



SEMINARIO DE INVESTIGACIÓN

“Síntesis de partículas magnéticas a partir de un residuo.
Estudio preliminar de posibles aplicaciones.”

Alvian Yañez Roxana Belén

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

FACULTAD DE INGENIERIA

Profesorado en Física

Neuquén – 2023

DIRECTORA *Dra. Martinez Stagnaro Susana*

CO-DIRECTORA *Dra. Ramos Susana*

RESUMEN

La generación de residuos de diversa índole, promovida en su generalidad por la actividad industrial ha puesto en vilo a la comunidad en general, provocando que en los últimos años los investigadores enfoquen sus estudios al tratamiento de contaminantes de todo tipo. Por otro lado, los nanomateriales han ganado gran interés en la comunidad científica por su carácter beneficioso en muchas propiedades físicas y químicas, y sus consecuentes aplicaciones. Estos dos grandes intereses, pretenden en esta propuesta, buscar consensos para llevar adelante el trabajo de investigación.

Se parte de un residuo con alta carga de níquel proveniente de una industria regional de recubrimiento metálico y se propone la síntesis de nano partículas de níquel con potenciales aplicaciones. La obtención del mencionado producto permite no sólo desarrollar técnicas de síntesis específicas para cumplir el fin aplicativo, sino también remover el metal de efluentes industriales reales eliminando el metal tóxico del ambiente valorizando el desecho.

En este trabajo se aborda el proceso de síntesis de las partículas, su posterior caracterización empleando diversas técnicas de caracterización microestructural, con el objeto de optimizar el proceso y obtener partículas adecuadas para posibles aplicaciones ambientales. Dentro de estas aplicaciones, se hace foco en la utilización de las nanopartículas de níquel como adsorbentes de colorantes. En efecto, las partículas son funcionalizadas con un surfactante de carga iónica opuesta al colorante a tratar y se realizan ensayos de adsorción, para su remoción del medio acuoso.

ABSTRACT

The generation of waste of various kinds, promoted in general by industrial activity, has put on edge to the community in general, causing researchers in recent years to focus their studies on the treatment of all kinds of pollutants. On the other hand, nanomaterials have gained great interest in the scientific community due to their beneficial nature in many physical and chemical properties, and their consequent applications. These two great interests, intend in this proposal, to seek consensus to carry out the research work.

Starting from a residue with a high nickel content from a regional metal coating industry, the synthesis of nano nickel particles with potential applications is proposed. Obtaining the aforementioned product allows not only to develop specific synthesis techniques to fulfill the application purpose, but also to remove the metal from real industrial effluents, eliminating the toxic metal from the environment, valorizing the waste.

This paper addresses the particle synthesis process, its subsequent characterization using various microstructural characterization techniques, in order to optimize the process and obtain suitable particles for possible environmental applications. Within these applications, the focus is on the use of nickel nanoparticles as dye adsorbents. Indeed, the particles are functionalized with a surfactant with an opposite ionic charge to the dye to be treated and adsorption tests are carried out for their removal from the aqueous medium.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, El niño Luis y La Chany, mis preciados tesoros, motivadores y formadores de lo que soy como persona.

A toda mi hermosa familia de sangre y de corazón siempre presentes, especialmente a mis hermanas, en ustedes siempre busco consuelo y cariño, son indispensables para mí.

A mis queridas amistades, que me hacen tan bien. Nunca me falten.

A quienes me apoyaron en el Taller, han sido muy importantes en mi crecimiento. Extrañaré mi cotidianeidad con ustedes.

A la Educación Pública, fundamentalmente a la Universidad Nacional del Comahue y la Facultad de Ingeniería.

A mis directoras, Susanas, por el apoyo desde un principio, por brindarme sus conocimientos, por su paciencia a mis tiempos. Por el cariño y el tiempo que me han dedicado.

A los docentes que me han ayudado a crecer, a mis compañeras y compañeros que me han acompañado durante la carrera.

A quienes colaboraron en el desarrollo de este trabajo, brindándome conocimiento y excelente predisposición en los ensayos experimentales.

En fin... Agradezco al Amor en todas sus formas, siempre hace más llevadero este camino que es la vida. En particular, este ciclo de la misma no hubiera sido posible sin ello.



El caos es orden que no comprendemos.

Edward Lorenz (1917-2008)

INDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 CONTAMINACIÓN POR METALES	1
1.2 RESIDUOS INDUSTRIALES	2
1.3 INDUSTRIA DEL NIQUELADO.....	3
1.3.1 Residuo de la Industria Electroless	6
1.3.2 Níquel: toxicidad y propiedades.....	7
1.3.3. Nanopartículas de níquel	10
1.4 TRATAMIENTO DE RECUPERACIÓN DE NÍQUEL	11
1.5 COLORANTES COMO SUSTANCIAS NOCIVAS.....	12
1.5.1 Azul de metileno: toxicidad y propiedades	13
1.6 ADSORCIÓN	14
1.6.1 Surfactantes	16
1.6.1.1 Dodecil Sulfato de Sodio (SDS).....	17
OBJETIVOS GENERALES	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
2.1. RESIDUO INDUSTRIAL	19
2.1.1 Análisis Químico (AQ)	20
2.1.2 Plasma de acoplamiento inductivo junto con un espectrómetro de masas (ICP-MS)	21
2.1.3 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	22
2.2. TRATAMIENTO POR PRECIPITACIÓN QUIMICA	25
2.2.1 Precipitación de níquel	25
2.2.2 Funcionalización de partículas de níquel	27

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	28
2.3.1 Espectrofotometría de Absorción Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.3.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)	31
2.3.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	32
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	35
2.3.5 Distribución de tamaño (DLS)	37
2.3.6 Potencial Z (PZ)	38
2.3.7 Caracterización Magnética	40
2.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN	42
2.4.1 Espectrometría UV-visible	44
CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES	46
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO INDUSTRIAL	46
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO RH	47
3.3. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO FUNCIONALIZADO – RHS Y RH _{ox} S	53
3.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE COLORANTE	61
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	67

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Frente a la preocupación de una empresa de recubrimiento metálico de la región, por el tratamiento y disposición de residuos generados, ésta pone a disposición los mismos al grupo de investigación de bioprocesos en el 2017, con el fin de buscar alternativas para cumplir con la LEY DE AGUAS- “CÓDIGO DE AGUAS” LEY N° 889 y Resolución 181/2000, de la provincia de Neuquén. Durante estos años varias investigaciones realizadas en el grupo de investigación [1, 2, 3] han logrado no solo cumplir con el control de la calidad y la protección de los recursos hídricos cumpliendo las normas de protección sanitarias, sino que también se ha logrado revalorizar este recurso (efluente) pudiendo obtener subproductos de alto valor agregado. El método, para lograr este fin, es a través de una síntesis de óxido reducción, en la cual se obtienen partículas de níquel de orden nanométrico. A través de distintos ensayos se busca caracterizar el residuo y las partículas de níquel. A su vez, en la presente investigación se pretende analizar estos productos como adsorbentes de colorantes, para ello es necesario lograr funcionalizarlos con algún tensioactivo y luego realizar los ensayos pertinentes para observar su eficiencia en este tratamiento.

1.1 CONTAMINACIÓN POR METALES

La contaminación ambiental por metales¹ ha incrementado en las últimas décadas producto del desarrollo industrial, tecnológico y urbano, lo que resulta especialmente peligroso debido a su alta toxicidad, persistencia y naturaleza no biodegradable que provoca la acumulación en el ambiente.

Hay dos fuentes principales de introducción de metales en el medio ambiente; fuentes naturales que incluyen emisiones volcánicas, incendios forestales, fumarolas de aguas profundas y géiseres, y fuentes antropogénicas producto del aumento de la población, la industrialización y la urbanización, son algunos ejemplos de esto. Además, el revestimiento de piezas con diferentes metales, las actividades mineras, la fundición, la fabricación de baterías, las

¹ Es importante aclarar que al referirse a “metales” se hace alusión a aquellos metales que representan una preocupación ambiental. Con frecuencia, en la bibliografía se mencionan como ‘metales pesados’, pero debido a la controversia y la inconsistencia en el uso de este término [4,5] en el presente trabajo se referirá simplemente a metales.

curtiembres, el refinado de petróleo, la fabricación de pinturas, los pesticidas, la fabricación de pigmentos y las industrias gráfica y fotográfica. Si sus concentraciones exceden los límites permitidos, éstos presentan un problema grave a los organismos de los ecosistemas asociados a su entorno. Incluso si la concentración se encuentra dentro de los límites existe la posibilidad de bioacumulación y toxicidad crónica, ya que se sabe que los metales pueden acumularse en los sistemas biológicos [6]. Debido a esto, la contaminación por metales es, además, una amenaza para la salud pública, considerando de mayor preocupación, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el cadmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), plomo (Pb), níquel (Ni), mercurio (Hg) y zinc (Zn). Algunos metales, tales como el Cu, Co, Zn, Ni, manganeso (Mn) y hierro (Fe), en bajas concentraciones juegan un papel importante en los procesos metabólicos celulares de ciertos organismos, por lo que son llamados micronutrientes o metales esenciales, siendo tóxicos a concentraciones altas.

1.2 RESIDUOS INDUSTRIALES

Dentro de las fuentes de contaminación antropogénica, diversas industrias generan efluentes con un alto contenido en metales, las cuales se ven en la obligación de evitar o minimizar los impactos negativos al ambiente y la salud, desarrollando estrategias para la prevención, eliminación y/o reducción de los límites permisibles en los efluentes, así como también la remediación de ambientes ya contaminados.

La problemática de las aguas residuales industriales ha sido una constante preocupación en la historia de la humanidad. Han sido muchas las personas que en sus discursos lo han planteado como un problema, siendo tratado por filósofos, economistas y pensadores de todas las tendencias y estilos. Sin embargo, el tema logra tomar importancia tan sólo en las últimas décadas de final del siglo XX, con la filosofía del desarrollo sostenible, la producción limpia y las buenas prácticas empresariales; esta problemática ha logrado posicionarse en el interés de los gobiernos, organizaciones no gubernamentales, empresariado y se ha convertido en una preocupación de la sociedad en general [7].

Dentro de los métodos convencionales para la eliminación de metales tóxicos se emplean tecnologías fisicoquímicas que incluyen el intercambio iónico, la precipitación química, la

adsorción, entre otros. Sin embargo, estas aplicaciones tienen limitaciones tecnológicas, económicas, y deben cumplir normas legales, las cuales son cada vez más estrictas, es así que resulta imperativo el estudio de nuevas tecnologías que sean eficientes, de bajo costo y con el requisito adicional de ser respetuosas con el medioambiente [8].

A nivel nacional rige el Decreto Nacional 831/93, reglamentario de la Ley 24051 sobre régimen de desechos peligrosos. Mientras, que en la provincia de Neuquén se implementó la Ley de aguas - “código de aguas” Ley N° 889 y Resolución 181/2000-ANEXO 1- para el control de la calidad y la protección de los recursos hídricos, asumiendo el compromiso de prevenir y resolver los problemas ambientales relacionados con las aguas superficiales y subterráneas, dentro del concepto de desarrollo sustentable.

1.3 INDUSTRIA DEL NIQUELADO

Dentro de las industrias que causan mayor contaminación al agua, la industria del recubrimiento metálico es una de las principales, ya que los residuos generados son potencialmente contaminantes, encontrándose conformados mayoritariamente por metales tales como Zn, Ni, Cr, Cu y Cd [9].

Se denomina niquelado al proceso de recubrir la superficie de diversos materiales/piezas con níquel, con el propósito de lograr una mayor resistencia a la corrosión, al desgaste y mayor ductilidad, prolongando el tiempo de vida útil, y/o brindar a la pieza niquelada propiedades adicionales tales como conductividad, propiedades eléctricas y ópticas, etc., con aplicaciones a nivel macro como nano [10]. Se pueden identificar tres vías posibles para lograr este efecto [11]:

Electrodeposición: proceso que utiliza corriente eléctrica para reducir los cationes metálicos presentes en una solución electrolítica sobre la superficie en interés. Al aplicar corriente entre los dos electrodos sumergidos en la solución, el proceso de recubrimiento metálico se produce en el cátodo, pieza a recubrir; mientras que, en el electrodo opuesto, el ánodo, se produce la disolución del mismo. La solución electrolítica, o electrolito, se obtiene disolviendo sales que contienen metales en un solvente, generalmente agua [12].

Deposición por Contacto: Se utiliza un metal activo como ánodo. Cuando el ánodo y el cátodo están en contacto el efecto del ánodo se inhibe y el ion más noble en solución recubre la superficie del cátodo. La reacción cesa cuando se llega al punto de saturación y existe la posibilidad que el recubrimiento se dé en el ánodo, y no en la pieza que se quiere recubrir.

Recubrimiento por Reducción Química Autocatalítica, también llamado electroless: se produce a través de un proceso químico de óxido-reducción que no requiere electricidad. La reducción de los iones metálicos en la solución y la deposición de la película metálica se lleva a cabo a través de la oxidación de un compuesto químico presente en la propia solución, es decir, un agente reductor, generando una diferencia de potencial positiva entre especie oxidante y reductora (reacción espontánea). El proceso requiere que un catión del metal a depositar sea reducido por los electrones receptores, desde la superficie de un sustrato metálico o desde la superficie de los catalizadores utilizados para iniciar la deposición. El reductor a su vez entrega electrones a esta superficie y, por lo tanto, se oxida [10].

La deposición autocatalítica a diferencia de la electrodeposición, que no requiere agentes reductores para reducir los iones metálicos, tiene mayor aceptación en el mercado debido a que presenta mayor resistencia a la corrosión, se logran recubrimientos más uniformes y las piezas no requieren que sean conductoras. Las propiedades deseables se pueden variar eligiendo diferentes pH, temperatura y composición del baño. En la Figura 1 se pueden observar estos dos métodos.

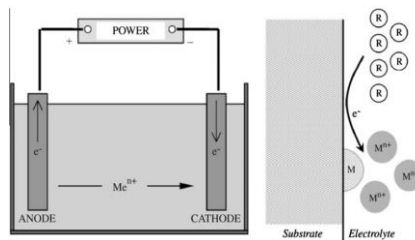


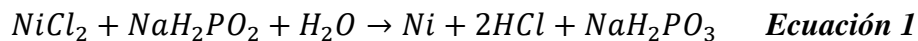
Figura 1 Electrodeposición (izquierda), deposición electroless (derecha).

El residuo de níquel utilizado en este trabajo es generado a través del recubrimiento no electrolítico, tiene un alto contenido en fósforo (proveniente de la especie reductora) con el fin de ofrecer mayor resistencia contra la corrosión, el desgaste y la abrasión. Los iones metálicos

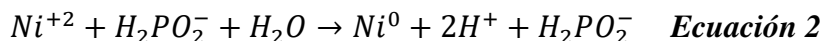
se reducen a níquel metálico, captando electrones, por la acción de agentes reductores, que son los donantes de estos, en este caso, hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2). El catalizador es la pieza de trabajo, la superficie metálica, que acelera la reacción química sin corriente permitiendo la oxidación del agente reductor, con ayuda de ciertos acondicionantes de pH.

El recubrimiento electroless de níquel metálico de solución acuosa en presencia de hipofosfito fue observado por primera vez como un accidente químico por Wurtz en 1844 [13]. En 1911, Roux informó que el metal se precipitó inevitablemente en forma de polvo. En 1946, Brenner y Riddell, también de manera accidental, encontraron, y luego desarrollaron, un proceso para revestir las paredes internas de los tubos con aleación de níquel-tungsteno, derivada del baño a base de citrato a altas temperaturas, utilizando un ánodo insoluble, que sacó a relucir las propiedades reductoras inusuales del hipofosfito. La oficina de patentes de los Estados Unidos diferencia ambas patentes, la reacción de Roux era espontánea y completa, mientras que el proceso de Brenner y Riddell era un proceso catalítico controlado, de modo que la deposición ocurría solo en superficies catalíticas sumergidas en el baño [10].

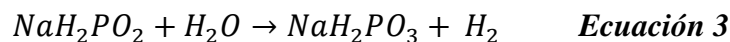
La reacción, de las experiencias de Brenner y Riddell, para obtener níquel es la siguiente:



o



Donde el hipofosfito de sodio, en simultáneo, se oxida por el agua, en presencia de ciertos metales, a fosfito y libera gas hidrógeno.



En general, en el niquelado electroless, la fuente de metal es una sal de níquel soluble. La elección sobre qué sal usar se basa en la solubilidad, la pureza, la compatibilidad y el precio. En el niquelado comúnmente se utiliza sulfato o cloruro de níquel, siendo la primera la sal más utilizada en la industria [14].

1.3.1 Residuo de la Industria Electroless

Los residuos generados en la industria afectan al medio ambiente circundante, sus efectos abarcan desde el deterioro de los sistemas de recolección de aguas servidas, el deterioro de sistemas de tratamientos microbiológicos, inhibiendo el desarrollo microbiano, hasta efectos nocivos en la salud de los trabajadores expuestos y la población en general.

Los residuos pueden presentarse como efluentes líquidos, residuos sólidos o vapores emitidos a la atmosfera. Las cantidades de estos últimos no son relevantes desde el punto de vista ambiental global, sin embargo, son de importancia para la salud de los trabajadores expuestos. Los residuos sólidos constituyen lodos resultantes de los baños de proceso y enjuague. La composición de estos lodos es variada, conteniendo mayoritariamente níquel. Los efluentes líquidos pueden ser de dos tipos [7]:

- Efluentes con cargas contaminantes altas, en volúmenes relativamente pequeños, de los efluentes generados en los baños de proceso.
- Efluentes con cargas contaminantes diluidas en grandes volúmenes de agua, de los efluentes procedentes de los enjuagues o lavados.

Los residuos líquidos provenientes de procesos de niquelado, son:

- Aguas de lavado, enjuague y enfriamiento;
- Baños de proceso agotados;
- Mantenimiento de baños de proceso (ejemplo: filtración);
- Baños de remoción y acondicionamiento: contaminados y agotados; y
- Soluciones de sistemas de lavado/extracción de gases.

El estudio desarrollado en este trabajo, utiliza un efluente líquido como fuente de Ni, por lo tanto, es necesario conocer los límites normativos de este metal en la región. Para la provincia los límites permitidos del metal según la resolución 181/2000 del EPAS, son los siguientes:

Tabla 1 Valores permitidos en la provincia de Neuquén.

Objetivo de calidad de las aguas superficiales	Calidad de los efluentes vertidos en aguas superficiales	Calidad de los efluentes vertidos a red cloacal.
0,025 mg/L	2,000 mg/L	3,000 mg/L

El límite máximo de concentración de níquel en aguas superficiales, se encuentra dentro del valor de referencia de 70 µg/L establecido por la OMS en el 2005 [15].

Existen muchas tecnologías diferentes de tratamiento de residuos peligrosos con el propósito de modificar las propiedades físicas o químicas, reducir su volumen, inmovilizar componentes tóxicos o detoxificar estos compuestos. Escoger el mejor tratamiento de un residuo dado depende de muchos factores que incluyen la disponibilidad de instalaciones, normas de seguridad, costos, etc. No existe un sistema absolutamente seguro y cualquier sistema de tratamiento tiene asociado un grado de riesgo [16]. Las técnicas más utilizadas para el tratamiento de aguas residuales contaminada con metales son: precipitación química, tratamientos biológicos, intercambio iónico, adsorción, bioadsorción, ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, entre otros [9].

1.3.2 Níquel: toxicidad y propiedades

El nombre níquel (Ni) procede de la palabra alemana "kupfernickel" (el diablo de cobre), según el nombre del mineral descrito en 1694 por el mineralogista sueco V. Hierne, quién lo consideró erróneamente como una mena de cobre. Ya en el siglo III a.C, los antiguos chinos hacían una aleación que comprendía cobre, níquel y cinc, puesto que se han encontrado monedas de esa época con esa composición [17].

En 1751, el níquel fue descubierto como tal por Cronstedt, al estudiar un mineral encontrado en una mina de cobalto, como resultado de varios experimentos logró separar del kupfernickel un metal que no se asemejaba en nada al cobre. Describió el metal como firme y frágil, atraído débilmente por un imán, al calentarlo daba un polvo negro y al ser disuelto se obtenía un espléndido color verde en la disolución, denominándolo níquel.

Es un metal de transición, es el 24º elemento más abundante en la corteza terrestre (el doble que el Cu) y un importante metal traza. Comprende aproximadamente el 0,008% de la corteza terrestre [18] y el 3% del planeta Tierra [19]. Aproximadamente el 10% del Ni en la corteza terrestre está presente en forma fundida como Fe-Ni. El Ni tiene varios estados de oxidación que van de -1 a 4, aunque en medios acuosos su forma de catión divalente (Ni^{2+}) es la predominante ya que es su estado de oxidación más estable [8, 15]. Sin embargo, pueden estar presentes otras formas del Ni según el pH, temperatura y la presencia de agentes complejantes que influyen en el estado de oxidación, la toxicidad y la biodisponibilidad en los diversos ecosistemas.

En general, la concentración natural de Ni en el suelo y las aguas superficiales es inferior a 100 mg/kg (100ppm) y 0,005mg/L (0,005 ppm) respectivamente, producto de la degradación de rocas y suelos, y de la deposición atmosférica [8]. Sin embargo, las actividades antropogénicas aceleran aún más la liberación de Ni en el suelo a través de diversas fuentes, registrándose concentraciones que pueden alcanzar hasta 26 g/kg en suelos, y 0,2 mg/L en aguas superficiales, lo que es mucho más elevado que en áreas no contaminadas.

Es un metal ampliamente utilizado en la industria. Se encuentra con frecuencia en los efluentes de actividades mineras, en la metalurgia del Ni, la galvanoplastia y en la producción de acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. Otros usos comunes son como catalizador, en baterías de Ni-Cd, monedas, productos de soldadura, en la formulación de ciertas pinturas y pigmentos, productos electrónicos, entre otros. Todos estos procesos producen efluentes con cantidades elevadas de Ni^{2+} , el cual es soluble en agua lo que permite su movilidad y en consecuencia se transforma en un efluente potencialmente dañino [20].

El níquel en pequeñas cantidades es esencial para la vida, ya que es un micronutriente necesario para el crecimiento y desarrollo óptimo del reino vegetal, por lo tanto, a través de estos y el agua potable, ingresa a los humanos y animales. Sin embargo, el exceso de este metal tiene efectos devastadores en los distintos organismos. En 1980, tanto el níquel metálico como ciertos compuestos de níquel se incluyeron en el Primer Informe Anual sobre Carcinógenos como posibles carcinógenos humanos. Luego en el 2002, en el Décimo Informe sobre Carcinógenos, se enumeraron todos los compuestos de níquel y el níquel metálico como

carcinógenos humanos. Este mismo año, se reevaluó al níquel metálico y continúa siendo catalogado como posible cancerígeno [20]. Según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer y la OMS, no hay pruebas del riesgo de carcinogenicidad derivado de la exposición al níquel por vía oral [21]. La evidencia sugiere que el Ni metálico, relativamente insoluble, tiene menos probabilidad de presentar un peligro carcinogénico que los compuestos de níquel. La carcinogenicidad de los compuestos de níquel depende de su capacidad de liberar más iones de níquel y de factores que promueven la localización de altas concentraciones de iones en sitios críticos del tejido. Por lo tanto, resulta difícil predecir con certeza el peligro carcinogénico relativo que presentan estos compuestos [20]. Los efectos a la salud de la exposición a cualquier sustancia peligrosa dependen de la dosis, la duración, la manera de exposición, las características y los hábitos personales, y de la estructura química del compuesto. Existe evidencia de efectos graves a la salud por exposición al níquel metálico, bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar y cáncer de los pulmones y los senos nasales, dermatitis cutánea, trastornos gastrointestinales, problemas neurológicos. En los seres humanos el efecto adverso, más común, es una reacción alérgica (dermatitis alérgica) [22]. De los diversos estudios realizados, en plantas y animales, se concluye que dosis altas de iones de níquel, o sus compuestos, en los vegetales produce toxicidad y pueden aparecer síntomas como clorosis foliar, inhibición del crecimiento, reducción de la fotosíntesis y la respiración, y trastornos de la nutrición mineral, el transporte de azúcar y las relaciones con el agua, entre otros, que conlleva a la muerte. Mientras que para los animales y adultos la toxicidad es baja, ya que la exposición al metal no es usual, la población en mayor exposición son trabajadores de la industria y los fumadores, en quienes se ha observado alguno de los efectos nombrados [23].

Tabla 2. Propiedades físico químicas del Ni.

Nombre químico	Níquel
Símbolo químico	Ni
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Masa molar	58,71 g/mol

No CAS ²	7440-02-0
Densidad	8,90 g/cm ³ (25°C)
Punto de fusión	1453°C
Punto de ebullición	2832°C

1.3.3. Nanopartículas de níquel

Las nanopartículas (NPs) en su mayoría son cristalinas, lo que significa que sus átomos presentan un orden periódico en el espacio tridimensional, en lo que se llama red cristalina. Las partículas que se encuentran en el orden del nanómetro tienen tamaños entre 1nm y 100nm. En particular el Ni cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras o FCC (del inglés, Face Centered Cubic). El tamaño de este orden es de gran interés en la ciencia ya que las propiedades físicas y químicas del material se modifican al disminuir la relación superficie/volumen. Una de estas propiedades que hace interesante a las NPs de Ni es que son altamente magnéticas.

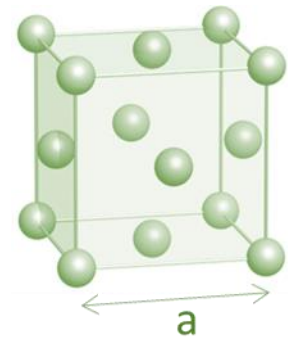


Figura 2 Estructura FCC, donde a es el parámetro de red.

El níquel, es un elemento de transición, que tiene parcialmente llena la capa interna 3d del átomo. Se espera que sea un material ferromagnético, ya que las condiciones favorecen el alineamiento de spin paralelos, por ende, una magnetización espontánea en ausencia de un campo magnético inducido. Los momentos dipolares magnéticos están alineados en cada dominio individual, pero estos pueden estar orientados al azar y el material no estará magnetizado. Al aplicarle un campo magnético externo ocurren dos efectos, crecimiento de los dominios que están orientados en la misma dirección del campo, y la rotación de los dominios hacia la dirección del campo aplicado. El efecto que produce en la histéresis, es que al quitar el campo externo la magnetización no vuelve a cero, esto es producto del movimiento de las fronteras de los dominios, y ocurre una magnetización permanente [24].

² No CAS son identificadores numéricos únicos asignados a sustancias químicas por el Chemicals Abstract Service (CAS), una división de la Sociedad Estadounidense de Química. Cada número CAS se asigna a una sola sustancia, lo que garantiza que sea exclusivo de esa sustancia química, y forma parte de la base de datos CAS Registry®.

1.4 TRATAMIENTO DE RECUPERACIÓN DE NÍQUEL

De los tratamientos posibles de aguas residuales, se propone la precipitación química, por varios motivos. Se dispone de las instalaciones del laboratorio Bioprocesos con el instrumental y reactivos necesarios para la metodología, por su simplicidad y bajo costo, por ser una técnica amigable con el medio ambiente, y por la alta eficiencia en recuperación del metal.

Este tratamiento se basa en la utilización de reacciones químicas para eliminar una sustancia disuelta indeseable (níquel), por adición de un reactivo (agente reductor) que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación [25]. El reductor utilizado fue hidracina (N_2H_4), el empleo de este agente reductor se justifica de acuerdo a resultados de trabajos previos donde se compararon diversas sustancias, habiéndose obtenido los mejores resultados de recuperación del metal en los ensayos efectuados con hidracina [2, 3, 16].

La especie contaminante a descartar pasa a formar parte de ese residuo insoluble que precipita. La precipitación con pH alto es un proceso que incluye la adición de químicos que aumentan drásticamente el pH (acondicionante) hasta valores superiores de 10,5, causando un cambio en el equilibrio de disociación del compuesto primitivo, dando como resultado la producción de iones libres del metal. Los iones del metal pueden entonces ser precipitados por los iones de hidróxidos disponibles. Los precipitantes más comunes incluyen OH^- , CO_3^{2-} y S^{2-} . La precipitación con hidróxidos es el método más usado de eliminación de metales de las aguas residuales. El acondicionante de pH que se utilizó en la síntesis de precipitación fue el hidróxido de sodio (NaOH).

Debido a que es una reacción lenta, donde a veces supera los tiempos disponibles, se utilizó un catalizador para acelerar la reacción, paladio (Pd). Luego que precipita el metal, este puede ser removido por sedimentación o filtración.

Escribir la reacción que se lleva a cabo no es posible con exactitud, ya que como reactivo se dispone de un residuo, que además de contener alto contenido en Ni, también contiene otros elementos provenientes de los reactivos utilizados en el niquelado y de las propias piezas niqueladas.

1.5 COLORANTES COMO SUSTANCIAS NOCIVAS

Los colorantes son compuestos químicos, que tienen la capacidad de impartir color a diversas superficies, siendo solubles en alguna etapa del proceso de aplicación. La mayoría de los colorantes son moléculas orgánicas complejas. Generalmente se requiere una estructura química de anillo aromático acoplada a una cadena resonante, esta cadena es la responsable del color producto de la formación de bandas de absorción en el espectro visible, y se lo denomina cromóforo. La estructura del anillo aromático es el cromógeno, que puede ser de benceno, naftaleno o antraceno. Pero la tinción además requiere de un auxocromo, que tiene la función de intensificar el cromóforo dependiendo de la aplicación [26]. Existen más de 100.000 colorantes disponibles comercialmente con una producción anual de más de 7×10^5 toneladas/año. Se clasifican según su estructura, como colorantes ácidos, básicos, dispersos, azoicos, diazoicos, basados en antroquinonas y complejos metálicos [27].

Debido a su estructura química, los colorantes son resistentes a la decoloración con la exposición a la luz, el agua, y muchos productos químicos. Son difíciles de descomponer biológicamente y es por este motivo que los desechos de pigmentos en aguas residuales son considerados un contaminante significativo para el ecosistema y la salud humana [28].

Son utilizados en muchos campos de la industria, principalmente en la textil con un consumo de más de 10.000 toneladas al año a nivel mundial, generando efluentes con tintes no fijados y alta intensidad de color. Durante el proceso de tinción de fibras se pierde 10% a 25% de colorantes de los que un 2% a 20% son descargados al ambiente durante el teñido, como efluentes acuosos [29]. La presencia de cantidades muy pequeñas de colorantes en el agua (<1ppm) para algunos colorantes, es altamente visible e indeseable. Esta fuente de contaminación afecta gravemente a la vida acuática, el color indeseado en el agua reduce la penetración de la luz solar, la resistencia fotoquímica y ataques biológicos, alterando la fotosíntesis en las plantas acuáticas [30]. En 1974, se forma la Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria de Fabricación de Colorantes (ETAD), la cual estableció objetivos para minimizar el daño ambiental, proteger a los usuarios y consumidores y cooperar plenamente con las preocupaciones del gobierno y el público sobre el impacto toxicológico de estos productos [31]. Esta contaminación del medio ambiente es solo una pequeña porción de

la contaminación del recurso hídrico, pero es visible con pequeñas cantidades. Es así que el control y tratamiento de los residuos de las industrias que emplean colorantes en sus procesos ha cobrado gran importancia, sometiendo estos efluentes a diversos métodos físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos con el fin de eliminar los tintes, tales como la adsorción, coagulación/floculación, oxidación avanzada, separación por membranas, ósmosis inversa, irradiación de alta energía, entre otros [30].

1.5.1 Azul de metileno: toxicidad y propiedades

De todos los tipos de colorantes existentes, pueden resumirse en tipo catiónico, aniónico o no iónico. Los catiónicos son los colorantes básicos. Los aniónicos incluyen los colorantes directos, ácidos y reactivos, siendo comúnmente solubles en agua. Los colorantes clasificados como no iónicos se refieren a los colorantes dispersos, insolubles en agua, puesto que no se ionizan en un medio acuoso. Aunque no todos los colorantes son componentes peligrosos, algunos pueden producir aminas aromáticas, que son subproductos tóxicos, cancerígenos o mutagénicos dañinos para todas las formas de vida. Es por esto que el método a elegir debe contemplar no solo la decoloración del agua (eliminación del enlace cromóforo) sino que la eliminación completa de la molécula del colorante a tratar, ya que un producto intermedio podría ser más tóxico que el compuesto original [32].

En la presente investigación, se trabajó con el colorante Azul de metileno (AM), colorante catiónico usado en la industria textil para la tinción de algodón, lana, madera, papel y seda [33], pero también en otros ámbitos como la cosmética, farmacéutica, alimenticia,

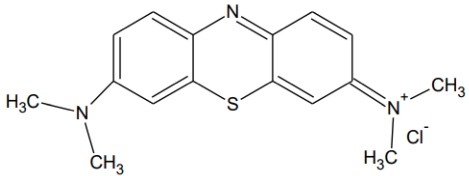


Figura 3 Colorante Azul de Metileno.

de plásticos, papel, docencia e investigación [28]. Los efectos a una alta exposición son, por contacto, quemaduras oculares o enfermedades cutáneas, en el caso de inhalación provocan alteraciones en el ritmo respiratorio y cardiaco, en tanto que, por ingestión, los efectos evidenciados fueron alteraciones gástricas y nerviosas, como náuseas, vómitos, sudoración profusa y confusión mental [33,34]. Sin embargo, el uso de este colorante en el campo de la medicina y biología es frecuente, comenzó por la tinción en microscopía y actualmente es parte

del tratamiento de metahemoglobinemia, de la encefalopatía inducida por ifosfamida, como herramienta en procedimientos quirúrgicos y con un potencial contra la enfermedad de Alzheimer [35].

Tabla 3 Propiedades físico químicas del Azul de metileno.

Nombre químico	3.7-Bis (dimetilamino) Cloruro de tetrametilitionina / fenazationio
Estructura química	
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masa molar	319,86 g/mol (anhidro)
No CAS	61-73-4
Estado físico	Sólido (Polvo cristalino)
Color	Azul oscuro
Olor	Inodoro
Punto de fusión/punto de congelación	180-190°C
pH	Aprox. 3 a 10 g/L (20°C)
Solubilidad en agua	Aprox. 50 g/L (20°C)
Longitud de onda máxima	664 nm

1.6 ADSORCIÓN

Uno de los procesos más eficaces para reducir contaminantes peligrosos orgánicos e inorgánicos es la adsorción, ya que es un tratamiento económico y fácil de implementar, con resultados eficientes en la eliminación de compuestos en soluciones acuosas, especialmente si las concentraciones son bajas [30]. Este método depende de varios factores fisicoquímicos, como la interacción entre el colorante y el adsorbente, el área superficial del adsorbente, el tamaño de las partículas, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto.

Se define como adsorción al enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región o superficie entre dos fases, también llamada interfase, y puede darse entre gas-sólido o líquido-sólido [36]. El material líquido o gaseoso se lo denomina adsorbato, el cual se adhiere a la superficie del sólido o adsorbente gracias a la presencia de fuerzas moleculares que provocan atracción y retención sobre la interfaz. Estas fuerzas son de la misma naturaleza que las existentes en el seno de una fase, es decir son aquellas que mantienen unidas las moléculas de la fase y se encuentran compensadas en todas las direcciones, excepto en la superficie, o límite de la fase, donde aparece una fuerza atractiva neta normal a la superficie. Esta fuerza neta es la responsable del fenómeno de adsorción, y según la naturaleza puede ser [29]:

- Adsorción física, o fisiadsorción, se da por fuerzas de Van der Waals entre el adsorbato y el sustrato. Es una interacción de largo alcance, pero débil y la energía desprendida en la adsorción es de la misma magnitud que la entalpía de condensación, alrededor de 20 kJ/mol. Esta energía se transforma en energía vibracional de la red y se disipa como calor, es decir que la partícula que rebota a través de la superficie, perderá gradualmente su energía hasta unirse a la superficie. Esta energía es insuficiente para producir la rotura de un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a la presencia de la superficie.
- Adsorción química, o quimiadsorción, es producto, normalmente, de la unión covalente entre las partículas, tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato y la energía de adsorción es mayor que la fisiadsorción, en torno a 200 kJ/mol. Una molécula adsorbida químicamente se puede disociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales. La existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimiadsorción es una de las razones por las que las superficies catalizan reacciones.

En la siguiente tabla se resumen las principales diferencias.

Tabla 4. Principales diferencias entre adsorción física y química.

Fisiadsorción	Quimiadsorción
Enlace débil	Enlace fuerte
Monocapa o multicapas	Monocapa
Bajo calor de adsorción (2 ó 3 veces el calor latente de vaporización)	Alto calor de adsorción (del orden del calor de una reacción química)
Significativa a temperaturas relativamente bajas	Posible en un amplio intervalo de temperatura
Reversible	Irreversible
No hay transferencia de electrones, pero puede producirse la polarización del adsorbato	Hay transferencia de electrones con formación de enlace entre el adsorbato y el adsorbente

Diversas investigaciones han demostrado que el método de adsorción del colorante sobre soportes sólidos como el carbón activado es el más eficiente, pero el elevado costo de los carbones activados comerciales hace de este proceso una alternativa no rentable [37]. Esto motiva la búsqueda de otros materiales adsorbentes con bajo costo, y es en este sentido que se pretende emplear como adsorbente de colorante el producto generado a partir de la precipitación química de un residuo de la industria de niquelado, previa funcionalización orgánica.

1.6.1 Surfactantes

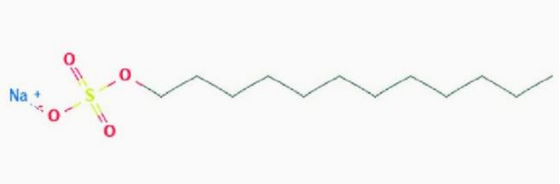
La eficiencia de la adsorción dependerá de la optimización de varios factores ya nombrados, sin embargo, existen compuestos enfocados en incrementar este fenómeno, los surfactantes o tensioactivos. Son moléculas anfipáticas constituidas por un componente hidrofóbico o apolar, y otro hidrofílico, o polar, que permiten aumentar, bajo ciertas condiciones, la penetración y disminuir las pérdidas del compuesto en sistemas de interés, reduciendo la tensión superficial en la interfase. Se clasifican según su disociación en agua en surfactantes no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros. Los tensioactivos no iónicos no se ionizan en solución acuosa, ya que su grupo hidrófilo es no dissociable como el alcohol, el tiol, el éster o éter. Los aniónicos se disocian en agua en un anión anfipático y en un catión, que generalmente es un metal alcalino o un amonio cuaternario. Por el contrario, los surfactantes catiónicos en solución se disocian formando un catión anfipático y un anión, comúnmente del

tipo halógeno. Y por último los anfóteros, o zwitteriónicos, presentan en su estructura grupos aniónicos y catiónicos, y se disocian según el medio [38].

1.6.1.1 Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)

El desarrollo de esta investigación fue sobre el colorante azul de metileno catiónico, por lo tanto, el surfactante a utilizar tendrá naturaleza aniónica. El dodecil sulfato de sodio es una sal orgánica aniónica y anfifílica, la parte polar e hidrofílica es a causa del sulfato, con carga negativa; mientras que la parte apolar e hidrofóbica corresponde a la cadena hidrocarbonada. Se utiliza como emulsionante de grasas, agente humectante, detergente en cosméticos, productos farmacéuticos y pastas dentales; también como herramienta de investigación en bioquímica de proteínas. En la Tabla 5 se resumen las propiedades fisicoquímicas de SDS [39].

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del SDS.

Nombre químico	Dodecil sulfato de sodio
Estructura química	
Fórmula molecular	$\text{NaSO}_4\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ o $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}\cdot\text{Na}$ o $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$
Masa molar	288,38 g/mol
No CAS	151-21-3
Estado físico	Polvo seco
Color	Blanco
Olor	Leve olor a sustancias grasas
Punto de fusión/punto de congelación	205 °C
Solubilidad en agua	1g/100ml (20°C)
Densidad	1,01 g/cm ³

A partir de la funcionalización de los precipitados de níquel con SDS se efectuarán ensayos preliminares de adsorción de azul de metileno.

OBJETIVOS GENERALES

Evaluar las rutas propuestas para la síntesis de materiales magnéticos y estudiar, en forma preliminar, sus posibles aplicaciones.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar metodologías de obtención de partículas magnéticas a partir de una solución residual industrial.
- Reconocer las características de los materiales obtenidos a partir de su caracterización.
- Optimizar la síntesis para obtener partículas adecuadas para ser ensayadas en posibles aplicaciones ambientales. Funcionalizar las partículas mediante el uso de tensioactivos adecuados.
- Efectuar ensayos preliminares de adsorción de tintes orgánicos, potencialmente dañinos para el ambiente y la salud, empleando el/los material/les sintetizado/s.

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio Bioprocesos del PROBIEN (CONICET-UNCo) bajo el marco del Proyecto de Investigación "Caracterización de propiedades físicas y químicas de moléculas, nanoestructuras metálicas, aleaciones e intermetálicos para tecnologías en desarrollo" perteneciente a la Facultad de Ingeniería-UNCo, en colaboración con CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica), dentro del CAB (Centro Atómico Bariloché) el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y el Departamento de Fisicoquímica y control de calidad, Laboratorio de Operaciones del departamento de Química de Fain-UNCo, el Laboratorio Jorge Venaruzzo de AUZA-Fain-UNCo y el Instituto de Paleobiología CONICET-UNRN.

Posteriormente, se detallarán las técnicas instrumentales necesarias para el estudio de los materiales: efluente residual (R) y material adsorbente. Estas técnicas no sólo permiten caracterizar los materiales sino también estudiar su comportamiento frente a las modificaciones que pueden sufrir de índole físico o químico.

2.1. RESIDUO INDUSTRIAL

El proceso de recubrimiento químico con níquel, empleado por la industria, utiliza las soluciones que se denominan comercialmente de la siguiente manera:

- GINPLATE Ni 425 A: NiSO_4 .
- GINPLATE Ni 425 B: NaH_2PO_2 , NH_4OH , NaOH , y ácidos orgánicos pH 5,3-5,6.
- GINPLATE Ni 425 C: NaH_2PO_2 , NH_4OH , NaOH , y ácidos orgánicos pH 6,0-7,0.



Figura 4 Residuo de Níquel.

El NaH_2PO_2 se utiliza como reductor para soportar el fósforo del níquel depositado, a fin de obtener una capa de recubrimiento menos magnética en las piezas a recubrir.

Las aguas residuales (R) generadas durante el proceso, dispuestas en tanques apropiados en las instalaciones de la empresa, se analizaron mediante diferentes metodologías analíticas, las que serán detalladas a continuación.

2.1.1 Análisis Químico (AQ)

La volumetría es una técnica para la determinación analítica directa o indirecta de elementos o compuestos por medición del compuesto soluble formado. En este caso, los elementos más abundantes, Ni y P, se determinaron mediante análisis convencional, utilizando las técnicas analíticas sugeridas por la industria [40]. Estas técnicas se centran en la formación de complejos con EDTA-Ni (complejometría) y la oxidación de NaH_2PO_2 (P^{+1}) a NaH_2PO_4 (P^{+4}) con KMnO_4 (volumetría REDOX termométrica o permanganimetría).

Las soluciones comúnmente empleadas para la técnica complejométrica con ácido etilendiamino-tetracético (EDTA) son especialmente valiosas como solución valorada, ya que se combina con los iones metálicos en una proporción de 1:1 independientemente de la carga del catión. En la titulación que se llevó a cabo para determinar la concentración de níquel del residuo, se tomaron alícuotas de 5 ml del mismo y colocaron en Erlenmeyer de 250 ml, donde se añadió 50 ml de agua destilada y 10 ml de hidróxido de amonio, tornándose la solución ligeramente azul. Se utilizó como indicador murexida y se procedió a titular con solución de EDTA 0,1 N hasta el punto final azul violáceo.

La cuantificación indirecta del fósforo presente en el residuo se realiza por medio de la determinación del anión fosfito (PO_2^{3-}), a través de una valoración redox con una solución estandarizada de 0,4 mol /L de permanganato de potasio (KMnO_4). Se toma una alícuota de 10 ml de residuo y se coloca en un Erlenmeyer de 250ml, se agrega agua destilada y se lleva a agitación empleando un agitador magnético provisto de plancha calefactora, por otro lado, se coloca la solución oxidante de KMnO_4 en una bureta y se procede a la valoración añadiendo de a poco el oxidante de color violáceo, cuando la solución residual cambia su color (punto de viraje) se considera que se alcanza el equilibrio de la reacción donde todo el MnO_4^- reaccionó formándose en Mn^{2+} . Conociendo la proporción, 4 moles de MnO_4^- : 5 moles de PO_2^{3-} , y el

volumen utilizado, se conoce la cantidad de reductor presente, e indirectamente también el elemento a cuantificar, el fósforo.

2.1.2 Plasma de acoplamiento inductivo junto con un espectrómetro de masas (ICP-MS)

Existen distintos métodos para cuantificar metales, entre ellos la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) que permite la separación e identificación de mezclas complejas de acuerdo a sus relaciones de masa/carga (m/q). Se caracteriza por presentar bajos límites de detección para la mayoría de los elementos, alto grado de selectividad, buena precisión y exactitud, por lo que actualmente se está usando a mayor escala. La técnica se basa en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa, donde una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo a su masa y a su carga para su detección. Los espectrómetros de masas poseen siete componentes principales representadas en la Figura 5.

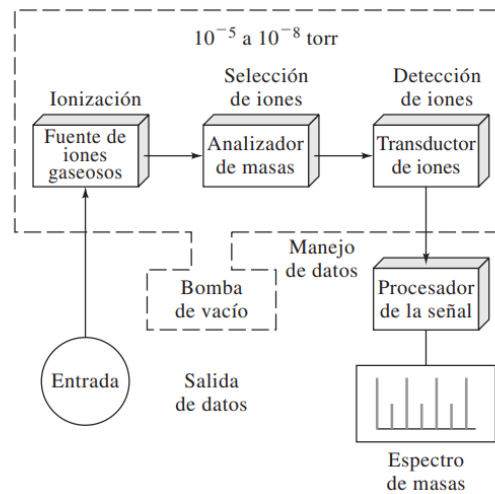


Figura 5 Componentes de un espectrómetro de masas.

El proceso de análisis se inicia con la introducción de una pequeña cantidad de muestra en el sistema de entrada de forma líquida, la cual, es transportada por medio de una bomba hasta el sistema nebulizador donde se transforma en aerosol gracias a la acción del gas argón. Dicho analito es conducido a la fuente de ionización que está en vacío, donde produce colisiones con un flujo de electrones, generando un plasma que alcanza temperaturas de hasta 8000 K en su

interior. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones resultantes, pasan al analizador de masas en cuyo interior se encuentra un filtro cuadrupolar y allí son separados según su relación m/q . Cada una de las masas alineadas, llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra, produciendo una señal de voltaje que por medio de un convertidor análogo-digital se convierte en señal digital generando datos, que son procesados y almacenados en la unidad central de procesamiento del computador incorporado al equipo, los cuales, son desplegados ya sea en un monitor o impresos en formato de gráfica de barras.

A diferencia de la mayoría de los espectrómetros ópticos, los espectrómetros de masas requieren un complejo sistema de vacío para mantener una presión baja en todos los componentes, excepto en los sistemas para procesar la señal y de lectura. La presión baja asegura colisiones no frecuentes en el espectrómetro de masas para producir y conservar iones y electrones libres [41].

La determinación de los elementos constituyentes de la muestra R por éste método fue un servicio realizado por Bureau Veritas Commodities Ltd.

2.1.3 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

Con la finalidad de cuantificar el níquel al concluir cada tratamiento estudiado en las soluciones, se utilizó Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Este es un método analítico muy utilizado para la detección y la determinación de una gran cantidad de elementos químicos, particularmente metálicos. Para realizar este ensayo es necesario llevar la muestra a un estado de vapor atómico, este proceso es conocido por atomización. En la Figura 6 se puede ver este proceso que consiste en volatizar la muestra y descomponerla en sus átomos y/o algunos iones gaseosos. Comúnmente la atomización es a la llama o al horno.

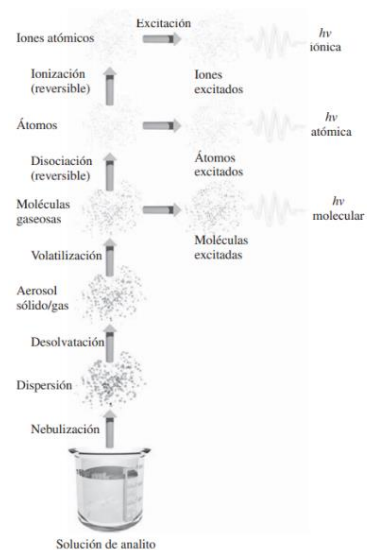


Figura 6 Proceso de atomización.

La solución del analito se nebuliza a través del atomizador y se lleva a la llama. El disolvente se evapora y las partículas de sal se descomponen en átomos, iones y electrones. El espectrómetro de absorción atómica utiliza la radiación de un elemento conocido, cuya fuente de luz suele ser una lámpara de cátodo hueco, dirigida a través de la llama que contiene el gas atómico. Esta energía radiante emitida por la fuente atraviesa un selector, de esta manera la luz que incide en la muestra es de longitud de onda e intensidad definida. Los átomos de la muestra absorben parte de la radiación pasando de un estado fundamental a un estado excitado. Mediante un monocromador se separa la línea espectral del elemento conocido de cualquier otra radiación, aumentando la resolución de la lectura. La radiación transmitida se mide por medio de la unidad detector-procesador de la señal y sistema de lectura.

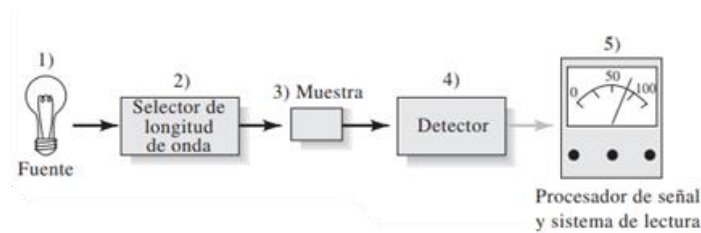


Figura 7 Esquema básico de un espectrómetro de absorción atómica.

La diferencia entre la intensidad de la luz incidente (I_0) y la intensidad de la luz emergente (I) depende de la concentración atómica, c , como se esquematiza en la Figura 8. Por lo tanto, para determinar el valor de absorbancia se utiliza la Ley de Lambert y Beer (Ecuación 4) ya que es proporcional a la concentración atómica que se quiere conocer.

Expresión de la Ley de Lambert - Beer:

$$\text{Absorbancia } (A) = -\log_{10} T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = k \cdot c \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde: k = constante de proporcionalidad y T = transmitancia.

La Ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analito (ϵ), con su concentración, (c) y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra (b). Se puede expresar en la Ecuación 5.

$$A = c \cdot \epsilon \cdot b \quad \text{Ecuación 5}$$

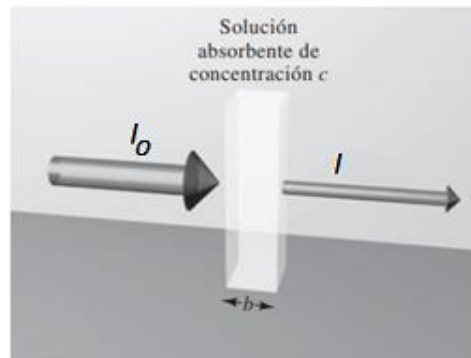


Figura 8 Atenuación de un haz de radiación mediante una solución absorbente. La flecha más grande en el rayo incidente quiere decir que hay una energía radiante superior que se transmite por la solución.

Para determinar la concentración de níquel en solución de una muestra se midió la absorbancia y se calculó la concentración por interpolación en la curva de calibración utilizando métodos de regresión lineal. La curva de calibración es la representación gráfica de la absorbancia versus la concentración utilizando patrones de concentración conocida. Debido a que los átomos no se encuentran libres en la muestra, sino combinados formando moléculas o iones en solución, es necesario llevarlos al estado de átomos libres en estado gaseoso. El método de atomización utilizado fue el calentamiento de la muestra a alta temperatura por medio de una llama. El caudal de aspiración fue ajustado en 3 ml/min.

Tabla 6 Condiciones óptimas para la lectura de níquel en espectrofotómetro de absorción atómica.

Longitud de onda	341,5 nm
Corriente de la lámpara	25 Ma
Tipo de llama	Aire-acetileno
Rango	10-6 mg/L

El espectrofotómetro AA empleado en éste trabajo es un equipo Analyst 200 Perkin Elmer que se muestra en la Figura 9.



Figura 9 Espectrofotómetro Analyst 200 Perkin Elmer.

2.2. TRATAMIENTO POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Para todo proceso de precipitación, es necesario conocer la curva de solubilidad (Figura 10), en la que se muestra la relación entre varios iones metálicos y pH. La precipitación de metales en aguas residuales depende de dos factores: La concentración del ion metálico y el pH de las aguas residuales. Los metales en los efluentes suelen estar en diversas cantidades con valores de pH neutros a ácidos. Cuanto más baja es la concentración del ion metálico, más difícil es eliminarlo.

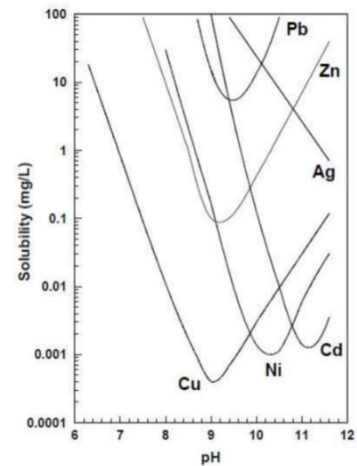
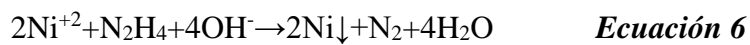


Figura 10 Curvas de solubilidad.

2.2.1 Precipitación de níquel

Con el objetivo de tratar el efluente generado por la industria, y recuperar el metal valioso (Ni^0) se empleó la técnica de precipitación por óxido-reducción, usando como agente reductor hidracina (N_2H_4).

La solución de níquel residual se diluyó a 0,1 M (R) usando agua destilada. Se colocó la solución a baño maría sobre un agitador magnético con plancha calefactora a una temperatura aproximada de 60°C , se agregan 0,2 M del reductor N_2H_4 y finalmente se acondiciona el pH con NaOH hasta pH 10-10,5 en agitación constante (500rpm), lo que representa una relación molar 1R: 2 N_2H_4 . En la Ecuación 6 se observa la reacción llevada a cabo durante los experimentos de precipitación.



Durante la síntesis el Ni se reduce pasando por varias etapas, como puede verse en la Figura 11. Al agregar el reductor, N_2H_4 , se produce un complejo Ni-hidracina, de un color verde esmeralda, luego al agregar el acondicionante de pH se forma un coloide $\text{Ni}(\text{OH})_2$, de color turquesa, y, finalmente, comienza a precipitar el Ni^0 , se observa la presencia de un precipitado fino de color negro y la formación de gas N_2 . Esta última etapa del proceso puede llegar a durar un par de horas.



Figura 11 Tratamiento del efluente residual: Precipitación por óxido-reducción. De izquierda a derecha: Residuo de Ni; Ni- N_2H_4 ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; precipitan las partículas de níquel; y finalización de la síntesis.

La solución sobrenadante fue colectada para la cuantificación del níquel residual mediante espectroscopía de absorción atómica, en tanto que el níquel precipitado fue lavado repetidas veces con agua destilada y alcohol etílico, con ayuda de un imán y secado a temperatura ambiente, para su posterior caracterización. El producto obtenido en esta síntesis se denominó RH.

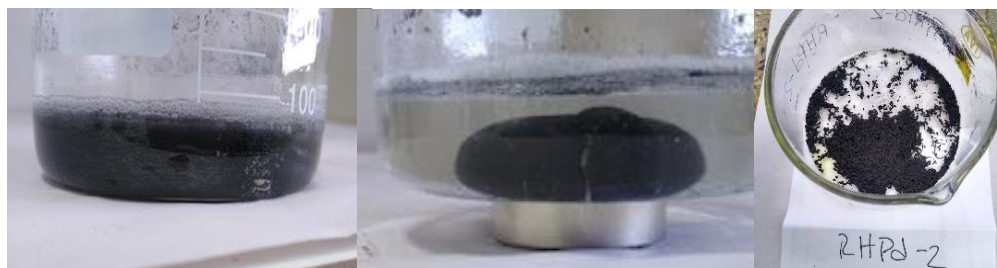


Figura 12 Proceso de lavado y secado de las partículas RH obtenidas

Para optimizar el método de reducción y precipitación del níquel, se realizaron pruebas con el agregado de Pd como catalizador.

2.2.2 Funcionalización de partículas de níquel

Las partículas reducidas del residuo fueron modificadas orgánicamente con un surfactante aniónico dodecil-sulfato sódico (SDS) con la finalidad de estudiar la posible modificación en la carga superficial de las mismas, en vistas de potenciales aplicaciones en el campo de la remediación de aguas contaminadas tanto con moléculas orgánicas (cargadas positivamente) como con cationes de otros metales contaminantes.

La funcionalización de las partículas precipitadas de níquel provenientes del residuo industrial se realizó siguiendo dos rutas. En la Ruta 1 se agregó 1mmol de surfactante durante la etapa de precipitación del níquel a partir del residuo, se apreció la formación de gran cantidad de espuma con las partículas precipitadas, observándose una zona con mayor cantidad de estas, ver Figura 13. Con la finalidad de recuperar la mayor cantidad de partículas funcionalizadas se recuperó el precipitado presente en la espuma, por lo que el lavado requirió mayor tiempo. Al producto obtenido mediante la Ruta 1 se lo identificó como RHS.

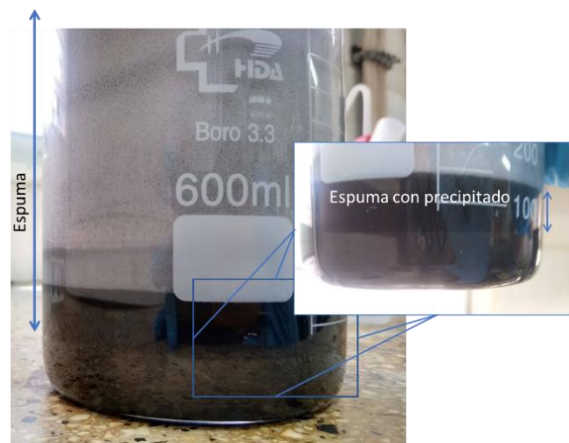


Figura 13 Precipitado RHS.

Para la modificación superficial siguiendo la Ruta 2 se parte de las partículas RH, se oxidan suavemente, y de manera superficial, una porción de éstas en un horno a 110°C durante 24 horas (RHox), posteriormente se las colocó en contacto con una solución de SDS en agitación durante 24hs. Estas partículas se identificaron como RHoxS.

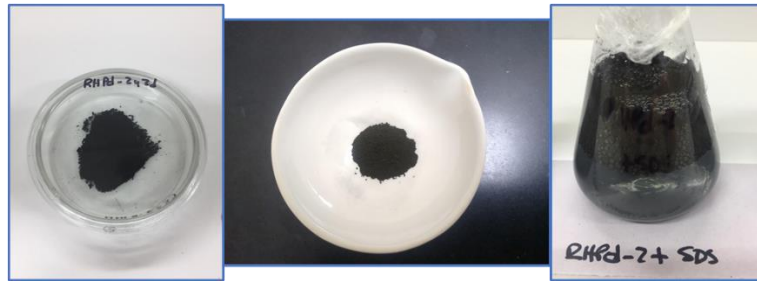


Figura 14 Ruta 2. De izquierda a derecha; RH, RHox y RHoxS.

En ambos casos antes de lavar los precipitados, con agua destilada y alcohol etílico, se retira el sobrenadante para realizar ensayo de EAA. En la Figura 15 se observa la solución del sobrenadante con las partículas sintetizadas, y dos eppendorf, uno con el precipitado recolectado de la síntesis y el otro con las partículas recuperadas de la espuma antes de sustraer la solución sobrenadante.

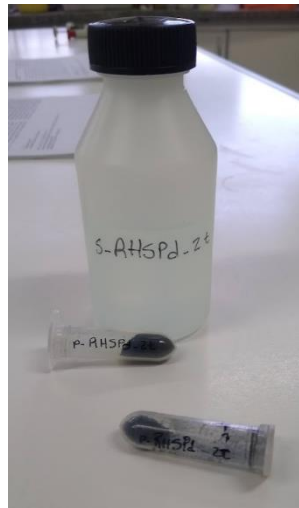


Figura 15 Solución sobrenadante y precipitados de una de las síntesis de RHS.

A continuación, se detallan las técnicas utilizadas para caracterizar las distintas partículas.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

De la síntesis se obtuvieron 3 precipitados sólidos: RH, RHS y RHoxS. Con el fin de poder conocer su morfología, tamaño, composición y comportamiento se realizaron una serie de ensayos los cuales se detallan a continuación.

2.3.1 Espectrofotometría de Absorción Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectrometría IR es una herramienta de rutina para detectar grupos funcionales, identificar compuestos y analizar mezclas, a partir del estudio de los movimientos de vibración, y en ocasiones de rotación, dentro de las moléculas. Prácticamente todas las moléculas orgánicas e inorgánicas, y algunos complejos metálicos unidos covalentemente, absorben radiación infrarroja (IR), con excepción de algunas especies homonucleares (O_2 , N_2 , Cl_2 , etc.), y a través de esta técnica se obtiene la huella dactilar para identificar la especie química. Los espectros de infrarrojo son representaciones de porcentajes de transmitancia (% T) frente a números de onda. La longitud de onda a la cual la energía se absorbe depende de:

- La identidad de los átomos en la molécula.
- La estructura molecular (no tienen el mismo espectro CH_3CHO que $CH_2=CHOH$).
- El enlace de los átomos ($H_2C=O$ es diferente de H_3C-OH).

Los espectros de infrarrojos permiten asociar bandas individuales a grupos químicos específicos. Estas bandas representan las transiciones entre niveles de energía vibracional asociados al estado energético fundamental de la molécula.

En la Figura 16, se observan los movimientos vibratoriales de tensión y flexión básicos de los enlaces entre los átomos. Cada átomo que constituye una molécula está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una distancia promedio llamada longitud de enlace, es decir, las distancias interatómicas oscilan continuamente alrededor de un valor que le es propio. Cada enlace dentro de una molécula está vibrando a una frecuencia determinada característica, y puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace, o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace se aparta del eje del enlace.



Figura 16 Movimientos vibratoriales de los átomos.

Una molécula diatómica, solo poseerá un modo de vibración que será el de estiramiento a lo largo del enlace. Si la molécula tiene más de dos átomos, los posibles modos de vibración aumentan de manera considerable. Por lo tanto, las vibraciones moleculares son en realidad, el resultado de la contribución de todos los átomos que la componen, por ello, al describir la estructura de una molécula en términos de longitudes y ángulos de enlaces fijos, se describe una situación probabilística [29]. De esta manera, el número de posibles vibraciones depende del número de enlaces que contiene.

Se pueden utilizar los espectros de IR para identificar componentes de muestras, comparando los espectros de una sustancia desconocida con espectros de estructuras conocidas. Los espectros de IR de compuestos orgánicos se pueden dividir en:

- La región de grupos funcionales: Indica la presencia de grupos funcionales orgánicos específicos. Comprende la zona entre 4.000 y 1.300 cm^{-1} .
- La región de huellas características: Representan la huella dactilar de cada compuesto. Comprende la zona entre 1.300 y 910 cm^{-1} .
- La región de aromáticos: Comprende la zona entre 910 y 650 cm^{-1} . No indica automáticamente la presencia de grupos aromáticos, ya que en esta región también aparecen las bandas de los enlaces carbono-halógeno.
- La región entre 650 y 200 cm^{-1} : Las vibraciones ayudan a la identificación de enlaces inorgánicos y organometálicos y también a la de los enlaces entre metales e iones metálicos.

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones; infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopía infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio (4000 - 600 cm^{-1}) y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa.

El estudio FIR se perfeccionó más tarde, a principio del 1950, por astrónomos con la técnica de espectroscopia de transformada de Fourier, para estudiar el espectro IR de estrellas lejanas [41]. Este procedimiento está basado en el interferómetro de Michelson y en el método del matemático francés Fourier que permite convertir la información obtenida (interferograma) en un espectro, obteniendo resultados más confiables en menor tiempo.

Este ensayo fue realizado en el Departamento de Química, Área Operaciones y Procesos, Laboratorio de Operaciones de FaIn-UNCo, empleando un equipo de FTIR Infralum ft-08.



Figura 17 Equipo de FTIR INFRALUM FT-08.

2.3.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

El bombardeo de una muestra mediante el empleo de una fuente de haz de Rayos X, genera dos fenómenos en el analito: excitación y emisión. La excitación se produce con el choque del fotón incidente con un electrón de las capas internas de un átomo, produciendo la expulsión de dicho electrón a niveles superiores; mientras que la emisión se debe al electrón en estado excitado que vuelve a su estado fundamental, lo que produce un salto de electrones de niveles externos para cubrir huecos, desprendiendo energía en forma de emisiones características electromagnéticas [42]. La técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) emplea las emisiones de fluorescencia de estos electrones excitados, las que poseen determinada longitud de onda característica del elemento al que pertenecen, dando además la posibilidad de cuantificar el elemento a partir de la intensidad de la emisión.

Empleando la FRX se caracterizaron elementalmente los precipitados, por medio de un equipo Shimadzu EDX-800HS del laboratorio de análisis de minerales Lic. Jorge Venaruzzo en las instalaciones del AUZa-FaIn-UNCo.



Figura 18 Equipo de Fluorescencia de Rayos X, Shimadzu EDX-800HS.

2.3.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta (aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å) que se producen cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos.

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica que permite conocer la composición de suelo e identificar minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y luminiscentes entre otros. Se ha incorporado en el estudio de materiales del área de nanociencia, debido a que la información que arroja ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material, incluso se puede calcular su tamaño de grano [43].

Cuando esta radiación atraviesa una muestra de materia ordenada, es el caso de los cristales, la radiación provoca el fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, pero gracias al orden periódico a lo largo de ejes cristalográficos, se produce interferencia constructiva y destructiva. La condición para que se produzca interferencia constructiva, donde habrá señal en el difractograma, está dada por la Ley de Bragg, Ecuación 7:

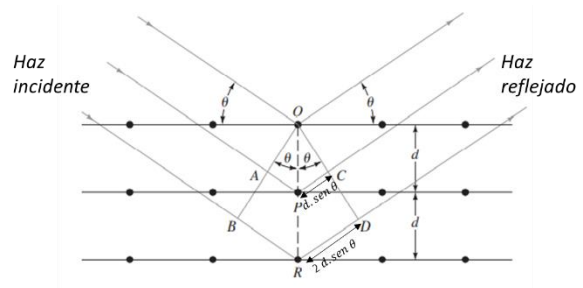


Figura 19 Dispersión de Rayos X en un cristal.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

- n: es un número entero (1, 2, 3,...n)
- λ : longitud de onda
- d: distancia entre los planos adyacentes. Y se los puede identificar con la notación de Miller (hkl).
- θ : ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado

Para sistemas cristalinos, ya sea cúbico, ortorrómbico o triclinico, los planos del cristal en una red se pueden describir mediante los índices de Miller. Especialmente para los sistemas cúbicos con parámetro de red (a), la distancia entre planos adyacentes (d_{hkl}), y los índices de Miller (hkl), se relacionan de la siguiente manera de acuerdo a la Ecuación 8 [44]:

$$d_{hkl} = \frac{a^2}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Con el difractograma se identifica la estructura del cristal, y los parámetros de la celda cristalina, y a través de ello es posible identificar de qué material está compuesta la muestra. Pero también se puede conocer el tamaño del cristalito, o grano, a través de la ecuación de Scherrer (Ecuación 9). Esta ecuación relaciona el ensanchamiento de los picos (β) con el tamaño de los cristalitos, o cristalita (B).

$$B = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

- B es la dimensión media de los cristalitos en la dirección normal a los planos que difractan la radiación.
- λ es la longitud de onda de la radiación de rayos x
- θ es el ángulo de difracción de la reflexión evaluada
- k es una constante de forma que depende de la forma de los cristalitos, de los índices de Miller (hkl) y de la magnitud adoptada para la definición del ancho total observada en el máximo de difracción. Si el ancho se mide en el punto medio de la vertical trazada por el pico de máxima intensidad, el valor que toma k es aproximadamente 0,94 en unidades adimensionales para pequeños cristales cúbicos de tamaño uniforme [44].
- β es el ancho del pico de difracción medido a la mitad de la máxima intensidad del pico de difracción analizado, conocido como FWHM por sus siglas en inglés

Los análisis DRX se realizaron con un instrumento Bruker modelo D8 Advance, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, Figura 20, ubicado en el Departamento de Fisicoquímica y Control de Calidad del Centro Atómico de Bariloche (CAB). Las condiciones de escaneo fueron 2 segundos por paso, entre 30° y 85° (2θ) y paso angular de $0,04^\circ$ (2θ). Por medio de este ensayo analítico instrumental se estudia el compuesto cristalino de las muestras y se aproxima un tamaño de cristalita.



Figura 20 Equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8 Advance.

2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

El método clásico para obtener información minuciosa acerca de la naturaleza física de las superficies era el microscopio óptico, que todavía es un recurso importante. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz. La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica. Los dos más importantes son la microscopía electrónica de barrido (SEM, por su sigla en inglés Scanning Electron Microscopy) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su sigla en inglés Transmission Electron Microscopy). La primera proporciona imágenes de la morfología externa mientras que la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y provee información sobre detalles microestructurales [41].

Con el fin de conocer la morfología y dimensiones de los precipitados, se realizaron ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope). Para obtener la imagen, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida, luego de esta interacción se recogen los electrones retrodispersados y secundarios creando una imagen que refleja las características superficiales, de la cual se obtiene información de las formas y texturas. En este proceso se generan varios tipos de señales desde la superficie sólida; electrones retrodispersados, electrones secundarios y electrones Auger; y fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y de diversas energías.

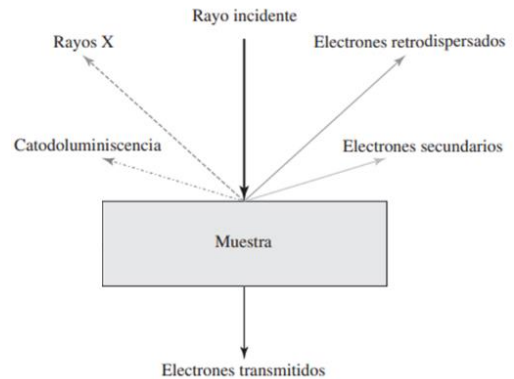


Figura 21 Diagrama de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.

Para el análisis químico, suelen equiparse con un detector de rayos X “EDX” (Energy Dispersive X-ray Analysis) que proporciona la composición química de los constituyentes de manera cualitativa y cuantitativa. Este detector de dispersión por rayos X mide; la emisión de energía de los rayos X (fotones) emitidos por los electrones de átomos del material al relajarse, después de que han sido excitados a un nivel de energía superiores por la interacción con los

electrones del haz incidente; y el número de fotones emitidos a cada valor de energía, es decir la intensidad, produciendo un espectro de intensidad en función de la energía en eV. Esta radiación se emite con una energía específica para cada uno de los elementos de la tabla periódica, lo que permite su identificación y la intensidad de la señal es proporcional al número de átomos presentes en la muestra.

Estos espectros son comparados con una base de datos o estándar que contiene la información relativa a cada elemento químico (energía de los fotones producidos e intensidad relativa de cada señal) y así es posible cuantificar, de manera aproximada, la composición del material en una región específica.

Los ensayos se realizaron en las instalaciones del CETMIC de la Comisión de Investigaciones Científicas de La Plata, empleando un microscopio electrónico de barrido de mesada marca JEOL modelo JCM 6000 con sonda EDX, Figura 22 A.



Figura 22 Microscopio de Barrido Electrónico con sonda (SEM-EDX), A- Laboratorio de CETMIC-CIC-La Plata, B- Instituto de Paleobiología-UNRN-CONICET.

Debido a la limitación de aumento del Microscopio de Barrido electrónico detallado anteriormente, la caracterización de las partículas obtenidas se realizó empleando un microscopio Zeiss EVO 15 del Instituto de Paleobiología CONICET-UNRN, Figura 22 B.

2.3.5 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

Por investigaciones preliminares [2] se sabe que el tamaño de las partículas obtenidas es del orden micro (μPs) y nanómetro (NPs). El tamaño es un factor importante para definir las, aunque existe un debate considerable sobre el umbral de tamaño para distinguir las NPs de los materiales a granel. La técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS, del inglés Dynamic Light Scattering) analiza las fluctuaciones temporales de la intensidad de dispersión de la luz causada por el movimiento browniano de las partículas. Por lo tanto, a partir de este ensayo se pueden obtener parámetros hidrodinámicos de macromoléculas en solución, por ejemplo, el radio de Stokes, R_s . Es una herramienta que se emplea habitualmente para la caracterización de macromoléculas y coloides en solución, pero también para medir el tamaño y el perfil de distribución de tamaño de las nanopartículas [45].

Cuando un haz de luz láser polarizada incide sobre una partícula, se crea un patrón de dispersión de la misma. La forma de este patrón depende principalmente de la relación entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda (λ) de la luz incidente. Según esta relación, se distinguen tres formas de patrones de dispersión las cuales se muestran en la Figura 23.

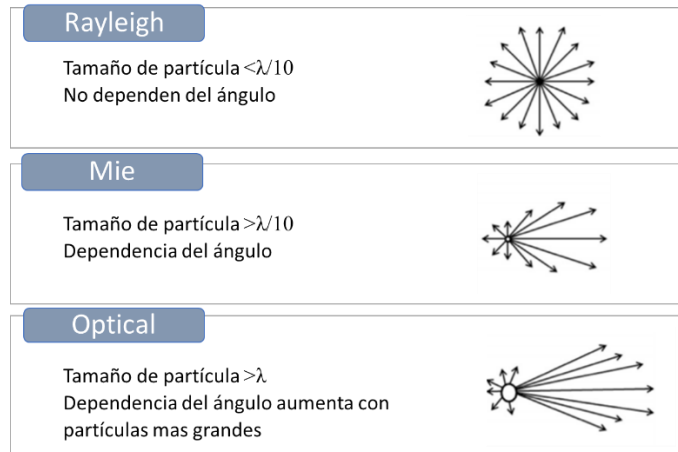


Figura 23 Dispersiones posibles según la relación entre tamaño de partícula y la longitud de onda de la luz incidente.

En el orden nanométrico sólo se registrarán patrones de Rayleigh y Mie. Una partícula de 500 nm de diámetro producirá una dispersión con una intensidad de un millón de veces mayor que la producida por una partícula que tenga 50 nm. La intensidad de dispersión será mayor a menor λ del haz de luz láser incidente. Las relaciones son las siguientes (Ecuación 10 y 11):

$$I \propto d^6 \quad \text{Ecuación 10} \quad I \propto 1/\lambda^4 \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

- I, la intensidad de dispersión.
- d, diámetro de la partícula.
- λ , longitud de onda del láser.

2.3.6 Potencial Z (PZ)

El análisis del potencial zeta (PZ) es una técnica para determinar la estabilidad de dispersión de las partículas en solución. El PZ es el potencial eléctrico en el límite de la doble capa en la superficie del coloide, indica el grado de repulsión electrostática entre partículas adyacentes con carga similar en la dispersión [46].

Se puede explicar el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica del coloide, y comprender como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Por ejemplo, si tenemos

un coloide negativo, la secuencia de etapas alrededor de esta puede visualizarse en la Figura 24. El ion positivo, o contra-ion, forman una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide debido a la atracción entre las cargas, y forman la capa denominada *capa de Stern*. Otros iones positivos secundarios siguen atraídos por la carga negativa del coloide, pero estos son rechazados por la capa de Stern, este equilibrio dinámico forma una *capa difusa* de contra-iones. Como resultado los contra-iones tienen alta concentración cerca de la superficie, y a medida que se aleja de la superficie ésta disminuye gradualmente hasta lograr un equilibrio en el seno de la disolución. De manera opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones, entonces su concentración se incrementa con la distancia, llegando nuevamente al equilibrio. Si tomamos una distancia x , la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos, siendo mayor cerca del coloide y disminuyendo gradualmente a cero cuando se llega al equilibrio de cargas. La suma de estas dos capas, Stern y Difusa, se la llama doble capa, y sus espesores dependen del tipo y concentración de iones de la solución [47].

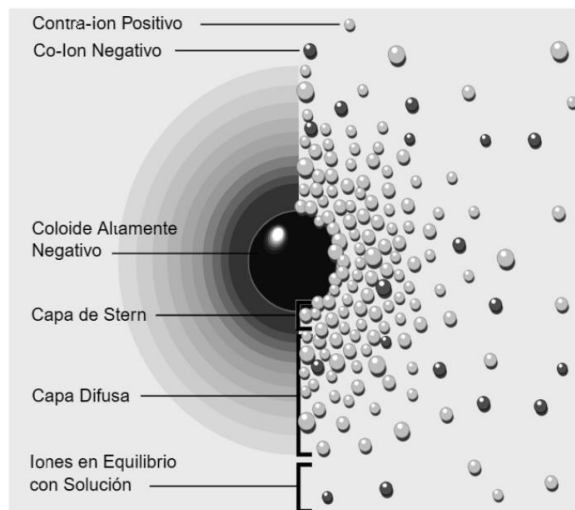


Figura 24 Modelo de la doble capa visualizado como densidad de carga y distribución de iones.

La medida del PZ es en el punto donde se une la capa difusa y la de Stern, y es la medida del potencial electrostático que existe entre la separación de capas que rodean al coloide. Resumiendo, el PZ mide la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones alrededor de ésta, para desestabilizarla. En el caso práctico de la medida

del PZ, al conocerse la fuerza externa aplicada, el potencial permite caracterizar el equilibrio entre los iones de la solución electrolítica y los adsorbidos en la superficie sólida.

Las medidas de PZ se emplean para calcular puntos isoeléctricos³ de distintos sólidos, caracterizar la estructura química superficial de los sólidos, determinar la energía libre de adsorción de tensoactivos sobre los sólidos, calcular la densidad de carga superficial y el espesor de la capa polimérica adsorbida [11].

Para moléculas y partículas que son lo suficientemente pequeñas, un alto potencial conferirá estabilidad, es decir, la solución o dispersión resistirá la agregación y las NP estarán altamente dispersas, esto corresponde a valores superiores a 30 mV o a inferiores de -30 mV. Cuando el potencial es pequeño, las fuerzas de atracción pueden exceder esta repulsión y la dispersión puede romperse y las NP tienden a aglomerarse. Para potenciales que oscilan entre -10 mV y 10 mV se considera que las NPs neutras, se encuentran libres, chocan y se aglomeran [46,48].

Tanto la determinación de la distribución de tamaño como del PZ fueron efectuados en el Laboratorio de Operaciones de FaIn-UNCo utilizando un equipo NanoZetaSizer Malvern.

2.3.7 Caracterización Magnética

La caracterización magnética de las NPs de Ni se realiza a través de la medición de la curva de magnetización $M(H)$. El ensayo consta de la aplicación de un campo magnético externo (B) y se mide la magnetización que este campo externo produce en el material. De acuerdo al comportamiento los materiales pueden clasificarse en ferromagnéticos, antiferromagnéticos, superparamagnéticos, diamagnéticos o paramagnéticos. El material ferromagnético tiene un momento magnético permanente en ausencia de un campo externo, a diferencia del antiferromagnético

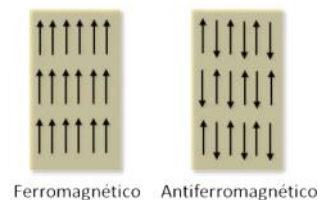


Figura 25 Esquema de dos configuraciones de momentos magnéticos.

³ El punto isoeléctrico se define al pH en el cual el número de cargas positivas se iguala al número de cargas negativas, en este punto la carga neta de la partícula en ese medio es cero.

donde sus momentos magnéticos se encuentran alineados antiparalelamente y se anulan, como se puede ver en la Figura 25 [49].

En general el crecimiento de un material sólido policristalino contiene imperfecciones, defectos, impurezas, que genera granos dentro de los cuales se mantiene el orden de la estructura cristalina (cúbica en el caso del níquel). En el caso de los materiales ferromagnéticos, se generan dominios magnéticos en estos granos, en los cuales los momentos magnéticos se encuentran alineados entre sí, aunque entre dominios vecinos la orientación de los momentos es al azar, de tal manera que la magnetización total en ausencia de campo externo es nula. Al aplicarle el campo magnético externo estos dominios se orientan en la dirección del campo, dando como resultado una magnetización neta diferente de cero, como se representa en la Figura 26.

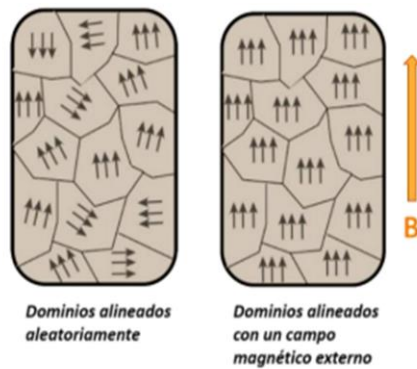


Figura 26 Esquema de los dominios magnéticos ordenados aleatoriamente y alineados a un campo magnético externo B .

Cuando todos los momentos magnéticos se alinean al campo externo B se alcanza la magnetización de saturación (M_s), luego al sacar el campo, los momentos magnéticos no vuelven totalmente a su estado inicial, sino que el material retiene cierto valor de magnetización denominada magnetización remanente (M_r). Para que la magnetización decaiga a cero se aplica un campo en sentido opuesto al aplicado previamente, el valor del campo externo que hace que la magnetización sea cero se denomina coercitividad del material (H_c). Si se sigue aumentando el campo externo opuesto se alcanza nuevamente la saturación magnética, la cual, al volver a retirar el campo externo, adopta el valor de la magnetización remanente en sentido opuesto, repitiéndose el ciclo y obteniéndose la curva de histéresis como se muestra en la Figura 27.

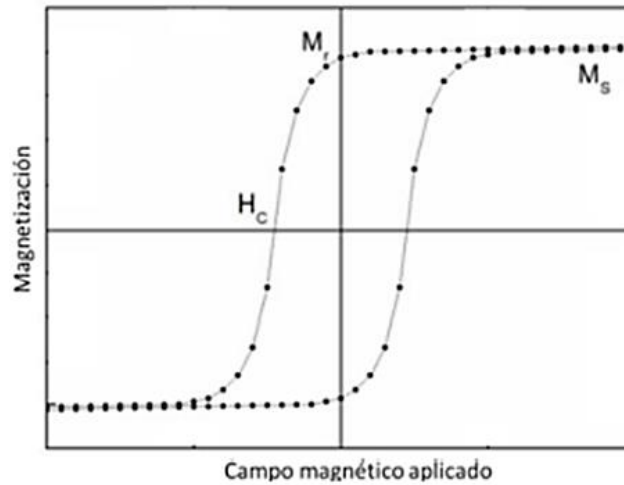


Figura 27 Curva de histéresis de un material ferromagnético y los parámetros característicos de la curva.

Cuando se trata de un material nanocristalino, el ciclo de histéresis experimentará cambios en los parámetros característicos de la curva (M_s , M_r , y H_c), a través de los cuales es posible extraer información relevante sobre las características del material nanocristalino (estado de aglomeración, tamaño de partículas, presencia de impurezas no magnéticas, etc.).

La caracterización de las propiedades magnéticas se realiza utilizando un magnetómetro de muestra vibratoria Lakeshore 7300 con una variación de campo magnético de $-1T$ a $1T$ a $300K$. Fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Centro Atómico Bariloche.

2.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

De las dos rutas de funcionalización de níquel se seleccionaron los materiales sintetizados por la Ruta 2, los que fueron empleados como material adsorbente del colorante catiónico elegido, el azul de metileno (AM). Para esta selección se realizó un ensayo cualitativo donde se contactaron 10 mg de los precipitados (RH, RHS y RHoxS) con solución de AM 10 mg/L , durante 24 horas manteniendo la agitación constante. Como resultado se observó una adsorción apreciable del colorante de las partículas de la Ruta 2, mientras que el resto de las suspensiones mantenían el color del blanco sin partículas, Figura 28.

Tabla 7. Relaciones utilizadas en ensayo preliminar de adsorción a 10 ppm AM.

Precipitado	Cantidad de adsorbente (mg)	Solución de AM (ml)
RH	10	10
RHS	10	10
RHoxS	10	10

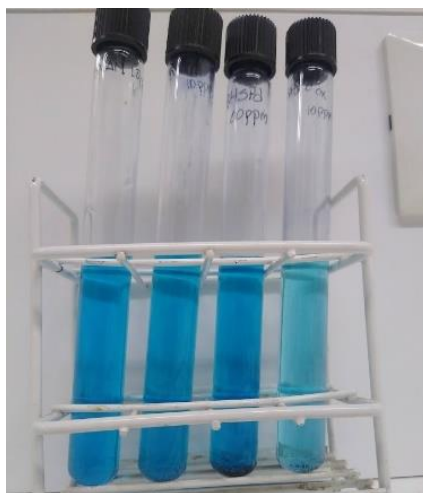


Figura 28 Ensayo de adsorción cualitativo. De izquierda a derecha: AM 10ppm (blanco), RH + AM, RHS + AM, y RHoxS + AM.

Los ensayos de adsorción se realizaron en sistema batch a temperatura ambiente durante 24 horas en agitación constante, contactando 15mg del adsorbente (RHoxS) con concentraciones variables (Figura 29) de soluciones de AM (Tabla 8), manteniendo constante la relación de sólido/líquido de 1,5 g de adsorbente/L de solución. Estos ensayos se realizaron por duplicado, las suspensiones luego de la agitación fueron centrifugadas a 2500rpm y las soluciones sobrenadantes se evaluaron con espectroscopía UV-visible para conocer las cantidades retenidas por el precipitado.

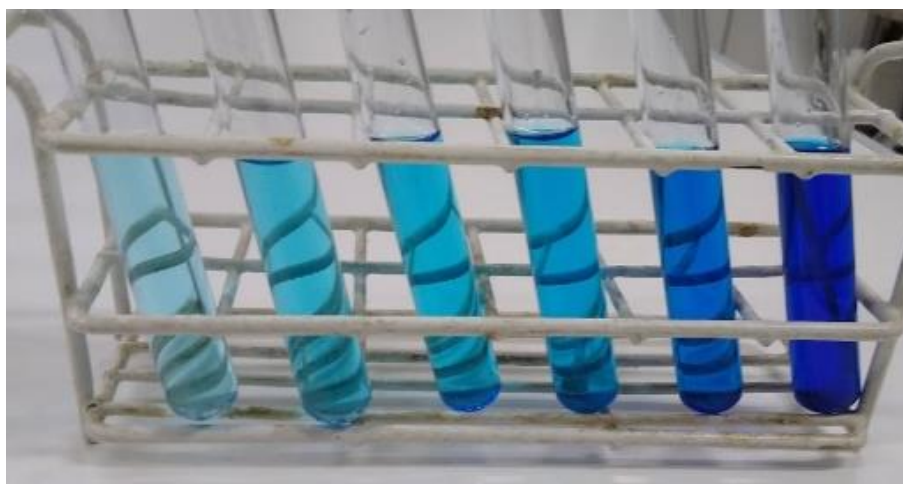


Figura 29 Concentraciones de AM; 2,5-5-7,5-10-25-50 ppm.

Tabla 8. Relaciones utilizadas en ensayo de adsorción para RHoxS.

Concentración de AM (ppm)	Adsorbente (mg)	Solución de AM (ml)
0	15	10
2.5	15	10
5	15	10
7.5	15	10
10	15	10
25	15	10
50	15	10

Estos ensayos fueron efectuados en el laboratorio Bioprocesos de CONICET-UNCo, 24 horas luego del contacto se retira el sobrenadante y se procede con la caracterización de espectroscopía UV-visible.

2.4.1 Espectrometría UV-visible

La espectroscopia UV-visible es un tipo de espectroscopía de absorción que utiliza radiación electromagnética entre 190nm a 800nm, y se divide en la región UV (190-400nm) y la visible (400-800nm). Se utiliza para identificar y cuantificar sustancias en las que sus moléculas absorben esta radiación. Debido a esta absorción se producen transiciones

moleculares desde el estado fundamental a estados excitados. Al igual que otras espectroscopias obedece la ley de Lamber-Beer ya descrita en la sección 2.1.3, en la cual se define la absorbancia como función de la tasa de disminución de la intensidad de un haz monocromático, al atravesar una muestra, y a su vez proporcional a la concentración del soluto. Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de moléculas capaces de absorber luz en esta región, mayor será el valor de absorbancia [48].

La mayor parte de los autores que son citados en la presente tesis, han empleado esta técnica para la cuantificación de las soluciones con cargas de colorantes empleadas en las investigaciones referentes a los distintos tipos de técnicas de remediación [11, 29, 30].

El control de las concentraciones del colorante AM, antes y después de los ensayos de adsorción, se efectuó por medio de ensayos analíticos instrumentales utilizando un espectrómetro Genesys 10S UV-Vis y el software VISIONlite, Figura 30.

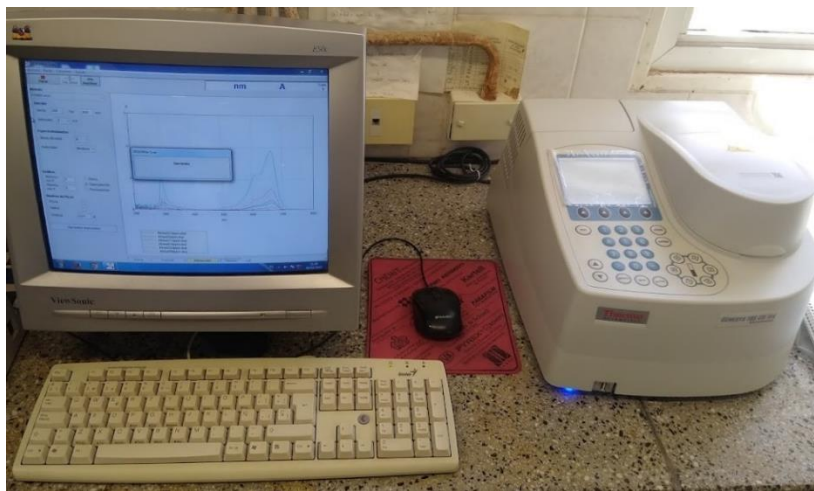


Figura 30 Espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis,

CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se abordan los resultados experimentales obtenidos de las síntesis de nano y micro partículas de Ni a partir del residuo de la industria electroless y la posterior caracterización de estas partículas con las técnicas descriptas en el capítulo anterior.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO INDUSTRIAL

El residuo de la industria de recubrimiento metálico electroless, denominado R, se analizó químicamente por técnicas analíticas convencionales, comúnmente utilizadas en el proceso de niquelado. A partir de los resultados de la valoración complejométrica y redox de níquel y fósforo respectivamente, se determinó la concentración de estos en la muestra R, Tabla 9. Se observan concentraciones algo elevadas de níquel, siendo éstas normalmente de 6 a 7 g/L, en tanto que la concentración de fósforo se encuentra dentro de los valores habituales de los baños gastados o residuales de la industria. La elevada concentración de níquel representa no solo un aumento del impacto ambiental, en el caso de que no fuera tratado, sino además un mal aprovechamiento de la materia prima.

Tabla 9 Análisis Químico volumétrico convencional (AQ) de la solución R.

Muestra	Ni (g/L)	P (g/L)
R	8,36	0,73

Los elementos minoritarios de R, fueron determinados por ICP-MS, los datos obtenidos se exponen en la Tabla 10. Se observa al sodio como elemento mayoritario, esto corresponde al NaOH agregado para la precipitación del níquel en las piezas a niquelar, como también del sodio contenido en la solución reductora y acondicionante de pH propio de las soluciones GINPLATE del proceso. Otro de los elementos detectados en elevadas concentraciones es el hierro, el cual es aportado al residuo por parte de las piezas niqueladas en los baños gastados.

Tabla 10 Análisis químico ICP-MS de la solución R.

Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Li	As	Bi	Cd	Au	B	Co	Mo	Cr
ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
5101	128	6.2	3	10776	3460	1668	<3000	<3000	<700	<500	<400	<300	<300	<300

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO RH

Culminado el tratamiento con hidracina, detallado en el capítulo anterior, por medio de FRX se cuantificaron los elementos presentes en las partículas sintetizadas por precipitación óxido-reducción. En la Tabla 11 se presenta el resultado obtenido.

Tabla 11 Análisis por FRX Ni-NPs

RH	(%)
Ni	99,364
Fe	0,636

Como era de esperar, las partículas están mayoritariamente compuestas de níquel, el hierro presente podría provenir de las piezas metálicas del baño, como se comentó con anterioridad.

Para conocer el níquel recuperado en este método de precipitación se realiza espectroscopia de absorción atómica, en la cual la concentración del metal en el sobrenadante fue de 30 mg/L, lo que conlleva una disminución del 99,64%. Este resultado es satisfactorio sin embargo no se encuentra dentro de los límites establecidos por la Resolución 181/2000 de la provincia, por ende, se requiere de métodos secundarios de remoción de níquel a bajas concentraciones.

Para la determinación de la fase cristalina, se realizó DRX. En la Figura 31 se muestra el difractograma indexado de las NPs RH.

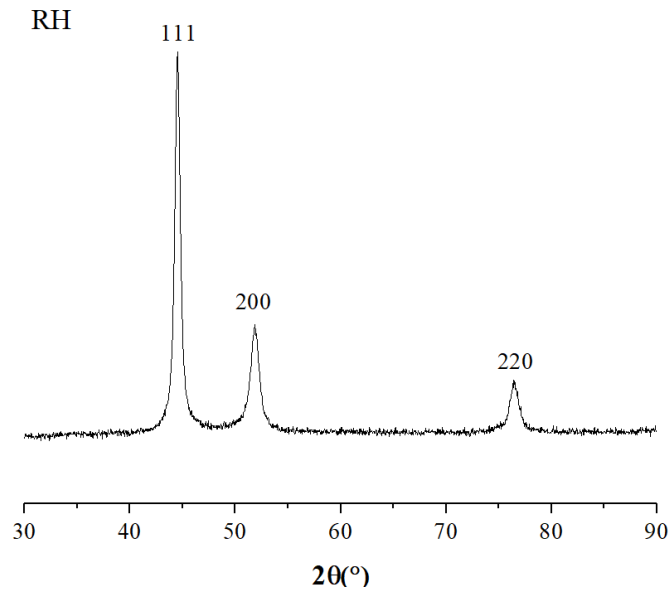


Figura 31 Difractograma de partículas RH.

Las difracciones coinciden con el patrón Ni 01-070-098, presentando los planos cristalinos 111 ($44,605^\circ 2\theta$), 200 ($51,979^\circ 2\theta$) y 220 ($76,591^\circ 2\theta$), característicos de las estructuras FCC. Para calcular el tamaño aproximado de cristalita se aplicó la ecuación de Scherrer a los tres picos y se promediaron, de lo cual resultó un tamaño promedio de 10,96 nm. Este es un valor mínimo de cristalita, ya que faltaría descontar el ancho experimental respecto al material de referencia, por lo que el valor debido exclusivamente al tamaño de los cristalitos sería algo mayor.

Para reconocer forma y tamaño de las partículas RH, por medio de micrografías electrónicas de barrido SEM, se observó que estas presentan una morfología esférica con tamaños diversos de orden de los cientos de nanómetros, Figura 32. Aquí cabe aclarar que el tamaño de partícula observado difiere del tamaño de cristalita, ya que las partículas consisten en aglomeraciones de cristalitas.

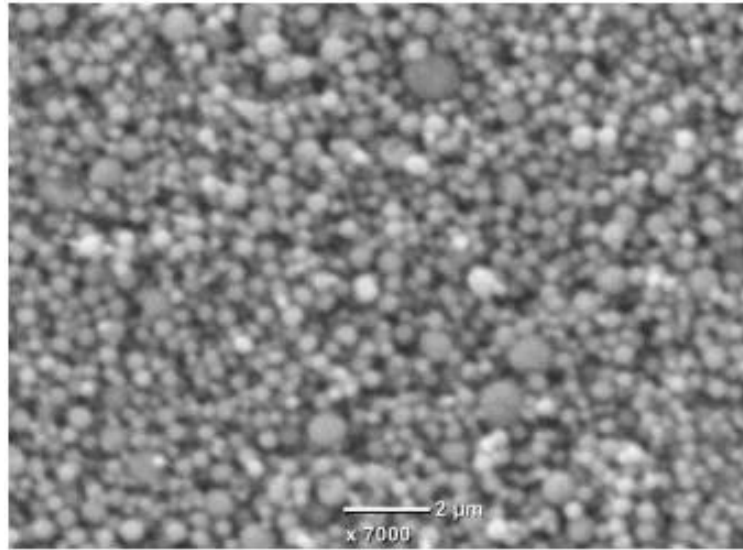


Figura 32 Micrografía de NPs RH.

El comportamiento magnético puede observarse en la Figura 33, la curva de magnetización resultante de aplicar un campo magnético externo, indica que las NPs obtenidas poseen un comportamiento ferromagnético, ya que la curva de histéresis obtenida responde a la curva típica de un material ferromagnético. La saturación magnética se encuentra aproximadamente en 39 emu/g, campo remanente 13,5 emu/g y el campo coercitivo -139 Oe. Para observar el efecto nanométrico en el comportamiento magnético se comparan los valores obtenidos con los del níquel convencional, de orden macro, los cuales corresponden a M_s : 55 emu/g, M_r : 2,7 emu/g y H_c : 100 oe. A su vez, estos resultados serán valores de referencia al aplicar las dos rutas de funcionalización para conocer el efecto que estas dos rutas tienen en la magnetización de las partículas.

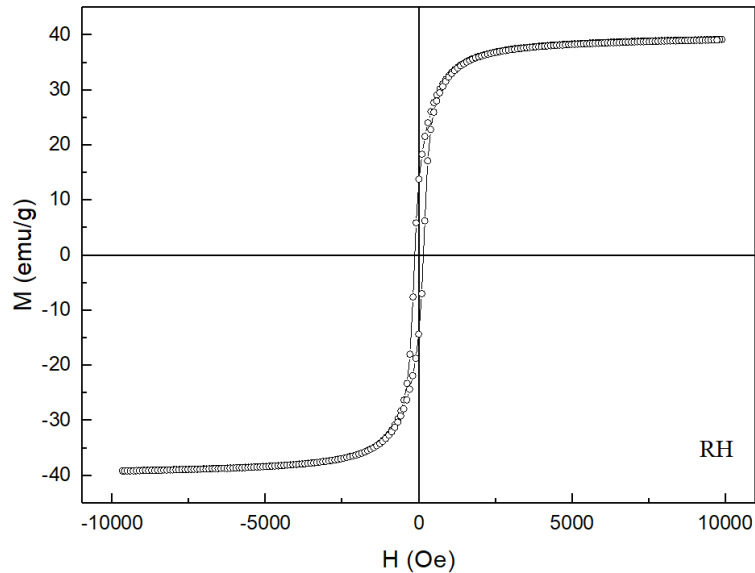


Figura 33 Curva de Histéresis de las NPs RH

La técnica FTIR es una técnica que caracteriza compuestos orgánicos, por lo tanto, no detecta bandas asociadas a la presencia de Ni^0 , en la Figura 34 puede verse el espectro generado por el precipitado RH. Se identifican algunas bandas, entre ellas las correspondientes al grupo funcional aminas y sales de amonio (1 y 2 en la gráfica) y sales de amonio (banda 3) las cuales podrían provenir del acondicionante de pH empleado en la industria. La banda 4, podría pertenecer a grupos $-\text{CH}_3$ o $\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, y la banda 5 al grupo anhídrido de ácido o éteres. Las restantes bandas del espectro, incluso las mencionadas, podrían corresponder a los ácidos orgánicos desconocidos presentes en las soluciones Ginplate Ni 435 B y C, a compuestos existentes en el baño de electroless y/o al lavado de las partículas con alcohol.

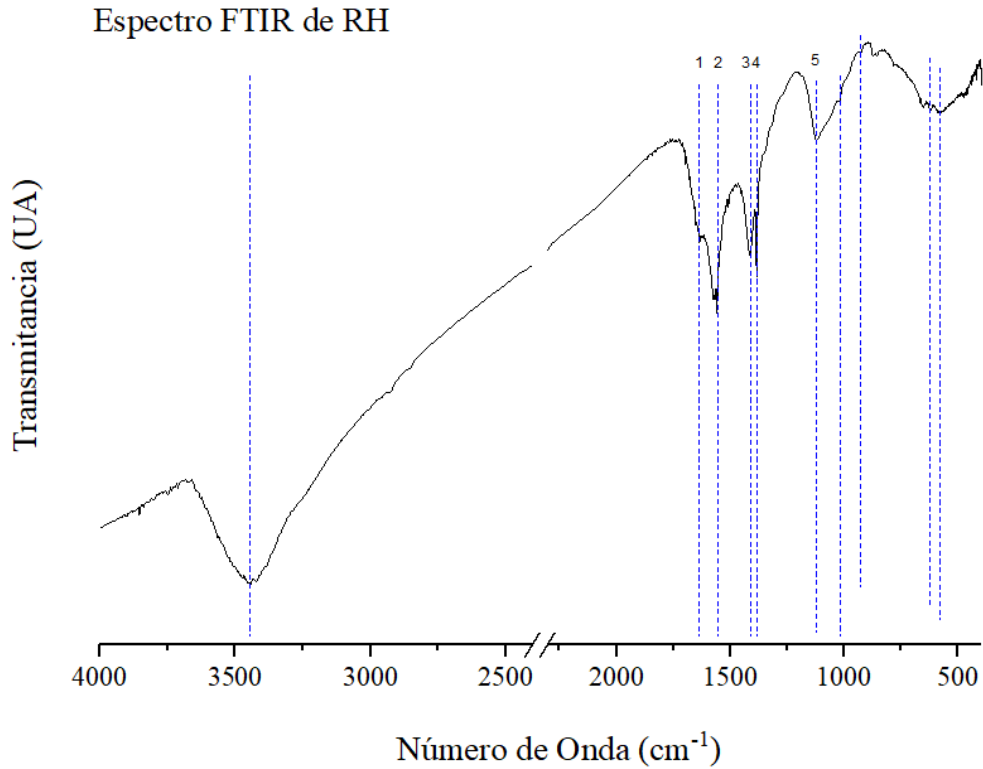


Figura 34 FTIR de las partículas RH

Los ensayos de PZ y DLS pueden visualizarse en la Figura 35 y Tabla 12, la carga superficial entre pH 2 a 12 es negativa y menor a 30 mV, lo que favorece a la aglomeración, con tamaños de partículas promedio de 1000 nm a pH 2, 600 nm a pH 12, y a pH 6 se detectan aglomerados de diámetro variable mayores a 1000 nm en el límite superior y hasta 20nm en el límite inferior el cual podría corresponder a partículas aisladas. Se concluye que a pH 6 se favorecería la dispersión de las partículas.

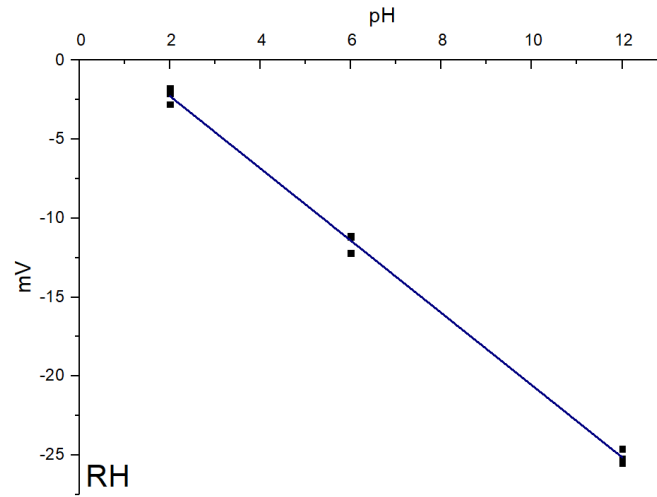
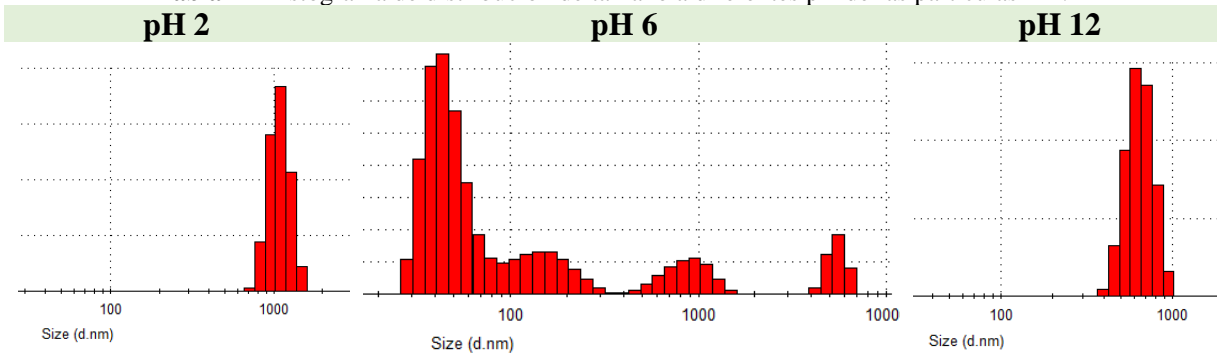


Figura 35 Potencial Zeta a distintos pH.

Tabla 12 Histograma de distribución de tamaño a diferentes pH de las partículas RH.



Resumiendo, las partículas obtenidas en la síntesis son del orden del nanómetro, cristalizan en una estructura FCC con 99,68% de níquel, y son ferromagnéticas. La interacción ferromagnética produce la aglomeración formando aglomerados de orden nano y micrómetro siendo el tamaño de estos dependientes del pH del medio en que se encuentran.

Respecto a los valores de potencial zeta, las partículas no poseen punto isoeléctrico en el rango de pH estudiado, siendo a lo largo del mismo siempre un potencial negativo, apreciándose un aumento de valor negativo al aumentar el pH.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO FUNCIONALIZADO – RHS Y RHoxS

La síntesis propuesta presenta alta calidad en los precipitados, recuperando más del 99% del níquel disuelto en forma de catión divalente. Se proponen dos rutas de funcionalización; agregar el surfactante durante la síntesis, RHS, y otra donde el SDS se pone en contacto luego de oxidar las RH en un horno, RHoxS. Se comparan los resultados obtenidos para ambos precipitados identificando la presencia del surfactante o no en ellas a través de las técnicas disponibles.

Con los difractogramas, Figura 36, se confirma la cristalización del níquel, el cual lo hace en una estructura FCC donde sus tres primeros planos cristalinos de Miller son 111, 200 y 220.

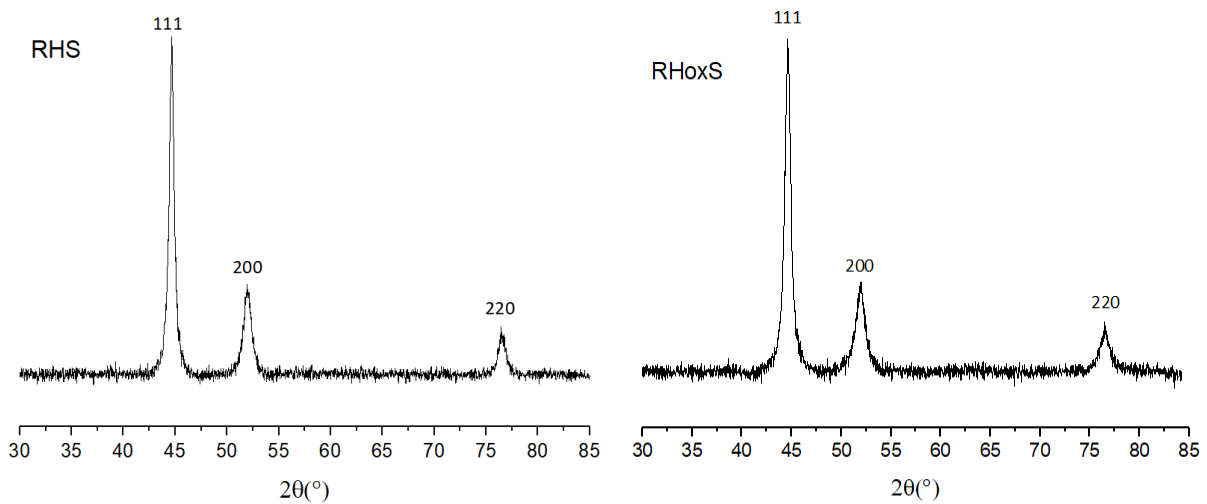


Figura 36 Difractogramas de RHS y RHoxS.

Estos difractogramas se analizaron a través del software X'Pert HighScore, usando el patrón de Ni-01-0700989, en la siguiente tabla se resumen las posiciones de los picos y el tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer, considerando que el ancho del pico corresponde solo al tamaño del cristalito, excluyendo el error experimental. Se calculó el tamaño en cada pico para posteriormente promediarlos.

Tabla 13 Cálculo del tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Scherrer para las tres partículas; RHS, RHoxS y RH

Ni-01-0700989		RHS		RHoxS		RH	
Planos	Posición (2θ)	2θ	B (nm)	2θ	B (nm)	2θ	B (nm)
111	44,605	44,623	17,40	44,610	13,07	44,52	14,59
200	51,979	52,005	10,66	51,954	8,02	51,83	9,35
220	76,591	76,577	12,44	76,541	10,56	76,45	8,96
Tamaño promedio			13,50	10,55		10,96	

Empleando microscopía de barrido electrónico con sonda EDX se logró observar, tanto la morfología y el tamaño, como la composición de las partículas de níquel sintetizadas en ambas rutas. La Figura 37 se muestran las micrografías con un aumento de 25K X, en las cuales puede verse que en ambas rutas hay cierta homogeneidad en el tamaño de las partículas, y no se aprecian cambios en su morfología.

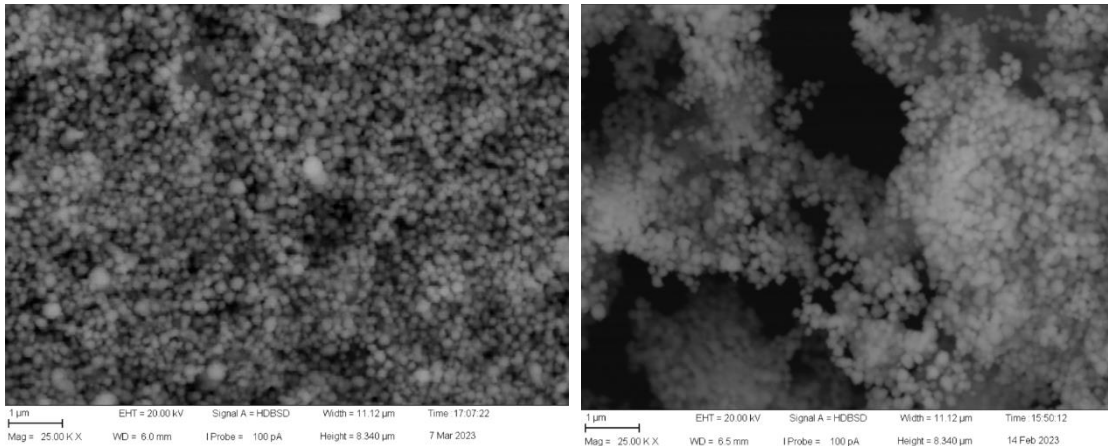


Figura 37 Micrografía SEM de las partículas de níquel sintetizadas RHS (izquierda) y RHoxS (derecha).

En la Figura 38 se midieron algunas partículas en el máximo aumento que se alcanzó. Para ello se utilizó el software Image J, se midió el diámetro de las partículas seleccionadas considerando las partículas esféricas, y se aprecia que toman valores de 200nm en promedio ambas muestras.

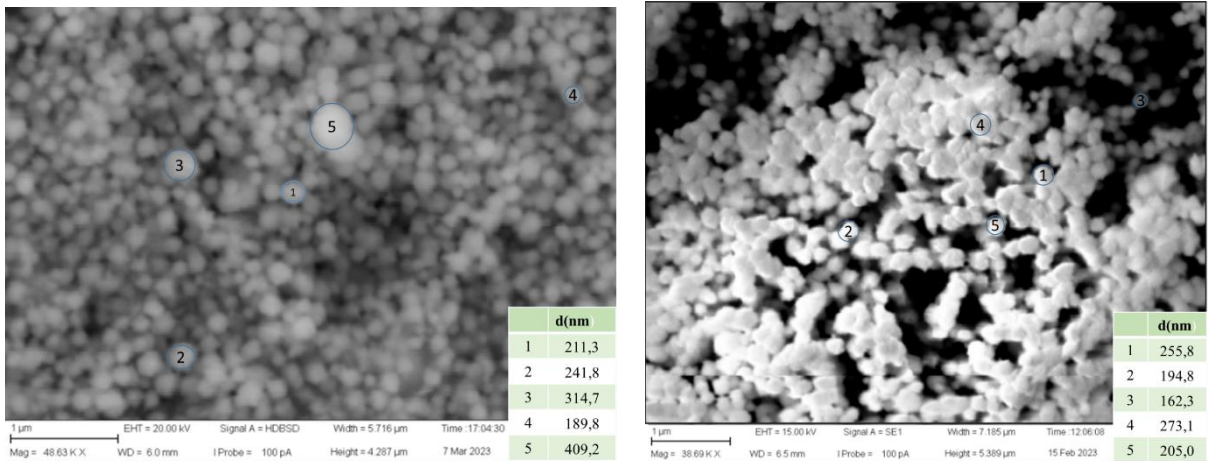


Figura 38 Micrografía SEM y cálculo de algunas partículas de ambas rutas, en la muestra RHS (izquierda) y en la muestra RHoxS (derecha).

Por otro lado, en el mismo equipo se realizó un análisis químico en el cual se detecta un porcentaje de níquel mayor a 90%, además se identificaron elementos minoritarios entre los cuales se encuentra el azufre solo en la muestra RHoxS, lo que indicaría la presencia del surfactante solo en esta ruta. Estos espectros pueden verse en la Figura 39 y 40.

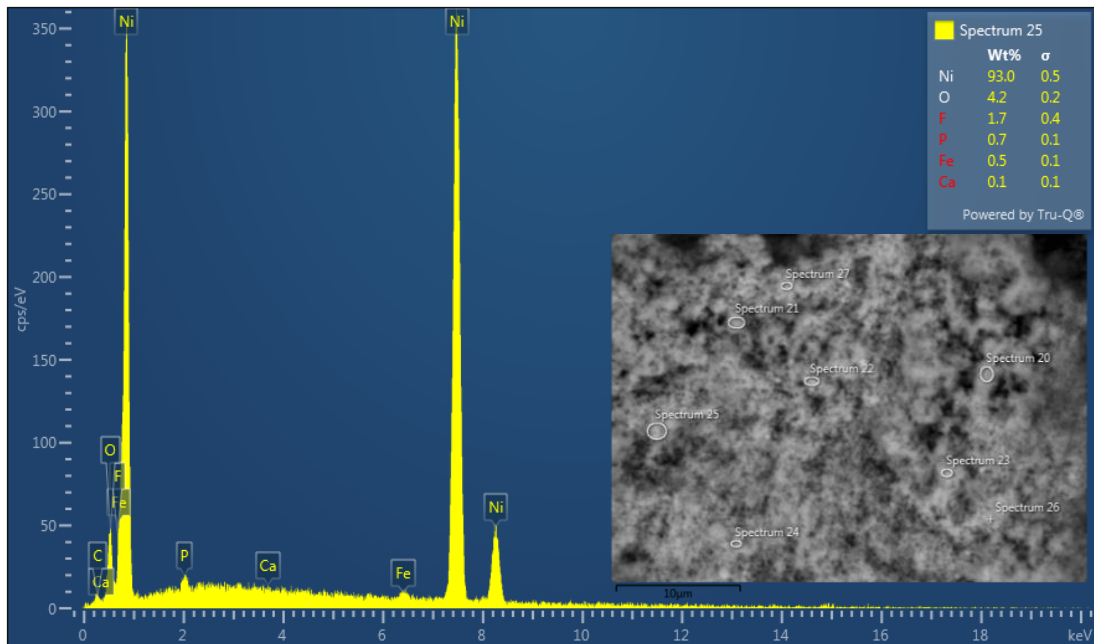


Figura 39 Espectro EDX de la muestra RHS con micrografía de la zona en donde se realizó

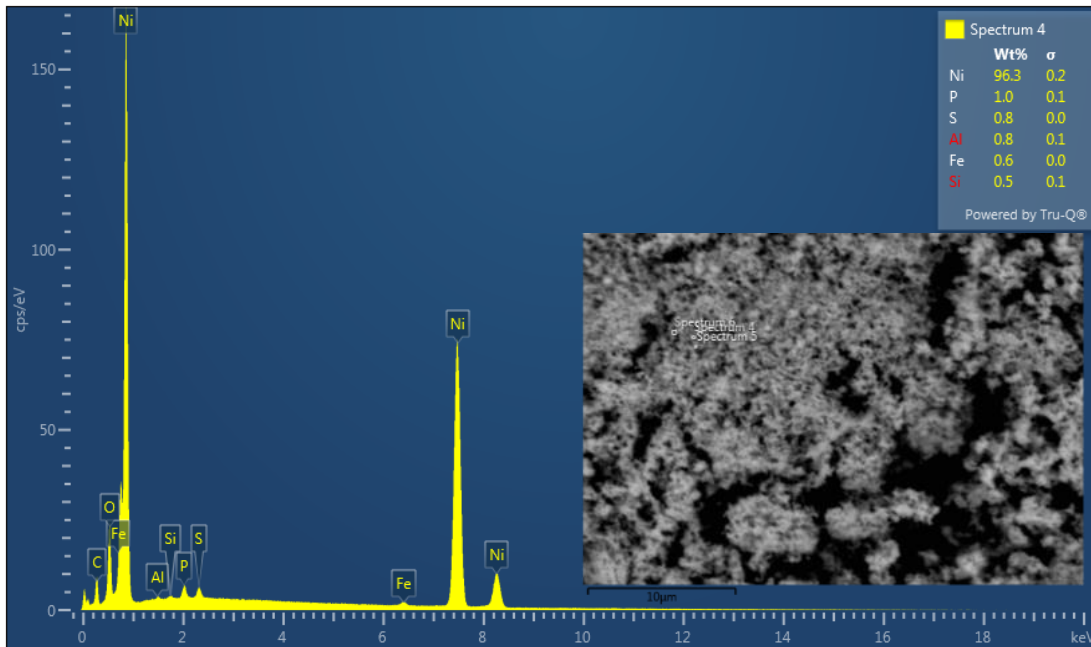


Figura 40 Espectro EDX de la muestra RHoxS con micrografía de la zona en donde se realizó

La presencia del surfactante se detecta también con la técnica FTIR, estos ensayos no fueron del todo satisfactorios ya que no se pudo cumplir con la relación estándar de bromuro de potasio y muestra debido a que se saturaba el equipo por el color intenso de las partículas. Se hicieron diluciones que no mantuvieron la misma relación en las muestras, obteniendo débil intensidad. Sin embargo, teniendo como base el patrón del SDS conocido, No 2985 obtenido de la base de datos espectral de compuestos orgánicos (SDBS) del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada de Japón, se buscan los grupos funcionales con mayor intensidad. Este grupo corresponde a la unión $-\text{OSO}_3^-$ la cual tiene sus picos de mayor intensidad en el rango de $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, este rango se encuentra dentro de la región de la huella dactilar del compuesto. En la Figura 41, se muestran los espectros IR de los precipitados y el surfactante. Las zonas sombreadas presentan una leve concavidad en las partículas RHoxS en comparación con las RHS, lo que podría corresponder al grupo detallado en el espectro del SDS. Los sectores identificados de igual manera en las muestras RHoxS y RHS también se observan en las partículas sin funcionalizar (RH), pudiendo corresponder a grupos funcionales de compuestos orgánicos presentes en el residuo y/o al lavado de las partículas precipitadas.

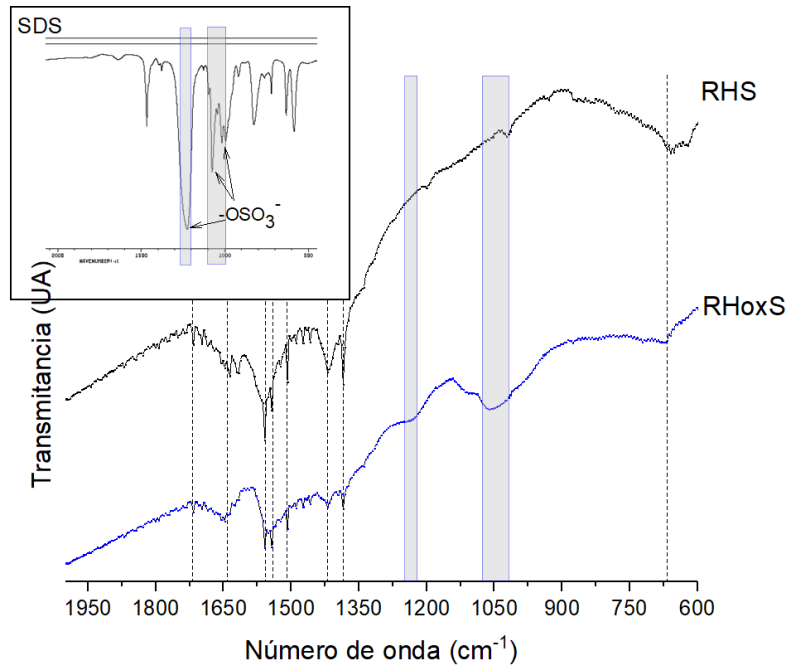


Figura 41 Espectros FTIR de los precipitados y el surfactante en la región denominada la huella dactilar.

La caracterización magnética de las partículas se realizó a través de la curva de magnetización frente a un campo aplicado, como se ve en la Figura 42. Las curvas muestran el lazo de histéresis típico de los sistemas ferromagnéticos. Para conocer el efecto de la funcionalización en los productos sintetizados, se tiene como base la síntesis RH. Se puede observar que la saturación magnética es inferior en comparación a las NPs RH, ver Figura 33, en aproximadamente un 19% con ambas rutas. La magnetización o campo remanente también es menor, siendo 33% inferior para las RH y un 20% en las RHoxS, mientras que el campo coercitivo en las rutas de funcionalización pasa lo contrario, se produce un aumento del mismo en un 39% mayor en las RHS y 13% para las RHoxS en comparación con las RH. Se concluye que ambas rutas obtienen partículas ferromagnéticas, pero con una magnetización menor, es

decir, la presencia del SDS reduce la saturación magnética y aumenta levemente el campo coercitivo, efecto que se evidencia más en las partículas RHS.

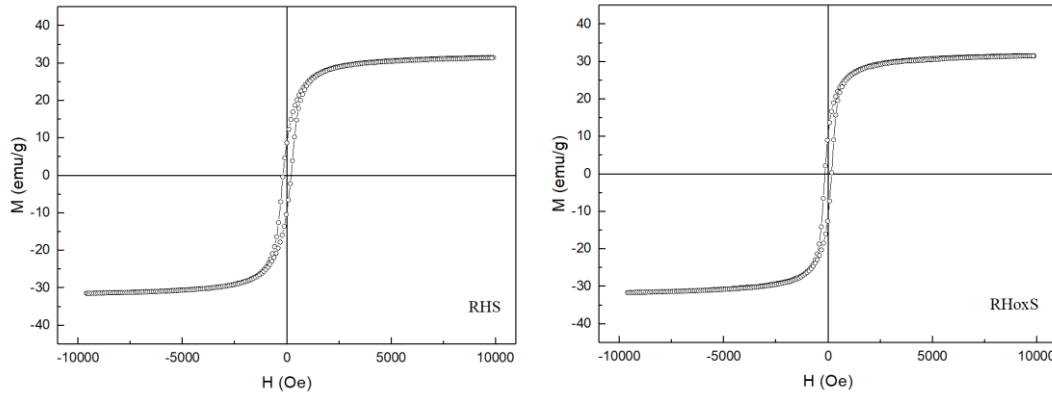


Figura 42 Curvas de magnetización de RHS y RHoxS.

La Tabla 14 resume las características magnéticas del níquel convencional en tamaño macroscópico y las tres NPs de níquel: la muestra sin funcionalizar RH, y las muestras funcionalizadas mediante las dos rutas, RHS y RHoxS.

Tabla 14 Características magnéticas de las NPs obtenidas y del Ni convencional.

	RH	RHS	RHoxS	Ni convencional
Ms [emu/g]	39,2	31,5	31,5	55,0
Mr [emu/g]	13,5	8,9	10,7	2,7
Hc [Oe]	139,2	193,9	157,8	100

Se realizaron ensayos sobre las partículas RHS y RHoxS por dispersión dinámica de luz con la finalidad de estudiar la movilidad electroforética de las partículas y su distribución de tamaño en suspensión acuosa bajo diferentes valores de pH; 2, 6 y 12. Si bien, el tamaño de las partículas puede visualizarse en las micrografías SEM y por otro lado, aproximar el tamaño de cristalita con los difractogramas de rayos X, esta técnica permite observar el comportamiento real de los sólidos en suspensión, debido a que en la práctica podrían aglomerarse varias

partículas, dependiendo de las condiciones de pH del medio, comportándose como una partícula de mayor tamaño.

En la Figura 43, se exhiben los resultados de PZ observándose una movilidad electroforética negativa en ambas partículas en un rango de pH de 2 a 12, no presentando punto isoeléctrico en ese rango. Al aumentar el pH en la solución aumenta la carga negativa, atribuible a una mayor concentración de iones hidróxido en la interfase partículas/medio acuoso. Según la bibliografía [50], para valores entre 30 y -30 mV las partículas tienden a aglomerarse, efecto que se aprecia a simple vista.

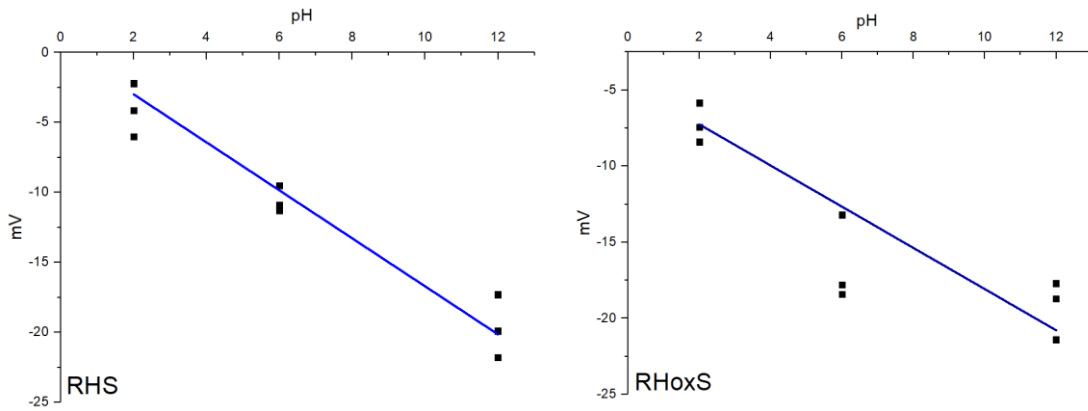
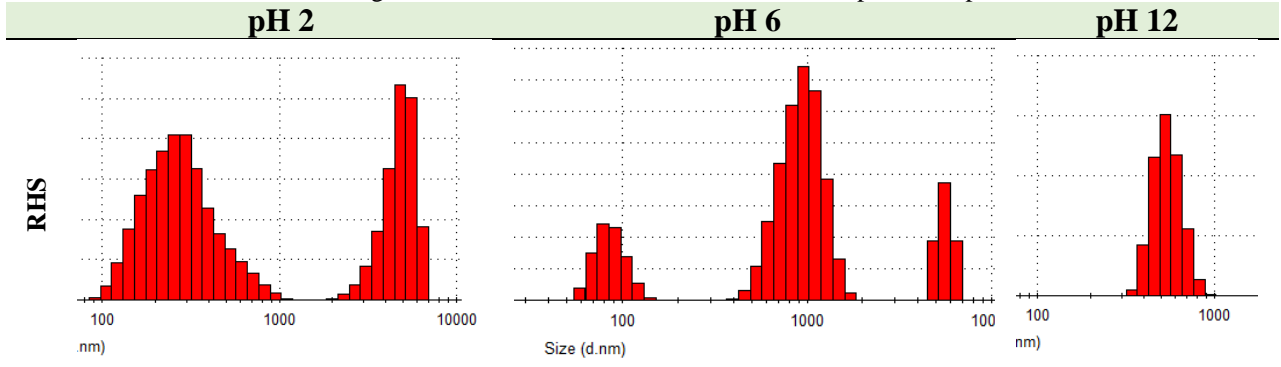
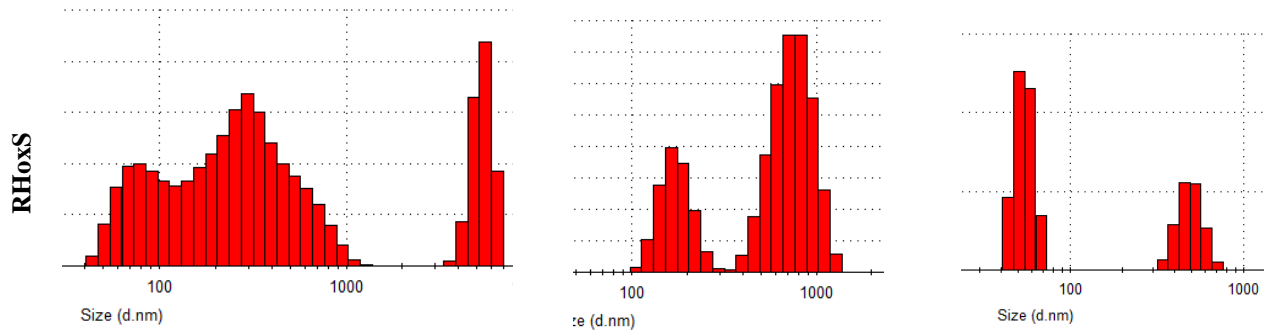


Figura 43 PZ RHS y RHoxS.

En la Tabla 12 se presentan los distintos histogramas de distribución de tamaño a pH 2, 6 y 12 de ambas partículas, RHS y RHoxS. Muestran tamaños desde el orden del nanómetro hasta 6µm, evidenciando mejor dispersión a pH bajos.

Tabla 12 Histograma de distribución de tamaño a diferentes pH de las partículas RHS.





Estas distribuciones multimodales pueden explicarse con ciclos de sedimentación que se visualizan al realizar tres mediciones consecutivas en la misma muestra. Este efecto se puede ver claramente en la Figura 44; a un tiempo t_1 (representado de color rojo) la distribución de tamaño se centra en 50nm, luego a un tiempo t_2 (en verde) se aglomeran y llegan, en este ejemplo, a 500nm, finalmente a un tiempo t_3 (en azul) vuelven a visualizarse aglomerados de menor tamaño que evidentemente se dispersan, y llegan aproximadamente a 100nm. Este caso corresponde a las partículas RHS a pH 12, aunque los ciclos de aglomeración y sedimentación se visualizan en las distintas partículas analizadas y a los distintos pH.

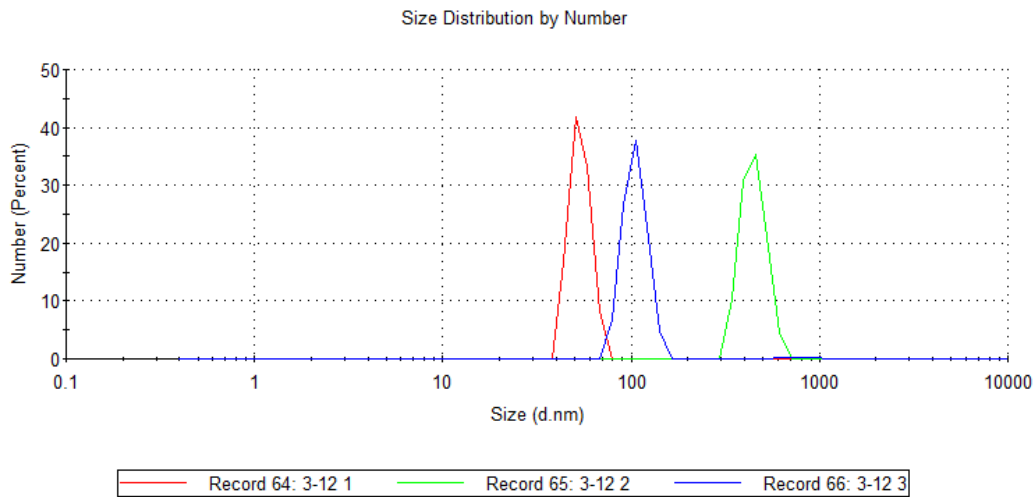


Figura 44 Ciclo de aglomeración-dispersión de la muestra RHS a pH12.

3.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE COLORANTE

Las partículas sintetizadas en la Ruta 2 se emplean como absorbentes del tinte azul de metileno (AM). Para analizar los resultados de este ensayo, primero se hace un barrido desde 200 a 800nm al colorante, y se selecciona la longitud de onda de máxima absorbancia, la cual corresponde a 664 nm tal como lo reporta la bibliografía. Se toman los valores de absorbancia, en $\lambda_{\text{máx}}$, a las distintas concentraciones del colorante AM, se grafican los puntos y observamos que no cumple una relación lineal, por lo que utilizar la relación de Lambert-Beer en este caso tendrá mucha incerteza. Se optó por calibrar la curva a una función que disminuya el coeficiente de correlación, R^2 , de esta manera la curva de calibración se ajustó a un modelo polinómico de grado 2, Figura 45.

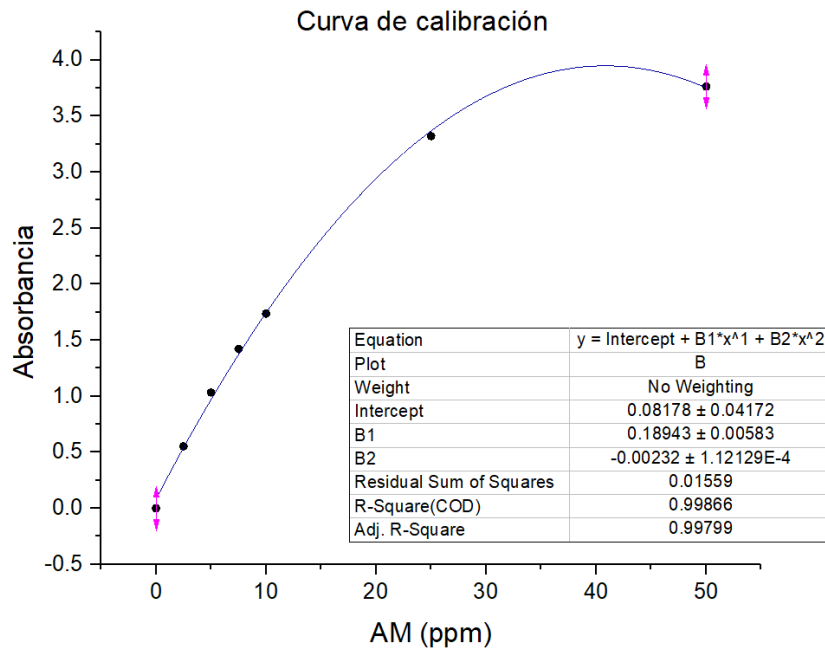


Figura 45 Curva de calibración del AM a 664nm.

Con la Las partículas sintetizadas en la Ruta 2 se emplean como absorbentes del tinte azul de metileno (AM). Para analizar los resultados de este ensayo, primero se hace un barrido desde 200 a 800nm al colorante, y se selecciona la longitud de onda de máxima absorbancia, la cual corresponde a 664 nm tal como lo reporta la bibliografía. Se toman los valores de absorbancia

a las distintas concentraciones del colorante AM y se procede a realizar la curva de calibración, Figura 45, en la longitud de onda máxima.. En la Figura 46 se muestra con barras el estado inicial y final de los sobrenadantes de las distintas muestras, es decir la concentración inicial de AM y la concentración final del colorante con el ajuste cuadrático. Asimismo, en la figura se explicita en cada estado final el porcentaje adsorbido por el adsorbente RHoxS.

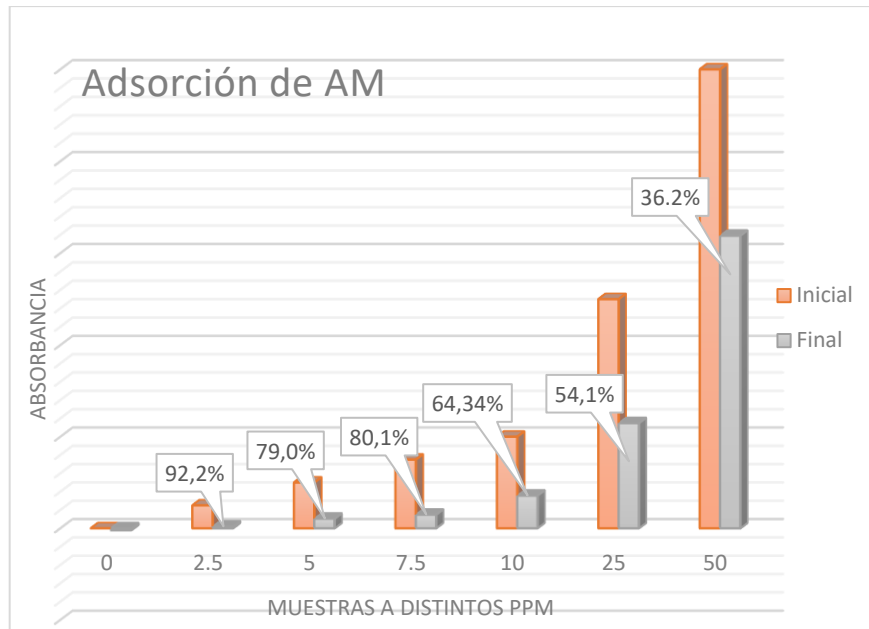


Figura 46 Concentraciones iniciales y finales, y el porcentaje retenido de AM en las partículas RHoxS.

En la Figura 47 se observa la retención de forma cualitativa, en concordancia al gráfico anterior se puede ver que a concentraciones bajas hay buena retención pero esta disminuye a

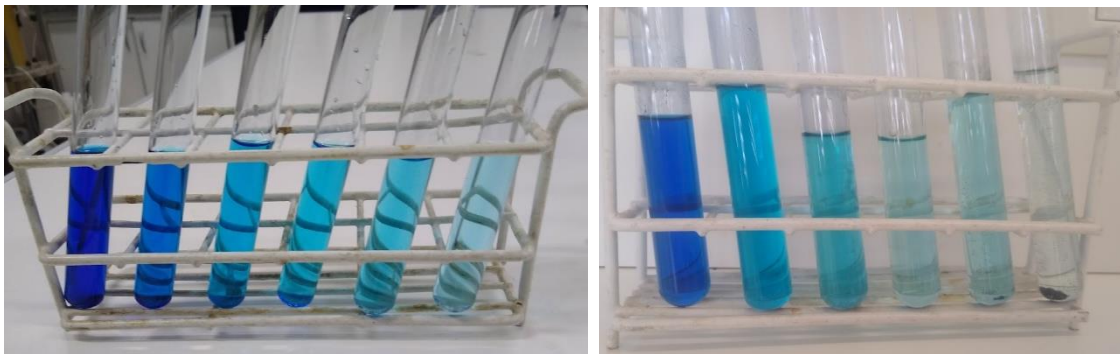


Figura 47 Concentración de AM inicial (izquierda) y final después de la retención (derecha).

medida que la concentración de colorante aumenta a 50ppm, la mayor concentración estudiada, la retención es despreciable visualmente.

Si bien la retención es buena a bajas concentraciones no cumple las expectativas de la presente tesis, por lo que se busca mejorar la funcionalización para lograr mejores resultados. Es por ello que no se continuo con el análisis de la adsorción del colorante ajustándolo a los modelos de isotermas de adsorción. No obstante, cabe aclarar que las concentraciones trabajadas son muy superiores a las que podrían encontrarse en un residuo real, y además la adsorción es frecuentemente utilizada como tratamiento secundario o terciario. Por otro lado, se debe tener en cuenta que los ensayos de adsorción se realizaron en un solo ciclo, mientras que en la práctica se implanta en varios ciclos, de manera que en cada uno de ellos la concentración del sobrenadante va disminuyendo, contactándose con nuevas partículas adsorbentes obteniendo un porcentaje de retención cada vez mayores.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

El estudio del tratamiento por precipitación química propuesto para el residuo industrial, y su posterior funcionalización con un surfactante para una posible aplicación en la adsorción de colorantes, permitió llegar a varias conclusiones, las cuales se detallarán a continuación:

☐ Referente al residuo industrial:

- Se logró disminuir la concentración de níquel en el efluente un 99,64%, alcanzando valores hasta 30 mg/L. Sin embargo, este valor es algo superior a la norma ambiental vigente por lo que requiere de tratamientos secundarios para ser descartados al medio.
- Se cuantificó la presencia de otros elementos en el residuo, siendo los mayoritarios fósforo y sodio, los cuales provienen de los reactivos utilizados en el niquelado.

☐ Referente al producto obtenido RH:

- Fue posible sintetizar partículas de níquel empleando como precursor un residuo industrial, obteniendo NPs de níquel con una concentración superior al 99%.
- Los precipitados obtenidos tienen características de nanopartículas con tamaños variados de cientos de nanómetros. A través del SEM se observa la morfología esférica y la no homogeneidad del tamaño de las partículas. Son ferromagnéticas y con tamaño de cristalita de 11nm aproximadamente. Por otro lado, de los ensayos de distribución de tamaño en suspensión acuosa se muestran tamaños de aglomerados entre 20nm y 1000nm, a su vez, a partir del mismo ensayo se deduce que a pH 6 favorece la dispersión.

☐ Referente a la funcionalización con SDS:

- Con la finalidad de valorizar el residuo se realizó la funcionalización de las partículas obtenidas con un surfactante aniónico a través de dos rutas.

- Los precipitados obtenidos en las dos rutas estudiadas muestran que la presencia del surfactante no modifica el tamaño promedio de cristalita, sin embargo, se aprecia mayor homogeneidad en el tamaño de partícula e inferior a las partículas RH.
- Su morfología no se ve afectada por el SDS y los ensayos magnéticos muestran que las NPs siguen siendo ferromagnéticas, pero presentan una disminución en la saturación magnética del 19% en ambas rutas y un aumento en el campo coercitivo.
- El ensayo de EDX muestra la presencia del azufre solo en la muestra RHoxS.
- Los ensayos FTIR mostraron la presencia de las bandas del grupo $-\text{OSO}_3^-$ en las partículas de la Ruta 2, correspondiente al surfactante. No obstante, debido a la naturaleza de la muestra hubo dificultades para mantener la relación muestra/KBr estándar, influenciando en la calidad de los espectros obtenidos.
- De los ensayos DSL se aprecian aglomerados del orden del nanómetro hasta unos pocos micrones. A diferencia de las partículas sin funcionalizar la dispersión no solo es favorable a pH6 sino también a pH2.
- Un análisis en función del tiempo muestra ciclos de aglomeración-dispersión en la totalidad de las muestras y a los distintos pH, lo que corresponde a ciclos de sedimentación.
- Todas las muestras presentan una movilidad electroforética negativa en el rango de pH estudiado, y con valores menores a 30 mV lo que de acuerdo a la bibliografía consultada correspondería a partículas que tienden a aglomerarse.

☐ Referente a los ensayos de adsorción del colorante AM:

- Del ensayo preliminar a 10ppm de AM empleando la misma cantidad de partículas, se evidencia una disminución de la intensidad de color solo en los precipitados sintetizados en la Ruta 2, por lo que se concluye que esta ruta será más efectiva en la adsorción del colorante catiónico.

- El mayor porcentaje de retención se observa a bajas concentraciones del colorante, desde 92,2% hasta 36,2% en el rango de 2,5ppm a 50ppm respectivamente.
- La presente funcionalización podría implementarse como tratamiento secundario o como una adsorción más compleja en ciclo.

Es necesario continuar en el estudio de la modificación orgánica de las partículas de níquel con la finalidad de obtener mayor concentración de surfactante y así lograr mejoras en el uso de estas como adsorbente. Optimizando el método de funcionalización deberán efectuarse nuevos ensayos de remoción del AM para determinar las mejores condiciones de adsorción. Sin embargo, los resultados obtenidos son en primera instancia una buena propuesta para el tratamiento de aguas con colorantes que requerirá de etapas posteriores para lograr alcanzar los límites permitidos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Martínez Stagnaro, S. Y., Mesquida, C. D., Stabile, F. M., Zysler, R., Ramos, S. B., & Giaveno, A. (2019). Recovery and characterization of nickel particles by chemical reduction method from wastes generated in electroless industry. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.05.020

[2] Martínez Stagnaro, S. Y., Mesquida, C. D., Alvian Yañez, R.B., Ramos, S. B, Zysler, R. & Giaveno, A. (2019). Síntesis de partículas magnéticas de níquel a partir de un residuo de la industria de niquelado químico. *Revista Sociedad Argentina de Materiales* N°1 p.58-62 ISSN 1668-4788

[3] Mesquida, C., Ramos, S. B., Zysler, R., Soldati, A., Soria, C. & Pettinari, G. (2017). ESTUDIO DE FLUIDO MAGNETORREOLÓGICO CON NANOPARTICULAS DE NI Y BASE ACEITE. *Anales AFA*. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/65389>

[4] Hazrat, A. & Ezzat, K. (2017) What are heavy metals? long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*. DOI: 10.1080/02772248.2017.1413652

[5] Pourret, O., & Bollinger, J.-C. (2018). “Heavy metal” - What to do now: To use or not to use? *Science of The Total Environment*, 610-611, 419–420. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.08.043

[6] Shamim, S. (2018). Biosorption of Heavy Metals. *Biosorption*. DOI:10.5772/intechopen.72099.

[7] Chávez Porras, Á., Cristancho Montenegro, D. L. & Ospina Granados, É. A. (2009). Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 8, (No. 14), 39- 50 - ISSN 1692-3324.

[8] Gómez Jousse, M. (2020). *Evaluación de la capacidad de remoción de metal en especies de algas aisladas de ambientes contaminados*. Tesis de grado de la Universidad Nacional del Comahue. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/16177>

[9] Acosta Niño, G. E., Coy Barrera, C. A., Bourdón García, A. & Cuervo Lumbaqué, E. (2013) La electrocoagulación como un tratamiento eficiente para la remoción de metales

pesados presentes en aguas residuales. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*. 9 (2). 306-317 - ISSN 1900-4699.

[10] Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W. (2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571. 183-204. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.107

[11] Vásquez Catalán, R. K. (2020) *Tratamiento de aguas residuales de una industria de niquelado químico*. Tesis de grado de la Universidad Nacional del Comahue.

[12] Zangari, G. (2017). Fundamentals of Electrodeposition. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.11700-7.

[13] Brenner, A., & Riddell, G.E. (1946). Nickel plating on steel by chemical reduction. *Plating and Surface Finishing*, 85, 54-56.

[14] Barnstead, M. (04 de octubre de 2019) *Galvanoplastia de níquel autocatalítica*. Products Finishing. Recuperado el 11 de febrero de 2023 de <https://www.pf-mex.com/articulos/galvanoplastia-en-niquel-autocatalitica>.

[15] Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (6 de noviembre de 2020) *Ficha Níquel*. https://www.aesan.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad_alimentaria/gestion_riesgo_s/FICHA_NIQUEL.pdf

[16] Agüero, Y. F. (2019) *Propuesta de tratamiento de efluentes que contienen níquel y cromo*. Tesis de grado de la Universidad Nacional del Comahue.

[17] Palacios Rubio, G. (1997) *Dinámica y efecto del níquel como contaminante medioambiental en el sistema suelo-planta*. Tesis doctoral de la Universidad de Alicante.

[18] Shahzad, B., Tanveer, M., Rehman, A., Cheema, S. A., Fahad, S., Rehman, S., & Sharma, A. (2018). Nickel; whether toxic or essential for plants and environment - A review. *Plant Physiology and Biochemistry*. doi:10.1016/j.plaphy.2018.10.014

[19] Cempel, M., & Nikel, G. (2006). Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15.

[20] National Toxicology Program, Department of Health and Human Services (2021) *Nickel Compounds and Metallic Nickel*. <https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/nickel.pdf>

[21] Organización Mundial de la Salud (2011) *Guías para la calidad del agua de consumo humano*. <https://www.who.int/es/publications/i/item/9789241549950>

[22] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2005) *Resumen de Salud Pública. Níquel CAS#: 7440-02-0*. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.pdf

[23] Organización Mundial de la Salud (2000) *Chapter 6.10 Nickel Air Quality Guidelines*.
https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0014/123080/AQG2ndEd_6_10Nickel.pdf

[24] Eisberg, R. & Resnick, R. (2002) *Física Cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Editorial Limusa.

[25] Rodríguez Fernández, A., Letón García, P. Rosal García, R. Dorado Valiño, M. Villar Fernández, S. & Sanz García, J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. *Universidad de Alcála del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía CITME*.

[26] World Bank Group (1998). *Dye Manufacturing. Pollution Prevention and Abatement Handbook*.

[27] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255. doi:10.1016/s0960-8524(00)00080-8

[28] Albis A., López, A. & Romero, M. (2017) Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva*, 15 (2) 60-73.

[29] Martínez Stagnaro, S. Y. (2017). *Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil*. Tesis doctoral de la Universidad Nacional de La Plata.

[30] Morales Aguilar, J. & Jacobo Azuara, A. (2016) REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES EN AGUA MEDIANTE COLUMNAS EMPACADAS CON ABSORBENTES HÍBRIDOS. *Revista de Divulgación Científica Jóvenes en la Ciencia*, 2(1), 359-363.

[31] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255. doi:10.1016/s0960-8524(00)00080-8

[32] Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P.-C. (2000). Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), 449–505. doi:10.1080/10643380091184237

[33] Villada-Villada, Y. A., Hormaza-Anaguano, A., & Casis, N. (2014). Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado. *Tecnológicas*, 17(33), 43-54.

[34] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 70–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047

[35] Oz, M., Lorke, D. E., Hasan, M., & Petroianu, G. A. (2010). Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*, 31(1), 93–117. doi:10.1002/med.20177

[36] Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., & McNaught, A. (Eds.). (2009). IUPAC Compendium of Chemical Terminology. doi:10.1351/goldbook

[37] Chaparro, C., Cabanzo, R. & Mejía Ospino, E (2013). ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO. *Revista Colombiana de Materiales*. 5. 131-139

[38] Salager J. L. (1992). El mundo de los surfactantes. *Reporte Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos*.

[39] National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 3423265, Sodium dodecyl sulfate. Recuperado el 26 de febrero de 2023 de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-dodecyl-sulfate>.

[40] Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J. & Bruckenstein, S. (1988) Análisis Químico Cuantitativo, 6° edición. ed., Nigar, Buenos Aires, ISBN 950-9019-20-8.

[41] Skoog, D. A., Holler, J. & Crouch, S. R. (2008). Principios de Análisis instrumental (6° edición). Cengage Learning Editores, Mexico. ISBN-13: 978-607-481-390-6

[42] Jenkins, R. (1999). X-Ray Fluorescence Spectrometry. USA.: Vol. 152, 2nd Edition, ISBN 0- 471-29942-1, Ed. Wiley Inter Science.

[43] Aparicio Ceja, M. E. & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano*, 3(2)

[44] Suryabarayana, C. & Grant Norton, M. (1998) X-Ray Diffraction. A Practical Approach. Plenum Press.

[45] Nimesh, S. (2013). Tools and techniques for physico-chemical characterization of nanoparticles. *Gene Therapy*, 43–63. doi:10.1533/9781908818645.43

[46] Barhoum, A., García-Betancourt, M. L., Rahier, H., & Van Assche, G. (2018). Physicochemical characterization of nanomaterials: polymorph, composition, wettability, and thermal stability. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, 255–278. doi:10.1016/b978-0-323-51254-1.00009-9

[47] Zeta-Meter Inc. Potencial zeta un curso completo en 5 minutos.

[48] Jose Chirayil, C., Abraham, J., Kumar Mishra, R., George, S. C., & Thomas, S. (2017). Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, 1–36. doi:10.1016/b978-0-323-46139-9.00001-3

[49] Menchaca Nal, S. (2018). Síntesis y caracterización de nanocomposites poliméricos con propiedades magnéticas. Tesis Doctoral. <http://hdl.handle.net/11336/83390>

[50] Ramírez-García, G., Trapiella-Alfonso, L., d' Orlyé, F., & Varenne, A. (2018). Electrophoretic Methods for Characterizing Nanoparticles and Evaluating Their Bio-interactions for Their Further Use as Diagnostic, Imaging, or Therapeutic Tools. *Capillary Electromigration Separation Methods*, 397–421. doi:10.1016/b978-0-12-809375-7.00019-8