

# Síntesis y caracterización de ferritas de mercurio obtenidas por vía hidroquímica

Graciela Barrera García, Maricela González Leal

*Centro de Estudios Académicos sobre Contaminación Ambiental. Universidad Autónoma de Querétaro  
Cerro Las Campanas S/N. Santiago De Querétaro. México*

Francisco Prieto García

*Centro de Investigaciones Químicas  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*

M. Aurora Méndez Marzo, Ana María Bolarín Miró

*Centro de Investigaciones de Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, C.P. 42076. Pachuca. Hidalgo. México*

(Recibido: 29 de octubre de 2005; Aceptado: 22 de febrero de 2005)

El proceso de formación de ferritas se aplica en la eliminación de iones de  $Hg^{2+}$  contenidos en medios acuosos contaminados. Se reportan eficiencias de extracción del 99%. Las mejores condiciones de operación son: temperatura 60 °C, tiempo 60 minutos, flujo de aire de 50 L/min, una velocidad de agitación de 530 rpm y trabajando a relaciones molares de concentraciones  $[Fe^{+2}]/[Hg^{2+}]$  de 15 y mayores. Se propone la secuencia lógica de reacciones, que explican los fenómenos producidos en el proceso:  $xHg^{+2} + 3FeSO_4 + 6NaOH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Hg_xFe_{3-x}O_4 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O + x[Fe^{+2}_{total}]$  ferrita thenardita Se dan a conocer las composiciones químicas y estequiométricas de las ferritas de mercurio obtenidas.

*Palabras claves:* Ferritas; Relaciones molares; Mercurio; Contaminación por metales pesados

It is possible to obtain efficiency greater than 99 % in the disposal of  $Hg^{2+}$  ions in water medium, by the ferrite formation process, using the optimized operational conditions of temperature at 60 °C, time of 60 minutes, air flow of 50 L/min, a stirring rate of 530 r.p.m. and working with molar ratio of  $[Fe^{+2}]/[Hg^{2+}]$  (in concentration) as 15 or greater ones. The logical sequence of reactions, which explain the produced process are proposed:  $xHg^{+2} + 3FeSO_4 + 6NaOH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Hg_xFe_{3-x}O_4 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O + x[Fe^{+2}_{total}]$  ferrita thenardita. The chemical and stoichiometric compositions of the obtained mercury ferrites is presented.

*Keywords:* Ferrite; Relations molars; Mercury; Heavy metal pollution

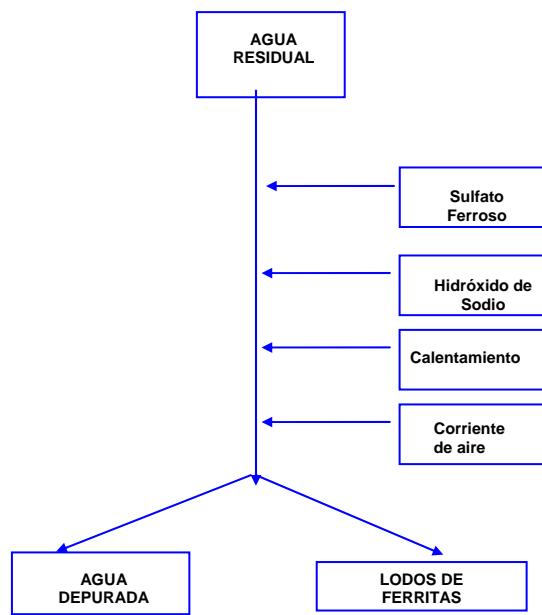
## 1. Introducción

Los estudios de depuración y eliminación de metales pesados en sistemas acuosos, se fundamentan en los principios de adsorción y precipitación. Se pueden lograr realizando precipitaciones in situ que ocurran a elevadas velocidades de formación del producto insoluble. Se resaltan los estudios cinéticos de adsorción de iones de cadmio sobre goetita [1] o los trabajos de Crawford y colaboradores [2] sobre adsorción y coprecipitación simple y múltiple de iones metálicos pesados sobre óxidos hidratados de hierro y cromo; los trabajos de Xiaobing y colaboradores acerca de los efectos del pH en la adsorción de metales pesados sobre mineral apatita [3]. También resaltan en los últimos 15 años, los estudios e investigaciones que se han realizado mediante la formación de ferritas, como procesos para la eliminación de metales en medios acuosos.

Las ferritas son compuestos con propiedades electromagnéticas formados por la combinación del óxido férrico con otros óxidos metálicos. La magnetita, conocida como ferrita del hierro, es una combinación

de los óxidos ferroso y férrico de fórmula  $Fe_3O_4$ , o bien  $FeO.Fe_2O_3$ . Para otras ferritas puede señalarse la formulación general  $MeO.Fe_2O_3$ , donde Me es un metal divalente como el  $Hg^{+2}$ , o de una manera más general, expresada como  $Me_xFe_{3-x}O_4$ , donde  $Me^{+n}$  es un metal con valores de n que pueden ser desde 1 hasta 6.

En los últimos años se resaltan los estudios de las estructuras de las espinelas formadas, trabajos de optimización de este proceso para la obtención de ferritas de partículas muy finas y otros trabajos de formación y caracterización de ferritas de Mn, Zn y Ba [4-8]. Trabajos más recientes están relacionados con las ferritas obtenidas por reacción en estado sólido, llamadas también ferritas cerámicas o los trabajos de formación de ferritas cuaternarias de Zn y Mn en medios acuosos, así como los de eliminación de iones  $Co^{+2}$  por formación de ferritas [9-11]. En los trabajos de Tamaura y Katzura [12-13] se exponen de forma detallada los elementos básicos para la depuración de metales por el proceso ferrita, que ha sido desarrollado en la Universidad de Tokio. El proceso de depuración de aguas residuales mediante la obtención de ferritas se

**Figura 1.** Esquema del proceso de ferritas.

ha planteado siguiendo un esquema general como el que se muestra en la figura 1 [14].

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

## 2. Experimental

### 2.1. Muestras líquidas sintéticas

Se prepararon muestras sintéticas en disoluciones acuosas de 500 y 2000 mg/L de  $\text{Hg}^{2+}$ , utilizando como fuente de mercurio el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

### 2.2. Muestras fluidas de suspensiones de ferritas

Las muestras de suspensiones de los lodos de ferritas obtenidas en el reactor, fueron drenadas por la salida situada en la parte inferior del mismo, se filtraron, lavaron con agua destilada y secaron en estufa a 105 °C. Una fracción de 250 ml de la fase líquida filtrada a vacío se reservó para evaluar las concentraciones remanentes de iones metálicos, mientras que el sólido fue reservado para posteriores estudios. En todas las

muestras filtradas se determinó el pH, que aunque se controló en continuo durante la realización del proceso para conseguir un valor en el intervalo  $10,0 \pm 0,4$ , es importante conocer su valor antes de enviar a drenajes y por consiguiente luego de una neutralización con HCl.

### 2.3. Muestras sólidas de ferritas

Las fracciones sólidas secadas, se trituraron en mortero de ágata hasta tamaño de gránulo de 100 micras aproximadamente. Los polvos obtenidos se evaluaron por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

### 2.4. Reactor

Se utilizó un reactor de 2.5 litros, tal y como se muestra en la figura 2:

- ✓ **Cuerpo del Reactor:** Recipiente de paredes dobles de 2.5 L de capacidad, con tapa superior con 5 orificios que permiten introducir en el mismo, la corriente de aire, un agitador, un termómetro, adicionar los reactivos y otro orificio para la introducción de un electrodo combinado para medir el pH del medio; por el orificio de la adición de reactivos, luego se conecta un adaptador de salida para el aire de escape y la salida de posibles gases.
- ✓ **Termostato:** Sistema para regular y controlar la temperatura.
- ✓ **Bomba para el suministro de aire:** Se instaló una bomba con reductor de presión, a la entrada del reactor. El flujo de aire se reguló mediante flujómetros de burbujas en buretas graduadas, tanto a la entrada como a la salida del reactor.
- ✓ **Agitador:** eléctrico de columna, con velocidades regulables desde 200-2200 rpm y con paleta de hierro revestida de teflón, lo suficientemente larga como para remover toda la masa dentro del reactor, de forma uniforme y regulada a las velocidades de agitación deseadas en el proceso.
- ✓ **pH-Metro:** Acoplado el electrodo combinado a una guía de vidrio que permitió su introducción en el reactor hasta el seno de la masa en reacción.

### 2.5. Diseño Experimental

El diseño experimental que se empleó sigue la metodología de parámetros de Taguchi [14]:

#### ➤ Elección de variable a optimizar

Según los resultados de trabajos previos, el grado de purificación (GP) de las aguas residuales, puede definirse como:

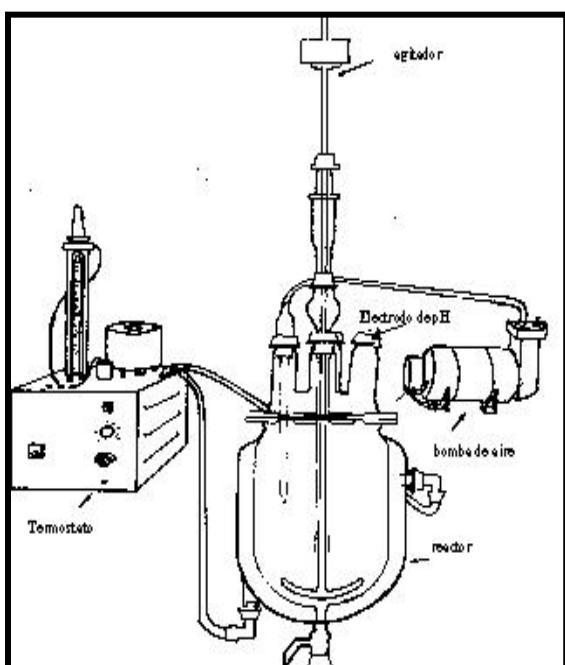


Figura 2. Reactor para la síntesis de ferritas de 2.5 L [14].

$$GP = 100 - \left[ \frac{[Me^{n+}]_f}{[Me^{n+}]_i} \right] \times 100$$

donde:  $[Me^{n+}]$  es la concentración de catión metálico, como concentración final (f) remanente después del proceso de purificación, así como la concentración inicial (i) de cationes presentes en la muestra contaminada, respectivamente [14]. Fue considerada esta variable para su optimización, correspondiendo que a mayores porcentajes mayor GP.

➤ *Elección de los Factores de Control, Señal y Ruido*

La elección de factores de control se llevó a cabo siguiendo el esquema indicado en la figura 1, así como las experiencias de estudios previos [2, 15], que señalan parámetros a considerar como factores de control tales como:

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

Ensayos previos en relación con el valor del pH, demuestran que el más apropiado es 10.0, resultado que coincide con el propuesto por algunos autores [2, 15, 16]. Asimismo, la relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}]$  que se tomó fue de 10 y 15; esta última recomendada en los trabajos citados. Para los restantes factores de control (temperatura y tiempo) los autores antes mencionados

proponen valores muy diferentes y no se encontró información reportada sobre factores como el flujo de aire y velocidad de agitación. Se consideraron finalmente para los ensayos como factores de control:

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

➤ *Niveles para los factores de control:*

Los seis factores de control, fueron evaluados a dos niveles como se indica en la tabla 1.

➤ *Elección del Arreglo Ortogonal:*

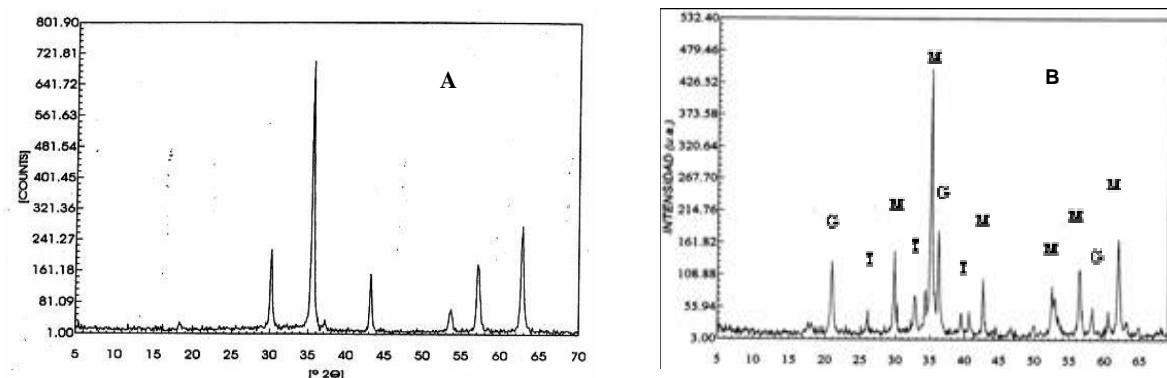
El arreglo ortogonal elegido fue del tipo  $L_8(2^6)$ , que significa la realización de 8 experimentos, por duplicado, resultando 16 corridas. La matriz del diseño se muestra en la Tabla 2.

➤ *Análisis y Tratamiento de los datos:*

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA), con ayuda del programa ANOVA-TM, versión, 2.2. Con éste, se evaluó el proceso de optimización, considerando como mejores resultados aquellos en los que se alcanzan a los niveles de los factores de control, el mayor GP (porcentajes superiores a 99%) de las aguas contaminadas con  $Hg^{2+}$ .

## 2.6. Procedimiento de purificación en el Reactor

En el reactor (figura 1) se adicionaron 2,0 litros de la disolución de muestra sintética a las concentraciones señaladas. Se añadieron 246g y 164g de Sulfato Ferroso  $[Fe(SO_4)_2 \cdot 7H_2O]$  (lo que se corresponde a la relación  $[Fe^{+2}]/[Me^{n+}] = 15$  y 10) con agitación y calentamiento, a las velocidades y temperaturas seleccionadas. A continuación se adicionó el volumen necesario de una disolución de NaOH 6M, hasta alcanzar  $pH=10$  y se comenzó a pasar el flujo de aire deseado y a contar el tiempo. La medición continua del pH, permitió mediante adición de NaOH 6M con un dosificador automático acoplado en el sistema, mantener el valor del pH en  $10.0 \pm 0.4$ . Una vez transcurrido el tiempo predeterminado, la muestra fue drenada por la parte inferior del reactor. De la muestra drenada se tomaron de 250 ml y se filtraron a vacío. El líquido claro se reservó para los análisis de control de concentración del metal remanente. Los sólidos ferríticos fueron lavados con abundante agua destilada sobre el propio papel de filtro para eliminar los excesos de NaOH y las sales de sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ), luego se secaron en estufa a  $105^{\circ}C$  y se reservaron para posteriores evaluaciones. El resto de la muestra drenada del reactor, se filtró y se lavó igualmente. Las aguas depuradas fueron



**Figura 3.** A) Diffractograma de una ferrita de hierro (magnetita) obtenida en las condiciones experimentales del estudio y B) Diffractograma de una ferrita de mercurio. M (Fase magnetita), G (Fase Goetita) y T (Fase Thenardita).

neutralizadas con HCl hasta obtener valores de pH entre 6 y 7,5, quedando así dispuestas para su vertido al medio.

#### 2.7. Espectroscopía de absorción atómica

Esta técnica fue empleada para las determinaciones de hierro en altas concentraciones (como hierro total), en muestras de ferritas, disueltas en medio de HCl concentrado y llevadas a dilución con agua desionizada. Las medidas se llevaron a cabo en un Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo AANALYST 100, con llama acetileno-aire, flujo de aire de 0,8-1,1 l/min y flujo de acetileno de 0,8 a 1,2 l/min. Se realizó una curva de calibrado con disolución patrón y mediante el programa FIT-2 se realizó el ajuste de regresión lineal, obteniéndose, valores de  $r^2=0.9981$  y  $r^2=0.9916$  para el caso del hierro y mercurio, respectivamente. Las determinaciones de  $\text{Hg}^{2+}$  se realizaron por la técnica de vapores fríos [17].

#### 2.8. Difracción de Rayos X (DRX)

Las ferritas pulverizadas a granulometría de 100 micras fueron evaluadas por DRX en un Difractómetro PHILIPS, modelo PW-1710-BASED, con fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  nm, filtro de níquel, portamuestra de Aluminio, tensión del generador y corriente de 40 KV y 30 mA, respectivamente, con barridos de ángulos ( $2\theta$ ) de 5 a 70°. Las determinaciones se realizaron con el propósito de

corroborar la fase magnetita y la presencia o no de otras fases posibles que pudieran aparecer como impurezas.

#### 2.9. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

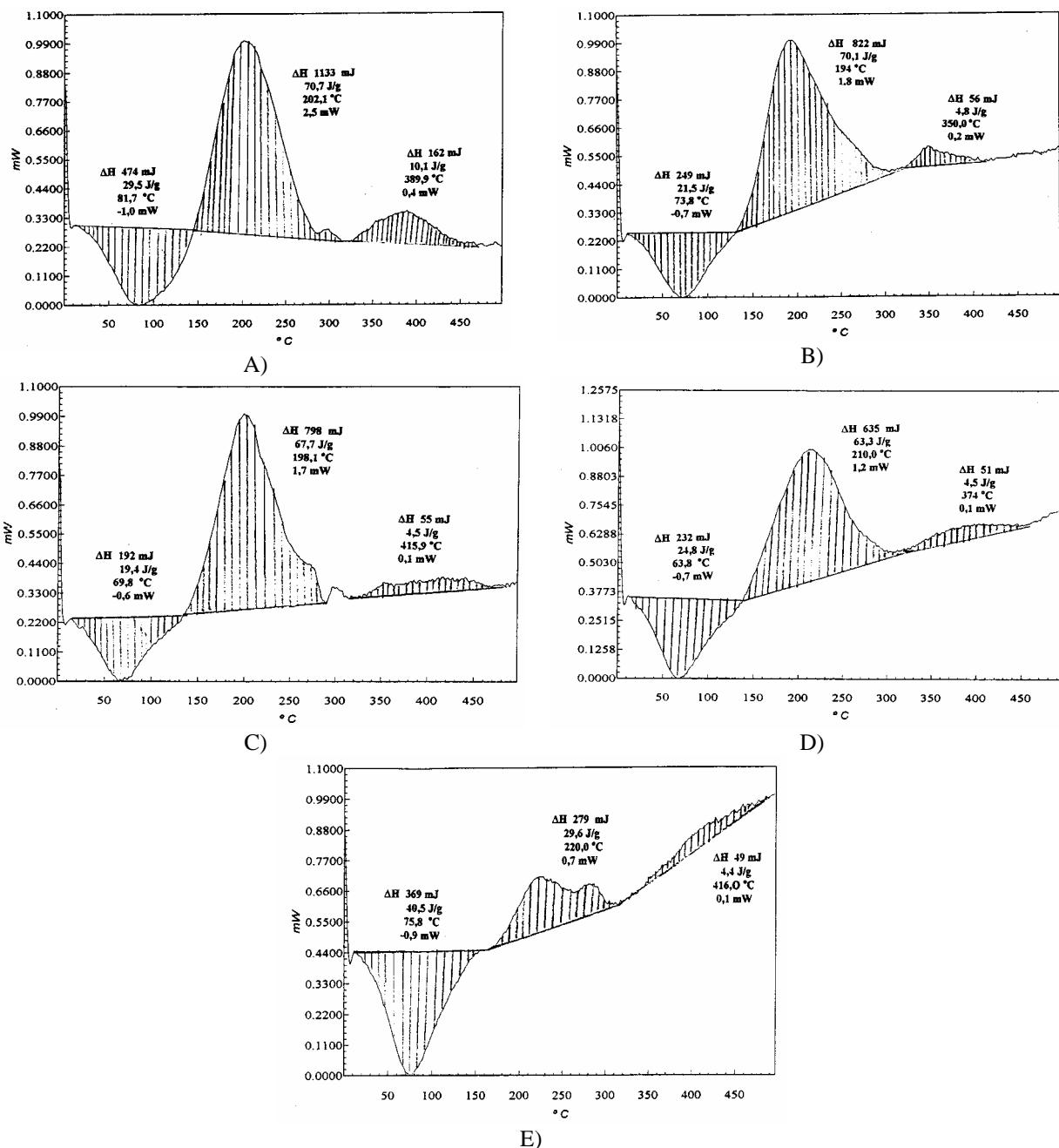
Esta técnica fue utilizada para el estudio de las muestras de ferritas a diferentes porcentaje del metal incorporado. Las determinaciones se realizaron en un equipo METTLER, modelo DSC-50, en crisoles abiertos de Platino, en atmósfera de aire con flujo de 20 ml/min, temperatura máxima de calentamiento de 500°C y velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para cada una de las determinaciones se tomó un peso de muestra próximo a 10 mg. Los resultados son reportados gráficamente, señalando en cada caso, las temperaturas de inicio, máxima y final de cada transformación exo o endotérmica, así como la cantidad de calor involucrada en cada transformación. Con esta técnica se corroboran las variaciones de las áreas de cada transformación o variaciones de las cantidades de calor en cada muestra, en función de las concentraciones de los iones metálicos incorporados a las estructuras de espinelas de las ferritas obtenidas.

#### 2.10. Determinaciones potenciométricas de hierro (II)

Se realizaron las determinaciones de hierro (II) mediante valoraciones potenciométricas. Se tratan, en una celda troncocónica de 50 ml de capacidad, muestras de 200 mg de cada ferrita con 10 ml de HCl al 25% v/v hasta la disolución total, pasando corriente de nitrógeno

**Tabla 1.** Factores y niveles en el diseño experimental de optimización de depuración de aguas residuales.

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



**Figura 4.** A) Derivatograma de la ferrita Hg<sub>0.05</sub>Fe<sub>2.97</sub>O<sub>4</sub>, B) Derivatograma de la ferrita Hg<sub>0.05</sub>Fe<sub>2.95</sub>O<sub>4</sub>, C) Derivatograma de la ferrita Hg<sub>0.15</sub>Fe<sub>2.87</sub>O<sub>4</sub>, D) Derivatograma de la ferrita Hg<sub>0.20</sub>Fe<sub>2.80</sub>O<sub>4</sub>, E) Derivatograma de la ferrita Hg<sub>0.30</sub>Fe<sub>2.70</sub>O<sub>4</sub>

y con agitación magnética.

Una vez disuelta la muestra, se adicionan 10 ml de agua desionizada y 5,0 ml de disolución de Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> de concentración 10<sup>-3</sup> M, estandarizada previamente frente a Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10<sup>-3</sup> M. Transcurridos 15 minutos de agitación y manteniendo siempre corriente de nitrógeno, se procedió a la valoración potenciométrica del exceso de Ce<sup>+4</sup>, con una microbureta automática y disolución estandarizada de sulfato ferroso amónico (sal de Mohr) de 10<sup>-3</sup> M. Las valoraciones se realizaron en una microbureta automática METROHM, modelo 655

Dosimat. Se utilizó un electrodo combinado de Platino y Ag/AgCl tipo INGOLD, Q-5553, conectado a un milivoltímetro CRISON. Se realizó un ensayo en blanco de la disolución de Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> como referencia.

### 2.11. Microscopía electrónica de barrido

El estudio morfológico de las muestras de ferritas, se llevó a cabo con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-820. Para el análisis cualitativo y evaluación del incremento de la concentración de los

**Tabla 2.** Matriz del diseño experimental L<sub>8</sub>(2<sup>6</sup>).

FACTORES DE CONTROL						
N° EXP.	A	B	C	D	E	F
<b>1</b>	1 (500)	1 (30)	1 (260)	1 (40)	1 (10)	1 (20)
<b>2</b>	1 (500)	1 (30)	1 (260)	2 (60)	2 (15)	2 (50)
<b>3</b>	1 (500)	2 (60)	2 (530)	1 (40)	1 (10)	2 (50)
<b>4</b>	1 (500)	2 (60)	2 (530)	2 (60)	2 (15)	1 (20)
<b>5</b>	2 (2000)	1 (30)	2 (530)	1 (40)	2 (15)	1 (20)
<b>6</b>	2 (2000)	1 (30)	2 (530)	2 (60)	1 (10)	2 (50)
<b>7</b>	2 (2000)	2 (60)	1 (260)	1 (40)	2 (15)	2 (50)
<b>8</b>	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<sup>+2</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] y F: Flujo de aire en L/min.

cationes incorporados a la estructura cristalina, se utilizó un sistema de microanálisis LINK QX-2000 y se usó un programa Analyzer X-Ray. Todos los espectros se realizaron a 20 KV, a la misma distancia de trabajo (Wd = 39 mm) y con el mismo número de cuentas (aproximadamente 2500) y aumentos de X350.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis de la eficiencia y resultados de la optimización del proceso de eliminación de mercurio por formación de ferritas

Como resultado de la aplicación de la matriz de diseño experimental se obtuvo la mejor combinación que fue:

- ◆ TEMPERATURA (en °C): 60 (Nivel 2)
- ◆ TIEMPO (en minutos): 60 (Nivel 2)
- ◆ FLUJO DE AIRE (en L/min): 50 (Nivel 2)
- ◆ VELOCIDAD DE AGITACION (en rpm): 530 (Nivel 2)
- ◆ RELACIÓN [Fe<sup>+2</sup>]/[Hg<sup>2+</sup>]: 15 (nivel 2)

Sin embargo se probó además a diferentes relaciones [Fe<sup>+2</sup>]/[Hg<sup>2+</sup>] = 20; 15; 10; 7; 5 y 3. Algunos de los resultados se recogen en la tabla 3. Hay que destacar que la eficacia de separación es bastante similar para las relaciones 20 y 15. Para relaciones menores de 15 la eficacia comienza a descender a valores menores del 99,9 %. De esta forma se encontró que a mayores

concentraciones de Fe<sup>2+</sup> (precursor de la ferrita), se obtienen mejores eficiencias de eliminación de iones Hg<sup>2+</sup> como ión contaminante de medios acuosos.

#### 3.2. Análisis de la composición estequiométrica de las ferritas de mercurio obtenidas

De las evaluaciones por espectroscopía de absorción atómica se encontró la concentración de iones Hg<sup>2+</sup> incorporados a las ferritas (tabla 4). A partir de estos resultados y las concentraciones de Fe total y Fe (II), se evaluó la composición química y estequiométrica de las ferritas (tabla 5) y se calcularon los respectivos pesos moleculares. Para calcular las composiciones anteriormente señaladas debe indicarse que fue necesario realizar determinaciones de Fe<sup>2+</sup> en las ferritas obtenidas para compararla con la cantidad inicial que debe existir en la magnetita y que es sustituido o reemplazado por los iones Hg<sup>2+</sup>. El Fe(II) de las ferritas sintetizadas fue determinado mediante valoraciones potenciometrías En la tabla 6 se muestran los resultados finales de Fe total encontrados por espectroscopía de absorción atómica, Fe<sup>2+</sup> por potenciometría y los resultados de Fe<sup>3+</sup>, calculados por diferencias. De esta manera y con relación a la magnetita pura, que presenta un 24,12 % de Fe<sup>+2</sup> y 48,24 % de Fe<sup>+3</sup>, se puede apreciar para los cationes divalentes como el mercurio y de gran radio iónico, cómo la concentración porcentual m/m de Fe<sup>+2</sup> disminuye considerablemente con el aumento de las concentraciones porcentuales del metal incorporado, en

**Tabla 3.** Eficiencia de la separación de Mercurio a diferente relación Fe/Hg.

Relación Fe/Hg =20			Relación Fe/Hg =15			Relación Fe/Hg =10			Relación Fe/Hg =5		
Muestra	Conc. ppm	% Eficiencia	Muestra	Conc. ppm	% Eficiencia	Muestra	Conc. ppm	% Eficiencia	Muestra	Conc. ppm	% Eficiencia
1	0.072	99.991	5	0.506	99.937	9	7.540	99.060	13	52.06	98.490
2	0.081	99.996	6	0.802	99.899	10	11.330	98.580	14	71.40	91.081
3	0.108	99.987	7	0.253	99.968	11	9.450	98.819	15	66.33	91.710
4	0.050	99.884	8	0.487	99.945	12	8.125	98.984	16	66.15	91.862
media	0.085	99.992	media	0.500	99.937	media	9.134	98.858	media	63.74	92.036

la medida en que disminuye la relación  $[Fe^{2+}]/[Hg^{2+}]$ . Esto permite corroborar el criterio de que dicho catión aparentemente pasa a sustituir las posiciones octaédricas del hierro divalente en la estructura de la magnetita que se está formando en el proceso.

### *3.3. Evaluación por difracción de Rayos X de las ferritas obtenidas*

Todas las muestras sólidas, previamente lavadas, secadas y trituradas, se analizaron por DRX. En las figuras 3 A y B, se muestran dos difractogramas representativos de una ferrita de hierro, pura o conocida como magnetita (A) y una de las ferritas de  $Hg^{2+}$  (B).

Se corresponden con sólidos de tipo ferríticos, observándose la presencia de fase Magnetita como fase mayoritaria absoluta, y la ausencia de Goethita y de Thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como impurezas, en el primer caso y sí se denota la presencia de estas dos últimas fases en la ferrita de mercurio (B). Midiendo los valores de las distancias interplanares (valores de  $d$ ) al ángulo  $2\theta$  de mayor intensidad (alrededor de  $35,5^\circ$ ), para cada una de las diferentes relaciones  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]$ , y a las diferentes concentraciones porcentuales del catión incorporado, se pudo corroborar la estructura propuesta. Con el aumento de la concentración porcentual del catión, se observa un incremento de los valores de  $d$  (Tabla 7).

### *3.4. Caracterización estructural de las ferritas obtenidas*

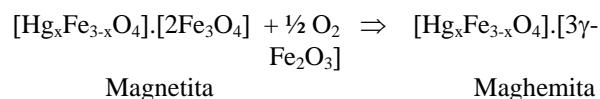
Las ferritas pueden ser formuladas como una solución sólida de tipo  $X\text{MeFe}_2\text{O}_4 \cdot (1-X)(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$ , para los metales divalentes, es decir  $[X\text{MeO}, (1-X)\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En ausencia de iones metálicos  $\text{Me}^{+n}$ , el punto de partida se corresponde con la composición estequiométrica de la magnetita  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , es decir, a una solución sólida binaria de 31,03 % de  $\text{FeO}$  y 68,97% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En esta estructura y según Laffite, Cottom y Wells, se deberán tener 16 átomos en posiciones octaédricas, de las cuales el 50 % corresponderían a los iones divalentes y el resto a los trivalentes. Según los resultados obtenidos y en

consecuencia con los porcentajes de metales incorporados y en las composiciones estequiométricas encontradas, se encontró el número de átomos que han sido incorporados a la celda unidad en cada una de las ferritas a las diferentes relaciones  $[Fe^{2+}]/[Hg^{n+}]$  a las que se trabajó (Tabla 8); suponiendo que deben existir 8 átomos en posiciones octaédricas y cada fracción X encontrada del catión divalente ha sustituido posiciones de los mismos.

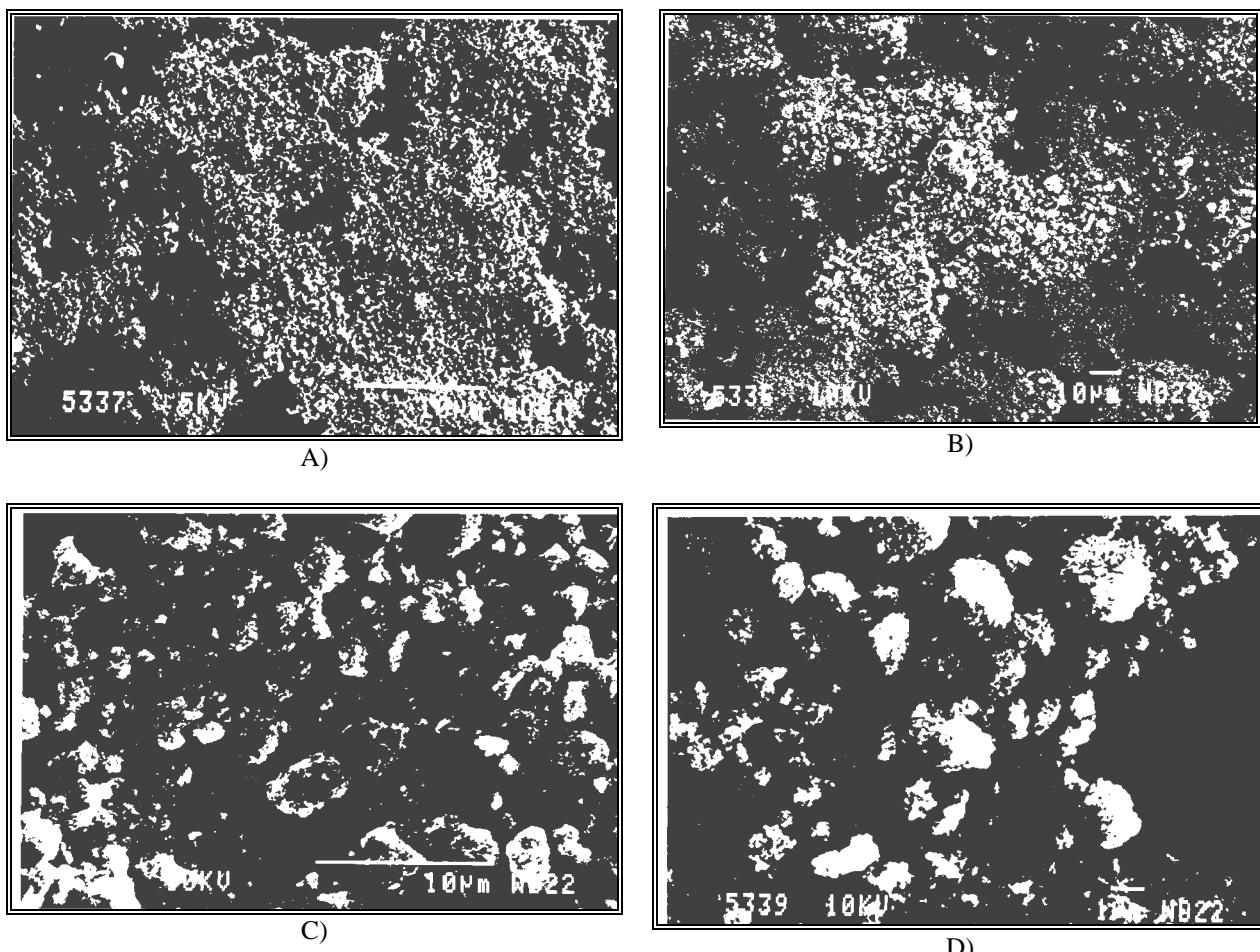
Por el efecto Jahn-Teller estático, se puede decir que predomina una forma u otra (octaédrica alargada o acortada axialmente). Considerando la estructura como un modelo puramente electrostático, podemos inferir que para el caso de los iones de los metales divalentes como el  $Hg^{2+}$  ( $5d^{10}$ ), en la medida en que se van incorporando al retículo octaédrico, van sustituyendo posiciones de iones  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ). Con ello se va produciendo un incremento de la densidad electrónica y por ello un debilitamiento de la interacción con los ligandos a lo largo del eje axial y su alargamiento consecuente; esto permite explicar el incremento de las distancias  $d_{hkl}$ . Por el elevado valor del radio iónico ( $5d^{10}$ , para el  $Hg^{2+}$ ), prevalece este efecto, aumentando éstas distancias.

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

En la medida en que disminuye la relación  $[Fe_3O_4]/[Hg_xFe_{3-x}O_4]$  se produce una disminución del área del primer exópico, lo que se corresponde con la disminución de la fase  $Fe_3O_4$  (magnetita), que se transforma en  $\gamma-Fe_2O_3$  (maghemita), en atmósfera de aire a temperaturas entre 195 - 220 °C y que deberá ocurrir de acuerdo a la reacción:



En las figuras 4 A, B, C, D y E se pueden observar estas tendencias:



**Figura 5.** A) Derivatograma de la ferrita  $Hg_{0.03}Fe_{2.97}O_4$ , B) Derivatograma de la ferrita  $Hg_{0.05}Fe_{2.95}O_4$ , C) Derivatograma de la ferrita  $Hg_{0.13}Fe_{2.87}O_4$ , D) Derivatograma de la ferrita  $Hg_{0.20}Fe_{2.80}O_4$ .

Puede observarse además que para el primer exópico, la cantidad de calor involucrada ( $\Delta H$ ) en el proceso, disminuye consecuentemente con la disminución de la fracción de fase magnetita que se transforma a maghemita, así como se aprecia un ligero desplazamiento hacia temperaturas mayores, lo que puede estar en correspondencia con el incremento de la densidad electrónica en el enlace Fe-O-Hg, con el aumento de la concentración de los iones  $Hg^{+2}$  incorporados a la estructura, donde cabe esperar que la distancia del enlace Fe-O disminuya mientras que la distancia Hg-O aumente.

### 3.6. Valoración de la composición química y estequiométrica mediante MEB

Del estudio morfológico se pudo observar en todas las muestras, partículas de ferritas mas o menos grandes, depositadas sobre otras de menor tamaño, que pudieran corresponder a óxidos u oxihidróxidos de hierro, de

apariencia gelatinosa, y que pudieran ser considerados como precursores de la estructura cristalina de las ferritas. Para las ferritas de  $Hg^{+2}$ , en la medida en que se aumenta la concentración de iones  $Hg^{+2}$ , se aprecian cristales más o menos grandes, que se evidencia por la heterogeneidad del tamaño de los cristales.

En las figuras 5 (A, B, C y D) se pueden apreciar estas observaciones. Entre las microfotografías de las composiciones  $Hg_{0.20}Fe_{2.80}O_4$  y  $Hg_{0.30}Fe_{2.70}O_4$  no se apreció ninguna diferencia morfológica.

### 4. Conclusiones

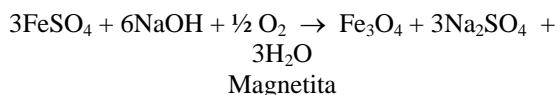
De la investigación realizada se ha podido llegar a las siguiente conclusiones:

Para eliminar iones  $Hg^{+2}$  en medios acuosos contaminados mediante el proceso de formación de ferritas, se pueden lograr eficiencias mayores del 99 % bajo las siguientes condiciones de operación:

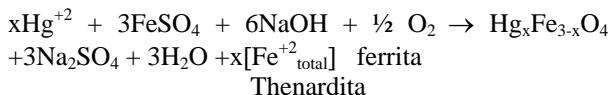
- ◆ TEMPERATURA: 60 °C
- ◆ TIEMPO: 60 minutos
- ◆ FLUJO DE AIRE: 50 L/min
- ◆ VELOCIDAD DE AGITACION: 530 rpm
- ◆ RELACIÓN  $[Fe^{+2}]/[Hg^{+2}]$ : 15 y mayores

Se ha conseguido proponer la siguiente secuencia lógica de reacciones, que explican los fenómenos producidos en el proceso:

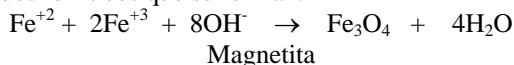
a) En ausencia de metales, con la alcalinización del medio y la presencia de oxígeno capaz de producir una oxidación parcial, tiene lugar la formación de la magnetita según:



b) En presencia de iones metálicos como los iones  $\text{Hg}^{+2}$  tiene lugar la incorporación de éstos a las estructuras cristalinas del tipo espinela que se forman, de acuerdo con:



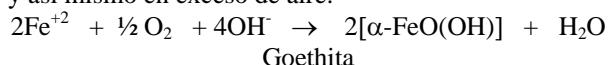
c) Los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  que son desplazados de las espinelas en formación y con los  $\text{OH}^-$  en exceso del medio, provocan la formación de más magnetita gracias a la cual aumentan las propiedades magnéticas de los sólidos ferríticos que se forman.



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



y así mismo en exceso de aire:



e) La presencia de goethita y thenardita, constituyen, por tanto, impurezas la primera, del propio proceso operacional, y la segunda, de un defecto del lavado de los sólidos obtenidos.

Las composiciones químicas y estequiométricas de los sólidos ferríticos que se obtienen en el proceso, son dependientes de la relación  $[Fe^{+2}]/[Hg^{+2}]$ .

Las técnicas utilizadas (DRX, DSC, MEB), han permitido caracterizar y corroborar los sólidos ferríticos de mercurio y sus correspondientes formulaciones obtenidas.

**Tabla 4.** Resultados de concentración de Mercurio en las ferritas a las diferentes relaciones de Fe/Hg

Fe/Hg	Muestra	mg Hg/g	%
20	I	17.202	1.72
15	II	32.541	3.254
10	III	47.872	5.023
7	IV	68.658	6.866
5	V	104.5	10.45
3	VI	169.2	16.92

**Tabla 5.** Composiciones Estequiométricas determinadas y pesos moleculares.

Relación [Fe]/[Hg]	Formula	Peso Molecular
20	$\text{Hg}_{0.03}\text{Fe}_{2.97}\text{O}_4$	235.884
15	$\text{Hg}_{0.05}\text{Fe}_{2.95}\text{O}_4$	238.781
7	$\text{Hg}_{0.13}\text{Fe}_{2.87}\text{O}_4$	250.368
5	$\text{Hg}_{0.20}\text{Fe}_{2.80}\text{O}_4$	260.507
3	$\text{Hg}_{0.30}\text{Fe}_{2.70}\text{O}_4$	274.992

**Tabla 6.** Análisis de resultados de las formas de Fe encontrados en las ferritas de mercurio sintetizadas.

Relación	%m/m Fe <sup>+2</sup>	%m/m Fe tot	%m/m Fe <sup>+3</sup>
20	22.943	70.368	47.375
15	22.191	68.896	46.705
7	19.338	64.018	44.68
5	17.233	60.026	42.793
3	14.291	54.833	40.542

**Tabla 7.** Valores de distancias interplanares al valor del ángulo de máxima intensidad de difracción de 20°.

Relación Fe/Hg	Distancia	%
20	2.5303	1.665
15	2.532	3.22
7	2.537	6816
5	2.5433	10.401
3	2.5482	16.686

**Tabla 8.** Número de átomos de  $\text{Fe}^{+2}$  sustituidos por mercurio en posiciones octaédricas.

Relación Fe/Hg	Átomos de $\text{Fe}^{+2}$ presente	Átomos de $\text{Hg}^{+2}$ presentes	%
20	7	1	1.665
15	7	1	3.22
7	6	2	6.816
5	5	3	10.401
3	3	5	16.686

## Referencias

- [1] Theis, T. L. Environ. Sci. Technol. **22**, 1013 (1988).
- [2] Crawford, R. J. ; Harding, I. H. ; Mainwaring, D. E. Langmuir. **19**, 3050 (1993).
- [3] Xiaobing, CH. Wright, J.V. Conca, J.L. Peurprung, L. M. Environ. Science and Tech. **31**, 624 (1997).
- [4] Domingo, C. ; Rodríguez - Clemente, R. ; Blesa, M. A. Materials Research Bull. **26**, 47 (1991).
- [5] Tang, Z. X.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. J. Col. Interface Science. **146**, 38 (1991).
- [6] Borisova, N. M. ; Golubenko, Z. V. ; Kuzmicheva, T. G. ; Olkovich, L. P. ; Shabatin, V. P. J. Mag. Mag. Mater. **114**, 317 (1992).
- [7] Matsubara, E. ; Okuda, K. ; Waseda, Y. ; Saito, Y. J. Physical Sciences. **47**, 1023 (1992).
- [8] Wang, M. L. ; Shih, Z. W. ; Lin, C. H. J. Crystal Growth. **116**, 483 (1992)
- [9] Halikia, T. ; Milona, E. Canadian metallurgical quarterly. **33**, 99 (1994).
- [10] Kanzaki, T. ; Kikuchi, K. ; Sato, M. ; Nagai, K. ; Oowada, T. ; Onozuka, H. ; Kitayama, K. Journal of electro spectroscopy and related phenomena. **77**. 221 (1996).
- [11] Cheong, J. H., Lee, K.J. Separation Science and Technology. **31**, 1137 (1996).
- [12] Tamaura, Y. ; Katsura, T. J. C. S. Dalton. **343**. 825 (1980).
- [13] Tamaura, Y. ; Katsura, T. K. K. R. **28**, 147 (1986).
- [14] Prieto, F. "Depuración de aguas residuales mediante formación de ferritas "in situ". Diseño y optimización de un reactor a escala piloto. Evaluación de ferritas". Tesis doctoral (1997).
- [15] Barrado, E. Orueta, A. M. Prieto, F. Castrillejo, Y. Pardo, R.. VIII J.A.I. Barcelona, España (1996).
- [16] Tamaura, Y., Katsura, T. Kagaku Kogaku Ronbunshu. **35**, 393 (1981).
- [17] Davidowski, L. A simple continuous flow hydride generator for ICP-OES in: Optima 3000. ICP Application studies 67. Perkin Elmer. (1993).