas proporciones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <50nm y [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5mg/L



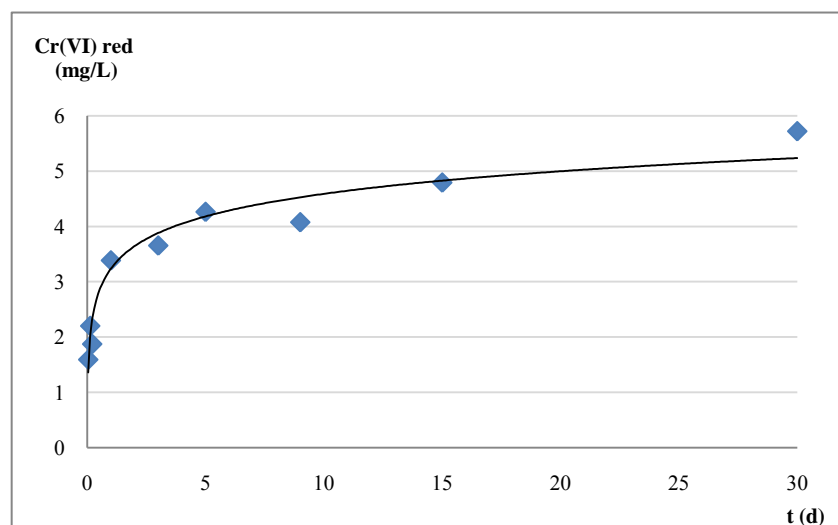
**Figura 4.15.** Cinética de reducción de Cr(VI) a distintas proporciones Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al 90, 95 y 99% <50nm y [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 7.55mg/L

La capacidad reductora de la magnetita 948 fina al 95% se incrementó en un 400% y sucedió lo mismo con la cinética, llegando con facilidad a reducir concentraciones de 10 mg/L de Cr(VI) en 17 días (Figura 4.16).



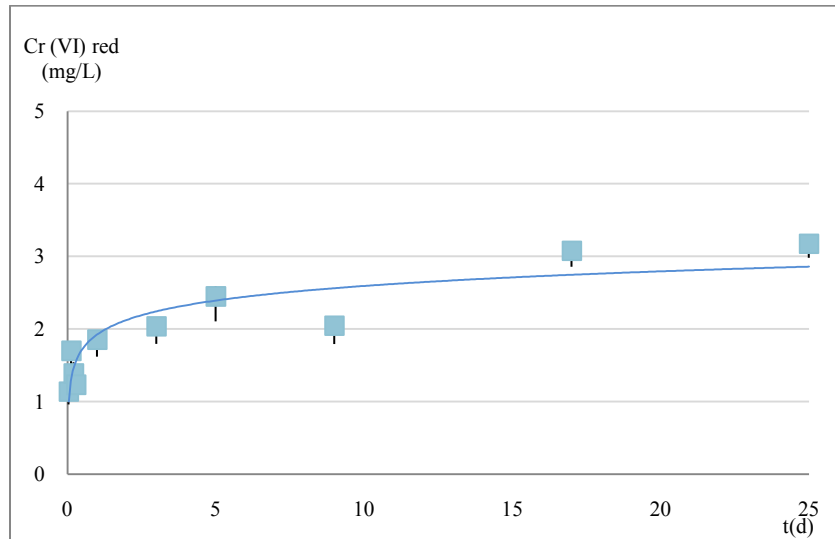
**Figura 4.16.** Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 948-fina al 95%  
[Cr(VI)]<sub>0</sub>= 9.81mg/L

Al mezclar la magnetita 948 fina con 1% de Fe(0), la capacidad reductora se duplicó (Figura 4.17) con respecto a la magnetita sola (Figura 4.13), y la velocidad de reducción también se incrementó.



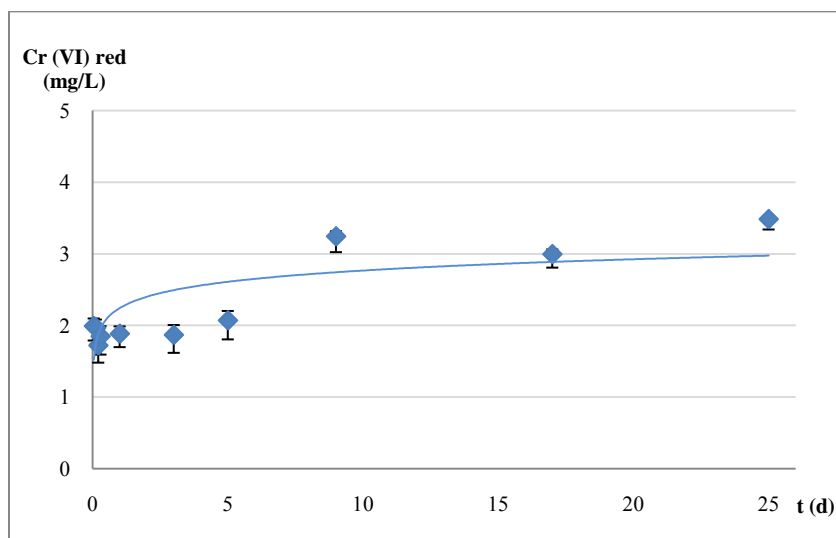
**Figura 4.17.** Cinética de reducción de Cr(VI) con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 948-fina al 99%. [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.85mg/L

Basados en los resultados anteriores, se investigó el potencial para reducir al Cr(VI) de la mezcla con 5% de Fe(0) y las magnetitas naturales más gruesas. En contraste con las magnetitas finas, no se encontró un efecto significativo (Figuras 4.18 y 4.19). Esto sugiere que el Fe(0) presente no es el único responsable del aumento en la capacidad reductora de las mezclas de magnetitas finas con Fe(0).



**Figura 4.18.** Cinética de reducción de Cr(VI) con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  948 al 95%.  $[\text{Cr(VI)}]_0$  9.81mg/L

Se observa, cuando se trabajan proporciones de 5% de Fe(0) en la mezcla con magnetita o proporciones superiores, la formación de un precipitado que no se vio en las reacciones de menor proporción de Fe(0). Éste es retenido por la membrana al momento de filtrar la muestra previa al proceso de desorción de Cr(VI) de la superficie del mineral. Este precipitado probablemente se debe a especies de hidróxido de hierro (III), producto de la oxidación del Fe(0), ya que al pH de trabajo se encontraría precipitado como sólido (Mukhopadhyay et al., 2006).



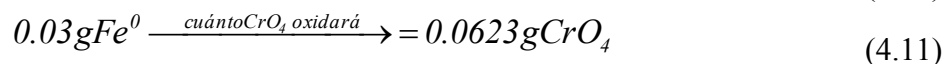
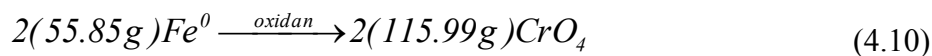
**Figura 4.19.** Cinética de reducción de Cr(VI) con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  996 al 95%.  $[\text{Cr(VI)}]_0$  9.81mg/L

Debido a la alta capacidad reductora que mostró el Fe(0) con anterioridad (Figura 4.8), para descartar totalmente la posibilidad de que sea el Fe(0) en las mezclas el único responsable en la reducción (dado que a esas pequeñas proporciones según la estequiometría de la reacción 4.8, el Fe(0) es capaz de reducir el total de Cr(VI) agregado), se verificó nuevamente la capacidad reductora de este metal pero esta vez en la concentración de sólidos correspondiente al 5% en masa de las mezclas investigadas. Los resultados mostraron una muy baja capacidad reductora, por debajo de 1 mg/L de Cr(VI), lo cual indica que el aumento en la capacidad de las mezclas con magnetita se pudiera deber necesariamente a un mecanismo de acción conjunta del mineral de magnetita y el Fe(0).

Según la ecuación 4.8



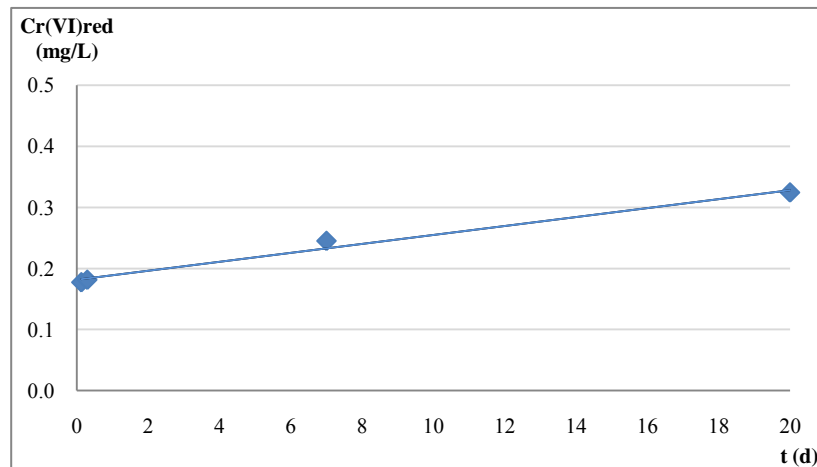
Entonces:



En términos de Cr(VI):

$$0.0623\text{gCrO}_4 \times \frac{51.99\text{gCr(VI)}}{115.99\text{gCrO}_4} = 0.027\text{g Cr(VI)} \quad (4.12)$$

Según la ecuación recientemente citada, la cantidad estequiométrica de Cr(VI) que puede ser reducida teóricamente por el Fe(0) añadido es de 0.027 g, que en los 200 mL empleados corresponde a una concentración de 135 mg/L. Sin embargo, en la cinética se observa una reducción sólo de 0.32mg/L después de 20 días (Figura 4.20), lo cual muestra una baja reactividad y justifica su combinación con magnetita para aumentar considerablemente la capacidad y velocidad de reducción de ambos.



**Figura 4.20.** Cinética de reducción de 10mg/L de Cr(VI) con una masa de Fe(0) correspondiente al 5% de la concentración de sólidos total (6 g/L) en las mezclas con magnetitas (=0.03/200mL)

### 4.3. Análisis cinético

Los resultados anteriores se procesaron utilizando modelos cinéticos sencillos de pseudo-primer, segundo y tercer órdenes con respecto a la concentración de Cr(VI) remanente en solución, para evaluar cuál presenta el mejor desempeño y comparar las velocidades de reacción obtenidas de los sistemas anteriores, en que se emplearon concentraciones iniciales diferentes de Cr(VI). El mecanismo cinético y, por lo tanto, el orden real de las reacciones se pronostica como muy complejo, puesto que están involucrados los sitios superficiales de la magnetita, el Fe(0) y su enlace a aniones cromato, además de la alta concentración de protones requerida (Ecuaciones 4.5 y 4.8). No existen actualmente modelos cinéticos desarrollados que describan las reacciones heterogéneas de oxidación/reducción en la interface mineral/solución acuosa en especial, cuando el mismo mineral funciona como reactivo y no como catalizador y mucho menos en el caso del mecanismo presente, en el que son dos los sólidos involucrados en la transferencia electrónica.

Por lo tanto, luego de aplicar varias leyes empíricas de velocidad se decidió usar la de tercer orden ya que se ajustó de mejor manera a la mayoría de las cinéticas analizadas. La ley de velocidad empírica utilizada para la reducción de Cr(VI) por acción de Fe(II) se detalla a continuación:

La expresión diferencial aproximada aplicada a la reducción de Cr(VI), será la siguiente:

$$\frac{d[Cr(VI)]_{rem}}{dt} = -k[Cr(VI)]^3 \quad (4.13)$$

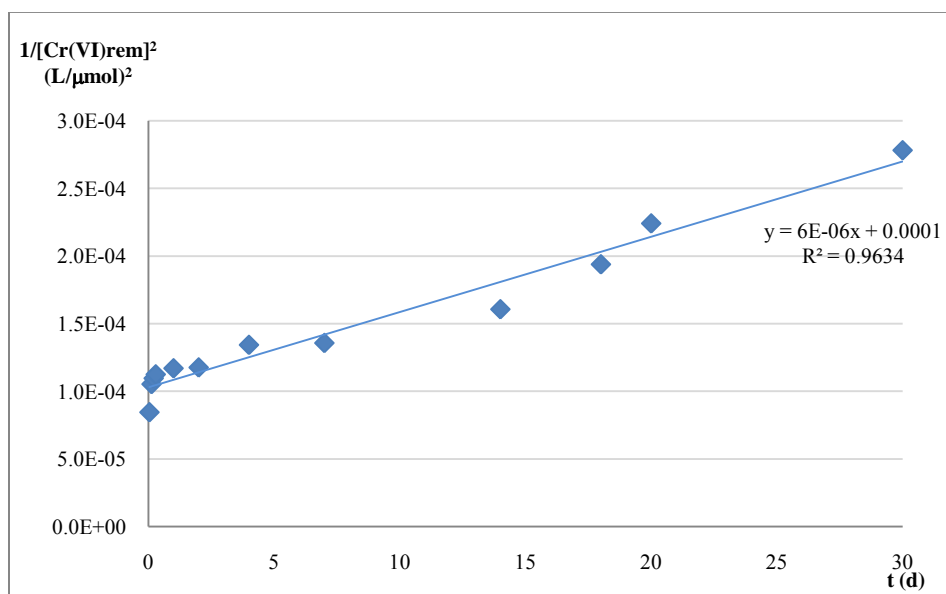
donde:  $[Cr(VI)]_{rem}$  es la concentración de Cr(VI) remanente en  $\mu\text{mol/L}$  presentes en solución luego de la reacción con la magnetita y  $k$  es la pseudo constante de velocidad de tercer orden. Las unidades de esta constante están dadas por  $\text{L}^2/\mu\text{mol}^2 \cdot \text{d}$ .

$$\int_{[Cr_0]}^{[Cr]} \frac{d[Cr(VI)]_{rem}}{[Cr(VI)]^3} = -k \int_0^t dt \quad (4.14)$$

La expresión anterior luego de ser integrada, nos proporciona la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{[Cr(VI)]^2} = \frac{1}{[Cr(VI)]_0^2} + 2kt \quad (4.15)$$

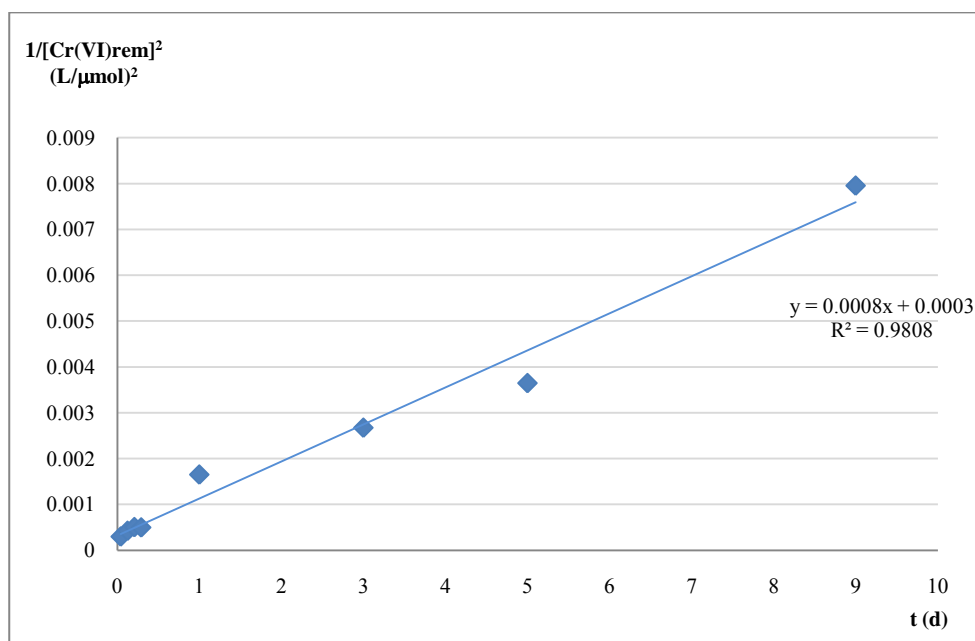
En la Fig. 4.21, se muestra la linealización de los datos obtenidos para la cinética de la magnetita 948-fina obteniéndose un factor de correlación al cuadrado de 0.9634, siendo este mayor que el obtenido al aplicar las ecuaciones de pseudo primer y segundo orden. La constante de velocidad obtenida es de  $3 \times 10^{-6}$ .



**Figura 4.21.** Modelación para una cinética de pseudo-tercer orden aplicado a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  948-fina



La Figura 4.22 muestra como ejemplo el modelo aplicado a la mezcla de magnetita <50 nm al 99%, con una  $R^2$  de 0.98. Sin tratar de interpretar dichas cinéticas aparentes, los valores de las constantes de reacción extraídas de las pendientes de las linealizaciones se utilizarán en la sección siguiente con propósitos comparativos.



**Figura 4.22.** Modelación para una cinética de pseudo-tercer orden aplicado a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  <50nm al 99%

#### 4.4. Discusión final

Como se ha mencionado con anterioridad, existen estudios previos sobre la aplicabilidad del hierro en procesos de remediación de medios acuosos (Moura et al., 2005 a, b; 2006) y de la mezcla de éste con magnetita sintética (Dos Santos et al., 2008). Estos últimos autores encontraron los resultados reportados en la Tabla 4.2, captados a 3 horas de reacción, a valores de pH de 6 en soluciones de 100mg/L de cromo(VI).

Si se comparan los porcentajes de reducción con los resultados obtenidos en el caso de la mezcla de magnetita sintética <50 nm y el hierro del presente trabajo, se tiene cierta similitud con sus resultados. Sin embargo, dada la menor proporción de Cr(VI)/sólidos utilizadas en la presente investigación no se detectó una proporción óptima que diese un máximo de reducción.

La concentración elegida de sólidos de 6 g/L al 99% de magnetita es capaz de reducir 5 mg/L de Cr(VI) en un día (o 0.83 mg de Cr(VI)/g de mezcla) y 6.5 mg/L de Cr(VI) en 9 días (o 1.08 mg de Cr(VI)/g de mezcla) (Figura 4.15). Por otro lado, la mezcla al 95% reduce en 1 hora esta última cantidad de Cr(VI).

**Tabla 4.2.** Porcentaje de reducción de Cr(VI) usando distintas proporciones de magnetita<50nm /Fe(0) en una solución de 100mg/L de Cr(VI).

% de Cr (VI) reducido	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe(0)
15	0
25	85
60	50
65	25
50	90
27	100

Tomado de: Dos Santos et al. (2008)

La Tabla 4.3 muestra los porcentajes reducidos máximos y los tiempos requeridos para mezclas de esta magnetita. Es evidente que el proceso es acelerado a nivel de la interface magnetita/Fe(0), pues ninguno de los dos sólidos por sí mismos (en las proporciones empleadas en las mezclas) tiene la capacidad y velocidad mostradas por las mezclas.

**Tabla 4.3.** Porcentaje de reducción de Cr(VI) usando distintas proporciones de magnetita<50nm /Fe(0)

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe(0) (%)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr (VI) reducido (%)	Tiempo requerido para máxima reducción (d)
0	98	0.125
75	99	0.04
90	99	0.04
95	98	9
99	86	9
100	95	30

En la Tabla 4.4 se comparan los diferentes porcentajes de reducción usando la magnetita 948 fina. Es evidente el incremento en la cinética de la reacción conforme se incrementa el contenido de hierro.

**Tabla 4.4.** Capacidad reductora de diferentes proporciones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 948 fina / Fe(0) en 5ppm de Cr(VI)

(%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Porcentaje de reducción (%)	Tiempo requerido para máxima reducción (d)
0	98	0.125
25	89	0.125
50	87	0.125
75	90	0.125
95	99	17
99	97	30
100	60	30

En la Tabla 4.5 se comparan las mezclas al 95% de las muestras naturales y un experimento en el que se utilizó el equivalente al 5% en masa de Fe(0). Se puede observar que la magnetita 948 fina es la que alcanza la mayor capacidad reductora, por un factor de 3 con respecto a las otras dos, a pesar de que éstas en ausencia de Fe(0) tienen la misma capacidad de reducción baja. Esto apoya el hecho del mecanismo interfacial pues la potencialización de la mezcla es superior en la muestra cuya ASE es también mayor. El Fe(0) por sí solo en la concentración sólida correspondiente tiene una capacidad reductora extremadamente baja (de 0.3mg/L).

**Tabla 4.5.** Capacidad reductora de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al 95% en una solución de Cr(VI) de 10ppm.

Mineral/Elemento	Cr reducido mg/L	Tiempo requerido para máxima reducción (d)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 996	3.2	10
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948	3.1	19
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948 fina	9,81	15
Fe(0) 5% de 6 g/L	0.3	20

Finalmente, la Tabla 4.6 resume las constantes de velocidad obtenidas de las modelaciones de los datos para muestras seleccionadas. Se observa que las constantes de velocidad para la magnetita natural 948-fina se incrementan de acuerdo con el incremento de Fe(0) en la mezcla. En el caso de las sintéticas, la de menor tamaño refleja una cinética mayor a las naturales y el mayor valor de k es para es la de menor tamaño como se suponía.

**Tabla 4.6.** Orden de reacción y constante cinética de velocidad para varias magnetitas

Magnetita	Correlación (R <sup>2</sup> )	Pseudo-orden	k (L <sup>2</sup> /μmol <sup>2</sup> .d)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948-fina	0.964	3	3.00x10 <sup>-6</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -948 fina /Fe(0) 99%	0.900	3	5.00x10 <sup>-5</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -948 fina /Fe(0) 95%	0.914	3	1.50x10 <sup>-4</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948	0.925	3	5.00x10 <sup>-7</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 948/Fe(0) 95%	0.863	3	5.00x10 <sup>-7</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 996	0.682	3	4.50x10 <sup>-7</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 996/Fe(0) 95%	0.832	3	5.00x10 <sup>-7</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm	0.970	3	7.60x10 <sup>-3</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm /Fe(0) 99%	0.980	3	4.00x10 <sup>-4</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <50nm /Fe(0) 95%	0.013	3	1.65x10 <sup>-2</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> < 5μm	0.846	3	1.05x10 <sup>-5</sup>

Se observó que en su mezcla con 1% de Fe(0), la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <50nm presenta una disminución en el valor de k. esto se puede deber a algún error experimental, puesto que todas las mezclas a mayores proporciones de Fe(0) (Sólo se presentan en la tabla los resultados de las de 5 y 1% por motivos comparativos) mostraron un incremento en varios órdenes de magnitud. La baja correlación obtenida se debe a que la velocidad de reducción fue tan alta, que sólo se colectaron datos en la parte lineal máxima de la cinética y, por lo tanto, no hay suficientes datos a tiempos muy cortos para validar el modelo de pseudo-tercer orden elegido. Finalmente, se observa que las constantes de velocidad para las mezclas con magnetitas naturales gruesas (948 y 996) permanecieron bajas y constantes (del orden de 10<sup>-7</sup>).

## CAPÍTULO 5

---

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **5.1. Conclusiones**

De acuerdo a con el primer objetivo planteado de investigar la reactividad superficial de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de origen natural hacia el  $\text{Cr(VI)}$ , se observa un incremento en la reactividad del mineral magnetita al disminuir el tamaño de partícula. Este efecto se pudo verificar tanto en los experimentos de solubilidad como en las cinéticas de reducción.

La magnetita muestra una solubilidad mínima a valores de pH por encima de 5, sin embargo, por debajo de este valor se incrementa considerablemente. Por lo tanto, con un  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  igual a 6, se reduce el efecto de esta propiedad sobre las muestras del mineral.

Las muestras de magnetita presentaron cinéticas de reducción de  $\text{Cr(VI)}$  lentas, las cuales posteriormente se ajustaron con fines comparativos a una pseudo-cinética de 3<sup>er</sup> orden (Ec. 4.15). Las muestras sintéticas requirieron de 30 días para llegar al equilibrio pero fueron capaces de reducir 5.5 mg/L de  $\text{Cr(VI)}$  añadidos a ese pH en concentraciones de sólidos (Cs) de 6 g/L. Sus velocidades de reducción variaron con valores de k desde  $1.05 \times 10^{-5}$  a  $7.6 \times 10^{-3}$  ( $\text{L}^2 / \mu\text{mol}^2 \cdot \text{d}$ ), siendo éstas las más rápidas según el modelo aplicado. Las magnetitas naturales, en contraste, sólo fueron capaces de reducir aproximadamente la mitad de esa concentración de  $\text{Cr(VI)}$  después de 30 días de agitación, con un valor de k igual a  $3 \times 10^{-6}$  ( $\text{L}^2 / \mu\text{mol}^2 \cdot \text{d}$ ) para la magnetita 948-fina, al mismo pH y Cs. La lentitud y bajas capacidades de reducción de  $\text{Cr(VI)}$  encontradas experimentalmente se deben aparentemente a una pasivación superficial, en la que, la disponibilidad del  $\text{Fe(II)}$  estructural responsable de la reducción del  $\text{Cr(VI)}$  se agota, y el nuevo hidróxido de  $\text{Cr(III)}$  formado se deposita en la superficie de la magnetita.

Con respecto al segundo objetivo planteado, la influencia del hierro metálico en la capacidad reductora de la magnetita se refleja en la mezcla de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con

$\geq 1\%$  (en masa) de Fe(0), el que potenció drásticamente la reducción de Cr(VI) pero solamente para las magnetitas finas, tanto en capacidad como en velocidad. El modelo cinético aplicado reflejó este hecho, especialmente con la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 948-fina, en la que se nota un incremento en el valor de k al aumentar la cantidad de Fe(0) añadida (Tabla 4.6). Con la magnetita sintética <50nm, se presentó la misma tendencia; sin embargo, la mezcla con 1% de Fe(0) difiere con el comportamiento, pero puede deberse a situaciones netamente experimentales así como al hecho de que el modelo es aproximado ya que no se tomó en cuenta la interacción Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe(0) en su cálculo.

Las mezclas con 1% de Fe(0) de la magnetita sintética de 40 m<sup>2</sup>/g y de la natural de 7.6 m<sup>2</sup>/g mostraron capacidades de reducción de 5.5-6.5 mg/L de Cr(VI) a los mismos valores de pH y Cs, en 9 y en 30 días, respectivamente. En el caso de las magnetitas naturales gruesas de 1.4 a 3.0 m<sup>2</sup>/g, el aumento de la concentración de Fe(0) a 5% (en masa), produjo un incremento en la velocidad de reducción del Cr(VI) (aproximadamente al doble), pero no en la capacidad total.

A pesar de la gran reactividad y potencial de reducción del Fe(0), se descartó que el aumento de reactividad observado en las mezclas se deba a la acción únicamente de este metal en dichas mezclas, por las siguientes evidencias: (i) El Fe(0) por sí solo en la Cs correspondiente a las mezclas con magnetitas de 5% (en masa) produjo una reducción mínima de Cr(VI); (ii) solamente las magnetitas finas, es decir, aquellas de ASE relativamente alta, mostraron aumentos de reactividad considerables al mezclarse con Fe(0); y (iii) estequiométricamente el máximo de Cr(VI) reducible por las masas de Fe(0) empleadas en las mezclas de 1-5% (de una Cs total de 6 g/L) de Fe(0) es muy inferior al esperado teóricamente.

Con base en el punto (ii), se concluye que el mecanismo de reducción en las mezclas magnetita/Fe(0) con bajas proporciones de este último, se lleva a cabo por un proceso en el que juega un papel esencial la interface mineral sólido/fase acuosa, en el que la asociación íntima de ambos sólidos crea un efecto catalizador y elimina la pasivación superficial que ocurre en las magnetitas puras.

La mezcla mecánica de las distintas muestras de magnetita con Fe(0) según los resultados obtenidos, parece ser un método eficiente para producir combinaciones de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$  de mayor eficiencia en la reducción de Cr(VI).

Respecto a la hipótesis planteada, se puede establecer que sí existe una relación directamente proporcional entre la disminución del área superficial y el aumento de la reactividad tanto en adsorción como en reducción. Además de la existencia de un porcentaje entre el 1 y 5% de hierro que causa un incremento adicional de la capacidad reductora de la mezcla,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(0)$  con respecto a dichos componentes por separado.

## **5.2. Recomendaciones**

Los resultados de esta investigación, demuestran que es posible utilizar magnetitas naturales para la remediación de aguas y suelos contaminados con Cr(VI), combinándolas con pequeñas proporciones de Fe(0). Aunque este efecto se observó sólo en la magnetita natural más fina, se recomienda investigar con más detalle el efecto potencial de mayores proporciones de Fe(0), en las magnetitas naturales más gruesas, para elaborar recomendaciones útiles del uso de este procedimiento de reducción de Cr(VI).

Además, es recomendable determinar los mecanismos detallados de esta reacción superficial y, sobre todo, las condiciones de rendimiento óptimo para que ocurra dicha reacción, pues la precipitación del Cr(III) sobre la superficie de la magnetita y el agotamiento del Fe(II) superficial en ésta, tiende a pasivarla rápidamente y, por tanto, a detener la reacción.

Así mismo, se deben investigar los detalles macroscópicos y moleculares de este interesante proceso sinérgico, para entender y optimizar las condiciones de reactividad. Además de determinar las relaciones óptimas Cr(VI)/magnetita+Fe(0) en función del pH y del tamaño de partícula de la magnetita, así como estudiar el mecanismo de reducción involucrado y el proceso de mezclado.

## ANEXO

En esta sección se muestran los resultados de análisis EDS\* para las muestras de magnetita. Se puede observar que las Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> naturales poseen contenidos importantes de aluminio, en menor proporción silicio y finalmente trazas de otros cationes. Estos elementos pueden ser parte de minerales asociados a la magnetita o su entorno geológico.

Es justo proponer que la existencia de minerales o simplemente óxidos de metales como Al Si o Ca pueden influenciar en la reactividad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Tabla 1. Resultados de análisis EDS para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> natural 963

Muestra 963									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1		2							98
2		4.8							95.2
3		1.5	0.4						98.1
4	1	2.4	3.3						93.2
5		1.6							98.4
6	0.9	2.6	3.9						92.6
7		1.7	0.3						97.9
8		2.4	1.1						96.5
9		1.9					0.3		97.8
10		2.2							97.8
11		3	0.3						96.8
12		5.8							94.2
13		2.1	0.6						97.3
14		2.3	1.1						96.6
15		17.1	3.1		6.8				73
16		13.6			5.7				80.8
17		9.5	1.4						89.1
18		2.2	0.3						97.5
19		5	2.7						92.3
20		10.7							89.3



Tabla 2. Resultados de análisis EDS para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> natural 948

Muestra 948									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1		6.2	1.9						91.9
2		1.6	0.9						97.5
3		3.4	1.4						95.2
4		0.9							99.1
5		0.3	0.4						99.3
6		9	3						88
7		5.3	2.4						92.3
8		12.1							87.9
9		9.2							90.8
10		12.8	4.9						82.3
11		15.8							84.2
12		30.6							69.4
13		18.5							81.5

Tabla 3. Resultados de análisis EDS para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> natural 996

Muestra 996									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1		4.2							95.8
2		5.5							94.5
3		5							95
4		10.9			9.3				79.8
5		12.6			4				83.4
6		1.5							98.5
7		1.8							98.2
8		2.1	2.2						95.7
9	0.9	1.9	2.3						94.9
10		1.6							98.4
11		2.4							97.6
12		2.2	1.5						96.3
13		1.4	1.1		86				11.4
14		12.1							87.9
15	1.6	4.3	14	2.6					77.5
16	5.1	6.4	25.9	1.5		2.2			58.9
17		1	1.4		84.8				12.7
18		9.1							90.9
19		6.6							93.4

Tabla 4. Resultados de análisis EDS para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> natural 948-fina

Muestra 948 - fina									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1		2							98
2		4.8							95.2
3		1.5	0.4						98.1
4	1	2.4	3.3						93.2
5		1.6							98.4
6	0.9	2.6	3.9						92.6
7		1.7	0.3						97.9
8		2.4	1.1						96.5
9		1.9							97.8
10		2.2							97.8

Las muestras sintéticas también presentan cantidades importantes de Al, sobre todo para <5µm. En este caso, no se puede justificar su presencia pues se desconoce el procedimiento de síntesis.

Tabla 5. Resultados de análisis EDS para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comercial <5µm

Muestra < 5 µm									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1		5.8							94.2
2		7.5							92.5
3		14.5							85.5
4		5.2							94.8
5		5.4							94.6
6		1.3							98.7
7		1.3							98.7
8		1.9							98.1
9		4.8							95.2
10		3.8							96.2
11		1.2							98.8
12		3.4							96.6

Tabla 6. Resultados de análisis EDS para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comercial <50nm

Muestra < 50 nm									
Spot No.	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	S	Na	Fe
1									100
2									100
3		3.4							96.6
4									100
5									100
6									100
7		4.4							95.6
8		3.8							96.2
9									100
10									100
11									100
12		2.4							97.6

\* Los resultados de EDS fueron donados por M. en C. Salazar-Camacho.

## REFERENCIAS

- Abramovitch R. A., ChangQing L., Hicks E., Sinard J. 2003. *In situ* remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy. *Chemosphere*. 53 (9): 1077-1085.
- ATSDR. 1997. ATSDR's Toxicological Profiles: Chromium. *Agency for Toxic Substances and Disease Control. Lewis Publishers, CRC Press, Inc.* Boca Raton, Florida.
- AWWA, APHA, WEF. 1998. Standard methods for the examination of water and waste water. 20<sup>th</sup> ed. *American Public Health Association.* Washington, DC.
- Barceloux D. G. 1999. Chromium. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 37: 173–194.
- Berdunov N., Murphy S., Mariotto G., Shvets I. V. 2004. Atomically resolved spin-dependent tunneling on the oxygen-terminated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111). *Phys. Rev. Lett.* 93 (5): 057201-1 - 057201-4.
- Berger P., Adelman N. B., Beckman K. J., Campbell D. J., Ellis A. B., Lisensky G. C. 1999. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. *Journal Chemical Education.* 76 (7): 943-948.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., 1997. *In-situ* remediation of Cr(VI) contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. *Environmental Science Technology.* 31: 3348–3357.
- Costa M., Klein C. B. 2006. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Crit. Rev. Toxicol.* 36: 155–163.
- Cotton F. A., Wilkinson G. 1999. Advanced inorganic chemistry. *Wiley.* New York.
- Davis J. A., Leckie J. O. 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.* 74: 32-43.
- Dos Santos F., Domingos J., Moura F. C. C., Lago R., Murad E. 2008. Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants. *Chemosphere.* 71: 90-96.
- Eary L. E., Rai D. 1987. Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Env. Sci. Technol.* 21: 1187-1193.

- EPA. Method 1639. 1996. Determination of trace elements in ambient waters by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption. *US EPA*. Washington DC.
- EPA. Method 1669. 1996. Sampling ambient water for determination of metals at EPA water quality criteria levels. *US EPA*. Washington DC.
- EPA. Method 3060A. 2000. Alkaline digestion for hexavalent chromium. SW-846: test methods for evaluating solid waste; physical/chemical methods. *US EPA* Washington DC.
- Gokon N., Ohara T. 2002. The magnetic coagulation reaction rates for the aqueous ferrite formation reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 238: 47-55.
- Greenwood N. N., Earnshaw A. 1998. Chemistry of the elements. *Butterworth Heinemann*. Reino Unido.
- Gupta N., Fox T. C. 1999. Hydrogeologic modeling for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*. 68: 19-39.
- Gutiérrez–Ruiz M. E., Villalobos–Peñalosa M., Miranda J. 1990. Chromium pollution evaluation in groundwaters of north Mexico City. *Contam. Ambient*. 6: 5-18.
- He Y. T., Traina S. J. 2005. Cr(VI) Reduction and immobilization by magnetite under alkaline conditions: The role of passivation. *Environmental Science Technology*. 39: 4499-4504.
- IARC. 1990. International Agency for Research on Cancer. Chromium, Nickel and Welding Fumes. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. 1 (49). Lyon, Francia.
- Komulski M. 2009. Compilation of PZC and IEO of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in Colloid and Interface Science*. 152: 14-25.
- Kosann M. K. 2002. Quantitative aspects of contact allergy to chromium and exposure to chrome-tanned leather. *Contact. Dermat*. 47: 127–134.
- Langmuir D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. *Prentice Hall*. New Jersey.

- Leland J. K., Bard A. J. 1987. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *J. Phys. Chem.* 91: 5076–5083.
- Liu W., Chaspoul F., Botta C., De Méo M., Gallice P. 2010. Bioenergetics and DNA alteration of normal human fibroblasts by hexavalent chromium. *Environmental Toxicology and Pharmacology.* 29: 58-63.
- Liu X. M., Fu S. Y., Xiao H. M. 2006. Fabrication of octahedral magnetite microcrystals. *Material Letters.* 60: 2979-2983.
- Millot F., Niu Y. 1997. Diffusion of O-18 in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: An experimental approach to study the behavior of minority defects in oxides. *J. Phys. Chem. Solids.* 58: 63–72.
- Mohan D., Pittman Jr. C. U. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials.* 137 (2): 762-811.
- Moura F. C. C, Araujo M. H., Costa R. C. C., Fabris J. D., Ardisson J. D., Macedo W. A., Lago R.M. 2005a. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe(0)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. *Chemosphere.* 60 (8): 1118–1123.
- Moura F. C. C., Oliveira G. C., Araujo M. H., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., Lago R. M. 2005b. Formation of highly reactive species at the interface Fe<sup>0</sup>–iron oxides particles by mechanical alloying and thermal treatment: potential application in environmental remediation processes. *Chem. Lett.* 34 (8): 1172–1173.
- Moura F. C. C., Oliveira G. C., Araujo M. H., Ardisson J. D., Macedo W.A.A., Lago R. M. 2006. Highly reactive species formed by interface reaction between Fe<sup>0</sup>–iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications. *Appl. Catal. A–Gen.* 307: 195–204.
- Moura F. C. C., Araujo M. H., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., Albuquerque A. S., Lago R. M. 2007. Investigation of the solid state reaction of LaMnO<sub>3</sub> with Fe(0) and its effect on the catalytic reactions with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Brazil. Chem. Soc.* 18: 322–329.
- Mukhopadhyay B., Sundquist J., Schmitz R. J. 2007. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). *Journal of Environmental Management.* 82 (1): 66-76.
- Myers D. 1999. Surfaces, interfaces and colloids: Principles and application. *John Wiley & Sons, Inc.* New York.

- Nedkov I., Merodiisska T., Slalov L., Vandenberghe R. E., Kusano Y., Takada J. 2006. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300: 358–367.
- Pang S. C., Chin S. F., Anderson M. A. 2007. Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential. *Journal of Colloid and Interface Science*. 311: 94-101.
- Parks J. L., McNeill L., Frey M. 2004. Determination of total chromium in environmental water samples. *Water Research*. 38: 2827-2838.
- Prieto F., Rodríguez J. A., Castañeda A., Barrado E. 2002. Síntesis hidrotermal de ferritas de plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera. *Rev. LatinAm. Met. Mat.* 22: 26-37.
- Puls R. W., Paul C. J., Powell R. M. 1999. The application of *in situ* permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: A field test. *Applied Geochemistry*. 14 (8): 989-1000.
- Rai D. 1988. Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Tech.* 22: 972-977.
- Rai D., Eary L. E., Zachara J. M. 1989. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.* 86: 15–23.
- Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., Nolting F., Lüning J., Sthöhr J., White R. L. 2001. Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*. 64 (21).
- Rivas-Sánchez M. L. 2007. Nanopartículas de óxidos magnéticos formadas en ambientes naturales (yacimientos de hierro en América Latina): Efecto del tamaño de grano y fases minerales de transformación en sus propiedades magnéticas. Tesis de Maestría. UNAM.
- Rivas-Sánchez M. L. 2009. Natural magnetite nanoparticles from an iron-ore deposit: size dependence on magnetic properties. *Earth Planet Space*. 61: 151-160.
- Shavel A. 2007. Iron/Iron oxide core/shell Nanocubes. *Advanced Functional Materials*. 17: 3870-3876.
- Shebanova O., Lazor P. 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*. 174: 424-430.

- Sikora E., Macdonald D. D. 2000. The passivity of iron in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid I. General electrochemical behavior. *J. Electrochem. Soc.* 147: 4087–4092.
- Sposito G. 2004. The surface chemistry of natural particles. Oxford University Press. New York.
- Sun J., Zhou S., Hou P., Yang., Weng J., Li X., Li M. 2006. Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research*. Part A: 336-341.
- Sun Z., Su F., Forsling W., Samskog P. O. 1997. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*. 197: 151-159.
- Thapa D., Palkar V. R., Kurup M. B., Malik S. K. 2004. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*. 58: 2692-2694.
- Vankar P. S. 2008. Phyto-remediation of chrome-VI of tannery effluent by *Trichoderma* species. *Desalination*. 222: 255-262.
- Villalobos –Peñaloza M. 1987. Métodos para el análisis de cromo y su aplicación en la caracterización de residuos sólidos industriales. Tesis de licenciatura. UNAM.
- White A. F., Peterson M. L., Hochella Jr. 1994. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58: 1859-1875.
- Wilkin R. T., Su C. M., Ford R. G., Paul C. J. 2005. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zero valent iron permeable reactive barrier. *Environ. Sci. Technol.* 39: 4599–4605.
- Yuan C., Chiang T. S. 2006. The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barriers. *Chemosphere*. 67 (8): 1533-1542.
- Zachara J. M., Girvin D. C., Schmidt R. L., Resh C. T. 1987. Chromate adsorption on amorphous iron hydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* 21: 589-594.