



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e
Ingeniería

**“Obtención de cerámicos magnéticos para la
remoción de Ni^{2+} de efluentes contaminados”**

Tesis

Para obtener el título de:

Ingeniero en Ciencia de Materiales

Presenta:

Diana Saray Delgadillo Moreno

Director de la Tesis: Dra. Ana María Bolarín Miró

Codirector de la Tesis: Dr. Félix Sánchez De Jesús



M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Control Escolar de la
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Presente

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de Materiales: **DIANA SARAY DELGADILLO MORENO**, quien presenta el trabajo de: **"Obtención de cerámicos magnéticos para la remoción de Ni²⁺ de efluentes contaminados"**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Leticia Esperanza Hernández Cruz

PRIMER VOCAL: Dra. Ana María Bolarín Miró

SEGUNDO VOCAL: Dra. Claudia A. Cortés Escobedo

TERCER VOCAL: Dr. Félix Sánchez de Jesús

SECRETARIO: M. en C. José Rogelio Efraín Escorcia Hernández

PRIMER SUPLENTE: Ing. Francisco Alfonso Chiapa Téllez

SEGUNDO SUPLENTE: Ing. Melina Pérez Castelán

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Logro"
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 07 de febrero de 2016



Dr. Orlando Avila Pozos
 Director



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



Agradecimientos

Dedico de manera especial a mis padres, Marisol y Roberto; por haber sido mi mayor apoyo desde siempre, por haber invertido cada momento en mí, y forjar cualidades invaluable que servirán para toda la vida, Me han llenado de tantos consejos, amor, ayuda y valores que todo mi esfuerzo se los debo.

A mi hermano Robertto, por el apoyo moral que incondicionalmente me has dado, por todos los momentos buenos y malos que hemos compartido. Por tu manera de ver la vida y tu gran corazón, te amo y admiro cada día más.

A mis abuelitos, María y Gerardo, por todo su amor, cariño, consejos que me han dado siempre, por su comprensión y confianza incondicional. Los quiero mucho.

Mis tíos Tere, Carmen y Roge, por el cariño, regaños y por estar en los momentos buenos y en todas las situaciones difíciles para mí y mi familia

A mis asesores de tesis, El Doctor Félix Sánchez y en especial a la Doctora Ana Bolarín, por su paciencia, dedicación y por compartir sus conocimientos conmigo, no solo durante la elaboración de la tesis, desde que la conocí ha sido un gran apoyo para mí.

A mis compañeros de la carrera y del laboratorio, por todos los ratos buenos y divertidos que compartimos.

Resumen

La presencia de ciertos metales pesados en el agua es un problema de relevancia mundial, ya que en una elevada concentración afecta a seres vivos e impacta negativamente al ambiente. Existen diversas técnicas para la remediación de aguas contaminadas con metales, como las técnicas biológicas o las fisicoquímicas, la mayoría de ellas representan costos elevados.

Este trabajo presenta una alternativa de tratamiento de aguas contaminadas con materiales magnéticos a partir de la fabricación de compuestos cerámicos hechos a base de caolín con diferentes proporciones de magnetita (Fe_3O_4) y hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

La hexaferrita de estroncio se obtuvo en el laboratorio de materiales particulados de la UAEH, a través de la técnica de mecano-síntesis asistida, y la magnetita empleada fue adquirida al proveedor de productos químicos Sigma-Aldrich. Ambos materiales magnéticos se mezclaron con caolín, en diversas proporciones, para producir probetas cilíndricas con distintos grados de densidad (porosidad) y posteriormente evaluar su capacidad en la adsorción de iones de níquel (Ni^{2+}) contenidos en agua.

Se presentan resultados de la caracterización de hexaferrita de estroncio después del proceso de mecano-síntesis y del sinterizado, de las mezclas de hexaferrita y magnetita con diferentes cantidades de caolín. Para la caracterización se utilizó difracción de rayos X para corroborar las fases cristalinas del compuesto; se obtuvieron curvas de histéresis para determinar la magnetización y el campo coercitivo a través de un análisis de magnetometría de muestra vibrante; se determinó la densidad y la porosidad de los compactos de Caolín-Hexaferrita (C:HFe) y Caolín-Magnetita (C:M), en diferentes proporciones, y finalmente se presentan los resultados de la evaluación de la concentración de iones de níquel Ni^{2+} , antes y después de la exposición de los compactos de C:HFe y C:M, así como de polvos de las mismas mezclas, dentro de una solución acuosa. Se estudió la cinética de adsorción utilizando ecuaciones de pseudo primer-orden y pseudo-

segundo orden para analizar los datos experimentales y se constató que estas describen muy bien los datos de adsorción del ion Ni^{2+} sobre el material magnético.

Contenido

Agradecimientos.....	I
Resumen.....	III
Contenido.....	III
Índice de tablas.....	VI
Índice de figuras.....	VII
Introducción.....	1
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	6
Justificación.....	7
Hipótesis.....	9
Capítulo I. Antecedentes.....	10
Capítulo II: Marco Teórico.....	14
2.1 Material del soporte magnético: caolín.....	14
2.1.1 Composición química y estructura cristalina.....	14
2.1.2 Propiedades físicas: Distribución de tamaños de partícula y morfología... ..	16
2.1.3 Capacidad de intercambio iónico (métodos) y efecto del pH.....	16
2.2 Material magnético.....	17
2.2.1 Hexaferrita de estroncio, SrFe ₁₂ O ₁₉	17
2.2.1.1. Composición química y estructura cristalina.....	17
2.2.1.2 Propiedades físicas: morfología y distribución de tamaños de partícula.....	18
2.2.1.3 Propiedades magnéticas.....	19
2.2.2. Magnetita, Fe ₃ O ₄	19
2.2.2.1. Composición química y estructura cristalina.....	19
2.2.2.2 Propiedades físicas: morfología y distribución de tamaños de partícula.....	20
2.2.2.3 Propiedades magnéticas.....	20
2.3 Método de procesamiento del material cerámico-magnético: metalurgia de polvos.....	21
2.3.1 Proceso pulvimetalúrgico.....	22
2.3.2 Propiedades de los compactos sinterizados: cerámico-magnético.....	22
2.3.2.1Compresibilidad.....	22

2.3.2.2 Densidad	23
2.3.2.3 Porosidad	23
2.3.2.3 Resistencia en verde	24
2.4. Modelos de adsorción de iones metálicos en efluentes.....	25
2.4.1 Estudios de la cinética de adsorción.....	26
2.4.1.1. Modelo de pseudo primer orden	27
2.4.1.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	28
Capítulo III. Desarrollo experimental	30
3.1 Diseño experimental	30
3.2 Materiales	36
3.3 Instrumentos	37
3.3.1 Molino de alta energía	37
3.3.2 Horno tubular de atmosfera controlada.....	38
3.3.3 Difracción de Rayos X.	39
3.3.4 Difracción Láser.....	40
3.3.5 Magnetometría de muestra vibrante.	41
3.3.6 Espectrofotometría de Absorción Atómica	43
3.4 Cálculos	44
3.4.1 Síntesis de Hexaferrita de Estroncio.....	44
3.4.2 Cálculos de concentración para las soluciones de Níquel	45
Capítulo IV. Resultados.....	47
4.1 Síntesis y caracterización de materiales de partida: caolín y ferritas.....	47
4.1.1 Estructura cristalina de los materiales de partida.....	49
4.1.2 Distribución de tamaños de partículas.....	49
4.1.3 Comportamiento magnético de los materiales de partida	51
4.2 Obtención y caracterización de mezclas de caolín-ferrita.....	55
4.2.1 Caracterización de la estructura cristalina de mezclas de polvos (C:HFe) y (C:M).....	56
4.2.2 Caracterización de la distribución de tamaños de partícula de mezclas de polvos (C:HFe) y (C:M)	60
4.2.3 Caracterización de las propiedades magnéticas de mezclas de polvos (C:HFe) y (C:M)	63

4.3 Obtención y caracterización de compactos de caolín-ferrita.....	67
4.4 Densidad de los compactos sinterizados.....	68
4.5 Estudio de la remoción de iones metálicos mediante compuestos magnéticos	72
4.5.1 Remoción por cerámicos magnéticos de caolín-magnetita.....	73
4.5.2 Remoción por cerámicos magnéticos de caolín-hexaferrita de estroncio..	83
Conclusiones.....	91
Problemática pendiente.....	93
Glosario de términos	94
Referencias	96

Índice de tablas

Tabla I Datos de pesos moleculares de los precursores para la síntesis,	44
Tabla II Datos de pesos de precursores para la síntesis.	45
Tabla III Parámetros de la ecuación cinética de primer orden en función de la concentración de magnetita en el cerámico magnético.....	78
Tabla IV Parámetros de la ecuación cinética de segundo orden en función de la concentración de magnetita en el cerámico magnético.....	80
Tabla V Parámetros de la ecuación cinética de primer orden en función de la concentración de hexaferrita de estroncio en el cerámico magnético.	87
Tabla VI Parámetros de la ecuación cinética de pseudo-segundo orden en función de la concentración de hexaferrita de estroncio en el cerámico magnético.	88

Índice de figuras

Figura 2. 1 Estructura Cristalina del caolín [18].....	14
Figura 2. 2 Celda unitaria de la Sr-hexaferrita. [7].....	18
Figura 2. 3 Estructura cristalina de la magnetita . [21].....	21
Figura 2. 4 Procesamiento mediante metalurgia de polvos convencional (PM)	22
Figura 2. 5 Esquema de las fuerzas de cohesión entre los átomos de (b) un sólido y entre (b) un sólido y un.....	26
Figura 3. 1 Diagrama de flujo experimental.....	30
Figura 3. 2 Composición química de las mezclas para obtener los compactos.....	31
Figura 3. 3 Rampa de calentamiento utilizado en la sinterización de los compactos	33
Figura 3. 4 Diagrama de flujo experimental.....	34
Figura 3. 5 Pastilla magnética en solución de Níquel	35
Figura 3. 6 Solución de Ni en agitación con polvo magnético	36
Figura 3. 7 Macrofoto de molino de alta energía SPEX 8000 D	38
Figura 3. 8 Macrofoto de un horno de alta temperatura tubular.....	39
Figura 3. 9 Macrofoto de un Difractómetro de polvos.....	40
Figura 3. 10 Macrofoto de un Difractómetro de luz láser.....	41
Figura 3. 11 Macrofoto de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).....	42
Figura 3. 12 Macrofoto de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	43
Figura 4. 1 Macrofoto de polvo precursores: (a) caolín, (b) hexaferrita y (c) magnetita	48
Figura 4. 2 DRX de los polvos de partida: caolín, hexaferrita de estroncio y magnetita.....	49
Figura 4. 3 Distribución de tamaños de partículas de los polvos de caolín.	50
Figura 4. 4 Distribución de tamaños de partículas de los polvos de hexaferrita de estroncio.....	50
Figura 4. 5 Distribución de tamaños de partículas de los polvos magnetita	51
Figura 4. 6 Ciclo de histéresis magnético de polvo de caolín puro, empleado como material de partida, sin tratamiento previo.	52
Figura 4. 7 Ciclo de histéresis magnético de polvo de hexaferrita de estroncio, empleado como material de partida, sin tratamiento previo	53
Figura 4. 8 Ciclo de histéresis magnético de polvo de magnetita pura, empleada como material de partida, sin tratamiento previo.....	54
Figura 4. 9 Nomenclatura de los compactos obtenidos.....	55
Figura 4. 10 Macrofotos de las mezclas de polvo de caolín con hexaferrita de estroncio.....	56
Figura 4. 11 Macrofotos de las mezclas de polvo de caolín con magnetita (C:M)..	57
Figura 4. 12 Difractogramas de mezclas de caolín-hexaferrita (C:HFe) para diferentes composiciones	58
Figura 4. 13 Difractogramas de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones.....	59
Figura 4. 14 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-hexaferrita de estroncio (C:HFe) para diferentes composiciones, desde 10 a 50% en peso de HFe.	60

Figura 4. 15 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-hexaferrita de estroncio (C:HFe) para diferentes composiciones, desde 60 a 90% en peso de Hexaferrita de estroncio	61
Figura 4. 16 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones, desde 10 hasta 50% en peso de Magnetita.	61
Figura 4. 17 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones, desde 60 hasta 90% en peso de Magnetita	62
Figura 4. 18 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-hexaferrita (C:HFe) para diferentes composiciones (desde 0 hasta 50% de hexaferrita de estroncio (HFe)).	63
Figura 4. 19 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-hexaferrita (C:HF) para diferentes composiciones (desde 50 hasta 100% de hexaferrita de estroncio (HFe)).	64
Figura 4. 20 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones (desde 0 hasta 50% de magnetiza (M)).	65
Figura 4. 21 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones (desde 50 hasta 100% de magnetiza (M))	66
Figura 4. 22 Macrofotos de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con hexaferrita de estroncio	67
Figura 4. 23 Macrofotos de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con magnetita.....	68
Figura 4. 24 Variación de la densidad de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con hexaferrita de estroncio	70
Figura 4. 25 Variación de la densidad de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con magnetita.....	71
Figura 4. 26 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ mediante cerámicos caolín-magnetita, de soluciones de 200 ppm de Ni ²⁺	73
Figura 4. 27 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ mediante cerámicos caolín-magnetita, expresado como variación entre la concentración inicial y final.	75
Figura 4. 28 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ por unidad de masa de cerámicos caolín-magnetita.....	76
Figura 4. 29 Cinética de reacción del tipo pseudo-primer orden	77
Figura 4. 30 Cinética de reacción del tipo pseudo-segundo orden.....	79
Figura 4. 31 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ mediante polvos de mezclas cerámicas caolín-magnetita (20:80), de soluciones de 200 ppm de Ni ²⁺	81
Figura 4. 32 Relación de la capacidad de remoción y la magnetización específica, de compactos cerámicos de caolín-magnetita	82
Figura 4. 33 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ mediante cerámicos caolín-hexaferrita de estroncio, de soluciones de 200 ppm de Ni ²⁺	84
Figura 4. 34 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ por unidad de masa de cerámicos caolín-hexaferrita.....	85
Figura 4. 35 Cinética de reacción del tipo pseudo-primer orden	86
Figura 4. 36 Cinética de reacción del tipo pseudo-segundo orden para cerámicos caolín:hexaferrita.....	88
Figura 4. 37 Capacidad de remoción de Ni ²⁺ mediante polvos de mezclas cerámicas caolín-hexaferrita (20:80), de soluciones de 200 ppm de Ni ²⁺	89

Figura 4. 38 Relación de la capacidad de remoción y la magnetización específica, de compactos cerámicos de caolín-hexaferrita90

Introducción

La actividad industrial, específicamente la dedicada a la minería y los recubrimientos metálicos generan, en sus procesos, efluentes acuosos con altos contenidos en metales contaminantes, tales como Ni, Cu y Zn que exceden valores de 4, 10 y 6 mg/L respectivamente, niveles máximos permitidos por la normatividad actual (Norma Oficial Mexicana NOM-002-Semarnat-1996). Estos metales, denominados genéricamente como metales pesados, en altas concentraciones son tóxicos, ya que el organismo de los seres humanos los retiene en algunos de sus órganos, sin tener capacidad para eliminarlos naturalmente, lo cual hace que los órganos vitales como el hígado y riñones se deterioren rápidamente.

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los ejemplos de metales pesados o algunos metaloides, incluyen el níquel (Ni), mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), zinc (Zn) y plomo (Pb), entre otros. Los metales pesados se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos [1].

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse en diferentes cultivos y en los órganos de los seres vivos. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo vivo en un cierto plazo de tiempo, comparada a la concentración de dicho producto químico en el ambiente [2]. En un pequeño grado se pueden incorporar a organismos vivos (plantas y animales) por vía del alimento y lo pueden hacer a través del agua y el aire como medios de translocación, como ocurre con el caso del zinc de manera cotidiana. La contaminación por cobre y níquel presentes en aguas residuales de industrias, ha impulsado la investigación sobre métodos de tratamiento adecuados para tales vertidos [3], lo anterior debido a que estos dos metales, a pesar de ser necesarios

para el ser humano en algunos aspectos, tales como el control de los glóbulos rojos en la sangre, si se excede su límite permisible en el cuerpo humano, puede producir problemas hepáticos, cardíacos y de cáncer de piel.

Cuando el contenido de metales pesados en los suelos alcanzan niveles que rebasan los límites máximos permitidos causan efectos inmediatos como inhibición del crecimiento normal en el desarrollo de las plantas, y un disturbio funcional en otros componentes del ambiente así como la disminución de las poblaciones microbianas del suelo, el término que se usa o se emplea es “polución de suelos” [4]. En lugares donde se han venido utilizando aguas residuales para el riego agrícola, se reporta una tendencia creciente en las concentraciones de metales en los suelos, por efecto en el tiempo (años) de uso de esta agua, donde las cantidades de metal que se extraen y se miden en estos suelos, se han asociado positivamente con el tiempo de uso de agua residual; mostrando una mayor tasa anual de acumulación el Ni y Pb.

Es por lo anterior, que es requerida la implementación de sistemas de remoción de iones pesados, particularmente de níquel, de efluentes acuosos, especialmente en un momento del desarrollo tecnológico en el que la concentración de éste metal ha sido incrementada, como consecuencia del incremento de la actividad industrial en el uso de este metal.

Los tratamientos para los efluentes contaminados, normalmente recomendados para remover metales pesados, incluyen el uso procesos y tecnologías convencionales como la precipitación química, adsorción con resinas de intercambio iónico, empleo de membranas en la aplicación de ósmosis, electrodiálisis, adsorción en carbón, extracción por solventes entre otros. Sin embargo, como se mostrará en el desarrollo de esta tesis, estas tecnologías presentan inconvenientes de carácter técnico y económico, razón por la cual ha surgido en la última década un interés creciente en el uso de materiales adsorbentes naturales. En este trabajo de investigación, se propone fabricar filtros para adsorción de iones metálicos, los materiales con los que se trabajarán son caolín como material base y un material magnético, hexaferrita de estroncio y magnetita, por lo que a continuación se hablará brevemente de estos.

Las arcillas se han empleado desde hace muchos años como un material adsorbente natural de metales pesados, debido a sus propiedades intrínsecas: elevada área superficial (consecuencia de su distribución de tamaños de partícula), capacidad para intercambio catiónico, tal como si se tratara de una resina intercambiadora, pero en este caso se produce de manera natural y es independiente de las condiciones de pH, capacidad de adsorción física debido a la morfología de sus partículas y la presencia de grupos hidroxilos superficiales, que promueven la adsorción de metales mediante la formación de enlaces secundarios.

Como se comentaba anteriormente, las arcillas son adsorbentes naturales, los cuales pueden ser empleados sin ser sometidos a ningún tratamiento para la remoción de iones como el níquel, pero se ha demostrado un fuerte incremento en su eficiencia de adsorción cuando es modificado química o físicamente [5]

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente, el cual se ha mostrado como un material adsorbente físico muy efectivo. Las principales entidades productoras de caolín son: Veracruz, Guanajuato, e Hidalgo. Los yacimientos de caolín en México son muy irregulares, se presentan en diversas calidades, tamaños muy heterogéneos y con impurezas como óxidos de hierro, cuarzo y sílice. Se canaliza principalmente a las industrias del cemento, pintura, cerámica, papel y hule. Otras propiedades importantes son su blancura, su inercia ante agentes químicos, es inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene elevada refractariedad y facilidad de dispersión [6].

Adicionalmente, el caolín es un material suave al tacto y de alto punto de fusión. Tiene gran poder cubriente y absorbente así como baja viscosidad en altos porcentajes de sólidos. La industria del caolín en México tiene amplias posibilidades de desarrollarse aún más y aprovechar la demanda existente, ya que en México hay mucho caolín, y la mayoría no es de uso farmacéutico, por lo que al utilizarlo como soporte para la adsorción de iones metálicos, se le dará un valor agregado.

Por otro lado, los materiales magnéticos que conformarán el compuesto cerámico son denominados genéricamente ferritas, los cuales son materiales a base de óxidos

de hierro y la combinación de diferentes metales caracterizados por sus aplicaciones magnéticas. Se estudiarán dos tipos de ferritas con un comportamiento magnético muy diferente, por un lado las ferritas con estructura hexagonal tipo M, particularmente la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, la cual es un material magnético “duro” (imán permanente), con elevada estabilidad química y ampliamente producido desde su descubrimiento en 1950 y con mucho interés en su desarrollo tecnológico en la actualidad [7], y por otro lado, una hexaferrita con estructura cúbica-espinela, la magnetita Fe_3O_4 (FeOFe_2O_3), la cual presenta un comportamiento de material magnético “suave” (no queda imantado permanentemente). Del mismo modo que en el caso de la hexaferrita, es un material con una elevada estabilidad química y ampliamente empleada en aplicaciones tecnológicas avanzadas, tales como biomedicina.

Las ferritas, debido a su carácter magnético, son materiales prometedores para propiciar la adsorción de metales que presentan momento magnético, como es el caso del Ni^{2+} , los cuales en conjunto con el caolín, conocido adsorbente por sus propiedades físicas y químicas, incrementará el proceso de remoción de iones metálicos disueltos en efluentes acuosos contaminados.

La hexaferrita de estroncio se obtuvo utilizando una técnica física denominada mecano-síntesis, la cual ha tenido muchas aplicaciones desde su descubrimiento en los 50's, consiste en la aplicación de energía mecánica (impactos principalmente) para obtener compuestos o aleaciones (para el caso de metales) en un molino de alta energía, por otro lado, los polvos de magnetita fueron adquiridos a la empresa Sigma-Aldrich. En ambos casos, se llevó a cabo la mezcla con polvo de caolín en diferentes proporciones y posteriormente se compactaron y sinterizaron en un horno eléctrico de mufla tubular, para obtener partes o compactos con distintos valores de densidad o porosidad para la remoción de Ni^{2+} en soluciones acuosas.

Con este trabajo se propone una alternativa económica y sencilla al tratamiento de efluentes acuosos industriales contaminados con metales como el Ni^{2+} , mediante la utilización de filtros a base de mezclas de cerámicos magnéticos, como lo es la

hexaferrita de estroncio y la magnetita, junto con un material poroso y adsorbente, el caolín, materiales que son de fácil obtención y económicos.

Para lograr llevar a buen término este trabajo y facilitar al lector el entendimiento, esta tesis inicia con una breve introducción y justificación del tema de estudio, para aterrizar en los objetivos. Es importante conocer los estudios previamente realizados referentes a este tema, por lo cual en el primer capítulo se trata de los antecedentes empleados como base para la realización de este trabajo, describiendo de manera resumida los trabajos de investigación que más han impactado en este trabajo y que han representado las bases o punto de partida del mismo.

En el segundo capítulo se presentan los aspectos teóricos asociados al tema de tesis, particularmente se presentan conceptos alrededor de las ferritas estudiadas y el caolín, su definición, caracterización así como los diferentes métodos de obtención y procesamiento de los mismos. Se prestó atención especial a las características requeridas como adsorbente de metales y los métodos empleados en esta tesis.

El tercer capítulo está dedicado a la descripción del proceso experimental, desde el proceso de obtención hasta las técnicas empleadas para la caracterización de los compactos cerámico-magnéticos obtenidos. En este capítulo se presentará el diagrama de flujo experimental, guía para comprender la lógica del trabajo experimental llevado a cabo, así como todos los equipos empleados.

Los resultados obtenidos se pueden analizar en el cuarto capítulo, donde se hace una cuidadosa interpretación y discusión de los mismos.

Seguidamente y como culminación del trabajo, se encuentran las conclusiones, donde se plasman los aspectos de mayor relevancia a las que se ha llegado con el presente trabajo de tesis. Finalmente, todas las referencias empleadas son presentadas en el apartado de bibliografía.

Objetivo general

Fabricar cerámicos magnéticos de composición caolín/ferrita, con alta magnetización, mediante el método de metalurgia de polvos convencional, para aplicarlo en la remoción de iones Ni^{2+} contenido en soluciones acuosas.

Objetivos específicos

- Sintetizar hexaferrita de estroncio mediante el método de mecano-síntesis asistida con tratamiento térmico de recocido.
- Realizar la caracterización física y evaluar la estructura cristalina de los materiales de partida: hexaferrita de estroncio, magnetita y caolín.
- Obtener compactos de caolín-hexaferrita en diferentes proporciones, modificando las variables del proceso pulvimetalúrgico: presión y temperatura de sinterización.
- Caracterizar la estructura cristalina, porosidad, densidad y la capacidad de remoción de iones de Ni^{2+} de los compactos cerámicos obtenidos, mediante técnicas de análisis específicas para cada propiedad.
- Caracterizar la capacidad de adsorción de Ni^{2+} de los compactos cerámico-magnético obtenidos, mediante curvas de adsorción a temperatura ambiente.
- Estudiar la cinética de adsorción utilizando ecuaciones de pseudo primer-orden y pseudo-segundo orden.

Justificación

La presencia de iones de metales pesados en efluentes acuosos, generalmente industriales, provoca efectos negativos sobre los seres vivos que tienen contacto con dichos iones, debido a ello surge la necesidad de aplicar diversos métodos para la remoción de los elementos tóxicos del agua contaminada.

Los principales iones metálicos que contiene el agua son Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , de los cuales el Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ y Hg^+ presentan momentos magnéticos y por lo tanto son susceptibles de ser removidos mediante materiales magnéticos.

El mineral denominado caolinita es uno de los minerales mayoritarios en los diez primeros metros de la corteza continental. Comparte la clasificación en abundancia con minerales como cuarzo, micas, feldespato y calcita. Sólo en contadas ocasiones posee todas las propiedades necesarias para que merezca la pena su explotación, debido a que no cumple las especificaciones necesarias para ser utilizado en las industrias farmacéutica, de papel o cerámica, por lo que se le quiere dar un valor agregado. Por otro lado, las hexaferritas son imanes permanentes muy empleados y cuyo carácter magnético es prometedor para propiciar la adsorción de metales que presenten momento magnético.

Debido a que no todos los cationes presentes en los efluentes son magnéticos, por lo que no serán atraídos por la hexaferrita, estos serán adsorbidos gracias a las propiedades de intercambio catiónico, y alta porosidad presente en el caolín.

El método de procesamiento que se utilizará es la metalurgia de polvos, ya que es una técnica que aprovecha todo el material, es de alta producción, permite obtener distribuciones de porosidad homogéneas y controlables en función de las variables de proceso (presión y temperatura), además de que una vez establecidas las condiciones, es sencilla y accesible económicamente comparada con otras técnicas de procesamiento.

Como se mostrará en los antecedentes, son numerosos los estudios que se han realizado y se están desarrollando sobre el tema de remoción de metales de

efluentes acuosos, debido a su impacto sobre los seres vivos, por lo que se han propuesto numerosos métodos y técnicas para la remoción de los mismos. A pesar de lo anterior, la mayoría de ellos involucran el empleo de tecnologías caras, poco eficientes o generan lodos contaminados, que en lugar de solucionar el problema sólo lo cambian de lugar.

Es por lo anterior, que en este trabajo se propone una alternativa sencilla y económica de tratamiento por medio de sólidos porosos que permitan remover iones de metales magnéticos, empleando mezclas de caolín, el cual es un material mineral natural, del cual el estado de Hidalgo es principal productor a nivel nacional, junto con ferritas magnéticas, para incrementar la eficiencia de remoción de iones metálicos de efluentes del caolín.

La relevancia de este trabajo es que la evaluación de este método de tratamiento de aguas contaminadas por metales, principalmente por Ni^{2+} puede ser otra alternativa para el sector industrial, agropecuario, urbano, entre otros, con el fin de regular la descarga de contaminantes a cuerpos de agua, tanto superficial como subterránea. La fabricación de estos compuestos es accesible económicamente comparado con otras técnicas de control de contaminantes, debido a que se procesará por una técnica muy efectiva, la metalurgia de polvos, si la implementación de esta técnica se lleva a cabo, muchas técnicas obsoletas se podrán innovar con los compuestos cerámicos en muchas industrias de los sectores público y privado, ofreciendo soluciones a sus problemas de descargas de agua cumpliendo normatividad y estándares de calidad.

Hipótesis

La metalurgia de polvos convencional (mezcla, compactación y sinterización) permitirá obtener compactos caolín/ferrita, con la suficiente resistencia mecánica para ser útiles como sólidos porosos para la remoción de iones Ni^{2+} en efluentes acuosos.

Los materiales cerámicos de composición química a base de mezclas de caolín-ferrita, (siendo la ferrita magnetita (Fe_3O_4) o hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)), promoverán una remoción de iones de Ni^{2+} más efectiva que la mostrada por el caolín sin materiales magnéticos, debido a la atracción del Ni^{2+} , que presenta momento magnético no nulo, por parte de las partículas de ferritas.

Capítulo I. Antecedentes

Existen diferentes estudios orientados a eliminar elementos pesados contenidos en el agua ya que los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad alta. Son en general tóxicos para los seres humanos y entre los más susceptibles de presentarse en el agua destacamos mercurio, níquel, cobre, plomo y cromo. [8]

A nivel industrial, la dureza del agua constituye un problema muy agudo, que limita el funcionamiento de muchos equipos. El mayor constituyente de las incrustaciones usuales es el carbonato de calcio: CaCO_3 , que cristaliza en la forma de calcita (policristalino). Estas incrustaciones se denominan usualmente "caliche" o "sarro" y se caracterizan por la dureza de ligamiento al recipiente afectado. [9] [10]

Desde la década de los años 30's, el empleo de resinas de intercambio iónico para la eliminación de metales pesados en agua ha tenido gran aceptación, sin embargo debemos considerar que son materiales con precios muy elevados que pueden hacer en algunos casos poco costeable la eliminación de metales en aguas residuales. [11] Desde los años 50's, celulosas, dextranos y otros polisacáridos de origen marino se han comercializado con una gran variedad de grupos de intercambio. Más recientemente ha comenzado a existir interés por el uso de biopolímeros como las proteínas, como adsorbentes de iones metálicos en solución; por una gran razón y es que las proteínas se encuentran con una gran facilidad en el mundo de los seres vivos. [12]

Una alternativa para la depuración de aguas que contengan elevadas concentraciones de iones de metales pesados, es la utilización de lana de borrego, en la que la cisteína, principal aminoácido y formador de la queratina, absorbe los iones de metales pesados como el Cu^{+2} en soluciones contaminadas. En otros estudios, numerosos residuos agrícolas de bajo costo han sido utilizados como adsorbentes para la eliminación de metales pesados, incluyendo el aserrín, la cáscara de coco, cáscara de plátano, cáscara de naranja, entre otros [13].

La mayoría de estos adsorbentes tienen una buena capacidad de adsorción sin son comparados con los intercambiadores de cationes comerciales. Sin embargo la utilización de estos residuos agrícolas en su forma original es limitada debido a la filtración de sustancias orgánicas en las soluciones. La cisteína presente en la lana de borrego, y la gran estabilidad de esta fibra, hacen de la lana, un buen material de adsorción para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

Para remover Ni (II) se emplean partículas de hierro comercial, pues este catión se encuentra frecuentemente en los drenajes ácidos de minas (DAM), que es uno de los problemas ambientales más serios en la industria minera que afecta fuentes de aguas naturales. Se han realizado ensayos en laboratorio con hierro comercial y soluciones sintéticas que contienen Ni^{2+} , para observar tanto la cinética de remoción como los datos de equilibrio. Los resultados mostraron que la formación de productos derivados de la oxidación del hierro, es decir; óxidos, oxihidróxidos y/o hidróxidos tienen influencia también en el mecanismo de remoción debido a sus densidades de adsorción y a la posible tendencia de incorporar cationes en sus estructuras cristalinas. Estos siguen el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir y que los datos cinéticos se ajustaron con la ecuación del modelo de adsorción de pseudo segundo orden [14].

Los métodos tradicionales para el ablandamiento del agua son el intercambio iónico y el tratamiento químico. En los últimos años, no obstante, ha surgido una nueva técnica: el tratamiento magnético del agua, por medio del cual se hace pasar el agua dura por un campo magnético alto (del orden de 500 Gauss) a una velocidad media del orden de algunos litros por minuto, luego de lo cual el agua adquiere una propiedad singular: no produce incrustaciones. Un caldero, en el cual se introduce agua dura tratada magnéticamente, va a producir una "arenilla" suelta, que se va a sedimentar en el fondo del recipiente sin adherirse a las paredes, pudiendo ser purgada fácilmente [9].

Otro método es el empleo de nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 mediante co-precipitación, dichas partículas son insolubles en agua y por su naturaleza ferrimagnética pueden ser fácilmente separadas con un campo magnético

externo, por estas razones pueden ser empleadas como un adsorbente alternativo, remplazando a materiales costosos como lo es el carbón activado, filtros de membranas e intercambio iónico. Las nanopartículas fueron empleadas para remover Ni (II) de soluciones acuosas, donde se observa una alta efectividad en soluciones de baja concentraciones. Se observó que la adsorción depende del pH, obteniéndose la mayor remoción a un pH de 8. Los estudios termodinámicos indican que el proceso de adsorción del Ni (II) por el Fe_3O_4 es una reacción endotérmica, por lo que elevar la temperatura favorece la adsorción [15].

Los estudios enfocados en la remoción de iones metálicos (generalmente metales pesados) de efluentes acuosos se han diferenciado en dos vertientes: aquellos que ponen énfasis en los mecanismos y la cinética de adsorción de los compuestos de interés, con un marcado enfoque químico-físico del proceso y aquellos en los que el objetivo fundamental está orientado a cuantificar la capacidad de adsorción, con vistas al desarrollo de procesos de descontaminación, sin ser tan relevante el mecanismo por el cual se produce la adsorción de los iones. Se describen en los siguientes párrafos los estudios que se han considerado más interesantes en la remoción de iones de Ni^{2+} de efluentes acuosos. María A. Liendo y col. estudiaron la remoción del Ni^{2+} de los drenajes ácidos de minas (DAM) empleando partículas de hierro comercial, obteniendo que la remoción de níquel con hierro en estado elemental (HEE) es posible y ocurre de manera rápida como consecuencia de un proceso de oxidación-reducción en conjunto con los fenómenos de adsorción superficiales. Adicionalmente concluyeron que el mecanismo de adsorción sigue el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir y particularmente se ajustaron con la ecuación del modelo de adsorción de pseudo segundo orden.

Pavón y col. [16] estudiaron la remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita, la cual es un tipo particular de zeolita muy activa para su intercambio catiónico y por lo tanto para ser empleada como removedor de cationes metálicos de efluentes acuosos. Los resultados mostraron una eficiencia de

remoción muy baja para el caso del Ni^{2+} , sin embargo muy alta para el Cd y el Zn, lo cual indica que este tipo de material no es el adecuado para remover Ni^{2+} .

Mercado y col. emplearon la electrocoagulación para la remoción de Ni^{2+} de efluentes de la industria automotriz (recubrimientos), obteniendo una eficiencia de eliminación superior al 80% y concluyendo que mediante este método no tan sólo se minimiza los iones de Ni en los efluentes, también se disminuye la materia orgánica (DQO) de una manera simultánea [17].

Capítulo II: Marco Teórico

En este apartado se describen los conceptos fundamentales de los materiales cerámicos en términos generales, pero con mayor énfasis en los materiales empleados para la remoción de iones metálicos, las propiedades que deben tener, su composición química y la descripción sobre el proceso de remoción metálica. De igual modo se describirán algunas técnicas para la fabricación de piezas sólidas a partir de polvos cerámico-magnético, haciendo especial énfasis en la metalurgia de polvos o pulvimetalurgia, tratando de explicar de la manera más clara como funciona esta técnica y los fenómenos que se presentan durante su procesamiento (prensado y sinterizado) que hacen posible la obtención de este tipo de piezas sólidas.

2.1 Material del soporte magnético: caolín

2.1.1 Composición química y estructura cristalina

El caolín es un mineral cuya composición es un óxido doble de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Contiene una cierta proporción de diferentes minerales (silicatos bilaminares del grupo de las canditas: caolínita, dickita, halloysita y nacrita) La estructura cristalina que presenta el caolín es típicamente bilaminar, como la que se presenta en la Figura 2.1

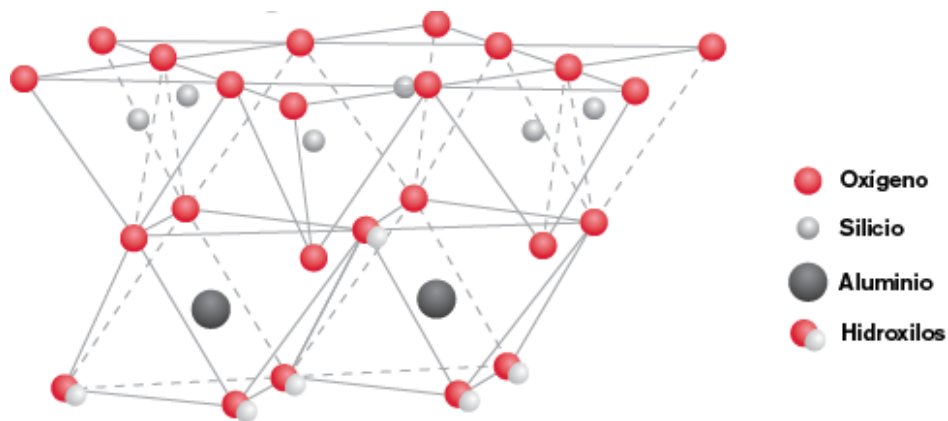


Figura 2. 1 Estructura Cristalina del caolín [18]

El caolín con la molienda, aumenta su capacidad de intercambio catiónico, su superficie específica, etc. lo que influye de una manera directa en su capacidad de adsorción debido a la formación de sitios adicionales de carga (-Al-OH y -SiOH) en las capas octaédricas o tetraédricas [18] .

El caolín, tal como se obtiene en una explotación posee un contenido variable de caolinita y de halloysita que normalmente no llega al 20%; además suele tener cuarzo, feldespatos, micas y, dependiendo de la roca madre, otro tipo de minerales accesorios. Para concentrar el mineral es preciso someterlo a diferentes procesos que eleven el contenido en filosilicatos por encima del 80 %. El producto final, generalmente, recibe el nombre de caolín lavado. Otro término utilizado para arcillas especiales, con un indudable significado industrial, es el de arcillas refractarias: arcillas caolíníferas utilizadas para la fabricación de materiales cerámicos refractarios. Dentro de este grupo pueden incluirse las denominadas ball-clays, o arcillas caolíníferas plásticas y dispersables en agua, que son grises o negras pero que cuecen blanco. Son los materiales más interesantes para la fabricación de cerámica blanca de gran calidad. Las fire-clays o arcillas refractarias propiamente dichas, suelen tener óxidos de hierro, lo que hace que no cuezan blanco. Las flint-clays o arcillas caolíníferas duras, carentes de plasticidad se utilizan fundamentalmente para la fabricación de refractarios silicoaluminosos.

El caolín es un mineral muy importante desde el punto de vista industrial, y en particular para el estado de Hidalgo, en México, debido a que es primer productor nacional. A pesar de que se produce en grandes cantidades, éste no es de muy buena calidad, debido a la presencia de óxidos de hierro que limitan su blancura y por lo tanto, su aplicabilidad para cosméticos, pinturas y biomateriales (parte activa en los absorbentes estomacales) [18]. Los principales usos a los que se destinan en la actualidad los caolines estatales son la carga mineral para papel así como en la cerámica y refractarios. Es por lo anterior, que la búsqueda de nuevas aplicaciones en las que no sea necesario un blanqueado y purificación del caolín, se vislumbra con mucho potencial para el desarrollo industrial del estado y del país.

2.1.2 Propiedades físicas: Distribución de tamaños de partícula y morfología.

Como la caolinita tiene un tamaño de partícula muy pequeño, el lavado de las fracciones gruesas conduce a un material con alto contenido en caolinita y pequeñas cantidades de cuarzo, mica, feldespatos y óxidos de hierro. Es evidente que cuanto mayor sea el contenido en fracciones finas de un caolín bruto, mayor será también su porcentaje en caolinita. Un caolín comercial de alta calidad apenas deberá tener partículas superiores a los 20 μm , lo que supone una riqueza en caolinita por encima del 80%.

2.1.3 Capacidad de intercambio iónico (métodos) y efecto del pH.

La caolinita es capaz de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios inter-laminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

2.2 Material magnético.

En este apartado se presentan las características más relevantes de los materiales magnéticos empleados para la obtención de los compactos cerámico-magnéticos, especialmente aquellos que están relacionados con su composición química, estructura cristalina y propiedades magnéticas, debido a que es el principal motivo por el cual han sido seleccionados para este estudio.

2.2.1 Hexaferrita de estroncio, SrFe₁₂O₁₉.

Las ferritas con estructura hexagonal tipo M son materiales magnéticos duros (imanes permanentes) ampliamente producidos desde su descubrimiento en 1950, los cuales siguen siendo objeto de interés a pesar de haberse desarrollado otros materiales con propiedades magnéticas muy similares, debido a que poseen una muy buena relación desempeño/costo, lo cual ha propiciado que se haya incrementado su investigación en los últimos años [19].

Dentro de las hexaferritas, la SrFe₁₂O₁₉ es especialmente interesante, debido a su estabilidad química, propiedades magnéticas y propiedades de alta frecuencia [7]. Estas ferritas se emplean en muchas aplicaciones magneto-electrónicas, como es en el caso de su aplicación como componente mayoritario en cabezales de lectura de sistemas de grabado y almacenaje de información por sus propiedades magnéticas, en la fabricación de inductores por sus propiedades electrónicas, y como absorbente de microondas (MWA por sus siglas en inglés) o protectores de Interferencia Electromagnética (EMI por sus siglas en inglés), para sistemas de transmisión de microondas.

2.2.1.1. Composición química y estructura cristalina.

Sus propiedades están dadas por la estructura cristalina que presenta (Figura 2.2), la cual pertenece al grupo espacial P63/mmc (hexagonal) con parámetros de red $a=5.8836 \text{ \AA}$ y $c=23.0376 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente, esta ferrita con estructura tipo-magnetoplumbita se forma por 64 iones, distribuidos en 2 bloques, uno cúbico que posee una estructura tipo-espínel "S" y otro hexagonal que contiene al ion Sr "R".

Este tipo de hexaferrita obedece a la fórmula química $MFe_{12}O_{19}$ ($M=Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$), donde la complejidad de la estructura exige que los radios iónicos divalentes M tengan aproximadamente el mismo radio iónico divalente que el oxígeno, por lo que el nivel de dopaje debe ser bastante bajo [20].

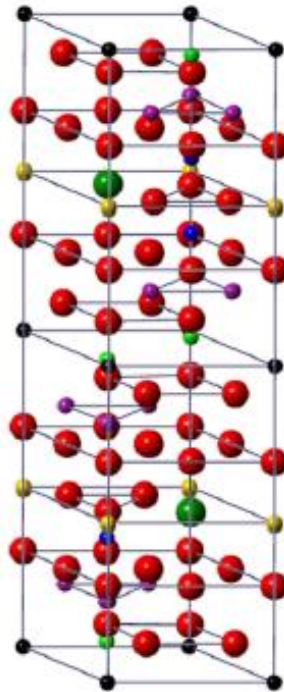


Figura 2. 2 Celda unitaria de la Sr-hexaferrita. [7]

2.2.1.2 Propiedades físicas: morfología y distribución de tamaños de partícula.

Las ferritas hexagonales son materiales de baja densidad y tienen un alto campo coercitivo; además de buenas propiedades magnéticas, que se atribuyen a su gran anisotropía magneto cristalina, lo que permite su aplicación en diversos campos científicos y tecnológicos, por ejemplo; para los dispositivos magnetostáticos de longitud de onda corta y los usos acústicos de las microondas, es necesario aplicar las películas delgadas con el fin de reducir la atenuación de las ondas debido a la dispersión que producen los límites de grano. El crecimiento acertado de las ferritas en forma de películas delgadas es un paso importante hacia la futura incorporación

como inductores y filtros, por ejemplo, en circuitos integrados que operan en las frecuencias de microondas.

Para el caso de sólidos sinterizados, es de resaltar que los diámetros de poro muy pequeños que existen en este tipo de materiales y su alta resistencia a elevadas temperaturas, conducen a considerarlos como compuestos de calidad catalítica excepcional,

2.2.1.3 Propiedades magnéticas.

Las hexaferritas de estroncio son conocidas como materiales magnéticos duros (o imanes permanentes) debido a que poseen la propiedad de mantener la magnetización a pesar de no estar aplicando un campo magnético externo. Presenta valores de magnetización de saturación específica entre 55-65 emu/g y un campo coercitivo muy variable, desde 2 hasta 5 kOe, lo cual depende de la distribución de tamaños, morfología de las partículas e interacción entre las partículas [7].

2.2.2. Magnetita, Fe_3O_4

La magnetita es un material ferrimagnético de valencia mixta de la familia de las espinelas cuya fórmula molecular es Fe_3O_4 , aunque realmente se puede interpretar como una mezcla de óxidos FeOFe_2O_3 , puesto que el hierro no puede presentar una valencia intermedia. La magnetita cuenta con una estructura cristalina compleja que le da propiedades muy interesantes. Por cristalizar en estructuras del mismo tipo, las espinelas deben su nombre al óxido MgAl_2O_4 (espinela), en ellas se presentan cationes divalentes (valencia química 2+) y trivalentes (valencia 3+) en diferente ambiente de coordinación con los átomos de oxígeno en el material.

2.2.2.1. Composición química y estructura cristalina

La magnetita presenta una densidad de $5,18 \text{ g/cm}^3$, cristaliza en el grupo espacial $Fd3m$ y su celda unidad en el sistema cúbico, con parámetro de red $a=0.8395 \text{ nm}$, está compuesta por 8 fórmulas moleculares para un total de 56 iones: 32 oxígenos y

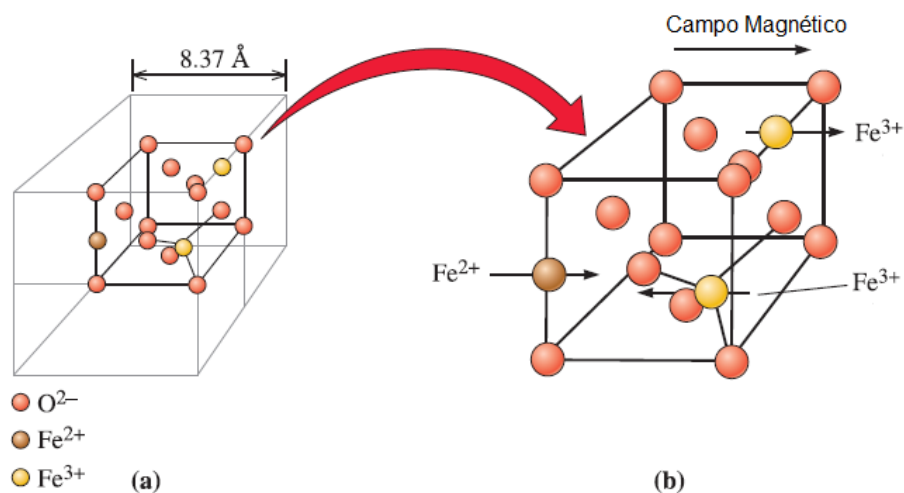
24 hierros, tal como se presenta en la Figura 2.3, donde se presenta la estructura de la magnetita (Fe_3O_4) así como la subcelda [21].

2.2.2.2 Propiedades físicas: morfología y distribución de tamaños de partícula

La magnetita en tamaño nanométrico presenta un comportamiento superparamagnético, en los materiales magnéticos nanoestructurados aparece el "superparamagnetismo". Este fenómeno se llama así porque se observa la presencia de un comportamiento similar a los materiales paramagnéticos pero con un momento magnético mayor.

2.2.2.3 Propiedades magnéticas.

De acuerdo a la estructura cristalina de la magnetita, mostrada en la Figura 2.3, los momentos magnéticos de los iones en los sitios octaédricos se alinean con el campo magnético, pero los momentos magnéticos de los iones en los sitios tetraédricos se oponen al campo. Un momento magnético neto es producido por esta disposición iónica. En la estructura los dos diferentes sitios cristalinos (que resultan tener geometría de tetraedros y octaedros en relación con los átomos de oxígeno) forman la base para dos subredes cúbicas interpenetradas con contribuciones de momento magnético desiguales y antiparalelas. Este aspecto da lugar al comportamiento



ferrimagnético del compuesto a baja temperatura ($T < 859\text{K}$).

Figura 2.3

Estructura cristalina de la magnetita. [21]

2.3 Método de procesamiento del material cerámico-magnético: metalurgia de polvos

La metalurgia de los polvos, MP es una tecnología de procesamiento de materiales en la que se producen piezas con geometrías definidas a partir de polvos. Es una tecnología relativamente nueva y está cobrando hoy mayor protagonismo, debido a la búsqueda de utilizar las cantidades justas de material, con un mínimo derroche del mismo en virutas debido al maquinado. Cada día es mayor la cantidad de aplicaciones en la industria.

Los polvos se comprimen para darles la forma deseada y luego se calientan para ocasionar la unión de las partículas en una masa dura y rígida. La compresión, llamada prensado, se realiza en una máquina tipo prensa cuyas herramientas se diseñan específicamente para la parte a producir. Las herramientas, que consisten generalmente en un dado y uno o más punzones, pueden ser costosas y es por esto que la MP es más adecuada para niveles medios o altos de producción. El tratamiento térmico, llamado sinterizado se realiza a una temperatura por debajo del punto de fusión del metal [22].

2.3.1 Proceso pulvimetalúrgico

El procesamiento de materiales en estado polvo se lleva a cabo de acuerdo al diagrama de flujo mostrado en la Figura 2.3, en la cual se aprecian que hay cuatro etapas básicas:

- Obtención del polvo
- Dosificación y mezcla
- Compactación
- Sinterización

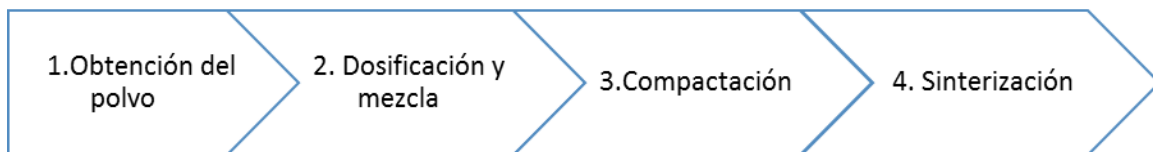


Figura 2.4 Procesamiento mediante metalurgia de polvos convencional (PM)

Cada una de las etapas determinará las propiedades de las piezas obtenidas, por lo que el control de las variables involucradas en cada una de ellas será básico para la obtención de las piezas con las características deseadas.

2.3.2 Propiedades de los compactos sinterizados: cerámico-magnético

La microestructura de las partículas tiene una influencia significativa en el comportamiento del polvo durante la compactación y la sinterización así como en las propiedades del producto final. Un tamaño de grano fino es siempre deseable, ya que mejora las propiedades mecánicas además de la capacidad de sinterización y la uniformidad en cambios de dimensiones.

El tamaño de grano puede ser dependiente del tamaño de partícula del polvo

2.3.2.1 Compresibilidad

La compresibilidad es una característica de un polvo que describe su capacidad para alcanzar un valor de densidad cuando se le aplica una presión externa distinta a la

presión atmosférica. Este parámetro se reporta como la densidad en g/cm^3 más cercana, a una presión de compactación especificada, o como la presión necesaria para alcanzar una densidad especificada. Está influenciada por factores como: la dureza inherente del material que se trate, forma de la partícula, porosidad interna, la distribución de tamaños de partícula, la adición de elementos de aleación o lubricantes sólidos.

2.3.2.2 Densidad

La densidad de los compactos en verde y sinterizados es una medida indirecta de la porosidad del material, o la cantidad de materia que hay en un volumen establecido, en el caso de compactos cerámico-magnéticos es de suma importancia que estos compactos posean una baja densidad (alta porosidad), para que su capacidad de adsorción sea mayor, dado que ésta capacidad se relaciona con la superficie de contacto entre el sólido cerámico-magnético y el líquido que contiene los iones metálicos a remover.

La densidad de los compactos se determina mediante medición geométrica o a través de la aplicación del principio de Arquímedes, según el cual un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, recibe un empuje de abajo hacia arriba igual al peso del volumen del fluido que desaloja, así pues si se conoce la densidad del líquido, es sencillo conocer la densidad del material en cuestión.

2.3.2.3 Porosidad

La porosidad indica el grado de compacidad del polvo consolidado. Podemos distinguir dos tipos de porosidad, según el poro se encuentre en la superficie o en el interior de las partículas que conforman el polvo consolidado, y que denominaremos porosidad externa y porosidad interna, respectivamente. A su vez, en la porosidad interna pueden distinguirse dos tipos de poros: el tipo esponja, en el cual los poros se presentan como un conjunto de huecos aislados, y el tipo erizo, en el cual los poros están interconectados. La porosidad interna se detecta mediante observación al microscopio o por medida de densidad.

La porosidad de tipo erizo así como la porosidad superficial producen elevados valores de superficie específica.

2.3.2.3 Resistencia en verde

La resistencia en verde es la resistencia mecánica de un polvo consolidado sin ser sinterizado. Esta característica es muy importante, ya que determina la capacidad de un compacto verde para mantener su tamaño y forma durante la manipulación antes de la sinterización.

La resistencia en verde se promueve a través de:

- El aumento de rugosidad de la superficie de las partículas, ya que más sitios están disponibles para enclavamiento mecánico;
- Aumentar el área de superficie del polvo. Esto se logra mediante el aumento de la irregularidad y la reducción del tamaño de partícula;
- El aumento de la densidad aparente del polvo.
- La disminución de la cantidad de ciertos aditivos que interfieren. Por ejemplo, la adición de pequeños elementos de aleación, tales como el grafito suave para el hierro y el lubricante, impide enclavamiento mecánico.

2.4. Modelos de adsorción de iones metálicos en efluentes.

Un adsorbente es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracterizan por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se van a utilizar.

La adsorción es un proceso físico por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidas en la superficie de un material debido a una atracción de tipo física, El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen y químico. El origen del fenómeno de adsorción es la descompensación de las fuerzas existentes en los átomos de la superficie externa de las partículas. Cuando un cuerpo sólido de superficie limpia se encuentra expuesto a una atmósfera gaseosa, en el interior del material todos los enlaces químicos se encuentran saturados. En cambio, por definición, la superficie presenta átomos con una serie de enlaces insatisfechos o incompletos, confiriendo a la zona, centro activo, una querencia por átomos externos que satisfagan y neutralicen las fuerzas atómicas superficiales. Por ello, la adsorción es un proceso exotérmico que se produce de forma espontánea. Esta operación básica tiene numerosas aplicaciones, tanto a nivel médico como industrial o de remediación medioambiental.

Existen algunos modelos que explican matemáticamente el modo en que se lleva a cabo el proceso de adsorción de iones metálicos y que permiten predecir el comportamiento de determinados materiales, de entre ellos, los que se han considerado más adecuados para el estudio de la adsorción de Ni^{2+} en filtros cerámicos de caolín-ferritas son los modelos de Langmuir, de Freundlich y de Dubinin-Radushekevich, pero para estudiarlos se precisa determinar las isotermas de adsorción, lo cual está fuera del objetivo de este trabajo de tesis.

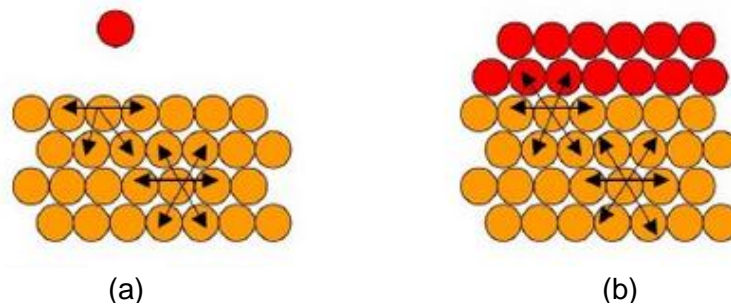


Figura 2.5 Esquema de las fuerzas de cohesión entre los átomos de (a) un sólido y entre (b) un sólido y un líquido adsorbido.

2.4.1 Estudios de la cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción en las aguas residuales es importante porque permite entender mejor la ruta de reacción y el mecanismo de la reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento adecuada. Cualquier proceso de adsorción es controlado por las siguientes etapas:

Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido.

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.

Proceso de adsorción Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el modelado cinético estos tres pasos se encuentran agrupados, la aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos

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

2.4.1.1. Modelo de pseudo primer orden

Lagergren (1898) propuso esta ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido. Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa. De acuerdo con diversos autores, la velocidad de adsorción es directamente proporcional al potencial de equilibrio, la diferencia entre la concentración inicial y en equilibrio del adsorbato ($q_e - q$).

Por lo tanto, la ecuación cinética de pseudo primer orden puede ser expresada como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1)$$

Donde:

q_e : Es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente (mg g^{-1}),

q : es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo t ,

k_1 : es la constante de velocidad de pseudo primer orden (h^{-1}), y

t : es el tiempo de contacto (h).

Cuando $q = 0$ a $t = 0$ se integra la Ec y obtenemos:

$$\text{Log}(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

La constante de velocidad k_1 puede ser calculada a partir de la gráfica $\log(q_e - q)$ contra t para diferentes parámetros de adsorción como el pH, temperatura,

concentración del adsorbato, dosis del adsorbente, tamaño de partícula y velocidad de agitación.

2.4.1.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden.

Ho y McKay [23] utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo segundo orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:



Donde:

M: Es un ion metálico,

P y HP: Son sitios polares en el adsorbente;

De donde se obtiene el modelo matemático (representado por la Ec. 5) y se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio.

Este modelo está representado por:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

La Ec. 3 se integra cuando $q = 0$ a $t = 0$ y obtenemos la ecuación en una forma lineal:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Donde:

q_e : Es la capacidad máxima de adsorción para una cinética de segundo orden (mg g^{-1}),

q es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo t,

k₂ es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g mg⁻¹ h⁻¹), y

t es el tiempo de contacto (h).

La velocidad de adsorción inicial h (mg g⁻¹h⁻¹) a t = 0 se define como:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

La gráfica t/q contra t a diferentes parámetros de adsorción nos dará una relación lineal la cual permitirá el cálculo de q_e, k y h.

Capítulo III. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el proceso experimental llevado a cabo para alcanzar los objetivos planteados en esta tesis. En primer lugar se muestra el diseño experimental, en el cual se ilustra mediante un esquema el proceso y la estrategia de trabajo. Posteriormente, se presentan los materiales de partida haciendo referencia en un apartado específico a los cálculos necesarios para el desarrollo experimental. Finalmente, se presentan todos los instrumentos y equipos utilizados, describiendo brevemente su principio y funcionamiento para entender su aportación a este trabajo.

3.1 Diseño experimental

Se presenta en la Figura 3.1 el diagrama flujo con el desarrollo experimental general de la tesis.

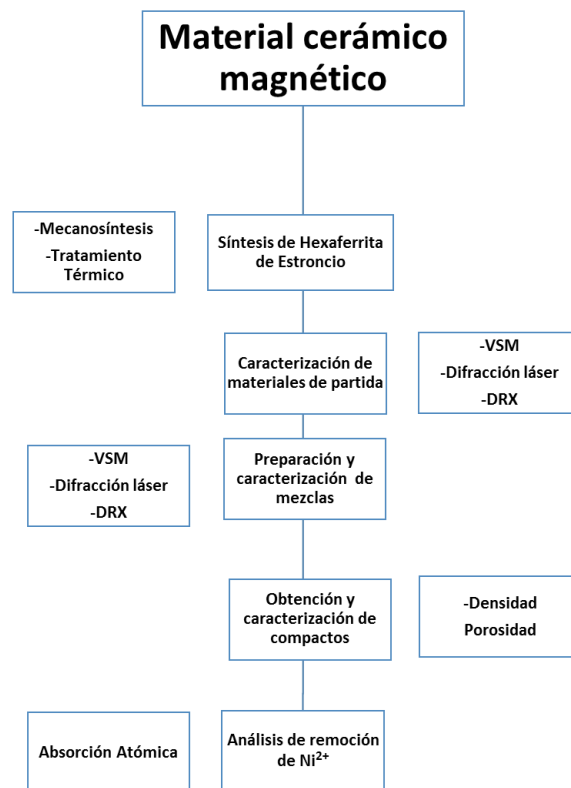


Figura 3.1 Diagrama de flujo experimental

La primer parte se refiere a la obtención hexaferrita de estroncio a partir de mecano-síntesis y posteriormente un tratamiento térmico. Una vez conocida la relación estequiométrica de los dos precursores para obtener hexaferrita de estroncio, estos se adicionaron en un vial de acero cilíndrico, con 6 esferas de acero endurecido, las cuales son exclusivas de molienda.

La molienda se llevó a cabo en un molino de alta energía modelo SPEX SamplePrep 8000- series Mixer / Mills, por cada 90 minutos de molienda se dan 30 minutos de intervalo, hasta llegar a un total de 5 horas para sintetizar 10g de hexaferrita de estroncio ($\text{Fe}_{12}\text{SrO}_{19}$). El mismo proceso fue repetido hasta obtener 30g del compuesto que es la cantidad necesaria para realizar todas las mezclas, posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico a 850°C durante 2h.

Se observa que la segunda parte corresponde a la caracterización de los precursores empleados en las reacciones, caolín y hexaferrita de estroncio, con la finalidad de conocer los materiales de partida y así puedan servir como patrones de referencia al analizar los resultados del proceso de síntesis. Posteriormente la preparación las mezclas con las proporciones diferentes de materiales de partida, que son 10, 20, 30,40,50,60,70,80 y 90% de material magnético (ferritas) frente a caolín, de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 3.2 .

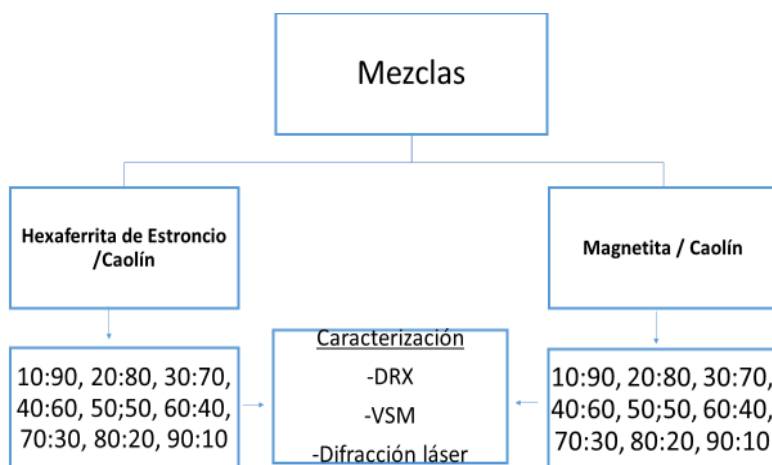


Figura 3.2 Composición química de las mezclas para obtener los compactos.

Teniendo los materiales de partida que son hexaferrita de estroncio, magnetita y caolín se preparan las diferentes mezclas para realizar los compactos, que serán 10,20,30,40,50,60,70,80 y 90% de caolín en relación a la hexaferrita de estroncio y las mismas proporciones pero sustituyendo hexaferrita de estroncio por magnetita. Se prepararon en un molino de alta energía durante 10 minutos, para asegurar la homogeneidad de las mezclas.

Las mezclas obtenidas se caracterizaron para determinar su estructura cristalina mediante:

- Difracción de rayos X, En esta técnica se analizaron muestras representativas, que fueron las siguientes:
 - 100% Caolín
 - 100% Hexaferrita
 - 100% Magnetita
 - Mezclas de Caolín/ Hexaferrita: 80/ 20, 60/40, 40/60, 20/80
 - Mezclas Caolín/ Magnetita: 80/ 20, 60/40, 40/60, 20/80
- Magnetometría de muestra vibrante.
- Difracción Láser.

En las dos últimas técnicas se analizaron todas las mezclas preparadas, además de los materiales de partida.

Para la obtención de los compactos se agregó .05g de Cera a cada 5g de polvo para asegurar la resistencia en verde de las pastillas. Se conformaron en una prensa hidráulica aplicando una presión de 80 MPa a .5 g de polvo. Después de la compactación todas las pastillas fueron medidas de altura y diámetro por un micrómetro para obtener un tamaño inicial de la pastilla antes de ser sinterizado, ya que después de esto las pastillas en teoría reducen su tamaño.

Para la sinterización se aplicó la siguiente rampa de calentamiento:

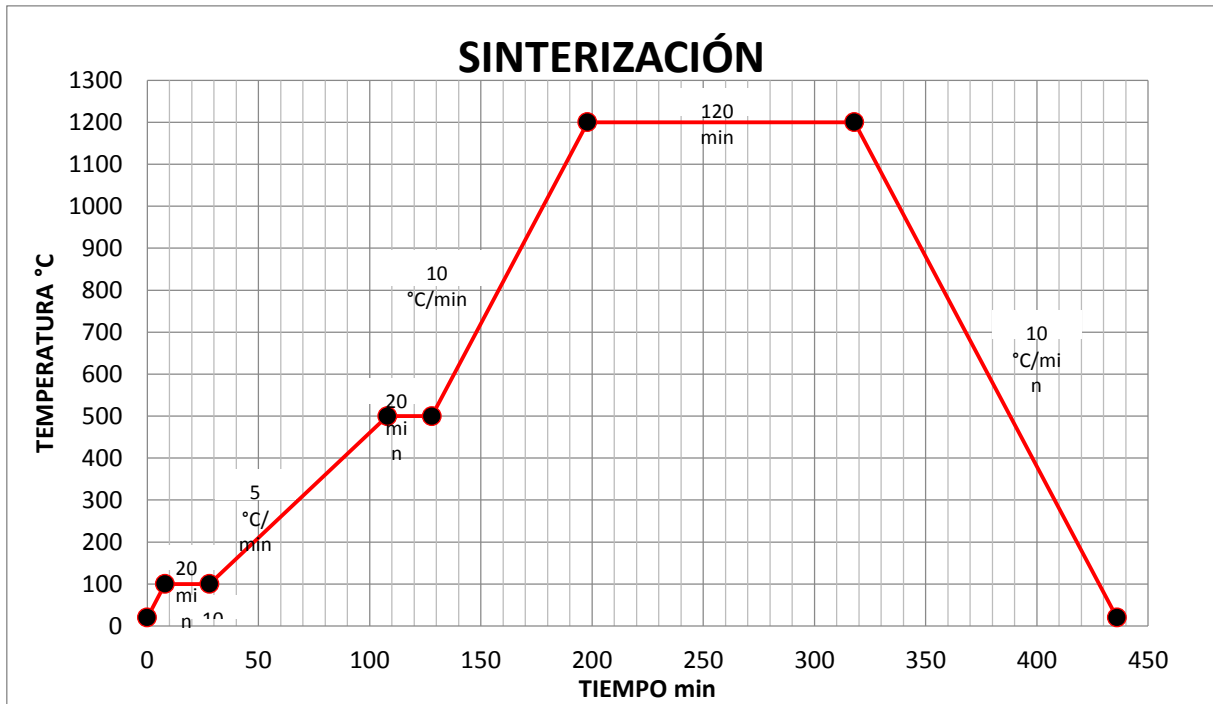


Figura 3.3 Rampa de calentamiento utilizado en la sinterización de los compactos

En la primera parte de la sinterización se llevó a cabo un calentamiento lento hasta llegar a los 500°C y se mantuvo ahí durante 20 minutos, esto con la finalidad de que la cera que se agregó al material para aumentar su resistencia en verde, se evaporara lentamente y evitar que las pastillas se fracturaran, posteriormente se elevó la temperatura hasta 1200°C y se mantuvo constante durante 120 minutos para lograr la sinterización de las pastillas. Por último la rampa de enfriamiento fue de 10°C/min. El tratamiento tuvo una duración de 450 minutos. Siguiendo las referencias de sinterización analizadas de la bibliografía.

A los compactos sinterizados se les realizó mediciones de diámetro y espesor con un micrómetro digital, para realizar cálculos de densidad, ya que en teoría después del tratamiento térmico, esta debe aumentar en todas las pastillas.

Se resume genéricamente toda esta primera gran fase de obtención y caracterización de compactos sinterizados en la Figura 3.4

Metodología

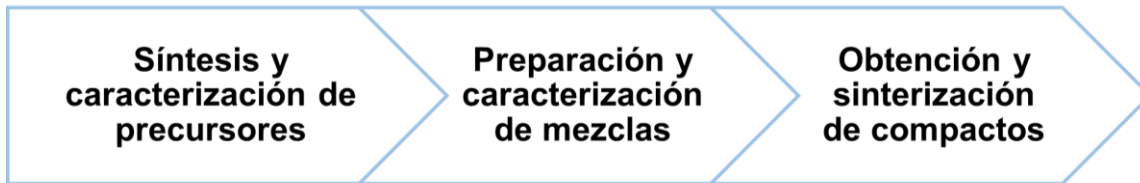


Figura 3.4 Diagrama de flujo experimental

Finalmente, en la siguiente etapa se analiza la capacidad de adsorción de los compactos sinterizados a temperatura ambiente, mediante análisis cinético de adsorción para poder analizar el comportamiento que presentan.

A partir de Cloruro de Níquel, de la marca Sigma- Aldrich, con una pureza de 99.99%, se preparó una solución con una concentración de Níquel de 200 ppm en agua desionizada.

Se seleccionaron las siguientes pastillas para realizar el ensayo de remoción de Níquel:

- C:M (100:0)
- C:M (80:20)
- C:M (60:40)
- C:M (40:60)
- C:M (20:80)
- C:HFe (100:0)
- C:HFe (80:20)
- C:HFe (60:40)
- C:HFe (40:60)
- C:HFe(20:80)

El ensayo consistió en colocar el compacto en el fondo de un vaso de precipitados, para aprovechar la mayor área superficial posible, la pastilla se pegó de manera vertical con una gota de silicón para mantenerla fija. Como se muestra en la figura 3.5:

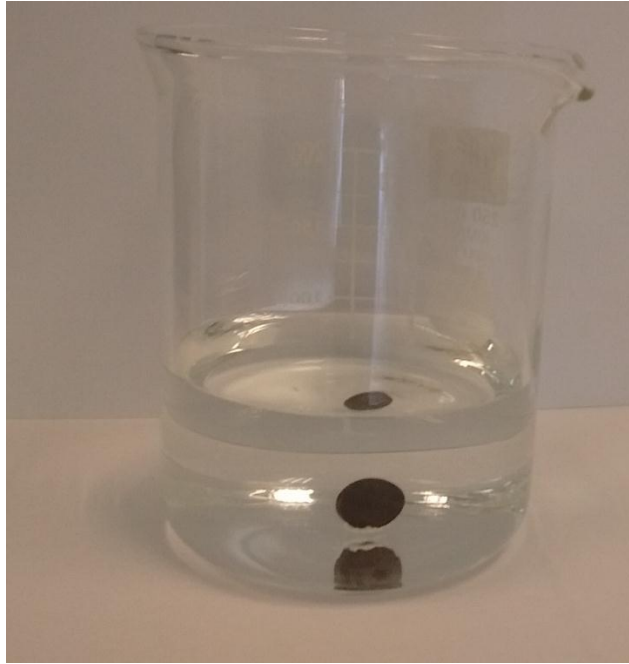


Figura 3.5 Pastilla magnética en solución de Níquel

Al vaso de precipitados se agregó 100 mL de la solución preparada de Níquel. Se mantuvo en agitación a 200 rpm y se tomó 1 mL de muestra de la solución a los siguientes tiempos: 0.1s, 5min, 15min, 25min, 45min, 60min y 20hr.

El ensayo se repitió, pero esta vez sustituyendo los compactos por 0.2g de polvo de diferentes mezclas de material magnético;

- C:M (20:80)
- C:HFe (20:80)



Figura 3.6 Solución de Ni en agitación con polvo magnético

Las muestras de 1 mL que se tomaron durante el ensayo, se aforaron a 50 mL para después poder ser analizadas mediante absorción atómica.

3.2 Materiales

En esta tesis se emplearon como materiales de partida: caolín natural de Hidalgo, sin realizarle ningún tratamiento, hexaferrita de estroncio, la cual fue sintetizada mediante mecano-síntesis durante 5 h y tratamiento térmico a 850 °C durante 2 h [19] y magnetita, adquirida a la empresa sigma-aldrich, con una pureza de 99.98%. Como se ha mencionado, el único material que se sintetizó para su empleo fue la hexaferrita de estroncio, por lo que a continuación se explica detalladamente como se llevó a cabo el proceso.

3.3 Instrumentos

3.3.1 Molino de alta energía

Este tipo de molino se denomina de alta energía por la gran cantidad de energía cinética que le incide a la muestra que se procesa por este método. Tal como se puede observar en la figura 3.7 sus componentes son:

- Viales de acero
- Bolas de acero
- Motor
- Panel de control
- Cuerpo del molino

El funcionamiento del molino básicamente consiste en primer lugar en programar el tiempo de molienda que se desea, introducir en los viales el polvo que se desea moler, agregar las bolas, colocar en el porta muestras los viales cerrados y asegurarlos perfectamente. Una vez sujetos, se programa el equipo con el tiempo de molienda requerido, se cierra el equipo y se enciende el motor para que los viales tengan un movimiento en 2 ejes lo que permite el choque entre las bolas y las paredes del vial interponiéndose solo el polvo lo que causa la molienda de este.

La mecano-síntesis se da cuando a causa de la energía cinética, los polvos sufren un cambio microestructural o la reacción de los dos polvos distintos creando primero una mezcla entre ellos, pero cuando ocurre la reacción, el producto es un material nuevo en el cual su microestructura tiene elementos de los polvos de partida. Al concluir el tiempo de molienda solo es necesario desprender el material pegado a las paredes del vial y a las bolas. Para el presente trabajo se utilizó un molino de alta energía marca SPEX modelo 8000 D, como el mostrado en la figura 3.7.

Este tipo de molino es muy importante para la síntesis de materiales cerámicos avanzados ya que ocurren las reacciones solo con la energía del molino y no es necesario el utilizar un tratamiento térmico que es mucho más costoso ya que para que ocurran estas reacciones se necesita temperaturas mayores a los 1300° C.



Figura 3.7 Macrofoto de molino de alta energía SPEX 8000 D

3.3.2 Horno tubular de atmosfera controlada

En la Figura 3.8, se muestra un horno de mufla tubular, marca Linderg/blue M y modelo STF54459C, con una temperatura máxima de 1500 °C, este horno fue utilizado para el tratamiento térmico de la hexaferrita de estroncio y también para la sinterización de los compactos.

Consta de un tubo de alúmina para el control de la atmósfera del tratamiento que se divide en tres zonas. Ya que cada zona tiene resistencias independientes, se le puede regular la temperatura y tener un mejor control del tratamiento.

Este equipo se utiliza para realizar tratamientos térmicos desde temperatura ambiente hasta 1500 °C, y diferentes rampas de calentamiento lo cual permite conocer y controlar el efecto de la temperatura (tratamiento térmico) sobre la estructura cristalina de los materiales.



Figura 3.8 Macrofoto de un horno de alta temperatura tubular.

3.3.3 Difracción de Rayos X.

La difracción es el resultado de la dispersión producida por un arreglo regular de centros dispersos cuyo espaciamiento es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.

Su principio se fundamenta en el paso de corriente eléctrica por un filamento de tungsteno el cual libera electrones que cuando chocan contra una lámina de cobre o cobalto y desprenden un electrón de nivel inferior del átomo de cobre o de cobalto según sea el caso. Cuando el electrón es expulsado el átomo queda en un estado inestable por lo que un electrón de un nivel más alto baja a ocupar la vacancia en el nivel inferior, y en este movimiento se generan los rayos X que tienen una longitud de onda de 10 a 0.01 nanómetros. La difracción de rayos X para polvos consiste en moler una muestra hasta obtener un polvo homogéneo. Este polvo se somete a una fuente monocromática de radiación de rayos X.

Se mide la intensidad difractada en función del ángulo. Esta técnica se puede ocupar para conocer el factor de empaquetamiento, fórmula química parámetros de celda entre otras, en el presente trabajo se ocupó para conocer la estructura cristalina al interpretar el difractograma resultante al identificar los picos y conocer su posición, también se utilizó para saber con exactitud si se ha llevado a cabo la síntesis del material que se quiere obtener. Para este estudio se utilizó un difractómetro Inel Equinox 2000, con una longitud de onda Cu kalfa1, un detector curvo y monocromador primario, del cual se muestra una macrofoto en la Figura 3.9.



Figura 3.9 Macrofoto de un Difractómetro de polvos

3.3.4 Difracción Láser.

La técnica de Difracción láser opera bajo la predicción del comportamiento de las partículas sobre la dispersión de luz. Las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente de su tamaño. La luz dispersada tendrá diferentes intensidades según el ángulo de observación.

Si un conjunto o grupo de partículas suspendidas en aire o en cualquier otro medio transparente, como el agua o un solvente, es atravesado por un haz de láser, cada

partícula dispersará luz frontalmente a un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. El principio básico considerado en los analizadores de tamaño de partículas por difracción láser es que, con ciertos límites, el patrón de dispersión creado por ese conjunto de partículas es idéntico a la suma de los patrones de dispersión individuales de todas las partículas presentes. Así, con el conocimiento de la disposición geométrica de los detectores de un instrumento y de la fuente de luz, junto con los datos que representan las intensidades relativas de la luz dispersada recibida sobre cada elemento detector del conjunto de todos los detectores, es posible calcular la distribución de tamaño de partículas. Para realizar este estudio se utilizó un analizador de partícula por difracción de rayos laser marca Beckman Coulter modelo LS 13320, mostrado en la figura 3.10.



Figura 3.10 Macrofoto de un Difractor de luz láser

3.3.5 Magnetometría de muestra vibrante.

Las características de cualquier material desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas definen sus posibles aplicaciones, y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H), denominado también ciclo de histéresis magnética.

El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H (ciclo de histéresis) es el magnetómetro de muestra vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer), la figura 3.11 muestra el equipo empleado, que fue un equipo marco Microsense modelo V7.



Figura 3.11 Macrofoto de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Éste sobresale por su versatilidad y sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables, además es de bajo costo. Su operación se basa en la ley de inducción de Lenz, la cual establece que “Una corriente inducida fluirá en una dirección tal que por medio de su campo magnético se opondrá al movimiento del campo magnético que la produce”. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca Micro Sense modelo EV7. La técnica de magnetometría aprovecha la propiedad que poseen algunos materiales de adquirir un momento magnético neto.

3.3.6 Espectrofotometría de Absorción Atómica

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos. Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, plomo, níquel, entre otros. Se emplea en el análisis de aguas, análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia, industria petroquímica, etc. Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados. La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno. En metalurgia, la Absorción Atómica es una técnica muy útil ya que permite determinar diversos elementos en un amplio rango de concentraciones. Las mayores dificultades radican en la puesta en solución de aleaciones, la que se efectúa por ataque con ácidos fuertes, por ejemplo nítrico, clorhídrico y perclórico. Se determinan normalmente Fe, Pb, Ni, Cr, Mn, Co, Sb, etc. en rangos que van desde los 0.003 % hasta 30 %, en aleaciones con base Cu, Zn, Al, Pb, Fe y Sn entre otras.



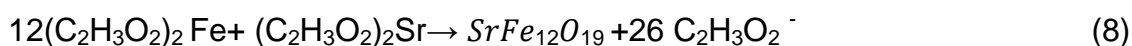
Figura 3.12 Macrofoto de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica

3.4 Cálculos

3.4.1 Síntesis de Hexaferrita de Estroncio

A continuación se presentan los cálculos que se llevaron a cabo para conocer los pesos estequiométricos de los precursores (materiales de partida), para desarrollar la parte experimental de este trabajo.

La reacción general llevada a cabo entre los precursores para obtener la hexaferrita es la siguiente ecuación (8):

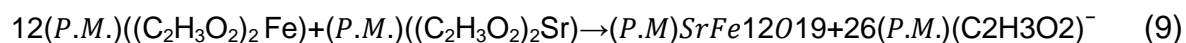


Aquí podemos observar que para obtener 1 mol de hexaferrita son necesarios 12 moles de acetato de hierro y 1 mol de acetato de estroncio, y lo que deseamos obtener es 10 gramos de hexaferrita. Obtenemos los pesos moleculares indicados en la tabla I.

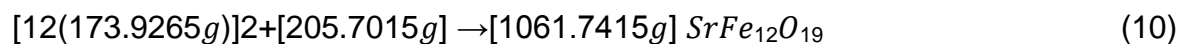
Tabla I Datos de pesos moleculares de los precursores para la síntesis,

Compuesto	Peso Molecular
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	173.9265g/mol
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	205.7015g/mol
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1061.7415g/mol

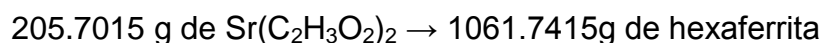
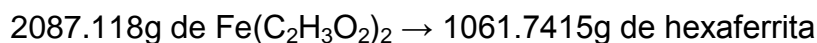
Esto nos daría la siguiente ecuación (9):



Sustituyendo los pesos molares de los compuestos de interés tenemos la ecuación (10):



Lo cual se entiende como, que para obtener 1061.7415 gramos de hexaferrita son necesarios 2087.118 gramos de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y 205.7015 gramos de $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, con lo que se establecen las siguientes relaciones:



Pero lo que se desea obtener es 1 gramo de hexaferrita, así que empleando las relaciones anteriores tenemos que los gramos de acetatos necesarios para 1 gramo de hexaferrita son los mostrados en la tabla II.

Tabla II Datos de pesos de precursores para la síntesis.

Compuesto	1061.7415 g de hexaferrita	10g de Hexaferrita
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	2087.118g	19.657g
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	205.7015g	1.937g
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1061.7415g	10g

3.4.2 Cálculos de concentración para las soluciones de Níquel

Sabiendo que se tiene una solución estándar de Níquel con una concentración de 1000ppm, y que necesitamos diluir hasta obtener 50 mL de solución con concentraciones de 1,3 y 6 ppm, se utilizó la siguiente ecuación para obtener la cantidad de solución

$$\text{Concentración}_1 \times \text{Volumen}_1 = \text{Concentración}_2 \times \text{Volumen}_2$$

$$\frac{\text{Concentración}_2 \times \text{Volumen}_2}{\text{Concentración}_1} = \text{Volumen}_1 \quad (11)$$

Donde:

Concentración 1: 1000ppm

Concentración 2: 1pp, 3ppm, 6ppm

Volumen 2: 50 mL

Sustituyendo los valores en la ecuación, obtenemos:

-Para la primera solución a 1ppm:

$$\frac{1ppm \times 50mL}{1000ppm} = 0.05 mL \quad (12)$$

-Para la segunda solución a 3ppm:

$$\frac{3ppm \times 50mL}{1000ppm} = 0.15 mL \quad (13)$$

-Para la tercera solución a 6ppm:

$$\frac{6ppm \times 50mL}{1000ppm} = 0.3 mL \quad (14)$$

Capítulo IV. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos después de llevar a cabo el procedimiento experimental mostrado en el capítulo III de esta tesis. Este capítulo ha sido dividido en cuatro apartados, de acuerdo al desarrollo experimental planteado en el capítulo III de esta tesis. El primero de ellos dedicado a la caracterización de los materiales de partida, el segundo hace referencia a la caracterización de las mezclas de caolín con ferrita, mientras que el tercero se enfoca en la obtención y caracterización de los compactos compuestos caolín-ferrita a partir de las mezclas preparadas, y el último de los apartados, se enfoca en el estudio de la capacidad de adsorción (remoción) de iones de níquel por parte de los compactos conformados.

4.1 Síntesis y caracterización de materiales de partida: caolín y ferritas

En este apartado se muestra los resultados de la caracterización de los materiales que se emplearon como precursores, los cuales son: caolín, magnetita (Fe_3O_4) de Sigma-Aldrich y hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), la cual se sintetizó mediante mecano-síntesis y tratamiento térmico, tal como se describió en el capítulo 3 de esta tesis. Cabe señalar, que la caracterización de los materiales se realizó sobre los polvos después de ser sometidos a un proceso de mezclado durante 10 min en un molino de alta energía con 1% de etilen-bis-estearamida (cera), motivo por el cual, las propiedades pueden ser algo diferentes a las que proporcionan los proveedores del material.

Se presenta en las Figuras 4.1 macrofotos de los polvos obtenidos de la molienda durante unos minutos de los polvos precursores, donde se puede observar la diferente coloración en función de la composición química de cada material. El caolín presenta un tono grisáceo (usualmente es blanco), debido a que no se sometió a proceso de limpieza, dado que el objetivo de este trabajo de tesis es evitar los procesos de preparación de muestra. La hexaferrita de estroncio tiene una coloración negruzca, con una ligera tendencia a rojiza y la magnetita, es de color negro.

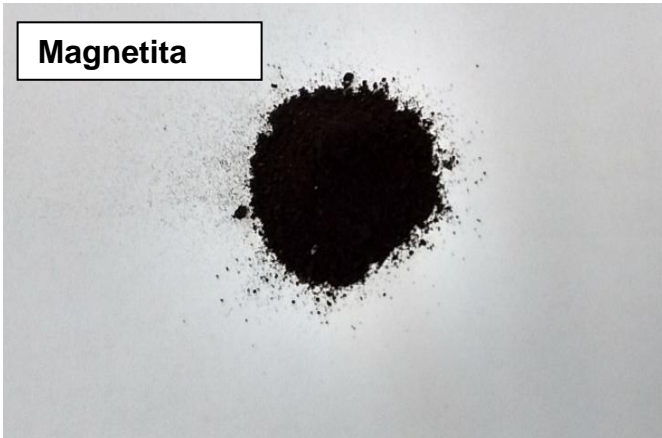
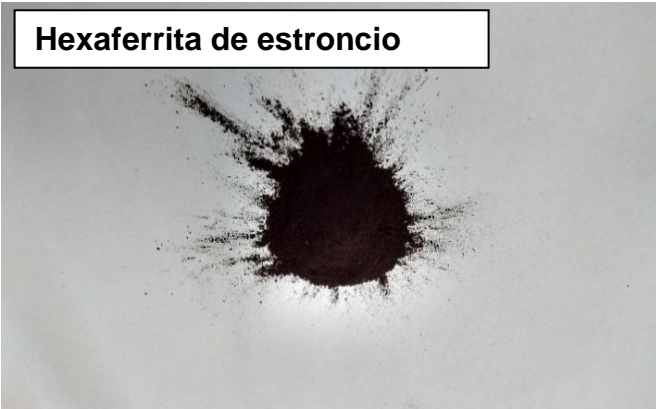
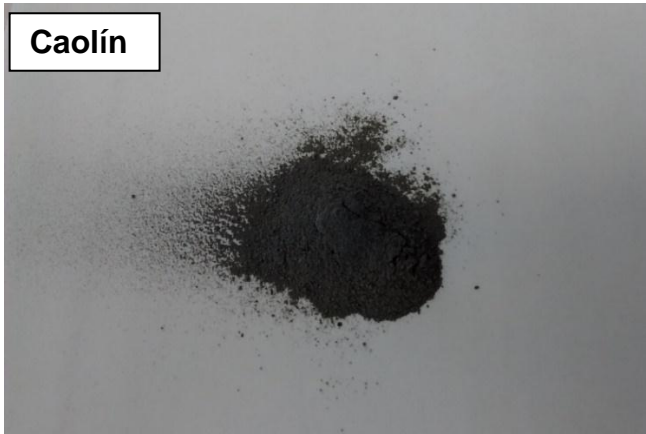


Figura 4.1 Macrofoto de polvo precursores:

4.1.1 Estructura cristalina de los materiales de partida.

Se presenta en la Figura 4.2 el difractograma de los polvos de partida: caolín, hexaferrita de estroncio y magnetita. Tal como era esperable, los difractogramas coinciden con los patrones que identifican a estos materiales, particularmente con los patrones COD # 0441500, 1008364 y 9005813 para el caolín, la hexaferrita de estroncio y la magnetita, respectivamente. Los difractogramas confirman la estructura cristalina que presentan, que coincide en todo momento con el teóricamente esperable.

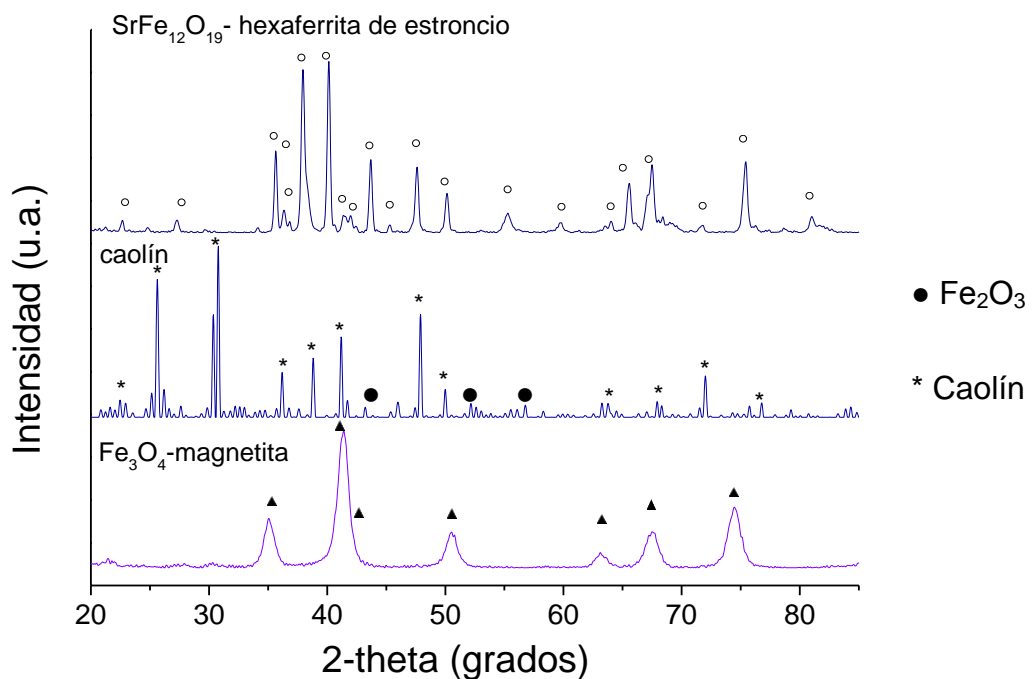


Figura 4.2 DRX de los polvos de partida: caolín, hexaferrita de estroncio y magnetita.

4.1.2 Distribución de tamaños de partículas.

Se presenta en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5, la distribución de tamaños de partículas de cada uno de los polvos empleados como materiales de partida: caolín, hexaferrita de estroncio y magnetita, respectivamente.

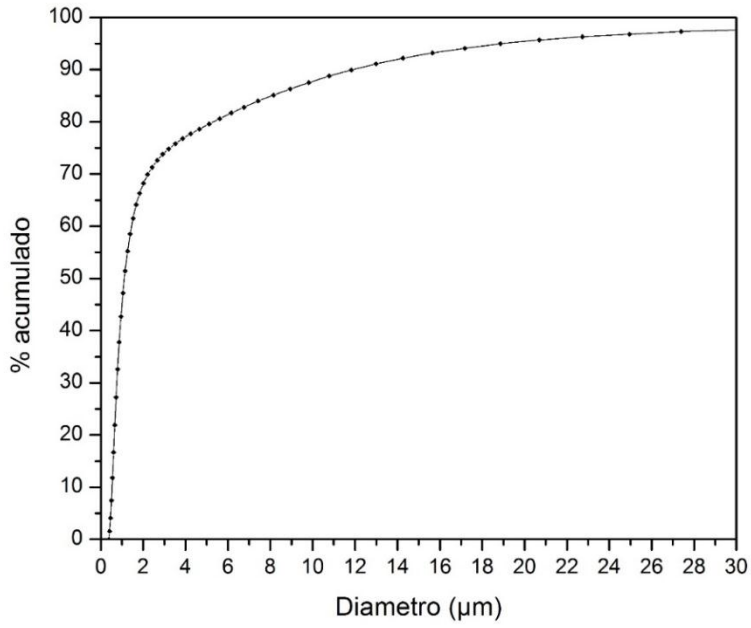


Figura 4.3 Distribución de tamaños de partículas de los polvos de caolín.

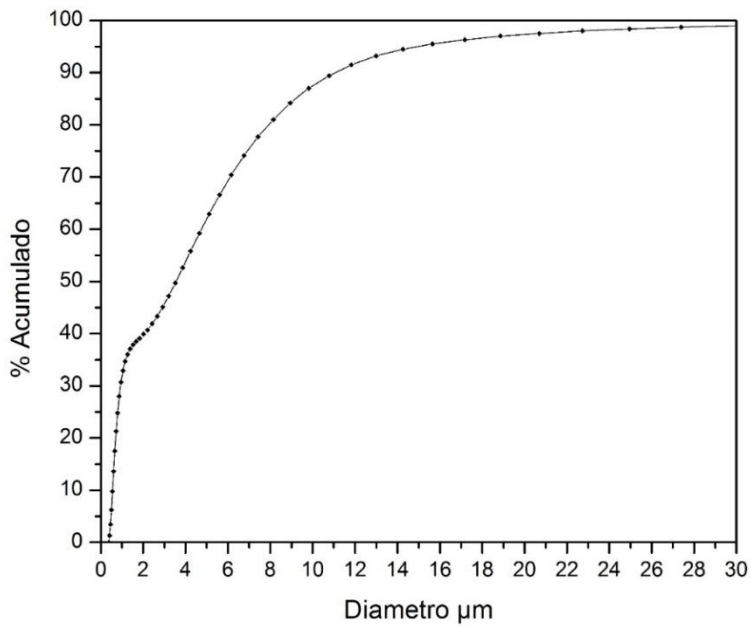


Figura 4.4 Distribución de tamaños de partículas de los polvos de hexaferrita de estroncio.

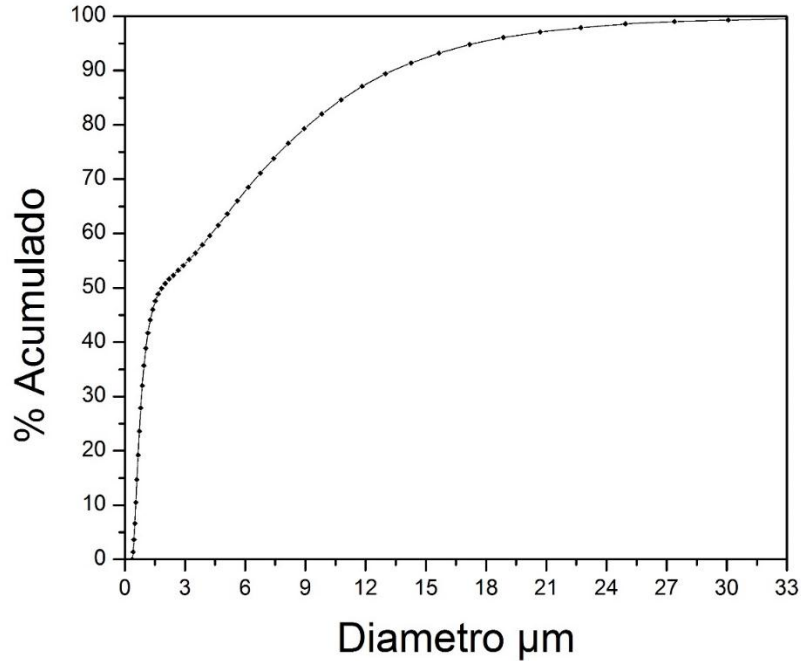


Figura 4.5 Distribución de tamaños de partículas de los polvos magnetita

Se observa que los tamaños de partícula se encuentran en el rango de 1.5 µm a 27 µm, en todos los casos, el polvo que presenta mayor tamaño es el de caolín el cual presenta un diámetro promedio de 15.63, a diferencia de la magnetita y la hexaferrita de estroncio, cuyos diámetros promedio son 11.0 y 8.69 µm. respectivamente.

4.1.3 Comportamiento magnético de los materiales de partida

La caracterización magnética de los materiales de partida se realizó para conocer sus propiedades iniciales y hacer una comparación con las propiedades de los materiales procesados. En las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los ciclos de histéresis magnética obtenida en el magnetómetro de muestra vibrante, MMV, a temperatura ambiente, para los diferentes materiales: caolín, hexaferrita de estroncio y magnetita. El comportamiento que presenta el caolín (Figura 4.6) es el típico de un material ferrimagnético débil, con una magnetización específica de 7.9 emu/g y un campo coercitivo muy pequeño de 0.12 kOe. Este resultado es

inesperado, puesto que el caolín es diamagnético, sin embargo, al tratarse de un caolín “sucio”, la señal que se reporta es hierro elemental junto con algún óxido de hierro, el cual se combina con el caolín de forma natural y aporta el carácter magnético observado.

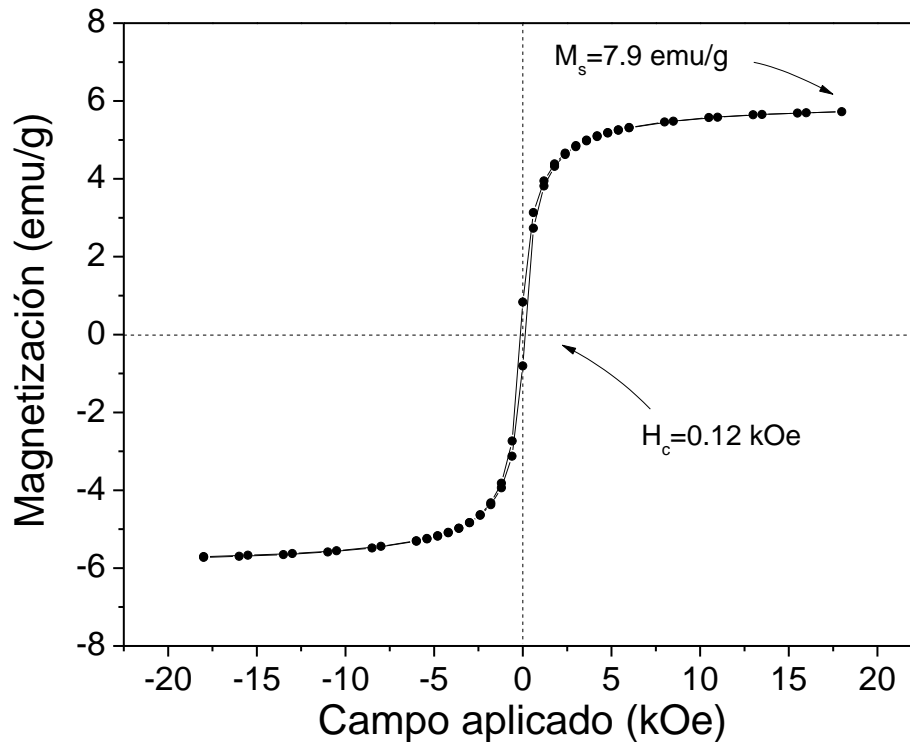


Figura 4.6 Ciclo de histéresis magnético de polvo de caolín puro, empleado como material de partida, sin tratamiento previo.

En referencia al ciclo de histéresis magnético de la hexaferrita de estroncio mostrado en la Figura 4.7, se observa un comportamiento de material ferrimagnético fuerte, con alta magnetización específica (51.2 emu/g) y alto campo coercitivo (3.81 kOe) lo cual es típico de este tipo de material obtenido por procesos de molienda reactiva, como es el caso.

Paralelamente, en la Figura 4.8 se presenta el ciclo de histéresis magnético de la magnetita, en este caso el comportamiento es de ferrimagnético débil, con una magnetización específica elevada, del orden de 63.8 emu/g y muy baja coercitividad, 0.12 kOe. Como se ha observado en los ciclos de histéresis se van a

ensayar dos materiales ferrimagnéticos con comportamiento magnético diferente, en lo que hace referencia a la capacidad para almacenar el campo, esperando que se observe modificaciones en su capacidad de adsorción de iones metálicos, en función de sus propiedades magnéticas.

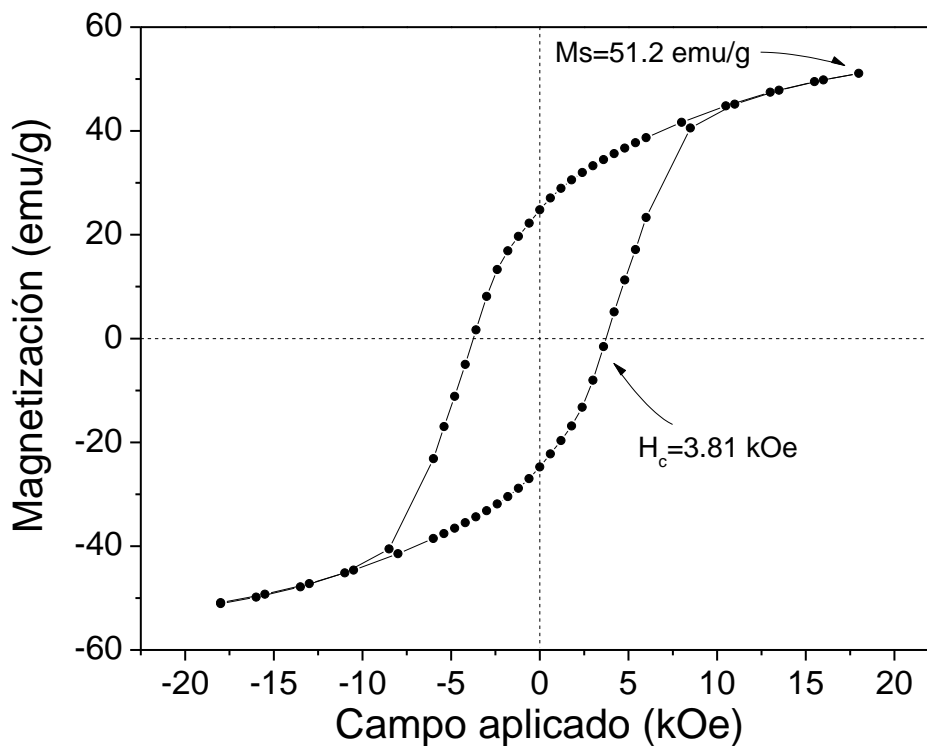


Figura 4.7 Ciclo de histéresis magnético de polvo de hexaferrita de estroncio, empleado como material de partida, sin tratamiento previo

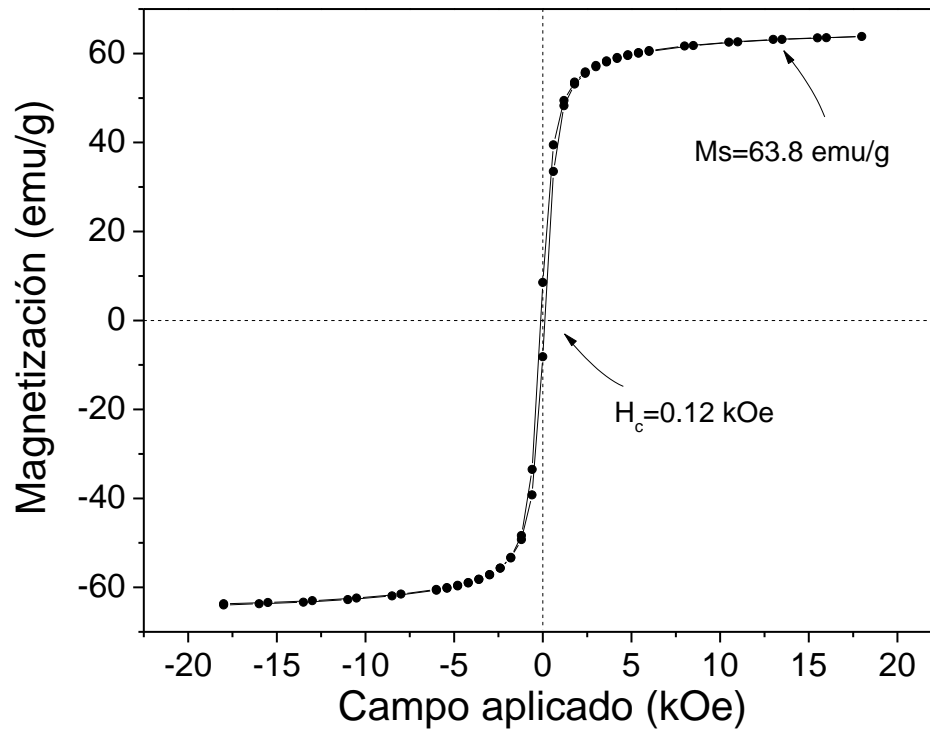


Figura 4.8 Ciclo de histéresis magnético de polvo de magnetita pura, empleada como material de partida, sin tratamiento previo

4.2 Obtención y caracterización de mezclas de caolín-ferrita

En este apartado se presentan los resultados del procesamiento de las mezclas de polvos de partida mediante metalurgia de polvos convencional, para la obtención de compactos o filtros. Para lograrlo, relaciones estequiométricas en peso de cada uno de los polvos para obtener las composiciones deseadas, de acuerdo a las composiciones analizadas.

Tal como se comentó en el capítulo 3 de esta tesis, la nomenclatura empleada se resume en el esquema mostrado en la figura 4.9:

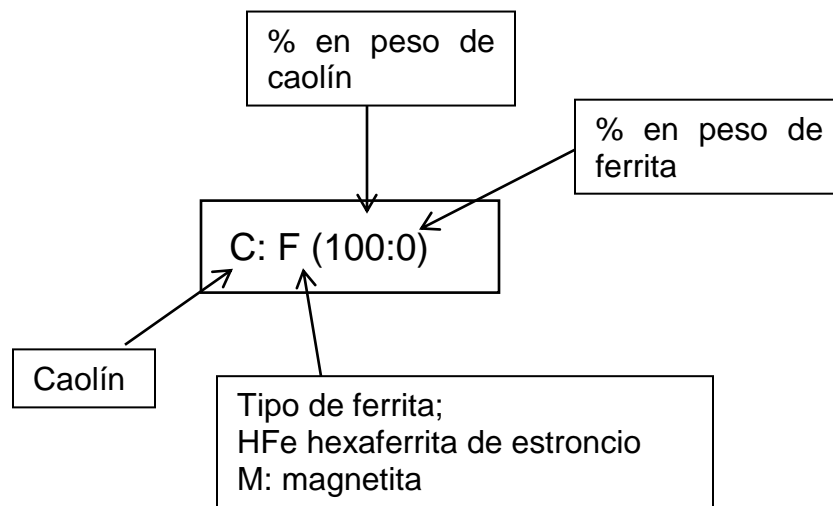


Figura 4.9 Nomenclatura de los compactos obtenidos

4.2.1 Caracterización de la estructura cristalina de mezclas de polvos (C:HFe) y (C:M)

En primer lugar se analizan las mezclas de los polvos y posteriormente se analizan los compactos sinterizados, que se consideran filtros magnéticos, es por ello que en las Figuras 4.10 y 4.11 se presenta una macrografía de los polvos mezclados de caolín con hexaferrita de estroncio y magnetita, respectivamente. En dichas figuras es posible observar una gama de colores, lo cual está asociado a la diferente concentración de cada uno de los óxidos mezclados.

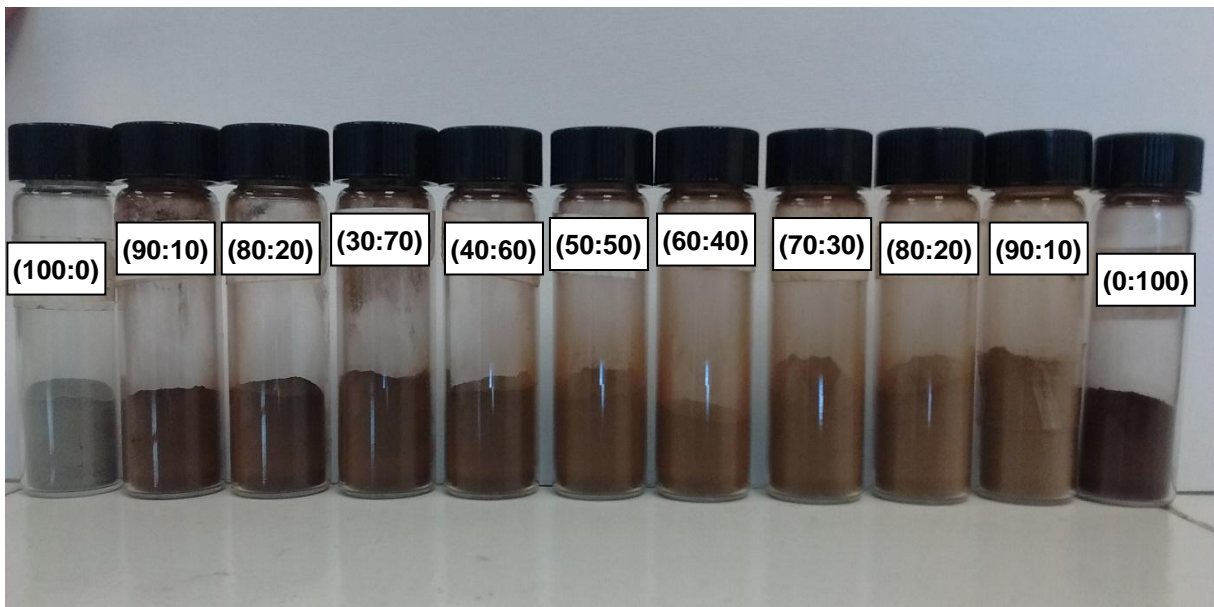


Figura 4.9 Macrofotos de las mezclas de polvo de caolín con hexaferrita de estroncio.

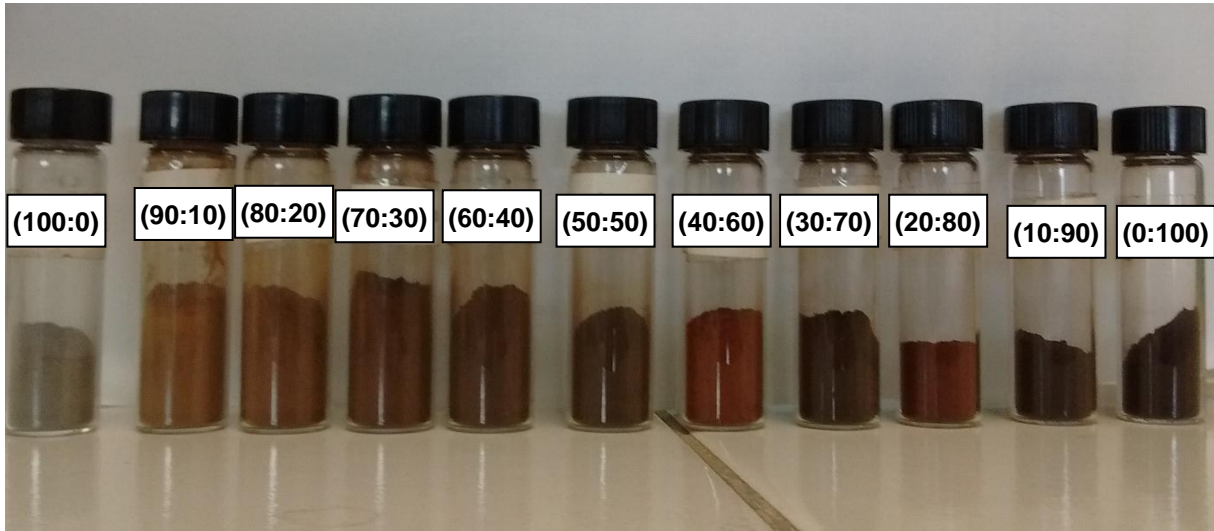


Figura 4.10 Macrofotos de las mezclas de polvo de caolín con magnetita (C:M).

A continuación se presentan los resultados de caracterización de cada una de las mezclas, en lo que se ha considerado de mayor relevancia para este trabajo, estructura cristalina, distribución de tamaños de partícula y comportamiento magnético.

En las Figura 4.12 y 4.13 se presentan los resultados de identificación de la estructura cristalina de las mezclas preparadas, obtenida mediante difracción de rayos X.

En referencia a las mezclas caolín-hexaferrita, se identificaron cada una de las fases de manera independiente, observando claramente que la intensidad relativa de los picos de cada una de las fases varía en función de la proporción en la mezcla. Adicionalmente, se confirma que durante el proceso de mezclado, no se produce ninguna interacción química, debido a que no se observa ninguna fase ajena a los polvos precursores. Es interesante resaltar la presencia de cantidades pequeñas de hematita (Fe_2O_3) en el caolín de partida, lo cual confirma los resultados obtenidos de propiedades magnéticas, este óxido de hierro es contaminación del caolín.

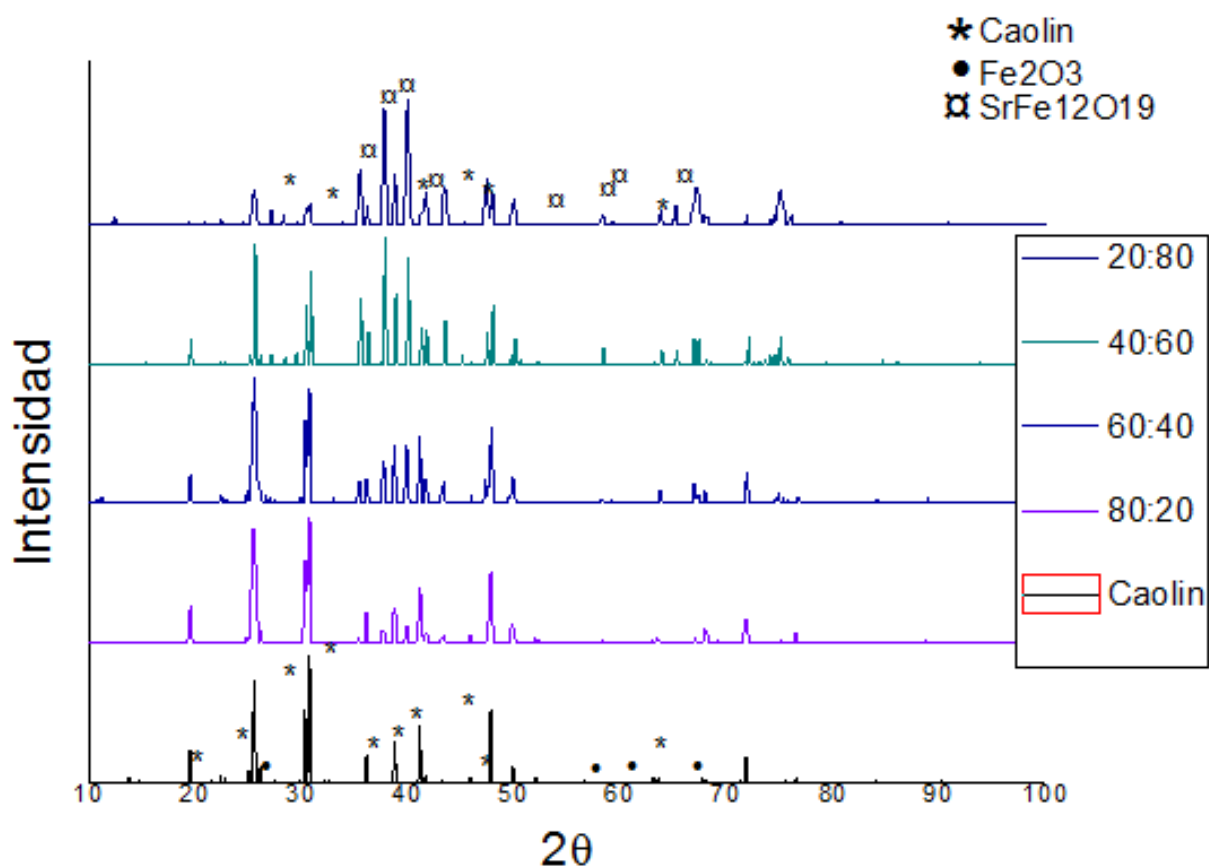


Figura 4.11 Difractogramas de mezclas de caolín-hexaferrita (C:HFe) para diferentes composiciones

En la Figura 4.13, donde se presentan los difractogramas de mezclas de caolín con magnetita (Fe_3O_4), se observan los picos de difracción correspondientes a cada una de las fases, los cuales cambian su intensidad relativa en función de la proporción de cada uno de los componentes en la mezcla. Nuevamente el difractograma del caolín puro presenta pequeñas cantidades de hematita, lo cual se asocia al empleo de caolín sin preparación y limpieza.

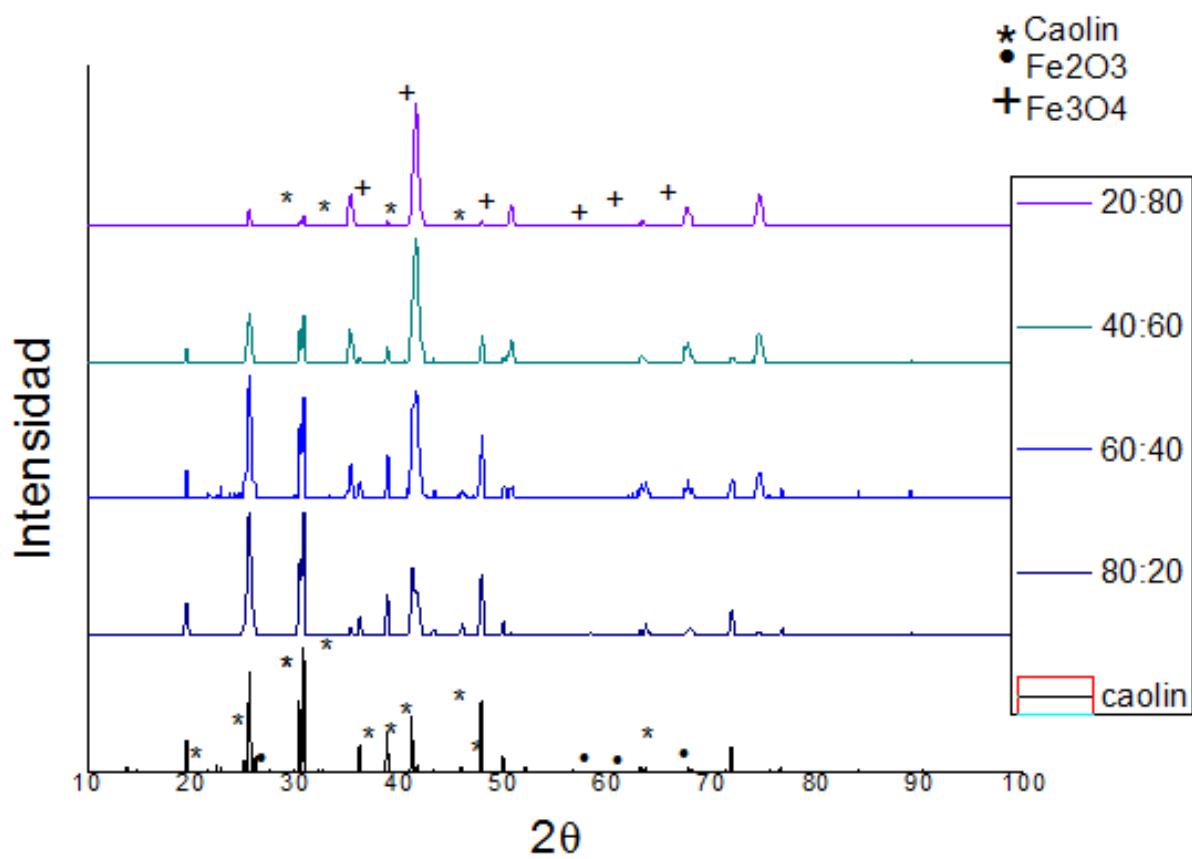


Figura 4.12 Difractogramas de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones.

4.2.2 Caracterización de la distribución de tamaños de partícula de mezclas de polvos (C:HFe) y (C:M)

En referencia a la distribución de tamaños de partícula, en las Figuras 4.14 y 4.15 se presentan los resultados correspondientes a mezclas caolín-hexaferrita de 10 a 50% y de 60 a 90% en peso de hexaferrita, respectivamente.

En las figuras 4.16 y 4.17 se presentan los resultados correspondientes a mezclas caolín-magnetita de 10 a 50% y de 60 a 90% en peso de hexaferrita, respectivamente.

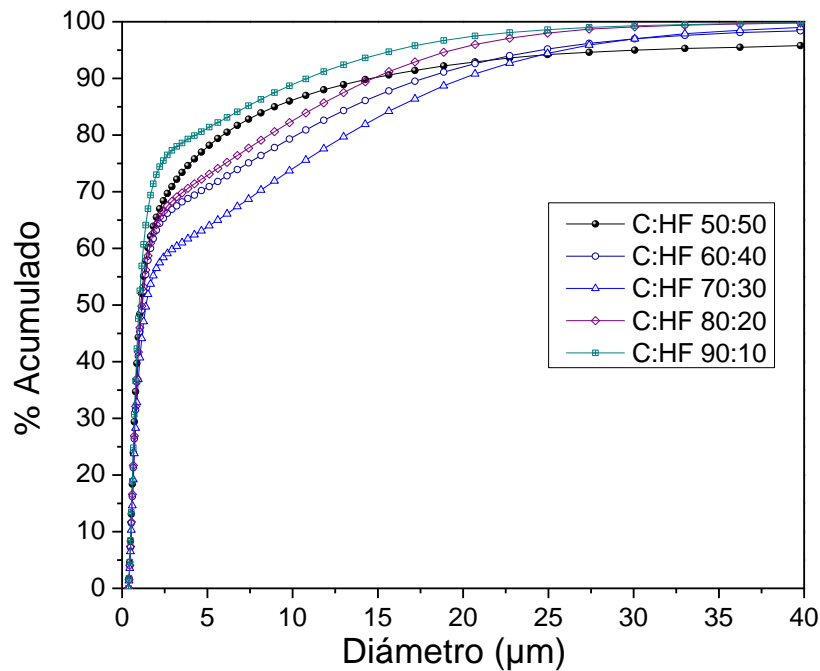


Figura 4.13 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-hexaferrita de estroncio (C:HFe) para diferentes composiciones, desde 10 a 50% en peso de HFe.

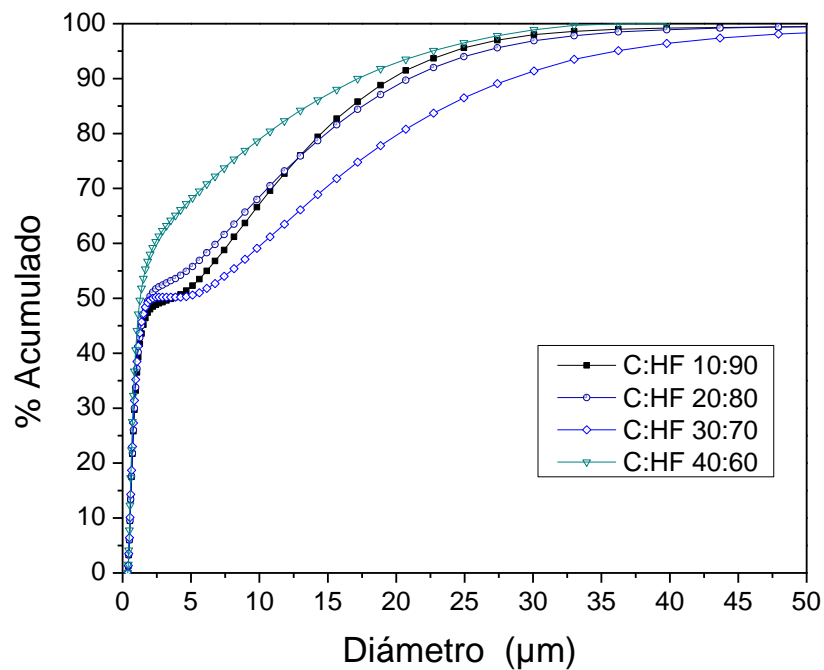


Figura 4.14 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-hexaferrita de estroncio (C:HF) para diferentes composiciones, desde 60 a 90% en peso de Hexaferrita de estroncio

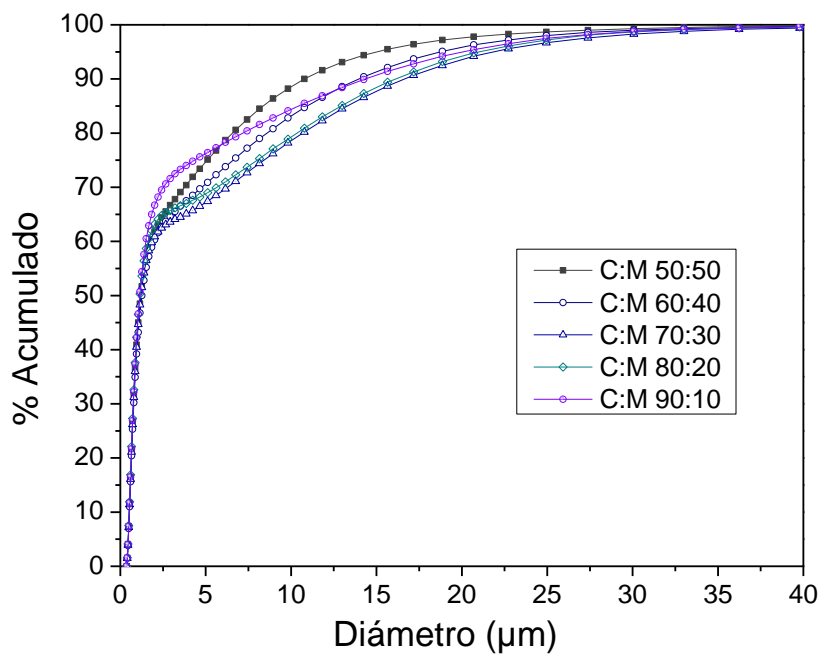


Figura 4.15 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones, desde 10 hasta 50% en peso de Magnetita.

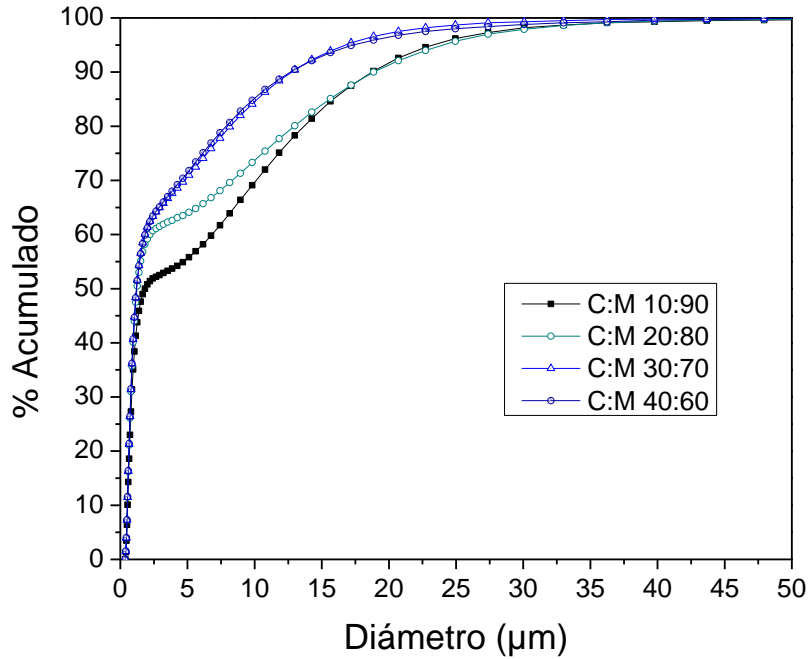


Figura 4.16 Distribución de tamaños de partícula de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones, desde 60 hasta 90% en peso de Magnetita

Tal como se puede apreciar en las distribuciones de partículas, para las mezclas caolín:hexaferrita (Figuras 4.14 y 4.15) el rango de tamaños de partículas es de 1.5 a 25 µm, y muestran un comportamiento monomodal. Para el caso de las mezclas caolín: magnetita (Figuras 4.16, 14.17) el rango de tamaños de partícula es de 1.5 a 22.5 µm

4.2.3 Caracterización de las propiedades magnéticas de mezclas de polvos (C:HFe) y (C:M)

En las Figuras 4.18 y 4.19 se presentan los ciclos de histéresis magnética, a temperatura ambiente correspondiente a mezclas caolín-hexaferrita, con diferentes relaciones entre los componentes. En términos generales, se observa un material ferrimagnético, asociado al comportamiento típico de la hexaferrita de estroncio, con alto campo coercitivo y magnetización de saturación.

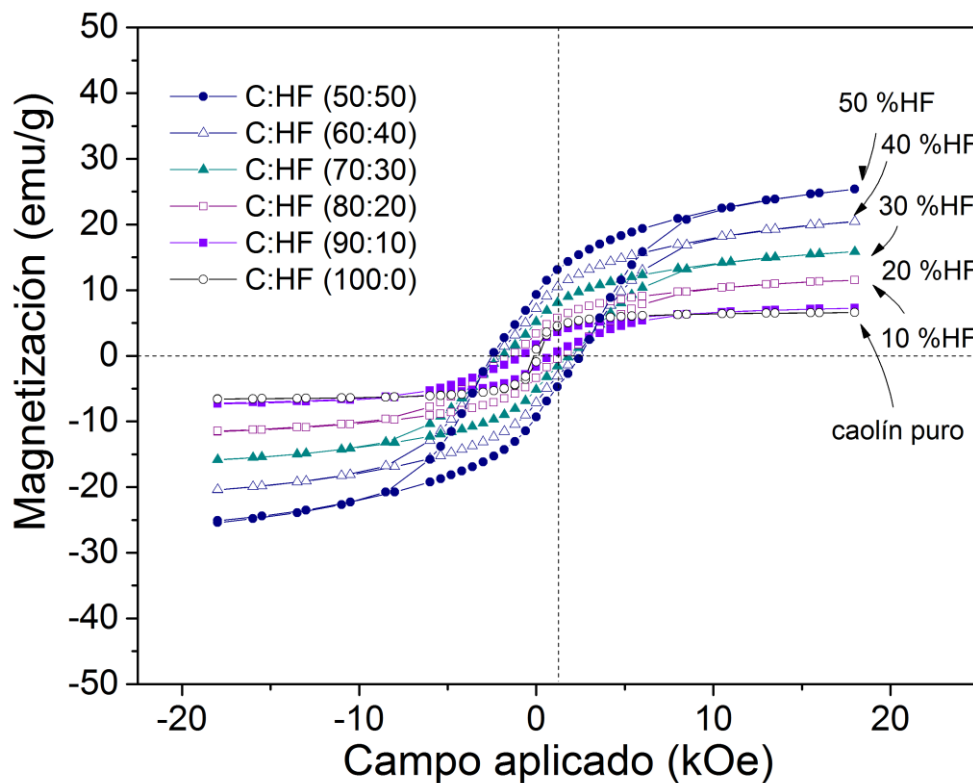


Figura 4.17 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-hexaferrita (C:HFe) para diferentes composiciones (desde 0 hasta 50% de hexaferrita de estroncio (HFe)).

Para bajos contenidos en hexaferrita de estroncio, mostrado en la Figura 4.18, los valores de magnetización específica máxima son de 25 emu/g, lo cual es acorde a al bajo contenido de material magnético [7], puesto que la magnetización específica es el resultado de la suma de las magnetizaciones de cada uno de los

componentes que conforman la mezcla. Adicionalmente se observa que el caolín presenta un comportamiento ferrimagnético con una magnetización específica de 4 emu/g, a pesar de ser un material diamagnético, lo anterior se debe a la presencia de hierro como contaminante, ya que como se dijo en la justificación de este trabajo de tesis, no se sometió al caolín a ningún proceso de preparación y/o limpieza.

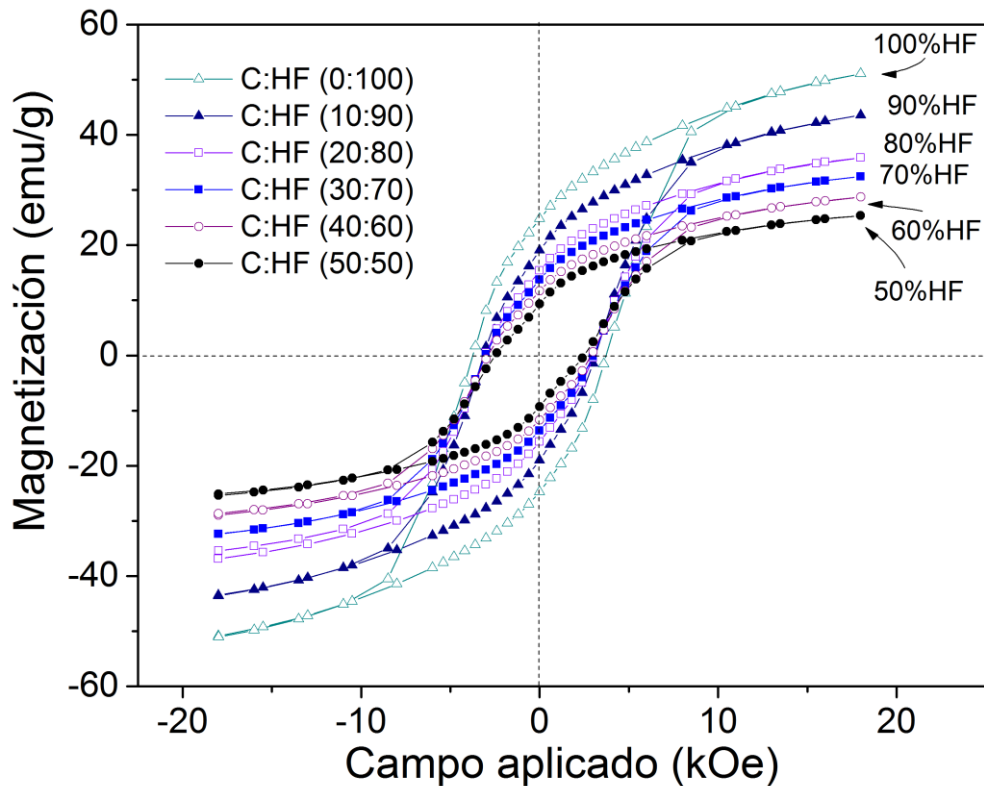


Figura 4.18 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-hexaferrita (C:HFe) para diferentes composiciones (desde 50 hasta 100% de hexaferrita de estroncio (HFe)).

Para altos contenidos en hexaferrita de estroncio los valores de magnetización específica incrementan hasta 52 emu/g, tal como se muestra en la Figura 4.19, lo cual es acorde a lo reportado para este tipo de material [18].

Paralelamente se observa que en ambos casos, el campo coercitivo incrementa notablemente al incrementar el contenido en hexaferrita, y cuando no hay hexaferrita en la mezcla (C:HFe, 100:00), su coercitividad tiende a cero. Lo

anterior es acorde a las propiedades de los materiales separados, lo cual confirma que no ha habido interacción química entre los materiales, sólo física.

En referencia al comportamiento magnético de las mezclas de caolín con magnetita, en las Figuras 4.20 y 4.21 se muestran los ciclos de histéresis magnética que presentan en función de la composición química.

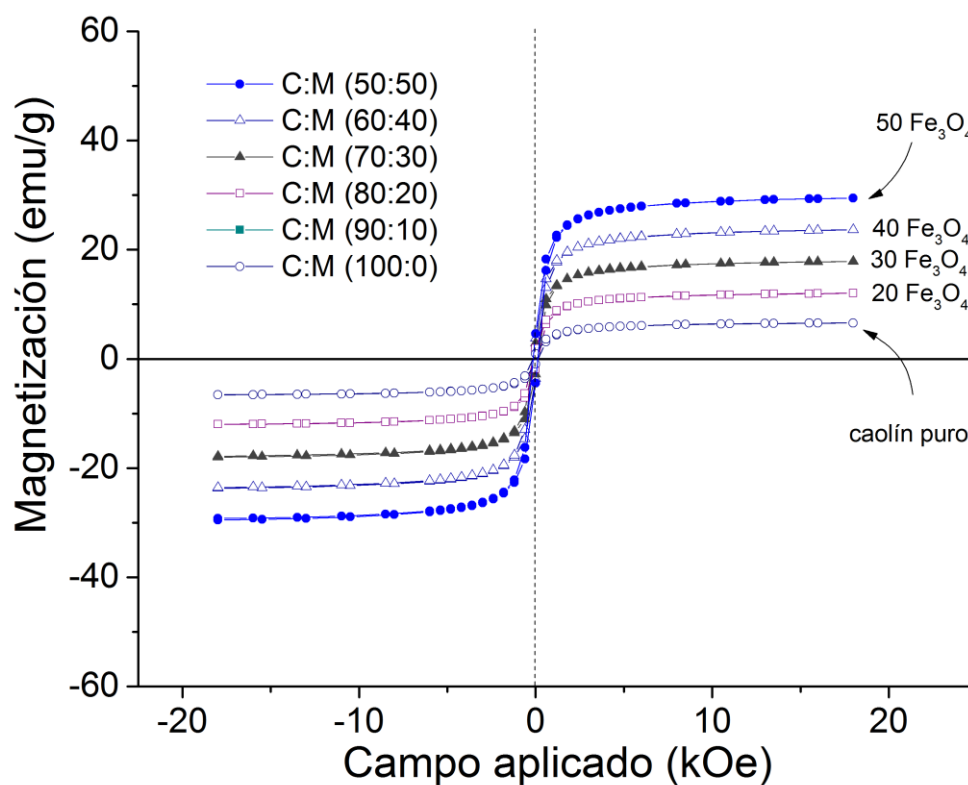


Figura 4.19 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones (desde 0 hasta 50% de magnetita (M)).

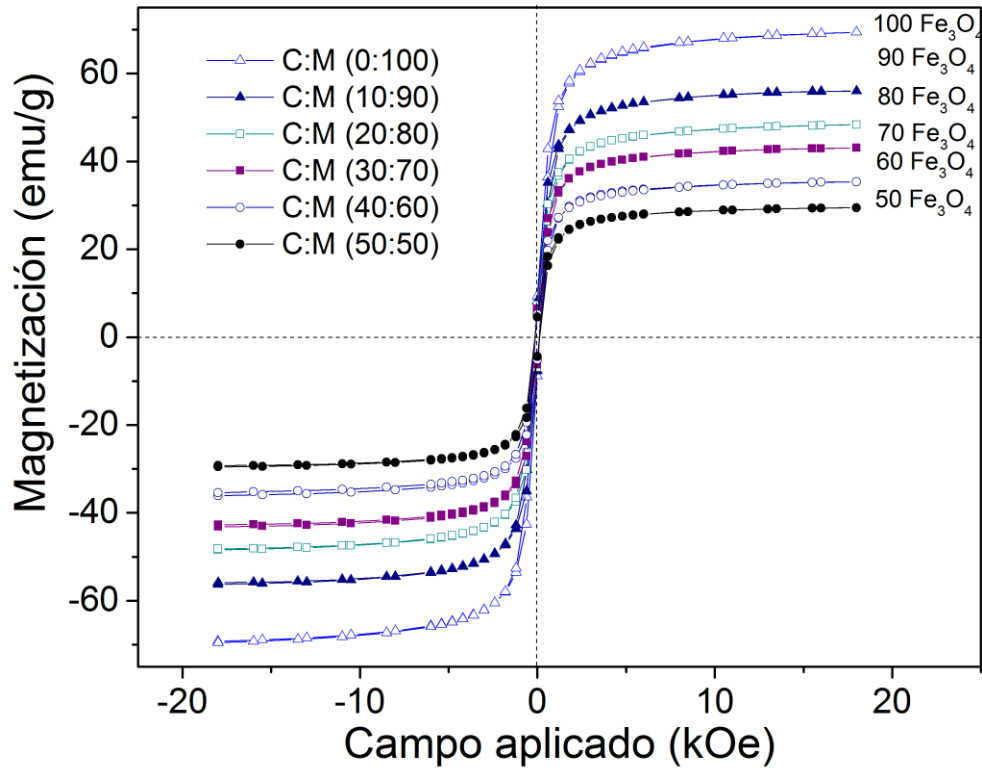


Figura 4.20 Ciclo de histéresis magnético de mezclas de caolín-magnetita (C:M) para diferentes composiciones (desde 50 hasta 100% de magnetita (M))

El comportamiento es diferente al mostrado por las mezclas con hexaferrita, en este caso el material o mezcla de caolín con magnetita, independiente de la composición, muestra un comportamiento ferrimagnético suave, lo cual significa que su campo coercitivo es muy bajo, por lo que no muestra imanación permanente, ésta desaparece cuando se deja de aplicar el campo externo. Adicionalmente, y como era esperable, la magnetización específica incrementa desde 4 emu/g para el caolín puro (asociado a la presencia de impurezas de hierro) hasta 70 emu/g, característico de la magnetita [16].

4.3 Obtención y caracterización de compactos de caolín-ferrita

Las mezclas de polvos, una vez caracterizadas, se sometieron a molienda durante 2 min con 1% en peso de etilen-bis-estearamida (EBS), en el molino de alta energía, con la finalidad de disminuir la fricción durante el prensado y extracción del compacto obtenido, además de incrementar la resistencia en verde de los compactos prensado. La presión de compactación empleada fue de 800 MPa.

Posteriormente los compactos prensados se sinterizaron a alta temperatura, bajo el ciclo térmico descrito en el capítulo 3 de esta tesis, para lograr la suficiente resistencia mecánica. Se muestran en las Figura 4.22 y 4.23 macro-fotos de los compactos obtenidos, donde nuevamente se aprecia el rango de colores en función de la proporción de caolín que lleva cada compacto.

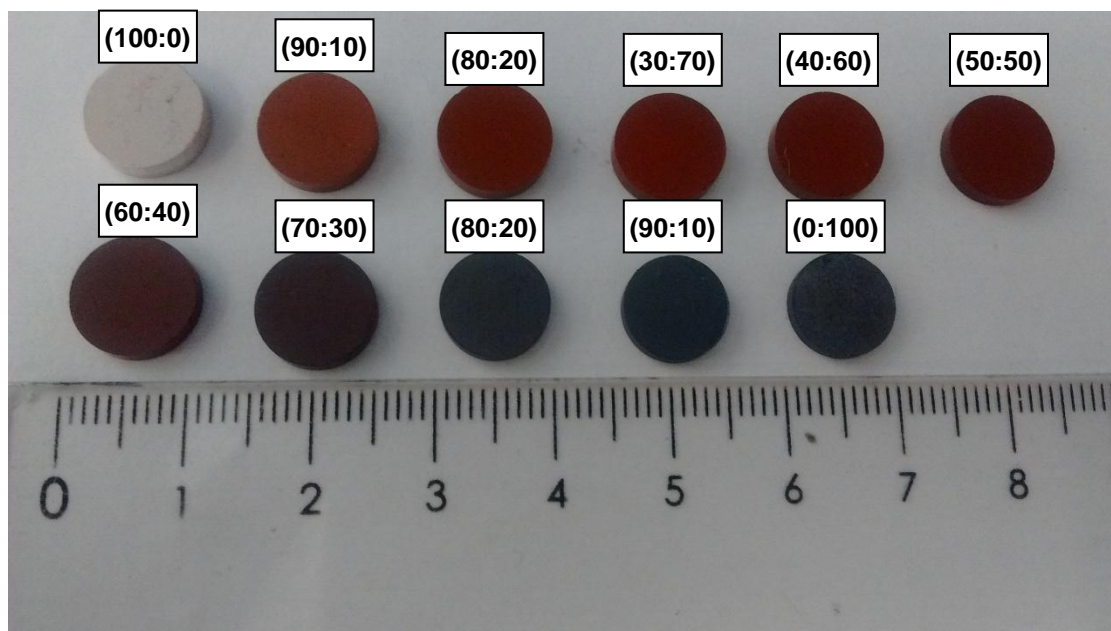


Figura 4.21 Macrofotos de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con hexaferrita de estroncio

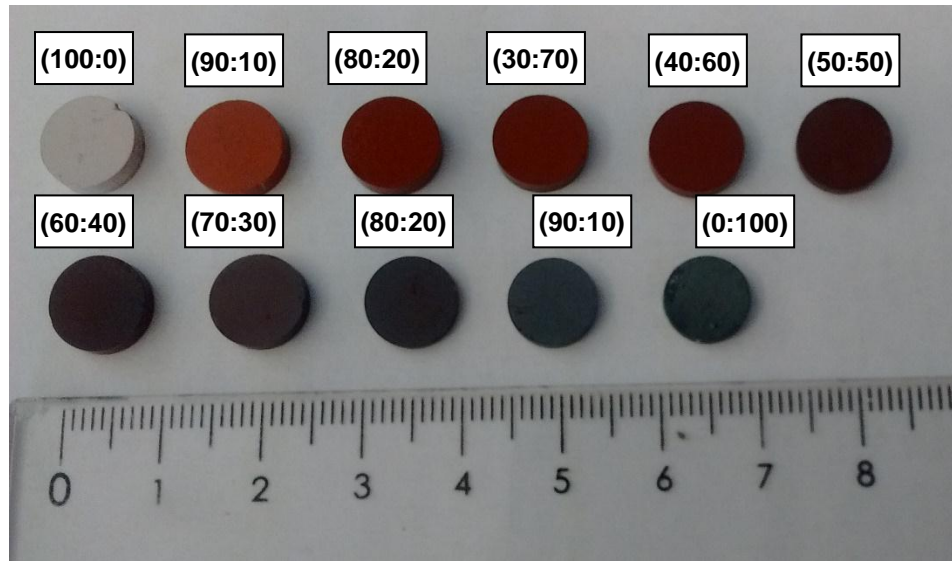


Figura 4.22 Macrofotos de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con magnetita.

4.4 Densidad de los compactos sinterizados

Tal como se describió en el capítulo 3 de esta tesis, se determinaron experimentalmente las densidades de todos los compactos sinterizados, los resultados se muestran en las Figuras 4.24 y 4.25, para compactos de caolín-hexaferrita y caolín-magnetita, respectivamente.

Tal como se observa en la Figura 4.24, donde se presenta el comportamiento de la densidad de compactos de mezcla de caolín con hexaferrita de estroncio, al incrementar la proporción de hexaferrita incrementa la densidad del compacto, lo anterior se debe a que la densidad es una propiedad de mezcla, por lo tanto, la densidad de la mezcla será proporcional a la cantidad de cada uno de los componentes por su densidad.

La densidad teórica de la hexaferrita de estroncio es de 5.15 g/cm³ mientras que la del caolín está alrededor de 2.64 g/cm³, y la densidad teórica de las mezclas se deberá determinar para cada composición particular, de acuerdo a la fórmula:

$$\rho_{teórica(mezcla)} = \%HF \cdot \rho_{teórica(HF)} + \%caolín \cdot \rho_{teórica(caolín)} \quad (15)$$

Donde:

$\rho_{teórica(mezcla)}$ = densidad teórica o máxima de la mezcla (en g/cm³).

$\%HF$ = % en volumen de hexaferrita de estroncio

$\rho_{teórica}(HF)$ = densidad teórica de hexaferrita de estroncio (en g/cm³)

$\%caolín$ = % en volumen de caolín

$\rho_{teórica}(caolín)$ = densidad teórica de caolín (en g/cm³)

La densidad de los compactos caolín-hexaferrita oscila entre 2.1 hasta 4.2 g/cm³. Adicionalmente es posible observar que la densidad sinterizada es superior a la densidad en verde (sin sinterización), lo cual es asociado al proceso de sinterización y contracción de los compactos, debido a la unión química entre las partículas.

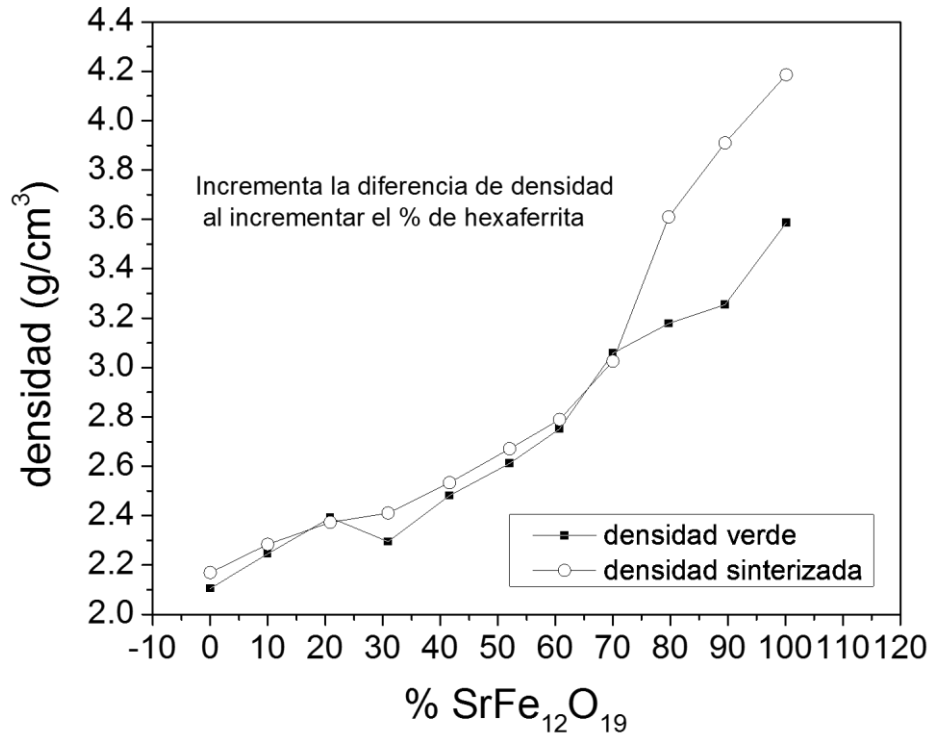


Figura 4.23 Variación de la densidad de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con hexaferrita de estroncio

Sobre la base de lo anterior, y conociendo que la porosidad se puede definir como la relación entre la densidad real del compacto y la densidad teórica del compacto, de acuerdo a la relación:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{teórico}}\right) \cdot 100 \quad (16)$$

Donde:

ε : porosidad (en % en volumen)

ρ_{real} = densidad real del compacto (en g/cm³)

$\rho_{teórico}$ = densidad teórica o máxima de la mezcla (en g/cm³).

El comportamiento de la densidad de los compactos de mezclas de caolín con magnetita se presenta en la Figura 4.25, donde se observa que la densidad del compacto incrementa desde 1.0 g/cm³ hasta 4.5 g/cm³, como consecuencia del cumplimiento de la propiedad de mezcla, como se comentaba en el párrafo anterior. Adicionalmente se observa que la diferencia entre la densidad en verde y la densidad de sinterizado se hace más grande al incrementar la proporción de magnetita, lo cual se puede asociar a que al incrementar la cantidad de magnetita, se promueve más la interacción química (difusión) entre partículas de este mismo compuesto, disminuyendo la densidad del compacto.

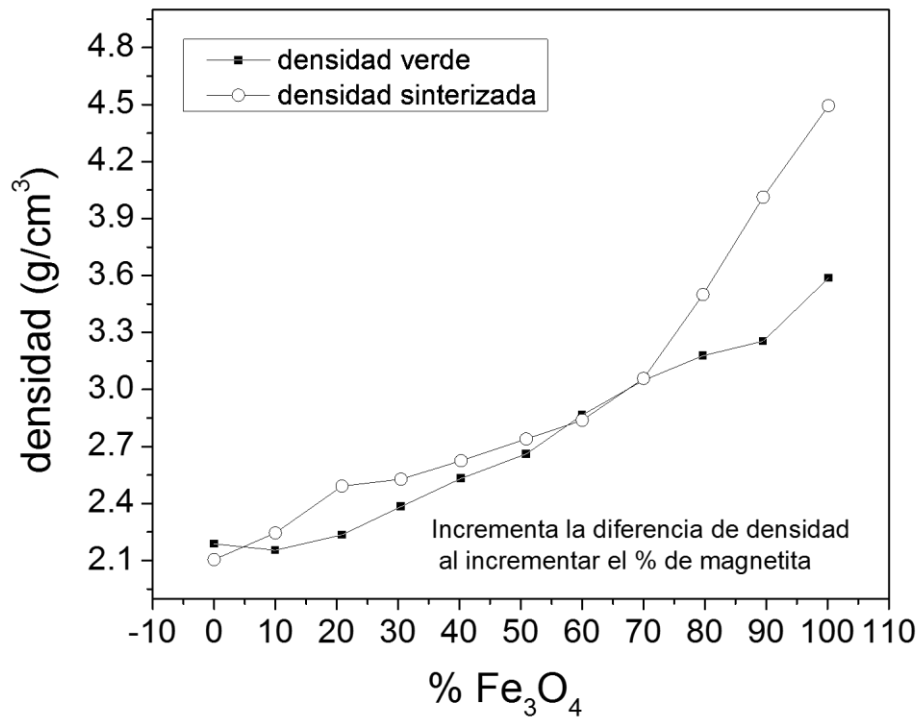


Figura 4.24 Variación de la densidad de compactos sinterizados de mezclas de polvo de caolín con magnetita.

4.5 Estudio de la remoción de iones metálicos mediante compuestos magnéticos

En este apartado se presentan los resultados de remoción de iones de Ni^{2+} de efluentes acuosos con una concentración inicial de 200 ppm, que corresponden a un efluente contaminado de acuerdo a las Norma Oficial Mexicana NOM-002-Semarnat-1996.

Para calcular la capacidad de adsorción de ion Ni^{2+} en el material magnético, los datos experimentales fueron analizados mediante las ecuaciones de cinética.

Se realizaron los estudios de adsorción de acuerdo al diseño experimental presentado en el Capítulo 3 de esta tesis, los cuales se basaron en estudiar la remoción de iones Ni^{2+} en función del tiempo de adsorción, para cada composición. Adicionalmente, se analizaron los resultados de adsorción obtenidos en función del tiempo, con el fin de investigar la cinética del mecanismo que controla del proceso de adsorción en cada uno de los sistemas estudiados: (a) caolín-magnetita y (b) caolín-hexaferrita, para lo cual los resultados fueron tratados de acuerdo a un comportamiento de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, descritos en él. Se presentan los resultados obtenidos y analizados de cada uno de los sistemas, de manera independiente, en los siguientes apartados.

4.5.1 Remoción por cerámicos magnéticos de caolín-magnetita

En la Figura 4.26 se presenta la capacidad de adsorción o remoción de los cerámicos magnéticos fabricados a base de caolín:magnetita para composiciones iniciales de 200 mg/L de Ni^{2+} en función del tiempo de contacto con la solución.

En esta figura se representa el porcentaje de remoción (R) frente al tiempo de contacto, donde R se define como:

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (17)$$

Siendo:

C_o = Concentración inicial de iones Níquel

C_e = Concentración en equilibrio de iones Níquel

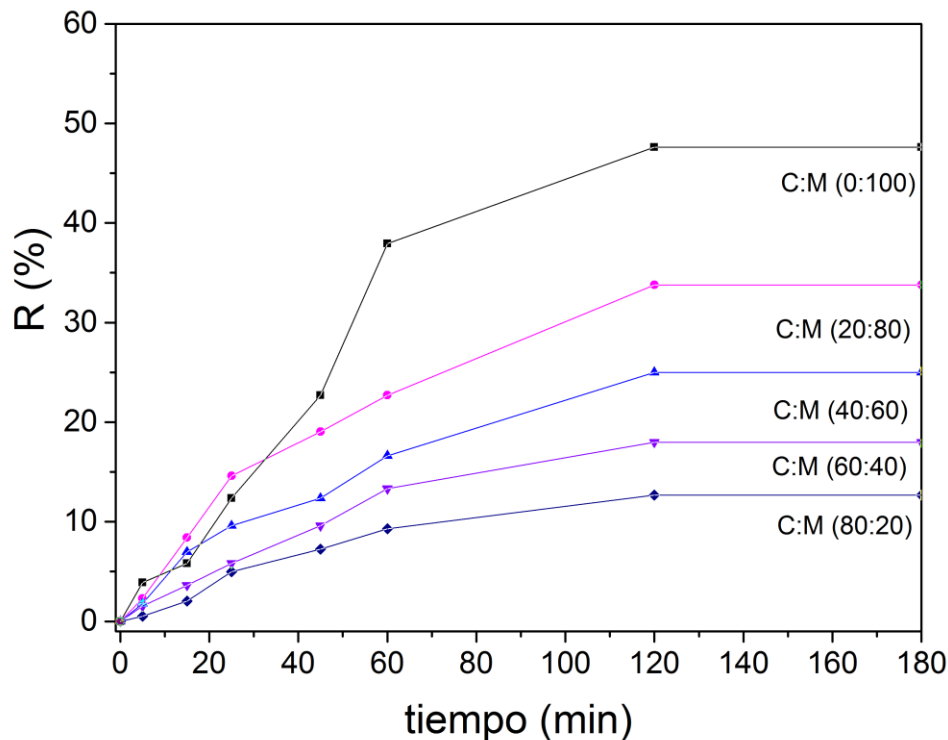


Figura 4.25 Capacidad de remoción de Ni^{2+} mediante cerámicos caolín-magnetita, de soluciones de 200 ppm de Ni^{2+}

En la Figura 4.26 se aprecia que la adsorción/remoción inicia muy rápidamente y, a partir de 120 min de tiempo de contacto, la concentración se mantiene constante, lo cual significa que el compacto/filtro cerámico se ha saturado.

Aunado a lo anterior, se puede concluir que al incrementar la cantidad de magnetita en el cerámico, incrementa la capacidad de remoción, lo cual soporta la hipótesis planteada en este trabajo de tesis, según la cual el carácter magnético de la magnetita puede ser responsable del incremento de capacidad de remoción.

Adicionalmente, los datos experimentales muestran que bajo estas condiciones, la máxima remoción de iones de Ni^{2+} es del 47%, lo cual aparentemente no es muy elevado. Sin embargo, si se considera que la capacidad de remoción depende de la concentración de iones a remover iniciales y de la cantidad de muestra de adsorbente, el análisis cambia, tal como se observa en la Figura 4.26 donde se presentan la capacidad de remoción, expresada como variación de concentración frente al tiempo de contacto, en la cual se observa el mismo comportamiento observado que en la figura 4.27, pero en este caso se puede cuantificar que los cerámicos caolín-magnetita, son capaces de remover hasta 70 ppm (mg/L) de iones de Ni^{2+} (para compactos con altas proporciones de magnetita), muy superior a los que puede presentar un efluente contaminado, por lo que se garantiza la remoción total del níquel en solución.

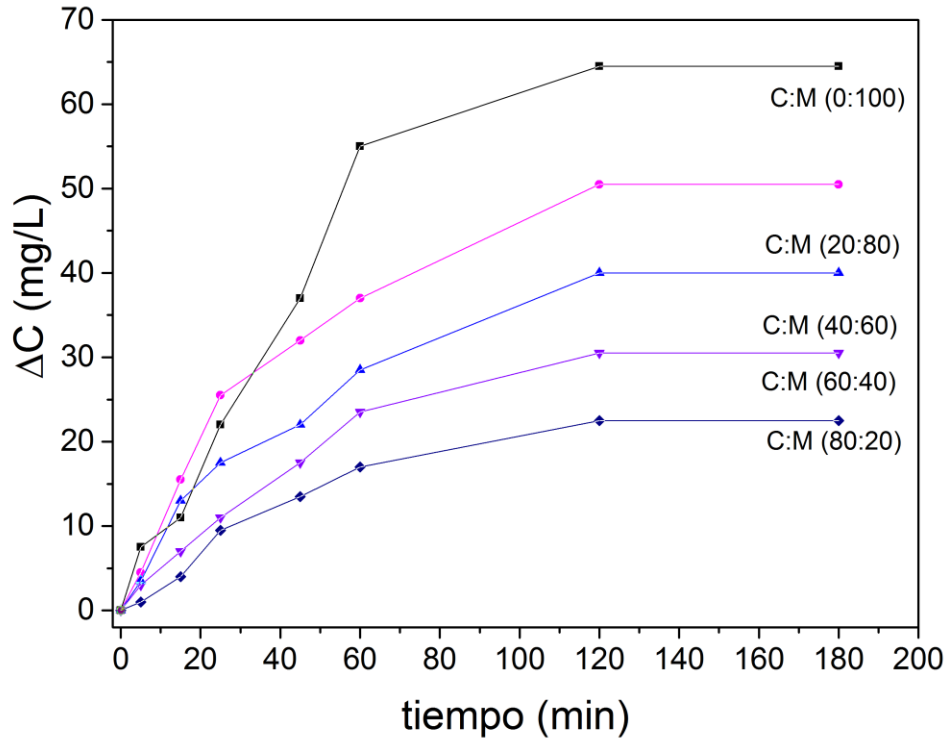


Figura 4.26 Capacidad de remoción de Ni^{2+} mediante cerámicos caolín-magnetita, expresado como variación entre la concentración inicial y final.

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de iones de Ni^{2+} que presentan los cerámicos magnéticos fabricados en forma de filtro/compactos, se presenta en la Figura 4.28 la capacidad de adsorción de iones de Ni^{2+} expresada en función de la cantidad de cerámico empleado como adsorbente, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m_{compacto}} \cdot V \quad (18)$$

Siendo:

- q_e = capacidad de adsorción
- C_o = Concentración inicial de iones Niquel
- $m_{compacto}$ = Masa del material adsorbente

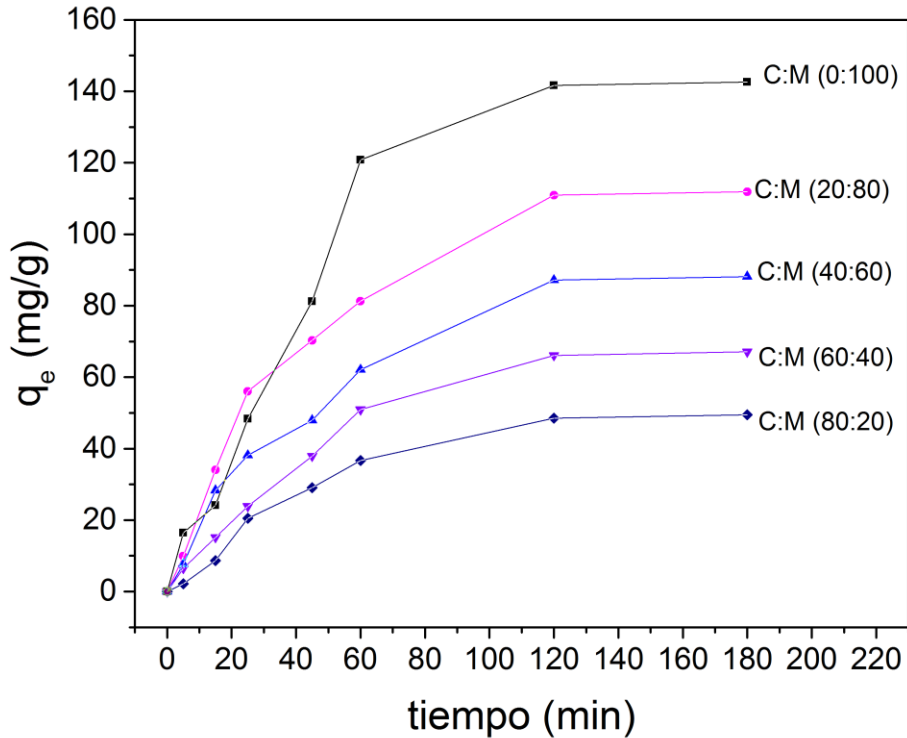


Figura 4.27 Capacidad de remoción de Ni^{2+} por unidad de masa de cerámicos caolín-magnetita.

Tal como era esperable, el comportamiento de las curvas es similar al de las que se mostraron con anterioridad, lo relevante de este gráfico es la cuantificación de la capacidad de adsorción por unidad de masa de cerámico-magnético, lo cual permite establecer la cantidad de cerámico magnético que será necesaria emplear para adsorber una determinada cantidad de iones en solución, por lo que es posible diseñar un cerámico magnético específico para cada efluente, lo cual dependerá de la cantidad de iones de níquel en solución.

En referencia de la cinética del proceso de adsorción/remoción para el sistema particular, se analizaron dos posibles comportamientos: pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

De acuerdo al modelo cinético de adsorción de pseudo-primer orden, se debe cumplir la relación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (19)$$

Siendo:

q_e, q_t , se refieren a la cantidad de adsorbida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en el equilibrio y a cualquier tiempo.

t: Tiempo (min)

k_1 : es la constante de velocidad de equilibrio de pseudo-primer orden de adsorción[23].

La pendiente e intersección en la gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, se usa para determinar la constante de velocidad de la ecuación cinética de primer orden, k_1 . Para conocer si el sistema experimental estudiado cumple con la relación cinética mostrada, se representó gráficamente el $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, los resultados se muestran en la Figura 4.29, donde se observa un comportamiento lineal entre estas dos variables, indicando que la cinética es de pseudo-primer orden, para este sistema particular estudiado.

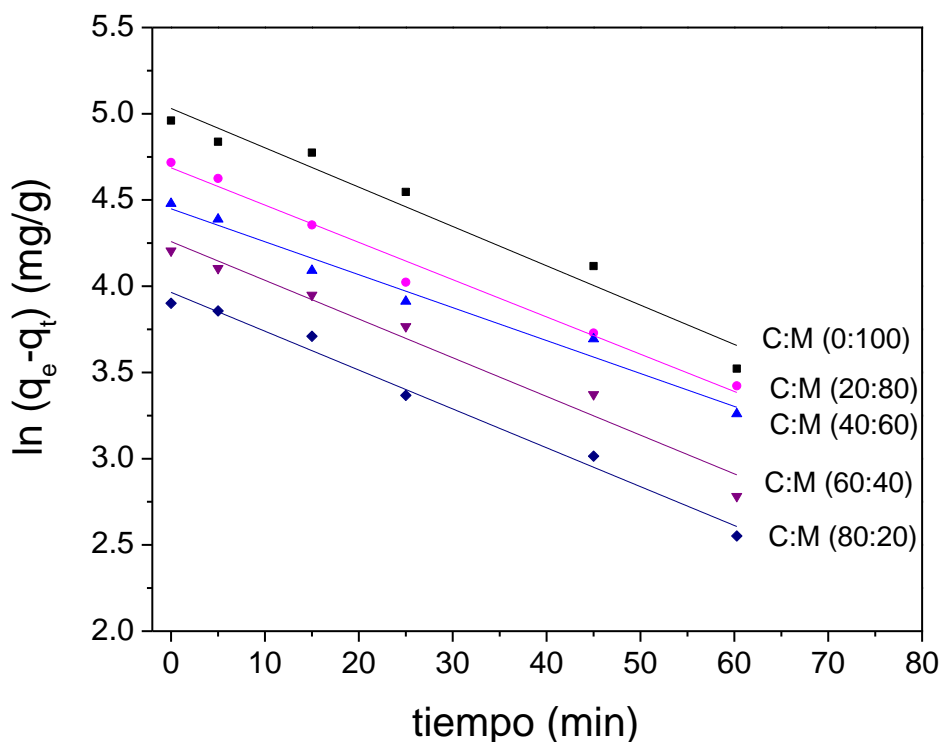


Figura 4.28 Cinética de reacción del tipo pseudo-primer orden

Se realizaron las regresiones lineales de cada una de las rectas, con la finalidad de determinar la constante de la ecuación cinética (K_1). En la tabla II se presentan los resultados obtenidos en función de la concentración de magnetita en el cerámico, junto con los coeficientes de correlación lineal (R^2), los cuales están todos por encima de 0.97 mostrando un resultado muy confiable. En referencia a la constante cinética (K_1) el valor obtenido en todos los casos es alrededor de 0.022

Tabla III Parámetros de la ecuación cinética de primer orden en función de la concentración de magnetita en el cerámico magnético

Composición (C:M)	% magnetita (% en peso)	K_1 (min^{-1})	R^1 (adim.)
0:100	100	0.02281	0.9802
20:80	80	0.02161	0.9823
40:60	60	0.02169	0.9814
60:40	40	0.02244	0.9801
80:20	20	0.02253	0.9833

Respecto al segundo modelo cinético, el denominado modelo de pseudo-segundo orden, donde se debe cumplir la relación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (20)$$

Siendo:

q_e, q_t , se refieren a la cantidad de Adsorbida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en el equilibrio y a cualquier tiempo

t : tiempo (min)

k_2 : es la constante de velocidad de equilibrio de pseudo-segundo orden de adsorción

La pendiente y la intersección de la gráfica t/q_t contra t es usada para calcular la constante de velocidad de equilibrio de pseudo-segundo orden de adsorción, K_2 . Se presenta en la Figura 4.30 el comportamiento extraído del análisis de los datos experimentales, donde se observa líneas curvas, por lo que no existe una linealidad entre las variables representadas.

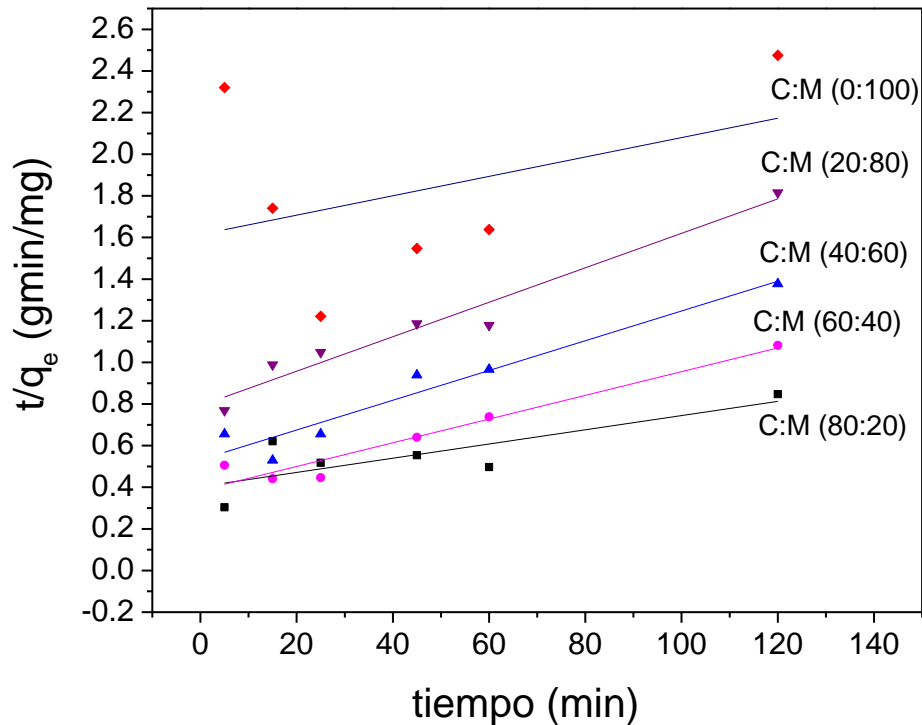


Figura 4.29 Cinética de reacción del tipo pseudo-segundo orden.

En la tabla IV se incluyen los coeficientes de correlación extraídos de realizar una regresión lineal de los datos, así como las pendientes obtenidas de las regresiones lineales, observando niveles de correlación en algunos casos inferiores a 0.85, lo cual indica que los puntos no se alinean a una recta y por lo tanto, para este caso no se cumple la relación lineal.

Tabla IV Parámetros de la ecuación cinética de segundo orden en función de la concentración de magnetita en el cerámico magnético.

Composición (C:M)	% magnetita (% en peso)	K_2 (mg/g·min)	R^2 (adim.)
0:100	100	0.046	0.7602
20:80	80	0.00828	0.9191
40:60	60	0.00715	0.9208
60:40	40	0.0057	0.9021
80:20	20	0.00341	0.5271

Del análisis cinético, se puede extraer que el mecanismo que predomina en el proceso de adsorción de iones de Ni^{2+} mediante el empleo de cerámicos de caolín:magnetita es primordialmente del tipo pseudo-primer orden.

Como se comentó en el diseño experimental de esta tesis, se decidió realizar un experimento con polvo, para evaluar la capacidad de adsorción de partículas molidas de mezclas de caolín-magnetita, en lugar de emplear compactos o filtro, debido a que con ello se incrementa notablemente la superficie de intercambio entre los iones de níquel en solución y el material adsorbente. Se presenta en la Figura 4.31 la capacidad de adsorción de polvo de caolín-magnetita en una proporción 20:80, expresada como mg de Ni^{2+} poro unidad de masa de polvo, en función del tiempo de contacto. Los resultados muestran un comportamiento muy similar al extraído del uso de filtros, donde al incrementar el tiempo incrementa la adsorción hasta llegar a un valor de equilibrio, momento en el que ya no es posible que se adsorba más, sin embargo los resultados son muy reveladores, si se comparan con los mostrados para el mismo material pero conformado como filtro, debido a la capacidad de adsorción ha incrementado un 100%, lo cual se asocia a una mayor superficie de contacto.

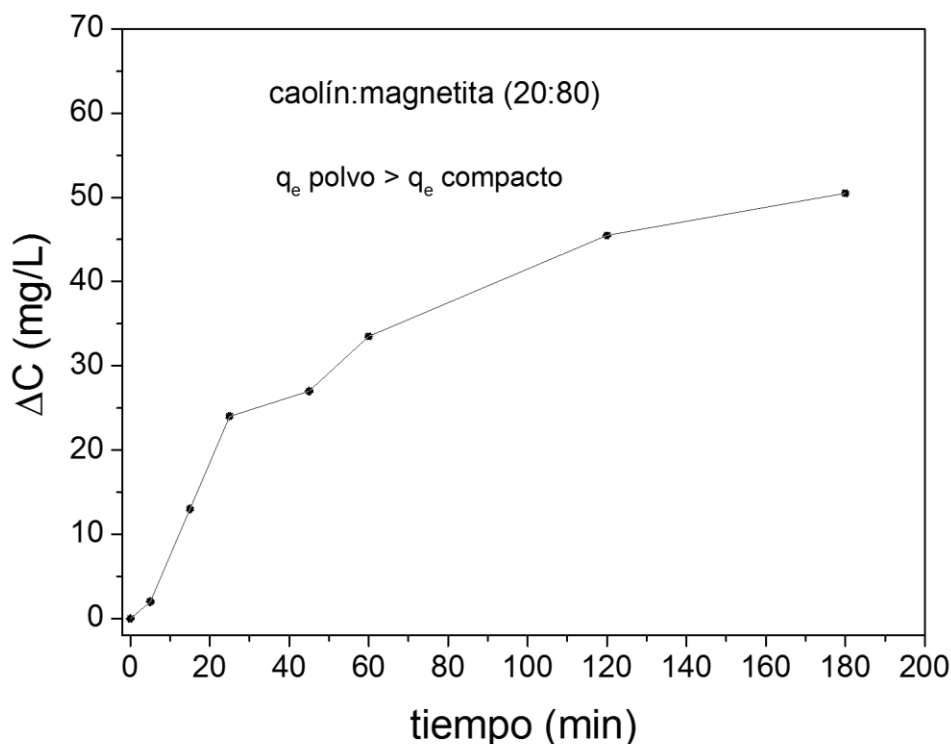


Figura 4.30 Capacidad de remoción de Ni^{2+} mediante polvos de mezclas cerámicas caolín-magnetita (20:80), de soluciones de 200 ppm de Ni^{2+} .

Finalmente, para concluir el estudio de la capacidad de remoción que presentan los cerámicos magnéticos de caolín-magnetita, en la Figura 4.31 se presenta la variación de la capacidad de adsorción (después de 120 min de contacto) frente a la magnetización específica a 18kOe (prácticamente la de saturación). En esta figura se observa una tendencia muy clara, que se observaba de manera cualitativa en función de la composición, al incrementar la magnetización, incrementa la capacidad de adsorción de iones de Ni^{2+} , corroborando la hipótesis planteada al inicio de este trabajo de tesis.

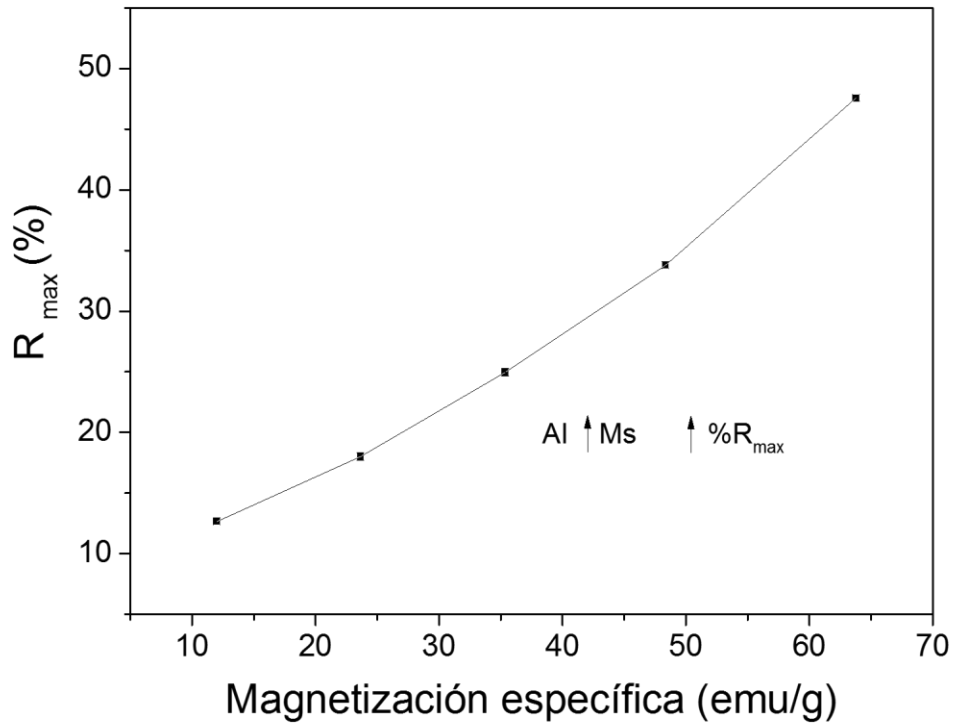


Figura 4.31 Relación de la capacidad de remoción y la magnetización específica, de compactos cerámicos de caolín-magnetita

En referencia al campo coercitivo, no se observa ningún efecto en este caso, debido a que la magnetita no mostró modificaciones en coercitividad, como consecuencia de su carácter ferrimagnético débil, presenta una coercitividad despreciable, y por lo tanto, no afecta sobre la capacidad de remoción.

4.5.2 Remoción por cerámicos magnéticos de caolín-hexaferrita de estroncio.

En la Figura 4.32 se presenta la capacidad de adsorción o remoción de los cerámicos magnéticos fabricados a base de caolín:hexaferrita para composiciones iniciales de 200 mg/L de Ni²⁺ en función del tiempo de contacto con la solución.

En esta figura se representa el porcentaje de remoción (%R) frente al tiempo de contacto, donde R se define como:

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (21)$$

Siendo:

Co= Concentración inicial de iones Níquel.

Ce= Concentración en equilibrio de iones Níquel.

En la Figura 4.33 se aprecia que la adsorción/remoción inicia muy rápidamente y, a partir de 120 min de tiempo de contacto, la concentración se mantiene constante, lo cual significa que el compacto cerámico se ha saturado y no es capaz de remover mayor cantidad de cationes de Ni²⁺. Adicionalmente, se puede concluir que al incrementar la cantidad de hexaferrita de estroncio en el cerámico, incrementa la capacidad de remoción, lo cual soporta la hipótesis planteada en este trabajo de tesis, según la cual el carácter magnético de la magnetita puede ser responsable del incremento de capacidad de remoción. Este comportamiento es muy similar al encontrado para el caso del cerámico caolín-magnetita, en el cual el material magnético es el que propicia la remoción del catión en solución. Si se compara el % de remoción en función del material magnético, la hexaferrita es superior a la magnetita, presentando valores de remoción por encima del 50% cuando la concentración inicial de Ni²⁺ es de 200 mg/L, que como se comentó en apartados anteriores, es muy superior a la que se encuentra en efluentes acuosos (máx. 20 mg/L), lo que garantiza que la hexaferrita sería capaz de remover completamente el Ni²⁺ de un efluente con concentraciones de níquel usuales.

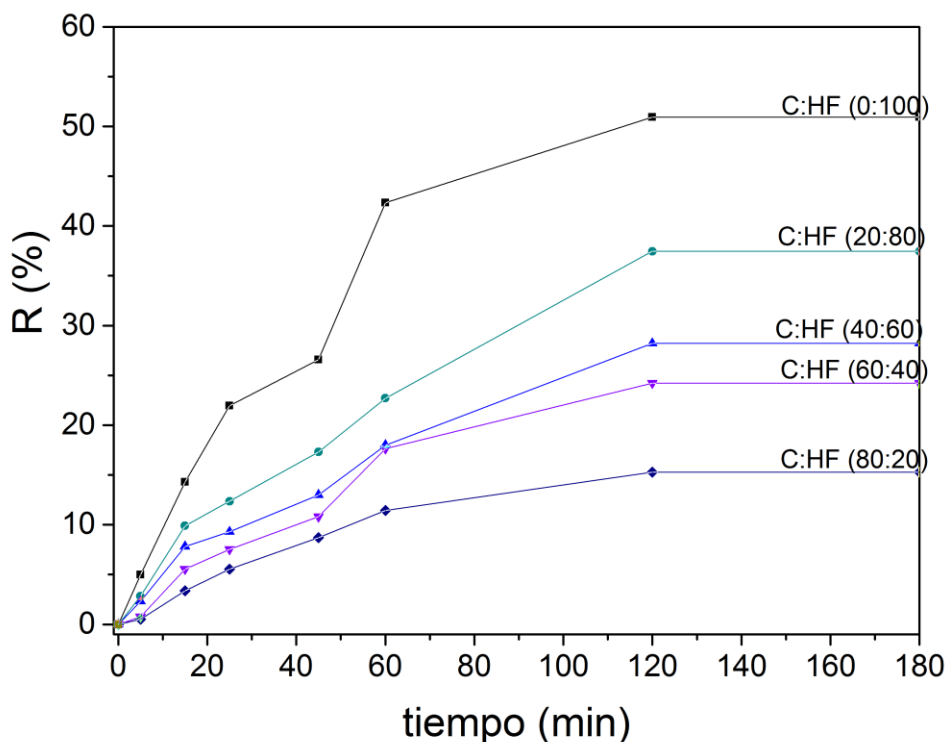


Figura 4.32 Capacidad de remoción de Ni^{2+} mediante cerámicos caolín-hexaferrita de estroncio, de soluciones de 200 ppm de Ni^{2+} .

Adicionalmente, los datos experimentales muestran que bajo estas condiciones, la máxima remoción de iones de Ni^{2+} es del 50.94%, lo cual aparentemente no es muy elevado. Sin embargo, si se considera que la capacidad de remoción depende de la concentración de iones a remover iniciales y de la cantidad de muestra de adsorbente, el análisis cambia, extrayendo de los datos experimentales que los cerámicos caolín-hexaferrita son capaces de remover hasta 75 mg/L de una solución acuosa, lo cual supera a lo reportados con otros materiales empleados como sistemas.

Si se realiza el mismo análisis pero expresado en función de la cantidad de masa del cerámico magnético (compacto), mostrado en la Figura 4.34, se obtiene un comportamiento muy similar, de incremento de la capacidad de adsorción con el tiempo y con la cantidad de material magnético (hexaferrita).

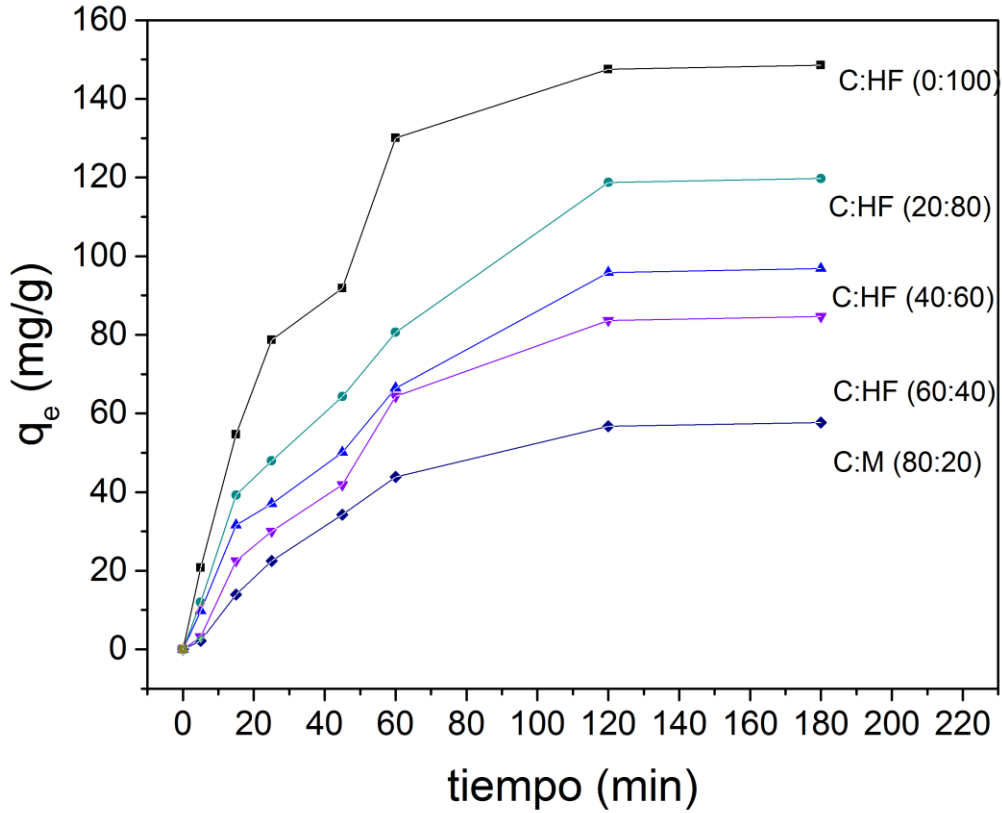


Figura 4.33 Capacidad de remoción de Ni²⁺ por unidad de masa de cerámicos caolín-hexaferrita

Para conocer si el sistema experimental estudiados cumple con la relación cinética mostrada, se representó gráficamente el $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, los resultados se muestran en la Figura 4.35, donde se observa un comportamiento lineal entre estas dos variables, indicando que la cinética es de pseudo-primer orden, para este sistema particular estudiado. Se observa que 100% HFe, muestra que la velocidad de remoción es más elevada que el resto de sistemas que contienen caolín.

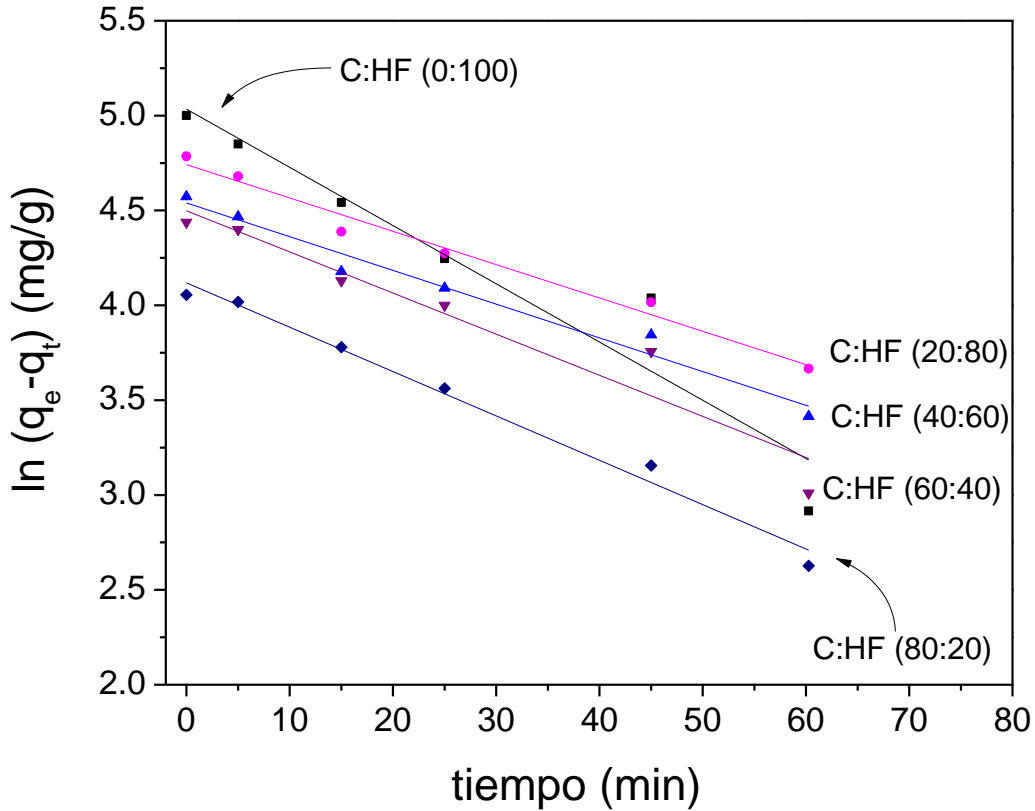


Figura 4.34 Cinética de reacción del tipo pseudo-primer orden

Para poder analizar los resultados cuantitativamente, se realizó una regresión lineal de cada una de las curvas mostradas en la Figura 4.35, cuyos resultados de pendiente (que representa el coeficiente K_1 , característica de la cinética de primer orden) y coeficiente de correlación lineal, se presentan en la Tabla III. Tal como se observa en dicha tabla los coeficientes son inferiores a 0.98, lo cual es un indicativo de la falta de linealidad entre la variable dependiente e independiente, con lo cual se podría concluir que el mecanismo cinético no es estrictamente de primer orden.

Tabla V Parámetros de la ecuación cinética de primer orden en función de la concentración de hexaferrita de estroncio en el cerámico magnético.

Composición (C:HFe)	% hexaferrita (% en peso)	K_1 (min^{-1})	R^2 (adim.)
0:100	100	0.01757	0.9451
20:80	80	0.01778	0.9364
40:60	60	0.03069	0.9255
60:40	40	0.02167	0.9175
80:20	20	0.02167	0.9345

De manera paralela, en la Figura 4.36 se presentan los resultados del análisis del comportamiento de los cerámicos magnéticos caolín-hexaferrita de acuerdo a un comportamiento cinético de segundo orden, donde cualitativamente se aprecia un comportamiento más lineal que en caso anterior, para ello, se realizó la regresión lineal de cada una de las curvas para extraer la pendiente (que representa el coeficiente K_2 , característica de la cinética de segundo orden) y coeficiente de correlación lineal, se presentan los resultados obtenidos en la Tabla IV, donde claramente se observa que en este caso, todos los coeficientes de correlación (R^2) son mayores de 0.98, lo cual es un claro indicativo de que las variables siguen un comportamiento de proporcionalidad, y por lo tanto, para el sistema caolín-hexaferrita, el mecanismo es de pseudo-segundo orden.

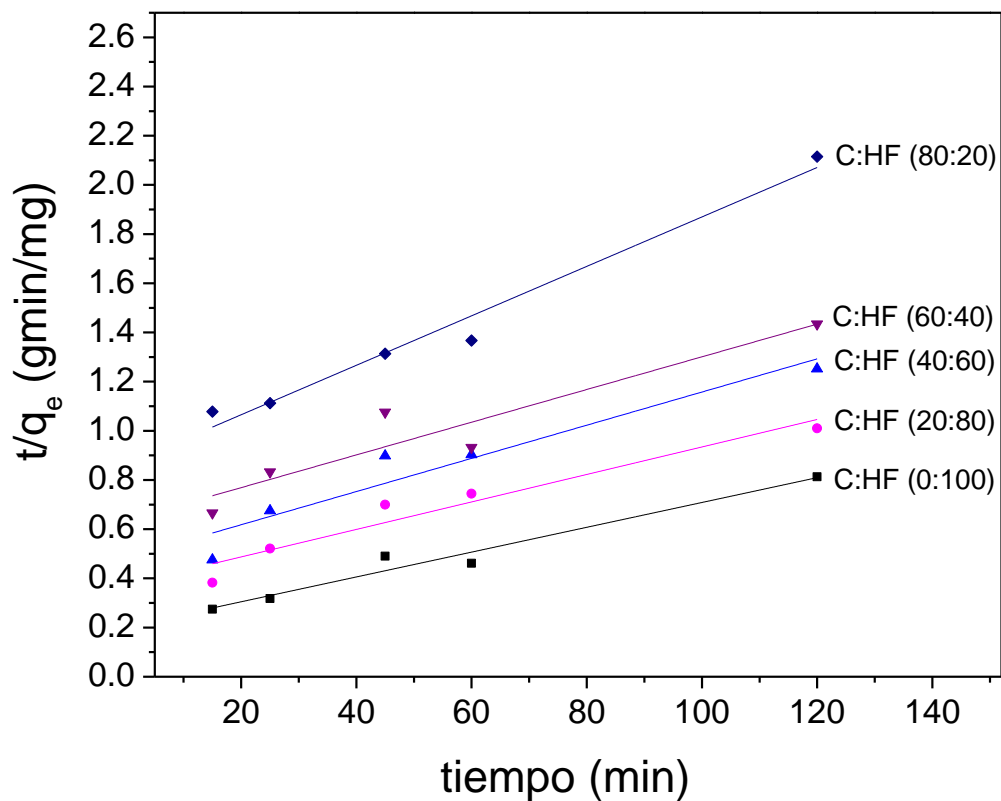


Figura 4.35 Cinética de reacción del tipo pseudo-segundo orden para cerámicos caolín:hexaferrita.

Tabla VI Parámetros de la ecuación cinética de pseudo-segundo orden en función de la concentración de hexaferrita de estroncio en el cerámico magnético.

Composición (C:HF _e)	% hexaferrita (% en peso)	K ₂ (mg/g·min)	R ² (adim.)
0:100	100	0.00352	0.9876
20:80	80	0.0026	0.9866
40:60	60	0.00678	0.9801
60:40	40	0.00533	0.9823
80:20	20	0.00499	0.9812

Para los cerámicos caolín-hexaferrite el mecanismo predominante es una cinética de segundo orden, debido al ajuste estadístico que se observa del análisis de los resultados experimentales, el cual es muy bueno ($R^2 > 0.98$).

Como en el caso anteriormente analizado, de caolín-magnetita, en este caso se realizó un experimento extra, en este caso empleando polvos cerámicos en lugar de compactos, para analizar el efecto del incremento de la superficie de contacto cerámico-efluente. Se presentan en la Figura 4.37 los resultados de porcentaje de remoción de iones de Ni^{2+} obtenidos en función del tiempo de contacto, para el caso particular de cerámicos magnéticos de composición caolín-hexaferrita 20:80.

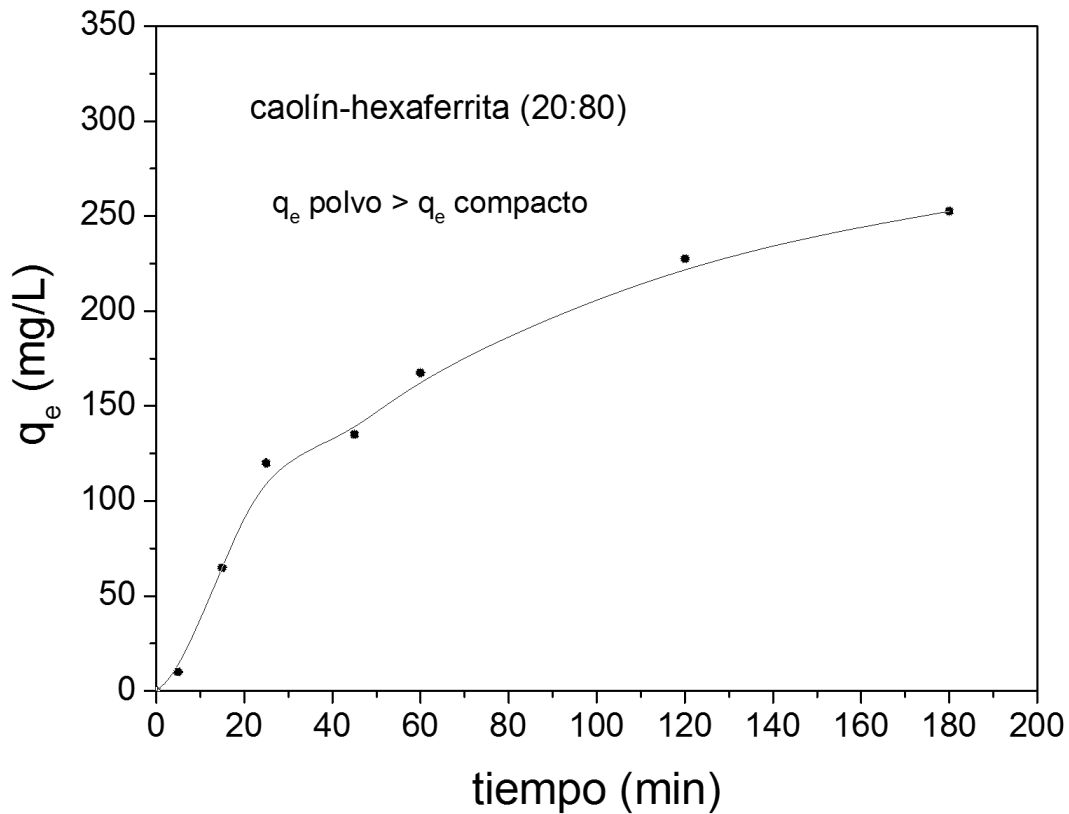


Figura 4.36 Capacidad de remoción de Ni^{2+} mediante polvos de mezclas cerámicas caolín-hexaferrita (20:80), de soluciones de 200 ppm de Ni^{2+} .

En la Figura 4.38 se presenta la relación entre la capacidad de remoción de compactos cerámicos caolín-hexaferrita y sus propiedades magnéticas (magnetización específica y coercitividad), observando una relación directamente proporcional entre las variables, por lo que al incrementar la magnetización específica, incrementa la capacidad de remoción o recuperación de Ni^{2+} . En referencia al campo coercitivo, aparentemente hace el mismo efecto sobre la capacidad de remoción, pero como son dos variables dependientes, no se puede aseverar quien es la responsable de la mejora en la remoción, aunque si se remite a los resultados presentados por los cerámicos caolín-magnetita, los cuales presentan una coercitividad cercana a cero, se tiene que aceptar que la variable que afecta al proceso de remoción es la magnetización.

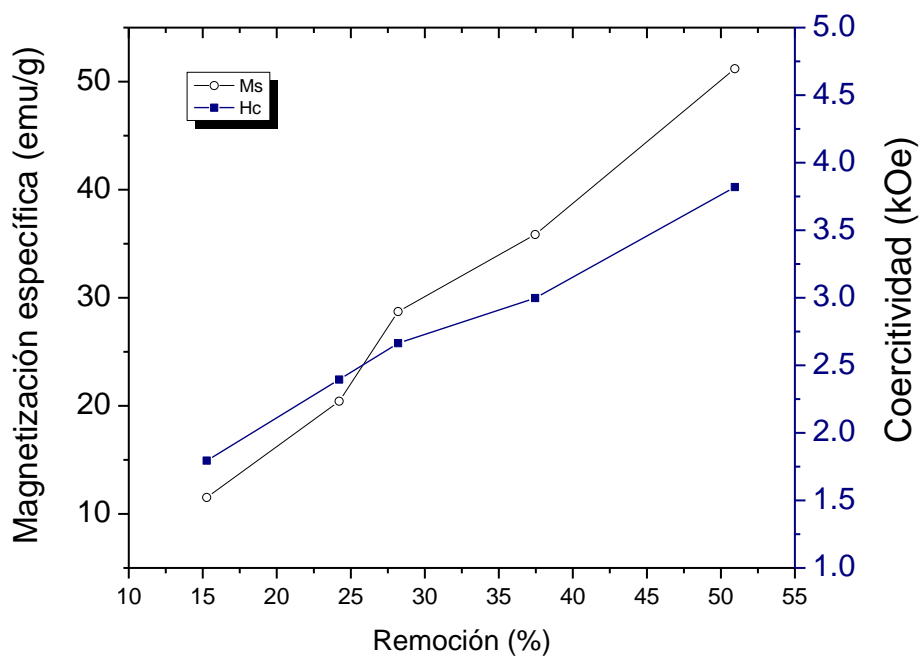


Figura 4.37 Relación de la capacidad de remoción y la magnetización específica, de compactos cerámicos de caolín-hexaferrita

Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó exitosamente hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) a partir de óxido de hierro (Fe_3O_4) y óxido de estroncio (SrCO_3), mediante mecano-síntesis durante 5 h y un tratamiento térmico a 850°C durante 2h, la cual mostró estructura cristalina hexagonal, que era el objetivo.

Los polvos precursores, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_3O_4 y caolín, fueron caracterizados, mediante DRX, obteniendo las fases presentes en el caolín que son Caolinita, Hierro elemental y un Óxido de Hierro (Fe_2O_3), se corroboró la estructura hexagonal en la ferrita sintetizada. Los tamaños de partícula de los precursores son muy variados, ya que se encuentran en los rangos de 1.5 a $27\ \mu\text{m}$ en todos los casos, el caolín es el que presenta un tamaño promedio mayor de 15.63, a diferencia de la magnetita y la hexaferrita de estroncio, cuyos diámetros promedio son 11.0 y $8.69\ \mu\text{m}$. respectivamente. El caolín presenta una magnetización específica de $7.9\ \text{emu/g}$ y un campo coercitivo muy pequeño de 0.12 kOe que se debe a la presencia de óxidos de hierro y hierro elemental. La hexaferrita de estroncio presenta una alta magnetización específica ($51.2\ \text{emu/g}$) y alto campo coercitivo (3.81 kOe), y la magnetita muestra una magnetización específica elevada, del orden de $63.8\ \text{emu/g}$ y muy baja coercitividad, 0.12 kOe.

Se obtuvieron compactos a partir de los polvos de cerámicos magnéticos mediante compactación a 1200 MPa y sinterización a 1200°C , obteniendo compactos con densidades en el rango de 2.3 a $4.5\ \text{g/cm}^3$ para las mezclas de caolín-magnetita y de 2.1 a $4.2\ \text{g/cm}^3$ para las mezclas de caolín-hexaferrita.

Se determinó la capacidad que presentan cerámicos magnéticos para la remoción de iones de Ni^{2+} en efluentes acuosos, a través de ensayos cinéticos. Los resultados mostraron que el cerámico caolín-hexaferrita (0:100) presenta una mejor capacidad de remoción/adsorción ($q_e=155\ \text{mg/g}$) frente a la que presenta el cerámico caolín-magnetita (0:100) ($q_e=140\ \text{mg/g}$).

En términos absolutos, la capacidad de remoción del cerámico caolín-magnetita oscila en el rango de 24 mg/L hasta 65 mg/L de Ni^{2+} , dependiendo del porcentaje

de material magnético, mientras que para el cerámico caolín-hexaferrita, va desde 26 hasta 75 mg/L de Ni²⁺. En cualquier caso, la capacidad de remoción de los cerámicos magnéticos obtenidos es superior a la concentración de Ni²⁺ que se puede encontrar en un efluente real, donde la concentración de Ni²⁺ debe ser inferior a 4 mg/L de Ni²⁺.

Se describió la cinética de adsorción de los cerámicos magnéticos, mediante la determinación cuantitativa de las constantes cinéticas de primer y segundo orden, concluyendo que el cerámico caolín-magnetita presenta un comportamiento cinético prioritariamente de pseudo-primer orden, mientras que el cerámico caolín-hexaferrita presenta un comportamiento cinético de pseudo-segundo orden.

Problemática pendiente

Realizar ensayos experimentales para determinar las isotermas de adsorción, con el fin de conocer mejor el comportamiento de adsorción de cerámicos magnéticos, y poder describir el modelo de comportamiento que siguen.

Ampliar los estudios de remoción empleando cerámicos en polvo, debido a que se ha demostrado que al tener mayor superficie específica, tiene mayor capacidad de remoción.

Realizar estudios de recuperación de los cerámicos magnéticos después del tratamiento del efluente.

Glosario de términos

Cerámico avanzado: Materiales cerámicos avanzados están fabricados con materias primas artificiales que han sufrido un importante procesado químico para conseguir una pureza alta y una mejora de sus características físicas.

Ferritas: Son óxidos magnéticos con una baja conductividad eléctrica, su principal constituyente es el hierro de aquí el nombre de ferritas, los átomos que constituyen a este tipo de materiales proporcionan estructuras cristalinas muy complejas que proveen de propiedades de anisotropía en su permeabilidad magnética.

Síntesis: Es un proceso elemental en el que dos sustancias químicas reaccionan para generar un solo producto. Elementos o compuestos sencillos que se unen para formar un compuesto más complejo.

Estequiometria: Medición y cálculo de las cantidades de los elementos presentes en los compuestos y en las reacciones químicas.

Sinterización: Unión entre particular por efecto de la temperatura superficial.

Tratamiento térmico: Conjunto de operaciones de calentamiento y enfriamiento, bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo de permanencia, velocidad y presión.

Magnetización: Es la diferencia entre el campo magnético aplicado y la inducción magnética observada.

Campo coercitivo: Es el campo de sentido contrario necesario para anular el magnetismo remanente.

Efluente: Descarga de aguas o vertidos empleados en los procesos industriales, urbanos, o agrícolas.

Adsorción: Fenómeno por el cual un sólido o un líquido atraen y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos.

Precursores: Sustancias químicas de las cuales se parte para generar un producto

Caracterización: Técnicas y pasos encaminados a la determinación de las diferentes propiedades físicas y químicas de un compuesto.

Inercia química: Propiedad de las especies químicas a no reaccionar químicamente con otras, está relacionada a la estabilidad molecular, y se explica por las altas energías de enlace que poseen ciertos compuestos.

Ecuación pseudo primer orden: Ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido.

Ecuación pseudo segundo orden: Modelo basado en una ecuación para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular.

Referencias

- [1] A. Ornella, A. Maurizio, M. Mery, E. Mentastia, C. Sarzaninia y R. Barberisc, «Distribution and Mobility of Metals in Contaminated Sites,» *Environmental Pollution*, vol. 119, nº 2, pp. 177-193, 2002.
- [2] A. Violina, I. Ruzha, D. V y K. L. Ivanov, «Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp),» *Industrial Crops and Products*, vol. 19, nº 3, pp. 197-205, 2004.
- [3] C. A. L. Constantino, Á. S. Miriam, B. H. Rosa I., P. G. Francisco y P. V. Héctor, «A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater,» *Environment Internacional*, vol. 31, pp. 313-232, 2005.
- [4] C. W. Martin, «Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany,» *Catena*, vol. 39, nº 1, pp. 53-68, 2000.
- [5] J. Echeverria, J. Indurain, J. J. Garrido y E. Churrio, «Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite,» *Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 218, nº 1, pp. 175-187, 2002.
- [6] C. G. d. Minería, *Perfil de mercado del caolín*, México: Secretaría de Economía, 2013.

- [7] A. M. Miró Bolarín, F. Sánchez De Jesús, C. E. Claudia A, D. D. I. Torre y R. Valenzuela, «Synthesis of M-type SrFe₁₂O₁₉ by mechano-synthesis assisted by Spark Plasma Sintering,,» *Journal of Alloys and Compounds*, 2014- under review.
- [8] C. I. Aguilar, G. Ledesma, M. Martinez y A. P. Rodriguez, «Remoción de metales pesados (Cu⁺²) en aguas contaminadas, utilizando lana de borrego,» Queretaro, 2014.
- [9] M. Zavaleta, A. Valera, E. Rivas, A. Mendoza y S. Tinoco, «Efecto del campo magnético en el tratamiento de aguas duras,» *TECNIA*, vol. 8, nº 1, pp. 69-76, 2008.
- [10] E. Malkok, «Ni (II) removal from aqueous solution using cone biomass of *Thuja orientalis*,» *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, pp. 899-908, 2006.
- [11] I. Mobasherpour, E. Salahí y M. Ebrahimi, «Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic processes,» *Res. Chem. Intermed.*, pp. 2205- 2222, 2012.
- [12] C. Huang, Y. Chung y M. Liou, «Adsorption of Cu (II) and Ni (II) by pelletized biopolymer,» *J. Hazard Mater* , vol. 45, pp. 265-277, 1996.
- [13] D. W. Blowes, C. Ptacek, S. G. Benner, C. T. Mcrae, T. A. Bennett y R. W. Puls, «Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers,» *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 45, pp. 123-137, 2000.

- [14] M. A. Liendo, C. H. Sampaio y G. Navarro, «Hierro elemental para la remoción de Níquel, comúnmente encontrado en drenaje ácido de minas,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 2, nº 3, pp. 35-43, 2011.
- [15] R. K. Gautam, P. K. Gautam y S. Soni, «Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles,» *Journal of molecular liquids*, vol. 204, pp. 60-69, 2015.
- [16] S. Pavón, E. Campos, T. B y M. T. Olguin, «Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita,» *Ciencia Ergo Sum*, 7 Noviembre 2000. [En línea]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10401906>> ISSN 1405-0269. [Último acceso: 30 Julio 2015].
- [17] R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano y M. Chattopadhyaya, «Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration,» *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, pp. 239-259, 2014.
- [18] J. Bartolomé, «El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones,» *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 36, pp. 7-19, 1997.
- [19] J. H. Luo, «Preparation of Strontium Ferrite Powders by Mechanochemical Process,» *Applied Mechanics and Materials*, vol. 110, pp. 1736-1740, 2012.
- [20] M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran y J.-M. Le Breton, «Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process,» *J.*

Alloys Comp, vol. 496, nº 1-2, pp. 306-312, 2010.

[21] J. Mazo- Zuluaga, «Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita,» *Revista EIA*, nº 16, pp. 207-223, 2011.

[22] G. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, England, 2002.

[23] Y. Ho y G. McKay, «Pseudo-second order model for sorption processes.,» *Process Biochemistry*, nº 34, p. 451–465, 1999.