

Síntesis catalítica de nanopartículas de hematita y su aplicación en la remoción de cromo (VI)

Víctor H. Guerrero, Paulina Calvopiña, Carla Valdivieso

Departamento de Materiales

Escuela Politécnica Nacional

Quito, Ecuador

carla.valdivieso@epn.edu.ec

Abstract— En el presente trabajo se estudia el efecto que ejerce la concentración del catalizador Fe^{+2} en un rango de pH comprendido entre 4 y 6.5 sobre el tiempo de transformación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a nano hematita, mediante el método de precipitación controlada (MPC). La cantidad de catalizador $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ utilizada en los ensayos fue 0.2, 0.5 y 0.7, respectivamente. El producto de la síntesis se caracterizó mediante DRX, SEM y DLS. Los resultados obtenidos mostraron que la adición del ión Fe^{+2} a pH = 5, favoreció el mecanismo de disolución/re-precipitación y redujo el tiempo de transformación de fase de 12 a 4 horas. Cabe indicar que el pH inicial de la reacción fue determinante en el tiempo de transformación de fase ya que al disminuir su valor, la solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aumentó, las reacciones de disolución se aceleraron y la velocidad de recuperación del ión Fe^{+2} se incrementó. Finalmente, se evaluó la capacidad de las nanopartículas de hematita sintetizadas para remover Cr (VI) de soluciones sintéticas. Para ello, se utilizó una relación en masa de $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ entre 150 y 250 a valores de pH comprendidos entre 2 y 6. El porcentaje de Cr (VI) removido se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica. La mayor cantidad de Cr(VI) removido fue del 84.5%, la cual se alcanzó utilizando una carga $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ igual a 250 y un pH de 2.

Palabras clave – nanopartículas; hematita; precipitación controlada; cromo(VI).

I. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de óxidos metálicos presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico. Dichas propiedades dependen de manera directa de los cambios estructurales que experimentan las partículas cuando se acercan a la escala nanométrica. Esta disminución de tamaño genera una mayor disponibilidad de átomos superficiales, un incremento en volumen del límite de los granos y la formación de niveles discretos de energía. Como resultado se obtienen materiales nano-estructurados con aplicaciones en la industria y el cuidado del medio ambiente. Entre estas nanopartículas, las de α -óxido de hierro o hematita han captado especial atención debido a sus diversas aplicaciones y usos en biomedicina, nanocatálisis, nanodieléctricos, biosensores, cerámicos, pigmentos, entre otros [1].

El control de la morfología, el tamaño y la capacidad de dispersión de las partículas constituye un aspecto fundamental al momento de seleccionar el método de síntesis ya que dichos

factores inciden de manera directa en las propiedades finales de las mismas. Dentro de los métodos químicos más utilizados para la obtención de nanopartículas de hematita se pueden mencionar a los métodos sol-gel e hidrotermal. Sin embargo, estos métodos presentan limitaciones en cuanto al control de la porosidad, la resistencia al desgaste y la permeabilidad [2]. Asimismo, estos métodos requieren tiempos de reacción relativamente largos, altas temperaturas de trabajo y mayores costos de operación. Por otra parte, el método de precipitación controlada (MPC) permite lograr mayor control de la pureza y cristalinidad de las partículas, involucra procesos de menor complejidad y permite trabajar a temperaturas próximas a la temperatura de ebullición del agua. Además, los óxidos obtenidos mediante esta técnica presentan menos defectos, composición química homogénea, estructura predeterminada y tamaños en el orden de los nanómetros.

El método de precipitación controlada (MPC) tiene como objeto la formación de óxidos metálicos mediante la alcalinización y posterior precipitación de sus sales solubles. Generalmente, para la síntesis de hematita se utiliza cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante. Estudios realizados por Liu y colaboradores, muestran que tanto las condiciones bajo las cuales se forma el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como el pH inicial de la reacción son factores influyentes en el tiempo de obtención de la hematita. Los resultados obtenidos en dichos estudios revelan que el tiempo de transformación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a hematita se reduce de manera significativa con la disminución del pH. Estos resultados se atribuyen al efecto que ejerce el pH sobre los mecanismos tanto de disolución/reprecipitación como en las transformaciones en estado sólido que ocurren durante la síntesis [3].

Con la finalidad de disminuir el tiempo de transformación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a hematita y reducir el grado de aglomeración de las partículas obtenidas, Lui et al realiza trabajos posteriores en los cuales utiliza catalizadores como el ion Fe^{+2} para acelerar los mecanismos antes mencionados. Además, introduce variaciones dentro del proceso de síntesis para obtener nanopartículas estables en solución. Los resultados obtenidos en dichos ensayos muestran que al modificar parámetros como el pH y las concentraciones de $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{Fe}^{3+}]$ se puede obtener nanopartículas a diferentes tiempos y con tamaños y morfologías variadas [4].

En el presente trabajo se estudia el efecto que ejerce la concentración del ión Fe^{+2} en un rango de pH comprendido entre 4 y 6.5 sobre el tiempo de transformación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a nano hematita mediante el MPC. Finalmente, se evalúa la capacidad que presentan las nanopartículas sintetizadas para remover cromo (VI) de soluciones sintéticas.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales y equipos

Los reactivos que se utilizaron durante la síntesis de hematita en solución fueron: cloruro de hierro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de hierro II tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH). Para la preparación de las soluciones de cromo de concentración conocida se utilizó óxido de cromo (VI) y agua destilada. Cabe indicar que todos los reactivos químicos antes mencionados fueron de grado analítico.

Por otra parte, la morfología, la composición y el tamaño de las nanopartículas de hematita se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y dispersión de luz láser (DLS). Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido Aspec Psem eXpresTM, un difractómetro Bruker D8Advance y un analizador de tamaño de partículas Brookhaven 90 Plus. Para determinar la cantidad de cromo removido de las soluciones sintéticas se utilizó un equipo de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 300. Además, se emplearon varios equipos entre los cuales se pueden mencionar un equipo de ultrasonido, una centrifuga, una chaqueta de calentamiento, una balanza analítica, entre otros.

B. Metodología experimental

Para determinar la influencia del ión Fe^{+2} y del pH en el tiempo de obtención de nanopartículas de Fe_2O_3 mediante el MPC, se adicionó $\text{Na}(\text{OH})$ 6M en una cantidad estequiométrica a una solución de FeCl_3 0.2 M a fin de iniciar la reacción ácido-base y obtener un precipitado de color marrón oscuro que corresponde al hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A continuación, el precipitado formado pasó por procesos de centrifugado, lavado y re-dispersión con ultrasonido para eliminar especies solubles e impurezas formadas durante la reacción. Una vez obtenida la solución homogénea de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se adicionó la cantidad de catalizador $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ establecida de acuerdo a las relaciones molares $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ iguales a 0.2, 0.5 y 0.7. Posteriormente, se ajustó el pH de la solución entre 4 y 6 y se incrementó la temperatura de la misma hasta ebullición. Alcanzada dicha temperatura y bajo agitación constante, se mantuvo la reacción hasta que se observó un cambio de coloración en la solución. Tanto el cambio de coloración de marrón oscuro a café rojizo como la disminución del pH fueron los parámetros experimentales que se emplearon para determinar el tiempo requerido para completar la reacción de formación de la hematita.

Para evaluar la capacidad que presentan las nanopartículas sintetizadas para remover cromo (VI) del agua, se preparó una solución sintética de cromo (VI) a partir de óxido de cromo. La concentración de Cr^{6+} en solución se mantuvo constante e igual a 40 ppm. A continuación, se tomó 200 ml de la solución sintética y se adicionó la cantidad de Fe_2O_3 establecida de acuerdo a la relación en masa $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ cuyos valores fueron 150, 200 y 250, respectivamente. Una vez adicionada la carga, se procedió a variar el pH de la solución según los valores establecidos 2, 4 y 6. Posteriormente, se calentó la solución a 50°C bajo agitación constante e igual a 180 rpm durante 4 horas. Para determinar la cantidad de cromo removido, la solución obtenida se sometió a un proceso de centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos. La fase sobrenadante se recuperó y se analizó mediante absorción atómica.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización de nanopartículas de hematita

Las nanopartículas de hematita obtenidas fueron caracterizadas mediante dispersión de luz láser (DLS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Ello permitió conocer el efecto del ión Fe^{+2} y del pH sobre el tamaño y la morfología final de las mismas. Los ensayos realizados mostraron que cuando la relación $[\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}]$ disminuye, se obtienen partículas de menor tamaño. Sin embargo, cuando el valor del pH es cercano a 4, el tamaño de las partículas se reduce de manera drástica. Es decir que, el valor del pH influencia de manera directa el tamaño final de las partículas. En la Fig. 1 se muestran las distribuciones de los tamaños de partícula obtenidos con una carga $[\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}]$ igual a 0.2 a valores de pH de 4 y 6, respectivamente.

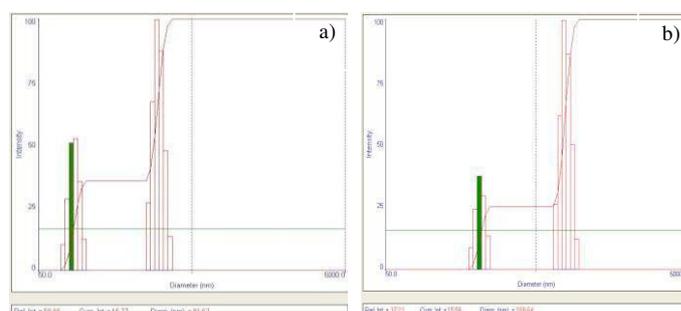


Figure 1. Distribución del tamaño de partícula de la hematita sintetizada con una carga $[\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}] = 0.2$. a) $C = 0.1$ M, $\text{pH} = 4$ y b) $C = 0.1$ M, $\text{pH} = 6$.

Acorde a la Fig. 1, se puede observar que las curvas obtenidas tanto a $\text{pH} = 4$ como a $\text{pH} = 6$ son bimodales, es decir que existen dos grupos de partículas con tamaños diferenciados. Esta diferencia puede deberse a las aglomeraciones generadas como resultado del aumento del carácter magnético de la hematita. Con relación al diámetro promedio de las partículas, se puede apreciar que su tamaño se reduce a medida que disminuye el pH, así las partículas sintetizadas a $\text{pH} = 4$ presentan un tamaño promedio en el orden

de los 82nm mientras que las sintetizadas a pH=6 presentan tamaños cercanos a los 485nm.

Por otra parte, las micrografías realizadas a las diferentes muestras, revelan que la morfología de las nanopartículas no se ve afectada de manera considerable por la adición del ión Fe^{2+} . Estudios realizados por Lui, et al., muestran que la morfología de las partículas varía por la adición de otros iones como el PO_4^{-3} , en cuyo caso la morfología pasa de cuasi esférica a partículas en forma de huso [3]. En la Fig. 2, se muestra una micrografía de las nanopartículas sintetizadas.

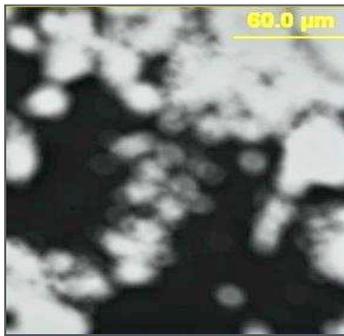


Figure 2. Micrografía SEM del α -óxido de hierro sintetizado. C= 0.1 M, $[Fe^{2+}/Fe^{3+}] = 0.2$ y pH 5.

B. Influencia del ion Fe^{+2} y del pH en el tiempo de transformación del hidróxido de hierro a hematita

Estudios realizados por Lui y colaboradores muestran que el pH inicial del $Fe(OH)_3$ constituye un factor determinante en la transformación de fase del hidróxido de hierro a hematita. Los resultados obtenidos de dichos estudios revelan que a valores de pH comprendidos entre 4.8 y 9, la velocidad de transformación de fase decrece a medida que el pH se acerca al pH del punto isoeléctrico [3]. En el caso particular del $Fe(OH)_3$, dicho punto se aproxima a 9.5. Como resultado del incremento del pH, la solubilidad del $Fe(OH)_3$ disminuye y el mecanismo de disolución/re-precipitación se hace más lento. Así, el tiempo de transformación de fase registrado bajo estas condiciones varía entre 12 y 40 horas aproximadamente. Por otra parte, investigaciones realizadas con la finalidad de reducir el tiempo de transformación de fase, revelan que la adición de iones tales como el Fe^{+2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} durante la síntesis pueden actuar como catalizadores en los mecanismos de disolución/re-precipitación y/o en las transformaciones en fase sólida [3].

Con el objeto conocer el efecto del ion Fe^{+2} en el tiempo de transformación del $Fe(OH)_3$ a $\alpha-Fe_2O_3$ en un rango de pH entre 4.5 y 6, se caracterizó el producto de las síntesis mediante difracción de rayos X (RDX). En la Fig. 3 se muestra los difractogramas obtenidos a diferentes tiempos, manteniendo constantes el pH y la relación $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$.

De acuerdo a la Fig.3 difractograma a), se puede observar que durante la primera hora de reacción no existe la formación de hematita y tampoco se registran picos característicos del $FeCl_2$.

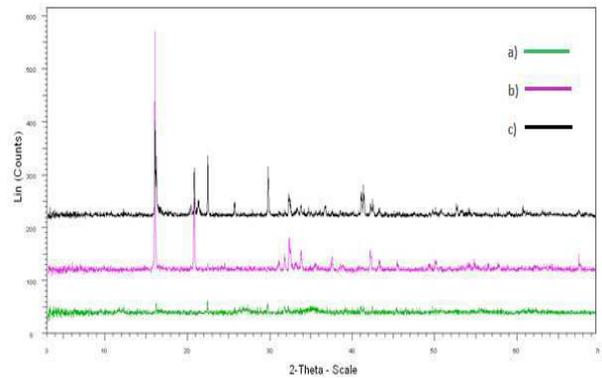


Figure 3. Difractograma de la hematita sintetizada a pH 5, C= 0.1 M y carga $[Fe^{2+}/Fe^{3+}] = 0.2$. a) t = 1 h, b) t = 2 h y c) t = 3h.

Según bibliografía, este fenómeno puede ocurrir debido a que el ion Fe^{2+} adicionado en medio ácido puede actuar como catalizador del mecanismo de disolución/re-precipitación del $Fe(OH)_3$, acelerando de esta manera el tiempo de transformación de fase. Por otra parte, en los difractogramas b) y c) se puede apreciar que a medida que avanza el tiempo, el $FeCl_2$ se regenera y da lugar a la formación de la hematita. En la Fig. 4 se muestra el difractograma obtenido del producto de la síntesis a las 4 horas de reacción bajo las mismas condiciones.

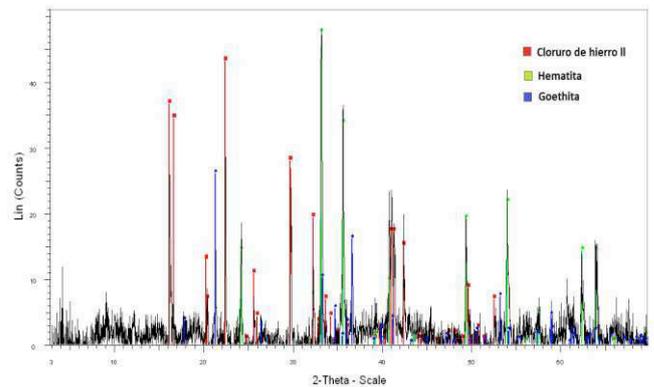


Figure 4. Difractograma de la hematita sintetizada a pH 5, carga $[Fe^{2+}/Fe^{3+}] = 0.2$. y t = 4 h.

El difractograma de la Fig. 4, muestra la formación de hematita, goethita y la regeneración total del cloruro de hierro II en un tiempo aproximado de 4 horas. Acorde a los resultados obtenidos se puede establecer que la reducción del tiempo de obtención de la hematita de 12 a 4 horas está relacionada con la adición de iones Fe^{2+} durante la síntesis, ya que al potenciar el mecanismo de disolución/re-precipitación, la transformación de fase se acelera y genera una rápida disminución del pH [4]. Cabe indicar que esta disminución del pH favorece la recuperación del $FeCl_2$ tal como lo menciona Liu et al. Por otra parte, la presencia de goethita ($\alpha-FeOOH$) como producto intermedio de la reacción, confirma que a valores de pH comprendidos entre 5 y 9 el mecanismo de transformación de fase predominante es el de disolución/re-precipitación, como ocurre en el presente caso [3]. Asimismo, es importante señalar que según ensayos realizados por Sen Chou y Juh Lee, es posible obtener hematita en tiempos cortos

e inferiores a 2 horas [5]. Sin embargo, como lo menciona Liu y colaboradores, las condiciones de formación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ generan microestructuras diferentes y por ello, tanto los mecanismos como el tiempo de transformación de fase también difieren [3].

C. Influencia de la carga de hematita nanoparticulada y del pH en la remoción de cromo (VI) del agua

De acuerdo al estudio realizado por Rahman y Yanful, en el cual se utiliza una mezcla de magnetita y maghematita para remover Cr(VI) de muestras de agua, el pH constituye un factor determinante en la eficiencia de la remoción. Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de Cr(VI) removido disminuye con el incremento del pH, así en valores de pH superiores a 6.0 la eficiencia de la remoción es menor al 65%, mientras que en valores de pH próximos a 2.0 la remoción alcanzada es mayor al 85%. Rahman y Yanful atribuyen dicho efecto a que la carga de la superficie de adsorción que presenta la mezcla magnetita-maghematita es positiva a valores de pH inferiores a 6.0 y por tanto favorece la adsorción de ciertas especies aniónicas del Cr(VI) como HCrO_4^{1-} y CrO_4^{2-} que coexisten en medio ácido[6].

Para conocer la influencia de la carga de la hematita sintetizada y del pH en la remoción de Cr(VI) de las soluciones sintéticas, se caracterizó la solución resultante del proceso de centrifugación mediante absorción atómica. Cabe indicar que para dichos ensayos se utilizaron las nanopartículas obtenidas a $\text{pH}=5$ y carga $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}] = 0.2$. En la Fig. 5 se muestran los valores de Cr (VI) removido de las soluciones sintéticas manteniendo la carga $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ constante.

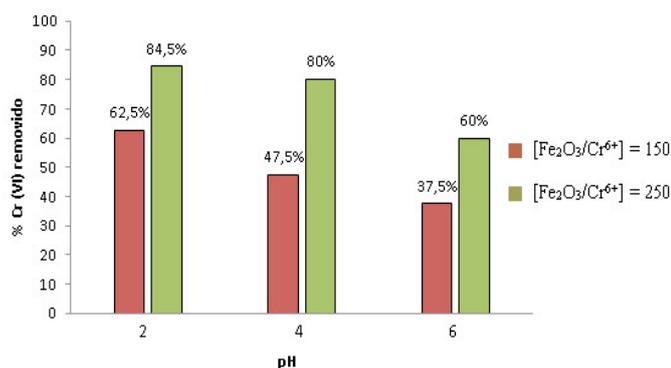


Figure 5. Porcentaje de Cr (VI) removido con cargas $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ iguales a 150 y 250 a valores de pH 2, 4 y 6.

Acorde a la Fig. 5 se puede observar que a medida que la carga de hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ se incrementa de 150 a 250, el porcentaje de Cr(VI) removido es mayor. Sin embargo, se observa que es el valor del pH el que determina la eficiencia de la remoción. Así a pesar del aumento de la carga, la eficiencia disminuye de manera considerable con el incremento del pH. De acuerdo a ensayos realizados por Yuan, et al. referentes a la remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas mediante el uso de nanopartículas de magnetita en el orden de los 20nm soportadas en diatomeas, el porcentaje máximo de Cr(VI)

removido es del 99.8% en un rango de pH comprendido entre 2.0 y 2.5. Yuan, et al. establece que a dichas condiciones de pH, se favorece la adsorción debido a que la especie predominante del Cr (VI) es el HCrO_4^{1-} , el cual es mayormente adsorbido ya que posee una baja energía libre de adsorción. Asimismo, atribuye al incremento del pH la dramática disminución de la capacidad de remoción de Cr(VI) como resultado del cambio de carga superficial de la magnetita, ya que al hacerse negativa se incrementa la repulsión electrostática entre la misma y los iones del Cr(VI), ocasionando la liberación de los iones adsorbidos [7]. Cabe indicar que en el presente estudio, las condiciones bajo las cuales se alcanzó el mayor porcentaje de remoción (84.5%) fue a pH igual a 2.0, lo cual denota que la hematita sintetizada presenta un comportamiento similar al de las nanopartículas de magnetita y maghematita, con la ventaja de que su obtención es rápida, no requiere de equipo especializado y su aglomeración es menor.

IV. CONCLUSIONES

El método químico de precipitación controlada (MPC) permitió obtener nanopartículas de hematita estables en solución, con propiedades magnéticas y tamaños inferiores a los 68nm.

La adición del ión Fe^{2+} durante la transformación de fase de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a hematita en un rango de pH entre 4.0 y 6.0, favoreció las reacciones de disolución/reprecipitación con lo cual se redujo el tiempo de transformación de fase de 12 a 4 horas.

Las condiciones que permitieron obtener nanopartículas estables de mayor pureza y menor tamaño de partícula en menor tiempo fueron: concentración inicial del precursor $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1$ M, relación molar $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}] = 0.2$ y $\text{pH} = 5.0$.

A valores de pH comprendidos entre 4 y 6 se obtuvo goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) como producto intermedio de la reacción, lo cual confirma que a dichos valores de pH el mecanismo de transformación de fase predominante es la disolución/reprecipitación.

La capacidad que presentaron las nanopartículas de hematita sintetizadas para remover Cr (VI) de las soluciones sintéticas alcanzaron una máxima eficiencia a $\text{pH} = 2.0$. La mayor cantidad de Cr(VI) removido fue del 84.5% con una carga $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{6+}]$ igual a 250, es decir que fueron removidos 20.8 mg de Cr(VI) por cada gramo de Fe_2O_3 .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) por el financiamiento para la realización de esta investigación en el marco de ejecución del proyecto PIC-08-493 “Desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones estructurales e industriales”.

REFERENCIAS

- [1] C. Altavilla y E. Ciliberto, "Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications, and Perspectives", Florida, Estados Unidos: Taylor and Francis Group, 2011.
- [2] I. Capek, "Nanocomposites Structures and Dispersions: Science and Nanotechnology-Fundamental Principles and Coloidal Particles", Netherlands: Elsevier, 2006.
- [3] H. Lui., Y. Wei, Y. Sun y W. , "Dependence of the mechanism of phase transformation of Fe (III) hydroxide on pH", Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical, 2005.
- [4] Lui et al. "Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution", Journal of Materials Chemistry and Physics, Elsevier, 2007.
- [5] K. Sen Chou y Song, Juh Lee, "Facile methods to synthesize iron oxide colloidal dispersion and its characterization", Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008.
- [6] S. Rahman y E. Yanful, "Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal", Journal of Environmental Management, 2008.
- [7] Yuan, et al. "Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles", Journal of Hazardous Materials, Elsevier, 2009.