
FORMACIÓN DE FERRITAS MAGNÉTICAS MEDIANTE COPRECIPITACIÓN PARA ELIMINAR METALES DE SISTEMAS ACUOSOS

FORMATION OF MAGNETIC FERRITES THROUGH COPRECIPITATION TO ELIMINATE HEAVY METALS IN WATER SYSTEMS

Graciela García¹, Francisco Prieto², José A. Rodríguez¹ y Maricela González¹

(1) Universidad Autónoma de Querétaro, Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental, Centro Universitario, Cerro de las Campanas s/n. CP. 76010 Querétaro, Qro. - México

(2) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas, Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 CP. 42076 Pachuca, Hgo. – México
(e-mail: gracibar@uaq.mx)

Recibido: 05/08/2010 - Evaluado: 10/09/2010 - Aceptado: 16/09/2010

RESUMEN

En este trabajo se pretende optimizar el proceso de formación de ferritas de cromo, plomo, zinc y manganeso para obtener ferritas magnéticas de alta estabilidad, con eficiencias de remoción superiores al 99%. La optimización, se realizó evaluando la incidencia y contribución de las variables del proceso, tales como: concentración del metal en la solución, relación $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{metal}]$, temperatura y velocidad de agitación, mediante un diseño de parámetros de Taguchi. La eficiencia de remoción de los metales se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Las propiedades magnéticas y la estabilidad de las ferritas sólidas se obtuvieron evaluando la permeabilidad magnética, con lo cual se puede asegurar que las ferritas sólidas pueden ser re aprovechados en la fabricación de cabezales de cintas magnéticas, cintas magnéticas de tarjetas electrónicas, fabricación de cintas de audio y video, entre otros posibles usos.

ABSTRACT

In this work, we attempted to optimize the process of the formation of chromium, lead, zinc and manganese ferrites in order to obtain high stability magnetic ferrites which led to removal efficiencies of over 99%. Optimization of ferrites was carried out by evaluating the incidence and contribution of the variables of the process, such as: metal concentration in the solution, the $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{metal}]$ relationship, temperature and speed of agitation, using a Taguchi parameter design. The efficiency of removal metals was determined by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Magnetic properties and the stability of ferrite solids were obtained by evaluating magnetic permeability. As a result, we can affirm that ferrite solids can be used in the manufacture of magnetic tape heads, electronic magnetic tapes and the manufacture of audio and video tapes, among other things.

Palabras clave: descontaminación; iones metálicos; ferritas; optimización
Keywords: decontamination; metallic ions; ferrites; optimization

INTRODUCCIÓN

El amplio uso de metales pesados y las descargas industriales arrojadas al medio ambiente sin ningún control han sido desde la antigüedad la principal causa de contaminación. Los metales emitidos y sus compuestos se acumulan y depositan en la corteza terrestre causando efectos adversos en la calidad del agua, aire, suelo y alimentos, transfiriéndose además a organismos animales, vegetales y humanos.

En el estado de Querétaro, se tienen evidencias de actividad minera en la sierra gorda desde épocas lejanas, de acuerdo a estudios arqueológicos, se realizaron explotaciones a cielo abierto desde el siglo XIII A.C. y subterráneas alrededor del siglo X A.C. En el interior de las minas se encuentra agua acumulada con gran cantidad de residuos de metales y se bombea hacia un canal que llega al río donde se utiliza para el riego de cultivos.

A partir de 1980, como consecuencia de los avances científicos, el tratamiento de las aguas residuales se comenzó a centrar en la descarga al medio ambiente de productos químicos tóxicos o potencialmente tóxicos. Así apareció, entre otros objetivos prioritarios, la eliminación de los compuestos orgánicos refractarios y de los metales pesados (Metcalf y Eddy, 1995). Es importante destacar que la movilidad de los metales pesados está en función del grado de disolución y disociación en que se encuentren, aumentando su toxicidad cuanto más ligados se encuentren a la materia orgánica disuelta. Su inmovilidad será pues, función del grado de asociación a los sedimentos.

Ciertos metales como el cadmio, cromo, mercurio, plomo y arsénico, son considerados muy peligrosos por su carácter acumulativo y tóxico incluso a niveles muy bajos. Otros sin embargo, como el cobre, zinc o manganeso, que son también considerados como potencialmente tóxicos, resultan esenciales para diferentes tipos de plantas y animales, incluso para el hombre. Esto se debe a que participan en los sistemas biológicos en el transporte de mensajes como en el encadenamiento de proteínas, formación de estructuras, o como catalizadores en procesos enzimáticos (Albergoni y Piccini, 1983).

Los metales pesados, pueden eliminarse mediante algún tratamiento físico-químico como la coagulación química, la floculación, la sedimentación o la filtración. Los procesos más recientes se basan en los principios de adsorción y coprecipitación (Farley et al., 1985; Gautier, 2004; Hencl, 1991). En otros artículos se estudian los efectos e interacciones metal-ligando de los métodos adsorptivos (Benjamin et al., 1982; Davis y Leckie, 1978; Domingo et al., 1991). En los últimos años se resaltan los estudios de las estructuras de las espinelas formadas en la optimización de este proceso para la obtención de ferritas de partículas muy finas, así como otros trabajos de formación y caracterización de ferritas de Mn, Zn y Ba (Borisova et al., 1992; Domingo et al., 1991). Más recientemente están los trabajos relacionados con las ferritas obtenidas por reacción en estado sólido, llamadas ferritas cerámicas y también los trabajos de formación de ferritas cuaternarias de Zn y Mn en medios acuosos, otros son los de eliminación de iones Co^{+2} por formación de ferritas (Cheong y Lee, 1996; Kanzaki et al., 1996). Los más actuales son los trabajos de obtención de ferritas, manganitas y cobaltitas por la vía mecano-síntesis (Monge et al., 2002; Padella et al., 2005). Las manganitas dopadas con calcio (Sánchez et al., 2005) y con metales de transición y elementos de las tierras raras, son investigadas por su comportamiento de magnetorresistencia presente en la transición entre los estados metálicos y dieléctrico acompañados de un ordenamiento magnético (Wang et al., 1992). Eremina et al. (2006), utilizaron mezclas de ferritas de metales divalentes y trivalentes para eliminar concentraciones de H_2S del aire atmosférico. Trabajos de optimización de tecnologías magnéticas para remover metales pesados en mezclas de metales como Pb(II), Cd(II), Se (VI), Cu (II), and Mn (IV), han sido realizados (Borai et al., 2007; Prieto et al., 2009).

La depuración mediante procesos de precipitación-coprecipitación, constituye un importante objetivo de estudio para disminuir las concentraciones de metales pesados en la disolución a los niveles permitidos por las normas para el uso del agua antes de ser utilizada y al mismo tiempo, lograr que se obtengan sólidos residuales de elevada estabilidad y con determinadas propiedades que les confieran algún uso o posibilidad de

aprovechamiento económico que redundaría como un beneficio práctico para minimizar los costos. El principal objetivo de estos estudios fue la eliminación de metales de aguas contaminadas mediante el proceso de formación de ferritas para optimizar las condiciones y parámetros óptimos.

METODOLOGÍA

Para el desarrollo de los trabajos se utilizaron como muestras líquidas disoluciones de 500 y 2000 mg/L de los metales cromo, plomo, zinc y manganeso, utilizando sales en forma de nitratos. Se determinó la concentración real de cada una de las disoluciones del catión metálico por espectroscopia de absorción atómica (EAA); se realizaron 2 réplicas de cada determinación. De esta manera, se promediaron los niveles del catión en la disolución. En todos los casos se utilizó agua destilada. Las pesadas de los reactivos sólidos se realizaron en balanza digital con precisión de $\pm 0,0002$ g.

El diseño experimental que se empleó sigue la metodología de parámetros de Taguchi. La elección del arreglo ortogonal para el proceso de purificación, una vez definidos 6 factores y 2 niveles para cada uno (Tabla 1) se basa en escoger aquel que posea tantos grados de libertad como el sistema, con el mínimo número de experimentos.

Tabla 1: Diseño experimental de factores y niveles para la optimización de la depuración de metales

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

Para este caso el número de grados de libertad viene dado por: g.l. = 6 Factores x (2 Niveles - 1) = 6. Lo que corresponde a un diseño $L_8 (2^6)$, que implica la realización de 8 experimentos, que por duplicado, resultan un total de 16 experimentos (Tabla 2).

Tabla 2: Matriz del diseño experimental $L_8 (2^6)$

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

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

En el reactor (Figura1), se adicionó 1 litro de la disolución de muestra sintética conteniendo al catión en estudio y a las concentraciones indicadas anteriormente. Se añadieron los gramos de Sulfato Ferroso $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ que correspondían para conseguir la relación $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{Me}^{+n}] = 15$ ó 10 , se comenzó con la agitación y el calentamiento, a las velocidades y temperaturas seleccionadas. A continuación se adicionó el volumen necesario de una disolución de NaOH 6M, hasta alcanzar $\text{pH} = 10$ y se comenzó a pasar el flujo de aire deseado y a contar el tiempo. La medición continua del pH, permitió mediante la adición de NaOH 6M con dosificación manual al sistema, mantener el valor del pH en 10.0 ± 0.4 .

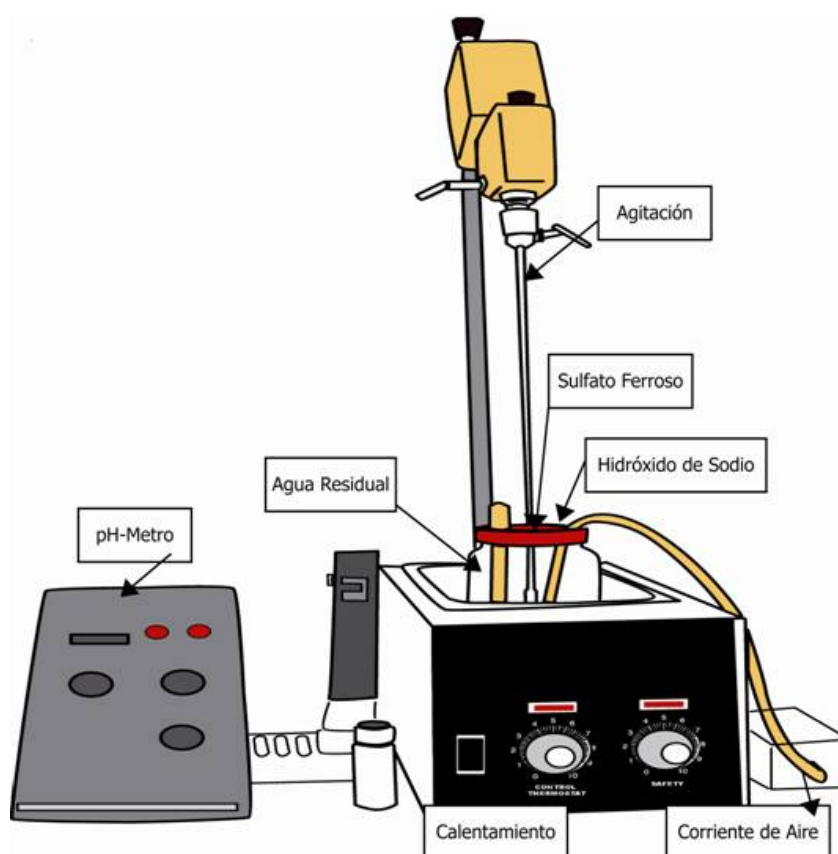


Fig. 1: Reactor para la síntesis de ferritas

Una vez que transcurrió el tiempo predeterminado, se dejó reposar para separar la fase sólida de la líquida, de la cual se tomaron alrededor de 250 ml reservándose para los análisis de control de la concentración del metal remanente, el resto de la muestra se filtró al vacío. Los sólidos de las ferritas se lavaron con abundante agua destilada sobre el propio papel de filtro, con el objetivo de eliminar los excesos de hidróxido de sodio (NaOH) y las sales de sulfato de sodio (Na_2SO_4) que se formaron como consecuencia de las reacciones que tuvieron lugar, una vez lavados, se secaron en la estufa a 110°C y se reservaron para sus posteriores evaluaciones de permeabilidad magnética. Las aguas depuradas se neutralizaron con ácido clorhídrico (HCl) hasta obtener valores de pH entre 6 y 7.5, quedando así dispuestas para ser vertidas al medio ecológico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las fases líquidas obtenidas de la eliminación de los iones de metales, se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica para determinar las concentraciones del metal que no se incorporó a las ferritas formadas en el proceso y evaluar la eficiencia de remoción bajo las condiciones experimentales propuestas (Tabla 3).

Tabla 3: Concentración remanente en disolución y % de remoción del metal

Nº Exp.	Cr		Pb		Zn		Mn	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
1	14.58	97.08	9.81	98.04	9.73	98.25	0.14	99.97
2	0.61	99.88	5.67	98.86	4.20	99.16	0.05	99.99
3	12.2	97.55	6.87	98.62	8.04	98.39	0.38	99.92
4	0.07	99.99	0.43	99.80	0.06	99.99	0.01	99.99
5	25.27	98.73	16.40	99.18	12.22	99.38	0.57	99.97
6	29.06	98.54	27.66	98.61	14.98	99.24	0.51	99.97
7	6.96	99.65	14.64	99.27	16.87	99.15	0.25	99.98
8	8.65	99.56	24.95	98.75	28.44	98.57	0.86	99.83

En la tabla se observa que las condiciones del experimento que dieron mejores resultados se encuentran en la muestra 2, 4 y 7 que corresponden a la relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Me}^{2+}] = 15$, lo cual resulta lógico pues la cantidad de sustancia disuelta que es adsorbida por un sólido es función, entre otras cosas, de la frecuencia de choques en la interfase, la cual a su vez depende de la concentración de la especie adsorbible, así como de las especies que compiten. Para la relación de 10 la eficiencia comienza a descender a valores menores del 99.99 %. Igualmente se puede apreciar del cuadro anterior que las condiciones de los experimentos 2 y 4 fueron las más favorables para los cationes en estudio, resaltando particularmente las condiciones experimentales de la cuarta serie, en cuanto a los mayores porcentajes de eficacia alcanzados (más de 99.9 % de cromo, manganeso y zinc eliminado de la fase acuosa y más de 99.7 % para el plomo). Esto último, está en concordancia con el hecho de que al ion Pb^{2+} al presentar un radio iónico mayor que los cationes de Cr^{3+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} , con relación al ion Fe^{2+} , le resulta de mayor dificultad competir con este último por incorporarse a la estructura de espinela de las ferritas formadas. Con éstos análisis de los resultados obtenidos se puede concluir que las condiciones óptimas para alcanzar elevados porcentajes de depuración de las aguas, al menos en cuanto a la eliminación de los cationes en estudio se logran con la combinación de factores y niveles siguientes:

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

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

La tabla 4, muestra una sensible permeabilidad magnética en todos los casos, aunque mucho más baja que para una magnetita pura (96.0 kHz). Destacan en el cuadro los valores correspondientes a la serie del experimento 4 con los valores más cercanos al de la magnetita, coincidiendo con los resultados de mayor eficacia de la depuración, lo que permite corroborar que las condiciones óptimas para el proceso son las anteriormente señaladas.

Tabla 4: Permeabilidad magnética en kHz, y la desviación estándar

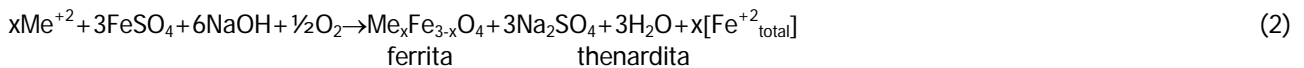
Nº Exp.	Cr		Pb		Zn		Mn	
	kHz	% Desv. Estándar	kHz	% Desv. Estándar	kHz	% Desv. Estándar	kHz	% Desv. Estándar
1	23.65	4.97	24.08	5.86	39.16	5.71	54.6	0.75
2	43.56	3.26	45.75	11.06	46.54	8.56	39.0	0.33
3	28.64	3.07	38.84	18.69	37.60	34.25	74.9	0.41
4	48.49	1.09	57.49	0.84	88.60	0.29	83.3	0.42
5	45.73	9.34	18.74	8.78	16.85	8.56	64.4	0.29
6	15.40	28.04	12.22	24.86	12.05	25.69	65.1	0.36
7	24.99	11.37	21.93	13.87	25.92	14.27	81.2	0.39
8	37.57	4.77	20.07	3.56	21.67	2.85	63.0	0.47

A partir de los datos experimentales se ha conseguido proponer la siguiente secuencia lógica de reacciones, que explican los fenómenos producidos en el proceso:

En ausencia de metales, con la alcalinización del medio y la presencia de oxígeno capaz de producir una oxidación parcial, tiene lugar la formación de la magnetita según:



En presencia de iones metálicos Me^{2+} tiene lugar la incorporación de éstos a las estructuras cristalinas del tipo espinela que se forman, de acuerdo con:



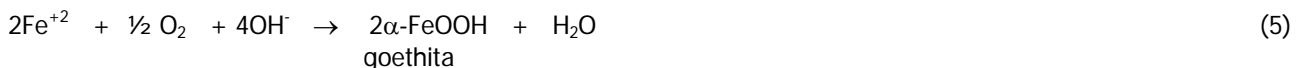
Los iones Fe^{+2} que son desplazados de las espinelas en formación y la oxidación parcial de parte de ellos a Fe^{+3} , con los OH^- en exceso del medio, provocan la formación de más magnetita gracias a la cual aumentan las propiedades magnéticas de los sólidos de las ferritas que se forman.



Sin embargo debe tenerse en cuenta que por incremento de la temperatura puede ocurrir además la reacción:



que en exceso de aire:



La presencia de Goethita y Thenardita, constituyen, por tanto, impurezas derivadas del propio proceso operacional, la primera y de un defecto del lavado de los sólidos obtenidos, la segunda.

CONCLUSIONES

Se puede concluir que las condiciones óptimas para alcanzar elevados porcentajes de depuración de las aguas, superiores al 99%, se logran con la combinación de factores y niveles de: Concentración de Me^{n+} (mg/L) = 500; Tiempo de reacción (min) = 60; Velocidad de agitación (rpm) = 530; Temperatura ($^{\circ}C$) = 60; Relación $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}] = 15$ y finalmente, Flujo de aire (L/min) = 20.

En todas las muestra se logró obtener una sensible permeabilidad magnética, aunque más baja que para una magnetita pura (96.0 kHz). Las composiciones químicas y estequiométricas de los sólidos de las ferritas que se obtienen en el proceso, son dependientes de la relación $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$.

REFERENCIAS

Albergoni, V.; Piccini, E. (1983). Trace - element speciation in surface waters. Leppard G. G. Editor, Plenum Press. New York, p. 159 - 176.

Benjamin, M.M.; Hayes, K.F.; Leckie, J.O. (1982); *Removal of toxic metals from power - generation wastwatreams by adsorption and coprecipitation*. J. Wat. Pollut. Control Fed.: 54(11), 1472 - 1481.

Borai, E.H.; El-Sofany, E.A.; Morcos, T.N. (2007); *Development and optimization of magnetic technologies based processes for removal of some toxic heavy metals*. Adsorption. Ed. Springer Science+Business Media, LLC. Published online: 13, 95-104.

Borisova, N.M.; Golubenko, Z.V.; Kuzmicheva, T.G.; Olkovich, L.P.; Shabatin, V.P. (1992); *Optimization principles for preparation methods and properties of fine ferrite materials*. J. Mag. Mater.: 114(3), 317 - 328.

Cheong, J.H.; Lee, K.J. (1996); *Removal of Co(II) ions from aqueous solution by ferrite process*. Separation Science and Technology: 31(8), 1137 - 1160.

Davis, J.A.; Leckie, J.O. (1978); *Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides*. Environ. Sci. Technol.: 12, 1309 - 1315.

Domingo, C.; Rodríguez-Clemente, R.; Blesa, M.A. (1991); *The pathways to spinel iron - oxides by oxidation of iron (II) in basic media*. Materials Research Bull.: 26(1), 47 - 55.

Eremina, E.A.; Chekanova, A.E.; Kazin, A.P.; Rummyantseva, M.N.; Kazin, P.E.; Tret'yakov, Yu.D. (2006). *Physicochemical Properties of Fine-Particle $ZnFe^2O_4$. Prepared by Spray Pyrolysis of Nitrate Solutions*. © Pleiades Publishing, Inc. Inorganic Materials: 43(8), 853-859

Farley, K.J.; Dzombak, D.A.; Morel, F.M. (1985); *A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides*. J. Colloid Interface Sci.: 106, 226 - 242.

Gautier, J.L. (2004); *Influencia de la composición química de nuevas espinelas en electrocatálisis. Caso de cobaltitas y mangánitas sustituidas*. Ciencia y Tecnología. Universidad de Santiago de Chile: 20(10), 14-21.

Hencl, V. (1991); *Detoxication of effluents containing heavy and other metals*. Patent Reg. N° 07/81462. USA. And Patent Reg. N° PV. 00868-92. CSFR.

Kanzaki, T.; Kikuchi, K.; Sato, M.; Nagai, K.; Oowada, T.; Onozuka, H.; Kitayama, K. (1996); *Formation of Mn-bearing and Mn-Zn-bearing ferrites by oxidation of aqueous suspensions and analysis of their cation distributions*. Journal of electro spectroscopy and related phenomena: 77(3), 221 - 232.

Metcalf, L.; Eddy, H., Inc. (1995); *Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. 3ª Edición. Edit. Mc. Graw Hill. España, p. 138-147.

Monge, M.A.; Amarilla, J.M.; Gutiérrez, E.; Campa, J.A.; Rasines, I. (2002); *Atomic level study of LiMn_2O_4 electrode in Lithium batteries*. Chemphyschem.: 4, 55-69.

Padella, F.; Alvani, C.; La Berbera, A.; Nenas, G.; Liberatore, R.; Varsano, F. (2005); *Mechanosynthesis and process characterization of nanostructured manganese ferrite*. Materials Chemistry and Physics: 90(1), 172–177.

Prieto, F.; Martínez, A.J.; Aquino, E.; Méndez, M.A.; Bolarín, A.M. (2009); *Composición química y estequiométrica de ferritas de manganeso obtenidas por vía hidroquímica*. Revista de Ingeniería Química: 470, 74-85.

Sánchez, F.; Coreño, O.; Bolarin, A.M.; Hinojosa, M. (2005); *Obtención de manganitas dopadas con calcio mediante mecano síntesis*. Rev. Soc. Quím. México: Número especial (3), 49-58.

Wang, M.L.; Shih, Z.W.; Lin, C.H. (1992); *Kinetics of producing barium hexaferrite in a low alkaline concentration by hydrothermal method*. Crystal Growth: 116(3-4), 483 - 494.