



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“PREPARACION DE MAGNETITA/SÍLICE A PARTIR DE CASCARA DE  
ARROZ”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**VÍCTOR HUGO REYES RODRÍGUEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS

**VOCAL:** Profesor: JOSÉ AGUSTÍN GARCIA REYNOSO

**SECRETARIO:** Profesor: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES |

**1er. SUPLENTE:** Profesor: CARLOS COSIO CASTAÑEDA

**2° SUPLENTE:** Profesor: ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
(CCADET), UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

\_\_\_\_\_  
**DRA. NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

\_\_\_\_\_  
**DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN**

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_  
**VÍCTOR HUGO REYES RODRÍGUEZ**

## Índice de contenido.

<b>1.</b>	<b>Introducción.</b> _____	<b>2</b>
<b>1.1.</b>	<b>Planteamiento del problema.</b> _____	<b>2</b>
<b>1.2.</b>	<b>Hipótesis.</b> _____	<b>7</b>
<b>1.3.</b>	<b>Objetivos.</b> _____	<b>7</b>
<b>1.3.1.</b>	<b>Objetivo general.</b> _____	<b>7</b>
<b>1.3.2.</b>	<b>Objetivos particulares.</b> _____	<b>7</b>
<b>1.4.</b>	<b>Justificación.</b> _____	<b>8</b>
<b>2.</b>	<b>Antecedentes.</b> _____	<b>10</b>
<b>2.1.</b>	<b>Arsénico y su remediación.</b> _____	<b>10</b>
<b>3.</b>	<b>Marco teórico.</b> _____	<b>13</b>
<b>3.1.</b>	<b>Magnetita.</b> _____	<b>13</b>
<b>3.2.</b>	<b>Sílice.</b> _____	<b>14</b>
<b>3.3.</b>	<b>Sílice cristalina, Zeolitas.</b> _____	<b>15</b>
<b>3.4.</b>	<b>Silicalita-1.</b> _____	<b>18</b>
<b>3.5.</b>	<b>Sílice obtenida de cáscara de arroz.</b> _____	<b>18</b>
<b>4.</b>	<b>Técnicas de caracterización.</b> _____	<b>21</b>
<b>4.1.</b>	<b>Fluorescencia de rayos X (FRX).</b> _____	<b>21</b>
<b>4.2.</b>	<b>Reducción a temperatura programada.</b> _____	<b>21</b>
<b>4.3.</b>	<b>Difracción de rayos X (DRX).</b> _____	<b>22</b>
<b>4.4.</b>	<b>Espectroscopia RAMAN.</b> _____	<b>23</b>
<b>4.5.</b>	<b>Adsorción volumétrica de nitrógeno.</b> _____	<b>24</b>
<b>4.5.1.</b>	<b>Área superficial.</b> _____	<b>24</b>
<b>4.5.2.</b>	<b>Tamaño y volumen de poro.</b> _____	<b>25</b>
<b>5.</b>	<b>Procedimiento experimental.</b> _____	<b>27</b>

<b>5.1.</b>	<b>Preparación del gel de sílice.</b>	<b>27</b>
<b>5.2.</b>	<b>Preparación de magnetita.</b>	<b>28</b>
<b>5.3.</b>	<b>Preparación de magnetita/sílice (parte I).</b>	<b>28</b>
<b>5.3.1.</b>	<b>Resultados. Fluorescencia de rayos X (FRX).</b>	<b>29</b>
<b>5.3.2.</b>	<b>Resultados. Reducción a temperatura programada (TPR).</b>	<b>30</b>
<b>5.3.3.</b>	<b>Resultados. Difracción de rayos X (DRX).</b>	<b>31</b>
<b>5.3.4.</b>	<b>Separación magnética.</b>	<b>33</b>
<b>5.4.</b>	<b>Preparación de magnetita/sílice (parte II).</b>	<b>34</b>
<b>5.4.1.</b>	<b>Resultados. Fluorescencia de rayos X (FRX).</b>	<b>34</b>
<b>5.4.2.</b>	<b>Resultados. Reducción a temperatura programada (TPR).</b>	<b>35</b>
<b>5.4.3.</b>	<b>Resultados. Difracción de rayos X (DRX).</b>	<b>36</b>
<b>5.4.4.</b>	<b>Resultados. Espectroscopia Raman.</b>	<b>37</b>
<b>5.4.5.</b>	<b>Resultados. Propiedades superficiales.</b>	<b>39</b>
<b>5.4.6.</b>	<b>Separación magnética.</b>	<b>40</b>
<b>5.5.</b>	<b>Pruebas de adsorción de arsénico.</b>	<b>41</b>
<b>5.5.1.</b>	<b>Resultados. Pruebas de adsorción de arsénico.</b>	<b>42</b>
<b>6.</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>44</b>
	<b>Bibliografía y referencias.</b>	<b>45</b>

## Índice de Figuras y tablas

<b>Figura 1.1</b>	<b>Principales estados de la República Mexicana afectados por altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas. ...</b>	<b>2</b>
<b>Figura 1.2</b>	<b>Rutas de exposición y daños a la salud en el ser humano. ....</b>	<b>3</b>
<b>Figura 1.3</b>	<b>Principales tecnologías de remediación de aguas contaminadas con arsénico. ....</b>	<b>5</b>
<b>Figura 3.1</b>	<b>Estructura química de la magnetita. ....</b>	<b>13</b>
<b>Figura 3.2</b>	<b>Estructuras de sílice dependiendo de la compartición de vértices. ....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 3.3</b>	<b>Estructuras cristalinas de Zeolitas con diferentes tamaños y tipos de canales. ....</b>	<b>16</b>
<b>Figura 3.4</b>	<b>Síntesis de sílice mesoporosa mediante agentes tensoactivos. ....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 5.1</b>	<b>Perfiles TPR. ....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 5.2</b>	<b>Difracción de rayos X para las muestras magnetita/sílice primera parte. ....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 5.3</b>	<b>Separación magnética. ....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 5.4</b>	<b>TPR para las muestras A1, B1, A2 y B2. ....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 5.5</b>	<b>Difracción de rayos X para las muestras segunda parte experimental. ....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 5.6</b>	<b>Espectros Raman. ....</b>	<b>38</b>

<b>Figura 5.7</b>	<b>Micrografías de las muestras A1, A2, B1 y B2. ....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 5.8</b>	<b>Propiedades superficiales. ....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 5.9</b>	<b>Separación magnética. ....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 5.10</b>	<b>Espectros UV-visible de la curva patrón. ....</b>	<b>42</b>
<b>Tabla 5.1</b>	<b>Cantidad de Cloruros utilizados para la síntesis de magnetita en cada muestra. ....</b>	<b>29</b>
<b>Tabla 5.2</b>	<b>Resultados del análisis químico por fluorescencia de rayos X. ....</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 5.3</b>	<b>Análisis comparativo real y teórico calculado de hierro, contenido en las muestras. ....</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 5.4</b>	<b>Datos cristalográficos de magnetita y hematita (JCPDS). ....</b>	<b>32</b>
<b>Tabla 5.5</b>	<b>Resultados del análisis químico por fluorescencia de rayos X. ....</b>	<b>34</b>
<b>Tabla 5.6</b>	<b>Análisis comparativo real y teórico calculado de hierro, contenido en las muestras de la segunda parte experimental. ....</b>	<b>35</b>
<b>Tabla 5.7</b>	<b>Frecuencias Raman reportadas por los óxidos de hierro: magnetita y hematita. ....</b>	<b>38</b>
<b>Tabla 5.8</b>	<b>Resultados de la adsorción volumétrica de nitrógeno sobre las muestras. ....</b>	<b>40</b>
<b>Tabla 5.9</b>	<b>Resultados del análisis cuantitativo de adsorción de arsénico sobre las muestras de magnetita/sílice sintetizadas. ....</b>	<b>43</b>

## Resumen

El arsénico es un elemento tóxico que se encuentra presente en el ambiente de manera natural y antropogénica. Su presencia en el agua es de gran preocupación debido a que es la principal fuente de exposición en las personas causando diversas enfermedades e incluso cáncer.

Con el fin de obtener un material que pueda ser útil para la eliminación de arsénico presente en aguas contaminadas, se propuso un método para la síntesis de magnetita sobre sílice. En el cual la magnetita sea sintetizada y la sílice obtenida a partir de cáscara de arroz.

El método consistió en el acoplamiento de los métodos de coprecipitación para la generación de magnetita y el método de calcinación de cáscara de arroz en la obtención de la sílice. La obtención del material magnetita/sílice se realizó mediante la despolimerización de la sílice e incorporación de la magnetita en un proceso de síntesis hidrotermal.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX), reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y adsorción volumétrica de nitrógeno. Además se les realizaron pruebas de remoción de arsénico en agua en condiciones controladas. La cuantificación del arsénico removido se determinó indirectamente utilizando el método espectrofotométrico. Los resultados obtenidos mostraron que los materiales presentaban una gran capacidad de remoción de arsénico proporcional a la cantidad de óxidos de hierro que contienen.



## 1. Introducción.

### 1.1. Planteamiento del problema.

La presencia de arsénico en el agua es el resultado de la disolución natural de los minerales presentes en cuencas hidrográficas o en los cauces; o bien por actividades antropogénicas como lo es la minería, la metalurgia y la agricultura entre otras<sup>1</sup>.

El arsénico es un constituyente de más de 200 minerales, entre los más comunes están la lollingita, rejalgar, cobaltita, escorodita, niquelina y arsenopirita, siendo esta última la principal responsable de altas concentraciones en aguas subterráneas<sup>2</sup>.

La contaminación por arsénico en aguas ha afectado la salud de grandes poblaciones en diferentes países como Argentina, Bolivia, Chile, China, España, Estados Unidos de Norteamérica, India, Japón, Taiwán, Tailandia y México.

En México, las características geológicas y tectónicas, propician altos niveles de arsénico en diversas zonas del país<sup>3</sup>. Algunos estados que presentan este problema son Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Puebla, San Luis Potosí y Zacatecas.

**Figura 1.1** Principales estados de la República Mexicana afectados por altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas.

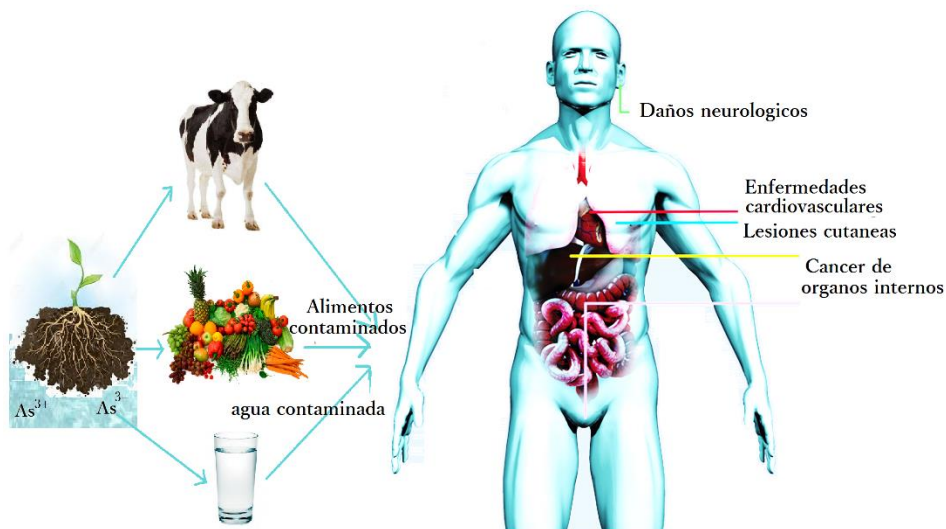


El arsénico es conocido desde tiempos antiguos por sus efectos irritantes, corrosivos y tóxicos, se encuentra presente en formas orgánica e inorgánica; en la corteza terrestre, principalmente se encuentra en forma inorgánica en combinación con azufre, oxígeno y hierro. En el agua, el arsénico se presenta en forma de arseniato y arsenito.

El arsénico tiene cuatro principales estados de oxidación (-3, 0, +3 y +5), en el agua las formas predominantes son como oxianiones inorgánicos de arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ) o arseniato ( $\text{As}^{+5}$ ), siendo la forma trivalente más tóxica que la forma pentavalente. Las formas orgánicas son escasas y muy poco tóxicas, se encuentran principalmente en zonas afectadas por contaminación industrial<sup>4</sup>.

La principal ruta de exposición para el ser humano es vía oral a través del consumo de agua o alimentos contaminados. El consumo en bajas concentraciones no tiene efectos inmediatos en la salud, el daño se produce por la acumulación en el organismo. La exposición crónica a través de la ingesta ocasiona lesiones cutáneas características como alteraciones de la pigmentación, hiperqueratosis palmoplantar y papular. Algunos estudios indican que el arsénico inorgánico se asocia con cáncer en la piel y órganos internos, además de enfermedades neurológicas y cardiovasculares<sup>5</sup>.

**Figura 1.2** Rutas de exposición y daños a la salud en el ser humano.



Existen diferentes tecnologías para la eliminación de arsénico presente en agua y se pueden dividir en cuatro categorías:

- **Procesos de membrana**
- **Procesos de precipitación**
- **Procesos de intercambio iónico**
- **Procesos de adsorción**

#### **Procesos de membrana.**

Las membranas son una barrera selectiva, que permiten el movimiento de algunos componentes mediante una fuerza impulsora, al tiempo que bloquea el paso de los demás. El porcentaje de remoción de arsénico mediante esta técnica es variable desde un 10 a un 99% debido a que la eliminación de arsénico a través de membranas está dada por factores como concentración, tamaño de la partícula y características químicas de los compuestos de arsénico; y las características de tamaño de poro, carga superficial y material del que está compuesta la membrana<sup>6</sup>.

#### **Procesos de precipitación.**

Los procesos de precipitación son tratamientos en los cuales se alteran las propiedades físicas o químicas en la superficie de los coloides disueltos o suspendidos de tal manera que se aglomeran y se depositan. El uso de alumbre, cloruro férrico, y sulfato férrico ha demostrado alta eficiencia en la remoción de arsénico. Este proceso se complementa con procesos de filtración para la eliminación de los precipitados que contienen el arsénico<sup>4</sup>.

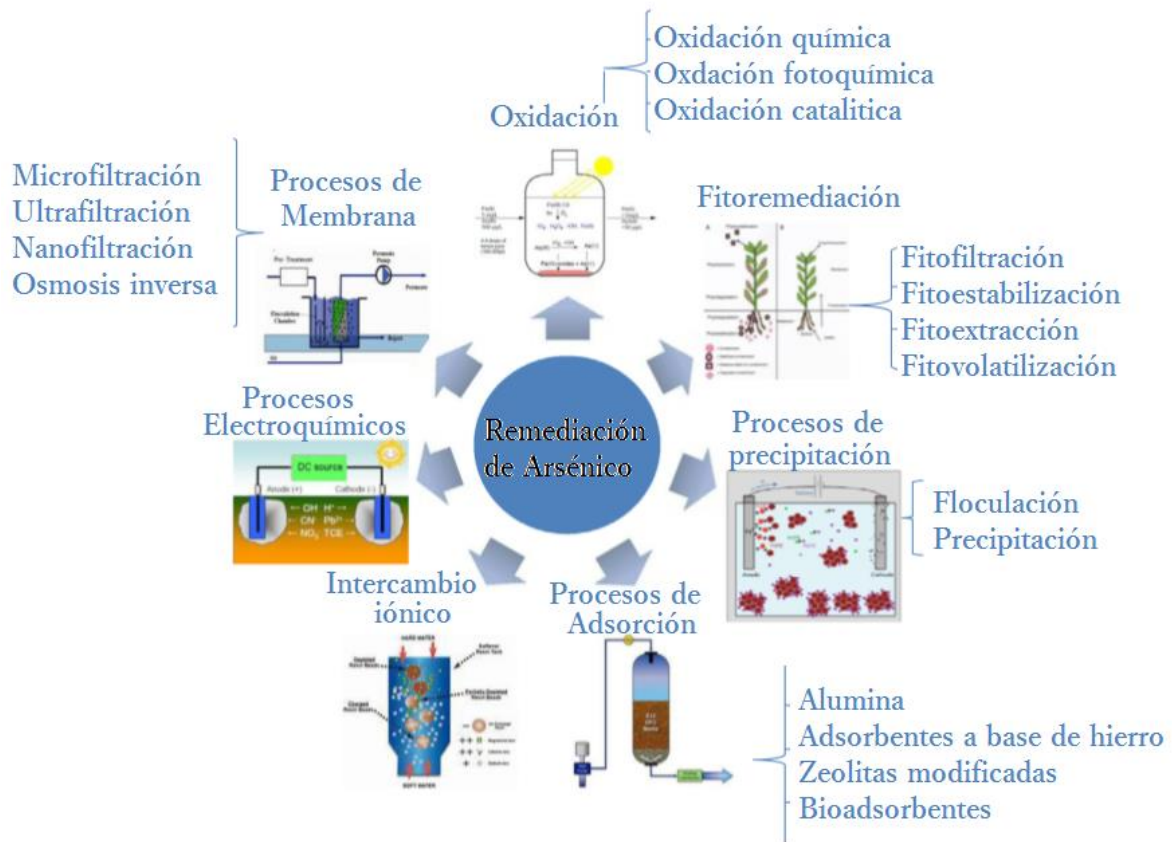
#### **Procesos de intercambio iónico.**

El proceso de intercambio iónico es un proceso físico/químico por el cual se intercambia un ion en la fase sólida por un ion en la solución. Las resinas de intercambio iónico más utilizadas para la eliminación de arsénico son de base fuerte como sulfato-selectivas o nitrato-selectivas<sup>7</sup> y resinas de cloruro.

## Procesos de adsorción.

El proceso de adsorción es un proceso de transferencia de masa, basado en la capacidad de algunos materiales de retener moléculas sobre su superficie de manera más o menos reversible<sup>5</sup>. Entre los materiales más utilizados están la alúmina activada, carbón activado, residuos agrícolas, biocenzas, barro, residuos metalúrgicos, arena, minerales, óxidos metálicos hidratados, Zeolitas naturales entre otros<sup>8</sup>.

**Figura 1.3** Principales tecnologías de remediación de aguas contaminadas con arsénico



Todos estos procesos tienen excelentes resultados en la remoción de arsénico además, el uso combinado de técnicas mejora significativamente la remoción del contaminante. El problema de estas técnicas radica principalmente en factores tecnológicos, económicos y ambientales. El uso de procesos de membranas

requiere de una sofisticada y costosa tecnología además de un limitado rango de condiciones de concentración y pH. El uso de reactivos precipitantes es una técnica más barata y no requiere de sofisticada tecnología, es altamente eficiente y aunque los tiempos de reacción son lentos, su mayor inconveniente es de carácter ambiental, la gran cantidad de lodos residuales generados que albergan ya no solo el arsénico, sino también los productos precipitantes, son concentrados difíciles de tratar.

Los procesos de adsorción tienen una importante ventaja sobre los demás procesos de eliminación de arsénico debido a su gran capacidad de remoción, mayor accesibilidad, bajo costo y escasos requerimientos tecnológicos.

El continuo desarrollo de adsorbentes es el tema de trabajo de muchos investigadores que continúan explorando el desarrollo y mejora de dichos adsorbentes de bajo costo y alta eficiencia<sup>9</sup>.

## **1.2. Hipótesis.**

Conjuntando dos métodos de preparación de sílice y de magnetita es posible sintetizar un material compuesto magnetita/sílice, con propiedades diferentes a las de los materiales de partida. Por partir de un material ampliamente utilizado en la adsorción de arsénico y un material mesoporoso, el material sintetizado conjuntará ambas propiedades y, por ende, se modificará su capacidad de adsorción por arsénico.

## **1.3. Objetivos.**

### **1.3.1. Objetivo general.**

- Desarrollar un método de síntesis para un material compuesto, magnetita/sílice, como posible adsorbente de arsénico a partir de ceniza de cáscara de arroz y cloruros de hierro.

### **1.3.2. Objetivos particulares.**

- Conjuntar el método de coprecipitación para obtención de magnetita y el de sol-gel para la depolimerización de sílice.
- Caracterizar los materiales obtenidos por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopía RAMAN.
- Determinar las propiedades superficiales de los materiales obtenidos a partir de la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>
- Determinar el estado de oxidación del Fe por reducción a temperatura programada.
- Determinar la capacidad de adsorción de arsénico, en los materiales obtenidos.

#### **1.4. Justificación.**

La síntesis de materiales que sean útiles al mejoramiento ambiental, mediante técnicas sencillas, que no requieran una sofisticada tecnología y que a su vez generen un valor agregado a residuos industriales es uno de los principales campos de investigación.

Los materiales mesoporosos también llamados tamices moleculares o sólidos estructurales, atraen mucho la atención debido a sus características y propiedades. Estos materiales presentan un tamaño de poro de 2 a 50 nanómetros que les brinda una gran capacidad de adsorción y selectividad sobre algunos sustratos mediante la regulación del tamaño de poro o modificación química<sup>10</sup>. La síntesis de tamices moleculares de porosidad controlada dentro del rango de los mesoporos ha desarrollado una importante actividad científica en el estudio de las propiedades, mecanismos de formación y rutas de síntesis, así como la incorporación de especies activas a estos sólidos<sup>11</sup>.

Los materiales porosos más estudiados son construidos a partir de precursores diamagnéticos (como silicio, germanio y bismuto) y son utilizados en diversos campos, en particular en la adsorción de diferentes sustratos en solución. Sin embargo, estos materiales por ser polvos finos representan una dificultad para su separación en un sistema heterogéneo y su posible reciclaje y, por ende, generan lodos residuales.

En los últimos años los materiales mesoporosos de sílice modificados, ya sea por inserción, impregnación o sustitución con óxidos de hierro han adquirido gran interés como materiales estructurados. Por lo cual se han descrito diferentes métodos para su preparación, ya sea por síntesis directa o modificación posterior a la síntesis<sup>12</sup>. La incorporación de la cualidad magnética a estos materiales puede otorgar una doble función al material sintetizado, el carácter mesoporoso de la sílice y la propiedad magnética de la magnetita que podría ser aprovechada para la remoción en los sistemas heterogéneos<sup>13</sup>.

Diferentes materiales mesoporosos han sido sintetizados en el laboratorio de materiales y nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo

Tecnológico. La cáscara de arroz después de un proceso de combustión genera cenizas mesoporosas con un contenido superior al 90% de sílice. Cuando esta sílice se depolimeriza en presencia de glicerol produce geles reactivos que, manteniendo la mesoporosidad del material de partida, producen una sílice sólida mesoporosa<sup>14</sup>. Cuando este gel reactivo se somete a un tratamiento hidrotérmico en presencia de un director de estructura, se obtienen diferentes silicatos cristalinos conocidos como Zeolitas<sup>15</sup>. De aquí que, utilizando este tipo de geles y un material adsorbente de arsénico *per se*, es posible buscar las condiciones para obtener un compuesto mesoporoso con propiedades adsorbentes.



## **2. Antecedentes.**

### **2.1. Arsénico y su remediación.**

La presencia de arsénico normalmente se encuentra asociada a minerales metálicos, en especial minerales de hierro, donde regularmente es inmovilizado por formación de compuestos o a través de adsorción. Se ha reportado que la adsorción de arsénico sobre óxido de hierro es altamente eficaz.

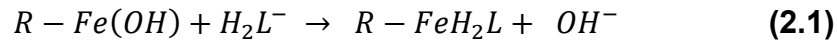
Los óxidos de hierro tienen un papel muy importante en el desarrollo tecnológico y han atraído mucho el interés, no solo en el campo de la grabación magnética y componentes electrónicos y eléctricos, sino también en áreas biomédicas y últimamente en mejoramiento y remediación ambiental<sup>16</sup>.

La remoción de arsénico, con el uso de productos basados en hierro, es una técnica emergente en las técnicas de tratamiento de agua, ya sea como precipitantes o adsorbentes. En la actualidad múltiples productos basados en hierro conforman una base amplia de opciones en la remediación ambiental.

Selvin et al (2000)<sup>17</sup> describió el proceso de adsorción de arsénico sobre hierro como un proceso de adsorción química típicamente irreversible. Rajan et al (2003)<sup>18</sup> reportan que la adsorción de arsénico (V) en óxido de hierro (III) depende fuertemente del sistema y del pH, mientras que la adsorción de arsénico (III) es independiente del pH. Sin embargo la adsorción de arsénico (V) y (III) es más eficaz en pH ácidos y neutros<sup>19, 20, 21, 22, 23, 24</sup>. Mientras que Guan et al (2008)<sup>25</sup> reportan en detalle el mecanismo de adsorción de arsénico (V) sobre hierro hidratado granular, describiéndolo como la formación de un complejo binuclear bidentado, según lo evidenciado por un análisis que muestra la formación del enlace Fe-As.

Entre los materiales de hierro más utilizados en la remoción de contaminantes presentes en agua y líquidos peligrosos se tienen óxidos (siderita, hematita, magnetita, maghemita, etc.)<sup>26, 27, 28</sup> e hidróxidos y oxihidróxidos de hierro (goethita, lepidocrocita, akaganeita, hierro hidratado granular, óxido férrico hidratado, etc.)<sup>29, 30, 31, 32</sup>, ya sea como coagulantes o adsorbentes, su capacidad de remoción se

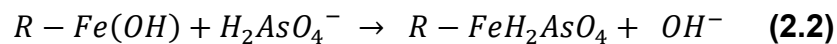
atribuye al intercambio iónico, específicamente en la adsorción superficial, por los grupos hidroxilo:



donde:

**R** es una superficie  
**L** es un ligando  
**-Fe(OH)** es una especie en la superficie.

En el caso del arseniato tenemos:



Se ha encontrado que el uso de óxidos de hierro, en los cuales el hierro presenta un estado de oxidación 3+, mejora sustancialmente la capacidad de adsorción de arsénico. Minerales como magnetita y hematita que presentan  $Fe^{3+}$  son presentados como una alternativa económica en los procesos de remediación ambiental.

La magnetita se ha utilizado en la remediación ambiental en el tratamiento de agua contaminada por metales pesados entre los que se encuentra el arsénico, siendo muy eficiente en la remoción de este contaminante. La magnetita natural es un material que presenta baja área superficial, lo que limita su capacidad de adsorción, la mayoría de los estudios realizados sobre la adsorción de arsénico sobre magnetita, se han realizado con magnetita sintética debido a que en comparación con la magnetita natural posee una mayor área superficial (39 m<sup>2</sup>/g y 8m<sup>2</sup>/g respectivamente)<sup>33, 34, 35, 36</sup>.

Por otra parte se ha encontrado que el tamaño de partícula de magnetita tiene una participación activa dentro del proceso de adsorción debido a que las interacciones entre las partículas forman agregados multipartícula que a su vez bloquean sitios activos que impactan negativamente el proceso<sup>10</sup>. De aquí la necesidad de buscar diferentes alternativas para minimizar estas limitantes.

Recientemente Sabbatini et al (2010)<sup>37</sup> han desarrollado nanopartículas de óxido de hierro depositadas en materiales de alúmina porosa, incrementándose su capacidad

de adsorción. La síntesis de materiales de sílice mesoporosos con partículas magnéticas de magnetita se han descrito por diferentes métodos para su preparación, por síntesis directa o modificación posterior a la síntesis; materiales como MCM-41, MCM-48, (Mobil Crystalline Material No.48), SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No.15), ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil No.5), etc. son solo algunos ejemplos de los tamices que han sido modificados con óxidos metálicos ya sea por recubrimiento, impregnación, nanomontaje o síntesis in situ<sup>10,12,13,38,39,40</sup>.

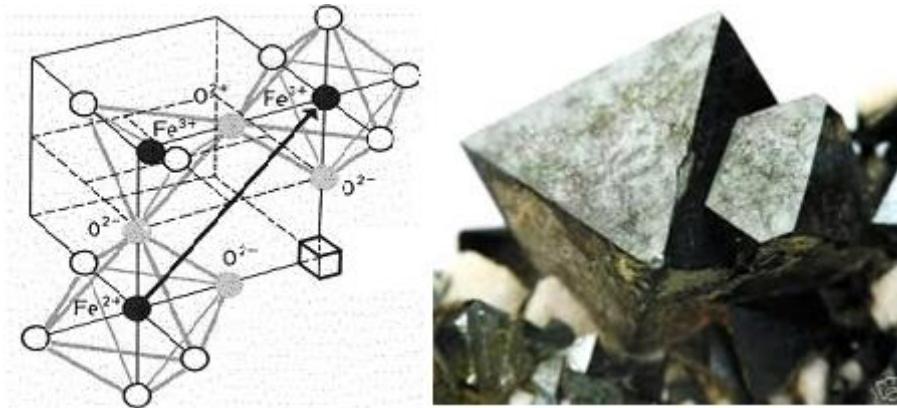
### 3. Marco teórico.

#### 3.1. Magnetita.

La magnetita es un mineral compuesto de óxidos de hierro caracterizado por un fuerte magnetismo, alta dureza y un color negro. La magnetita es un mineral asociado a rocas ígneas metamórficas y suele formar menas las cuales son explotadas para la obtención de hierro<sup>41,42</sup>.

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tiene un sistema cristalino cúbico y una estructura de espinela inversa con parámetros de red  $a_0=8.3963 \text{ \AA}$ , donde el oxígeno forma la red cúbica de caras centradas con 64 posiciones tetraédricas ocupadas por  $\text{Fe}^{3+}$  y 32 posiciones octaédricas ocupadas por  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Los iones ferrosos y férricos de las posiciones octaédricas comparten electrones de valencia, lo que permite que sea un compuesto frecuentemente no estequiométrico y de elevada conductividad eléctrica<sup>43</sup>.

**Figura 3.1** Estructura química de la magnetita.

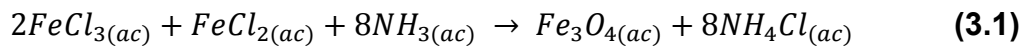


La magnetita tiene una gran cantidad de usos como: pigmentos, imán permanente, dispositivos magnéticos y de almacenamiento de datos, catalizadores y en los últimos años, por sus propiedades adsorbentes, se ha utilizado en la remediación ambiental en el tratamiento de agua contaminada por metales pesados.

Diferentes técnicas se han desarrollado con la finalidad de obtener magnetita sintética mediante, la reducción de óxidos de hierro precursores por

descomposición térmica<sup>44</sup>, sonoquímicamente<sup>45</sup>, autoensamblaje<sup>46</sup>, síntesis hidrotermal<sup>47,48</sup> y mediante coprecipitación de óxidos férricos y ferrosos<sup>49</sup>.

El método de coprecipitación es probablemente el método más común para la preparación de partículas de magnetita. Este método consiste en el uso de disoluciones de sales férricas y ferrosas, en un medio alcalino<sup>50,51</sup> en una atmósfera inerte y debido a que la magnetita no es estequiométrica la proporción de cationes  $Fe^{3+}:Fe^{2+}$  es 2:1. Generalmente se utiliza una mezcla de cloruros férrico y ferroso disueltas en ácido clorhídrico y una solución de amoníaco:

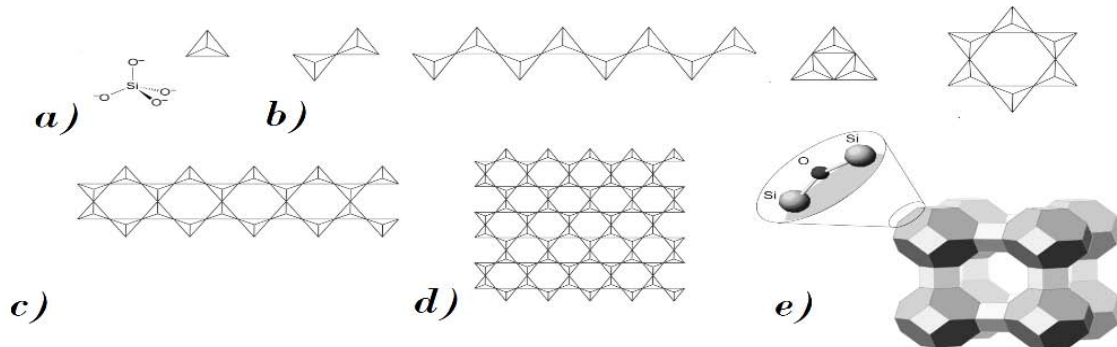


### 3.2. Sílice.

La sílice o dióxido de silicio es un grupo de minerales naturales compuestos de silicio y oxígeno que normalmente contiene impurezas metálicas. Es uno de los componentes más abundantes en la corteza terrestre, presente comúnmente en las rocas y suelos. Es muy poco reactivo pero puede llegar a reaccionar con flúor e hidróxido de sodio.

La sílice está constituida por estructuras tetraédricas que se pueden condensar por compartición de uno o más vértices entre sí. Las distintas maneras en que los tetraedros se enlazan en el espacio dan lugar a una amplia serie de sistemas de canales y cavidades en una, dos o tres dimensiones, lo que define las características estructurales del material. Esta descripción estructural permite clasificar los silicatos en cristalinos y amorfos, en función del número de vértices compartidos pueden formar ortosilicatos, piroxilicatos, metasilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. La compartición de vértices permite generar estructuras como lo son cadenas, cadenas cíclicas, dobles cadenas, láminas y estructuras tridimensionales.

**Figura 3.2** Estructuras de sílice dependiendo de la compartición de vértices a) ortosilicatos, b) metasilicatos, c) inosilicatos, d) filosilicatos y e) tectosilicatos.



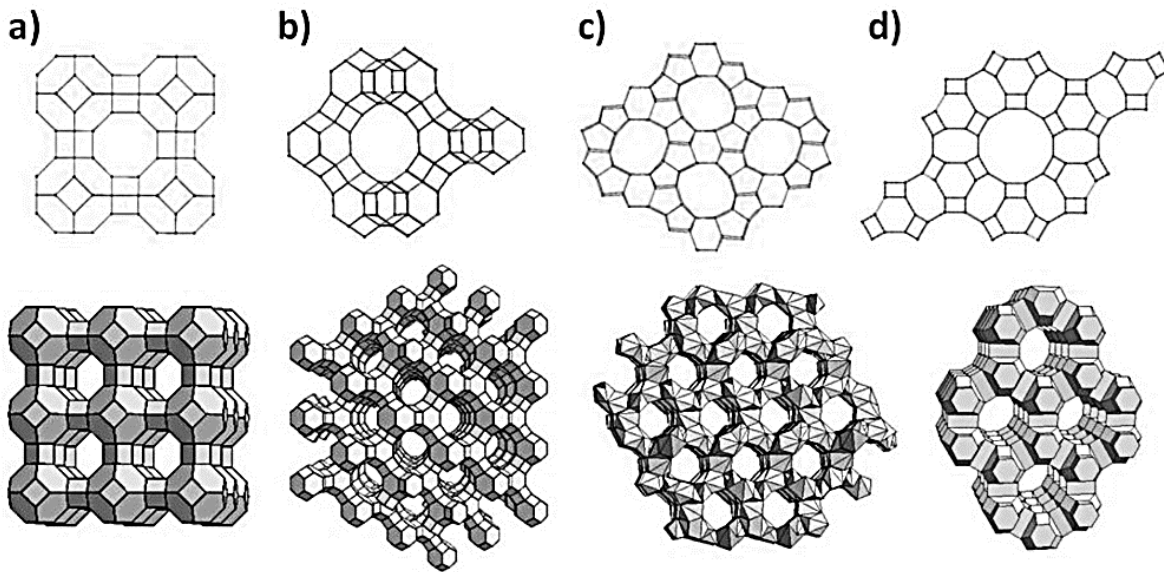
La sílice está presente en la corteza terrestre formando una gran cantidad de minerales, en su estado puro se encuentra en forma cristalina en minerales como el cuarzo, cristobalita, tridimita, trípoli y en forma amorfa como en los vidrios.

El uso de la sílice se extiende por diversos materiales como lo son vidrios, cerámicos, componentes electrónicos, materiales zeolíticos, catalizadores, adsorbentes, intercambiadores iónicos y siliconas entre otros.

### 3.3. Sílice cristalina, Zeolitas.

Las Zeolitas son materiales porosos que han encontrado grandes aplicaciones industriales, principalmente como intercambiadores iónicos, adsorbentes y como catalizadores, principalmente en la petroquímica y en la síntesis orgánica. De manera general, las Zeolitas se les ha denominado como aluminosilicatos cristalinos que se forman por la unión de tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si$  o  $Al$ ) que comparten todos sus vértices, a lo largo de sus tres ejes, generando un armazón tridimensional con aperturas de poro diferentes.

**Figura 3.3** Estructuras cristalinas de Zeolitas con diferentes tamaños y tipos de canales. a) Zeolita A, b) Zeolita Y, c) Zeolita L, d) ZSM-5



Las Zeolitas naturales, descubiertas desde 1756 por el geólogo A. Cronstedt, son materiales porosos que son capaces de intercambiar iones metálicos en disoluciones acuosas, presentan un tamaño de poro (<2nm) y todas son hidrofílicas.

Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los materiales porosos se clasifican según el tamaño de sus poros:

- **Microporosos:** diámetro de poro menor a 2nm
- **Mesoporosos:** diámetro de poro entre 2 y 50nm
- **Macroporosos:** diámetro de poro mayor a 50nm

El tamaño de poro presentado por las Zeolitas naturales presenta un inconveniente debido a que la difusión y transporte de las moléculas de mayor tamaño se ve obstaculizada. Por esta razón que se han desarrollado Zeolitas sintéticas con propiedades hidrofóbicas y con tamaño de poro controlado mediante directores de estructura<sup>52</sup>.

La creciente demanda de materiales zeolíticos de características controlables llevó a los investigadores a desarrollar materiales de sílice que pudieran presentar características que en las Zeolitas naturales no se encuentran.

Los materiales mesoporosos poseen atractivas propiedades como lo son gran área superficial y mayor tamaño de poro. Los primeros métodos de obtención se desarrollaron imitando las condiciones naturales, altas presiones y elevadas temperaturas. El descubrimiento de depósitos de Zeolitas naturales formadas a bajas presiones y temperaturas, llevó a Milton y Breck a desarrollar Zeolitas bajo condiciones hidrotérmicas, cristalizando geles aluminosilícicos en un medio acuoso fuertemente básico<sup>51</sup>.

La síntesis hidrotérmica ha permitido desarrollar una gran cantidad de Zeolitas diferentes. Esta síntesis consiste en la transformación de compuestos de silicio y aluminio, cationes metálicos y agua en aluminosilicatos cristalinos.

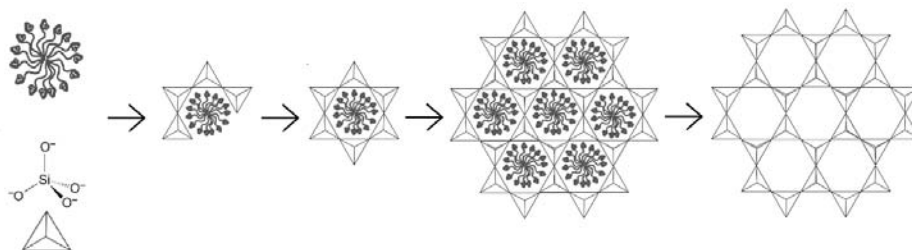
Existen diferentes métodos de síntesis de sílice mesoporoso:

- **Método de aerosol:** en el cual una disolución precursora se atomiza formando el aerosol y después por un proceso de deposición son obtenidos los materiales.
- **Método de reacción en estado sólido:** en el cual los componentes sólidos reaccionan a elevadas temperaturas durante periodos largos.
- **Método hidrotermal:** en el cual la disolución precursora es sometida a temperaturas y presiones relativamente altas.
- **Método Sol-Gel:** es uno de los más utilizados, se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de sílice<sup>53</sup>.

La síntesis de materiales meso porosos se logra mediante la adición de agentes surfactantes que actúan como directores estructurales. Durante la formación de la policondensación, el precursor de silicio puede someterse a interacción con agentes porógenos o tensoactivos, estos agentes forman micelas, que durante la reacción de condensación son atrapadas por la creciente red de siloxanos para después ser removidos y dar origen a la estructura sólida de sílice<sup>54</sup>.



**Figura 3.4** Síntesis de sílice mesoporosa mediante agentes tensoactivos.



La síntesis de materiales mesoporosos de sílice desarrollados inicialmente a partir de precursores inorgánicos y la presencia de agentes tensoactivos ha desarrollado un gran avance en la síntesis de estos, evolucionando hasta permitir introducir grupos funcionales y obtener no solo polvos, sino fibras, monolitos, partículas esféricas y películas.

#### **3.4. Silicalita-1.**

La silicalita-1 es una zeolita que fue sintetizada por primera vez en 1978 por Flanigen, a partir de sílice coloidal e hidróxido de tetra-propilamonio (TPAOH) como mineralizador, en una autoclave a una temperatura entre 100-200°C<sup>55</sup>.

La silicalita-1 cuenta con una estructura similar a ZSM-5 del tipo MFI cuya fórmula es  $[Al_n Si_{96-n} O_{192}] (H_2O)_{16}$  donde  $n < 27$ , pero sin la presencia de átomos de Al, debido a su tamaño de poro promedio, su fácil preparación y sus propiedades termoquímicas estables, es uno de los materiales más estudiados<sup>56</sup>.

La silicalita-1 puede describirse como un sistema tridimensional con dos tipos de canales: canales rectos con sección prácticamente circular a lo largo de la dirección cristalográfica  $b$  y canales sinusoidales de sección elíptica a lo largo de la dirección cristalográfica  $a$ <sup>57</sup>.

#### **3.5. Sílice obtenida de cáscara de arroz.**

El uso de residuos agroindustriales, en los últimos años, ha sido un punto de atención para varias investigaciones, debido a que parte de los constituyentes pueden ser materia prima de diversos productos de interés.

Los residuos agroindustriales provenientes de la industria agroalimentaria se han utilizado por mucho tiempo como alimento animal, material de construcción, mejoradores de suelos, biocombustibles, etc. pero en los últimos años las investigaciones han logrado el mejor y mayor aprovechamiento de estos residuos como fuente de materias primas<sup>58</sup>.

El uso de los residuos de la industria arrocera y en especial el uso de la cascarilla de arroz ha tenido mucho interés debido a la composición de ésta. La cascarilla de arroz es un tejido vegetal constituido por celulosa, lignina y sílice principalmente obtenida de las cenizas<sup>59</sup>.

La cascarilla de arroz es utilizada más frecuentemente como mejorador de suelos, aditivo en materiales de construcción y como biocombustible<sup>60</sup>. La composición de las cenizas de la cascarilla de arroz es en su mayoría  $\text{SiO}_2$  acompañado de pequeñas cantidades de  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , principalmente y dependiendo del tipo de arroz estudiado<sup>61</sup>.

Los compuestos de silicio constituyen más del 60% de los compuestos del suelo y su concentración en forma soluble, como ácido silícico, está entre 35-40mg/L. El silicio está presente en plantas en cantidades equivalentes a los macronutrientes, como calcio, magnesio y fósforo. Su presencia en los vegetales es ubicua y dada su abundancia es casi imposible eliminarlo de los substratos donde ellas crecen.

En las gramíneas el silicio se acumula en cantidades mayores que cualquier otro elemento inorgánico. El silicio constituye entre el 0,1 y el 10% del peso seco de las plantas superiores. Existen evidencias que muestran que las estructuras de las plantas que crecen en ausencia de silicio frecuentemente son más débiles y su crecimiento, desarrollo, viabilidad y reproducción anormal, son más susceptibles al estrés abiótico, como toxicidad por metales, fácilmente invadidas por organismos patógenos, insectos fitófagos y mamíferos herbívoros. En algunos experimentos de fisiología vegetal se muestra que el silicio mejora la retención del agua en los tejidos.

El arroz acumula hasta 10% de silicio y, en general, las monocotiledóneas acumulan más silicio que las dicotiledóneas, aunque las diferencias pueden darse incluso a

nivel de variedad. En plantas tales como calabacita (*Cucúrbita sp.*), avena (*Avena sativa*) y sorgo (*Sorghum bicolor*) se ha observado que la fertilización con silicio trae como consecuencia un aumento en la síntesis de peroxidasa, polifenoloxidasa, glucanasas y quitinasas; estas enzimas están relacionadas con un incremento en la producción de quinonas y especies reactivas de oxígeno que tienen propiedades antibióticas, favorecen la mayor lignificación de los tejidos, la disminución en la calidad nutricional y la digestibilidad, todo lo cual genera, consecuentemente, un decremento en la preferencia de los insectos por las plantas<sup>62</sup>.

La obtención de sílice a partir de cascarilla de arroz se realiza mediante tratamientos térmicos que consisten en la incineración de la cascarilla de arroz para la eliminación de compuestos volátiles y compuestos no deseados.

En estos tratamientos térmicos se ha encontrado que la cantidad de sílice obtenido está en función de la temperatura de incineración y el tiempo que dura esta, las temperaturas de calcinación fueron realizadas entre 350-900°C y tiempos de entre 1-4 horas, obteniéndose el mayor porcentaje de sílice a una temperatura de 400°C<sup>57</sup>.

## **4. Técnicas de caracterización.**

### **4.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).**

La fluorescencia de rayos X es un método que se basa en la distribución de los electrones en distintos niveles y subniveles de energía en un estado fundamental. Cuando estos electrones son bombardeados por un haz de electrones o fotones de rayos X y ocurre un choque con un electrón de las capas internas del átomo se produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en un estado excitado. Este átomo en estado excitado tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

Al proceso de bombardeo se le conoce como excitación primaria y a la radiación obtenida radiación X primaria. Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria y a la radiación producida radiación X secundaria o radiación de fluorescencia.

El análisis fue realizado en un Espectrómetro Rigaku ZSX Primus II con tubo de rodio (Rh) y ventana de berilio (Be) de 30 micras, previamente calibrado con muestras internacionales de referencia geoquímica. La muestra fue preparada en base seca y fundida en perlas usando metaborato y tetraborato de litio, en una proporción de 1:1 para el análisis de elementos mayores. La Pérdida por Calcinación (PxC) se determina calcinando la muestra a 950°C durante 1 hora.

### **4.2. Reducción a temperatura programada.**

La reducción a temperatura programada o TPR por sus siglas en inglés, es una técnica analítica en la que se puede determinar el número de especies reducibles en la superficie del material e indica la temperatura en que se produce la reducción de cada especie. Un aspecto importante del análisis TPR es que la muestra a analizar no requiere de propiedades físicas especiales, sólo debe de contener metales reducibles.

EL análisis TPR se lleva a cabo en una celda reactor con un flujo de gas continuo (generalmente hidrógeno diluido en un gas inerte) a través de la muestra, inicialmente a temperatura ambiente. Mientras que el gas esta fluyendo, la temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo. El consumo de hidrógeno por adsorción/reacción es relacionado con las especies reducibles a una temperatura característica.

En el análisis por reducción a temperatura programada se utilizó 50mg de muestra y una mezcla de gas 50/50 de argón/hidrógeno-argón a una rapidez de 10°C/min en el intervalo de 40-600°C.

#### **4.3. Difracción de rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X es en método analítico no destructivo, utilizado ampliamente en la caracterización de materiales ya que se puede obtener información de su estructura cristalina. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

El arreglo atómico juega un papel importante en la determinación de la microestructura y el comportamiento de un material sólido. El uso de difracción de rayos X en la caracterización de materiales mesoporosos permite la determinación de la estructura mediante la difracción en ángulos bajos.

Los rayos X descubiertos por W. Röntgen y las demostraciones de Mosley de las relaciones entre el número atómico y la reciprocidad de la longitud de onda llevaron a W. Bragg y W. Lawrence a realizar el estudio basado en la estructura cristalina y la difracción de rayos X<sup>63</sup>.

Los espacios interatómicos en los cristales son del orden de 1Å; la radiación electromagnética en este orden corresponde a la región de los rayos X. Cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud del espacio atómico incide en éstas, se dispersa en todas direcciones, sin embargo una pequeña parte que golpea ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados<sup>43</sup>.

Los rayos X han sido difractados o reforzados cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.1)$$

donde:

- n*** es el un número de reflexiones producidas por los planos de cada átomo.
- λ*** es la longitud de onda de los rayos X.
- d*** es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ*** es el ángulo entre los rayos incidente y los planos de dispersión.

Los análisis por difracción de rayos X (método de polvos) se realizó en un equipo SIEMENS D-500 equipado con un monocromador secundario de grafito para filtrar la radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ). Los difractogramas fueron registrados en un intervalo de  $4-70^\circ 2\theta$  con pasos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 1.8s.

#### **4.4. Espectroscopía RAMAN.**

La espectroscopía Raman es una técnica analítica vibracional que proporciona información química y estructural utilizada para la identificación de compuestos. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en la radiación dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz. La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia.

La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Estas interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones de las moléculas; por lo que se producen momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas direcciones.

Existen dos tipos básicos de dispersión; elástica también llamada dispersión Rayleigh de misma frecuencia que la luz incidente e inelástica que puede tener mayor o menor frecuencia que la luz incidente, esta luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman.

Los espectros Raman fueron realizados utilizando un equipo WiTec con Microscopio Confocal alpha300R una fuente de excitación de 521nm (Nd: YVO4 laser de doble frecuencia) y un objetivo de enfoque 50X 0.75 NA. Los espectros fueron registrados con una resolución de 9µm, una potencia de 4.90mW y un tiempo de integración de 0.1s y 20 acumulaciones.

#### 4.5. Adsorción volumétrica de nitrógeno.

##### 4.5.1. Área superficial.

El área superficial es una propiedad de gran importancia en la síntesis de materiales debido a que gran cantidad de los procesos para los cuales son diseñados o sintetizados tienen lugar en la superficie de éstos.

El método básico para determinación del área superficial BET (Brunauer, Emmett y Teller) implica la determinación de la cantidad de volumen de un gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie de la muestra en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido. El número de moles adsorbidas en una muestra sólida se puede calcular a partir del cambio de presión. Repitiendo el experimento a diferentes presiones iniciales se obtiene una serie de valores de moles adsorbidos frente a la presión de equilibrio a una temperatura constante, se puede construir una isoterma de adsorción. La ecuación BET en su forma lineal se presenta como:

$$\frac{P}{v(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} + \frac{P}{P^{\circ}} \quad (4.2)$$

donde:

**v** es el volumen adsorbido

**v<sub>m</sub>** es el volumen de la monocapa

**C** es una constante relacionada con la energía de adsorción

**P°** es la presión de vapor del adsorbato

**P** es la presión del sistema

De la ecuación 4.2 se puede obtener  $v_m$  con la que se calcula el área superficial a través de la correlación:

$$a_{s(BET)} = \frac{(v_m N_A a_m)}{M} \quad (4.3)$$

donde:

$a_{s(BET)}$  es el área superficial BET

$v_m$  es el volumen de la monocapa

$N_A$  es el número de Avogadro

$a_m$  es el área ocupada por cada molécula de gas adsorbido en el caso del nitrógeno 0.162 nm<sup>2</sup>

$M$  es el volumen molar del gas adsorbido

#### 4.5.2. Tamaño y volumen de poro.

El tamaño de poro en los materiales es una propiedad muy importante que implica la dificultad o facilidad del transporte o difusión entre los sitios activos en el material y los sustratos a ser adsorbidos. La mayoría de los poros tienen formas irregulares y de diferentes tamaños lo que dificulta su medición.

El método desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH) para determinar el tamaño de poro es complementario al método BET, esta se basa en el uso de las isotermas de adsorción para la determinación del diámetro y volumen de poro así como la distribución en los sólidos. A pesar de que por este método se determinan tamaños de poro ligeramente inferiores a los reales, es el método más ampliamente utilizado en la caracterización de materiales mesoporosos.

Este método se basa en la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{(-2\sigma v_m \cos\theta)}{r_k RT} \quad (4.4)$$

donde:

$\sigma$  es la tensión superficial del adsorbato líquido

$v_m$  es el volumen molar del adsorbato líquido

$\theta$  es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie

$r_k$  es el radio de Kelvin

Cuando la distribución del tamaño de poro que posee un sólido no es muy amplia, presenta de gran utilidad el concepto de radio medio de poro ( $r_p$ ) que se define como:

$$r_p = \frac{2v_g}{a_s} \quad (4.5)$$

donde:

$a_s$  es el área superficial BET



$v_g$  es el volumen del poro que se puede obtener de:

$$v_g = \frac{(P v v_m)}{RT} \quad \mathbf{(4.6)}$$

El análisis de los parámetros superficiales se realizó en un equipo Quantachrome Automated Gas Sorption System (Autosorb-1) mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno realizadas a  $-196^\circ\text{C}$  y con un tiempo de desgasificación de 16h a  $300^\circ\text{C}$ , el tamaño de poro se calculó con los datos de desorción de acuerdo con el método Barret, Joyner and Halenda (BJH) y el área superficial de acuerdo a la teoría de Braunauer, Emmett and Teller (BET).

## **5. Procedimiento experimental.**

Inicialmente se realizó la síntesis de silicalita-1 y magnetita por separado para poder establecer la etapa en la cual se mezclarían estos dos materiales para poder generar la magnetita/sílice. La preparación de los materiales de magnetita/sílice se llevó a cabo en dos partes. La primera se realizó preparando las muestras por dos distintos procesos de síntesis y diferente concentración de hierro total (Parte I). Esto con la finalidad de determinar las condiciones experimentales de los materiales que se probarán como adsorbentes (Parte II).

### **5.1. Preparación del gel de sílice.**

La síntesis de la sílice se realizó conforme a lo publicado en estudios anteriores<sup>64</sup>. Se utilizó sílice biogénica obtenida de la calcinación de cascarilla de grano de arroz (rice husk ash o RHA por sus siglas en inglés) previamente calcinada a 500°C por 24 horas (RHA), y glicerol (3g de RHA en 30mL de glicerol). Con la mezcla obtenida se realiza la despolimerización de la sílice en glicerol a 200 ° C durante 2horas, teniendo como producto un *gel de sílice*.

Posteriormente, se agrega un director de estructura en este caso hidróxido de tetrapropil amonio (TPA-OH) con la finalidad de favorecer la cristalización de la sílice. Para esto, al gel de sílice se le agregan 22mL de una solución de TPA-OH 1M, la mezcla resultante se introduce en un reactor y se somete a tratamiento hidrotérmico a 135°C por 72 horas, obteniéndose la silicalita-1 (zeolita cristalina del tipo MFI).

El siguiente paso consistió en el lavado y centrifugado del precipitado formado, esto se realizó con agua destilada y agitando mecánicamente y centrifugando a 5000 rpm por 10 minutos y se desechó la fase acuosa, este procedimiento se realizó por triplicado. Una vez separado el sólido se puso a secar por 24 horas a 135°C y posteriormente se calcino a 500°C por 24 horas.

## 5.2. Preparación de magnetita.

La síntesis de magnetita se realizó utilizando el método de coprecipitación. Para la cual se utilizó una mezcla de disoluciones acidas de cloruro ferroso tetrahidratado (Sigma-Aldrich, 99%) 2M (3.98g de  $\text{FeCl}_2$  en 10ml de HCl 2M), cloruro férrico hexahidratado (Sigma-Aldrich, 98%) 1M (10.82g de  $\text{FeCl}_3$  en 40mL de HCl 2M), y una disolución acuosa de amoníaco 1.3 M.

Las disoluciones de cloruros férrico y ferroso se colocaron en un matraz, mediante agitación y burbujeo de gas nitrógeno se desplazó el oxígeno presente. Una vez generada una atmósfera inerte, se agregó la disolución de amoníaco mediante goteo.

El precipitado formado se separó mediante arrastre magnético y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas en un recipiente cerrado.

## 5.3. Preparación de magnetita/sílice (parte I).

La preparación de los materiales se realiza conjuntando los métodos de obtención de la magnetita y del gel de sílice: de manera independiente y simultánea.

A) **Procedimiento Independiente.** Se prepara la magnetita, acorde al procedimiento descrito en 5.2, y se mezcla con el gel de sílice. Posteriormente, se agrega la solución de TPA-OH y se somete a tratamiento hidrotérmico. Después de la calcinación, el sólido obtenido se denomina A100.

B) **Procedimiento Simultáneo.** Se prepara el gel de sílice y se le agregan las soluciones de cloruros de hierro y con se procede a sintetizar la magnetita, acorde al procedimiento descrito en 5.2. A la mezcla resultante se le agrega la solución de TPA-OH y se procede con el tratamiento hidrotérmico. Posterior a la calcinación se obtiene el sólido denominado B100.

Para diferenciar las muestra dependiendo del método de incorporación de la magnetita se les asignó una letra capital, A para las realizadas por el primer método y B para las realizadas por el segundo método.

La preparación de magnetita/sílice se repitió por ambos métodos variando la cantidad de cloruros de hierro para la síntesis de magnetita, de la siguiente manera:

**Tabla 5.1** Cantidad de Cloruros utilizados para la síntesis de magnetita en cada muestra.

Muestra	Cantidad de cloruros de hierro utilizados por muestra		Fe <sub>TOTAL</sub> [g]	%Fe <sub>TEÓRICO</sub>
	FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O [g]	FeCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O [g]		
A100	3.980	10.82	3.413	53.3
A25	0.994	2.704	0.837	21.8
A10	0.398	1.082	0.335	10.1
A05	0.199	0.541	0.167	6.3
B100	3.980	10.82	3.413	53.3
B25	0.994	2.704	0.837	21.8
B10	0.398	1.082	0.335	10.1
B05	0.199	0.541	0.167	6.3

### 5.3.1. Resultados. Fluorescencia de rayos X (FRX).

En la tabla 5.2 se presentan los resultados del análisis químico por fluorescencia de rayos X para todas las muestras preparadas y una muestra de sílice biogénica (RHA). En donde podemos conocer el contenido de óxidos de hierro total en cada muestra. Haciendo comparativos los porcentajes de contenido de hierro real (Fe<sub>R</sub>) y el contenido de hierro calculado teórico (Fe<sub>T</sub>) tabla 5.3, podemos apreciar que el contenido de hierro en las muestras no corresponde al agregado, principalmente en la muestra A100. Por lo cual se optó por optimizar el proceso de síntesis y disminuir la pérdida de hierro durante el lavado de las muestras. De aquí que se procedió a repetir las muestras con la mínima y la máxima concentración de hierro en una segunda parte.

**Tabla 5.2** Resultados del análisis químico por fluorescencia de rayos X.

Muestra	SiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> %	MnO %	MgO %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	PxC %	SUMA %
RHA	86.75	0.023	0.042	0.095	0.324	0.540	0.259	2.219	0.453	9.680	100.38
A100	83.76	0.015	6.008	0.022	0.135	0.152	N/D	0.175	0.132	9.680	100.07
A25	68.59	0.019	21.185	0.023	0.091	0.156	N/D	0.120	0.362	9.680	100.23
A10	70.40	N/D	19.073	0.030	0.095	0.163	N/D	0.113	0.323	9.680	99.880
A05	81.32	0.023	7.662	0.098	0.300	0.526	0.526	0.220	0.318	9.680	100.21
B100	50.28	0.018	39.013	0.082	0.125	0.182	0.027	0.380	0.260	9.680	100.05
B25	80.01	0.009	9.805	0.022	0.094	0.150	N/D	0.109	0.337	9.680	100.21
B05	80.09	0.023	0.013	0.055	0.228	0.451	N/D	0.264	0.393	9.680	100.19

**Tabla 5.3** Análisis comparativo real y teórico calculado de hierro, contenido en las muestras.

Muestra	Fe TEORICO %	Fe REAL %
A100	53.3	4.2
A25	21.8	14.8
A10	10.1	13.3
A05	6.3	5.3
B100	53.3	27.3
B25	21.8	6.8
B05	6.3	6.3

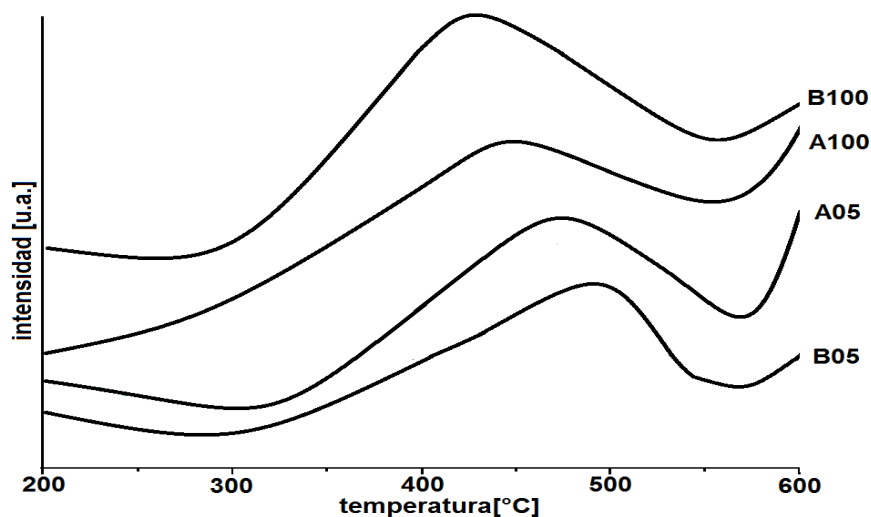
**5.3.2. Resultados. Reducción a temperatura programada (TPR).**

En las figura 5.1 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras, en las que se observa un máximo en 410 y 430 °C para las muestras A100 y B100 respectivamente, que son las que contienen mayor concentración de óxidos de hierro. Mientras que observamos un máximo en 480 y 500°C para las muestras A05 y B05 con baja concentración de óxidos de hierro. Estos perfiles concuerdan con los reportados por R. Köhn et al. (2003)<sup>12</sup> y A. Loaiza-Gil et al. (2002)<sup>65</sup>, donde la reducción de especies Fe<sup>3+</sup> en materiales de sílice, presenta dos rangos de reducción. El primer rango que se considera a baja temperatura 267-397°C (LT) y el rango de alta temperatura 397-597°C (HT), esto debido a la presencia de especies con diferentes reducibilidades.

En los perfiles para las muestras con mayor concentración se logra apreciar el inicio de otro pico que no se muestra por completo por la capacidad del equipo. El primer máximo en los perfiles se puede atribuir a la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  y en algunos casos al  $\text{Fe}^{2+}$  que se encuentra en la superficie. El segundo máximo que se presenta incompleto corresponde a la reducción de las especies de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Las muestras de menor concentración presentaron curvas con mucho ruido, esto debido a la baja concentración de las especies de hierro. Los perfiles de las muestras A05 y B05 presentan una mayor amplitud en el intervalo de temperaturas, característico de especies reducibles que se encuentran en el interior de la matriz del material y se dificulta su reducción.

**Figura 5.1** Perfiles TPR.



### **5.3.3. Resultados. Difracción de rayos X (DRX).**

La figura 5.2 corresponde al análisis por difracción de rayos X en el que se identificaron los máximos correspondientes a los óxidos de hierro magnetita (M) y hematita (H), obtenidos de las fichas de datos cristalográficos que se muestran en la tabla 5.4.

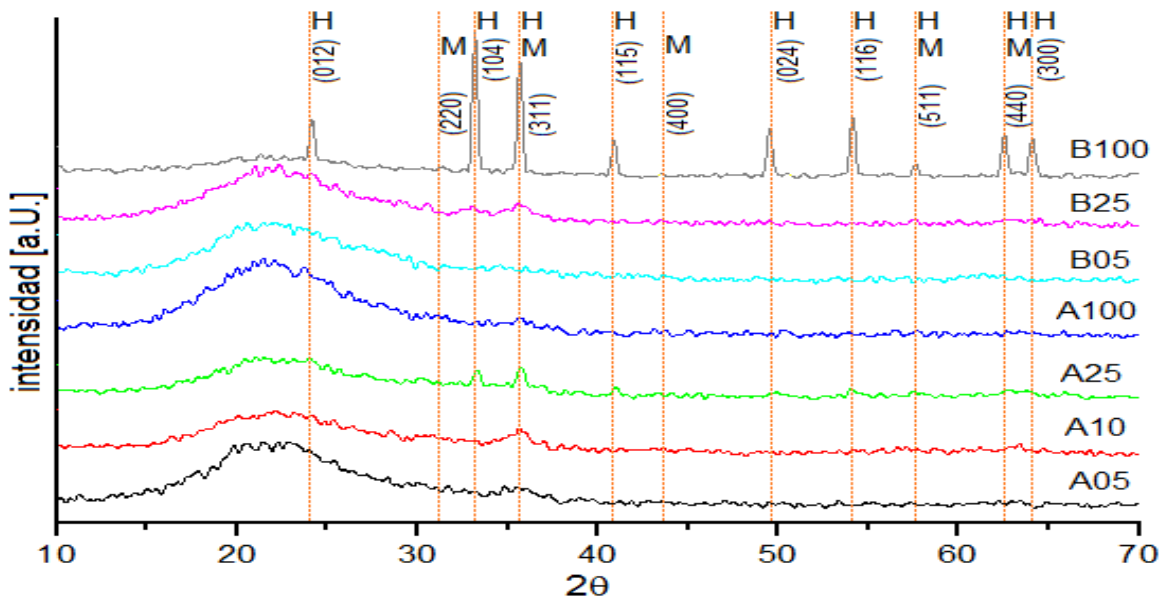
**Tabla 5.4** Datos cristalográficos de magnetita y hematita (JCPDS).

Óxido de hierro	hkl	I/I <sub>1</sub>	2 $\Theta$	hkl	I/I <sub>1</sub>	2 $\Theta$
Hematita (13-534)	100	104	33.3	35	214	62.6
	60	116	54.2	35	300	64.2
	50	110	35.8	30	115	40.8
	40	024	49.7	25	012	24.3
Magnetita (19-629)	100	311	35.4	20	400	43.1
	40	440	62.5	10	422	53.5
	30	511	56.9			
	30	220	30.1			

En el espectro correspondiente a la muestra B100 se puede observar una mejor definición de los máximos característicos de la magnetita y hematita. La presencia de las señales de hematita (H) puede atribuirse a la oxidación térmica de las especies de Fe<sup>2+</sup> de la magnetita a Fe<sup>3+</sup>.

El espectro de la muestra A25 presenta señales para los máximos de hematita de baja intensidad, mientras que el resto de las muestras no presentan señales de óxidos de hierro debido a su baja concentración. La banda que aparece en las muestras alrededor de 2 $\Theta$ =23° corresponde a sílice amorfa, no presente en la muestra B100.

**Figura 5.2** Difracción de rayos X para las muestras magnetita/sílice primera parte.

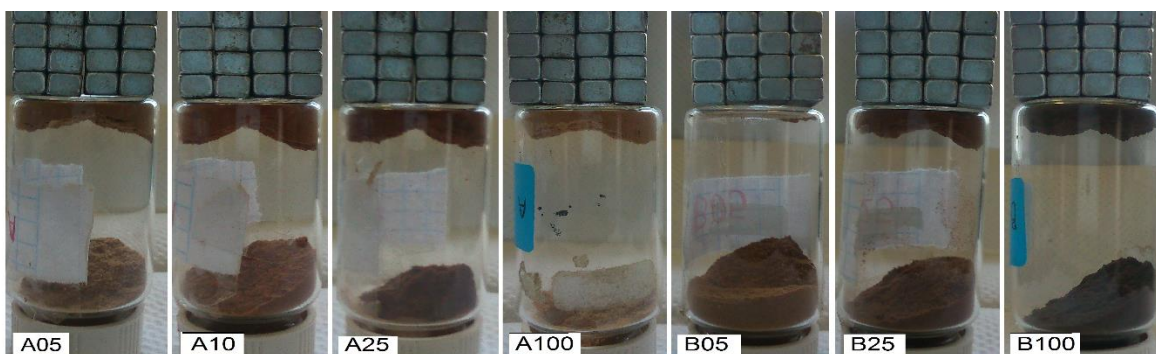


#### 5.3.4. Separación magnética.

Adicionalmente se sometieron las muestras a un campo magnético para comprobar su separación (figura 5.3). Todos los materiales sintetizados mostraron un comportamiento parecido, algunos en mayor y otros en menor medida dependiendo de la cantidad de hierro presente en las muestras.

Este comportamiento altamente paramagnético se atribuye a la presencia de partículas de magnetita debido a que la hematita presenta un carácter diamagnético<sup>43</sup>.

**Figura 5.3** Separación magnética





#### 5.4. Preparación de magnetita/sílice (parte II).

Se realizó la síntesis de las muestras con mayor y menor cantidad de hierro con referencia a las muestras anteriores, mediante el mismo procedimiento, y por ambos métodos de incorporación de magnetita. Las muestras obtenidas se identificaron como A1, A2, B1 y B2, en donde las muestras 1 son las que contiene un 100% de cloruros de hierro y las muestras 2 contienen solo el 5% de estos.

##### 5.4.1. Resultados. Fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis químico obtenido por fluorescencia de rayos X para las nuevas muestras es presentado en la tabla 5.5, mientras que en la tabla 5.6 se muestra el análisis comparativo de hierro agregado inicial y el contenido real. En estos resultados podemos observar que el contenido de hierro en las muestras A2 y B2 corresponde a aproximadamente el 90% del hierro agregado. En las muestras realizadas en la primera parte, correspondientes a la misma cantidad de hierro agregado (A05 y B05), el porcentaje de hierro contenido real se encontraba en 85 y 100% respectivamente, lo que indica que en estas concentraciones el hierro es fijado casi por completo en la sílice. En el caso de las muestras A1, B1 y B100 el porcentaje de hierro real es de aproximadamente el 50% del hierro agregado inicialmente.

**Tabla 5.5** Resultados del análisis químico por fluorescencia de rayos X.

Muestra	SiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> %	MnO %	MgO %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SUMA %
A1	61.547	0.016	0.110	37.61	0.026	0.094	0.020	N/D	0.204	0.330	99.957
A2	90.298	0.034	0.094	8.097	0.066	0.244	0.339	N/D	0.404	0.420	99.996
B1	62.092	0.043	0.110	36.92	0.043	0.102	0.054	N/D	0.302	0.325	99.990
B2	89.677	0.024	0.173	8.627	0.078	0.290	0.317	0.014	0.414	0.380	99.994

**Tabla 5.6** Análisis comparativo real y teórico calculado de hierro, contenido en las muestras de la segunda parte experimental.

Muestra	Fe TEORICO %	Fe REAL %
A1	53.3	26.33
A2	6.3	5.67
B1	53.3	25.84
B2	6.3	6.04

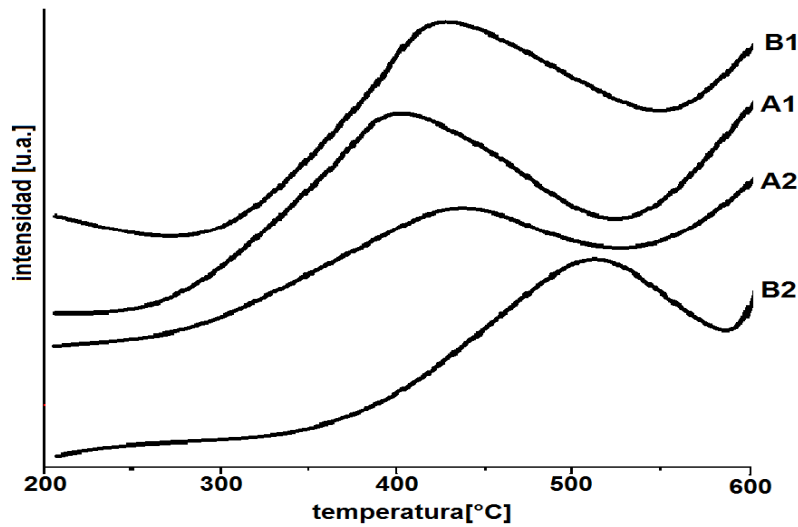
#### 5.4.2. Resultados. Reducción a temperatura programada (TPR).

Los perfiles obtenidos para las muestras A1 y B1 muestran un comportamiento similar a las muestras A100 y B100, mostrando un máximo a una temperatura de 388°C y 405°C para las muestras A1 y B1 respectivamente. Aunque las temperaturas son menores que para las muestras A100 y B100, se encuentran dentro del intervalo en que la especie  $Fe^{3+}$  es reducida. Para las muestras A2 y B2 se logra definir el perfil en el intervalo de 350 a 600°C con máximos en 430 y 500°C.

En la figura 5.4 se pueden observar dos máximos de especies  $Fe^{3+}$ , para las muestras A1 y B1, la primera alrededor de los 400°C y otra alrededor de los 500°C. Acorde a Arena et al. (2005)<sup>66</sup> el primer componente,  $\approx 400^\circ C$ , se debe a la presencia de agregados 3-D, generalmente en forma de nanoclusters. Mientras que el segundo componente,  $\approx 500^\circ C$ , pudiera estar asociado con la reducción de grupos  $(-Fe-O-Fe-)_n$  unidos a la sílice superficial por enlaces del tipo “Fe-O-Si”, por lo que resulta un grupo menos reducible. La aparición del máximo, cerca de los 600°C, podría asignarse a la presencia de especies de  $Fe^{2+}$ .

Las diferencias de temperatura de los máximos entre las muestras 1 y 2 podrían estar relacionadas con la baja concentración de las especies reducibles, ya que es posible que mayoritariamente las partículas queden envueltas dentro de la matriz de la sílice y esto retarde la reducción de las especies.

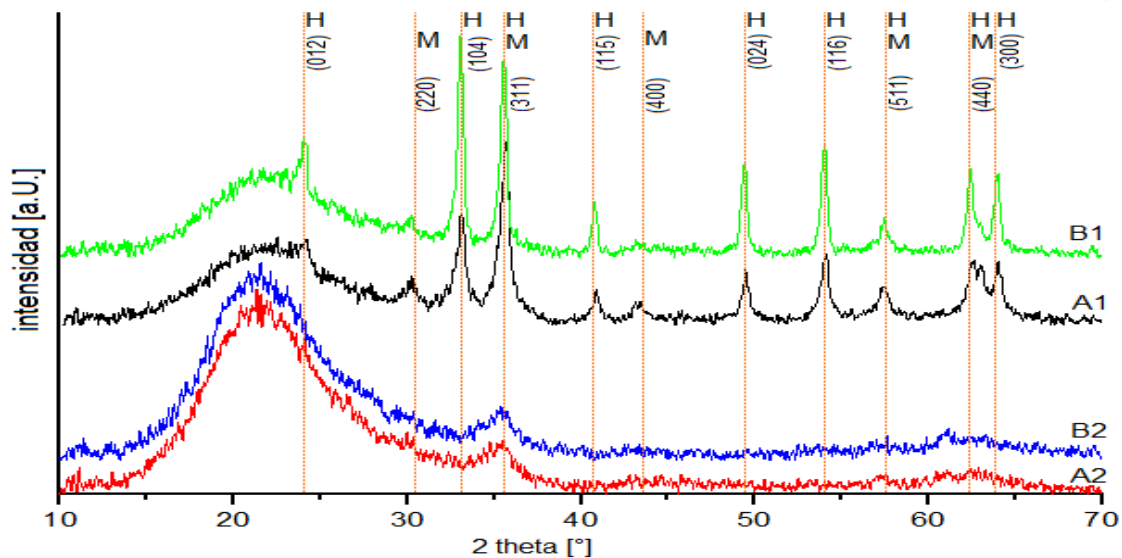
**Figura 5.4** TPR para las muestras A1, B1, A2 y B2.



### 5.4.3. Resultados. Difracción de rayos X (DRX).

Los espectros obtenidos se presentan en la figura 5.5. En estos se puede identificar la presencia de hematita (H) en todas las muestras y en los espectros de las muestras A1 y B1 se logra apreciar las señales características para la magnetita (M) aunque de menor intensidad que las señales para hematita. Estas nuevas muestras también presentan la señal característica alrededor de  $2\theta = 23^\circ$  que indica la presencia de sílice amorfa.

**Figura 5.5** Difracción de rayos X para las muestras segunda parte experimental.



#### 5.4.4. Resultados. Espectroscopía Raman.

En la figura 5.6 se presentan los espectros obtenidos en los cuales se identifican las señales de magnetita (M) y de hematita (H) con los datos de frecuencias Raman publicadas en otros trabajos y enlistadas en la tabla 5.7.

Las bandas reportadas para la magnetita de las distintas simetrías de los modos vibracionales son:  $A_{1g}=668\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces Fe-O;  $E_g=306\text{cm}^{-1}$  y  $T_{(3)2g}=420\text{cm}^{-1}$ , corresponden al doblez simétrico y asimétrico de O con respecto al Fe, respectivamente;  $T_{(2)2g}=538\text{cm}^{-1}$ , corresponde al estiramiento asimétrico de Fe y O; y  $T_{(1)2g}=193\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al movimiento de translación del conjunto  $\text{FeO}_4$ .

En el análisis realizado por esta técnica se logró establecer la presencia de magnetita y hematita. En los espectros de las muestras A1 y B1, las bandas de mayor intensidad representativas de la magnetita, se muestran claramente definidas. La banda que se aprecia alrededor de los  $1336\text{cm}^{-1}$  ha sido establecida como referencia de la transición entre las fases magnetita y hematita por efecto de degradación oxidativa de la magnetita<sup>67</sup>.

En las micrografías (figura 5.7) se puede observar que los cúmulos de partículas de óxidos de hierro se encuentran envueltas por sílice lo que indica que el material es una mezcla física de sílice y los óxidos de hierro distribuidos indefinidamente dentro de la matriz y superficie del material.

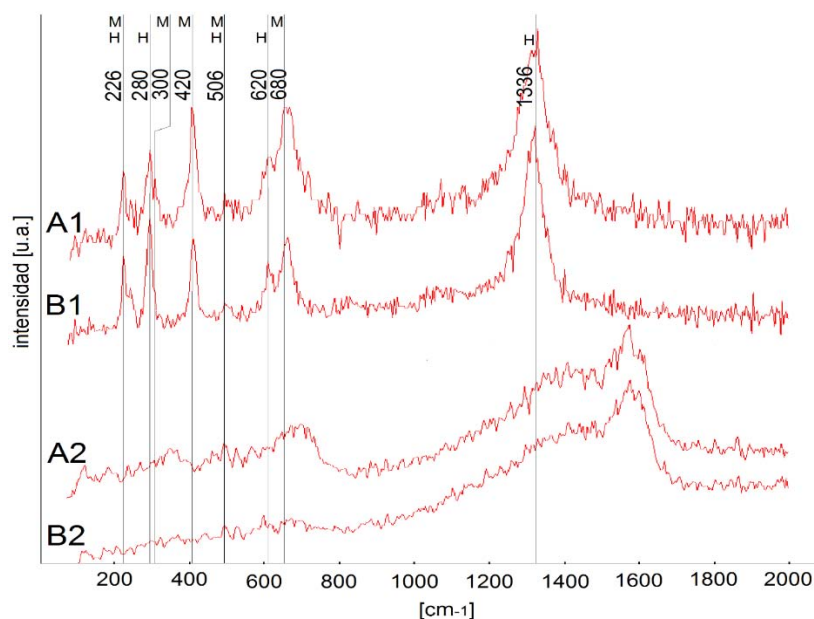
La etapa de incorporación del gel de sílice en el proceso de síntesis de la magnetita tiene un efecto en el tamaño de los cúmulos de óxidos de hierro. La incorporación del gel al final (muestras A1 y A2), produce que el tamaño de los cúmulos sea mayor, entre  $20$  y  $40\mu\text{m}$ , debido a que la mezcla se realiza cuando la magnetita ya está formada. La posibilidad de que se generen cúmulos de partículas de magnetita es mayor que cuando se realiza la incorporación del gel al inicio, donde los tamaños oscilan entre  $5$  y  $15\mu\text{m}$ . Cuando se agrega el gel al inicio de la síntesis de magnetita (muestras B1 y B2), las partículas formadas de magnetita se van incorporando al

gel inmediatamente lo que influye en el tamaño y evita la generación de cúmulos de mayor tamaño por interacción electrostática entre estas.

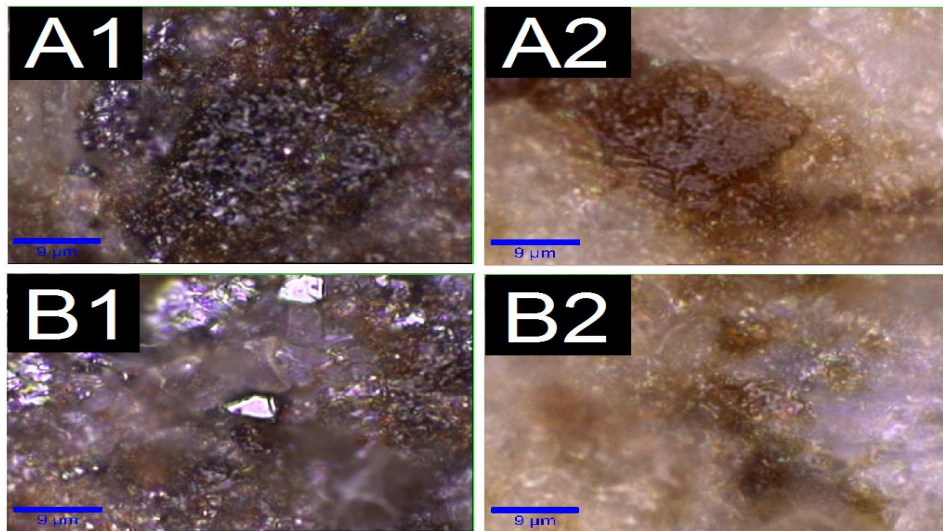
**Tabla 5.7** Frecuencias Raman reportadas por los óxidos de hierro magnetita y hematita.

Óxido de hierro	Frecuencias Raman	Referencias
Hematita	225, 247, 293, 299, 412, 498, 613, 1320	D.L.A. De Farias et al. (1997) J. Raman Spectroscopy
Magnetita	300, 320, 420, 560, 680	Verble et al. (1974) Phys. Rev. B. 9, 5236-5248
	226, 336, 490, 570, 706	P.R. Graves et al. (1988) Mater. Res. Bull. 23, 1651-1660
	298, 320, 420, 472, 550, 676	T.R. Hart et al. (1976) Proc. The 3rd I.C.L.S.S.F. 254-258
	298, 319, 418, 470, 550, 676	J. Dünnwald A. Otto (1989) Corros. Sci. 29, 1167-1176
	160, 318, 410, 462, 542, 672	L. Degiorgi et al.(1987) Phys. Rev. B. 35, 5421-5424

**Figura 5.6** Espectros Raman.



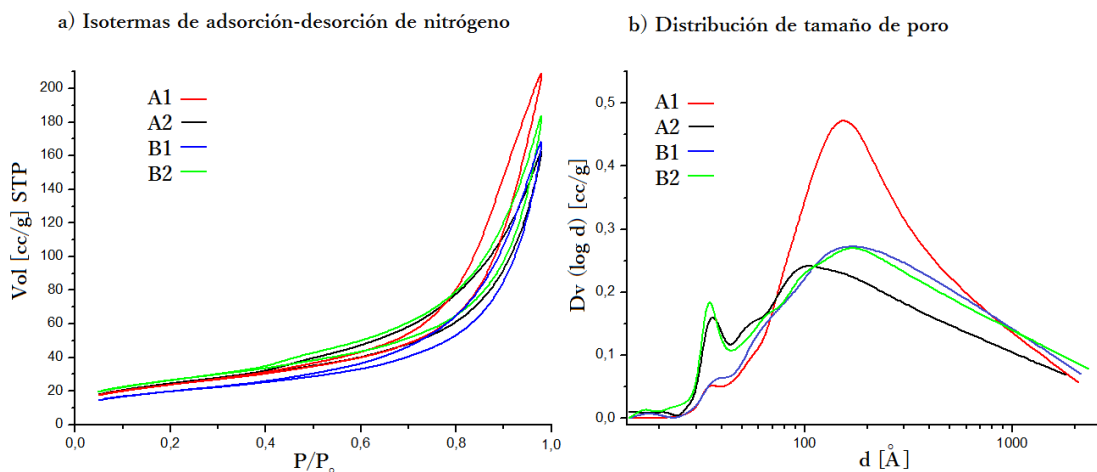
**Figura 5.7** Micrografías de las muestras A1, A2, B1 y B2.



#### 5.4.5. Resultados. Propiedades superficiales.

En la tabla 5.8 se presentan los datos obtenidos de la adsorción volumétrica de nitrógeno de las muestras realizadas. Los resultados de diámetro de poro promedio de los materiales obtenidos presentan un menor tamaño en comparación con los materiales puros pero se mantiene dentro de la clasificación de material mesoporoso.

**Figura 5.8** Propiedades superficiales.



El área superficial de las muestras A1 y A2 presentan una relativa similitud que no se observa en las muestras B1 y B2, la muestra B2 presenta un área mayor al que presenta la muestra B1 y a las muestras A1y A2.

**Tabla 5.8** Resultados de la adsorción volumétrica de nitrógeno sobre las muestras.

Muestra	área superficial BET [m <sup>2</sup> /g]	volumen de poro BJH [cm <sup>3</sup> /g]	diámetro de poro BJH [Å]
A1	83.9	0.349	123.30
A2	84.5	0.277	34.05
B1	69.3	0.291	65.28
B2	93.3	0.317	34.14
*Mag	41.0	0.174	152.00
**RHA	173.8	0.268	62.00

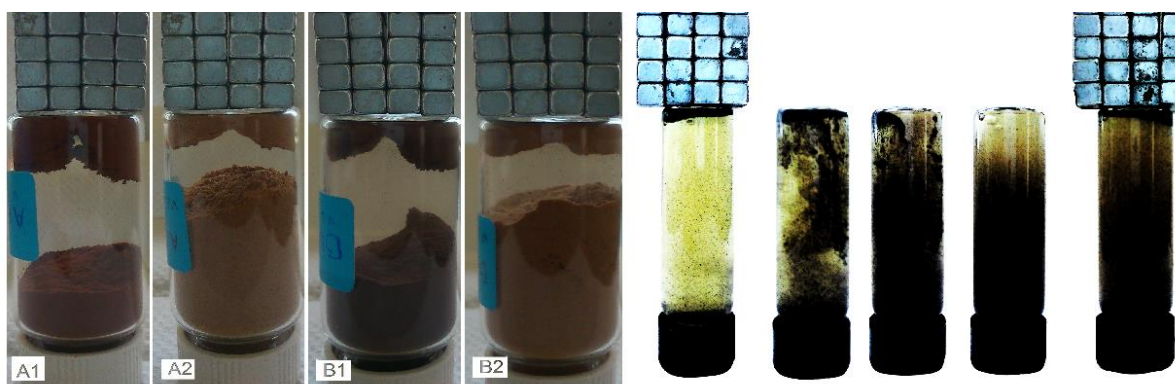
\*Reportados por J.H. Kown et al. / *Synthetic Metals* 197 (2014) 8-17

\*\*Reportados por N.A. Sánchez-Flores et al. / *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 359-364

#### 5.4.6. Separación magnética.

Las muestras se sometieron a la acción de un campo magnético, tanto en seco (figura 5.9, derecha) como en solución (figura 5.9, izquierda), corroborando que todas las muestras tienen carácter paramagnético y lo mantienen en solución acuosa.

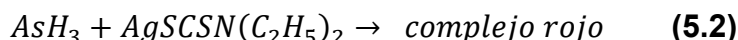
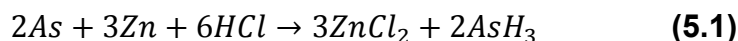
**Figura 5.9** Separación magnética (izquierda) y separación magnética en solución (derecha).



### 5.5. Pruebas de adsorción de arsénico.

La técnica empleada para la cuantificación de arsénico se basó en la Norma oficial Mexicana “Análisis de Agua.- Determinación de arsénico.- (método espectrofotométrico)” (NMX-AA-046-1981).

El método consiste en reducir el arsénico presente en solución a arsina por un proceso catalítico utilizando zinc y una solución acida. La arsina pasa a través de un depurador y después a un tubo adsorbente que contiene dietil ditiocarbamato de plata, para la formación de un complejo rojo soluble cuya intensidad de color es proporcional al contenido de arsénico en la muestra.



Utilizando las muestras A1, A2, B1 y B2 como adsorbentes se realizaron pruebas de adsorción de arsénico a diferentes concentraciones. Para esto, por duplicado, se mezclan 0.1 g de muestra con 50mL de la solución de arseniato de sodio a 0.06, 0.2, 0.3 o 0.4  $\mu\text{g/ml}$  de arsénico, durante 20h a 50rpm.

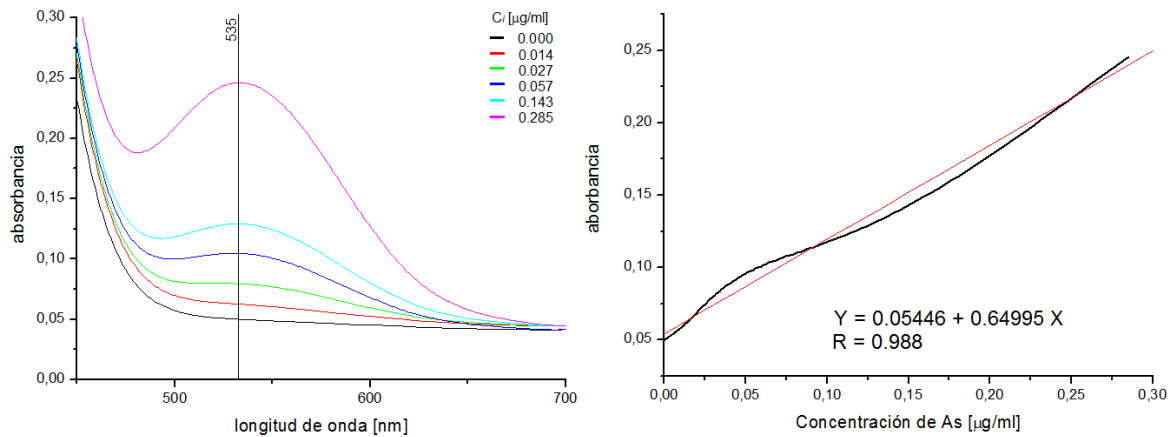
Posteriormente se separa la fase sólida de la líquida y se determina, en la fase líquida, el arsénico residual. Para lo cual se hace una curva de calibración por espectroscopía UV-visible a una longitud de onda de 535nm, para determina la concentración de arsénico presente en la solución en un intervalo de 0.01 a 0.3 $\mu\text{g/mL}$ .

La solución de arsénico se prepara a partir de arseniato de sodio dibásico heptahidratado de Sigma Aldrich (99.9 de pureza) y NaOH (Sigma Aldrich pureza >98%).

A partir de la absorbancia obtenida a 535nm, para cada solución, se construye la gráfica de absorbancia vs concentración. Haciendo una correlación lineal de los puntos obtenidos se llega a la ecuación 5.3 con una  $R^2=0.988$  (Figura 5.10)



**Figura 5.10** Espectros UV-visible de la curva patrón.



$$Abs. = 0.05446 + 0.64995 C_F \quad (5.3)$$

$$\frac{Abs. - 0.05446}{0.64995} = C_F \quad (5.4)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_F)V}{m} \quad (5.5)$$

$$\%adsorbido = \frac{[C_i - C_F]}{C_i} \times 100 \quad (5.6)$$

donde:

**Abs.** es la absorbancia medida.

**C<sub>F</sub>** es la concentración final de la solución en µg<sub>As</sub> /ml<sub>solución</sub>.

**C<sub>i</sub>** es la concentración inicial de la solución en µg<sub>As</sub> /ml<sub>solución</sub>.

**q<sub>e</sub>** es la cantidad adsorbida en µg<sub>As</sub> /g<sub>adsorbente</sub>.

**V** es el volumen de solución utilizada en ml<sub>solución</sub>.

**m** es la masa de adsorbente utilizada en g<sub>adsorbente</sub>.

### 5.5.1. Resultados. Pruebas de adsorción de arsénico.

Después de realizar las pruebas de adsorción, se determinó la concentración de arsénico residual en la fase líquida. Posteriormente se hace la medición de absorbancia, a 535nm, en las soluciones residuales obtenidas. Tomando como base los resultados obtenidos y la ecuación 5.4 se determina la concentración de arsénico residual en cada muestra y la cantidad adsorbida  $q_e$  mediante la ecuación 5.5 (Tabla 5.9).

**Tabla 5.9** Resultados del análisis cuantitativo de adsorción de arsénico sobre las muestras de magnetita/sílice sintetizadas.

Muestra	absorbancia	Conc. Inicial [ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ]	Conc. final [ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ]	%adsorbido	$Q_e$ [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ]
A1	0.04737	0.06	0.000	100.0	30.0
A2	0.06241		0.012	80.0	24.0
B1	0.04872	0.06	0.000	100.0	30.0
B2	0.07939		0.038	36.7	10.9
A1	0.04714	0.20	0.000	100.0	100.0
A2	0.09903		0.069	65.5	65.7
B1	0.04605	0.20	0.000	100.0	100.0
B2	0.12747		0.112	43.9	43.9
A1	0.04469	0.30	0.000	100.0	150.0
B1	0.04716		0.000	100.0	150.0
A1	0.05816	0.40	0.006	98.5	197.0
B1	0.05284		0.000	100.0	200.0

## 6. Conclusiones.

Con el desarrollo de este trabajo se lograron establecer dos procedimientos para formar un compuesto sílice/magnetita partiendo de un material de desecho y que presenta un alto potencial como adsorbentes de arsénico.

Procedimiento A parte de la mezcla física de los componentes, gel de sílice y magnetita otorgando al material superficies microscópicas más homogéneas, cúmulos menos voluminosos. Procedimiento B parte de la preparación in situ de magnetita sobre el gel de sílice obteniéndose superficies macroscópicas homogéneas.

Independientemente del procedimiento, la capacidad de adsorción está determinada por el contenido de Fe en el material. Se observa una fijación de magnetita del 50% a altas concentraciones, muestras A1 y B1, por lo que se pudiera pensar en una preparación con menor contenido de magnetita para abatir costos.

Según datos reportados por Yavuz et al (2009)<sup>68</sup> nanopartículas de magnetita presentaron una capacidad máxima de adsorción para As (V) de 0.492mg/g a una concentración inicial de 0.5 mg/L. Mientras que con las pruebas realizadas se observa una capacidad de adsorción de hasta 0.2mg/g a una concentración de 0.4mg/L.

## Bibliografía y referencias.

---

- <sup>1</sup> J. Lillo, Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas, Grupo de estudios de Minería y Medioambiental.
- <sup>2</sup> Marquita K. Hill, Understanding Environmental Pollution, 3re Edición, Cambridge Universitypress (2010).
- <sup>3</sup> M.A. Armienta, Arsénico en México: Origen e implicaciones ambientales, Instituto de Geofísica, UNAM.
- <sup>4</sup> K. B. Vu, M. D. Kaminski and L. Núñez, Review of Arsenic Removal Technologies for Contaminated Groundwaters, Chemical Engineering Divicion, Argonne Nacional Laboratory, University of Chicago (2003).
- <sup>5</sup> Andra Masontti, Arsenic -Sources, Environmental Impact, Toxicity and Human Health- A Medical Geology Perspective, Chemistry Research and Applications, Nova.
- <sup>6</sup> Technologies and Coast for Removal of Arsenic from Drinking Water, Environmental Protection Agency, Office of Water, December (2000).
- <sup>7</sup> L. Bounod, E. Cabezas, C. Pérez, Remoción del Arsénico mediante Coagulación, Filtración y sedimentación- comparación con tecnologías disponibles y análisis de una planta piloto, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina (2010).
- <sup>8</sup> D. Mohan, C.U. Pittman Jr. Arsenic removal from wáter/wastewater using adsorbents- a critical review, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 1-53.
- <sup>9</sup> M. Mohopatra, S. Anand, B.K. Mishra, Dion E. Giles, P. Singh, Review of fluoride removal from drinking wáter, Journal of environmental Magnament 91(2009) 67-77.
- <sup>10</sup> S.V. Kolotilov, O. Shvets, O. Cador, N. Kasian, V.G. Pablov, L. Ouahab, V.V. Pavlishchuk, Synthesis, structure and magnetic properties of porous magnetic composite, based on MCM-41 molecular sieve with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 2426-2432.
- <sup>11</sup> R. Uzcategui, N. Seijas, M. Ríos, S. Buhman, C.M. López, Síntesis y caracterización de zeolitas mesoporosas, Catálisis 1 (2012) 11-21.
- <sup>12</sup> R.Köhn, D. Paneva, M. Dimitrov, T. Tsoncheva, I. Mitov, C. Minchev, M. Fröba, Studies on the state of iron oxide nanoparticles in MCM-41 and MCM-48 silica materials, Microporous and Mesoporous Materials 63 (2003) 15-137.
- <sup>13</sup> M. Xia, C. Chen, M. Long, C. Chen, W. Cai, B. Zhou, Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis, Microporous and Mesoporous Materials 145 (2011) 217-223.
- <sup>14</sup> Sánchez-Flores N.A., Pacheco-Malagón G., Pérez-Romo P., Armendariz H., Guzmán-castillo M.L., Saniger J.M., Fripiat J.J. "Mesoporous silica from rice hull ash" Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82 (2007) 614-619.
- <sup>15</sup> N.A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendáriz. J.S. Valente, M. Guzmán-Castillo, J. Alcaraz, L. Baños, J.M. Saniger-Blesa, J.J. Fripiat, Synthesis of silicalite-1 from órgano-silic gels Journal of Colloid and Interface Science 323 (2008) 359-364.
- <sup>16</sup> H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, Syntesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with variuos sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 274-280.
- <sup>17</sup> Selvin, N., Messham, G., Simms, J., Perason, I., Hall, J., 2000. The development of granular ferric media-arsenic removal and additional uses in water treatment. In:

---

Proceedings of the Water Quality Technology Conference, Salt Lake City, UT, 483–494.

<sup>18</sup> Ranjan, M.B., Soumen, D., Sushanta, D., De Chand, G.U., 2003. Removal of arsenic from groundwater using crystalline hydrous ferric oxide (CHFO). *Water Qual. Res. J. Can.* 38, 193–210

<sup>19</sup> Arienzo, M., Adamo, P., Leupin, O.X., Hug, S.J., 2005. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Res.* 39, 1729–1740.

<sup>20</sup> Dixit, S., Hering, J.G., 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182–4189.

<sup>21</sup> Leupin, O.X., Hug, S.J., 2005. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Res.* 39, 1729–1740.

<sup>22</sup> Abdallah, E.A.M., Gagnon, G.A., 2009. Arsenic removal from groundwater through iron oxyhydroxide coated waste products. *Can. J. Civil Eng.* 36, 881–889.

<sup>23</sup> Burton, E.D., Bush, R.T., Johnston, S.G., Watling, K.M., Hocking, R.K., Sullivan, L.A., Parker, G.K., 2009. Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) to Schwertmannite. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9202–9207.

<sup>24</sup> Su, C., Puls, R.W., 2008. Arsenate and arsenite sorption on magnetite: relations to groundwater arsenic treatment using zero valent iron and natural attenuation. *Water Air Soil Pollut.* 193, 65–78.

<sup>25</sup> Guan, X.H., Wang, J., Chusuei, C.C., 2008. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: macroscopic and microscopic studies. *J. Hazard. Mater.* 156, 178–185.

<sup>26</sup> Giménez, J., Martínez, M., De Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *J. Hazard. Mater.* 141, 575–580.

<sup>27</sup> Giménez, J., Pablo, J., Martínez, M., Rovira, M., Valderrama, C., 2010. Reactive transport of arsenic (III) and arsenic (V) on natural hematite: experimental and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 348, 293–297.

<sup>28</sup> Jönsson, J., Sherman, D.M., 2008. Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chem. Geol.* 255, 173–181.

<sup>29</sup> E. Galán, I. González, *Minerales y rocas industriales usados para la protección ambiental*, Depto. de Cristalografía y Química Agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla.

<sup>30</sup> Smedley, P.L., Kinniburgh, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568.

<sup>31</sup> Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M., Blumenschein, C.D., 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* 42, 3371–3378.

<sup>32</sup> Sun, X., Hu, C., Hu, X., Qu, J., Yang, M., 2013. Characterization and adsorption performance of Zr-doped akaganèite for efficient arsenic removal. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 629–635.

<sup>33</sup> Zhang, W., Singh, P., Paling, E., Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Miner. Eng.* 17, 517–524.

- 
- <sup>34</sup> Guo, H., Stuben, D., Berner, Z., 2007a. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Appl. Geochem.* 22, 1039–1051.
- <sup>35</sup> Giménez, J., Pablo, J., Martínez, M., Rovira, M., Valderrama, C., 2010. Reactive transport of arsenic (III) and arsenic (V) on natural hematite: experimental and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 348, 293–297.
- <sup>36</sup> C. Salazar-Camacho, M. Villalobos, M. Rivas-Sánchez, J. Arenas-Alatorre, J. Alcaraz-Cienfuegos, M.E. Gutiérrez-Ruiz, Characterization and Surface reactivity of natural and synthetic magnetites, *Chemical Geology* 347(2013) 233-245.
- <sup>37</sup> Sabbatini, P., Yrazu, F., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., Fidalgo de Cortalezzi, M. M., 2010. Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal. *Water Res.* 44, 5702–5712.
- <sup>38</sup> I. Ursachi, A. Stancu, A. Vasile, Magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-41 nanocomposites: Preparation, characterization, and catalytic activity for methylene blue degradation, *Journal of Colloid and Interface Science* 377 (2012) 184-190.
- <sup>39</sup> Z. Qiang, X. Bao, W. Ben, MCM-48 modified magnetic mesoporous nanocomposite as an attractive adsorbent for the removal of sulfamethazine from water, *Water Research* 47 (2013) 4107-4114.
- <sup>40</sup> S. Huang, C. Li, Z. Cheng, Y. Fan, P. Yang, C. Zhang, K. Yang, J. Lin, Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mesoporous silica composites for drug delivery and bioadsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 376 (2012) 312-321.
- <sup>41</sup> Dana Hurlbut, *Manual de mineralogía*, 2ª edición, Reverte.
- <sup>42</sup> J. G. Castaño, *La funcionalidad de los óxidos de hierro*, Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquía, Medellín, Colombia.
- <sup>43</sup> U.Schewertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH (1991).
- <sup>44</sup> N.A. Fellenz, S.G. Marchetti, J.F. Bengoa, R.C. Mercader, S.J. Stewart, Synthesis and magnetic characterization of magnetite particles embedded in mesoporous MCM-41, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006) 30-34.
- <sup>45</sup> I. Ursachi, A. Vasile, A. Ianculescu, E. Vasile, A. Stancu, Ultrasonic-assisted synthesis and magnetic studies of iron oxide/MCM-41 nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 1251-1259.
- <sup>46</sup> Y.F. Zhu, W.R. Zhao, H.R. Chen, J.L. Shi, A simple one-pot self-assembly route to nanoporous and monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles with oriented attachment structure and magnetic property, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 5281-5285.
- <sup>47</sup> T. Togashi, M. Umetsu, T. Naka, S. Ohara, Y. Hatakeyama, T. Adschiri, One-pot hydrothermal synthesis of an assembly of magnetite nanoneedles on scaffold of cyclic-diphenylalanine nanorods, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 3991-3999.
- <sup>48</sup> J. Sata, M. Kobayashi, H. Kato, T. Miyazaki, M. Kakihana, Hydrothermal synthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets, *Journal of Asian Ceramic Societies* 2 (2014) 258-262.
- <sup>49</sup> R. Massart, Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media, *IEEE Transactions on magnetics*, Vol. MAG-17, No. 2 (1981) 1247-1248.
- <sup>50</sup> J.H. Kwon, L.D. Wilson, R. Sammynaiken, Synthesis and characterization of magnetite and carbon binary composites, *Synthetic Metals* 197 (2014) 8-17.
- <sup>51</sup> J.A. López, F. González, F.A. Bonilla, G. Zambrano, M.E. Gómez, Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic nanofluid, *Revista Latino americana de Metalurgia y Minerales* 30 (2010) 60-66.

- 
- <sup>52</sup> Boletín técnico: Zeolita un adsorbente versátil de contaminantes del aire, Environmental Protection, Agency, Office of Air Quality, (1999).
- <sup>53</sup> M. Lombardo, Síntesis y propiedades de sílice mesoporosa híbrida y su uso en la recuperación secundaria de iones divalentes, tesis doctoral Universidad Nacional de San Martín (2013).
- <sup>54</sup> J. Peña, E.M. Cardona, J.M. Marín, L.A. Ríos, Producción de sílice mesoporosa empleando monoésterarato de glicerol como porógeno oleoquímico, Universidad de Antioquia, Información tecnológica vol. 20(6) (2009) 67-74.
- <sup>55</sup> E.M. Flanigen, J.M. Bennet, R.W. Growse, J.P. Cohen, R.I. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Nature 271 (1978) 512.
- <sup>56</sup> P.S. Singh, P.K. Dutta, A case study of zeolitesynthesis. Handbook of zeolite science and technology. Ed. Auerbach, Marcel Dekker Inc. (2003) 21-63.
- <sup>57</sup> J. Perez-Carvajal, L. Quijano-Gaudes, R. Lahoz-Ezpinosa, E. Mateo-González, X. De la Fuente-Leis, J. Coronas-Cersuela, "Síntesis de Zeolitas (Silicalita-1) sobre Sustratos Modificados Mediante Ablación Láser" Macla 9 (2008) 185-186.
- <sup>58</sup> B.E. Barragan Y.A. Tellez-Diaz, T.A. Laguna, Utilización de residuos agroindustriales, Rev. Sistemas Ambientales, Vol. 2, No 1 (2008) 44-50.
- <sup>59</sup> N Yalçın, V. Sevinç Studies on silica obtained from rice husk, Ceramics International 27 (2001) 219-224.
- <sup>60</sup> V.P. Della, I. Kühn, D. Hotza, Rise husk ash as an alternate source for active silica production, Materials Letters 57 (2002) 818-821.
- <sup>61</sup> A. Valverde, B. Sarria, J.P. Monteagudo, Análisis Comparativo de las Características Fisicoquímicas de la Cascarilla de Arroz, Scientia et Technica 37 (2007) 255-260.
- <sup>62</sup> C. Aguirre, T. Chávez, P. García, J.C. Raya, El silicio en los organismos vivos, Interciencia 8 Vol. 32 (2007) 504-509.
- <sup>63</sup> D. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales 3ª Edición, International Thomson Editores.
- <sup>64</sup> N.A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendáriz. J.S. Valente, M. Guzmán-Castillo, J. Alcaraz, L. Baños, J.M. Saniger-Blesa, J.J. Fripiat, Synthesis of silicalite-1 from órgano-silic gels Journal of Colloid and Interface Science 323 (2008) 359-364.
- <sup>65</sup> A. Loaiza-Gil, M. Olivo, R. Casanova, JMendialdua, F. Rueda, A. Rodriguez, Y. Ng Lee, Síntesis, Caracterización y Pruebas catalíticas de Filosilicatos de Hierro en la Síntesis de Alcoholes Superiores, Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 22 2 (2002) 33-39.
- <sup>66</sup> Arena F., Gatti G., Martra G., Coluccia S., Stievano L., Spadaro L., Famulari P., Parmaliana A., "Structure and reactivity in the selective oxidation of methene to formaldehyde of low-loaded FeOx/SiO<sub>2</sub> catalysts" Journal of Catalysis 231 (2005) 365-380.
- <sup>67</sup> D.L.A. de Faria, Venâncio Silva and M.T. de Oliveira, Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides, Journal of Raman Spectroscopy 28 (1997) 873-878.
- <sup>68</sup> C. T. Yavuz, J. T. Mayo, C. Suchecki, J. Wang, A. Z. Ellsworth, H. D´Coto, E. Quevedo, A. Prakash, L. Gonzalez, C. Nguyen, C. Kelty, V. L. Colvin. Pollution Magnet: Nano-Magnetite for Arsenic Removal from Drinking Water, Environ Geochem Health (2009).