



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ciencias Químicas  
Maestría en Ciencias Ambientales

**ELIMINACIÓN DE CROMO, PLOMO Y ZINC EN AGUAS CONTAMINADAS POR VÍA  
HIDROQUÍMICA DE FORMACIÓN DE FERRITAS.**

TESIS

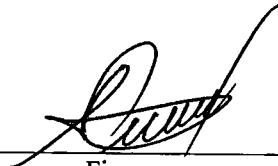
Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Maestro en Ciencias Ambientales.

Presenta:  
Graciela García Barrera

Dirigido por:  
Dr. Francisco Prieto García

SINODALES

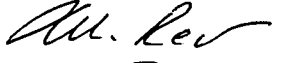
Dr. Francisco Prieto García.  
Presidente



---

Firma

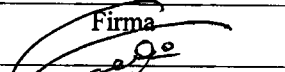
Dr. Miguel Rea López  
Secretario



---

Firma

Dr. Guillermo Cabrera López  
Vocal



---

Firma

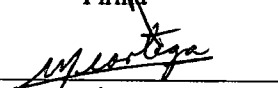
Dra. Maricela González Leal  
Suplente



---

Firma

M. en I. María Eugenia Ortega Morín  
Suplente



---

Firma

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes  
Director de la Facultad



---

Dr. Sergio Quesada Aldana  
Director de Investigación y  
Posgrado

**BIBLIOTECA CENTRAL**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Centro Universitario  
Querétaro, Querétaro  
Junio 2005  
México

No. Adq. H70510

No. Título \_\_\_\_\_

Clas TS

628.166

9216e

Ejol

## RESUMEN

La calidad de las aguas se ve afectada por contaminantes químicos como sustancias no biodegradables y metales pesados que por su carácter tóxico representan un grave problema para los seres vivos. Un procedimiento para la depuración de éstos compuestos químicos, de manera que su concentración disminuya a niveles permitidos, es la obtención de ferritas. Las ferritas son el resultado de un proceso de precipitación-coprecipitación controlado que involucra la combinación de óxido férrico con otros óxidos metálicos; su formación requiere la oxidación parcial del hierro y la subsiguiente precipitación selectiva de los iones metálicos en la disolución, quedando los metales incorporados a la estructura cristalina. El proceso de formación de ferritas *in situ* para la eliminación de metales pesados en sistemas acuosos, conocido como vía hidroquímica, es aplicable a una amplia gama de iones metálicos e incluso a mezclas de iones en disolución. En este trabajo se pretendió optimizar el proceso de formación de ferritas de cromo, plomo y zinc para obtener ferritas magnéticas de alta estabilidad las que produjeron eficiencias de remoción superiores al 99%. La optimización de las ferritas de cromo, plomo y zinc se realizó evaluando la incidencia y contribución de las variables del proceso, tales como: la concentración del metal en la solución, la relación  $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{metal}]$ , la temperatura, la velocidad de agitación, entre otras, mediante un diseño de parámetros de Taguchi. La eficiencia de remoción de cromo, plomo y zinc se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Las propiedades magnéticas y la estabilidad de los sólidos ferríticos se obtuvieron evaluando la permeabilidad magnética, con lo cual podemos asegurar que, los sólidos ferríticos pueden ser reaprovechados en la fabricación de cabezales de cintas magnéticas, cintas magnéticas de tarjetas electrónicas, fabricación de cintas de audio y video, entre otros posibles usos.

**(Palabras claves:** descontaminación, vía hidroquímica, ferritas, optimización)

## SUMMARY

Water quality is affected by chemical pollutants such as non-biodegradable substances and heavy metals which, due to their toxicity, pose a serious threat to all living beings. A procedure for the purification of these chemical compounds, reducing their concentration to acceptable levels, is the obtaining of ferrites. Ferrites are the result of a controlled precipitation-coprecipitation process involving the combination of ferric oxides with other metallic oxides; their formation requires de partial oxidation of de iron and the subsequent selective precipitation of metallic ions in dissolution, with the metals then being incorporated into the crystalline structure. The in situ ferrite formation process for the elimination of heavy metals in water systems, known as the hydrochemical route, is applicable to a wide range of metallic ions and even to mixtures of ions in dissolution. In this work, we attempted to optimize the process of the formation of chromium, lead and zinc ferrites in order to obtain high stability magnetic ferrites which led to removal efficiencies of over 99%. Optimization of chromium, lead and zinc ferrites was carried out by evaluating the incidence and contribution of the variables of the process, such as: metal concentration in the solution, the  $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{metal}]$  relationship, temperature and speed of agitation, among others, using a Taguchi parameter design. The efficiency of removal of chromium, lead and zinc was determined by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Magnetic properties and the stability of ferrite solids were obtained by evaluating magnetic permeability. As a result, we can affirm that ferrite solids can be used in the manufacture of magnetic tape heads, electronic magnetic tapes and the manufacture of audio and video tapes, among other things.

(KEY WORDS: Decontamination, hydrochemical route, ferrites, optimization)

## **DEDICATORIAS**

**A MIS HIJOS.....**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A:*

**DIOS**

Mis hijos y mis Nietos

Dr. Francisco Prieto G., Mary Aurora y Judith, por su gran ayuda y amistad.

Mis Amigos

# ÍNDICE

	Página
Resumen	i
Summary	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Indice	v
Indice de cuadros	ix
Indice de figuras	x
I INTRODUCCIÓN	1
II REVISIÓN DE LITERATURA	4
II.1. Metales pesados y medio ambiente	4
II.2. Proceso de depuración de metales pesados por adsorción y cooprecipitación	7
II.3. Proceso de formación de ferritas	10
II.4. Optimización del proceso y diseño experimental	15
II.5. Especiación de metales pesados	19
II.6. Estabilización de las ferritas	24
II.7. Propiedades de las ferritas	25
II.8. Caracterización y estructuras de la ferritas	31
II.9. Usos y aplicaciones de las ferritas	38
III OBJETIVOS E HIPÓTESIS	42

III.1. Objetivos	42
III.2. Hipótesis	42
IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
IV.1. Muestras: Elección y Preparación. Reactivos y Disoluciones	43
IV.2. Reactor.	44
IV.3. Técnicas utilizadas: Procedimientos y calibrados.	46
IV.3.1. Diseño Experimental.	46
IV.3.2. Procedimiento de purificación en el Reactor.	50
IV.3.3. Análisis de las fases líquidas.	51
IV.3.3.1. Espectroscopía de absorción atómica.	51
IV.3.4. Análisis de las fases sólidas.	52
IV.3.4.1. Permeabilidad, Susceptibilidad magnética.	52
IV.3.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).	54
IV.3.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	54
IV.3.4.4. Determinaciones potenciométricas de hierro (II).	55
IV.3.4.5. Espectroscopía Infrarrojo.	56
IV.3.4.6. Microscopía electrónica de barrido.	56
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
V.1. Evaluaciones del grado de depuración de metales en medios acuosos por formación de ferritas.	57
V.1.1. Evaluación de la eficacia de separación de cationes individuales a diferentes relaciones $[Fe^{2+}]/[Me^{n+}]$ .	57



V.2.	Evaluación de las ferritas por difracción de Rayos X.	59
V.3.	Composición química y estequiometría determinada por espectroscopía de absorción atómica.	61
V.4.	Determinación potenciométrica del Fe <sup>2+</sup> .	63
V.5.	Análisis estructural de las ferritas obtenidas.	68
V.6.	Valoración de las composiciones químicas y estequiométricas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	73
V.7.	Valoración de la composición química y estequiométrica mediante FTIR.	77
V.8.	Valoración de la composición química y estequiométrica mediante MEB.	80
V.9.	Evaluaciones de la permeabilidad magnética.	82
VI	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	85
VI.1.	Conclusiones	85
VI.2.	Recomendaciones	86
VII	LITERATURA CITADA	87
VIII	APÉNDICE	98

Cuadro	ÍNDICE DE CUADROS	Página
II.1	Procedencia y efecto de los metales pesados sobre el organismo humano	5
II.2	Límites máximos permisibles de contaminantes para diferentes tipos de usos del agua	6
II.3	Propiedades características de algunas ferritas	28
IV.1	Factores y niveles en el diseño experimental de optimización de depuración de aguas residuales	48
IV.2	Matriz del diseño experimental $L_8(2^6)$	49
V.1	Concentración remanente de a) $Cr^{3+}$ , b) $Pb^{2+}$ y c) $Zn^{2+}$ en disolución y % de eficiencia en la eliminación del metal (entre paréntesis)	58
V.2	Resultados del análisis por absorción atómica de concentración de metales incorporados a las ferritas de cada catión en estudio	62
V.3	Composición química y estequiométrica de las ferritas obtenidas a relación $[Fe^{2+}]/[Me^{n+}] = 15$	63
V.4	Resultados de las valoraciones potenciométricas de $Fe^{2+}$ A) blanco	64
	B) Ferrita de Cromo	65
	C) Ferrita de Plomo	66
	D) Ferrita de Zinc	67
V.5	Resultados de los análisis de hierro	68
V.6	Número de átomos sustituidos por metales di y trivalentes	70
V.7.A)	Resultados de la permeabilidad magnética en las ferritas de Zinc	83
V.7.B)	Resultados de la permeabilidad magnética en las ferritas de Plomo	83
V.7.C)	Resultados de la permeabilidad magnética en las ferritas de Cromo	84

Figura	ÍNDICE DE FIGURAS	Página
II.1	Esquema del proceso de Ferritas	12
II.2	Diagrama E – pH del Hierro	14
II.3	Interacción de los metales pesados en agua	21
II.4	Variación térmica de la susceptibilidad magnética de un sólido ferromagnético por encima del punto de Curie	27
II.5	Momentos magnéticos en los campos de Weiss	27
II.6	Diagrama ternario de composición FeO-TiO <sub>2</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32
II.7	Estructura cristalina de la magnetita	33
II.8	Dirección de la corrosión electroquímica en un modelo cristalográfico de la estructura de espinela de la magnetita	35
II.9	Usos y aplicaciones de las ferritas	41
IV.1	Reactor para la síntesis de ferritas	45
V.1	a) Difractograma de la ferrita de Cr <sup>3+</sup> ; b) Difractograma de la ferrita de Pb <sup>2+</sup> ; c) Difractograma de la ferrita de Zn <sup>2+</sup>	60
V.2	Diagrama ternario de las ferritas obtenidas	69
V.3	Estabilidad del campo cristalino para el Cr <sup>3+</sup>	71
V.4	Estabilidad del campo cristalino para el Fe <sup>3</sup>	72
V.5	Derivatograma de la ferrita de zinc	73
V.6	Derivatograma de la ferrita de plomo	75
V.7	Derivatograma de la ferrita de cromo	77
V.8A	Espectro FTIR de la ferrita de zinc	78
V.8B	Espectro FTIR de la ferrita de plomo	78
V.8C	Espectro FTIR de la ferrita de cromo	79

V.9A	Microfotografía de la ferrita de zinc	81
V.9B	Microfotografía de la ferrita de plomo	81
V.9C	Microfotografía de la ferrita de cromo	82

## I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha generado una gran preocupación social y gubernamental por el peligro que representa la disposición de los residuos para la salud y el bienestar de la población. El prevenir la migración de los residuos de unas áreas a otras es el principal recurso para proteger al Medio Ambiente y a la salud pública de los efectos perjudiciales.

La resolución de los problemas del medio ambiente que se derivan de la contaminación, toma cada día mayor auge y trascendencia. Las actividades humanas producen una gran cantidad de desechos que provocan alteraciones en los sistemas ecológicos originando la contaminación, es decir, modifican su comportamiento de forma tal que en ocasiones puede llegar a ser irreversible. El amplio uso de metales pesados y la descarga industrial han sido desde la antigüedad el principal problema de contaminación al medio ambiente. Los metales emitidos y sus compuestos se acumulan y depositan en la corteza terrestre causando efectos adversos en la calidad del agua, aire, suelo y alimentos, transfiriéndose además a organismos animales, vegetales y humanos. La contaminación por metales y metaloides en los sistemas hidrogeológicos, provoca el deterioro de los mismos, y en especial, la presencia y comportamiento de los llamados "metales pesados" dado su carácter tóxico y acumulativo.

La calidad química de las aguas es una de las principales tareas a las que se enfrenta la sociedad por el progresivo deterioro y degradación a que son sometidas continuamente las fuentes naturales de abastos, que constituyen un recurso cada día más escaso y de constante demanda. La contaminación de las aguas naturales por metales pesados generalmente se debe a efluentes industriales con deficiente o ningún tipo de tratamiento o depuración previo. De esta forma pueden pasar fácilmente al organismo humano incorporados a la cadena alimenticia que por medio de animales y vegetales son transportados y transformados en forma de diversos complejos o compuestos, de los cuales dependerá su potencial ecotóxico (Metcalf & Eddy, 1995).

Desde el inicio de los años setenta y hasta 1980 aproximadamente, los objetivos del tratamiento de las aguas residuales estaban más relacionados con criterios estéticos y del medio ambiente, como eran la reducción de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), los Sólidos en Suspensión (SS) y los organismos patógenos. A partir de 1980, como consecuencia de los avances científicos y de la mayor información de base y toma de conciencia, el tratamiento de las aguas residuales se comenzó a centrar en la descarga al medio ambiente de productos químicos tóxicos o potencialmente tóxicos poniéndose mayor énfasis en la determinación de estas sustancias y compuestos trazas que pueden ser responsables de serios problemas sanitarios a largo plazo. Así apareció, entre otros objetivos prioritarios, la eliminación de los compuestos orgánicos refractarios y de los metales pesados (Metcalf & Eddy, 1995). Es importante destacar que la movilidad de los metales pesados está en función del grado de disolución y disociación en que se encuentren, aumentando su toxicidad cuanto más ligados se encuentren a la materia orgánica disuelta. Su inmovilidad será pues, función del grado de asociación a los sedimentos.

Ciertos metales como el Cadmio, Cromo, Mercurio, Plomo y Arsénico, son considerados muy peligrosos por su carácter acumulativo y tóxico incluso a niveles muy bajos. Otros sin embargo, como el Cobre, Zinc o Manganeso, que son también considerados como potencialmente tóxicos, resultan esenciales para diferentes tipos de plantas y animales, incluso para el hombre. Esto se debe a que participan en los sistemas biológicos en el transporte de mensajes como en el encadenamiento de proteínas, formación de estructuras, o como catalizadores en procesos enzimáticos. (Purves, 1980; Albergoni y Piccini, 1983; Smies, 1983).

La eliminación de las sustancias tóxicas y de contaminantes específicos es un tema complejo. En los residuos industriales las concentraciones de las sustancias tóxicas suelen controlarse mediante pretratamientos especiales, antes de ser vertidos a las redes de canalización. En algunos casos, la eliminación se lleva a cabo en las plantas de tratamiento construidas para tales efectos. Los metales pesados por ejemplo, pueden eliminarse mediante algún tratamiento físico-químico como la coagulación química, floculación,

sedimentación o filtración. También es posible eliminarlos con algún tipo de tratamiento secundario. (Albergoni y Piccini, 1983).

Los procesos más empleados en los últimos tiempos para la depuración de aguas contaminadas con iones de metales pesados, son los de adsorción (especialmente sobre la superficie de diversos óxidos y otras sustancias precipitables) y coprecipitación. Así pueden citarse los estudios de adsorción y coprecipitación de mercurio sobre oxihidróxidos de hierro. (Avotins, 1975) o de otros metales pesados que son adsorbidos sobre hidróxidos de hierro y manganeso. (Gadde y Laitenen, 1974). También se reportan los trabajos sobre depuración de los metales pesados en aguas por precipitación con carbonatos. (Patterson et al., 1977) y los artículos publicados por Benjamin (1978); Scott (1979); Swallow et al., (1980) y otros más recientes basados todos ellos en los principios de adsorción y coprecipitación (Benjamin, 1982; Kolarik, 1983; Laxen, 1983; Farley, 1985; Hencl, 1991; Macchi, 1993). En otros artículos se estudian los efectos e interacciones metal-ligando de los métodos adsorptivos (Davis, 1978; Benjamin, 1981).

La depuración mediante procesos de precipitación-coprecipitación, constituye un importante objetivo de estudio para disminuir las concentraciones de metales pesados en disolución a los niveles permitidos en el agua antes de su vertido. Al mismo tiempo, lograr que se obtengan sólidos residuales de elevada estabilidad y con determinadas propiedades que les confieran algún uso o posibilidad de aprovechamiento económico que redundaría como un beneficio práctico para minimizar los costos.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

### II.1 Metales Pesados en el Medio Ambiente

Los trabajos de extracción y tratamiento de minerales son una fuente de contaminación de metales pesados tanto por los aerosoles de polvos finos que son emitidos a la atmósfera como por la lixiviación de los mismos y que generalmente van a parar a los sistemas hidrogeológicos donde el grado de contaminación se debe principalmente a la toxicidad de algunos de ellos y a su no biodegradabilidad. (Helena, 1996). De particular importancia es el papel jugado por todos los tipos de aguas, desde las fluviales y marinas a las subterráneas, incluso las procedentes de las precipitaciones atmosféricas (lluvia y nieve). Todas ellas participan en el transporte de los metales pesados hacia los sistemas biológicos terrestres y acuáticos.

En los últimos años se han publicado algunos textos y trabajos de gran interés, ofreciendo una visión general de la problemática de la toxicidad de los metales pesados y de su repercusión. Pueden destacarse los de Ferguson (1990); Albergoni, Smies y Purves (1983), sobre las propiedades químicas de los metales pesados, sus efectos y acción tóxica sobre los organismos acuáticos y sobre el hombre. (Krenkel, 1975) presenta una especial atención a la toxicología que aportan los metales pesados y su transporte a través del ciclo medioambiental.

Se señala que uno de los mecanismos más importantes de acción toxicológica de los metales pesados es el relacionado con el descenso de la actividad enzimática como consecuencia de la elevada afinidad de los metales por un gran número de ligandos orgánicos capaces de formar complejos de elevada estabilidad.

Si se considera la localización de los elementos metálicos en el sistema periódico se puede ver que su toxicidad aumenta al descender la estabilidad de la configuración electrónica, por lo que se puede decir que los metales pesados del sexto período y sus compuestos son potencialmente los más peligrosos y tóxicos. Esto explica la mayor



afinidad de estos metales por los grupos funcionales que constituyen los centros activos de un gran número de enzimas (amino, imino y sulfhidril, entre otros).

En el cuadro II.1 se señala un extracto de la procedencia y los efectos sobre el organismo de los metales pesados que fueron objeto de estudio en el presente trabajo (Cromo, Plomo y Zinc). En el Apéndice 1 se muestra una ficha técnica para cada uno de estos elementos con su historia, usos, toxicología, distribución en el organismo, eliminación y métodos de análisis. (Medicina y Salud, 1988; Guthrie 1982; Nordberg, 1976; Berman, 1979 y Brown 1977).

**Cuadro II.1. Procedencia y efecto de los metales pesados sobre el organismo humano. (Medicina y Salud, 1988)**

<b>METAL</b>	<b>PROCEDENCIA</b>	<b>EFECTOS EN LOS HUMANOS</b>
<b>Cr</b>	Minería, aceros y efluentes industriales.	Tóxico, posible cancerígeno, aunque no es acumulativo.
<b>Pb</b>	Tuberías, industrias, pinturas y combustibles.	Muy tóxico, encefalopatías y trastornos múltiples.
<b>Zn</b>	Tuberías, abonos y efluente industriales.	No muy tóxico. A concentraciones mayores de 3 ppm provoca irritación gástrica.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) se ha pronunciado en el sentido de la protección de la salud del hombre y del medio ecológico y ha exigido a través de reglamentaciones y normas sanitarias estrictas, el establecimiento en los diferentes países, de los índices higiénico-sanitarios de las aguas, tanto las potables para el consumo humano, como las de vertidos y canalizaciones de residuos.

En la mayor parte de las aguas naturales, los niveles de concentración de iones metálicos y en particular los metales pesados, permanecen en el intervalo de trazas y ultratrazas, que no son potencialmente peligrosos. Sin embargo se ha encontrado acumulación de metales que entran constantemente al agua por aportaciones incontroladas de residuos industriales, agrícolas y otros que han obligado a que se establezcan severos índices de calidad para su control. (cuadro II.2).

Los estudios del comportamiento de los metales pesados en las aguas fluviales (Helena et al., 1995) así como en sólidos y sedimentos (Hirner y Vega 1992) han exigido el uso de técnicas secuenciales de extracción y especiación para encontrar su estabilidad en forma asociada a dichos medios. Trabajos recientes como los publicados por Quevauviller y Ure (1995); Fiedler et al., (1994) o las aplicaciones de las diferentes técnicas de especiación y extracción que han realizado otros autores (Florence, 1992; Campanella et al., 1995; Tu et al., 1994; Belazio et al., 1995; Coetzee et al., 1995; Das et al., 1995), incluyendo matrices sólidas, son ejemplo de ello. La acumulación de los metales pesados en sólidos y sedimentos, bien sea por adsorción o coprecipitación u otras formas de asociación a éstos, constituyen un modo de eliminación de los metales de las fases disueltas, minimizándose de este modo su transporte y propagación.

**Cuadro II.2. Límites máximos permisibles de contaminantes para diferentes tipos de usos del agua. (NOM-001-SEMARNAT-1996)**

<b>LÍMITES MAXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS</b>																				
PARAMETROS	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMERALES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuro	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	5.0	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(\*) Medidos de manera total.

P.D.= Promedio Diario P.M.= Promedio Mensual N.A.= No es aplicable  
(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Esto puede acarrear a las largas consecuencias negativas para el entorno ecobiológico, ya que variaciones del medio circundante a los sólidos y sedimentos pueden producir la lixiviación de cantidades significativamente elevadas al estado disuelto y con ello asequibles a los sistemas vivos. Por todo esto, no sólo resulta de interés el conocimiento de los niveles de concentración total de los elementos metálicos que se encuentren disueltos, sino también en los sólidos y sedimentos y su forma de distribución en diferentes categorías químicas. Ello permitirá poder dilucidar, en su caso, cuáles son las especies más accesibles al medio ambiente y su movilidad.

## **II.2. Proceso de depuración de metales pesados por adsorción y coprecipitación.**

Las interacciones entre un sólido y los iones disueltos en un medio, se deben a la coordinación directa ion-sólido, pasando por las atracciones dipolo-dipolo, hasta el efecto más débil como la dispersión de Van der Waals. Cuando la fase sólida es un cristal iónico, los iones presentes en la solución son atraídos a la interfase por los grupos que poseen cargas iónicas opuestas y que se encuentran en la superficie del sólido. En los adsorbentes sólidos de otros tipos, la adsorción se puede atribuir a los campos electrostáticos débiles creados por interacciones dipolo-dipolo inducido (Hannay, 1971).

La cantidad real de una sustancia disuelta que es adsorbida sobre un sólido, es una función compleja del área del sólido, del número de puntos activos por unidad de área, de la fuerza del enlace soluto-sólido, de la frecuencia de los choques en la interfase (la cual a su vez depende de la concentración de la especie adsorbible en la disolución), de la temperatura, de la polaridad del disolvente y del número de especies que compiten para ocupar los puntos activos. Estos elementos han sido estudiados por Smith et al., (1996) quienes evaluaron la adsorción de metales pesados sobre sólidos minerales del tipo Lithuanian Glauconites.

La cantidad de sustancia adsorbida por gramo de sólido ( $X/m$ ), se expresa en función de la concentración ( $C$ ) de la especie adsorbible en la disolución, por medio de ecuaciones empíricas como la isoterma de Freundlich:

$$X/m = K.C^{1/n}$$

y la isoterma de Langmuir:

$$X/m = K_1 \cdot K_2 \cdot C / (1 + K_1 \cdot C)$$

En donde  $K$ ,  $n$ ,  $K_1$ , y  $K_2$ , son constantes cuyos valores se deducen experimentalmente (Hannay, 1971; Smith, 1996 y Pickering, 1976).

Como resultado de la adsorción de iones fuertemente polares sobre la superficie de un sólido (formando una capa adsorbida primaria), queda en dicha superficie cierta carga residual. Esta carga da lugar a la orientación de las moléculas adyacentes, que atraen hacia esta zona las especies iónicas con cargas de signo opuesto. La composición de esta capa secundaria difusa, difiere de la existente en el seno de la disolución.

Por otro lado, es bien conocido que las reacciones de precipitación son reacciones químicas en las que se forma un nuevo compuesto de solubilidad limitada. Durante el período inicial de mezcla de las sustancias reaccionantes, la disolución resulta sobresaturada y la separación del nuevo compuesto se inicia con la formación de partículas extremadamente pequeñas (núcleos de cristalización). Estas partículas crecen de modo más o menos rápido y finalmente se separan de la disolución. La distribución de tamaño de las partículas del precipitado viene determinada por las velocidades relativas de la formación de los núcleos y el crecimiento de éstos una vez formados. Si la velocidad de nucleación es mucho más pequeña que la de crecimiento, se producirán pocas partículas y de tamaño relativamente grande, en la que el precipitado suele ser más puro, fácil de separar y lavar. Si la solubilidad del compuesto es extremadamente pequeña, la velocidad de nucleación es muy grande con relación a la de crecimiento y todo el producto tiende a aparecer como núcleos o partículas de tamaño extremadamente pequeño. Este es el caso de los óxidos hidratados de hierro, aluminio, cromo y otros.

Resulta evidente, por tanto, que pueden obtenerse precipitados formados por partículas de tamaños muy diferentes. Los iones en disolución tienen un radio del orden de

los Angstrom ( $\text{A}^\circ$ :  $10^{-10}$  metros) y en el proceso de formación de núcleos las partículas alcanzan tamaños entre 0.001 y  $1 \mu\text{m}$  ( $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  metros) y después del crecimiento, los productos finales poseen radios mayores de  $1 \mu\text{m}$ .

Las partículas cristalinas crecen por adición de iones positivos y negativos a todas las superficies libres. Estos no se colocan en el cristal uno por uno, sino que constituyen enjambres que se depositan en dichas superficies en forma de pequeños bloques. El proceso continúa hasta que la concentración de uno de los iones tiende a cero. En ese momento el segundo ion continúa colocándose en posición reticular normal, con lo cual la superficie resulta cargada eléctricamente por la ausencia del segundo componente. Esta monocapa sobre la superficie del cristal recibe el nombre de capa primaria adsorbida; su carga eléctrica tiende a ser neutralizada por una zona difusa en la que predominan los iones de cargas opuestas presentes en la disolución. Así los precipitados resultan impuros por las sustancias adsorbidas en la superficie externa. Para el caso de partículas grandes ( $> 1 \mu\text{m}$ ), la superficie de contacto es relativamente pequeña con relación a las partículas y de esta forma la mayor parte de los productos adsorbidos pueden ser eliminados por lavado. Ahora bien, las impurezas pueden quedar ocluidas dentro del propio cristal durante el proceso de precipitación. En la etapa de crecimiento, todos los iones presentes en la disolución tienden a ponerse en contacto con las superficies que se están desarrollando. Cuando las condiciones del experimento corresponden a un crecimiento lento, los iones extraños se alejan de la superficie de las partículas por lo que el crecimiento es ideal y el producto formado queda más puro. En cambio si el crecimiento es rápido, muchos iones quedan atrapados en los cristales que se van formando. Su presencia induce a defectos en la superficie del cristal, dando lugar a crecimientos irregulares y desiguales en diferentes direcciones. Si los tamaños iónicos son comparables entre sí, los iones extraños pueden entrar a formar parte del retículo cristalino. De esta forma resulta sumamente difícil liberar del precipitado formado a los iones extraños incorporados.

En estos principios de adsorción y coprecipitación se fundamentan los estudios de depuración y eliminación de metales pesados en sistemas acuosos, realizando precipitaciones "in situ" que ocurran a elevadas velocidades de formación del producto

insoluble, como por ejemplo sobre precipitados de Oxihidróxidos de hierro III. Se resaltan los estudios cinéticos de adsorción de iones de Cadmio sobre Goetita (Theis, 1988) o los trabajos de Crawford et al., (1993) sobre adsorción y coprecipitación simple y múltiple de iones metálicos pesados sobre óxidos hidratados de hierro y cromo, o los de Xiaobing et al., (1997), acerca de los efectos del pH en la adsorción de metales pesados sobre mineral apatita. También resaltan en los últimos 15 años, los estudios e investigaciones que se han realizado mediante la formación de ferritas, como procesos para la eliminación de metales en medios acuosos.

### II.3. Procesos de formación de ferritas.

Las ferritas son compuestos con propiedades electromagnéticas formados por la combinación del óxido férrico con otros óxidos metálicos. La magnetita, conocida como ferrita del hierro, es una combinación de los óxidos ferroso y férrico de fórmula  $Fe_3O_4$ , o bien  $FeO \cdot Fe_2O_3$ . Para otras ferritas puede señalarse la formulación general  $MeO \cdot Fe_2O_3$ , donde Me es un metal divalente como el  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{+2}$ , etc, o de una manera más general, expresada como  $Me_xFe_{3-x}O_4$ , donde  $Me^{+n}$  es un metal con valores de n que pueden ser desde 1 hasta 6.

Desde 1977 aparecen los primeros trabajos relacionados con la depuración de metales pesados por adsorción y coprecipitación sobre las ferritas. (Katsura et al., 1977, 1979) exponen los procesos de formación de ferritas bajo determinadas condiciones de pH del medio, temperatura y tiempo de reacción, así como la incorporación de los metales del medio a la estructura cristalina de las ferritas formadas. Estos autores señalan que las reacciones de formación de ferritas debían producirse en dos etapas que dependen del pH de la reacción, las cuales son: La fase de formación del hidróxido ferroso de color verde oscuro y que tiene lugar a pH entre 7 y 10. Y la formación del  $\gamma$ -FeO(OH) a pH entre 10.5 y 11. La relación molar de los iones metálicos incorporados a las ferritas formadas con relación al hierro total, será igualmente dependiente del pH de la reacción, de la relación de iones metálicos en la disolución, del tipo y especie de éstos y del hierro (II) añadido (Tamura et al., 1991).

Autores como Tamaura et al., (1980, 1981, a) han estudiado la formación de ferritas de plomo y de cromo en suspensiones acuosas por oxidación con aire y otras variantes. Ito et al., y Tamaura et al., (1981, b) han estudiado la formación de ferritas de aluminio y vanadio.

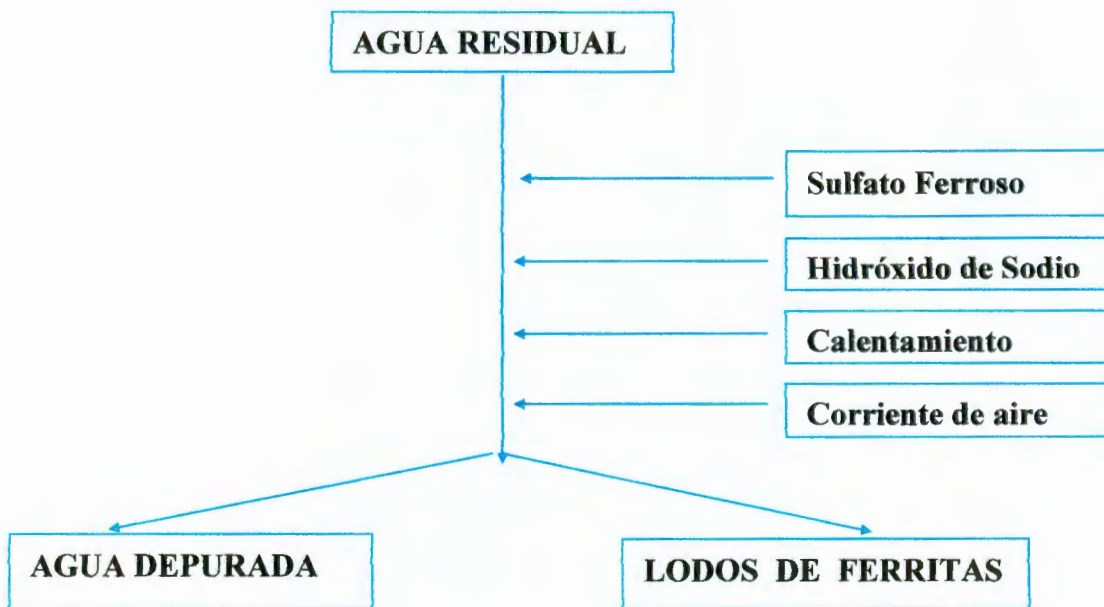
Posteriormente se resaltan las estructuras de las espinelas formadas en los trabajos de optimización de este proceso para la obtención de ferritas de partículas muy finas así como otros trabajos de formación y caracterización de ferritas de manganeso, zinc y bario. (Domingo et al. y Tang et al., 1991), (Borisova et al.; Matsubara, et al. y Wang et al., 1992).

Otros trabajos más recientes están relacionados con las ferritas obtenidas por reacción en estado sólido, llamadas también ferritas cerámicas o los trabajos de formación de ferritas cuaternarias de Zn y Mn en medios acuosos, así como los de eliminación de iones  $\text{Co}^{+2}$  por formación de ferritas (Halikia et al., 1994; Kanzaki et al., y Cheong et al., 1996).

Se han publicado también otros estudios más generales de la formación de partículas muy finas de óxidos magnéticos, en los que se evalúan diferentes ferritas y la magnetita (Pankhurst et al., 1993), así como la obtención de ferritas de bario de finas dimensiones, por métodos de coprecipitación catalítica de la sal (Sakai et al., 1992 y Chen et al., 1991) han estudiado la recuperación de ciertos iones metálicos basados en adsorción sobre precipitados magnéticos, su posterior reciclado por métodos de desorción y sus aplicaciones a las industrias de refinado metálico y electroplateado. Otros autores; Stollenwerk et al., (1985); Schultz et al., (1987) y Edwards et al., (1989) han realizado estudios sobre adsorción y desorción en ferritas y ferrihidritas, aportando datos acerca de la cinética de estos procesos y hablando de la utilidad del mismo en la purificación de metales pesados. En otros casos se ha comunicado el uso de ferritas para el tratamiento de aguas, como los artículos de Hencl et al., (1995) o sobre los trabajos para la preparación de espinelas de ferritas por hidrólisis de acetilacetonatos de metales (Suwa et al., 1980).

En los trabajos de Tamaura et al., (1980, c y d, 1986); se exponen de forma detallada los elementos básicos para la depuración de metales por el proceso ferrita, que ha sido desarrollado en la Universidad de Tokio.

El proceso de depuración de aguas residuales mediante la obtención de ferritas se ha planteado siguiendo un esquema general como el que se muestra en la figura II.1



**Figura II.1. Esquema del proceso de ferritas (Prieto, 1997).**

En la Universidad de Tokio se han aplicado estos esquemas desde 1980 y desde 1993 se han iniciado los estudios para su aplicación e implantación en la Universidad de Valladolid; Grande (1993); Ruipérez (1994); Prieto (1997); Barrado (1998, 2000 y 2001) y ya se iniciaron en México. (Prieto, 2002).

Se ha señalado que la aplicación de este proceso no es rentable debido, en primer lugar, a su elevado costo, y en segundo lugar a que genera un volumen de sólidos que contienen elevadas concentraciones de iones metálicos. Todo ello justifica que se hayan



continuado estos estudios en orden a la obtención de la máxima eficacia tanto en lo que a depuración de las aguas se refiere como a conseguir una elevada estabilidad de los sólidos formados y su posible aprovechamiento económico y utilización, que reduzcan en lo posible los costos del proceso.

En el proceso de formación de ferritas “in situ”, para la eliminación de los metales pesados en sistemas acuosos se realiza de forma combinada, una precipitación selectiva al mismo tiempo que una oxidación parcial, a lo cual se suman los efectos de adsorción-desorción a los que se ha hecho referencia. Para la precipitación selectiva se ajusta el pH de la disolución y se añade una sustancia que forme precipitado con un número limitado de especies presentes, lo cual permite aislar o separar por filtración u otros métodos la fase sólida con los grupos definidos de elementos.

Tanto el ajuste del pH como la adición de la sustancia precipitable se debe hacer a valores y cantidades en las cuales se consigan los mayores niveles o índices de eficacia para la separación o aislamiento de dichos elementos o especies. Así, la adición de sulfato ferroso y de hidróxido de sodio tienen esta finalidad en el esquema del proceso.

El ion ferroso es un catión poco ácido que sería muy estable si se pudiera impedir su lenta oxidación a férrico. Precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a valores de pH próximos a 8 y no presenta carácter anfótero marcado, aunque en medios más alcalinos existen las especies aniónicas  $\text{FeO}_2\text{OH}^-$  y  $\text{FeO}_2^{2-}$ .

Las ferritas son el resultado de la combinación del óxido férrico con otros óxidos metálicos y se requiere una oxidación selectiva o parcial del ion ferroso a férrico. Este proceso puede realizarse mediante la selección de reactivos o medios que sólo puedan reaccionar con algunas de las especies electroactivas presentes. Este es el caso de la adición de cantidades considerablemente elevadas de ion ferroso y el empleo de corriente de aire que aporta al medio el oxígeno suficiente para la oxidación parcial.

En presencia del oxígeno disuelto, incluso el ambiental, el hidróxido ferroso se va oxidando a férrico, pasando por colores verdosos, verde oscuro, negro (del hidróxido ferroso-férrico, conocido como el color de muchas ferritas), y finalmente al pardo rojizo del hidróxido férrico (Tamura et al., 1980, d). El potencial redox del sistema Fe(III)/Fe(II) es bastante elevado en medio ácido ( $E^0 = 0.77$  V), pero disminuye rápidamente al aumentar el pH del medio por estabilizarse el  $Fe^{+3}$ .

En el diagrama de la figura II.2 se puede observar esta variación, y como en medio alcalino el sistema se hace tan reductor que el  $Fe^{+2}$ , estable en medio ácido, es oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto (Prieto, 1997).

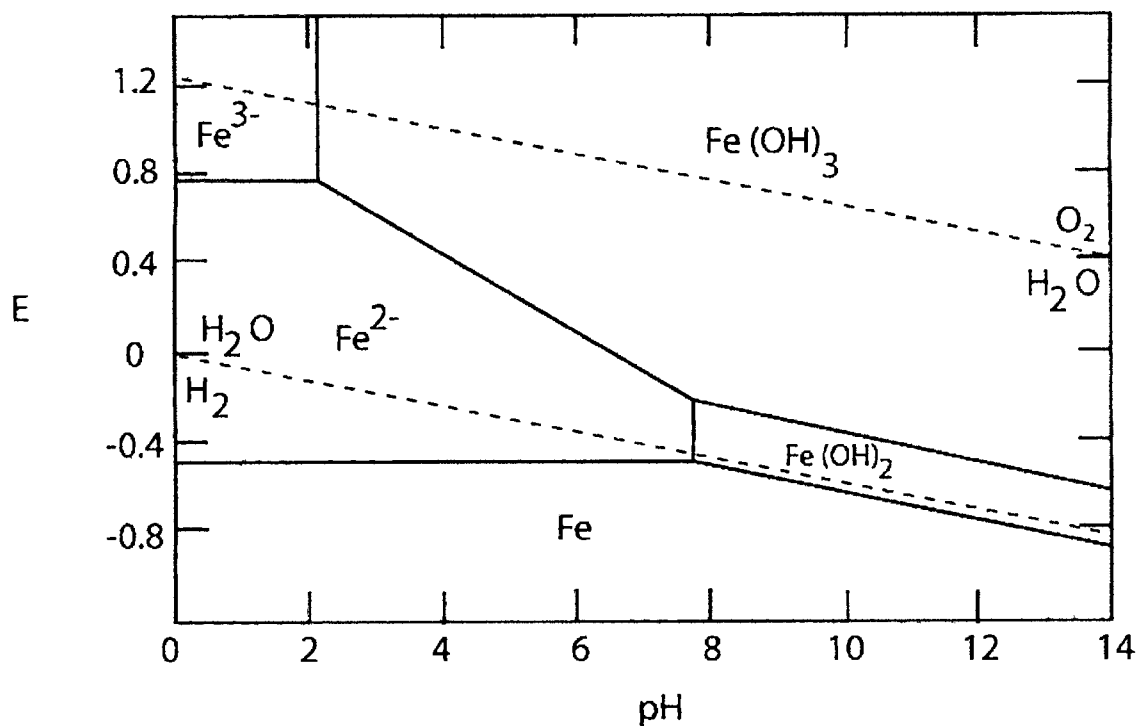


Figura II.2. Diagrama E - pH del hierro.  $C = 10^{-2}$  (M. Pourbaix, 1974).

## **II.4. Optimización del proceso de ferritas y diseño experimental.**

El proceso de formación de ferritas, debe regirse bajo determinados parámetros específicos, como la absorción de los iones metálicos presentes que ocurren de forma casi simultánea.

El diseño experimental consiste en la introducción deliberada de cambios en los parámetros del sistema a fin de evaluar sus efectos sobre la respuesta, todo lo cual proporciona además, un conocimiento del funcionamiento del sistema. El experimento permite disminuir la variabilidad del procedimiento, identificando los factores que lo afectan y hallando los niveles de las variables que provocan respuestas óptimas. (Box, 1983).

El diseño de experimentos comenzó a ser desarrollado en 1920, siendo Fischer uno de sus precursores, aplicándolo en el campo de la agricultura. A partir de entonces ha continuado desarrollándose ampliamente, ya con aplicaciones en el campo de la química donde se pueden citar textos específicos y autores como Bayne (1986) y Miller, J.C. and Miller, J.N., (1984).

Una de las mayores innovaciones en materia de diseño de experimentos, corresponde a la conocida Metodología de Taguchi, de gran aplicación en los textos actuales, sobre todo en temas de Ingeniería de Calidad (Ross 1988; Bayne, y Rubin 1986), ya que permite optimizar los distintos factores que inciden en los procesos con una mínima cantidad de experimentos.

El diseño de parámetros de Taguchi (DPT) es un método de optimización aplicable a cualquier tipo de proceso, en el que la respuesta está relacionada con:

**Factores de Control:** Variables que intervienen en el proceso y que pueden ser fijadas a un determinado valor o nivel, en función de obtener una óptima respuesta buscada o deseada.

**Factores Señal:** Valores de las respuestas que se pretenden obtener y que pueden ser fijadas previamente o son conocidas con anterioridad.

**Factores de Ruido:** Es el conjunto de variables incontrolables y que intervienen en el proceso, que han de afectar a la respuesta y cuya variación es impredecible.

La diferencia del diseño de Parámetros de Taguchi frente a otros tipos de diseños experimentales, es que éste busca optimizar las respuestas del sistema a pesar de la variación incontrolada producida por los factores de ruido. Si en la optimización de los parámetros para la obtención de la respuesta deseada, sólo se tienen en cuenta los factores de control, es obvio que se habrá conseguido un “óptimo temporal”, que no se podrá mantener ni reproducir.

En el diseño de parámetros de Taguchi se utilizan para diseñar los experimentos, Arreglos Ortogonales, que no son más que diseños factoriales fraccionados saturados, en lugar de diseños factoriales completos o diseños factoriales parcialmente fraccionados. Uno de los inconvenientes de éstos últimos es que, cuando el número de factores a estudiar es elevado, la cantidad de experimentos aumenta exponencialmente según  $n^F$ , donde  $F$  es el número de factores de control ensayados y  $n$  es el número de niveles de cada factor. En estas condiciones el 80% de los datos que se obtienen de los experimentos aportan una cantidad despreciable de información. Trabajando con arreglos ortogonales es posible obtener la misma información útil, con menos experimentos, debido al carácter ortogonal de las columnas de la matriz de diseño. Esta matriz da la combinación de los niveles de cada factor en cada uno de los experimentos a realizar, es decir, cada factor (columna) es un vector ortogonal independiente de los demás factores (se ve afectado en la misma proporción por cada uno de los niveles de los demás factores).

Los arreglos ortogonales se designan mediante la simbología  $L_a(b)^c$ , donde  $L$  significa que las columnas de la matriz de diseño son linealmente independientes;  $a$  es el número de experimentos a realizar;  $b$  el número de niveles de cada factor y  $c$  el número de factores de control que pueden ser estudiados con esos  $a$  experimentos (número de columnas del arreglo ortogonal). No todas las combinaciones entre los niveles de los factores cumplen la condición de ortogonalidad, sino que el número es bastante reducido.

Según se reporta en la bibliografía (Barrado et al. 1996, c), la condición de ortogonalidad se cumple con los arreglos del tipo:  $L_4(2^3)$ ;  $L_8(2^7)$ ;  $L_9(3^4)$ ;  $L_{18}(2^1;3^7)$ , entre otros.

En el diseño de parámetros de Taguchi deben considerarse seis etapas:

Selección de las Variables a Optimizar.

Selección de los Factores de Control, Señal y Ruido.

Selección de los Niveles de dichos Factores.

Selección del Arreglo Ortogonal que mejor se adapte: Este nos indicará como combinar los niveles de los factores en la variable a optimizar.

Análisis de los Datos: Análisis Regular y Análisis de Correlación Señal/Ruido, que explican la influencia de los distintos niveles de los factores en la variable a optimizar.

Experimento Confirmatorio de la combinación de niveles que ha resultado óptima.

Con relación a la optimización del proceso de depuración de metales pesados en aguas residuales de laboratorios, deben tenerse en consideración los estudios de Tamaura et al., (1986) y por la Universidad de Valladolid pueden citarse los trabajos de Grande (1993), Ruiperez (1994), Orueta (1996) y Barrado et al., (1996, d), en los cuales se realiza un estudio de optimización mediante el diseño de parámetros de Taguchi en un microrreactor de 50 ml.

A modo de resumen, puede señalarse que los resultados más significativos de estos trabajos, han llegado a proponer como parámetros óptimos:

pH = 10

Relación Fe(II)/ Metales = 15

Temperatura = 50<sup>o</sup> C

Tiempo de reacción = 2 horas

Bajo estas condiciones se han obtenido en experimentos confirmatorios, valores de eficiencia de la eliminación de metales del orden del 99 – 99.9 %.

En todos los estudios realizados, el parámetro de mayor incidencia es la relación Fe(II)/ Metales. Así, Tamaura (1986) y Kansaki (1996) proponen un valor entre 10-20 mientras que otros autores encuentran el valor de 15 como ya se ha indicado. Con relación al valor del pH, la mayoría de los trabajos reportan el valor de 10. Para la temperatura se proponen valores que oscilan desde 25 a 65 °C y en algunos casos se señala haber trabajado a 80 °C. En relación con los tiempos de reacción, existen igualmente diversos criterios, que varían desde 1 a 3 horas. En trabajos como el de Orueta (1996), se hace incluso alusión que en la primera media hora de reacción, ya se han alcanzado valores de eficiencia superiores al 97 %, habiéndose evaluado muestras reales de aguas residuales altamente contaminadas con metales pesados de algunos laboratorios químicos.

Queda claro pues que aún existen algunos campos por estudiar o profundizar en lo referente a la optimización de este proceso, ya que por otra parte, a la hora de realizar el diseño experimental, se tiene en cuenta, no sólo los factores de control, que son las variables que se prefijan a determinados niveles y que permiten ser controlados para obtener el óptimo de la respuesta buscada, sino que también existen los llamados factores de ruido, que como se ha indicado previamente son un conjunto de variables incontrolables, pero cuyas variaciones se deben tener en consideración.

Las aguas residuales, además de presentar un amplio rango de concentraciones muy variables de metales pesados, pueden contener sustancias de carácter oxido-reductoras, complejantes, enmascarantes o incluso catalizadoras de reacciones colaterales, todas las cuales pueden ser de hecho factores de ruido para este proceso. Así por ejemplo en la bibliografía consultada sobre este tema, no se reportan trabajos o estudios de correlación de los factores de señal con los factores de ruido y los análisis de sus interacciones. Sólo en los trabajos más recientes de Barrado et al., (1996, b) se han planteado estos estudios, trabajando con muestras sintéticas, han introducido el permanganato de potasio en tres niveles de concentración considerando que éste podía provocar modificaciones sustanciales en la composición de la disolución problema, modificando la relación Fe(II)/metales inicialmente añadida por las oxidaciones del Fe<sup>+2</sup> y otras reacciones.

En todos estos trabajos se confirma que el factor que mayor incidencia tiene sobre este proceso, es la relación Fe(II)/metal, con valores que oscilan entre 30-44 % de contribución. El factor pH es el que ocupa un segundo lugar, con valores que varían bastante según los diversos autores consultados, desde un 10 a un 25 %. Las contribuciones que aportan los factores tiempo y temperatura, no quedan totalmente esclarecidos, al señalarse valores desde 2 al 12 %. En el análisis de la contribución del permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) que han estudiado como factor ruido, se hace referencia a que es función también de la temperatura, por lo cual indican básicamente una contribución de un 12 % al trabajar a 50 °C. En otro sentido, con relación a la incidencia del factor ruido con dependencia del factor tiempo, estos autores señalan que no son significativas.

Por otra parte el proceso de depuración de aguas residuales mediante formación de ferritas, lleva implícito la obtención de lodos ferríticos, que deberán ser separados de la fase acuosa. A la fase acuosa se le realiza posteriormente un tratamiento de neutralización para ser vertido en canalizaciones y drenajes. La fase sólida, que de hecho se convierte en un nuevo residuo conteniendo metales pesados, requiere una evaluación desde el punto de vista de su estabilidad para saber si puede ser depositado en sitios destinados para ello.

## **II.5. Especiación de metales pesados.**

La especiación de metales tóxicos, consiste en determinar las formas o especies químicas presentes en los ecosistemas. La toxicidad que presentan los metales pesados depende por un lado de ciertos umbrales de concentración, por encima de los cuales resultan altamente peligrosos, y por otra parte, pueden presentarse en el medio ambiente en estado iónico disociado o adsorbido en sólidos y sedimentos.

La capacidad autodepuradora de las cuencas receptoras de agua, no es suficiente para absorber los contaminantes que son arrojados por las industrias y las aguas residuales urbanas, por lo cuál se generan contaminantes como desechos sólidos que son producto de la acumulación de fangos arrastrados y depositados, en los ríos y en balsas de decantación de diferentes actividades.

El problema se agrava cuando estos depósitos de sedimentos quedan expuestos a la influencia de las condiciones medioambientales, donde la movilidad de los contaminantes se incrementa.

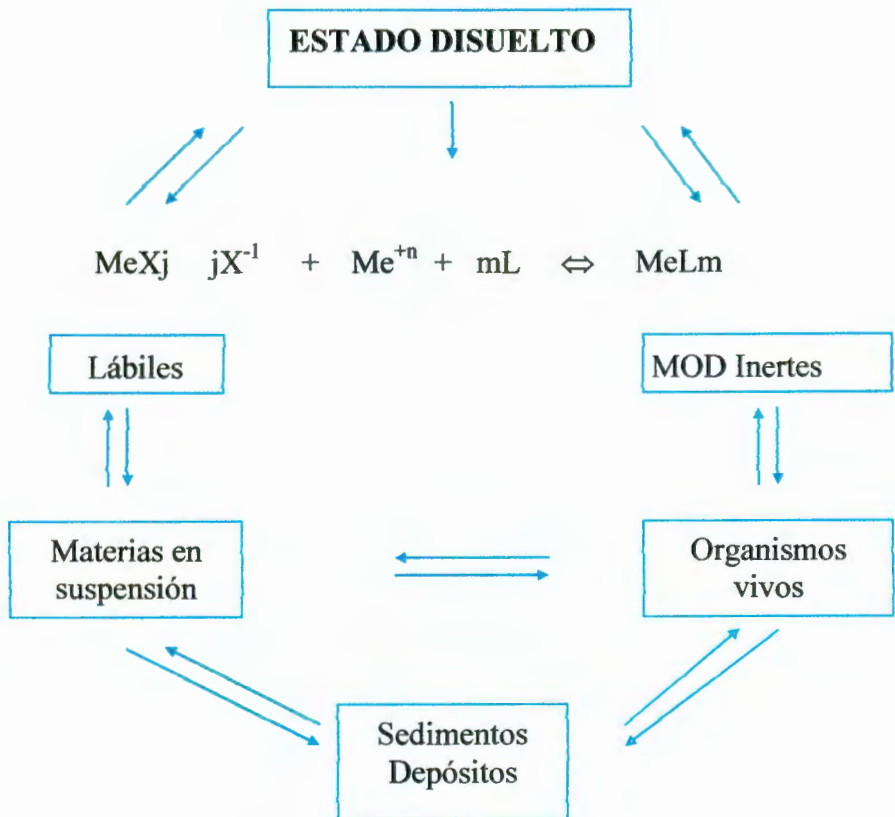
La regulación del contenido de metales pesados en los sistemas acuáticos depende entonces de la interacción entre las fases disueltas y en suspensión con las superficies de los sedimentos presentes en el fondo de la columna de agua. En aguas en agitación o en constante movimiento, esta interacción toma mayor relevancia.

En la figura II.3 se representa un esquema de la interacción de los metales pesados en las aguas (Prieto, 1997). Como se observa, los sedimentos actúan como depósitos o reservorios para estos metales pesados, lo que hace que una alteración brusca de las condiciones físico-químicas habituales del medio, modifiquen sustancialmente los equilibrios de interacción.

Son múltiples y muy diversos los métodos y técnicas de especiación propuestos y evaluados. Se conocen los esquemas propuestos por Nürnberg que aparecen en diversos trabajos publicados entre 1982 y 1984 y aplicados a metales tóxicos en aguas, (Prieto, 1997). Entre ellos se recomienda el uso de la Voltamperometría de Redisolución Anódica con detección Diferencial de Impulsos (DPASV) ya que esta técnica es sensible no sólo al elemento en estudio sino también a la especie química que forma (Toral, 1996). Este esquema clasifica las especies del metal en cuatro categorías en función del grado de labilidad:

- a) Metal formando complejos lábiles.
- b) Metal formando complejos moderadamente inertes, intercambiable con protones.
- c) Metal formando complejos inertes con la materia orgánica disuelta.
- d) Metal unido a las partículas en solución.





**Figura II.3. Interacción de los metales pesados en agua (Prieto, 1997).**

Otros esquemas propuestos para metales pesados en aguas son los reportados en los trabajos de Florence (1992) y Viereck (1989), que más tarde fueron revisados por numerosos autores, llegando a proponer algunos de ellos sus propios esquemas de especiación como Slavek et al., (1990).

Los esquemas de especiación para sólidos (sedimentos, fangos, etc) son los de tipo extractivo secuencial, siendo los más utilizados los esquemas de Tessier y más actualmente, el aceptado por la Comunidad Científica del BCR (Community Bureau of Reference), en la actualidad denominado MTP (Measuring and Testing Programme). En el primero de estos esquemas, los metales quedan divididos en:

- Metales adsorbidos e intercambiables. Revela la capacidad del sólido de adsorber-desorber metales trazas en relación con la composición iónica del agua. Son los más fácilmente lixiviables y se determinan por extracción de la muestra con una sustancia fuertemente iónica sin poder reaccionante, tal como el Cloruro de Magnesio.
- Metales unidos a carbonatos y por tanto lixiviables mediante una variación del pH (acidificación brusca del medio). Se analizan tratando los sólidos residuales del paso anterior con una disolución reguladora del medio a pH 5, por ejemplo una disolución tampón ácido acético-acetato de sodio.
- Metales unidos a óxidos amorfos o cristalinos de hierro y manganeso. Esta fase indica los residuos de metales traza en óxidos de hierro y manganeso y que son sensibles a la variación del potencial redox que presentan los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ , que permiten su precipitación en estado férrico y mangánico, propiciando la asociación de los metales pesados a sus precipitados por adsorción. Se extraen de los residuos sólidos anteriores por la acción de un reactivo reductor del tipo de la hidroxilamina clorhídrica.
- Metales unidos a la materia orgánica, los que son liberados por la oxidación brusca de esta última y se determinan por la adición de peróxido de hidrógeno.
- Metales residuales, que son las especies de difícil movilización. Son los metales ocluidos en minerales y que raramente son liberados al medio ambiente en condiciones normales; se determinan por tratamiento de los residuos anteriores con ácidos fuertes como el ácido nítrico.

En el esquema BCR (Community Bureau of Reference), se pretende simplificar el procedimiento anterior, de forma tal que utilizando reactivos similares y ampliando el tiempo de tratamiento, se reduce el número de etapas en el procedimiento operatorio y las condiciones de extracción son menos extremas y más parecidas a los procesos del medio ambiente.

Este proceso de extracción secuencial consta de tres etapas y no se habla de categorías de metales extraídos, sino que se hace referencia a los reactivos empleados en cada extracción, tratándose así de una especiación operacional.

Las etapas de extracción quedan definidas de esta manera:

Primera extracción: Tratamiento con ácido acético. En esta etapa se extraen los metales de mayor movilidad ambiental. Se incluyen los metales adsorbido-intercambiables y aquellos unidos a carbonatos en el esquema anterior.

Segunda extracción: Tratamiento con cloruro de hidroxilamina. En esta fase se liberan los metales pesados asociados a óxidos de manganeso y de hierro. Este agente reductor es aplicado al residuo de la etapa anterior, reduciéndose el  $Mn^{+6}$  a  $Mn^{+4}$  y  $Mn^{+2}$  y el  $Fe^{+3}$  a  $Fe^{+2}$ . Las especies ferrosas y manganosas son solubles en medio ácido y por consiguiente, los iones metálicos asociados a los óxidos, pasan también a la disolución.

Tercera extracción: Tratamiento con peróxido de hidrógeno. Los metales unidos a la materia orgánica de los residuos sólidos de la etapa anterior son liberados al medio. Se liberan además los iones metálicos asociados a los sulfuros.

Los metales residuales, que incluyen a los de menor movilidad ambiental, a diferencia con el esquema de Tessier, se calculan por la diferencia de los obtenidos en una fase extra de lixiviación total de los metales y las tres extracciones sucesivas.

En el tratamiento simple de la muestra original con una mezcla de ácido nítrico y perclórico, se reduce el pH y oxida la materia orgánica, de esta forma todos los metales son lixiviados en condiciones drásticas, considerándose que constituyen la concentración total de metales presentes en la muestra (Torál, 1996).

Trabajos publicados como los de Quevauviller (1994 y 1995), Tu et al, (1994 a), emplean estas técnicas de especiación con algunas variantes o ligeras modificaciones. Se discuten además, en trabajos presentados por Morabito; Li et al., (1995) y Vandermewer et al., (1994), señalando que los resultados son congruentes con los esperados. Otros trabajos similares y de gran interés por los estudios realizados con determinados elementos y su impacto en la actividad humana, son los que han publicado Boughriet et al., (1994), o

trabajos como los de Bobrowski (1997) acerca de la evaluación de metales pesados inmovilizados en matrices de cementos.

Estos métodos también han sido aplicados en estudios de lodos de ferritas obtenidos en los procesos de depuración de metales pesados en las aguas residuales de laboratorios químicos docentes (Barrado et al., 1996, a y b), utilizando microrreactores de 50 ml. También debe señalarse que se han estudiado esquemas de Tessier modificados (Toral, 1996), y la actual normativa española.

## **II.6. Estabilización de las ferritas.**

Los lodos obtenidos en el proceso de purificación de las aguas residuales mediante formación de ferritas son, como su nombre indica, ferritas que contienen metales adsorbidos u ocluidos en su estructura cristalina. El uso o aplicación que pueda darse a estos materiales, una vez separados y secos requerirá de esfuerzos necesarios para conseguir un alto grado de estabilidad que impida la lixiviación espontánea de los elementos tóxicos al medio, así como mantener en estas ferritas, propiedades físico-químicas y mecánicas que las conviertan en un recurso económicamente aprovechable.

Los metales pesados asociados a sólidos diversos, pueden pasar de una forma relativamente fácil al medio circundante. Así por ejemplo muchos de los metales tóxicos y peligrosos pueden ser lixiviados por medio de soluciones ácidas débiles (pH entre 5 y 6). Por esta razón se han realizado en los últimos 10 años, diversos trabajos encaminados a lograr que en estos materiales se consiga una alta resistencia a los cambios del medio ambiente y mejorar sus propiedades, tales como la resistencia mecánica para conseguir que una vez depositados en forma compacta, sea mínima su superficie de contacto con el medio ecológico. También se ha intentado mejorar su susceptibilidad magnética en casos de materiales ferrimagnéticos, que permitan reutilizarles de alguna manera. Así se pueden citar los trabajos de Tamaura et al., (1991, a y b), donde por medio de recubrimiento con una fina capa de magnetita sobre las ferritas, o bien por algún tipo de tratamiento térmico de éstas, consiguen que cationes tóxicos como el Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, etc. no sean separados de

las ferritas por disminución del pH del medio. Además lograron incrementar el grado de saturación magnética de los productos obtenidos a valores de 56 emu/g, valor este que representa el 67 % del de una magnetita pura. También puede señalarse el trabajo publicado por Ishigurre et al., (1994), donde estudian la estabilización de una ferrita de níquel, su solubilización e interacción del ion níquel y las partículas magnéticas o los trabajos basados en calcinación de ferritas en condiciones específicas para evaluar la dependencia de las propiedades magnéticas con el grado de calcinación y su grado de estabilidad en el medio. (Chien, 1991).

## **II.7. Propiedades de las ferritas.**

### Propiedades magnéticas.

Se considera que la estructura y organización de los sólidos, lleva consigo una interacción recíproca de los átomos portadores de los momentos magnéticos que no constituyen un conjunto de partículas independientemente magnéticas, sino que las interacciones son equivalentes a un campo molecular ya existente que puede superponerse a un campo exteriormente aplicado (Blazy, 1978). Así se tiene que:

Si las partículas que lo integran tienen todas un momento nulo, el cuerpo es diamagnético.

Si las interacciones son nulas o débiles, no hay orden magnético entre los momentos y por tanto el paramagnetismo es variable.

Si las interacciones son fuertes, existe un orden magnético entre los momentos que conducen al ferromagnetismo, antiferromagnetismo y al ferrimagnetismo.

Los sólidos diamagnéticos se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética negativa ( $\chi$ ), cuyo valor es del orden de  $10^{-6}$  y no depende del campo magnético H. Los paramagnéticos están caracterizados por una susceptibilidad positiva cuyo orden de

magnitud oscila entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$  independiente del campo magnético, tienen un comportamiento variable y de acuerdo a la temperatura se pueden dividir en tres categorías:

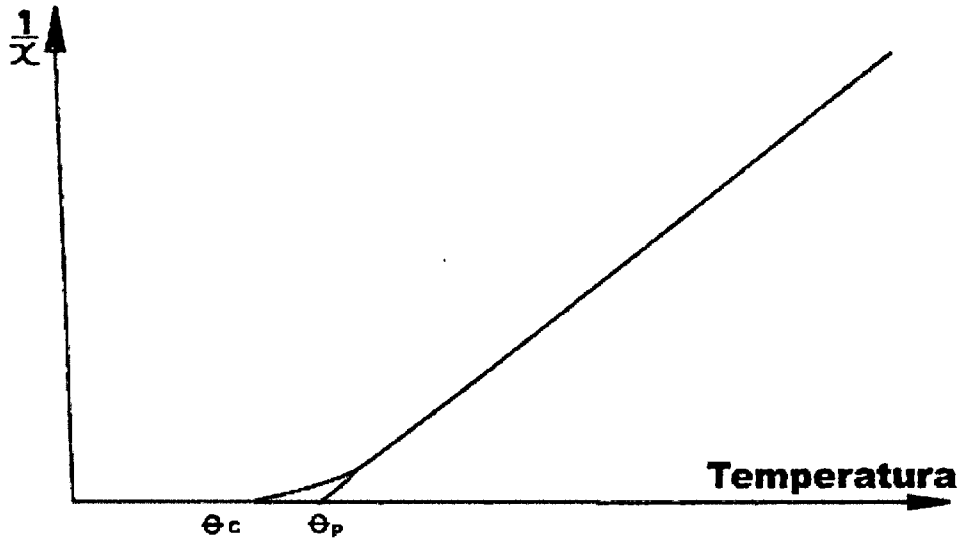
Variables: Sustancias para las cuales la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) varía linealmente en función del inverso de la temperatura  $1/T$ .

Constantes: Sustancias como el óxido de hierro (FeO), óxido de manganeso (MnO) y el óxido de níquel (NiO), actualmente denominadas antiferromagnéticas.

Muy débiles: Sustancias como el permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>).

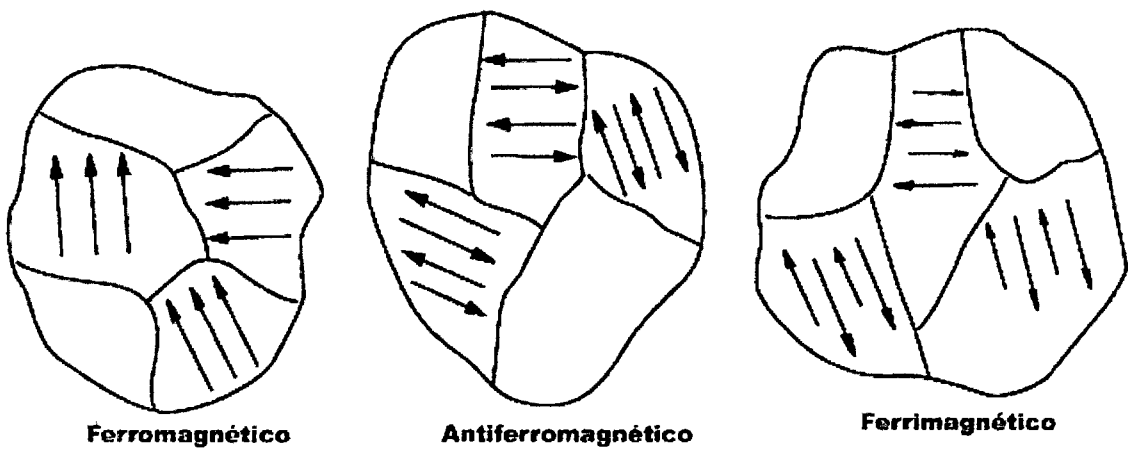
Los sólidos ferromagnéticos son atraídos a las zonas de campo fuerte, sus susceptibilidades dependen del campo y de los tratamientos mecánicos; poseen ciclos de histéresis y se convierten a ciertas temperaturas en paramagnéticas variables. En la figura II.4 se observa el comportamiento de la variación térmica de la susceptibilidad magnética, donde  $\theta_p$  es el llamado punto de Curie paramagnético, más allá del cual las sustancias ferromagnéticas se convierten en paramagnéticas.

Weiss ha emitido la hipótesis de que un cristal de material ferromagnético está dividido en campos elementales, compuestos de un gran número de átomos (del orden de  $10^{15}$ ) que poseerían una imantación espontánea como consecuencia de la orientación paralela de los momentos magnéticos elementales de los diferentes portadores, en ausencia de campo externo. Cuando las orientaciones paralelas son iguales pero de sentido contrario, su momento magnético resultante es nulo y se denominan sustancias antiferromagnéticas. Este es el caso del carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) y dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>). Cuando las orientaciones son iguales y en sentidos contrarios, no presenta momentos nulos y la sustancia es ferrimagnética. (Blazy, 1978).



**Figura II.4. Variación térmica de la susceptibilidad magnética de un sólido ferromagnético por encima del punto de Curie. (Blazy, 1978).**

En la figura II.5 se muestra una idea de la orientación de los momentos magnéticos en los llamados “Campos de Weiss” para estas sustancias.



**Figura II.5. Momentos magnéticos en los campos de Weiss. (Blazy, 1978).**

Las ferritas, compuestos cristalizados de fórmula general  $MeFe_2O_4$  (donde Me puede ser un metal divalente), son cuerpos ferrimagnéticos. Esto es así en la magnetita ( $FeFe_2O_4$ ), pero la pirrotita ( $Fe_{1-x}S$ ), la ilmenita ( $FeTiO_3$ ), la maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), etc, son ferromagnéticas (Carmichael, 1984), por lo que un campo exterior débil puede reorganizar

las subredes. En este caso estas sustancias ferromagnéticas, presentan analogía con las ferrimagnéticas.

En función de la susceptibilidad magnética, las sustancias minerales pueden ser clasificadas en:

- FUERTES:  $\chi > 3\,000 \cdot 10^{-6}$  emu/g (unidades electromagnéticas en sistema CGS), como por ejemplo la magnetita, la maghemita y muchas ferritas.
- MEDIOCRES:  $600 \cdot 10^{-6} < \chi < 3\,000 \cdot 10^{-6}$  emu/g, como la martita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que puede resultar de la descomposición de la magnetita.
- DEBILES:  $15 \cdot 10^{-6} < \chi < 600 \cdot 10^{-6}$  emu/g, como la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), la pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), etc.
- NO MAGNETICAS:  $\chi < 15 \cdot 10^{-6}$  emu/g, como la piritita ( $\text{FeS}$ ), la malaquita ( $\text{NiCO}_3$ ), la galena ( $\text{PbS}$ ), la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), etc.

Algunas propiedades magnéticas y físico-químicas que caracterizan a algunas ferritas, son las que se muestran en el cuadro II.3.

**Cuadro II.3. Propiedades características de algunas ferritas. (Carmichael, 1984)**

Mineral	Fórmula	Propiedad	Densidad	K, Constante de Susceptibilidad magnética en $10^{-6}$	
				emu/cm <sup>3</sup>	emu/g
-	-	-	g/cm <sup>3</sup>		
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Ferrimagnética	5.18 (pura) 5.0-5.4 (natural)	500 000	96 000
Magnesioferrita	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	Ferrimagnética	4.18	102 400	24 500
Jacobsita	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Ferrimagnética	4.95	2 000	404
Trevorita	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Ferrimagnética	5.35	27 300	5 100
Franklinita	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Ferrimagnética	5.1-5.3	36 000	6 790
Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_3$	Ferrimagnética	4.5-5.1	9 400	1 840
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnética	4.88	40 800	8 350
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnética o Ferromagnética	5.26	3 000	570



De igual forma puede hablarse de la permeabilidad magnética de sólidos, que se expresa en función de la susceptibilidad magnética como:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi_0$$

De esta manera las sustancias diamagnéticas cumplen que,  $\chi < 0$  y por tanto  $\mu < 1$ , las sustancias paramagnéticas,  $\chi > 0$  y  $\mu > 1$ ; en las sustancias ferromagnéticas la  $\mu$  es muy elevada y variable, según sea el campo magnético externo H.

En los últimos tiempos se han realizado diversos trabajos relativos a las propiedades magnéticas de las ferritas obtenidas sintéticamente. Así por ejemplo Bagul et al., (1992), estudian el proceso de obtención de una ferrita hexagonal de estroncio y los efectos del modo de lavado y filtración sobre los parámetros magnéticos. También se reportan otros trabajos sobre las propiedades magnéticas de nuevas ferritas cuaternarias o de la interacción de las propiedades magnéticas con la conductividad eléctrica (Riera et al., 1993; Inaba et al., 1995 y Walz et al., 1995), o del comportamiento térmico y las propiedades magnéticas en ferritas de cobre y cobalto (Villete et al., 1995).

### Separación magnética.

La fuerza magnética ( $F_m$ ) actuando sobre una simple suspensión en un campo magnético de alto gradiente, puede expresarse según:

$$F_m = V_p \cdot \chi \cdot H \cdot \partial H / \partial y$$

$V_p$  = Volumen de las partículas en suspensión.

$\chi$  = Susceptibilidad magnética de las partículas.

H = Intensidad del campo magnético.

En esta expresión se observa la dependencia directa de la susceptibilidad magnética y del campo magnético que actúa sobre las partículas. Asimismo, para el proceso de

separación magnética, la masa total de sólidos extraídos por unidad de área del elemento magnético en un tiempo determinado ( $W$ , en unidades de  $\text{Kg/m}^2$ ), puede expresarse como:

$$W = S_D \cdot \gamma \int_0^{\theta} R \cdot d\theta$$

$S_0$  = Fracción de masa de sólido por unidad de volumen del fluido original ( $\text{Kg/m}^3$ ).

$\gamma$  = Flujo volumétrico del fluido a la entrada de la cámara de separación, ( $\text{m}^3/\text{seg}$ ).

$\theta$  = Tiempo de separación, (seg).

$R$  = Eficiencia de la separación.

Para un valor fijo de campo magnético, la eficiencia de la separación, será dependiente del flujo de la suspensión a la entrada de la cámara (Murase et al., 1996)

Las técnicas de separación magnética consisten en someter las partículas sólidas de mineral a las fuerzas magnéticas y mecánicas desarrolladas por un sistema o aparato separador. Según sus propiedades magnéticas, las diferentes categorías mineralógicas poseen unas trayectorias características de su naturaleza. La trayectoria que siguen las partículas resultan ante todo de la interacción de las fuerzas mecánicas y de las fuerzas magnéticas; es decir, será necesario que para una fracción o partícula, las fuerzas magnéticas sean netamente superiores a las fuerzas mecánicas que se ejercen sobre los gránulos para conseguir la separación. Se obtienen de esta forma, unas fracciones separables, de composición química particular.

Para la separación de productos magnéticos en sistemas acuosos, los cuales son tratados por precipitación - adsorción - coagulación, se reportan en la bibliografía, artículos como los De Latour (1976), en los que se realizan la separación de sólidos obtenidos de aguas que contenían iones fosfatos y cobre (II), o con presencia de iones mercurio, como se reporta en trabajos de Terashima (1986).

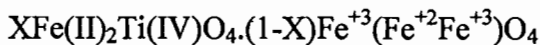
En trabajos más recientes, aparecen estudios de procesos de separación en fluidos magnéticos polidispersos como los reportados por Blums (1993) o trabajos que señalan los

mecanismos de separación magnética de finos polvos de superconductores del tipo YBaCuO en lechos fluizados (Labroo, 1993). Trabajos como los de Chung et al, (1999) que muestran el rol de agentes complejantes para minimizar interferencias en la formación de ferritas a temperatura ambiente y han sido utilizados en efluentes industriales. Otros trabajos utilizados en las aguas de las minas son los de Mckunnon et al, (2000) que adicionaron magnetita al proceso para eliminar interferencias de calcio en la formación de las ferritas, ya que la interferencia ocurre cuando se encuentran presentes iones de sulfato, calcio y altas concentraciones de hierro.

## II.8. Caracterización y estructura de las ferritas.

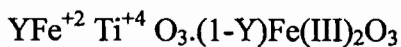
Las más comunes e importantes formaciones rocosas y minerales magnéticos, para los estudios del magnetismo de las rocas y el paleomagnetismo, son los óxidos de hierro. Estos son representados por el diagrama ternario FeO - TiO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wustita - Rutilo - Hematita), como el que se muestra en la figura II.6 y que a su vez se consideran las tres series de soluciones sólidas principales (Blazy, 1978). En este diagrama se pueden apreciar las zonas de cada serie de soluciones sólidas:

I.- Serie Titanomagnetita: de estructura cúbica (del tipo espinela inversa)



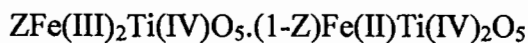
Ulvoespinela - Magnetita

II.- Serie Ilmenohematita: de estructura romboédrica hexagonal.

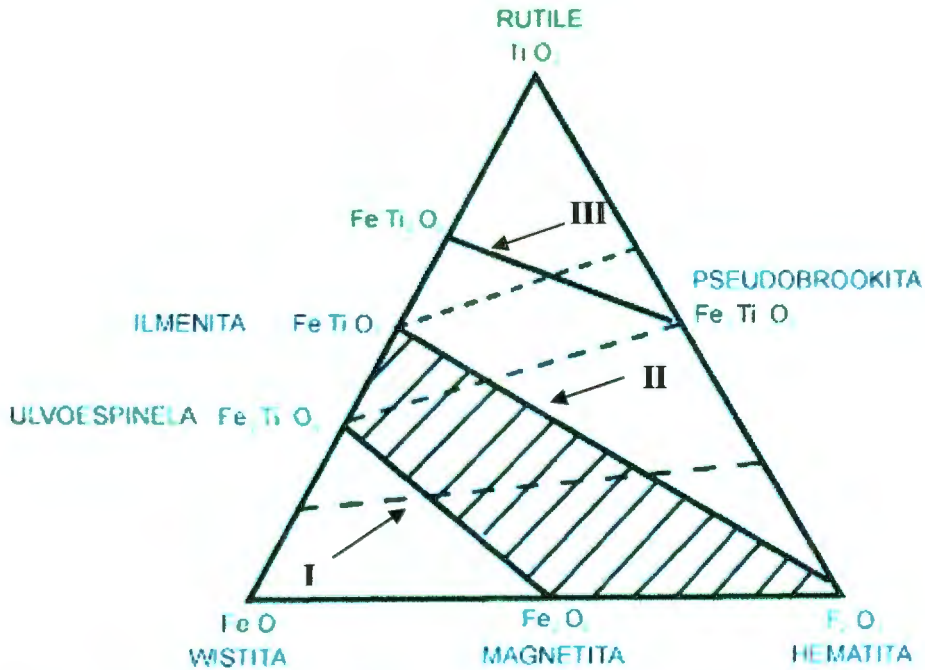


Ilmenita - Hematita

III.- Serie Pseudobrookita: de estructura ortorrómbica.



Como fases de posibles impurezas, se consideran la presencia de MnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La región rayada en la figura indica la zona de disoluciones sólidas de mayor interés natural. Las líneas punteadas son líneas de relación constante Fe: Ti y representan además la dirección del proceso de oxidación.

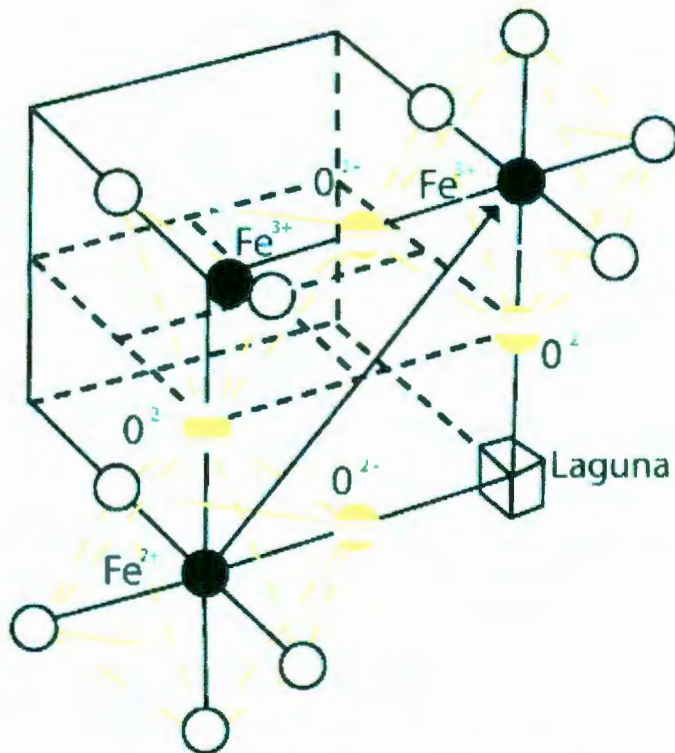


**Figura II.6. Diagrama ternario de composición FeO-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Series de soluciones sólidas: I- Titanomagnetita; II- Ilmenohematita; III- Pseudobrookita. Las líneas de puntos representan la dirección de la oxidación. (Blazy, 1978).**

La magnetita, como la ferrita del hierro (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), presenta en su composición química un 24.1 % en peso de Fe<sup>+2</sup>, 48.3 % de Fe<sup>+3</sup> y un 27.6 % de O<sup>-2</sup>. Se presenta en una estructura cúbica del tipo espinela inversa como se muestra en la figura II.7. La estructura general de las espinelas se representa por A<sup>+2</sup>B<sup>+3</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, donde A representa los elementos que ocupan posiciones tetraédricas y B las posiciones octaédricas. En la celda unidad se pueden distinguir 32 átomos de oxígeno, 64 posiciones tetraédricas y 32 octaédricas.

Atendiendo a la distribución de los cationes A<sup>+2</sup> y B<sup>+3</sup> en los intersticios tetraédricos y octaédricos, de la aglomeración compacta, cúbica, de oxígenos, las espinelas pueden dividirse en tres grupos (Gutiérrez, 1985):

- ✓ Espinelas Normales: [A]<sub>t</sub>[BB]<sub>o</sub>O<sub>4</sub>
- ✓ Espinelas Inversas: [B]<sub>t</sub>[AB]<sub>o</sub>O<sub>4</sub>
- ✓ Espinelas Mixtas: [A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>]<sub>t</sub>[A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>B]<sub>o</sub>O<sub>4</sub>



**Figura II.7. Estructura cristalina de la magnetita (Prieto, 1997 y Laffitte, 1967).**

En una estructura de espínela normal se tienen 8 átomos en posiciones A tetraédrica y 16 átomos en posiciones B octaédrica; en una espínela "inversa", habrá 8 átomos B en posiciones tetraédrica y 8 átomos de A y 8 de B en posiciones octaédrica. En la espínela inversa de la magnetita, que puede escribirse como  $\text{Fe}^{+3}_{(0)}[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}]_{(0)}\text{O}_4$ ; los átomos de oxígeno forman un retículo cúbico centrado en las caras.

Las dimensiones de la celda en la fase cúbica son:  $a = 0.8394 \text{ nm}$ ; distancias entre los planos de oxígeno  $0.29 \text{ nm}$ ; la distancia entre átomos de oxígeno y hierro en posiciones octaédricas  $0.206 \text{ nm}$  y en posición tetraédrica  $0.187 \text{ nm}$ ; los ángulos de enlace O-Fe-O en posiciones octaédricas  $88.1^\circ - 90^\circ - 91.9^\circ$  y en las posiciones del tetraedro es de  $109.5^\circ$ .

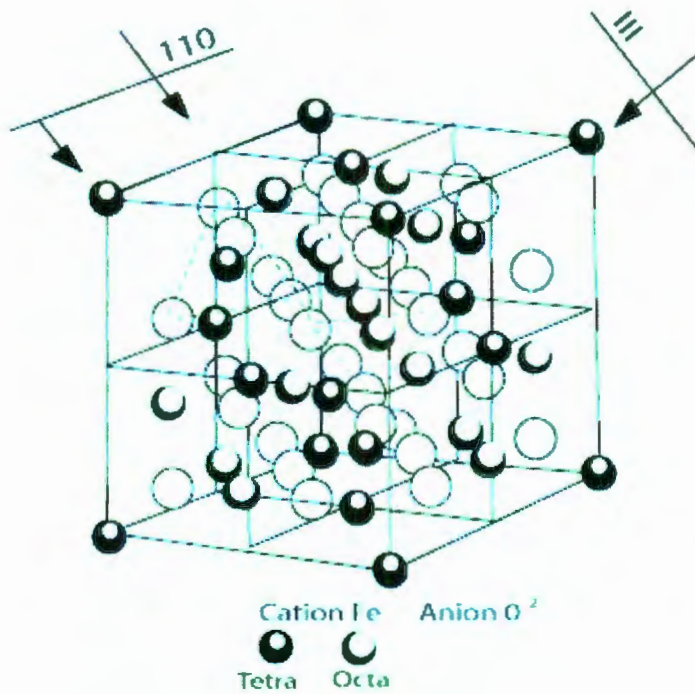
Entre las espínelas mixtas, pueden figurar sus compuestos más representativos, algunos como:  $[\text{Fe}^{+3}_{0.9}\text{Mg}^{+2}_{0.1}]_t[\text{Mg}^{+2}_{0.9}\text{Fe}^{+3}]_o$ , donde el ión  $\text{Fe}^{+2}$  ha sido sustituido por el  $\text{Mg}^{+2}$ . La clase de espínela se define por el parámetro  $\lambda$ , que expresa la proporción de

átomo B, en posiciones tetraédricas. Así, en las espinelas normales  $\lambda=0$ , en las espinelas inversas  $\lambda= \frac{1}{2}$  y en las mixtas,  $\lambda$  posee valores intermedios entre 0 y  $\frac{1}{2}$ . El valor de  $\lambda$  puede cambiar, en la misma espinela por tratamientos térmicos.

Además de las clases de espinela citadas hasta ahora, existen óxidos de cationes trivalentes como la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que se consideran espinelas con vacantes de cationes divalentes. Si en la espinela de la magnetita, la tercera parte de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  quedaran vacantes y las restantes dos terceras partes fueran reemplazados por  $\text{Fe}^{+3}$ , resultaría  $[\text{Fe}^{+3}]_t[\square_{1.3}\text{Fe}^{+3}_{1.7}]_o\text{O}_4$ , ( $\square$  simboliza un espacio o cavidad vacío en la estructura) que tiene la composición del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Las vacantes pueden estar distribuidas al azar en las posiciones octaédricas. En el lugar de las vacantes pueden existir incluso cationes de metales alcalinos como en el óxido mixto de tipo espinela  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ .

La magnetita presenta una densidad de  $5.18 \text{ g/cm}^3$ ; es ferrimagnética a temperatura ambiente con una saturación magnética de aproximadamente  $92 \text{ emu/g}$ . Es además buena conductora de la corriente eléctrica por cuanto la transferencia o desplazamiento electrónico del  $\text{Fe}^{+2}$  al  $\text{Fe}^{+3}$ , tal como indica la flecha de la figura II.8, es la responsable de este fenómeno.





**Figura II.8. Dirección de la corrosión electroquímica en un modelo cristalográfico de la estructura de espínela de la magnetita. (Gutiérrez, 1985).**

Las ferritas en las que el hierro divalente es sustituido por otro metal divalente tal como Zn, Pb, Mg, Ni, Ba, etc., como no puede ocurrir oxidación-reducción (transferencia electrónica), no se comportan como conductoras, sino que por el contrario, en los casos en que la sustitución es estequiométrica ( $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , donde  $X = 1$ ), se comportan como aislantes.

Cuando  $X < 1$ , las ferritas son poco conductoras y cuando la sustitución es por metales tri o tetravalentes como  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Ti}^{+4}$ , dependerá de los valores de  $X$  en la composición química.

Asimismo se pueden señalar las variaciones que se aprecian en las propiedades magnéticas de las ferritas, por ejemplo en la Hausmannita  $[(1-X)\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot X\text{Mn}_3\text{O}_4]$ , si  $0 \leq X \leq 0.6$  presenta estructura cúbica del tipo espínela inversa y se comporta como ferrimagnética, pero si  $0.6 < X \leq 1$ , con estructura tetragonal, se comporta como

antiferromagnética; o en el caso de la Ulvoespinela  $[\text{Ti}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4]$ , cuando  $X \approx 1$ , presenta comportamiento antiferromagnético, el hierro y el titanio están ocupando posiciones catiónicas iguales; cuando  $0.45 \leq X \leq 0.95$ , el comportamiento es ferromagnético, es un estado ordenado del hierro y el titanio, con los iones  $\text{Ti}^{+4}$  ocupando siempre posiciones secundarias perpendiculares al eje central; y cuando  $0 \leq X \leq 0.45$ , el comportamiento es antiferromagnético-parasitario, los iones de hierro y titanio ocupan todas las posiciones catiónicas en estado de absoluto desorden.

La ulvoespinela tiene en su composición química, 50.0 % en peso de  $\text{Fe}^{+2}$ , 21.4 % de  $\text{Ti}^{+4}$  y 28.6 % de  $\text{O}^{2-}$ . En su estructura de espinela inversa, un ion  $\text{Fe}^{+2}$  y un ion  $\text{Ti}^{+4}$  sustituyen a dos iones  $\text{Fe}^{+3}$  en la magnetita; las dimensiones de la celda en la fase cúbica es  $a = 0.85 \text{ nm}$  (ligeramente mayor que la de la magnetita). Presenta una densidad de  $4.8 \text{ g/cm}^3$  a la temperatura ambiente; es paramagnética, pero a temperaturas bajo cero es débilmente ferrimagnética o para valores de  $X = 0.6$ , presenta valores mas elevados de ferrimagnetismo, con una saturación magnética de  $85 \text{ emu/g}$ .

Se pueden encontrar también diversos estudios de caracterización y estructura de las ferritas. Así Tamaura et al., (1980, d), al estudiar la formación de ferritas de Mg, Cd, Zn, Pb, Cr, Ti y V, por oxidación en suspensiones acuosas con aire o con nitratos, han señalado que cuando una suspensión de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  conteniendo estos iones metálicos (a pH entre 7 y 12 y temperaturas de  $65\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), todas las cantidades de  $\text{Ti}^{+4}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  presente en la disolución, son incorporadas a las ferritas, indicando una formulación del tipo estequiométrica ( $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).

Los iones  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ , se incorporan de forma limitada a las ferritas, dependiendo en primera instancia de la relación Metal/Hierro total. Asimismo, a valores de  $\text{pH} = 8.00$  el ión  $\text{Mg}^{+2}$  no logra ser removido de la suspensión y no es por tanto incorporado a las ferritas. Para el caso del  $\text{Cr}^{+3}$  señalan que pueden obtenerse ferritas de composición química del tipo  $\text{Cr}_{0.42}\text{Fe}_{2.56}\text{O}_4$ , solamente cuando se adiciona una concentración óptima de ion sulfato de modo tal que la relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cr}^{+3} = 1,0$  y para el caso del plomo, indican



que se obtiene una ferrita de composición  $Pb_{0.19}Fe_{2.75}O_4$  por la transformación de un compuesto intermedio durante la oxidación con aire.

Igualmente aparecen los trabajos de Takada, Kiyama et al., (1980), para los estudios de ferritas de Zinc evaluando la obtención de ferritas de composición  $ZnFe_2O_4$ , no ferrimagnética hasta las del tipo  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  donde  $0.6 \leq X \leq 1$  como sustancia superparamagnética. Los trabajos de Ito et al, (1981) que estudian las ferritas de  $Al^{+3}$  y llegan a composiciones de  $Al_{0.05}Fe_{2.95}O_4$  de las relaciones  $Al^{+3}/Fe$  total, afirmando que cuando esta es de 0.60:1 sólo se obtienen de tipo Goethita  $Fe_{0.71}Al_{0.29}O(OH)$ .

En estudios de estructuras cristalinas aparecen trabajos como los de Grey, Callomb et al., (1991), quienes evalúan una nueva ferrita cuaternaria de composición química  $Ba_{12}Fe_{28}Ti_{15}O_{84}$  y los de Siriwardane et al., (1993) que estudian las características estructurales de una ferrita de Zn y Cu y su comparación con la de los óxidos de cobre, zinc y hierro, por espectroscopía de emisión de Rayos X y microscopía electrónica de barrido. También por medio de técnicas de EXAFS, Yao et al., (1993) estudiaron ferritas cuaternarias de Zn y Ni, evaluando la distribución de los cationes en la estructura, o en los trabajos de Amer (1995) en que se reportan los estudios y evaluaciones de ferritas de Zn y Mn mediante técnicas de Mössbauer, Infrarrojo y Difracción de Rayos X.

En la casi totalidad de estos trabajos para evaluar composiciones químicas y estructuras de las ferritas se han empleado técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Mössbauer e Infrarrojo, Microscopía Electrónica, entre otras. Así se puede apreciar en los trabajos en que se aplica el análisis térmico diferencial (Orewczyk ,1990; Verges et al., 1993 y Matsushita et al., 1995) y otros más recientes en los que se estudian los mecanismos de retención de cromo y arsénico sobre Goethita, las determinaciones de sus estructuras y distancias y ángulos de enlaces evaluando incluso la cinética de estos procesos (Fendorf et al., 1997).

## II.9. Usos y aplicaciones de las ferritas.

Las espinelas de ferritas sintetizadas por métodos de precipitación en disoluciones acuosas son utilizadas en diversos campos industriales. En la conferencia internacional sobre ferritas celebrada en 1980 en Japón, se abordaron aspectos de los usos y aplicaciones de estos materiales, que son función de sus propiedades magnéticas. En la figura II.9 (Prieto, 1997), se muestra un esquema de las derivaciones y variedades de usos que en los tiempos actuales se dan a estos sólidos magnéticos.

Basta citar a modo ilustrativo, el crecimiento de la producción de ferritas en Japón. En el año 1960 la producción total era de alrededor de 3 000 toneladas y en sólo dos décadas creció 3.5 veces y ya en 1995 alcanzaba valores de 12 900 toneladas (Takada, 1980).

Se puede señalar que la obtención de ferritas por precipitación presenta como ventajas las siguientes:

Se pueden obtener precipitados con una composición controlada y deseada  $\text{Me(II)O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .

Los tamaños de partículas pueden ser controlados en rangos de 50 a 500 nm y su distribución es más reducida.

Los precipitados se pueden lograr con alta pureza, reactividad y gran dispersión.

En la figura II.9 se puede observar entre sus usos y aplicaciones, su empleo para la preparación de centros magnéticos y cabezales de centros magnéticos. Los primeros desarrollos en este sentido, fueron reportados por la compañía Japonesa, Nipon Electric Co. en 1971, en la obtención de ferritas cuaternarias de manganeso y zinc, pero que no tuvieron gran aceptación hasta que en 1977 fueron obtenidas con altísima pureza y homogeneidad, así como una alta permeabilidad magnética y una mejorada microestructura que permitió a la Matsushita Electric Co. y al grupo de la Sumitomo Special Metals Co. su aplicación para cabezales de centros magnéticos (Schloemann, 1980). En este caso particular se obtuvo una

### **III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

#### **III. Objetivo general.**

La depuración de aguas residuales contaminadas con iones metálicos de Cromo, Plomo y Zinc mediante el método de **formación de ferritas (espinelas) de hierro y de los metales pesados en cuestión de forma "in situ"** bajo condiciones y parámetros de óptima eficiencia.

#### **III.1. Objetivos específicos.**

- I. Optimizar el proceso de formación de ferritas de Cromo, Plomo y Zinc para obtener ferritas magnéticas de estabilidad elevada y eficiencias de depuración mayores a 99 %.
- II. Investigar la eficiencia del proceso optimizado a escala de laboratorio con aguas residuales tratadas.
- III. Caracterizar los sólidos obtenidos.

#### **III.2. Hipótesis.**

La coprecipitación de cromo, plomo y zinc con óxidos de fierro (II) mediante formación de ferritas es un proceso que permite la eliminación eficiente de éstos contaminantes cuando están presentes en las aguas residuales.

## IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

### IV.1. Muestras: Elección y Preparación. Reactivos y Disoluciones.

#### Muestras Líquidas.

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron como muestras líquidas disoluciones de 500 y 2000 mg/L de cationes de metales pesados tales como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Para la preparación de las "muestras sintéticas" objeto de evaluación en este trabajo, se utilizaron sales en forma de nitratos. Se determinó la concentración real de cada una de las disoluciones de cationes metálicos por espectroscopía de absorción atómica (EAA); se realizaron 2 réplicas de cada determinación. De esta manera, se promediaron los niveles de cada catión en las aguas residuales sintéticas.

En todos los casos se utilizó agua destilada. Las pesadas de los reactivos sólidos se realizaron en balanza digital con precisión de  $\pm 0,0002$  g.

De trabajos previos, realizados en pequeñas escalas con microrreactores de 50 ml Barrado, et al., (1996); Grande (1993); Ruipérez (1994), y con el fin de simular la variabilidad de las muestras se tomó la determinación de evaluar diferentes concentraciones y diferentes relaciones de  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Me}^{n+}]$ . Por otro lado y con el fin de estudiar el comportamiento estructural y de composición química de las ferritas de metales a obtener, se decidió evaluar las correspondientes de los cationes  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , por su conocida elevada toxicidad Directiva (1980); B.O.E., (1985); B.O.E. (1990); PROY-NOM (1994).

#### Muestras fluidas de suspensiones de ferritas.

Las muestras de suspensiones de los lodos de ferritas obtenidas en el reactor, fueron drenadas, se sometieron a filtración y lavado con agua destilada. Una fracción de 250 ml de la fase líquida del filtrado a vacío se reservó para evaluar las concentraciones remanentes

de los iones metálicos, mientras que el sólido que se lavó con abundante agua destilada en el propio filtro, posteriormente se secó en la estufa a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se reservó para los análisis.

En la fase líquida del filtrado de todas las muestras se determinó el pH, que aunque se controlaba en continuo durante la realización del proceso para conseguir un valor en el intervalo  $10.0 \pm 0.4$ , teníamos que conocer su valor para neutralizar con ácido clorhídrico antes de tirarlo al drenaje.

### Muestras sólidas de ferritas.

Las fracciones sólidas obtenidas, una vez secas, se trituraron en mortero hasta tamaño de gránulo de 100 micras aproximadamente. Los polvos obtenidos fueron analizados por Difracción de Rayos X (DRX); Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR); y la determinación de la Permeabilidad Magnética ( $\mu$ ).

## **IV.2. Reactor.**

Se utilizó un reactor de 1.5 litros, cuyo montaje y sus partes integrantes, son como se muestra en la Figura IV.1:

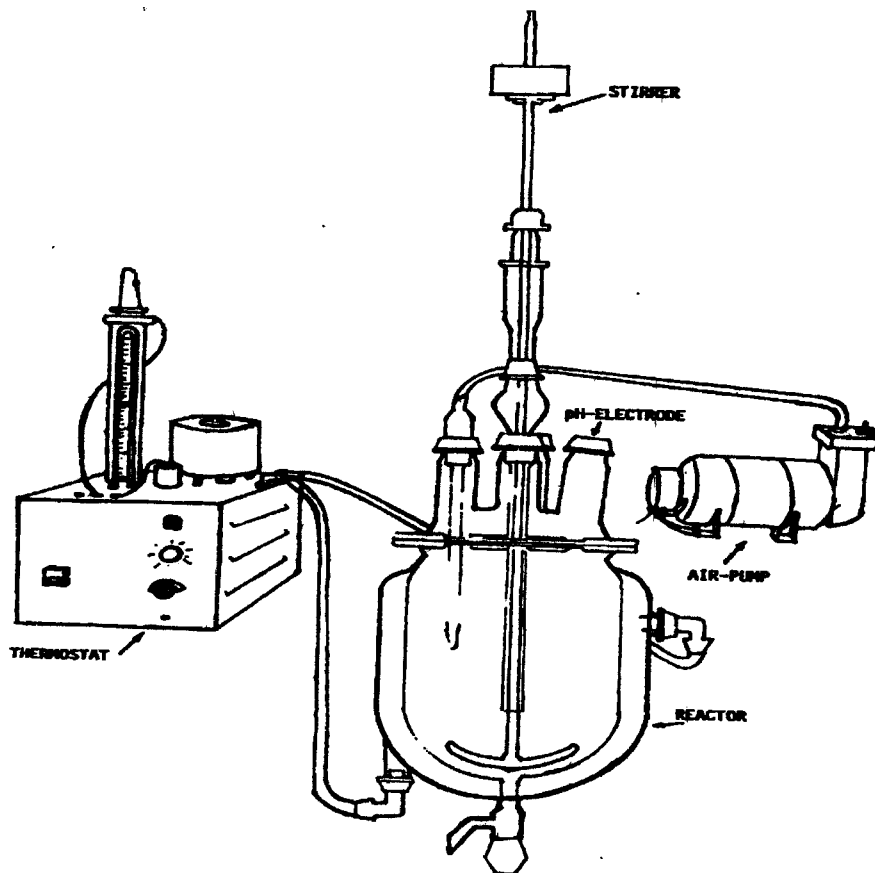
Cuerpo del Reactor: Recipiente de paredes dobles de 1.5 litros de capacidad, con tapa superior, provista de 5 orificios que nos permitieron introducir en el mismo, la corriente de aire, un agitador, un termómetro, adicionar los reactivos y otro orificio donde se introdujo un electrodo combinado para medir el pH del medio. Por el orificio de la adición de reactivos, luego se conectó un aditamento para la salida del aire y de posibles gases hacia la campana extractora.

Termostato: TAMSON, modelo TC-3, con control para fijar la temperatura del proceso.

Bomba para el suministro de aire: Para este reactor se instaló una bomba HARTZ, haciéndose la conexión a la entrada del reactor mediante tubos de goma y varillas de vidrio. El flujo de aire se regulaba mediante flujómetros de burbujas en buretas graduadas, tanto a la entrada como en chequeos sistemáticos, a la salida del reactor.

Agitador eléctrico de columna, modelo HEIDOLPH, tipo R2R-1 con velocidades regulables desde 200-2200 rpm y con paleta de hierro revestida de teflón, lo suficientemente larga como para remover toda la masa dentro del reactor, de forma uniforme y regulada a las velocidades de agitación deseadas en el proceso.

pH-Metro: CRISON, modelo micro-pH-2002, equipado con electrodo combinado de vidrio modelo INGOLD-11405-3029, que permitió mantener el valor del pH del medio, así como una sonda de medición de temperatura CRISON 21-910-01, acoplada en el mismo.



**Figura IV.1.- Reactor para la síntesis de ferritas de 1.5 litros.**

### IV.3. Técnicas utilizadas: Procedimientos y calibrados.

#### IV.3.1. Diseño Experimental.

El diseño experimental que se empleó sigue la metodología de parámetros de Taguchi, como se describe a continuación:

##### Elección de parámetros o variables a optimizar:

Según los resultados de los trabajos previos, el factor o grado de purificación de las aguas residuales, puede definirse como:

$$\left\{ \frac{[Me^{n+}]_F}{[Me^{n+}]_I} \right\} \cdot 100$$

en el cual:  $[Me^{n+}]_F$  es la concentración de catión metálico, F es concentración final remanente después del proceso de purificación e I es la concentración inicial de cationes presente en la muestra contaminada. Por tanto, uno de los parámetros a optimizar es lograr valores porcentuales de purificación (grado de purificación) o eliminación de iones metálicos  $\geq 99.0 \%$ .

Otro parámetro que se optimizó fue el valor de la permeabilidad magnética relativa, ya que los residuos sólidos del proceso se pretendía que tuvieran una elevada estabilidad, (mínimo índice de lixiviación de los metales pesados) y una elevada permeabilidad magnética que pudiera permitir su aprovechamiento económico. Los elevados valores de las propiedades magnéticas de estos sólidos, permitieran su utilización en diversas aplicaciones. Por otro lado, la mínima cuantía de lixiviación de metales pesados al medio, dará una medida del mayor o menor grado o índice de estabilidad que presenten estos lodos ferríticos Fiedler et al., (1994). Por todo ello, las variables que se optimizaron en este proceso, pueden resumirse como sigue:

<u>Variable</u>	<u>Unidad</u>	<u>Carácter de la respuesta</u>
- Grado de Purificación de las aguas	%	Mayor es mejor
- Permeabilidad Magnética de los sólidos	Adimensional	Mayor es mejor

### Elección de los Factores de Control, Señal y Ruido.

Los factores de control que van a afectar las posibles respuestas, teniendo en cuenta el esquema indicado en la figura II.1, así como las experiencias de estudios previos Crawford, et al., (1993, a y b); Barrado (1996 a) serán:

- pH
- Temperatura en el proceso
- Relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  en la disolución
- Tiempo de reacción o tratamiento
- Flujo de Aire
- Velocidad de Agitación

Los resultados de nuestros ensayos previos en relación con el valor del pH, demuestran que el más apropiado es 10.0, resultado que coincide con el propuesto por la mayor parte de los autores Crawford, et al., (1993, a y b); Barrado (1996, a); Tamaura (1981). Asimismo, la relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  que se trabajó fue de; 10:1 y 15:1; esta última recomendada en los anteriores trabajos citados. Para los restantes factores (temperatura y tiempo) los autores antes citados proponen valores muy dispares. Por otro lado, no se ha encontrado información bibliográfica sobre factores tan importantes como flujo de aire y velocidad de agitación. Para el presente trabajo, se definieron como factores de control a evaluar:



- TEMPERATURA (en °C)
- TIEMPO (en minutos)
- FLUJO DE AIRE (en L/min)
- VELOCIDAD DE AGITACION (en rpm)
- RELACIÓN  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  (adimensional)

Selección de los niveles y factores:

Para el proceso de purificación se han definido seis factores de control, cada uno de los cuales se evaluará a dos niveles diferentes. En el cuadro IV.1 pueden observarse los niveles elegidos.

**Cuadro IV.1. Factores y niveles elegidos en el diseño experimental de optimización para la depuración de aguas residuales.**

Niveles \ Factores	Concentración de $Me^{n+}$ (mg/L) (A)	Tiempo min. (B)	Velocidad de agitación, en rpm (C)	Temperatura °C (D)	Relación $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$ (E)	Flujo de Aire L/min (F)
1	500	30	260	40	10	20
2	2000	60	530	60	15	50

➤ Elección del Arreglo Ortogonal:

La elección del arreglo ortogonal para el **proceso de purificación**, una vez definidos 6 factores y 2 niveles para cada uno, se basa en escoger aquel que posea tantos grados de libertad como el sistema, con el mínimo número de experiencias. Para este caso el número de grados de libertad viene dado por:

$$g.l. = 6 \text{ Factores} * (2 \text{ Niveles} - 1) = 6$$

Lo que se corresponde con un diseño  $L_8(2^6)$ , que implica la realización de 8 experimentos, que por duplicado, resultan un total de 16 experiencias. La matriz del diseño experimental se muestra en el cuadro IV.2.

**Cuadro IV.2. Matriz del diseño experimental  $L_8(2^6)$ .**

Nº EXPERIM	FACTORES DE CONTROL					
	A	B	C	D	E	F
1	1 (500)	1 (30)	1 (260)	1 (40)	1 (10)	1 (20)
2	1 (500)	1 (30)	1 (260)	2 (60)	2 (15)	2 (50)
3	1 (500)	2 (60)	2 (530)	1 (40)	1 (10)	2 (50)
4	1 (500)	2 (60)	2 (530)	2 (60)	2 (15)	1 (20)
5	2 (2000)	1 (30)	2 (530)	1 (40)	2 (15)	1 (20)
6	2 (2000)	1 (30)	2 (530)	2 (60)	1 (10)	2 (50)
7	2 (2000)	2 (60)	1 (260)	1 (40)	2 (15)	2 (50)
8	2 (2000)	2 (60)	1 (260)	2 (60)	1 (10)	1 (20)

A: Concentración de iones metálicos en mg/L; B: Tiempo del proceso en min; C: Velocidad de agitación en rpm; D: Temperatura en °C; E: relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  y F: Flujo de aire en L/min.

➤ Análisis y Tratamiento de los datos:

El análisis y tratamiento estadístico de los datos experimentales que se obtienen, cuenta de dos etapas:

- ANALISIS REGULAR, que permitirá evaluar la influencia de los factores sobre el valor medio de la respuesta y que consiste en crear una tabla de resultados y representar en una gráfica factorial y de interacciones, estos valores.
- ANALISIS SEÑAL/RUIDO, que evalúa como afectan los factores al valor medio y a la variación entorno a dicho valor medio.

En ambas etapas se realiza un **análisis de varianza** (ANOVA) que además da el porcentaje de contribución de cada uno de los factores a la variación total y la variación debida al error residual. Todos los cálculos matemáticos se realizaron con ayuda del programa informático ANOVA-TM, versión 2.2.

Con la información obtenida por este análisis estadístico, se define la estrategia a seguir para seleccionar la combinación óptima de los niveles adecuados por cada factor o variable. Para ello:

- De los factores que afectan al valor medio de la respuesta, se seleccionan los niveles que dan el mejor carácter de la respuesta (mayor grado de purificación de las aguas y mayor permeabilidad magnética de los sólidos obtenidos).
- De los factores que afectan a la variación, se seleccionan los que dan la máxima relación señal/ruido, pues son estos los que originan una menor variación en torno al valor respuesta y por tanto, los que permiten conseguir un óptimo reproducible.

#### **IV.3.2. Procedimiento de purificación en el Reactor.**

Siguiendo el esquema general señalado en la figura IV.2, en el reactor se adicionó 1 litro de la disolución de muestra sintética conteniendo al catión en estudio y a las concentraciones indicadas anteriormente. Se añadieron los gramos de Sulfato Ferroso  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$  que correspondían para conseguir la relación  $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{Me}^{+n}] = 15$  ó  $10$ , se comenzó con la agitación y el calentamiento, a las velocidades y temperaturas seleccionadas. A continuación se adicionó el volumen necesario de una disolución de NaOH 6M, hasta alcanzar  $\text{pH} = 10$  y se comenzó a pasar el flujo de aire deseado y a contar el tiempo.

La medición continua del pH, permitió mediante la adición de NaOH 6M con dosificación manual al sistema, mantener el valor del pH en  $10.0 \pm 0.4$ .

Una vez que transcurrió el tiempo predeterminado, se dejó reposar para separar la fase sólida de la líquida, de la cual se tomaron alrededor de 250 ml que se reservaron para los análisis de la concentración del metal remanente, el resto de la muestra se filtró al vacío. Los sólidos ferríticos se lavaron con abundante agua destilada sobre el propio papel de filtro, con el objetivo de eliminar los excesos de hidróxido de sodio (NaOH) y las sales de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que se formaron durante el proceso. Una vez lavados, se secaron en la estufa a 110<sup>0</sup>C y se reservaron para sus posteriores evaluaciones.

Las aguas depuradas se neutralizaron con ácido clorhídrico (HCl) hasta obtener valores de pH entre 6 y 7.5, quedando disponibles para verterlas al medio ambiente. Los sólidos ferríticos, antes de ser depositados en yacimientos, suelos o vertederos de residuos sólidos, deben ser evaluados por métodos de especiación, para conocer su comportamiento y la mayor o menor posibilidad de lixiviación de los metales pesados contenidos en ellos.

### **IV.3.3. Análisis de las fases líquidas.**

#### **IV.3.3.1. Espectroscopía de absorción atómica.**

Esta técnica fue empleada específicamente para los estudios de composición química, se determinó hierro total, y los metales en estudio en las muestras de ferritas. Las mediciones se hicieron en un Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo AANALYST 100, con lámpara de cátodo hueco a  $\lambda = 248.3$  nm y corriente máxima de 15 mA, para el hierro con llama acetileno-aire, flujo de aire de 0.8-1.1 l/min y flujo de acetileno de 0.8 a 1.2 l/min.

Se realizó una curva de calibración con una disolución patrón y mediante el programa FIT-2 se realizó el ajuste de la regresión lineal, obteniéndose una recta para este caso del hierro con valores de  $r^2 = 0.9981$ . Asimismo se realizaron las curvas de calibración para los metales Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>, con sus respectivas lámparas de cátodo hueco y corrientes máximas recomendadas y flujos de aire y acetileno indicados por el fabricante.

#### IV.3.4. Análisis de las fases sólidas.

##### IV.3.4.1. Permeabilidad y Susceptibilidad magnética.

Los lodos ferríticos separados y secos fueron triturados en mortero hasta granulometría de 100 micras y se prepararon para las mediciones de permeabilidad magnética. Estas evaluaciones se realizaron en un medidor de inducción tipo LCR Meter, modelo MIC-40600, con una bobina que fue construida para tales efectos. La bobina con hilo de cobre en número de vueltas  $n = 100$ , con 31,7 mm de largo y 16,7 mm de ancho, se colocó en posición horizontal sobre material aislante y se conectó al medidor de inducción, arrojó un valor de inducción en el vacío ( $L_0$ ) de 73.9 mH.

Se llenaron, con los polvos de ferritas, tubos de ensayos de vidrio de 100 mm de largo y 8 mm de diámetro interior. Se compactaron adecuadamente y se taponaron con algodón. Se colocó en el interior de la bobina cada uno de los tubos y se midió la inducción magnética en la muestra ( $L$ ). Los resultados de las mediciones se procesaron de la siguiente manera:

$$L = \phi/I = \phi_0/I + \phi_m$$

$$\text{siendo } L_0 = \phi_0/I$$

$$\text{por lo tanto, } L - L_0 = \phi_m/I = \mu_0 \cdot M \cdot \pi (b/2)^2/I$$

$$\text{y como } B = \mu_0 \cdot (H + M), \text{ y también, } B = \mu \cdot H$$

$$\text{tenemos por tanto que } \mu_0 \cdot M = (\mu - \mu_0) \cdot H \text{ y como } H = n \cdot I/C$$

se tiene como expresión final:

$$\mu_{\text{abs}} = \mu_0 + (L - L_0) C/n \cdot \pi \cdot (b/2)^2 = \mu_0 + 4C(L - L_0)/n \cdot \pi \cdot b^2$$

Multiplicando por  $10^{-3}$  para expresar en H/m y dividiendo por  $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$  H/m, se obtienen los valores de  $\mu_{\text{rel}}$  (adimensional) con lo que finalmente:

$$\mu_{\text{rel}} = 1 + C(L - L_0) \cdot 10^4/n \cdot \pi \cdot b^2$$

Por lo tanto:

- L: Inducción magnética en la muestra,  $\mu\text{H}$
- $L_0$ : Inducción magnética en el vacío,  $\mu\text{H}$
- $\phi_m$ : Flujo magnético en la muestra
- $\phi_0$ : Flujo magnético en el vacío
- I: Intensidad de corriente
- H: Intensidad del campo magnético
- B: Inducción magnética del campo
- $\mu_0$ : Permeabilidad magnética en el vacío
- $\mu_{\text{abs}}$ : Permeabilidad magnética absoluta
- $\mu_{\text{rel}}$ : Permeabilidad magnética relativa
- n: Número de vueltas del hilo de cobre en la bobina
- C: Largo del enrollado en la bobina
- b: Diámetro interior de los tubos de vidrio donde se colocó la muestra.

La susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) se determinó a partir de la permeabilidad magnética relativa, según la expresión:

$$\mu_{\text{rel}} = 1 + 4\pi\chi_{\text{rel}}$$

Los valores de la susceptibilidad magnética relativa de las ferritas obtenidas fueron comparados con las de una magnetita pura, cuyo valor (adimensional) es 10 veces superior a la del vacío y se expresó en tanto por ciento según:

$$\% \chi = \chi_{\text{rel}}/10 \cdot 100 = \chi_{\text{rel}} \cdot 10$$

#### **IV.3.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).**

Las ferritas pulverizadas a granulometría de 100 micras fueron evaluadas por DRX en un Difractómetro PHILIPS, modelo PW-1710-BASED, con fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm, filtro de níquel, portamuestra de Aluminio, tensión del generador y corriente de 40 KV y 30 mA, respectivamente, con barridos de ángulos ( $2\theta$ ) de 5 a  $70^\circ$  con integrador de señales acoplado.

Las determinaciones se realizaron con el propósito de corroborar la fase magnetita y la presencia o no de otras fases posibles que pudieran aparecer como impurezas o derivadas de problemas operacionales en el proceso.

#### **IV.3.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

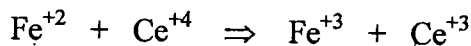
Esta técnica fue utilizada para el estudio de las muestras de ferritas a diferentes porcentajes del metal incorporado. Las determinaciones se realizaron en un equipo METTLER, modelo DSC-50, en crisoles abiertos de Platino, en atmósfera de aire con flujo de 20 ml/min, temperatura máxima de calentamiento de  $500^\circ\text{C}$  y velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para cada una de las determinaciones se toma un peso de muestra próximo a 10 mg, que se colocan en el crisol portamuestra. El equipo tiene acoplado una computadora con su programación correspondiente y los resultados son registrados gráficamente, reportándose además en cada caso, las temperaturas de inicio, máxima y final de cada transformación exo o endotérmica, así como la cantidad de calor involucrada en cada transformación.

Con esta técnica se pretendió corroborar las variaciones de las áreas de cada transformación o variaciones de las cantidades de calor en cada muestra, en función de las concentraciones de los iones metálicos incorporados a las estructuras de espinelas de las ferritas obtenidas a las diferentes concentraciones estudiadas.

#### IV.3.4.4. Determinaciones potenciométricas de hierro (II).

A las ferritas se les determinó la concentración de  $\text{Fe}^{+2}$  presente. Para ello se realizaron valoraciones potenciométricas en las siguientes condiciones: Se tratan, en una celda troncocónica de 50 ml de capacidad, muestras de 200 mg de cada ferrita con 10 ml de HCl al 25 % v/v hasta la disolución total, pasando corriente de nitrógeno y con agitación magnética. Una vez disuelta la muestra, se adicionan 10 ml de agua desionizada y 5,0 ml de disolución de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  de concentración  $10^{-3}$  M. Esta disolución se había estandarizado previamente frente a  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $10^{-3}$  M. Transcurridos 15 minutos de agitación y manteniendo siempre corriente de nitrógeno, se procedió a la valoración potenciométrica del exceso de  $\text{Ce}^{+4}$ , con una microbureta automática y disolución normalizada de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr) de  $10^{-3}$  M.

Las valoraciones se realizaron en una microbureta automática METROHM, modelo 655 Dosimat. Para esto se utilizó un electrodo combinado de Platino y Ag/AgCl tipo INGOLD, Q-5553, conectado a un milivoltímetro CRISON para las mediciones del potencial redox de la reacción:



Se realizó un ensayo en blanco de la disolución de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  como referencia. El porcentaje de  $\text{Fe}^{+2}$  se determinó mediante:

$$\text{milimoles } \text{Fe}^{+2} = (V_b - V_m) \cdot M_{\text{Fe}^{+2}}$$

$$\text{g } \text{Fe}^{+2} = \text{mmoles } \text{Fe}^{+2} \cdot \text{Pat}_{\text{Fe}}$$

$$\% \text{Fe}^{+2} = \text{g } \text{Fe}^{+2} \cdot 100/p(\text{g}).$$

- ✓  $V_b$  = Volumen de solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la valoración del blanco de referencia.
- ✓  $V_m$  = Volumen de solución de sulfato ferroso amoniacal gastado en la valoración de la muestra.



#### **IV.3.4.5. Espectroscopía Infrarrojo.**

Esta técnica permite detectar la presencia, en el material analizado, de diferentes impurezas, (p.e. átomos de hidrógeno formando enlaces, OH, NH, SiH....) y es posible cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra analizada, conociendo previamente la absorptividad asociada al tipo de enlace correspondiente.

Para esto se trabajó con un espectrómetro MAGNA-IR<sup>TM</sup> de la marca NICOLET, modelo 550, con óptica de Yoduro de Cesio, con computadora acoplada con software OMNIC. Las muestras trituradas a granulometría de 100 micras se preparaban en tabletas de CsI al 1:200.

#### **IV.3.4.6. Microscopía electrónica de barrido.**

El estudio morfológico de las muestras de ferritas, se llevó a cabo con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-820. Para el análisis cualitativo y evaluación del incremento de la concentración de los cationes incorporados a la estructura cristalina, se utilizó un sistema de microanálisis LINK QX-2000 y se usó un programa Analyzer X-Ray.

Todos los espectros se realizaron a 20 KV, a la misma distancia de trabajo ( $W_d = 39$  mm) y con el mismo número de cuentas (aproximadamente 2500) y aumentos de X350.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### V.1. Evaluaciones del grado de depuración de metales en medios acuosos por formación de ferritas.

Para los estudios de depuración de metales en disoluciones acuosas, así como para las evaluaciones de composición química y estequiométrica de las ferritas, se escogieron tres cationes:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , que de forma individual, en disoluciones acuosas y a concentraciones entre 500 y 2000 ppm, fueron sometidas a las condiciones de depuración planteadas en el diseño experimental (ver apartado IV.3.1). Una vez obtenidos los sólidos de ferritas de cada uno de los tres cationes, separados, lavados y secos, fueron evaluados y sus resultados se discuten en los siguientes apartados.

#### V.1.1. Evaluación de la eficacia de separación de cationes individuales a diferentes relaciones $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Me}^{n+}]$ .

Las fases líquidas obtenidas de la eliminación de los cationes que se estudiaron de forma individual y que previamente se habían separado de los lodos ferríticos por filtración, se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica, según se explicó en puntos anteriores (ver apartado IV.3.3.1). Estas fases líquidas fueron analizadas con el fin de determinar las concentraciones de cada catión que no se incorpora a las ferritas formadas en el proceso, y que quedan por tanto como concentración remanente en la disolución. Se evalúa así la eficacia de la separación de los cationes bajo las condiciones experimentales propuestas. Los resultados de estos análisis se muestran en el cuadro V.1. En él aparecen dichas concentraciones y la correspondiente eficacia de separación en porcentaje (%), para las muestras líquidas obtenidas en los experimentos realizados como réplicas, por cada relación y catión en estudio.

**Cuadro V.1. Concentración remanente de Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en disolución y porcentaje de eficacia en la eliminación del metal (entre paréntesis).**

N° EXPERIMENTAL	FACTORES DE CONTROL					
	Cr <sup>3+</sup>		Pb <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>	
1	14.165 (97.17)	15.006 (96.99)	9.625 (98.08)	9.998 (98.00)	8.879 (98.22)	8.581 (98.28)
2	0.613 (99.88)	0.624 (99.88)	5.469 (98.91)	5.878 (98.82)	4.207 (99.16)	4.197 (99.16)
3	12.523 (97.50)	11.987 (97.60)	6.834 (98.63)	6.925 (98.62)	8.191 (98.36)	7.895 (98.42)
4	0.049 (99.99)	0.053 (99.99)	0.450 (99.85)	0.424 (99.79)	0.057 (99.99)	0.064 (99.99)
5	25.705 (98.71)	24.854 (98.75)	16.248 (99.19)	16.571 (99.17)	12.344 (99.38)	12.105 (99.39)
6	28.212 (98.59)	29.923 (98.50)	27.521 (98.62)	27.814 (98.61)	14.748 (99.26)	15.222 (99.23)
7	6.511 (99.67)	7.427 (99.63)	14.838 (99.26)	14.457 (99.28)	16.569 (99.17)	17.172 (99.14)
8	8.093 (99.59)	9.220 (99.54)	25.109 (98.74)	24.797 (98.76)	28.114 (98.59)	28.768 (98.56)

En dicho cuadro se observa como la eficacia de separación disminuye al hacerse menor la relación  $[Fe^{2+}]/[Me^{n+}]$ , lo cual resulta plausible pues como ya se ha referido, la cantidad de sustancia disuelta que es adsorbida por un sólido es función, entre otras cosas, de la frecuencia de choques en la interfase, la cual a su vez depende de la concentración de especie adsorbible, así como de las especies que compiten. Para relaciones menores de 15 la eficacia comienza a descender a valores menores del 99.9 %. Igualmente se puede apreciar del cuadro anterior que las condiciones de los experimentos 4 y 7 fueron las más favorables para los tres cationes en estudio, resaltando particularmente las condiciones experimentales de la cuarta serie, en cuanto a los mayores porcentajes de eficacia alcanzados (más de 99.9 % de cromo y zinc eliminado de la fase acuosa y más de 99.7 % para el plomo). Esto último, está en concordancia con el hecho de que al ion Pb<sup>2+</sup> al presentar un radio iónico mayor que los cationes de Cr<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup>, con relación al ion Fe<sup>2+</sup>, le resulta de mayor dificultad competir con este último por incorporarse a la estructura de espinela de las ferritas formadas. De esta manera se puede concluir que las condiciones óptimas para alcanzar elevados porcentajes de depuración de las aguas, al menos en cuanto a la eliminación de los tres cationes en estudio se logran con la combinación de factores y niveles siguientes:

- **Factor A: Concentración de  $Me^{n+}$  (mg/L) = 500**
- **Factor B: Tiempo (min) = 60**
- **Factor C: Velocidad de agitación (rpm) = 530**
- **Factor D: Temperatura ( $^{\circ}C$ ) = 60**
- **Factor E: Relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}] = 15$**
- **Factor F: Flujo de aire (L/min) = 20**

Son lógicas estas condiciones toda vez que, a menor concentración del metal  $Me^{n+}$  (Factor A) resulta mas alcanzable un mayor porcentaje de depuración y por tanto mayor eficacia; de igual forma sucede con el factor tiempo (B), a mayor tiempo de síntesis o reacción resulta mas completa la coprecipitación de los metales y su oclusión en la estructura de las ferritas; la mayor velocidad de agitación (C) favorece el contacto entre las especies que compiten por precipitar-coprecipitar, ayudando a que se produzca de manera más eficaz. Por otro lado y como ya se ha explicado, la mayor relación de  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  favorece la coprecipitación (E) y el menor flujo de aire (F) favorece una oxidación parcial que no resulte tan rápida que provoque que se formen excesivas cantidades de  $Fe^{3+}$ . Con relación a la temperatura (D) se observó que a la más alta temperatura se logra la mejor eficacia, esto puede estar en correspondencia con el hecho de que a más alta temperatura se ve favorecido el proceso sin que se alcance la temperatura del punto de Curie, manteniendo el carácter ferrimagnético de interés.

## **V.2. Evaluación de las ferritas por difracción de Rayos X.**

Todas las muestras sólidas de las ferritas anteriormente obtenidas, previamente lavadas, secadas y trituradas, se analizaron por DRX.

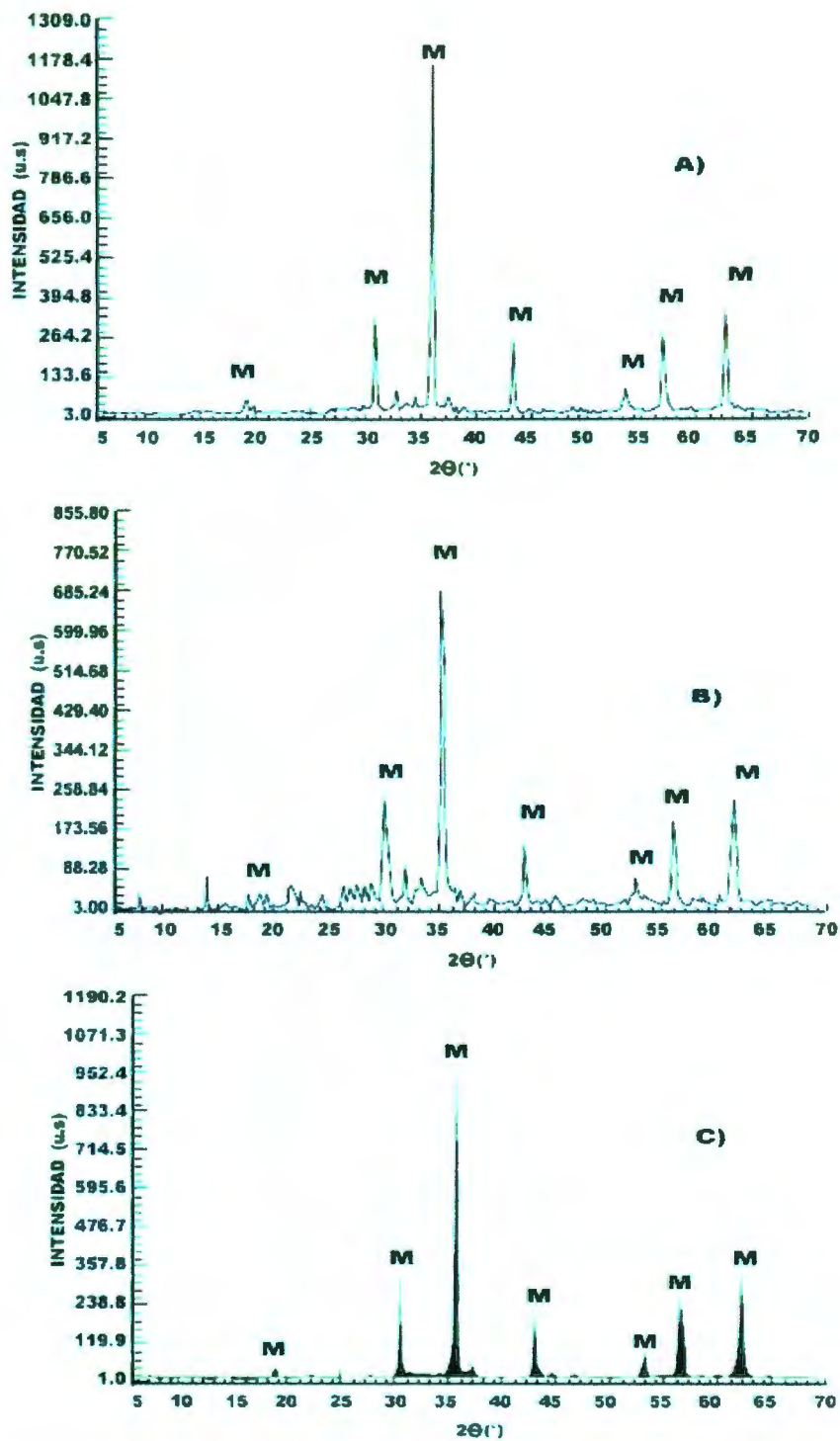


Figura V.1. a) Difractograma de la ferrita de  $\text{Cr}^{3+}$ ; b) Difractograma de la ferrita de  $\text{Pb}^{2+}$  y c) Difractograma de la ferrita de  $\text{Zn}^{2+}$ .

En las figuras V.1. A, B y C se muestran tres difractogramas representativos de las ferritas de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  respectivamente. En ellos puede verse como todas las muestras se corresponden con sólidos de tipo ferríticos, observándose la presencia de fase Magnetita (M) como fase mayoritaria absoluta, y la casi ausencia de Goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y de Thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como impurezas. Sólo se aprecian ciertas trazas de Goethita en la ferrita de  $\text{Pb}^{2+}$  (figura V.1.b); debe señalarse que se puede observar además de la fase magnetita (mayoritaria), la presencia de otras cuatro señales (de baja intensidad relativa), que no resultan identificables por las tablas de registros de DRX y que se pudieran corresponder con alguna fase cristalina de óxidos de plomo hidratados, lo que estaría en acuerdo con lo señalado por Tamaura et al. (1980).

### **V.3. Composición química y estequiometría determinada por espectroscopía de absorción atómica.**

Los lodos ferríticos de cada una de las muestras de cationes individuales, se analizaron disolviendo 0.1 g con 10 ml de HCl al 35 % v/v y enrasando a 100 ml con agua desionizada. Las disoluciones se analizan por espectrofotometría de absorción atómica, con el fin de estudiar la cantidad de cada catión que se incorpora a las ferritas y las concentraciones de hierro total. En el cuadro V.2 se muestran los mg  $\text{Me}^{n+}$ /g ferrita, así como los % del catión en cuestión, calculados para las correspondientes ferritas obtenidas; de manera similar se muestran los resultados de hierro total en el sólido. En estos casos debemos señalar que los resultados de las muestras y su nomenclatura, se refieren sólo a las ferritas obtenidas del experimento de la serie 4 (que corresponde a las condiciones óptimas para la mayor eficacia de depuración de las aguas, lo que implica la mayor coprecipitación y por tanto la mayor concentración de  $\text{Me}^{n+}$  incorporado a la ferrita).

**Cuadro V.2. Resultados del análisis por absorción atómica de la concentración de metales incorporados a las ferritas de cada catión en estudio (En condiciones del experimento de la serie 4).**

Relación [Fe <sup>2+</sup> ]/[Me <sup>n+</sup> ]	[Me <sup>n+</sup> ] (mg / g)	% m/m de Me <sup>n+</sup>	[Fe] <sub>TOTAL</sub> (mg / g)	% m/m de Fe <sub>TOTAL</sub>
[Fe <sup>2+</sup> ]/[Cr <sup>3+</sup> ]	37.900	3.79	668.736	66.87
[Fe <sup>2+</sup> ]/[Pb <sup>2+</sup> ]	34.602	3.46	676.847	67.68
[Fe <sup>2+</sup> ]/[Zn <sup>2+</sup> ]	39.052	3.91	673.342	67.33

Como se observa, para el caso de los cationes divalentes Zn<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>, y para la misma relación [Fe<sup>2+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] = 15, la concentración porcentual de los cationes incorporados al sólido, disminuye en la medida en que se incrementa el radio iónico. Para el Zn<sup>2+</sup>, con radio iónico 0.74 Å (similar al del Fe<sup>2+</sup> de 0.76 Å) se alcanzó un 3.91 % m/m incorporado al sólido. En tanto para el Pb<sup>2+</sup> cuyo radio iónico es 1.08 Å (mucho mayor que el del Fe<sup>2+</sup>) se alcanza 3.46 % m/m del elemento incorporado a la ferrita. Esto permite corroborar la relación entre el radio de los iones que pueden o no entrar a competir con el ión Fe<sup>2+</sup> en el momento de la formación de los sólidos y que pueden entrar a sustituir posiciones que éste último ocuparía en la estructura cristalina de espinela inversa de la magnetita.

Para el caso del ión trivalente Cromo (Cr<sup>+3</sup>), con un radio iónico similar al Fe<sup>+3</sup>, y para la misma relación [Fe<sup>2+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] = 15, es también relativamente alto (3.79 % m/m) aunque no es tan marcadamente como en el caso de los iones divalentes, resultados también lógicos, pues debe inferirse que en este caso el ión trivalente sustituiría posiciones del ión Fe<sup>+3</sup> y por otra parte su peso atómico es ligeramente inferior al del hierro.

Se aprecia también que los porcentajes de hierro total en los sólidos obtenidos son similares para los dos metales divalentes (ligeramente mayor en la ferrita de plomo, lo que está en concordancia con que se tenga menos metal y por tanto mas hierro) en tanto que para la ferrita de cromo el porcentaje de hierro total es un tanto menor.

De esta manera y relacionando los resultados encontrados por absorción atómica, se calcularon para cada catión y a la relación  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Me}^{n+}] = 15$ , las composiciones químicas y estequiométricas, las cuales se muestran en el cuadro V.3, así como los correspondientes Pesos Moleculares para cada uno de los sólidos obtenidos. Estos cálculos se realizaron partiendo de la formulación general para las ferritas de metales  $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , y de acuerdo con éstos, se obtuvieron los valores de la fracción  $x$  para cada caso.

**Cuadro V.3. Composición química y estequiométrica de las ferritas obtenidas a relación  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Me}^{n+}] = 15$ .**

Ferrita del Metal	% $\text{Me}^{n+}$	% $\text{Fe}_{\text{TOTAL}}$	$x$	Estequiometría	Peso Molecular g/mol
<b>Cromo</b>	3.79	66.87	<b>0.17</b>	<b><math>\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{2.83}\text{O}_4</math></b>	<b>230.884</b>
<b>Plomo</b>	3.46	67.68	<b>0.04</b>	<b><math>\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4</math></b>	<b>237.593</b>
<b>Zinc</b>	3.91	67.33	<b>0.14</b>	<b><math>\text{Zn}_{0.14}\text{Fe}_{2.86}\text{O}_4</math></b>	<b>232.873</b>

Se puede observar que en el caso del plomo su valor de fracción incorporada a la ferrita, es muy baja lo que se corresponde con su alto peso atómico, su mayor radio iónico y su pobre movilidad iónica que le impide ocluirse en la misma magnitud o cuantía que otro metal divalente como el zinc.

#### V.4. Determinación potenciométrica del $\text{Fe}^{2+}$ .

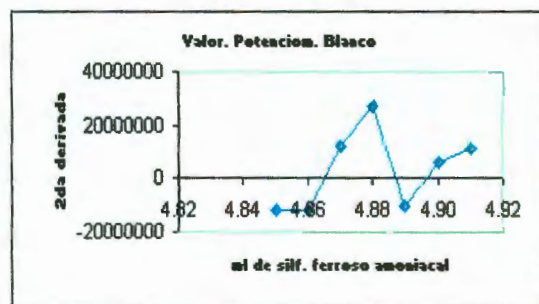
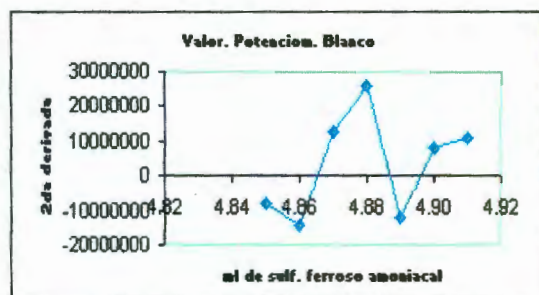
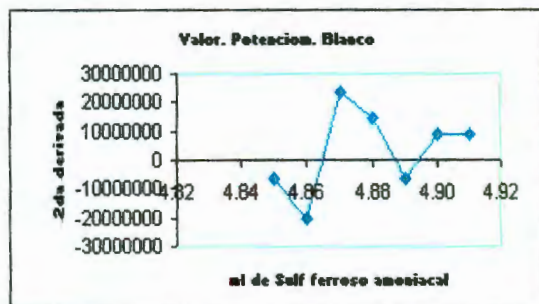
El  $\text{Fe}(\text{II})$  de las ferritas sintetizadas fue determinado mediante valoraciones potenciométricas en las condiciones que se explicaron anteriormente. Los resultados se reportan en el cuadro V.4. En éste aparecen los resultados de las tres réplicas realizadas y junto a cada uno la gráfica correspondiente a la segunda derivada, indicándose en ellas el volumen promedio exacto gastado en dichas valoraciones. Además se reflejan los resultados del ensayo en blanco.



**Cuadro V.4. Resultados de las valoraciones potenciométricas de Fe<sup>2+</sup>. A) Blanco (Volumen promedio: 4.877 ml).**

A)

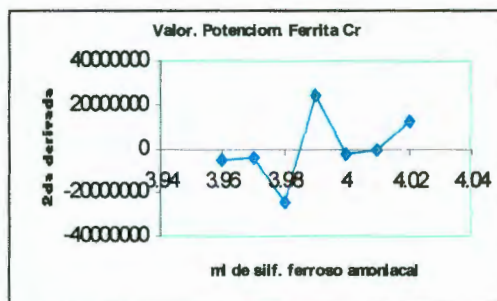
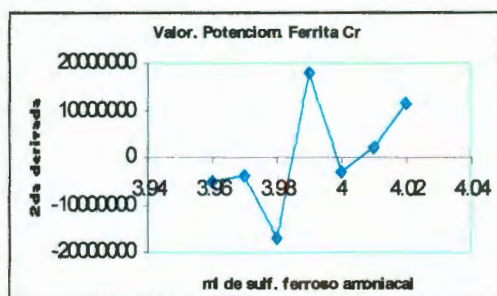
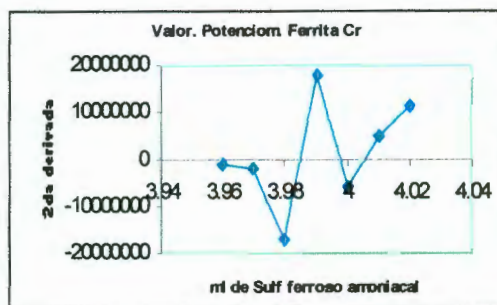
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
1	4.84	756	-2400	
	4.85	732	-3000	-6000000
	4.86	702	-5000	-20000000
	4.87	652	-2600	24000000
	4.88	626	-1100	15000000
	4.89	615	-1700	-6000000
	4.90	598	-800	9000000
	4.91	590	120	9201629
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
2	4.84	754	-2300	
	4.85	731	-3100	-8000000
	4.86	700	-4500	-14000000
	4.87	655	-3200	13000000
	4.88	623	-600	26000000
	4.89	617	-1800	-12000000
	4.90	599	-1000	8000000
	4.91	589	120	11199593
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
3	4.84	754	-2100	
	4.85	733	-3300	-12000000
	4.86	700	-4500	-12000000
	4.87	655	-3300	12000000
	4.88	622	-600	27000000
	4.89	616	-1600	-10000000
	4.90	600	-1000	6000000
	4.91	590	120	11201629



**Cuadro V.4. Resultados de las valoraciones potenciométricas de Fe<sup>2+</sup>. B) Ferrita de cromo (Volumen promedio: 3.990 ml).**

B)

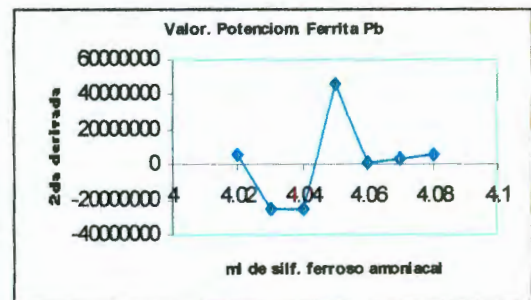
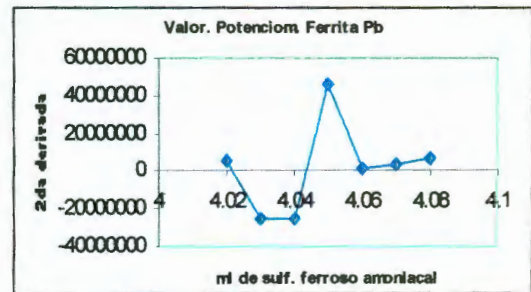
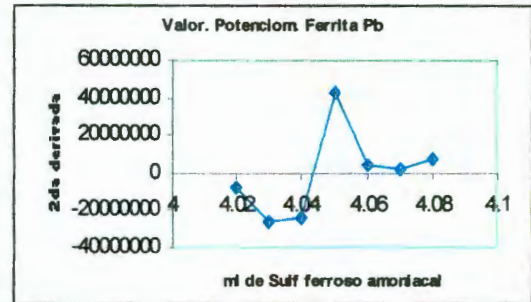
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
1	3.95	725	-700	
	3.96	718	-800	-1000000
	3.97	710	-1000	-2000000
	3.98	700	-2700	-17000000
	3.99	673	-900	18000000
	4.00	664	-1500	-6000000
	4.01	649	-1000	5000000
	4.02	639	159	11589552
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
2	3.95	721	-500	
	3.96	716	-1000	-5000000
	3.97	706	-1000	-4000000
	3.98	696	-2700	-17000000
	3.99	669	-900	18000000
	4.00	660	-1200	-3000000
	4.01	648	-1000	2000000
	4.02	638	159	11587065
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
3	3.95	722	-400	
	3.96	718	-900	-5000000
	3.97	709	-900	-4000000
	3.98	700	-3300	-24000000
	3.99	667	-900	24000000
	4.00	658	-1100	-2000000
	4.01	647	-1100	0.000000
	4.02	636	158	12582090



**Cuadro V.4. Resultados de las valoraciones potenciométricas de  $Fe^{2+}$ . C) Ferrita de plomo (Volumen promedio: 4.050 ml)**

C)

RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
1	4.01	747	-1300	
	4.02	734	-500	-8000000
	4.03	729	-3100	-26000000
	4.04	698	-5500	-24000000
	4.05	643	-1200	43000000
	4.06	631	-800	4000000
	4.07	623	-600	2000000
	4.08	617	151	7512255
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
2	4.01	745	-1200	
	4.02	733	-600	6000000
	4.03	727	-3100	-25000000
	4.04	696	-5600	-25000000
	4.05	640	-100	46000000
	4.06	630	-900	1000000
	4.07	621	-500	4000000
	4.08	616	151	6509804
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
3	4.01	744	-1200	
	4.02	732	-600	6000000
	4.03	726	-3100	-25000000
	4.04	695	-5600	-25000000
	4.05	639	-1000	46000000
	4.06	629	-900	1000000
	4.07	620	-500	4000000
	4.08	615	151	6507353

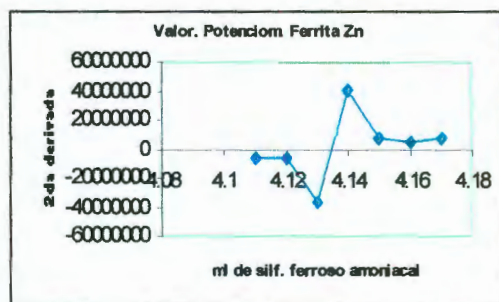
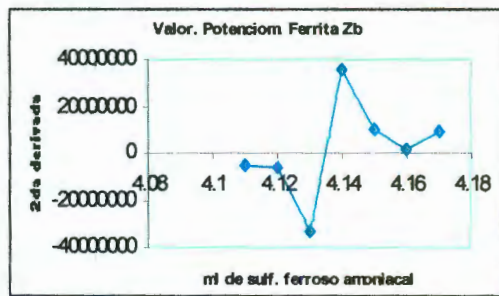
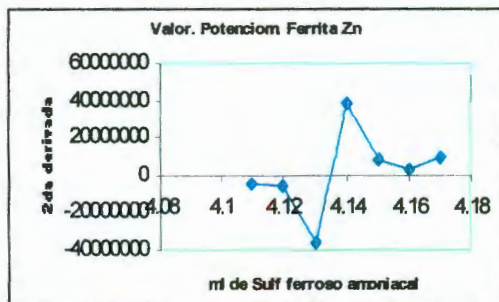




**Cuadro V.4. Resultados de las valoraciones potenciométricas de  $Fe^{2+}$ . D) Ferrita de zinc (Volumen promedio: 4.140 ml).**

D)

RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
1	4.10	753	-1200	
	4.11	741	-1600	-4000000
	4.12	725	-2200	-6000000
	4.13	703	-5800	-36000000
	4.14	645	-1900	39000000
	4.15	626	-1100	8000000
	4.16	615	-800	3000000
	4.17	607	146	9455635
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
2	4.10	752	-1200	
	4.11	740	-1700	-5000000
	4.12	723	-2300	-6000000
	4.13	700	-5600	-33000000
	4.14	644	-2000	36000000
	4.15	624	-1000	10000000
	4.16	614	-800	2000000
	4.17	606	145	9453237
RÉPLICA	Vol (ml)	E (mV)	1ra derivada	2da derivada
3	4.10	753	-1100	
	4.11	742	-1700	-6000000
	4.12	725	-2300	-6000000
	4.13	702	-6000	-37000000
	4.14	642	-1900	41000000
	4.15	623	-1100	8000000
	4.16	612	-600	5000000
	4.17	606	145	7453237



En el cuadro V.5 se reportan los %  $\text{Fe}^{+2}$  calculados en cada una de las muestras, según las expresiones que se indicaron en el apartado IV.3.4.4., así como los valores de hierro total encontrados por absorción atómica, y de  $\text{Fe}^{+3}$ , calculados por diferencia.

**Cuadro V.5. Resultados de los análisis de hierro**

Catión	% m/m de $\text{Fe}^{+2}$	% m/m $\text{Fe}_{\text{total}}$	% m/m $\text{Fe}^{+3}$
<b>Cromo</b>	24.809	66.87	42.061
<b>Plomo</b>	21.573	67.68	46.107
<b>Zinc</b>	20.544	67.33	46.786

De esta manera y con relación a la magnetita pura, que presenta un 24.12 % de  $\text{Fe}^{+2}$  y 47.24 % de  $\text{Fe}^{+3}$ , se puede apreciar que para los cationes divalentes, la concentración porcentual m/m de  $\text{Fe}^{+2}$  disminuye considerablemente por los porcentajes de metal incorporado. Esto permite corroborar el criterio de que dichos cationes aparentemente pasan a sustituir las posiciones octaédricas del hierro divalente en la estructura de la magnetita que se está formando en el proceso. Asimismo, para el catión trivalente  $\text{Cr}^{+3}$ , se observa que la concentración de  $\text{Fe}^{+2}$  permanece prácticamente inalterable, como en la magnetita pura, mientras que la de  $\text{Fe}^{+3}$ , calculada por diferencia del hierro total, presenta una disminución, evidentemente también por sustituciones de éstos en la estructura.

### V.5. Análisis estructural de las ferritas obtenidas.

Las ferritas se pueden formular como una solución sólida de tipo  $\text{XMeFe}_2\text{O}_4 \cdot (1-X)(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$ , para los metales divalentes y  $\text{XMe}_2\text{FeO}_4 \cdot (1-X)(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$  para los trivalentes, es decir  $[\text{XMeO}, (1-X)\text{FeO} \text{ y } \text{Fe}_2\text{O}_3]$  y  $[\text{XMe}_2\text{O}_3, \text{FeO} \text{ y } (1-X)\text{Fe}_2\text{O}_3]$ , respectivamente. En analogía con la figura II.6 se pueden ubicar en un diagrama ternario como se muestra en la figura V.2 las ferritas obtenidas.

Se puede observar que caen dentro de la región de la magnetita pura, por tanto, las ferritas obtenidas de los metales divalentes y trivalentes, deben responder, a una estructura

cúbica del tipo espinela inversa, al igual de la magnetita. Efectivamente, por DRX se observó que la fase Magnetita es absolutamente mayoritaria, y no se aprecia la presencia de otras fases cristalinas que sean importantes. En ausencia de iones metálicos  $Me^{+n}$ , el punto de partida se corresponde con la composición estequiométrica de la magnetita  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , es decir, a una solución sólida binaria de 31.03 % de  $FeO$  y 68.97 % de  $Fe_2O_3$ , que no es otra cosa que magnetita. Con la incorporación de  $Me^{+2}$ , se van conformando composiciones ternarias del tipo  $XMeO \cdot (1-X)FeO \cdot Fe_2O_3$ , y se puede apreciar en la figura V.2., que los metales divalentes que sustituyen posiciones de  $Fe^{2+}$  presentan una tendencia hacia la derecha de la figura a partir de la magnetita pura; o en su caso con presencia de  $Me^{+3}$ , se obtienen composiciones del tipo  $XMe_2O_3 \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$  y muestran una tendencia hacia la parte izquierda de la figura.

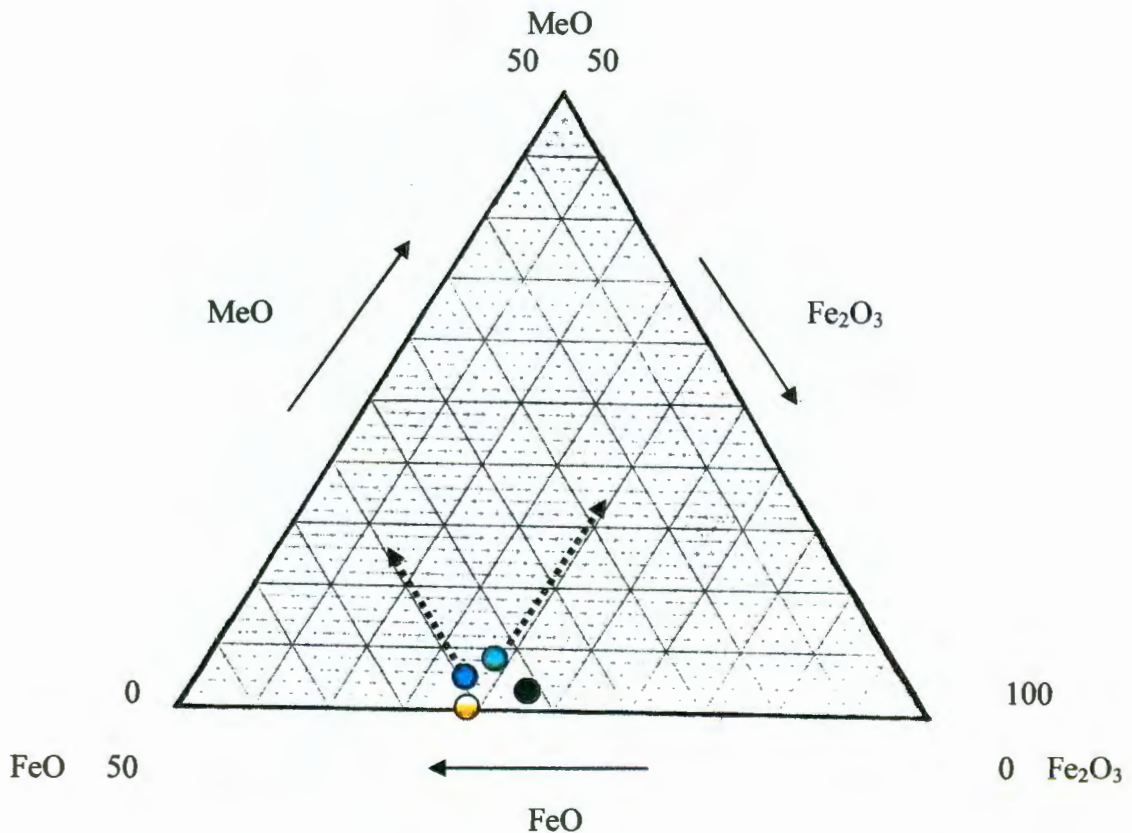


Figura V.2. Diagrama ternario de las ferritas obtenidas. A) Magnetita pura ●; B) Ferrita de cromo ●; C) Ferrita de zinc ● y D) Ferrita de plomo ●

En esta estructura del tipo espinela inversa y según Laffite (1967) y Gutiérrez (1985), se deberán tener 16 átomos en posiciones octaédricas, de las cuales el 50 % corresponderían a los iones divalentes y el resto a los trivalentes. Según los resultados obtenidos y en consecuencia con los porcentajes de metales incorporados y en las composiciones estequiométricas encontradas, se puede inferir con una buena aproximación, el número de átomos que han sido incorporados a la celda unidad en cada una de las ferritas obtenidas a relación  $[Fe^{2+}]/[Me^{n+}]=15$  a la que se ha trabajado como óptima. Los resultados se muestran en el cuadro V.6, asumiendo que deben existir 8 átomos en posiciones octaédricas y cada fracción X encontrada de catión divalente ha sustituido posiciones de los iones  $Fe^{2+}$  y que deben existir 16 átomos de iones de  $Fe^{3+}$  y las posiciones de los  $Fe^{3+}$  son sustituidas por iones trivalentes como el cromo.

**Cuadro V.6. Número de átomos sustituidos por metales di y trivalentes.**

FERRITA DE ZINC			FERRITA DE PLOMO		
Átomos de $Fe^{+2}$	Átomos de $Zn^{+2}$	%	Átomos de $Fe^{+2}$	Átomos de $Pb^{+2}$	%
6	2	3.91	7	1	3.46

FERRITA DE CROMO		
Átomos de $Fe^{+3}$	Átomos de $Cr^{+3}$	%
13	3	3.79

Se puede añadir además, que las cantidades de iones  $Fe^{+2}$  que son sustituidos en la celda unidad, son también dependientes del radio iónico del metal divalente que entra como especie a competir con el ion ferroso en la formación de las ferritas.

Para el caso del ion trivalente  $Cr^{+3}$ , se han considerado los 16 átomos de  $Fe^{+3}$  que están presentes en dicha estructura, por cuanto pueden ser sustituidos tanto en posiciones tetraédricas como octaédricas.

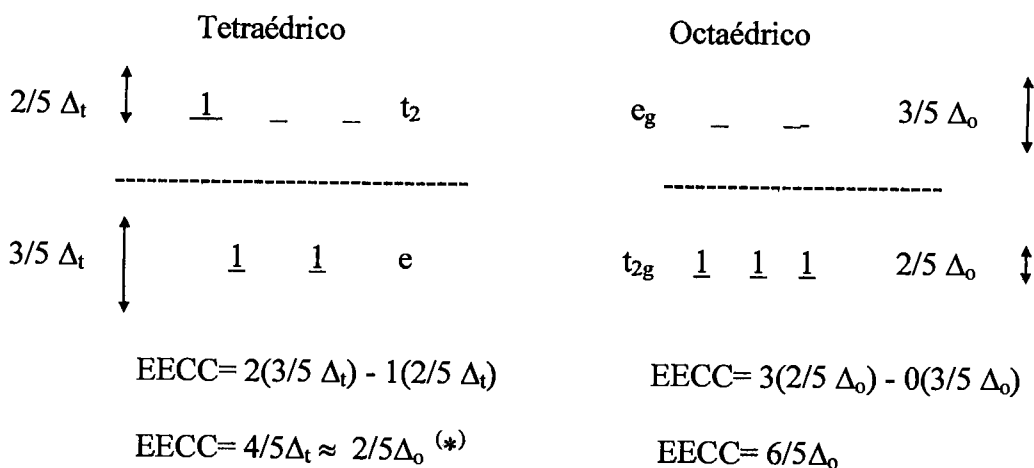
Aparentemente, debe ocurrir como sustitución preferencial la de posiciones octaédricas, dado que las distancias de enlace Fe-O son 1,10 veces mayores (0.206 nm)

que en las tetraédricas (0.187 nm), así como también, atendiendo a que, con número de coordinación 6, cuando la relación  $r_{\text{iónico}} \text{ del metal} / r_{\text{iónico}} \text{ del anión del ligando}$  es del orden de 0.41 – 0.83, se presenta la disposición octaédrica preferencial Davis (1978).

Aplicando la teoría del campo cristalino y el desdoblamiento energético de los orbitales “d” ( $\Delta$ ) en un campo octaédrico o tetraédrico y calculando las energías de estabilización de los respectivos campos cristalinos de los cationes (EECC), se puede dilucidar este criterio (figuras V.3. y V.4.). Así se tiene que:

Al aplicar el efecto Jahn-Teller, se puede explicar que la simetría de un estado fundamental orbitalmente degenerado, se distorsiona respecto a la simetría inicial, dando como resultado una disminución de energía del sistema y por consiguiente, tiene lugar un alargamiento o acortamiento de los enlaces axiales Cartmel et al, (1963).

Para el  $\text{Cr}^{+3}$  ( $3d^3$ ) (figura V.3.):



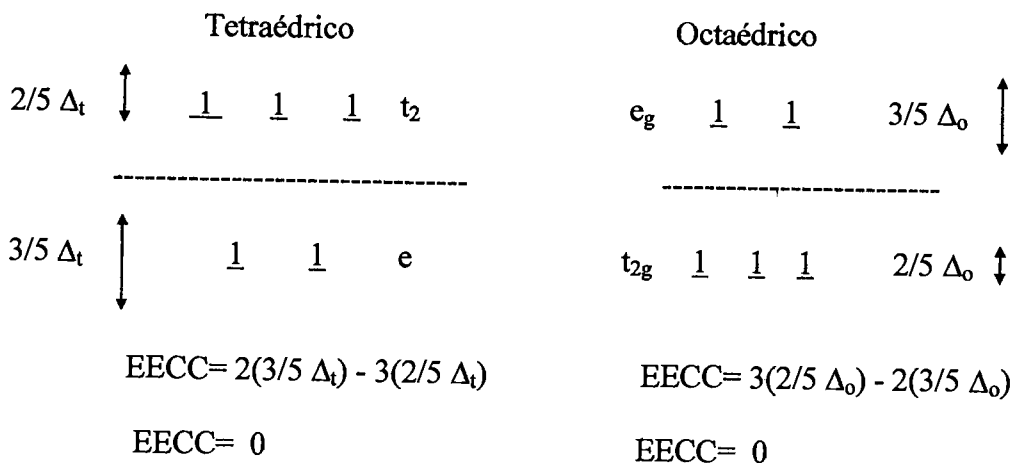
**Figura V.3. Estabilidad del campo cristalino para el  $\text{Cr}^{+3}$ .**

(\*) Dado que la energía de desdoblamiento del campo cristalino  $\Delta$ , es dependiente de la geometría del campo, para un ión en particular y un mismo grupo de ligandos,  $\Delta_o$  es aproximadamente el doble de  $\Delta_t$ , ya que el campo producido en el ión metálico por 4 ligandos dispuestos tetraédricamente es más pequeño que el originado por 6 ligandos, en una cantidad de  $4/9\Delta$ . Davis (1978); Gutiérrez (1985)

Es evidente que  $2/5 \Delta_o < 6/5 \Delta_o$ , lo que indica la preferencia del  $\text{Cr}^{+3}$  por las posiciones octaédricas.



Para el  $\text{Fe}^{+3}$  ( $3d^5$ ) (figura V.4.):



**Figura V.4. Estabilidad del campo cristalino para el  $\text{Fe}^{+3}$ .**

Como se aprecia no muestra preferencia por ninguna de las posiciones.

En el efecto Jahn-Teller “estático”, predomina una forma u otra (octaédrica alargada o acortada axialmente). Considerando la estructura como un modelo puramente electrostático, se puede inferir que para el caso de los iones de los metales divalentes en estudio ( $nd^{10}$ ), en la medida en que se van incorporando al retículo octaédrico, van sustituyendo posiciones de iones  $\text{Fe}^{+2}$  ( $3d^6$ ). Con ello se va produciendo un incremento de la densidad electrónica y por ello un debilitamiento de la interacción con los ligandos a lo largo del eje axial y su alargamiento consecuente. Esto que permite explicar el incremento de las distancias interplanares, incluso para iones de radios semejantes a los del  $\text{Fe}^{2+}$ , como por ejemplo el  $\text{Zn}^{+2}$ , cuyo radio iónico es  $0.74 \text{ \AA}$ . Para el caso del  $\text{Pb}^{+2}$  ( $5d^{10}6p^2$ ), el efecto es netamente mayor por el mayor radio iónico.

Para el caso del ión  $\text{Cr}^{+3}$  ( $3d^3$ ), que sustituye posiciones de iones  $\text{Fe}^{+3}$  ( $3d^6$ ), se produce el efecto contrario de disminución de la densidad electrónica y el acortamiento de las distancias a lo largo del eje axial, por lo que puede explicarse la disminución de los valores de dichas distancias interplanares. El acortamiento del eje axial octaédrico en este caso, deberá propiciar una distorsión en la simetría tetraédrica ocupada también por iones  $\text{Fe}^{+3}$ , lo cual puede explicar la sustitución de estos ( $3d^5$ ) por los iones  $\text{Cr}^{+3}$  ( $3d^3$ ).

## V.6. Valoración de las composiciones químicas y estequiométricas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las ferritas de los cationes obtenidas fueron analizadas por esta técnica en las condiciones que se explicaron. Los resultados se discuten por cada uno de los cationes.

### • FERRITA DE ZINC.

La figura V.5. Presenta el derivatograma que se obtuvo para la composición estequiométrica encontrada en condiciones de máxima eficiencia. Considerando las ferritas como soluciones sólidas del tipo  $n[\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4].m[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ . Se pueden plantear las ecuaciones generales:

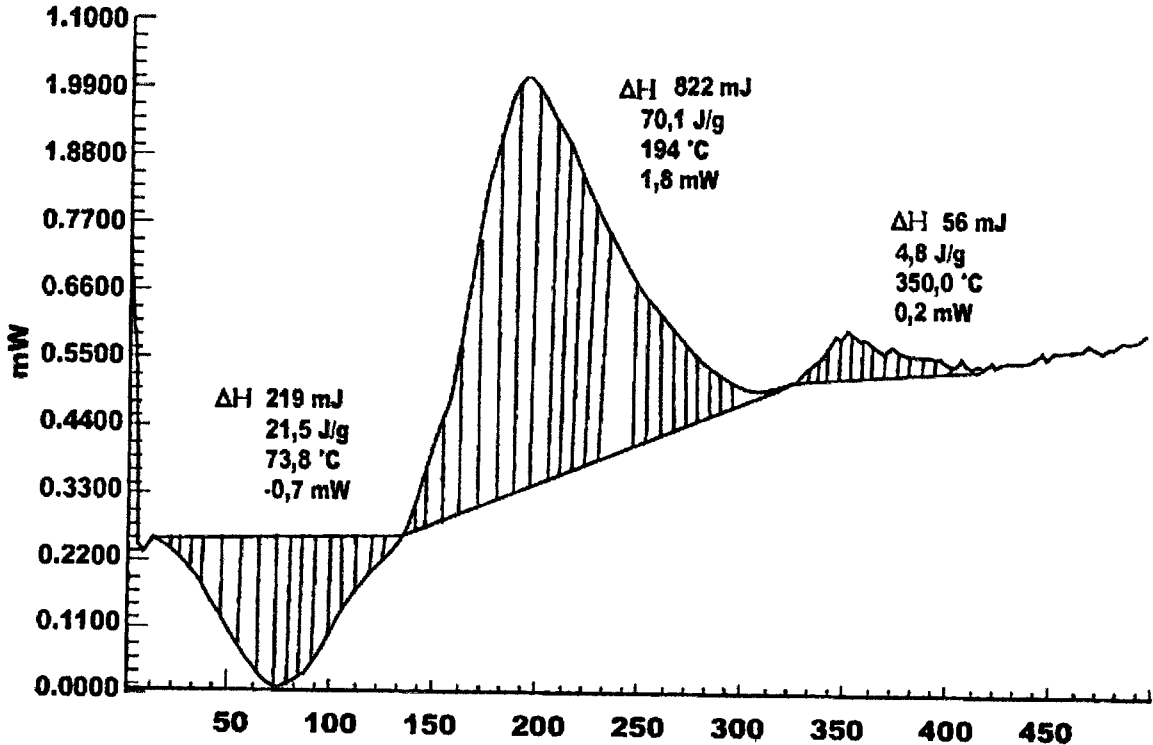
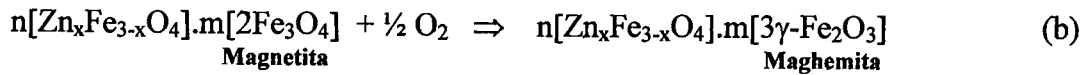


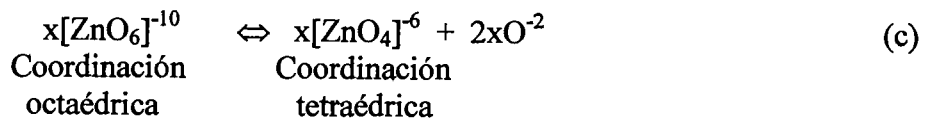
Figura V.5. Derivatograma de la ferrita de Zn. Composición estequiométrica  $\text{Zn}_{0,14}\text{Fe}_{2,86}\text{O}_4$

Como se aprecia, de la ecuación (a), existe una relación de  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]/[\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4]$  (m moles/n moles) y ocurre la transformación de la fase magnetita en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita), en atmósfera de aire a temperaturas entre 195 - 220 °C (primer exopico en la figura V.5.) y que debe producirse según la ecuación siguiente (b):



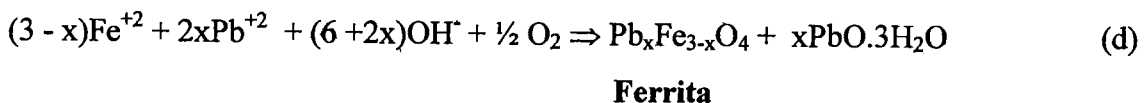
Toda el área integrada del primer exopico desde 150-300°C, se correspondería con la transformación total de la fase magnetita a maghemita.

El exopico que comienza a observarse sobre 320°C y hasta 480°C aproximadamente, pudiera estar asociado a la transformación del óxido de Zn ( $x\text{ZnO}$ ) que aparece en la estructura de la ferrita con una coordinación octaédrica, a una estructura de clase piramidal dihexagonal hemimórfica, donde el  $\text{Zn}^{+2}$  se encuentra tetraédricamente coordinado y que se corresponde a su estructura cristalina más estable:



#### • FERRITA DE PLOMO.

Al analizar el derivatograma de la figura V.6 y atendiendo al difractograma que se obtuvo de esta ferrita (figura V.1.B), donde se refleja la aparente presencia de óxidos hidratados de plomo, se puede inferir que la reacción que deberá tener lugar durante el proceso de formación de ferrita de plomo, se puede representar por:



En donde se puede interpretar que el primer endopico que se observa en el derivatograma, desde temperatura ambiente y hasta unos 140°C, está asociado a la pérdida de humedad del producto, y los otros dos endopicos más pequeños, que son observables desde 240°C y

hasta los 380°C aproximadamente, se corresponderían con la pérdida de las moléculas de agua de cristalización del óxido de plomo hidratado, que ocurre, aparentemente en dos etapas muy próximas.

Resulta válida esta expresión, ya que atendiendo al valor del radio iónico de los iones  $Pb^{+2}$ , es por tanto menos factible su posible inclusión en las posiciones octaédricas de la estructura de la espinela inversa, y en el medio básico en exceso se formaría:



Oxido de Plomo

Hidratado

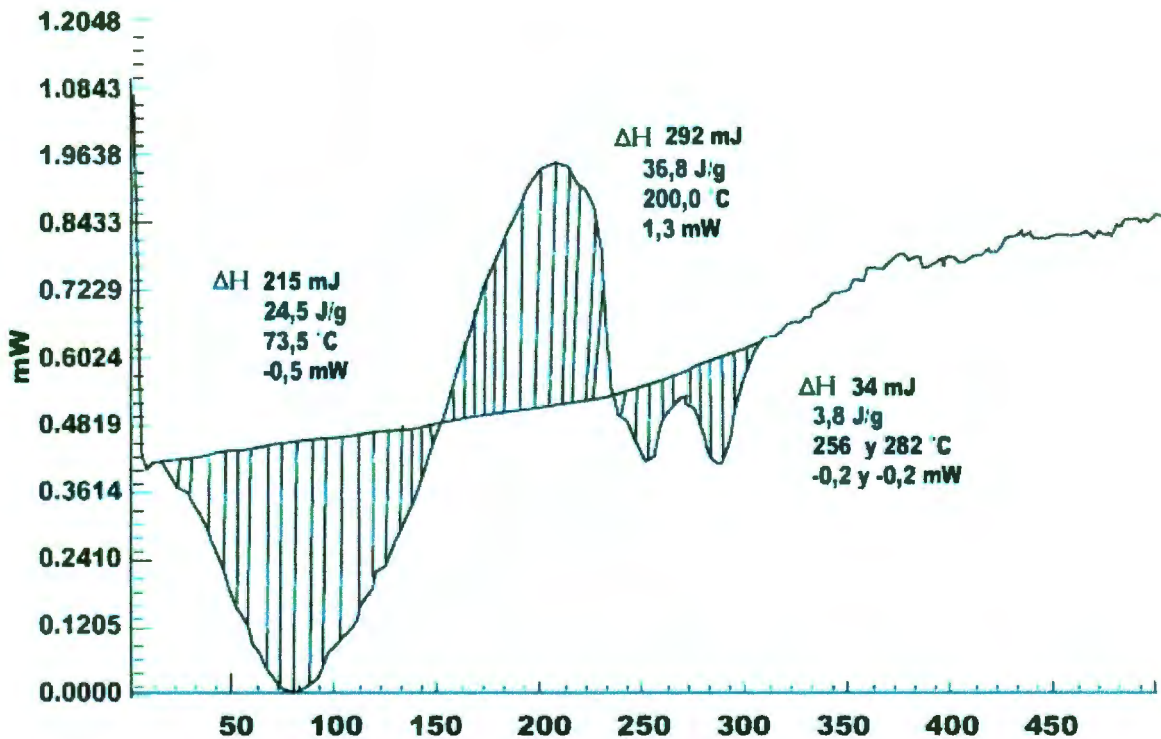
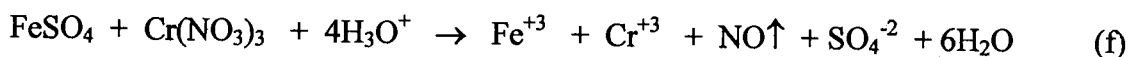


Figura V.6. Derivatograma de la ferritas de plomo. Composición estequiométrica  $Pb_{0.04}Fe_{2.96}O_4$ .

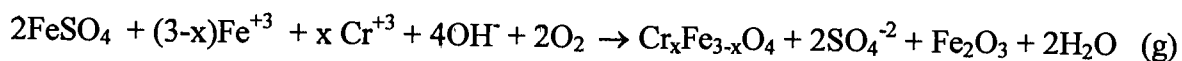
El exopico que aparece en las proximidades de los 200°C se corresponde igualmente a la transformación de magnetita en maghemita, en analogía con la ecuación (b).

• FERRITA DE CROMO.

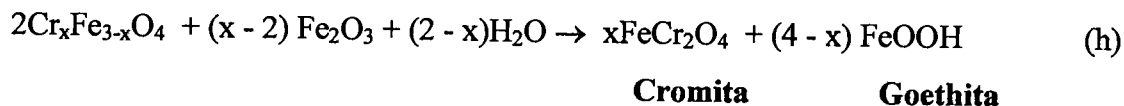
En la figura V.7. Del derivatograma de la ferrita de cromo. Se puede ver claramente la ausencia de exopicos en el rango de temperaturas comprendido entre 150°C y 300°C, que se corresponde con la transformación de magnetita en maghemita. Esto permite tener entonces una más clara definición acerca de los resultados que habían sido discutidos en el apartado de los estudios por DRX, donde se decía identificar la presencia de la fase magnetita. Con este resultado se puede inferir que pudiera tratarse de una estructura de **cromita**. Debemos recordar en este sentido, que los elementos trivalentes como el Cr<sup>+3</sup>, deben formar sólo espinelas normales; Chih-Wen Chen., (1986); Rodgers, (1995); Berry, et al. (1968). Partiendo de este concepto, se debe plantear, que durante la preparación para la obtención de esta ferrita, habiéndose realizado a partir de una disolución de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, puede tener lugar la reacción de oxidación de los iones ferrosos adicionados, durante el proceso de disolución, agitación y termostatación, frente a los iones nitrato en un medio ligeramente ácido. Esto debería ocurrir según:



que posteriormente, en presencia del exceso de FeSO<sub>4</sub> y la adición del NaOH, se obtuvo:



lo que permite justificar la presencia de unas trazas de fase goethita en esta muestra. Durante el calentamiento (en los análisis de DSC), sólo resulta apreciable la pérdida de agua de los citados oxihidróxidos, según:



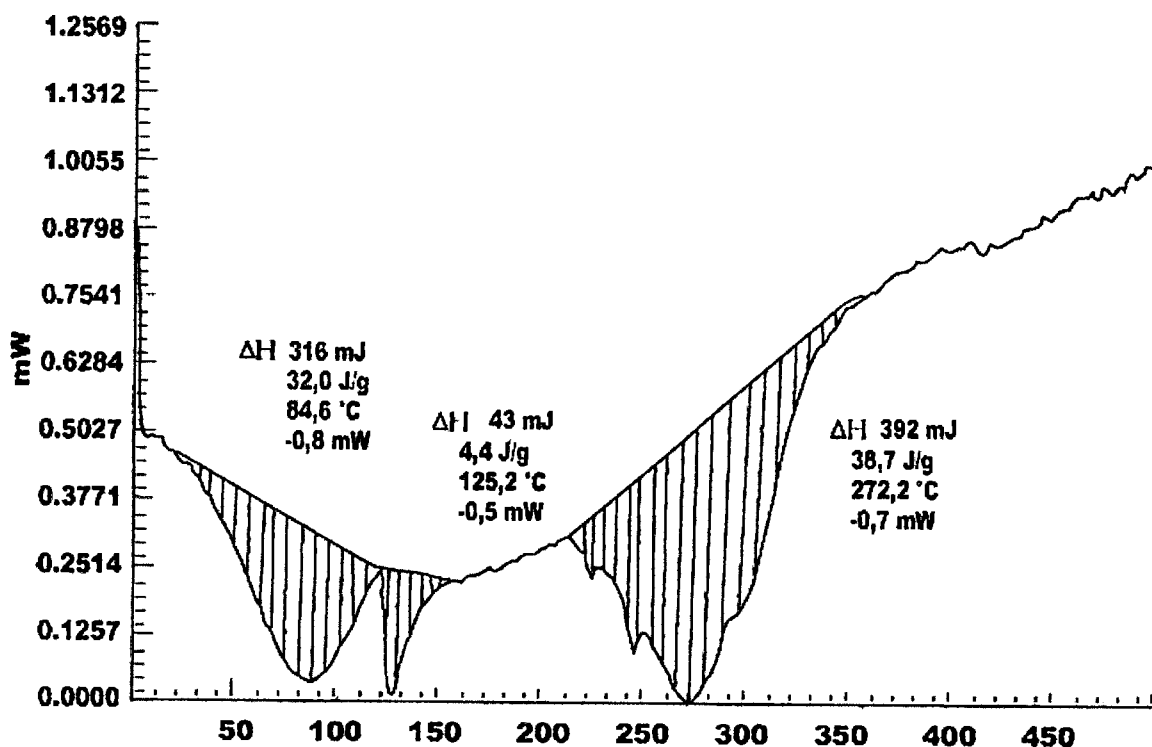


Figura V.7. Derivatograma de la ferrita de Cromo. Composición estequiométrica  $\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{2.83}\text{O}_4$ .

### V.7. Valoración de la composición química y estequiométrica mediante FTIR.

Los resultados de los espectros de Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), en la zona de  $300$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  que aparece en la figura V.8. A, B y C, respectivamente, para las ferritas de zinc, plomo y cromo, muestran tres bandas características de las vibraciones: a)  $M_T\text{-O-M}_O$  ( $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ ), b)  $M_O\text{-O}$  ( $\approx 470\text{ cm}^{-1}$ ) y c)  $M_T\text{-M}_O$  ( $350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), donde  $M_T$  y  $M_O$  se refieren al metal en posición tetraédrica y octaédrica respectivamente.

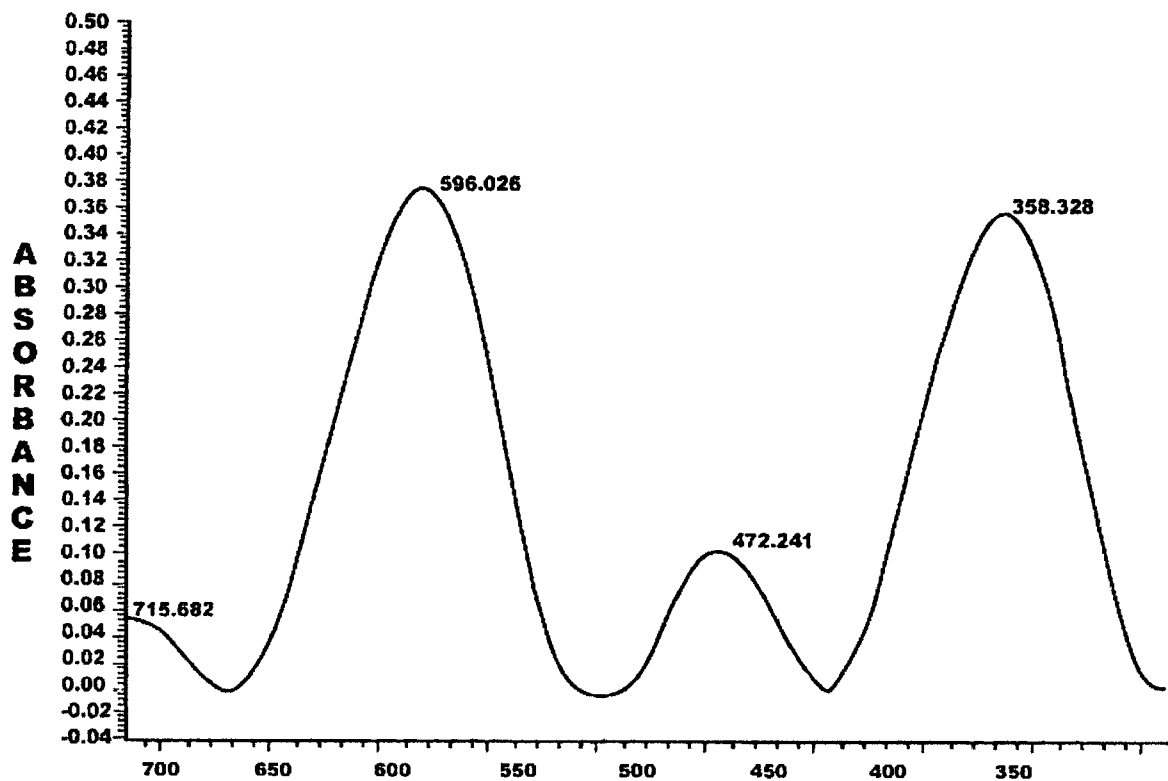


Figura V.8. A) Espectro FTIR de la ferrita de zinc. Composición estequiométrica  $\text{Zn}_{0.14}\text{Fe}_{2.86}\text{O}_4$

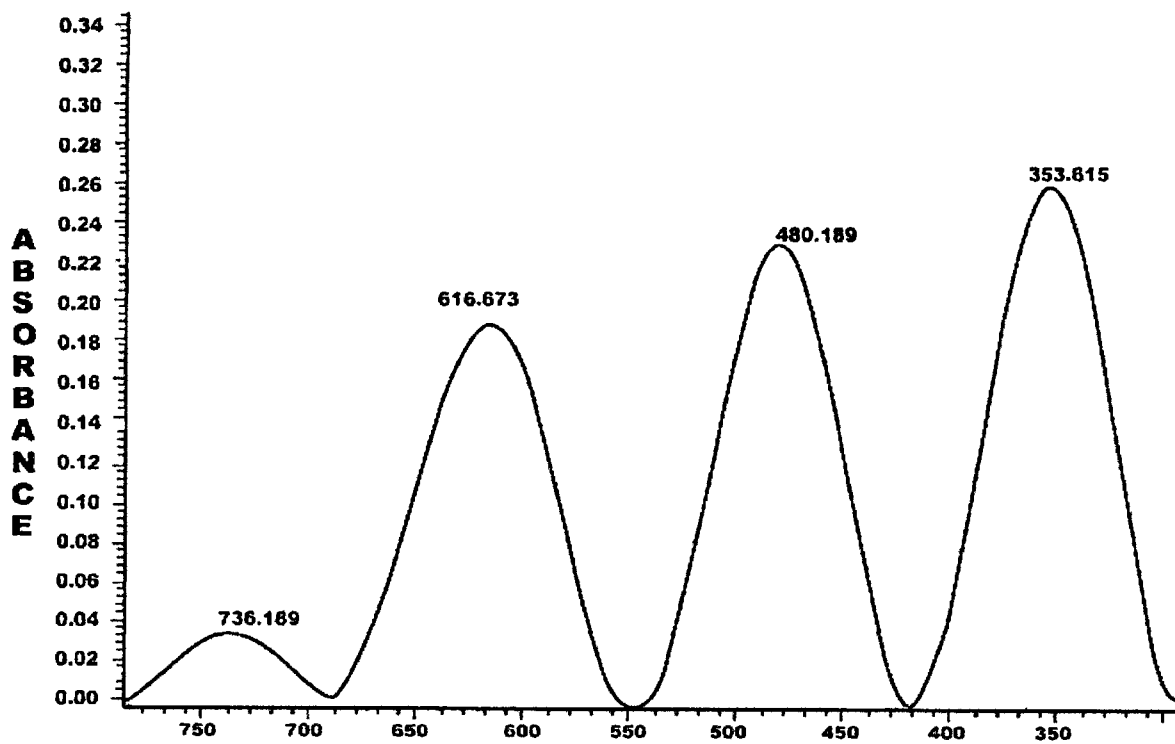


Figura V.8. B) Espectro FTIR de la ferrita de plomo. Composición estequiométrica  $\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$ .

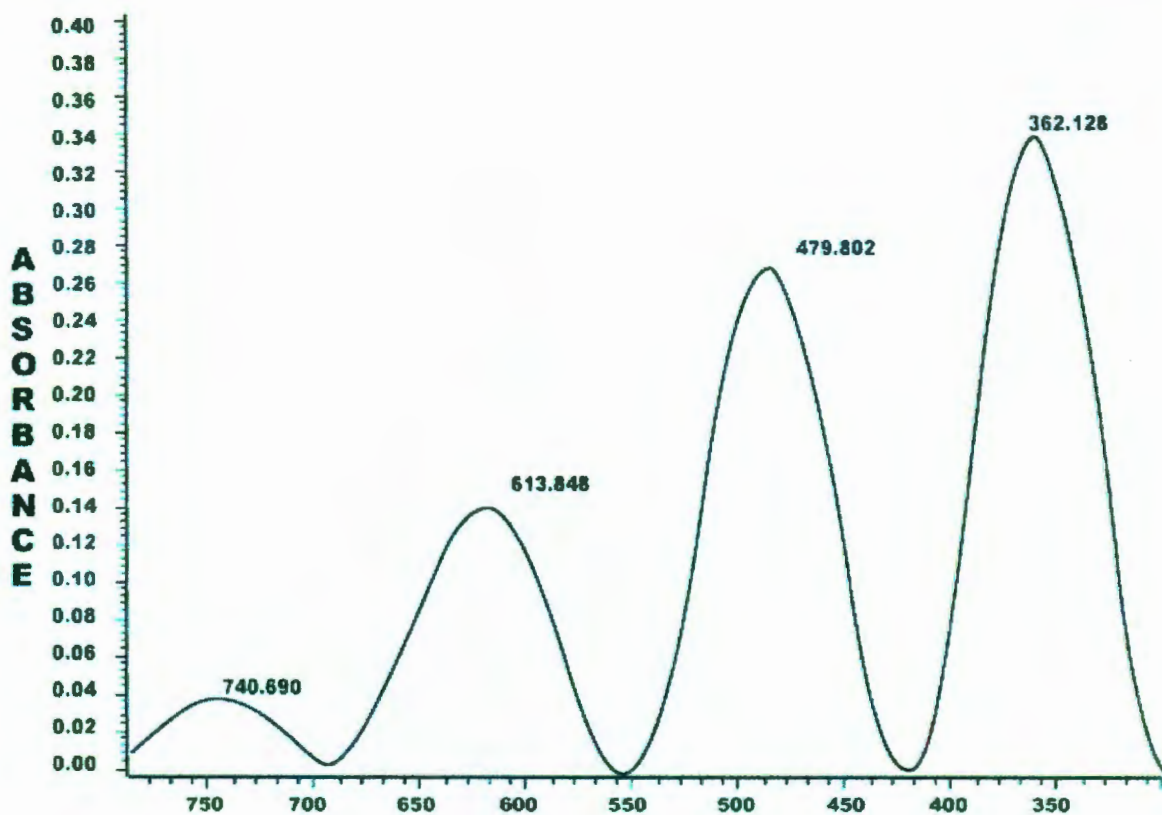


Figura V.8. C) Espectro FTIR de la ferrita de cromo. Composición estequiométrica  $\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{2.83}\text{O}_4$ .

Como se puede apreciar, en los metales divalentes, para las vibraciones del tipo “a”,  $\text{M}_\text{T}\text{-O-M}_\text{O}$ , en el caso del  $\text{Zn}^{2+}$  en la ferrita obtenida, aparece a valores  $596\text{ cm}^{-1}$ , y para el caso del  $\text{Pb}^{2+}$  aparecen a  $616\text{ cm}^{-1}$ , lo que está en correspondencia con el hecho de que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  se han ido incorporando a la estructura de espinela inversa, en posiciones  $\text{M}_\text{O}$  (octaédricas), sustituyendo las posiciones del ión  $\text{Fe}^{+2}$ . Resulta de interés observar que para el plomo aparece esta señal desplazada a números de onda ligeramente mayores, lo que se explica porque se produce marcadamente el efecto Jahn-Teller “estático”, predominando la forma octaédrica alargada.

Para las vibraciones del tipo “b”,  $\text{M}_\text{O}\text{-O}$ , también se aprecia la señal del  $\text{Zn}^{2+}$  a  $472\text{ cm}^{-1}$  en tanto que para el plomo aparece mas desplazada ( $480\text{ cm}^{-1}$ ). Por último, en las vibraciones del tipo “c”,  $\text{M}_\text{T}\text{-M}_\text{O}$ , se puede señalar que se aprecia un desplazamiento a valores mayores de números de onda en el sentido contrario, por ejemplo, a  $358\text{ cm}^{-1}$  para



el zinc y para el plomo a  $353\text{ cm}^{-1}$ , lo que se corresponde con un acotamiento en el eje axial para el caso de la ferrita de plomo.

Para la muestra de ferrita de cromo, metal trivalente, se puede apreciar, como para las vibraciones del tipo “a”,  $M_T\text{-O-M}_O$ , está desplazada a valores más altos de  $613\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica un alargamiento axial. Es justamente todo lo contrario que habíamos observado para los dos casos anteriores de metales divalentes. Esto puede ser explicado también por la consideración de que en este caso se forman espinelas de tipo normal, y por tanto en posiciones octaédricas se van colocando iones de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  mientras que en posiciones  $M_T$  (Tetraédricas) se coloca el ión  $\text{Fe}^{+2}$ .

Para las vibraciones del tipo “b”,  $M_O\text{-O}$ , se puede apreciar que la banda permanece casi inalterable entre a  $479\text{ cm}^{-1}$ , se debe hacer notar que en este caso, los iones  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  poseen radios iónicos similares, por ello este tipo de vibración  $M_O\text{-O}$  será de orden similar. Por último, en las vibraciones del tipo “c”,  $M_T\text{-M}_O$ , se debe señalar que se aprecia un valor de  $362\text{ cm}^{-1}$ , ligeramente mayor que en los metales divalentes.

## **V.8. Valoración de la composición química y estequiométrica mediante Microscopía Electrónica de Barrido.**

De manera análoga se evaluó por MEB las ferritas de cationes individuales de  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Cr}^{+2}$ . Del estudio morfológico se pudo observar para todas las muestras, partículas de ferritas más o menos grandes, depositadas sobre otras de menor tamaño, que pudieran corresponder a óxidos u oxihidróxidos de hierro, de apariencia gelatinosa, y que pudieran ser considerados como precursores de la estructura cristalina de las ferritas.

Para el caso de la ferrita de  $\text{Zn}^{+2}$ , se aprecian cristales más o menos grandes, que evidencian la heterogeneidad del tamaño de las partículas. En las microfotografías de la Figura V.9 A, B y C se pueden notar estas observaciones para las ferritas de zinc, plomo y cromo respectivamente.

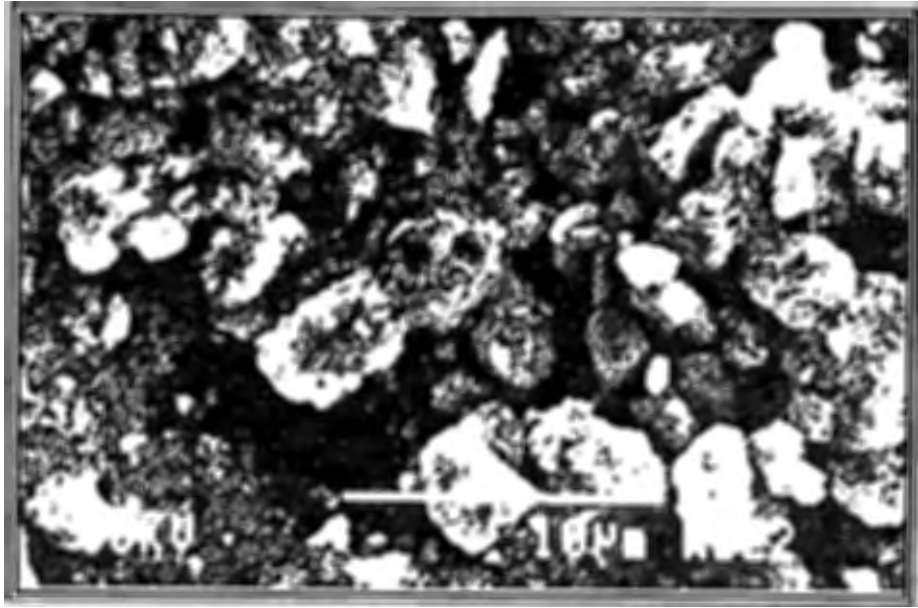


Figura V.9.A). Microfotografía de la ferrita de zinc.

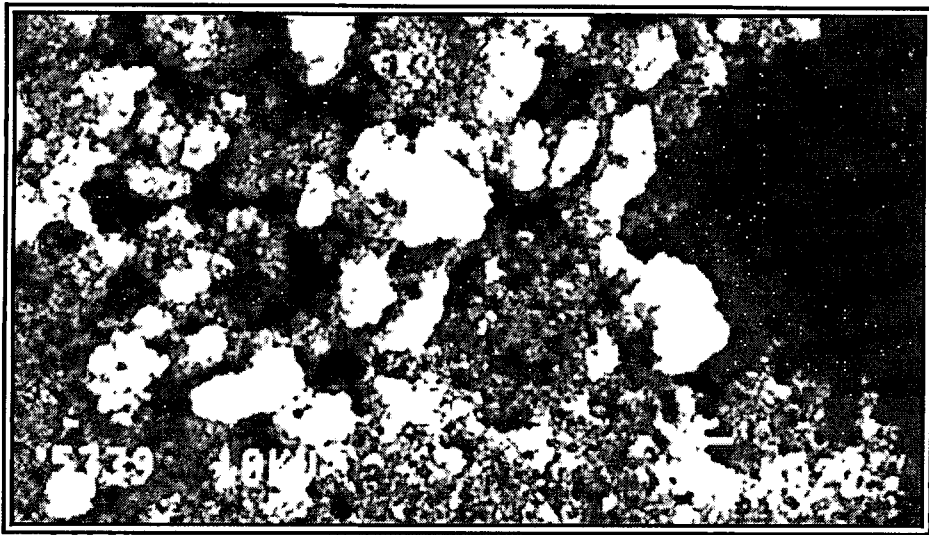


Figura V. 9.B). Microfotografía de la ferrita de plomo.

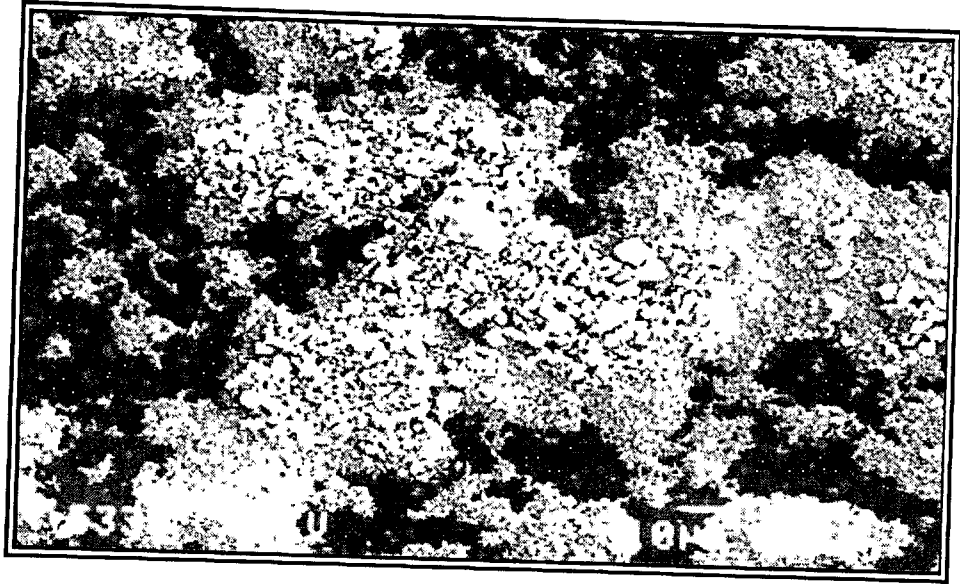


Figura V. 9.C). Microfotografía de la ferrita de cromo.

### V.9. Evaluaciones de la Permeabilidad Magnética.

Los resultados de las evaluaciones de permeabilidad magnética de las ferritas obtenidas se observan en el cuadro V.7 A, B y C para cada una de las ferritas de zinc, plomo y cromo respectivamente. El cuadro muestra una sensible permeabilidad magnética en todos los casos, aunque mucho más baja que para una magnetita pura (96.0 kHz). Destacan en los cuadros los valores correspondientes a la serie del experimento 4, coincidiendo con los resultados de mayor eficacia de la depuración, lo que permite corroborar que las condiciones óptimas para el proceso son las anteriormente señaladas.

Según las series experimentales se lograron obtener valores de permeabilidades magnéticas para las ferritas de zinc desde un mínimo de 4.82 hasta 88.74 kHz; para las ferritas de plomo desde 6.33 hasta 57.79 kHz y en el caso de las ferritas de cromo desde 10.33 hasta 48.86 kHz.

**Cuadro V.7. A) Resultados de la Permeabilidad Magnética en las ferritas de zinc.**

	Permeabilidad Adimensional	Permeabilidad Absoluta mV	Permeabilidad Absoluta kHz	% Desviación Estándar
Vacío	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	52.14	123.53	38.70	5.71
1.2	35.43	81.91	39.62	
2.1	37.13	55.49	45.40	8.56
2.2	48.41	66.41	47.69	
3.1	36.75	49.22	41.50	34.25
3.2	29.25	39.71	33.71	
4.1	77.00	104.53	88.74	0.29
4.2	68.61	104.20	88.46	
5.1	17.14	39.84	19.26	8.56
5.2	13.11	29.88	14.45	
6.1	5.04	9.98	4.82	25.69
6.2	17.14	39.84	19.26	
7.1	30.02	40.98	25.41	14.27
7.2	23.20	54.77	26.49	
8.1	21.18	49.79	24.08	2.85
8.2	17.14	39.84	19.26	

**Cuadro V.7. B) Resultados de la Permeabilidad Magnética en las ferritas de plomo.**

	Permeabilidad Adimensional	Permeabilidad Absoluta mV	Permeabilidad Absoluta kHz	% Desviación Estándar
Vacío	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	25.22	59.75	28.90	5.86
1.2	17.14	39.84	19.26	
2.1	33.29	49.76	38.53	11.06
2.2	45.40	59.55	52.98	
3.1	47.69	49.18	40.35	18.69
3.2	37.96	41.22	37.39	
4.1	49.34	61.00	57.49	0.84
4.2	49.43	61.86	57.79	
5.1	16.11	37.54	20.15	8.78
5.2	12.57	30.22	17.33	
6.1	4.28	9.77	6.33	24.86
6.2	9.52	30.18	18.12	
7.1	27.14	33.55	20.18	13.87
7.2	26.40	33.00	23.68	
8.1	14.69	28.67	19.81	3.56
8.2	17.23	30.42	20.33	

**Cuadro V.7. C) Resultados de la Permeabilidad Magnética en las ferritas de cromo.**

	Permeabilidad Adimensional	Permeabilidad Absoluta mV	Permeabilidad Absoluta kHz	% Desviación Estándar
Vacío	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	30.02	59.89	27.16	4.97
1.2	23.20	44.12	20.14	
2.1	37.66	60.43	42.15	3.26
2.2	39.61	64.12	44.97	
3.1	29.87	33.26	27.19	5.07
3.2	30.12	35.18	30.09	
4.1	42.78	57.65	<b>48.13</b>	1.09
4.2	46.05	57.06	<b>48.86</b>	
5.1	33.55	49.22	38.52	9.34
5.2	33.08	39.71	52.94	
6.1	7.89	22.68	10.33	28.04
6.2	18.47	30.02	20.48	
7.1	23.38	29.87	22.15	11.57
7.2	30.15	33.44	27.84	
8.1	30.58	40.98	35.12	4.77
8.2	36.84	54.77	40.02	

Vale la pena observar como se logran obtener permeabilidades relativas que confirman el carácter magnético de estos sólidos ferríticos pero por otra parte es interesante observar que en el caso de los metales divalentes  $Zn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  se presentan valores muy bajos y a su vez los mas altos para el zinc en tanto se acorta este intervalo para el plomo. Resulta lógico que la ferrita de plomo presente en sus condiciones óptimas menor carácter ferrimagnético que la ferrita de zinc dada la posible presencia de óxidos de plomo en el sólido, como ya se discutió. Así mismo se aprecia que para la ferrita de cromo también se acorte este intervalo y que su máximo valor de permeabilidad sea mucho mas bajo, lo cual puede estar en concordancia con que se está en presencia de formas de cromita (espinelas normales) y no en presencia de ferrita de cromo (espinela inversa), la primera con menor carácter magnético que la segunda.

## VI.1. Conclusiones.

1. Se ha puesto a punto un proceso de depuración de aguas residuales contaminadas con iones de zinc, plomo y cromo, por el método de formación de ferritas in situ. Se han optimizado las variables operacionales que intervienen en dicho proceso y que pueden influir en la eficacia del mismo, como son: flujo de aire, velocidad de agitación, temperatura, tiempo y concentración de la especie metálica en cuestión, y aprovechado los valores de las variables químicas encontradas en trabajo preliminares, se proponen como condiciones de trabajo óptimas:

<b>Flujo de aire.....</b>	<b>20 L/min</b>
<b>Velocidad de agitación.....</b>	<b>530 r.p.m.</b>
<b>Temperatura.....</b>	<b>60°C</b>
<b>Tiempo.....</b>	<b>60 minutos</b>
<b>Concentración del <math>Me^{2+}</math>....</b>	<b>500 mg/L</b>
<b>Relación <math>[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]</math>.....</b>	<b>15</b>
<b>pH .....</b>	<b>10.0±0.4 (recomendado de trabajos anteriores)</b>

2. En las condiciones propuestas se alcanzó, en todos los casos, una eficacia en la depuración y eliminación de los metales en estudio y contenidos en las aguas, del orden del 99.9 %. Además se obtuvieron residuos sólidos de tipo ferríticos con propiedades magnéticas elevadas (altos valores de permeabilidad magnética y buena estabilidad).

3. Las composiciones químicas y estequiométricas de los sólidos ferríticos que se obtuvieron en el proceso, son dependientes de la relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  así como del valor de los radios iónicos de las especies presentes. Se han obtenido las composiciones químicas y estequiométricas siguientes, así como los pesos moleculares para cada uno de los compuestos obtenidos en las condiciones optimizadas:

<b>Fórmula</b>	<b>Peso Molecular</b>
<b>Zn<sub>0.14</sub>Fe<sub>2.86</sub> O<sub>4</sub></b>	<b>232.873</b>
<b>Pb<sub>0.04</sub>Fe<sub>2.96</sub> O<sub>4</sub></b>	<b>237.593</b>
<b>Cr<sub>0.17</sub>Fe<sub>2.83</sub> O<sub>4</sub></b>	<b>230.884</b>

4. Todas las estructuras de los compuestos sólidos obtenidos son espinelas. Inversas para el caso de los metales divalentes como el zinc y el plomo y de tipo normal para el caso de metales trivalentes como el  $\text{Cr}^{+3}$ . Estas conclusiones están soportadas por los resultados de técnicas como DSC, FTIR, MEB.

## **VI.2. Recomendaciones.**

De todo este estudio se ha podido demostrar que es factible la eliminación de metales tóxicos presentes en altas concentraciones en medios acuosos contaminados. Por ello se recomienda que en futuros trabajos se continúen evaluando las posibilidades de eliminar otros metales de los medios acuosos contaminados. En este sentido se recomienda evaluar metales como el manganeso, presente en aguas residuales de la minería.

También se recomienda que se realicen trabajos posteriores para evaluar la estabilidad de los sólidos ferríticos que se han obtenido por estudios de extracciones secuenciales selectivas de los metales tóxicos a fin de corroborar que pueden ser depositados en vertederos controlados sin peligro de lixiviación.

## VII. LITERATURA CITADA

- Albergoni, V and Piccini, E. 1983. Trace - element speciation in surface waters. Leppard G. G. Editor, Plenum Press. New York. p. 159 - 176.
- Amer, M. A. 1995. Mössbauer, Infrared and X-Ray studies of the Mn-Zn ferrites. *Physica Status Solidi. A-Applied Research*. Vol. 151. Iss. 1. p. 205-214.
- Avotins, P. V. 1975. Adsorption and coprecipitation studies of mercury on hydrous iron oxides. Ph. D. Thesis Stanford University. California.
- B.O.E. del 8 de Agosto de 1985. Ley 29 de 1985. Ley de Aguas. Vigente desde el 13.08.85. p. 25 123.
- B.O.E. N° 226 del 20 de Septiembre de 1990. Reglamentación Técnico-sanitaria para el abastecimiento y Control de la Calidad de las Aguas Potables de Consumo Público. Real Decreto 1338.
- Bagul, A. G.; Deshpande, C. E.; Shrotri, J. J.; Kulkarni, S.D.; Nigan, I.; Date, S. K. 1992. Chemical processing of hexagonal Sr - ferrite. Effect of mode of washing and filtration on the magnetic parameters. *Indian J. Chem.* Vol. 31. Iss. 9. p.661 - 665.
- Barrado, E.; Pardo, R.; Vega, M.; Prieto, F.; Toral, Y. 1996. (a). Especiación de lodos de "ferritas" obtenidos en la depuración de aguas residuales de laboratorios docentes. *Memorias. X Encontro Luso - Galego de química. Química fina e aplicada. Secc. 8., 8-20.*
- Barrado, E. Orueta, A. M. Prieto, F. Castrillejo, Y. Pardo, R 1996. (b). Purificación en reactores discontinuos de aguas residuales de laboratorios mediante formación de "ferritas". *Estabilidad de los sólidos. VIII J.A.I. Barcelona, España.*
- Barrado, E. Ruiperez, M. Pardo, R. Vega, M. Medina, J. 1996. (c). Application of the Taguchi experimental desing to the removal of toxic metals from waste water by precipitation as magnetic ferrites. *Anal. Lett.* Vol. 29. Iss. 4. p. 613 -633.
- Barrado, E. Vega, M. Pardo, R. del Valle, J. L. Grande, P. 1996. (d). Optimization of a chemical laboratory wastewater method by use of a Taguchi parameter desing. *Water Research.* Vol. 30. Iss. 8-10. p.2309-2314.
- Barrado, E.; F. Prieto, M. Vega and F. Fdez-Polanco. 1998. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation. *WATER RESEARCH*, Netherlands, 32 (10) (Octubre), p.3055-3062.
- Barrado, E.; F. Prieto, M. Vega, R. Pardo and J. Medina. 2000. Characterisation and Electrochemical behaviour of a copper ferrite obtained by *in situ* precipitation from aqueous solutions. *ELECTROANALYSIS*, (Germany) 12 (5), pp. 383-389



- Barrado E., F. Prieto, F. Garay, J. Medina, and M. Vega. 2001. Chemical and Electrochemical characterization of cobalt bearing ferrites originating from the purification of cobalt containing wastewater. PORTUGALIE ELECTROCHEMICA ACTA. Portugal . Vol. 19. p.p. 209-219.
- Bayne, C. Rubin, Y. 1986. Practical experimental desing and optimization methods for Chemists. Publishers Inc, pp. 36.
- Belazio, A. U.; Davidson, C. M.; Keating, G. E.; Littlejohn, D. 1995. Determiration and speciation og heavy - metal in sediments from Cumbrian coast, N. W. England, U. K. J. Anal. Spectrometry. Vol. 10. Iss. 3. p. 233 - 240.
- Benjamin, M. M. 1978. Effects of competing metals and complexing ligands on trace metals adsorption at the oxide/solution interface. Ph. D. Thesis Stanford University. California, pp. 32
- Benjamin, M. M.; Hayes, K. F.; Leckie, J. O. 1982. Removal of toxic metals from power - generation wastwatreams by adsorption and coprecipitation. Vol. 54. Iss. 11. p.1472 - 1481.
- Benjamin, M. M.; Leckie, J. O. 1981. Conceptual model for metal - ligand surface interaction during adsorption. Eviron. Sci. Technol. Vol. 15. p.1050-1057.
- Berman, E. E. 1979. Toxic metals and their analysis. Heyden. New York. p. 65-82
- Berry, L. G; Mason, B. 1968. Mineralogía. Cap. III-IV. Cristalografía. Editorial Aguilar. Valencia. p. 95-100; 120; 391-392.
- Blazy, P. 1978. El beneficio de los minerales. Segunda parte. Cap. II Métodos basados en el magnetismo. Edit. Rocas y Minerales. P. 163-184.
- Blums, E. Chukhrov, A.Y. 1993. Separation processes in polydisperse magnetic fluids. J. Mag. Mag. Mater. Vol. 122. Iss. 1-3. p.110-114.
- Bobrowski, A. Gawlicki, M. Matolepszy, J. 1997. Analytical evaluation of immobilization of heavy metals in cement matrices. Environ. Sci. Technol. Vol. 31. Iss. 3. p.745-749.
- Borisova, N. M.; Golubenko, Z. V.; Kuzmicheva, T. G.; Olkovich, L. P.; Shabatin, V. P. 1992. Optimization principles for preparation methods and properties of fine ferrite materials. J. Mag. Mag. Mater. Vol. 114. Iss. 3. p.317 - 328.
- Boughriet, A.; Wartel, M.; Condiér, C.; Douez, C.; Deram, L.; Martin, E.; Ouddare, B.; Chamley, H.; Recourt, P. 1994. Chemical speciation of some particulate elements in the english - channel and impact og human activities on the magnetic - behavior of suspended mater. Marine Pollution Bulletin. Vol. 28. Iss. 9. P. 541 - 546.

- Box, H. Hunter, B. 1983. *Estadística para Investigadores* Editorial Reverté. Barcelona España, pp. 53.
- Brown, S. S. 1977. *Clinical Chemistry and Chemical Toxicology*. Elsevier. Amsterdam. p.16-21.
- Campanella, L.; Dorazio, D.; Petronio, B. M.; Pietrantonio, E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Anal. Chim. Acta*. Vol. 309. Iss: 1 - 3. p. 387 - 393.
- Carmichael, R.S., 1984. *Practical Handbook of Physical properties of rocks and minerals*, Section IV. p.303 - 334.
- Cartmel, E.; Fowles, G. W. A. 1963. *Valencia y Estructura Molecular*. Edit. Reverté S.A. Madrid. P. 171-203.
- Chen, W. Y.; Anderson, P. R.; Holsen, T. M. 1991. Recovery and recycle of metals from wastewater with a magnetic - based adsorption process. *Resear. J. W. P. C. F.* Vol. 63. Iss. 7. p. 958 - 964.
- Cheong, J. H.; Lee, K.J. 1996. Removal of Co(II) ions from aqueous solution by ferrite process. *Separation Science and Technology*. Vol. 31. Iss. 8. p. 1137 - 1160.
- Chien, Y. T.; Ko, Y. Ch. 1991 Dependence of magnetic properties of Mn-Zn ferrites on the degree of calcination. *J. Mater. Sci.* Vol. 26. p.5859 - 5864.
- Chih-Wen Chen. 1986. *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*. Dover Publications, inc. p. 410.
- Choung, J. W. Xu, Z. Finch, J. A. 1999. Role of Complexing Agents in Ferrite Formation under Ambient Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38, P. 4689-4693
- Coetzee, P. P.; Gows, K.; Pluddemann, S.; Yacoby, M; Howell, S. 1995. Evaluation of sequential extraction procedure for metal speciation in model sediments. *Water. S. A.* Vol. 21. Iss. 1. P. 51 - 60.
- Crawford, R. J.; Harding, I. H.; Mainwaring, D. E. 1993. Adsorption and coprecipitation of single heavy - metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir*. Vol. 19. Iss. 11. p. 3050 - 3056.
- Crawford, R. J.; Harding, I. H.; Mainwaring, D. E. 1993. Adsorption and coprecipitation of multiple heavy - metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir*. Vol. 19. Iss. p. 3057 - 3062.
- Crawford, R. J.; Harding, I. H.; Mainwaring, D. E. 1993. Adsorption and coprecipitation of single heavy - metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir*. Vol. 19. Iss. 11. p. 3050 - 3056.

- Das, A. K.; Chakraborty, R.; Cervera, M. L.; de la Guardia, M. 1995. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*. Vol. 42. p. 1031 - 1039.
- Davis, J. A.; Leckie, J. O. 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 12. p. 1309 - 1315.
- De Latour, C. 1976. Seeding Principles of High Gradient Magnetic Separation. *J. Am. Waste Works Assoc.* Vol. 68. P.443.
- Directiva 80/778 del 15 de Julio. 1980. Calidad de las Aguas destinadas al Consumo Humano Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Nº L - 229, 30.08.80.
- Domingo, C.; Rodríguez - Clemente, R.; Blesa, M. A. 1991. The pathways to spinel iron - oxides by oxidation of iron (II) in basic media. *Materials Research Bull.* Vol. 26. Iss. 1. p. 47 - 55.
- Edwards, M.; Benjamin, M. 1989. Adsorptive filtration used coated sand: a new approach for treatment of metal - bearing wastw. *Water Pollut. Control Fed.* Vol. 61. p. 1523.
- Farley, K. J.; Dzombak, D. A.; Morel, F. M. 1985. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 106. p. 226 - 242.
- Fendorf, S. Eick, M. J. Grossl, P. Sparks, D. L. 1997. Arsenate and Chromate retention mechanisms on Goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31. Iss. 2. p.315-320.
- Ferguson, J. E. 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and Health effects. Pergamon Press Oxford. p.p. 211 - 212.
- Fiedler, H. D.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Rauret, G.; Quevauviller, P.; Ure, A. M. and Muntan, H. 1994. Study of the stability of extractable trace - metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst.* Vol. 119. Iss. 6. p. 1109 - 1114.
- Florence, T.M, 1992. Trace element speciation by anodic-stripping voltammetry, *Analyst*, Vol. 117, Iss. 3, p. 551-553.
- Gadde, R.; Laitinen, H. 1974. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Anal. Chem.* Vol. 46. p. 2022.
- Grande, P. A. 1993. Optimización de un método de purificación de aguas residuales de laboratorios químicos mediante un diseño de parámetros de Taguchi. Trabajo de Licenciatura. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias.
- Grey, Y. E. Callomb, A. Obradors, X. 1991. The crystal-structure of a new quaternary ferrite  $Ba_{12}Fe_{28}Ti_{15}O_{84}$ . *J. Solid. State Chem.* Vol. 91. Iss. 1. p. 131-139.

- Guthrie B. E. 1982. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Elsevier. Amsterdam. P.225-244.
- Gutiérrez, E. 1985 Química Inorgánica. Oxidos Mixtos. Editorial Reverté. Barcelona, p. 729-738.
- Halikia, T.; Milona, E. 1994. Kinetic study of the solid state reaction between alpha Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO for Zinc ferrite formation. Canadian metallurgical quaterly. Vol. 33. Iss. 2. p. 99 - 109.
- Hannay, N. B. 1971. Química del estado sólido. Editorial Alhambra, Barcelona. p. 256.
- Helena, B. 1996. Hidroquímica y contaminación de las aguas subterráneas de un acuífero aluvial al norte de Valladolid. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias. p.212-213.
- Helena, B.; Fernández, L.; Pardo, R.; Barrado, E.; Vega, M. y Fernández, J. M. 1995. Características Hidroquímicas del acuífero aluvial del río Pisuerga al Norte de Valladolid. VI Seminario de Hidrogeología. Vol. XX. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos. Asoc. española de Hidrogeología Subterránea. (Eds.) Sevilla. p. 95 - 106.
- Hencl, V. 1991. Detoxication of effluents containing heavy and other metals. Patent Reg. N° 07/81462. USA. And Patent Reg. N° PV. 00868-92. CSFR.
- Hencl, V.; Mucha, P.; Orlikova, A.; Leskova, D. 1995. Utilization of ferrites for water treatment. Wat. Res. Vol. 29. Iss. 1. p.383 - 385.
- Hirner, A. V. 1992. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. Intern, J. Environ. Anal. Chem. Vol. 46. p. 77 - 85.
- Inaba, H. 1995. Nonsstoichiometry and its effect on the magnetic properties of manganese - zinc ferrite. J. Am. Ceramic Soc. Vol. 78. Iss. 11. p.2907 - 2912.
- Ishigurre, K.; Hanzawa, Y.; Dinov, K.; Hiroishi, D.; Matura, C. 1994. Solubility of nickel ferrite and interaction of nickel ion with magnetite particles in high - temperature water. Chemistry in water reactors. Operating experience and new developments. Proceedings of the internatinal conference. Vol. 1 - 2. p.148 - 152.
- Ito, K.; Kansaki, T.; Tamaura, Y.; Katsura, T. 1981. Formation of Al - bearing ferrite in aqueous suspension by air oxidation. J. C. S. Dalton. Vol. 342. Iss. 1. p. 2217 - 2219.
- Jang, Yi, Yoo, Hi, 1996. Phase-Stability and Ionic Transference Number of a Ferrite spinel, Mn<sub>0,54</sub>Zn<sub>0,35</sub>Fe<sub>2,11</sub>O<sub>4</sub>, Solid State Ionics, Vol. 84, Iss. 1-2, p. 77-88

- Kanzaki, T.; Kikuchi, K.; Sato, M.; Nagai, K.; Oowada, T.; Onozuka, H.; Kitayama, K. 1996. Formation of Mn - bearing and Mn-Zn- bearing ferrites by oxidation of aqueous suspensions and analysis of their cation distributions. *Journal of electro spectroscopy and related phenomena*. Vol. 77. Iss. 3. p. 221 - 232.
- Katsura, T.; Tamaura, Y.; Chyo, G. S. 1979. The formation of the oxidized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> solid solution by the air oxidation of the aqueous suspension. *Bull. Chem. Soc. Jap.* Vol. 52. p. 96.
- Katsura, T.; Tamaura, Y.; Terada, H. 1977. Treatment of the laboratory waste waters by the magnetic separation process. *Industrial Water*. Vol. 233. Iss. 4. p.16.
- Kiyama, M. Takada, T. 1980. The formation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the air oxidation of aqueous suspension. *Ferrite: Proceedings of the International Conference, Kyoto*. p. 11-15.
- Kolarik, L. O. 1983. Color and turbidity removal with reusable magnetic particle IV. Alkali activated magnetite - a new solid reusable coagulant - adsorbent. *Wat. Res.* Vol. 17. p. 141 -147.
- Krenkel, P. A. 1975. *Heavy metals in the aquatic environment*" Pergamon Press. Oxford, pp. 136.
- Labroo, S. Park, J. Y. Kearney, R. J. Yeh, W. J. 1993. Mechanism of magnetic separation of fine Y-Ba-Cu-O powders in a fluidized bed. *Cryogenics*. Vol. 33. Iss. 11. p.1063-1065.
- Laffitte, M. 1967. *Cours de Chimie Minerale*. Gautier-Villars/Dunod, Paris, p.278.
- Laxen, D. P.; Harrison, R. M. 1983. Physico-Chemical speciation of selected metals in the treated effluent of a lead - acid battery manufacturer and in the receiving river. *Wat. Res.* Vol. 17. p. 71 - 80.
- Li, X. D.; Cole, B. J.; Ramsey, M. H.; Thorton, I. 1995. Chemical partitioning of the new national institute of standards and technology standard reference materials (SRM - 2709 - 2711) by sequential extraction using inductively - coupled plasma - atomic emission - spectrometry. *Analyst*. Vol. 120. Iss. 5. p. 1415 - 1419.
- Macchi, G.; Pagano, M.; Santori, M.; Trivanti, G. 1993. Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge. *Wat. Res.* Vol. 27. Iss. 10. p.1511 - 1518.
- Mckinnon, W. Choung, J. W., Xu, Z. and Finch, J. A. 2000, *Magnetic Seed in Ambient Temperature Ferrite Process Applied to Acid Mine Drainage Treatment.*, *Environ Sci. Technol.* Vol. 34. P. 2576.2581.
- Matsubara, E.; Okuda, K.; Waseda, Y.; Saito, Y. 1992. Surface - structure of nanometer - sized zinc ferrite particles by the anomalous X-Ray-Scattering (AXS) Method. *J. Physical Sciences*. Vol. 47. Iss. 10. p.1023 - 1028.

- Matsushita, N. Noma, K, Nakagawa, S. Naoe, M. 1995. Control of chrystalographic and magnetic characteristics in Co-Zn ferrite sputtered films. *J. Mag. Mag. Mater.* Vol. 140. Iss. 2. Part 3. p. 2085-2086.
- Medicina y Salud. Ediciones Circ. Lect. S. A. Barcelona, 1988. Volúmenes 3, 10, 11. p. 420, 1438, 1570.
- Metcalf & Eddy. 1995. Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. 3ª Edición. Edit. Mc. Graw Hill. España. P. 138-147.
- Miller, J.C. and Miller, J.N. 1984. Statistics for Analytical Chemistry. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, pp. 113-128.
- Morabito, R. 1995. Extration techniques in speciation analysis of environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* Vol. 351. Iss. 4 - 5. p. 378 - 385.
- Murase, T. Takizuka, M. 1996. Separation characteristics of dilute slurry in horizontal flow-type of a high-gradient magnetic separator. *Kagaku Kogaku Ronbunchu.* Vol. 22. Iss. 1. p. 60-66.
- NOM-001-SEMARNAT-1996.
- Nordberg, G. F. 1976. Effects and dose - response relationships of toxic metals. Elsevier. Amsterdam. p. 251-283
- Orewczyk, J. 1990. Aplication of Thermal-Analysis for the investigation of Calcium ferrites. *J. Thermal Anal.* Vol. 36. Iss. 6. P. 2153-2156.
- Pankhurst, O. A.; Pollard, R. J. 1993. Fine particle magnetic oxides. *J. Physic-Condensed matter.* Vol. 5. Iss.45. p. 8487 - 8508.
- Patterson, J. W.; Scala, J. J.; Allen, H. E. 1977. Heavy metal treatment by carbonate precipitation. *Procc. of the 30 th. Industríal waste conference.* Purdue University. p. 132 - 150.
- Pickering, W. F. 1976. *Química Analítica Moderna.* Editorial Reverté. Barcelona. p. 343, 453 - 456.
- Pourbaix, M. 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solutions. Second English Edition. Ed. National Association of Corrosion Engineers. Houston, Texas, USA. Cebelcor-Brusels, p. 307.
- Prieto, G. F. 1997. Depuración de aguas residuales mediante formación de ferritas "insitu". Diseño y optimización de un reactor a escala pilto. Evaluación de ferritas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. España. P. 5-158.

Prieto, G. F.; J. A. Rodríguez Ávila; A. Castañeda Ovando y E. Barrado Esteban. 2002. Síntesis Hidrotermal de ferritas de plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera. Rev.LatinAm. Met. Mat. Venezuela. Vol. 22, N°1, p.p. 26-3

PROY-NOM-127-SSA1-1994. (Modificación 1999)

Purves, D. 1980. Trace - elements contamination. Elsevier. Amsterdam. p. 113-127.

Quevauviller, P. 1995. Conclusions of the workshop - trends in speciations analysis. An overview of discussions on inorganic speciation. Anal. Chem. Vol. 351. Iss. 4 - 5. p. 345 - 350.

Quevauviller, P.; Rauret, G.; Muntan, H.; Ure, A. M.; Rubio, R.; López - Sánchez, J. F. ; Fiedler, H. D.; Griepink, B. 1994. Evaluation of the sequential extration trace - metal contents in sediments. Frisenius J. Anal. Chem. Vol. 349. Iss. 12. p. 808 - 814

Riera, A. M.; Pourroy, G.; Poix, P. 1993. Magnetic properties of a new metal ferrite composite. J. Mag. Mag. Mater. Vol. 125. Iss. 1-2. p.125 - 128.

Rodgers, G. E. 1995. Química Inorgánica. Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva. Edit. Mc Graw-Hill. P. 68-89.

Ross, Ph. J. 1988. Taguchi Techniques for Quality Engineering. Edit. Mc. Graw - Hill Book Company. p, 63-96 , 213-225.

Ruipérez, M. 1994. Optimización de "ferritas" con propiedades magnéticas definidas mediante un diseño de parámetros de Taguchi. Trabajo de Licenciatura. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias.

Sakai, H.; Hanawa, K.; Aoyagi, K. 1992. Preparation and magnetic properties of barium ferrite fine particles by the coprecipitation salt catalyysis method. I.E.E.E. transactions on magnetics. Vol. 28. Iss. 6. p. 3355 - 3362.

Schloemann, E. 1980. Application of ferrites to Environmental Problems Recovery of Nonferrous Metals from Waste using Barium-Ferrite Magnets. Ferrite: Proceeding of the International Conference, Kyoto. p.867-873.

Schultz, M. F.; et. al. 1987. Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite. reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid. Environ. Sci. Technol. Vol. 21. p. 863.

Scott, M. C. 1979. Sulfex - TM: a new process technology for removal of heavy metals from wastw stream. Proc. of 32 th. Industrial wastw conference. Purdue University. p. 622 - 629.

- Secretaría de salud. PROY-NOM-127-SSA1-1994. (1999). Proyecto de Modificación a la Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Shimoiizaka, J. Nakatsuka, K. Fujita, T. Kounosu, A. 1980. Treatment of oil sludge using water based magnetic fluid. Ferrite: Proceeding of the International Conference, Kyoto. p.874-877.
- Siriwardane, R. V. Poston, J.A. 1993. Characterization of Copper oxides, iron-oxides and Zinc-Copper ferrite desulfurization sorbents by X-ray, photoelectron-spectroscopy and scanning electron-microscopy. Applied Surface Science. Vol. 68. Iss. 1. p. 65-80.
- Slavek, J.; Waller, P.; Pickering, W. F. 1990. Labile metal content of sediments - fractionation scheme based on ion-exchange resins, Talanta. Vol. 37. Iss. 4. p. 397 - 406.
- Smies, M. 1983. Biological aspects of trace elements speciation in the aquatic environment. Leppard G. G. Editor, Plenum Press. New York. p. 174 - 194.
- Smith, E.H. Weiping, L. Vengre, T. Binkiene, R. 1996. Sorption of heavy metals by Lithuanian Glauconite. Wat. Res. Vol. 30, Iss. 12, p. 2883-2892.
- Stollenwerk, K. G.; Grove, D. B. 1985. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride Colorado. J. Environ. Qual. Vol. 14. Iss. 1. p.150.
- Suwa, Y. Hirano, Sh. Itozawa, K. Naka, Sh. 1980. Preparation of spinel ferrites by hidrolisis of metal acetylacetonates. Ferrites: Proceedings of the International Conference. Japón (9-10). p. 23-26.
- Swallow, K. C.; Hume, D. N.; Morel, F. M. 1980. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. Envir. Sci. Technol. Vol. 14. p. 1326 - 1331.
- Tack, F. M.; Verloo, M. G. 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy - metal analysis. Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 59. Iss. 2 - 4. p. 225 - 238.
- Takada, T. 1980. Development and application of synthesizing technique of spinel ferrites by the Wet method. Ferrite: Proceeding of the International Conference, Kyoto, p. 3-7.
- Tamura, Y.; Katsura, T. 1980. (a). Formation of Pb - bearing ferrite in aqueous suspension by air oxidation. J. C. S. Dalton. Vol. 343. Iss. 9. p.825 - 828.



- Tamura, Y.; Katsura, T. 1980. (b). Ferrite synthesis by the oxidation of the alkaline suspension. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. Vol.35. Iss. 1. p.393.
- Tamura, Y.; Katsura, T. 1986. What is the process ferrite, *K. K. R.* Vol. 28. p.147.
- Tamura, Y.; Katsura, T.; Rojarayanont, S.; Yoshida, T.; Abe, H. 1991. (a) Ferrite Process; heavy - metal ions treatment system. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 23. Kyoto. p. 1893 - 1900.
- Tamura, Y.; Mechanimonchit, S.; Katsura, T. 1981. The formation of V - bearing ferrite by aerial oxidation of on aqueous suspension. *J. Inorganic. Nucl. Chem.* Vol. 43. p. 671.
- Tamura, Y.; Rasyid, U.; Katsura, T. 1980. (c). Formation of a chromium - bearing ferrite  $\text{Cr}_{0,42}\text{Fe}_{2,56}\text{O}_{4,00}$  in aqueous suspension by nitrate oxide. *J. C. S. Dalton*. Vol. 9. Iss. 12. p. 2125 - 2128.
- Tamura, Y.; Tu, P. Q.; Rojarayanont, S.; Abe, H. 1991. (b). Stabilization of hazardous alkaline suspension. *Wat. Sci. Technol.* Vol. 23. Kyoto. p. 399 - 404.
- Tamura, Y. Kanzaki, T. Katsura, T. 1980. (d). Formation of Mg - Cd - Zn - Pb - Cr - Ti - or V - bearing ferrite by air (or  $\text{NO}_3^-$ ) oxidation of aqueous suspension. (a). *Proceeding Intern. Confer. on Ferrite, Kyoto*, p. 15-19.
- Tang, Z. X.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. 1991. Preparation of manganese ferrite, fine particles from aqueous - solution. *J. Col. Interface Science*. Vol. 146. Iss. 1. p. 38- 52.
- Terashima, Y. 1986. Removal of dissolved heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration. *Wat. Resear.* Vol. 20. p.537.
- Theis, T. L. 1988. Kinetic studies of Cadmium and Ferricyanide adsorption on Goethite. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 22. p. 1013.
- Toral Ferrero, Y. 1996. Estudio comparativo de esquemas de especiación de muestras sólidas de interés medioambiental. Trabajo de Licenciatura. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias. p. 32 - 33.
- Tu, Q.; Shan, X. Q.; Ni, Z. M. 1994 a. Evaluation of sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides organic-matter in soils. *Science of the total Environment*. Vol. 151. Iss. 2. p. 159 - 165.
- Tu, Q.; Shau, X. Q. ; Quian, J. ; Ni, Z. M. 1994 b. Trace - metal redistribution during extracction of model soils by acetic - acid, sodium - acetate. 1994. *Anal. Chem.* Vol. 66. Iss. 21. p. 3562 - 3568.

- Ure, A. M.; Quevauviller, P. H.; Muntan, H.; Griepink, B. 1995. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*. Vol. 42. p. 1007 - 1030.
- Vandermewer, L.; Kempster, P. L.; Vanvliet, H. R.; Vanstaden, J. F. 1994. A pH - dependent sequential extraction procedure to determine mobilization and transport of metals in sediments. *Water. S. A.* Vol. 20. Iss. 1. P. 27 - 34.
- Vega, M. 1992. Estudio del comportamiento y especiación de metales pesados en aguas fluviales por voltametría de redisolución. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Fac. de Ciencias, pp.17.
- Verges, M. A. Martínez, M. Matijevic, E. 1993. Synthesis and characterization of Zinc ferrite particles prepared by hydrothermal decomposition of Zinc chelate solutions. *J. Materials Research*. Vol. 8. Iss. 11. p. 2916-2920.
- Viereck, L., Tenhaken, K., Obermann P. and Schrammeck, E. 1989. Assessment of Heavy Metals contamination in Soils, Dechema, Frankfurt, pp.169-188.
- Villete, C.; Tailhades, P.; Rousset, A. 1995. Thermal - behavior and magnetic - properties of acicular Copper- Cobalt ferrite particles. *J. Solid State Chem*. Vol. 117. Iss. 2. p. 433 - 436.
- Walz, F.; Rivas, J.; Iñiguez, J.; Kronmuler, H. 1995. Magnetic after - effects in nickel ferrites and their interrelation with electrical - conductivity. *Physica Status Solidi. A- Applied research*. Vol. 151. Iss. 2. p. 435 - 448.
- Wang, M. L.; Shih, Z. W.; Lin, C. H. 1992. Kinetics of producing barium hexaferrite in a low alkaline concentration by hydrothermal method. *J. Crystal Growth*. Vol. 116. Iss. 3 - 4. p. 483 - 494.
- Xiaobing, CH. Wright, J.V. Conca, J.L. Peurrung, L. M. 1997. Effects of pH on heavy metals sorption on mineral apatite. *Environ. Science and Tech*. Vol. 31, Iss. 3. p. 624-631.
- Yao, T. 1993. EXAFS study of cation distributions in nickel zinc ferrites. *Japanese Journal of Applied Physics. Part 1. Regular papers short notes and Review papers*. Vol. 32. Iss. S32-2. Suppl. 32-2. p 755-757.

## **APÉNDICE**

## Apéndice

### Memoria bibliográfica sobre aspectos toxicológicos de los metales en estudio

#### Fichas técnicas de los elementos.

##### Cromo

Historia: Hasta hace sólo 25 años sólo interesaba su efecto tóxico, sin embargo en la actualidad se considera como esencial, ya que se ha demostrado que los iones de Cr intervienen en la síntesis del colesterol y de los ác. grasos, así como también para mantener el mecanismo de la glucosa. Parece ser que la adición de muy pequeñas cantidades de Cr en las comidas suprime la tendencia del aumento del nivel de colesterol con la edad.

Usos: Se emplea en detergentes, aleaciones, hilos de Cr, en trabajos de cromado (se dice que son mejores que los niquelados), aleaciones inhibitoras de la corrosión en sistemas acuosos, en aceros inoxidable, en fotografía, etc. En la industria de materiales colorantes, fabricación de tintas y pigmentos para pinturas, linoleos, porcelanas y cerámicas; es muy utilizado como oxidante fuerte en forma de cromatos y dicromatos. También en fotograbado, en la fabricación de explosivos; en tintorerías y como mordiente en la industria textil.

Toxicología: Entre los derivados de Cr, los cromatos y dicromatos son prácticamente los únicos tóxicos ( $\text{Cr}^{+6}$ ). A partir de 0.12 g producen accidentes tóxicos graves, entre 0.05-0.08 trastornos gástricos y enteritis. Se considera dosis letal 0.25-0.30 g. La toxicidad crónica llega a producir cáncer de pulmón, sobre todo en obreros expuestos a cromatos. El límite de exposición profesional es de  $0.1 \text{ mg/m}^3$ . Afecta la piel y las mucosas, también las uñas se caen y quiebran con facilidad; ulceraciones e incluso perforaciones en el tabique nasal; afectaciones en los ojos y los párpados, la conjuntiva y la cornea. Puede provocar queratitis que lesiona el epitelio y las capas superficiales de la cornea. Si la intoxicación se produce por vías orales se puede observar hinchazón en los labios y la lengua, sequedad de boca, náuseas, vómitos, dolores abdominales y diarreas con hemorragias intestinales,

estado comatoso, ictericia y signos de ataque renal acompañados de estomatitis. Puede ser causa de anemia y de hiperleucocitosis. Son también venenos metahemoglobulizantes; la muerte sobreviene en términos de 50 horas o hasta en 14 días.

Tratamiento: Lavados de estómago y administración de magnesia calcinada en suspensión al 4 % y paliar la deshidratación que provocan los continuos vómitos y diarreas. El AEDT-Ca ha dado buenos resultados. Suministrar emolientes y si fuese necesario morfina para aliviar la irritación de las mucosas digestivas. Aplicación de vaselina en las mucosas nasales.

Distribución en el organismo: El contenido de Cr en los tejidos es el más importante y disminuye con la edad. En sangre hay entre 0.5-5  $\mu\text{g/l}$  y en orina el doble que en sangre. Está presente en el hígado en cantidades de 12.7  $\mu\text{g/g}$  aunque en diabéticos, hipertensos y arterioescleróticos disminuyen estas cantidades entre 8.6 a 10.2  $\mu\text{g/g}$ . Aparece en el pelo y uñas en niveles de 0.3 a 1.0  $\mu\text{g/g}$ . Por otra parte el Cr se debe encontrar en la dieta diaria en valores de 5-100  $\mu\text{g/g}$ , estando presente en numerosos alimentos, posiblemente como complejo con el ác. nicotínico, la glicina, ác. glutámico y cisteína, absorbiéndose en esta forma mejor que en forma inorgánica. Las proteínas animales, son una gran fuente de cromo.

Eliminación: Se elimina generalmente por los vómitos y evacuaciones urinarias e intestinales bastante rápido, por lo cual hay que mantener el estado de hidratación en el intoxicado.

Métodos de análisis: Por UV-Visible para las formas de cromatos el método de la difenilcarbazona es el más comúnmente utilizado con buenos resultados (1.2 ng/ml), pero es impracticable en medios biológicos. Por polarografía tiene pocas aplicaciones, sólo en diferencial de impulsos pero en medios acuosos; por cromatografía gaseosa se ha empleado el trifluoroacetato con extracción en benceno; por FRX se ha aplicado para determinaciones en orina con previa extracción en cloroformo. Por emisión en arco y en llama hasta 0.1  $\mu\text{g/ml}$ ; por ASS 5 ng/ml, preferible en plasma.

## Plomo:

Historia: Es uno de los siete metales de la antigüedad, ya se conocía antes del éxodo de los hebreos de Egipto. Se encuentra en la naturaleza en forma de sulfuro o Galena. Envenenamientos por Pb son también muy conocidos desde hace mucho tiempo (370 años AC), donde se mencionaba el litargiro como veneno. Los Griegos y Romanos lo utilizaban mucho en recipientes de cocina, y desde 25 años AC ya se cuestionaba la pureza de las aguas en relación a las cañerías de plomo. En el año 1000 comienza su utilización mayor en Alemania en la fabricación de vinos.

Usos: El litargirio es muy utilizado en la industria, como secativo de los aceites de linaza, en la fabricación de esmaltes, y en forma de boratos se emplea en la elaboración de fármacos. Los óxidos se utilizan en la fabricación de pinturas (minio de plomo) en papeles pintados, ceras de lacrar, en la fabricación de vidrios especiales, barnices de alfarería, en esmaltes para azulejos, la galena en metalurgia y cerámica, en forma de acetato por su poder absorbente para los tintes de cabello, en compuestos orgánicos como el tetraetilo de Pb en gasolinas, etc.

Toxicología: Los compuestos orgánicos rápidamente atraviesan la piel y su absorción por los tejidos es más rápida que la de los compuestos inorgánicos y debido a su gran solubilidad en los lípidos tienen rápido acceso a los tejidos nerviosos. Las mayores vías de penetración son la respiratoria y gastrointestinal. El 5-10 % del Pb ingerido es absorbido y el resto felizmente se elimina. De ese total absorbido, el 95 % circula por el organismo ligado a los eritrocitos y únicamente el 5 % restante con el plasma. Se almacena en el esqueleto (huesos). La intoxicación aguda por Pb primeramente se manifiesta por un sabor azucarado en la boca y después desagradable, luego contricción en la garganta y sensación de quemazón en la boca, esófago y estómago, vómitos blanquecinos frecuentes, diarreas, heces negruzcas. Cuando el tóxico se encuentra en circulación aparece la nefritis saturnina y una hiperazotemia, anorexia, cefalea, astenia, convulsiones epilépticas y ataque al sistema nervioso central, retardo de la circulación y debilidad en el pulso, enfriamiento y parálisis de las extremidades que conllevan la muerte por colapso, pero de forma lenta y tardía. Si no hay muerte las consecuencias se arrastran por mucho tiempo. Si la intoxicación

es crónica, se aprecian síntomas que permiten descubrir a menudo el comienzo de la intoxicación, alteraciones sanguíneas como la disminución de los glóbulos rojos y la cantidad de hemoglobina acompañada por leucocitos y la aparición de hematíes “puntuados” con granulaciones basófilas. Además puede aparecer gran fatiga, cansancio no justificado, retardo del pulso y aumento de la tensión arterial, así como reumatismo. Además de lo anterior, también se manifiestan efectos sobre la descendencia (abortos, partos prematuros, niños enclenques), todo esto se agrava fuertemente en los casos de alcoholismo.

Tratamiento: Si la intoxicación es aguda se aplican lavados de estómago con sulfatos de sodio y magnesio, antídotos como metallorum, miel azufrada, agua albuminosa o leche y yoduro potásico, o sales de calcio en inyección intravenosa conjuntamente con vitamina D. También se indica (con muchos mejores resultados) suministrar complejos quelatantes de calcio por vía intravenosa gota a gota. El suministro de citrato de sodio favorece también la eliminación por vía urinaria del Pb. Si la intoxicación es crónica se recomienda suministrar agentes insolubilizantes, bicarbonatos y citratos y vitamina B.

Distribución en el organismo: La localización del Pb en las víceras depende del tipo de intoxicación; si es aguda puede aparecer en cantidades muy grandes en las heces y en el intestino grueso y delgado (valores de 45 a 245 mg por cada 100g) en el hígado y cerebro (5 y 0.8 mg/100g respectivamente); si es crónica, en cabellos, dientes, riñones, piel, costillas y cartílagos etc. Su carácter acumulativo se pone de manifiesto en los huesos y en mucha menor cuantía en sangre y orina. Es de notar que en personas fumadoras las cantidades que se acumulan son algo mayores.

Eliminación: Es realmente de forma muy lenta pero ocurre por las vías urinarias mayoritariamente a través del riñón, también por el intestino en la heces y algo menos por la bilis, la saliva y el sudor. Se reporta que se logran eliminar alrededor de unos 200 µg/día.

Métodos de análisis: Por UV-Visible, es la ditionona el mejor reactivo, mejorándose mucho la sensibilidad en extracción en solventes orgánicos del complejo formado. También se reportan métodos por técnicas de emisión y Difracción de rayos X. La fluorescencia tiene poca aplicación. En la actualidad una de las técnicas más utilizada es la voltamperometría

diferencial de impulsos con muy buenos resultados. También se reportan técnicas de cromatografía pero que resultan más limitadas. Por ASS se señalan determinaciones de hasta 0.01 µg/ml, y trabajando en copa Delv, sólo son necesarios 20 µl de muestra.

### Zinc:

Historia: Los minerales de Zinc, junto con los de cobre ya se empleaban desde la antigüedad para la fabricación del latón. Los óxidos de Zinc se utilizaban con fines medicinales 2000 años antes de que fuera conocido el propio metal. Los minerales de Zinc se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza en formas de Calamina y Zinqueta (Óxidos de Zinc), como Franklinita (Óxidos de Hierro y Zinc), Ganita (Óxidos de Zinc y Aluminio), Willcnita (Silicatos de Zinc), Esfalerita (Sulfuro de Zinc), etc.

Usos: Es uno de los metales que desde la antigüedad se utiliza, tanto en el bronce como en el latón, así como en forma metálica. En la actualidad tiene usos muy diversos. Se emplea para recubrimientos de techos, galvanizado del hierro, etc. El Óxido de Zinc se emplea en pinturas (conocido como “blanco de zinc”), o en terapéutica médica (píldoras de Méglin). El Cloruro de Zn se emplea como cáustico, antiséptico, en embalsamientos. En forma de sulfato (conocido como “caparosa blanca o vitriolo blanco”), se emplea en fabricación de colirios y en inyecciones, como eméticos, esteerato y oleato junto con el Sulfato de Zinc se incorporan a lociones para evitar prurito. Se considera esencial desde 1869 para la nutrición de los seres vivos. Un gran número de enzimas dependen del Zn, el cual ejerce un papel activador como la aldolasa, fosfatasa alcalina, alcohol dehidrogenasa, ácido láctico dehidrogenasa y particularmente la anhidrasa carbónica.

Toxicología: No es frecuente la intoxicación debida al Zn o a sus sales. Muchas de las patologías que se le asignan, dependen en realidad de la presencia de otros metales. Las más comunes serían por sulfato de Zn, utensilios de Zn o de chapa galvanizada. No se considera acumulativo para el organismos y es verdad que los compuestos solubles de Zn tienen algunas propiedades tóxicas marcadas. No se conoce su dosis letal ya que hasta dosis de 30 g no han provocado la muerte e intoxicaciones mas o menos graves desde 1 hasta 3 g. El límite de exposición profesional se encuentra en 15 mg/m<sup>3</sup> como ZnO. Los efectos tóxicos dependerán básicamente de la cantidad que se logre eliminar por los vómitos. La



intoxicación aguda se manifiesta con sabor metálico en la boca, dolor ardiente en la región epigástrica y diarreas; en ocasiones temblores y parálisis (en la medida en que aumenta la intoxicación), retardo en la circulación. Deprime el sistema nervioso central y puede ocasionar la muerte por colapso cardíaco unas 10-12 horas o más por edema de la glotis. En la intoxicación crónica se produce sequedad de la garganta, calambres, dolores en las articulaciones y debilidad en general.

Tratamiento: Lo principal en estos casos son los lavados de estómago con adición de agentes precipitantes del Zinc. Dar tratamientos sintomáticos, inyectar soluciones glucosadas por vía intravenosa para evitar deshidratación y estimulantes como té y cafeína para evitar el colapso cardíaco.

Distribución en el organismo: En el cuerpo humano normal hay entre 1.4 y 2.3 g de Zn. Este elemento se encuentra presente en todas las células, encontrándose las concentraciones más altas en ojos, próstata, riñón e hígado. También está presente en el plasma y en los elementos celulares de la sangre, variando los niveles normales en plasma desde 100-124 µg/100 ml, una tercera parte está ligada a la fracción albúmica y el resto ligada fundamentalmente a los glóbulos. La mayor concentración de Zn, tanto en animales como en el hombre, se encuentra en los ojos, así por ejemplo, en el zorro y el perro, 69 y 14,6 mg/g, ovejas y vacas, 0.356 y 0.192 mg/g, respectivamente; en el hombre 0.281 mg/g. No se conoce cuál es la función del Zn en el ojo. La piel y los apéndices (uñas y pelo) son también ricas en Zn, dependiendo esto del tipo de nutrición, en pelo de niños y adultos, 74 y 180 µg/g, y en uñas 105 y 173 µg/g respectivamente. El Zn influye en la velocidad de crecimiento y desarrollo de los huesos, integridad de la piel y desarrollo y función de los órganos reproductores; influye además en la cicatrización de heridas y es proporcional al contenido en Zn del cabello. Se estima como necesaria, una dosis diaria de Zn entre 1-2 mg y es dependiente de la alimentación según sean vegetales o carnes. Así por ejemplo la leche de vaca contiene 3-4 mg/Kg, los huevos de gallina 165 mg/Kg, el agua potable puede contener desde 0.05 – 3.00 ppm. La absorción que hace el organismo del Zn que es necesario depende también de la dieta. Así una dieta rica en fibras hace decrecer la absorción, pudiendo incluso llegar a provocar carencia. La absorción se produce fundamentalmente por el duodeno.

Eliminación: Los excesos se eliminan muy tardíamente por la orina, sólo se logran eliminar de 0.1 a 0.7 mg por día. En ciertos casos o estados patológicos este contenido puede ser mayor. También se produce la eliminación vía intestinal y algo menos por el sudor. La eliminación excesiva también puede provocar trastornos como anorexia, lesiones de la piel y los apéndices, pobre cicatrización y riesgos de infección.

Métodos de análisis: Los métodos de análisis deberán tener en cuenta la contaminación de las muestras que puede tener lugar en los propios laboratorios con los materiales, tales como los tapones de goma y los propios reactivos que contienen Zn. Por métodos UV-Visible se destacan las técnicas con ditizona a pH entre 6-9.5 (interferencias de Pb y Cd), la de la benzoilacetona a pH 7-9 y con oxima a pH 4-5. Por fluorescencia con oxima y benzoina. La cromatografía ha sido utilizada pero en combinación con otras técnicas como UV-Vis y la polarografía o la cromatografía gaseosa en condiciones de alta presión (115°C y 800-1000 psi). La polarografía se reporta hoy en día como un método de alta sensibilidad, tanta como los métodos colorimétricos. Por DRX y FRX se pueden detectar cantidades del orden de los submicrogramos pero con altas cantidades en las matrices. Por emisión tanto a la llama como en arco y por ASS que es la técnica preferida (2ng/ml a 213.8 nm) y por plasma mucho más, técnica que mejora todavía más los resultados con el empleo de agentes quelantes.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Bainina, K.Z. 1972. Stripping voltametry in chemical analysis. Jimia. Moscow. P. 90-93.
- Berman, E. E. 1979. Toxic metals and their analysis. Heyden. New York. p. 65-82
- Block, W. D. Van Goor, K. 1956. Metabolism, pharmacology and therapeutic uses of gold compounds. C.C. Thomas. Springfield.
- Brill, A. S. 1977. Transition metals in Biochemistry Springer. Berlín. Alemania.
- Brown, S. S. 1977. Clinical Chemistry and Chemical Toxicology. Elsevier. Amsterdam. p.16-21.
- Colectiv. Autor. 1971. Enfermedades de causa profesional: Afecciones cancerosas. Capít. 3. p. 449 - 453.

- Fabré, R.; Truhant, R. 1977. TOXICOLOGY. Paraninfo. 2. Vc, Madrid.
- Goyer, R. A.; Mehlman, M. A. 1977. Metal carcinogenesis - advances in modern toxicology H. P. C. Washington. Hamilton, A. and Hardy, H.L. 1974. Industrial Toxicology. P.S. Droup. Action, Massachusetts.
- Hempbill, D. 1971. Trace substances in environmental health. Univ. Missouri. Columbia.
- Hoekstra, W. G. 1974. Trace elements metabolism in animals. U.P.P. Baltimore.
- Lorenzo, B. 1979. Farmacología y su proyección a la clínica. 14ª Edición. Editorial Oteo. Madrid. España. p.76-90.
- Manahan, S. E. 1997. Environmental. Science and Technology. Lewis. New York. P. 477-500.
- Medicina y Salud. 1988. Ediciones Circ. Lect. S. A. Barcelona, Volúmenes 3, 10, 11. p. 420, 1438, 1570.
- Mertz, W. and Cornatzer, W. E. 1971. Never trace elements in nutrition. Marcel Dekker. New York.
- Nordberg, G. F. 1976. Effects and dose - response relationships of toxic metals. Elsevier. Amsterdam. p. 251-283
- O. M. S. Organización Mundial de la Salud. 1979. Manual de Resoluciones y decisiones de la Asamblea Mundial de la Salud y del Consejo Ejecutivo. Ginebra.
- Pinto, M. 1978. Modern methods for trace elements analysis. Ann. Arbor. Science. Michigan. p. 33-42.
- Waldron, H. A.; Stöfen, D. 1974. Subclinical lead poisoning. Academic. Science. New York.