



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Efecto del recubrimiento en la movilidad de
nanopartículas de hierro de valencia cero en
medios granulares saturados**

Tesis que presenta

Kristell del Carmen Jiménez Zapata

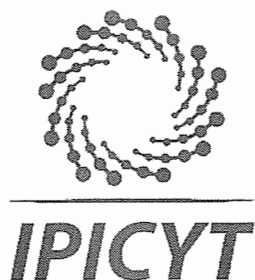
Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. César Nieto Delgado

San Luis Potosí, S.L.P., enero de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Efecto del recubrimiento en la movilidad de nanopartículas de hierro de valencia cero en medios granulares saturados***" presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Kristell del Carmen Jiménez Zapata** y aprobada el 6 de marzo del dos mil veinte por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Cesar Nieto Delgado
Director de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

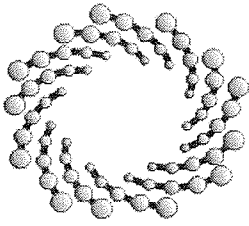
Dr. José René Rangel Méndez
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Procesos Físicoquímicos de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. César Nieto Delgado.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (636071).



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 085 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 6 días del mes de marzo del año 2020, se reunió a las 16:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José René Rangel Méndez	Presidente	IPICYT
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Secretario	IPICYT
Dr. Cesar Nieto Delgado	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Kristell del Carmen Jiménez Zapata

sobre la Tesis intitulada:

Efecto del recubrimiento en la movilidad de nanopartículas de hierro de valencia cero en medios granulares saturados

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Cesar Nieto Delgado

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 19:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 6 días del mes de marzo de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

A *Dios* por ser mi fortaleza, y por todas las bendiciones que me permitieron terminar esta etapa profesional.

A mi familia por su apoyo incondicional, especialmente a mis *padres* por estar siempre a mi lado, confiar en mí, y en todas las decisiones tomadas al libre albedrío.

A mis *Amigos chocos*, por las palabras toscas y sinceras de motivación para finalizar esta meta.

Agradecimientos

Al Dr. César por las asesorías, los recursos e inagotable paciencia durante el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. René y Dr. Cházaro por formar parte del comité tutorial y sugerencias en este trabajo, así mismo por los conocimientos adquiridos en clases.

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales: Ing. María del Carmen Rocha por el apoyo incondicional en los análisis requeridos en la investigación y a la Dra. Elizabeth Diane Issacs Páez por facilitar el uso de los equipos. A los técnicos del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN); Mtra. Ana Iris Peña Maldonado en microscopia, y Mtra. Beatriz Adriana Rivera por su ayuda en la interpretación de Difracción de Rayos X, y por las instalaciones prestadas para lo mismo.

A los chicos de adsorción: Joel y Esmeralda por facilitarme el uso de materiales y reactivos, al gran Iván Bueno. Igualmente, a los electroquímicos: Rigo, Alan e Irene; al genial y pequeño Water Chemistry group: Anaí y Yecenia por el compañerismo y las charlas “científicas” en el laboratorio. A David por ayudarme en algunas dudas existenciales en química.

A todos los ecólogos por su amistad y las convivencias compartidas (el gusto por los postres) que ayudaban a salir de la rutina, en especial: Neto, Ángel, Mine, Max y a Lupita. A Daniel, mi pareja de baile. A mis rommies: Lupita y Ada por las charlas intensas, por la comida típica (disfrutaba mucho de los chiles en nogada y las gorditas), y todos los momentos compartidos.

Muchas gracias a todos en los que pude encontrar una amistad sincera, leal y duradera.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica por sus cómodas instalaciones en los cubos y laboratorios, y la tranquilidad de los fines de semana.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Resumen	xi
Abstract	xii
1. INTRODUCCIÓN	13
2 ANTECEDENTES	15
2.1 Estructura de los acuíferos	15
2.1.1 Condiciones redox en el agua subterránea	16
2.1.2 Contaminación de los acuíferos	16
2.2 Estructura y reacciones principales de las $n\text{Fe}^0$ en agua	18
2.3 Aplicación de las $n\text{Fe}^0$ en remediación de acuíferos	20
2.4 Movilidad de las $n\text{Fe}^0$ en un medio poroso saturado	22
2.4.1 Interacciones partícula-partícula (agregación)	22
2.4.1.1 Fuerzas de van der Waals	22
2.4.1.2 Propiedades magnéticas	23
2.4.2 Interacción $n\text{Fe}^0$ con los materiales del medio poroso saturado (deposición)	24
2.5 Evaluación de la movilidad en medios porosos saturados	25
2.5.1 Teoría de filtración coloidal	26
2.5.1.1 Eficiencia de adhesión	27
2.5.1.2 Distancia máxima de transporte de partículas	29
2.6 Estrategias para mejorar la movilidad de las $n\text{Fe}^0$	30
2.7 Formación de recubrimientos inorgánicos sobre las $n\text{Fe}^0$	32
3. JUSTIFICACIÓN	34
4. HIPÓTESIS	35
5. OBJETIVOS	35
5.1 Objetivo general	35

5.2	Objetivos específicos	35
6	MATERIALES Y MÉTODOS	36
6.1	Síntesis de $n\text{Fe}^0$	36
6.2	Recubrimiento de las $n\text{Fe}^0$ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3	37
6.3	Caracterización de las $n\text{Fe}^0$	37
6.3.1	Microscopía electrónica de barrido	37
6.3.2	Difracción de Rayos X	38
6.3.3	Potencial zeta	38
6.4	Movilidad de las $n\text{Fe}^0$	39
6.4.1	Medio poroso	39
6.4.2	Evaluación de la movilidad de las $n\text{Fe}^0$ en medio poroso saturado	39
6.4.3	Transporte de partículas en un medio poroso	40
6.4.4	Reactividad de las $n\text{Fe}^0$	40
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
7.1	Caracterización de las $n\text{Fe}^0$ con y sin recubrimiento	41
7.1.1	Morfología y distribución de tamaño de las $n\text{Fe}^0$.	41
7.1.2	Morfología y distribución de tamaño de las $n\text{Fe}^0$ recubiertas	43
7.1.3	Difracción de Rayos X y porcentaje de fases	54
7.1.4	Potencial zeta	59
7.2	Evaluación de movilidad de partículas mediante pruebas en columna de filtración	61
7.2.1	Eficiencia de movilidad de acuerdo con modelos de filtración en columna.	72
7.3	Reactividad	74
8	CONCLUSIONES	76
9	PERSPECTIVAS	77
10	REFERENCIAS	78
11	ANEXO	85

Lista de tablas

Tabla 2-1 Acuíferos contaminados en México por actividades antropogénicas.	17
Tabla 2-2 Trabajos previos donde determinan la distancia máxima recorrida de las nanopartículas a partir de la fórmula de adhesión.	29
Tabla 7-1 Tamaño de las nanopartículas sintetizadas con 1, 2 y 5 g Fe/L.	42
Tabla 7-2 Tamaño promedio de las nanopartículas recubiertas.	52
Tabla 7-3 Porcentajes de fases cristalinas de las muestras obtenidas mediante la Relación de Intensidad de Referencia.	58
Tabla 7-4 Parámetros adimensionales calculados para la eficiencia de adhesión y la distancia máxima de viaje de las partículas de acuerdo con las condiciones de C/C_0 .	73
Tabla 11-1 Variables empleadas para calcular la eficiencia de contacto global de un solo colector.	85

Lista de figuras

Figura 2.1-1 Estructura y tipos de acuíferos.	15
Figura 2.2-1 Mecanismos involucrados en la remoción de contaminantes clorados y metales con $n\text{Fe}^0$.	19
Figura 2.3-1 Contexto de aplicación de las $n\text{Fe}^0$.	20
Figura 2.3-2 Estrategias de inyección de $n\text{Fe}^0$ en medios porosos saturados.	21
Figura 2.4-1 Causas y consecuencias de la movilidad de las $n\text{Fe}^0$ en un medio saturado.	22
Figura 2.4-2 Magnetismo de las $n\text{Fe}^0$.	24
Figura 2.4-3 Potencial zeta de partículas de arena en agua (dispersadas en 10^{-3}M NaCl).	25
Figura 2.5-1 Mecanismo de transporte involucrados en la teoría de filtración coloidal.	27
Figura 2.7-1 Diagrama de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 .	33
Figura 2.7-2 Representación del efecto de un sustrato sólido para catalizar la nucleación.	33
Figura 7.1-1 Micrografías obtenidas mediante electrones secundarios.	42
Figura 7.1-2 Distribución de tamaño $n\text{Fe}^0$ a) 1g Fe/L, b) 2 g Fe/L y c) 5 g Fe/ L.	43
Figura 7.1-3 Micrografía SEM: a y b) $n\text{Fe}^0$; c y d) $n\text{Fe}^0\text{-CMC}$.	45
Figura 7.1-4. Micrografía SEM de las $n\text{Fe}^0$ recubiertas con CaCO_3 .	46
Figura 7.1-5 Micrografía SEM de $n\text{Fe}^0$ recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.	48
Figura 7.1-6 Representación gráfica de los tipos de nucleaciones.	49
Figura 7.1-7 Micrografía de SEM de los sólidos formados con nucleación homogénea y heterogénea.	50
Figura 7.1-8 Precipitación con nucleación heterogénea sobre la superficie de las $n\text{Fe}^0$.	51
Figura 7.1-9 Distribución de tamaño $n\text{Fe}^0$ recubiertas.	53
Figura 7.1-10 Difracción de Rayos X de las muestras con y sin recubrimiento.	55
Figura 7.1-11 Difracción de Rayos X de las muestras sin recubrir y recubiertas con CaCO_3 .	56
Figura 7.1-12 Difracción de Rayos X de las muestras sin recubrir y recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.	57
Figura 7.1-13 Potencial zeta de las partículas con y sin recubrimiento.	59
Figura 7.2-1 Columnas de filtración utilizadas para obtener los datos de C/C_0 y así evaluar la movilidad y la distancia máxima de las nanopartículas.	63
Figura 7.2-2 Curvas de rupturas de las partículas con y sin recubrimiento hasta 10 VP.	65
Figura 7.2-3 Curvas acumulación de concentraciones de Fe a la salida de la columna de las partículas cubiertas y sin recubrir.	66
Figura 7.2-4 Curvas de rupturas de las partículas con y sin recubrimiento hasta 50 VP.	68
Figura 7.2-5 Curvas de acumulación de concentración de Fe y Ca a la salida de la columna hasta 50 VP.	69
Figura 7.2-6 Parámetros medidos a la salida de la columna (C/C_0), pH y Ca.	70
Figura 7.2-7 Mecanismo de movilidad de las nanopartículas recubiertas con CaCO_3 .	71
Figura 7.3-1 Cinética de reducción del Cr(VI)	75

Resumen

Efecto del recubrimiento en la movilidad de nanopartículas de hierro de valencia cero en medios porosos granulares

Los acuíferos son la principal fuente de obtención de agua en zonas áridas y semiáridas, su disponibilidad es limitada cuando son contaminadas por actividades antropogénicas. Una alternativa de remediación son las nanopartículas de hierro de valencia cero ($n\text{Fe}^0$). Sin embargo, en aplicación *in situ* estas pierden movilidad y reactividad debido a su aglomeración. Para contrarrestar lo anterior, en esta investigación se evalúa el efecto de dos recubrimientos inorgánicos sobre $n\text{Fe}^0$, su movilidad fue evaluada en condiciones similares a las que se presenta en sistemas de remediación de acuíferos. Se sinterizaron nanopartículas de Fe^0 por vía húmeda en solución acuosa a partir de 1, 2 y 5 g Fe/L . Las partículas que fueron sintetizadas a partir de 2 g Fe/L se recubrieron con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 mediante precipitación química. Para comparar la movilidad con las partículas recubiertas se sintetizaron partículas en presencia de carboximetilcelulosa (CMC). Después de la precipitación unas fueron lavadas con etanol y agua, y otras sólo con etanol. La movilidad de las partículas sin recubrir y recubiertas se evaluaron por medio de pruebas en columna de filtración empacada con arena sílice, determinando parámetros como la eficiencia de adhesión y la distancia en columna de acuerdo con la teoría de filtración coloidal. Los materiales generados fueron caracterizados mediante potencial zeta, difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido. Además, para observar si se mantenía la reactividad después de la formación del recubrimiento se realizaron pruebas de reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$ como contaminante modelo. Las muestras recubiertas de CMC mostraron menor tamaño de partículas (<60 nm), mientras que las recubiertas tenían un diámetro promedio entre 70 y 80 nm. Las partículas de $n\text{Fe}^0$ generan una capa de óxido, principalmente magnetita (Fe_3O_4). En los recubrimientos inorgánicos, las fases portlandita y la calcita fueron detectadas en los recubrimientos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 , respectivamente. Mediante las observaciones de microscopía electrónica se corroboró la formación del recubrimiento. En las pruebas en columna de filtración fue posible identificar el efecto del recubrimiento en la movilidad de las nanopartículas. El coeficiente de adhesión más alto fue para las nanopartículas no recubiertas (6.06) seguido por las muestras recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3.86). El recubrimiento que permite una mayor movilidad es el CaCO_3 (3.48). Cabe mencionar que las partículas recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se oxidaron rápidamente en las pruebas en columna, posiblemente debido a su mayor solubilidad, en comparación con el CaCO_3 . En el caso de la reactividad, la nanopartícula recubierta con CaCO_3 y sin recubrir redujeron el 50% y 80% el $\text{Cr}(\text{VI})$, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, la calcita al ser menos soluble mejora la movilidad de las nanopartículas en comparación con partícula sin recubrir.

PALABRAS CLAVE. remediación de acuífero, riesgo ambiental, precipitación, hidróxido de Calcio, carbonato de Calcio y solubilidad.

Abstract

Effect of coating on the mobility of zero-valent iron nanoparticles in granular porous media

Aquifers are the principal source of water in arid and semi-arid lands, their availability is limited when these are contaminated by anthropogenic activities. As remediation technique, zero-valent iron nanoparticles ($n\text{Fe}^0$), are used. However, the application *in situ*, has shown that nanoparticles can lose mobility and reactivity due to its agglomeration. As an alternative to avoid this problem, $n\text{Fe}^0$ mobility with two inorganic coatings was tested under similar conditions to those present in aquifer remediation systems. The zero-valent iron nanoparticles were obtained by wet synthesis method in aqueous solution using concentrations of 1, 2 and 5 g Fe/L. Particles synthesized with 2 g Fe/L were coated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 by chemical precipitation. To compare the coating, particles was synthesized with carboxymethyl cellulose (CMC). After precipitation, some samples were washed with ethanol and water, and others only with ethanol. The mobility of uncoated and coated particles was evaluated with tests on filtration columns packed with silica sand. Parameters as adhesion efficiency and column distance were determined by colloidal filtration theory. For the characterization of the obtained materials, zeta potential, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, were determined. In addition, Cr(VI) reduction tests were performed to determinate if reactivity was maintained after coating. The CMC coated samples showed smaller particle size (<60 nm), while the coated particles were between 70 and 80 nm. It was observed that $n\text{Fe}^0$ particles generate an oxide layer, mainly composed of magnetite (Fe_3O_4). In inorganic coatings, portlandite and calcite phases were detected in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 , respectively, and was confirmed by electron microscopy. With a column filtration test, was possible to identify the effect of coating on nanoparticles mobility. Highest adhesion coefficient was observed in uncoated nanoparticles (6.06), followed by coated samples with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3.86), but the greater mobility was obtained with CaCO_3 (3.48). The particles with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were rapidly oxidized in column tests, possibly due to their greater solubility, compared to CaCO_3 . Nanoparticles coated with CaCO_3 and uncoated reduced 50% and 80% of Cr (VI), respectively. These results suggest that calcite being less soluble enhance the mobility of nanoparticles compared to the uncoated particle.

KEY WORDS. Aquifer remediation, environmental risk, precipitation, Calcium hydroxide, Calcium carbonate and solubility.

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas subterráneas son la principal fuente de abastecimiento de agua para uso doméstico e industrial en el centro y norte de México. La disponibilidad de este tipo de agua es limitada, ya que de los 652 acuíferos que se encuentran en el país 105 están sobreexplotados, debido a las altas tasas de extracción, y a las bajas tasas de recarga que se tienen en zonas áridas y semiáridas (CONAGUA, 2018). Aunado a lo anterior, el aprovechamiento es menor cuando los acuíferos son contaminados por actividades antropogénicas como son fugas y derrames accidentales de las industrias químicas o petroleras, por el uso de pesticidas y herbicidas en la agricultura, y por las actividades mineras (Canada, 2017; Soto, Mazari & Bojórquez, 2000).

Para la remediación *in situ* de acuíferos profundos, permeables, y con condiciones redox anóxicas que fueron contaminados con sustancias que tienen un potencial redox mayor al del hierro se utilizan tecnologías basadas en una reacción de reducción química, entre las que se encuentran el empleo de las nanopartículas de hierro de valencia cero (nFe^0). La aplicación de esta tecnología es una estrategia de remediación en una Evaluación de Riesgo Ambiental (ERA) puesto que tiene como objetivo reducir el riesgo ambiental dado que, al reaccionar con el contaminante, lo convierte en un compuesto no tóxico, o menos tóxico. Además, minimiza los costos de remediación, la demanda de agua y los daños al subsuelo porque se evita utilizar técnicas de excavaciones agresivas.

Las nFe^0 al ser de menor tamaño (<100 nm) incrementan su área específica, son altamente reactivas (Li *et al.*, 2017; Karn *et al.*, 2009), lo cual permite que la reacción de reducción sea más rápida sobre los contaminantes. Además, se requiere de menor dosis para tratar contaminantes recalcitrantes y pueden inyectarse directamente en el subsuelo (Bennett *et al.*, 2011). Sin embargo, las nFe^0 tienen limitantes durante su aplicación en campo. Estas disminuyen su movilidad debido a que se agregan entre ellas, y porque son atraídas por las arenas. Además, las nFe^0 pierden reactividad cuando se oxidan a óxidos o hidróxidos de hierro en presencia de oxígeno disuelto, agua y H^+ , o incluso, se minimiza después de que son inyectadas porque reaccionan con otros compuestos presentes en el agua, como son otros iones o la materia orgánica (Grieger *et al.*, 2010; Hua *et al.*, 2018).

Algunas alternativas para contrarrestar la agregación de las nFe^0 y mejorar el transporte en medios granulares saturados es modificar la superficie de las nanopartículas con diferentes compuestos orgánicos (surfactantes o biopolímeros) (Kumar *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017; Raychoudhury & Surasani, 2017; Liu *et al.*, 2016), que ayuden a incrementar la carga superficial (positiva o negativa), proporcionando mayor fuerza de repulsión electrostática entre estas. Las partículas de hierro de valencia cero con recubrimientos orgánicos son las que se han utilizado en operaciones de remediación de acuíferos en aplicaciones *in situ*. Este recubrimiento mejora las propiedades de dispersión de las nFe^0 sin recubrir, sin embargo, se ha observado que las partículas de hierro pierden su movilidad al ser inyectadas en el medio poroso, y no mantienen la reactividad de las nanopartículas de hierro. Por ello, recientemente se ha propuesto el uso de recubrimientos de naturaleza inorgánica (Wei *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2018, Hu *et al.*, 2018a).

La ventaja de utilizar compuestos inorgánicos como recubrimiento de las nFe^0 , consiste en que el recubrimiento puede disolverse paulatinamente, con lo que se logra preservar la reactividad de las nFe^0 , además de servir como una barrera para evitar la aglomeración de las nFe^0 y facilitar de esta manera su dispersión y movilidad. Los reportes de formación de recubrimientos inorgánicos sobre nFe^0 son recientes, y evalúan la movilidad de las nFe^0 recubiertas en condiciones de composición de solución muy distintas a lo que se puede encontrar en un acuífero. Por esta razón, este estudio se enfoca en comparar dos recubrimientos inorgánicos a base de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 sobre nFe^0 , caracterizando el efecto que tiene el tipo de recubrimiento en la movilidad de las nFe^0 en un medio granular saturado con agua desionizada.

2 ANTECEDENTES

2.1 Estructura de los acuíferos

Los acuíferos son formaciones geológicas que contienen y transportan agua en el subsuelo. Están formados por materiales permeables que mantienen cantidades significativas de agua y se encuentran debajo de la capa freática, es decir en la zona saturada, en donde los poros están completamente llenos de agua (CONAGUA, 2018; USGS, 2019). Los acuíferos más comunes son las arenas y gravas no consolidados, siendo estos los materiales permeables. En la Figura 2.1-1 se muestra la estructura y tipos de acuíferos.

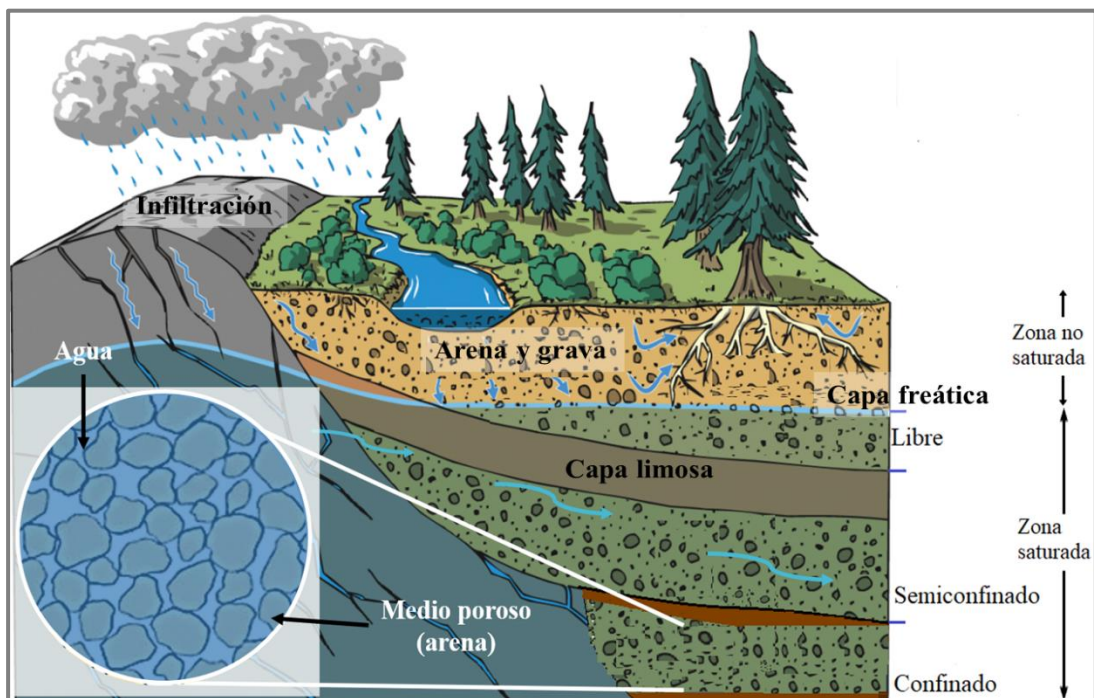


Figura 2.1-1 Estructura y tipos de acuíferos. RDN, 2013.

De acuerdo con el flujo de agua en el subsuelo los acuíferos pueden clasificarse en tres tipos:

1. Libres: es una capa permeable saturada de agua parcialmente y situada sobre una capa relativamente impermeable. En la parte superior se tiene una superficie libre de agua o nivel freático. El material granular es fino y se alimenta de la infiltración de la precipitaciones, ríos o lagos.
2. Confinados o profundos: Esta completamente saturado de agua y en la parte inferior y superior la capa puede estar formada de arcillas, limos y lutitas, y cuya permeabilidad es suficiente para transmitir agua.

3. Semi-confinado: completamente saturado de agua, capa semi-permeable en la parte superior y capa impermeable en la parte inferior.

Los espacios porosos entre las arenas, los cuales están saturados con agua influyen en el desplazamiento o la movilidad del agua infiltrada de la lluvia para alimentar a los ríos, lagos y acuíferos que se encuentran a mayores profundidades, y por lo tanto son de alta permeabilidad. Además, las características del medio granular, así como las direcciones y la velocidad del agua subterránea, el cual tiene un valor de aproximadamente 3.5×10^{-6} m/s (Phenrat *et al.*, 2010) juegan un papel importante en la dispersión de los contaminantes y de las sustancias utilizadas para su remediación.

2.1.1 Condiciones redox en el agua subterránea

El estado redox del agua subterránea afectan la movilidad y la persistencia de muchos contaminantes en este tipo de agua. Además, determinan si algunos contaminantes reaccionan con el material del acuífero o se degradan en otros químicos. Las condiciones redox del agua subterránea pueden ser óxicas o anóxicas, y estas pueden variar mucho en distancias cortas debido a la distribución irregular de capas ricas en materia orgánica o la presencia de minerales en los acuíferos. El agua es óxica (oxidada) si el oxígeno disuelto está presente en el agua y es el aceptor de electrones preferido. La atmósfera es la fuente del oxígeno disuelto en el agua, por lo que las condiciones redox en un acuífero cerca de donde ocurre la recarga generalmente son óxicas. El agua subterránea es anóxica (reducida) si no tiene oxígeno disuelto y es común en aguas más antiguas (que se recargaron hace cientos, miles o millones de años) (USGS, 2019). El potencial redox a pH neutro de aguas óxicas y anóxicas es aproximadamente de -0.3 y +0.8 V, respectivamente (Tratnyek *et al.*, 2011).

2.1.2 Contaminación de los acuíferos

Con base en CONAGUA, existen en México acuíferos que se encuentran contaminados de manera natural (CONAGUA, 2018). En 2018, se reportó que 32 tienen presencia de suelos salinos y agua salobre y 18 intrusión marina, por lo que la disponibilidad de este recurso es limitada. También estos son contaminados por actividades antropogénicas, como es la infiltración de las aguas residuales urbanas, o aquellas utilizadas para el riego agrícola con altos contenidos de pesticidas, los lixiviados que se generan en los tiraderos a cielo abierto,

fugas de las redes de drenaje con microorganismos y coliformes fecales, y elementos traza. Así mismo, por los derrames accidentales de las industrias químicas y petroquímicas, como de los residuos de las actividades mineras (Aguilar-Ibarra, 2010). Estas actividades anteriores son muy frecuentes en el Norte del país, sin embargo, aún no se tiene un registro del total de los sitios afectados, por lo que en la Tabla 2.1-1 se resumen trabajos recientes donde se reporta la contaminación de acuíferos por actividades antropogénicas.

Tabla 2-1 Acuíferos contaminados en México por actividades antropogénicas.

Acuífero	Problema/Fuente	Estado	Referencia
Comarca Lagunera	Sobreexplotación y contaminación.	Coahuila	CNDH, 2018
Independencia Río Laja	Sobreexplotación y contaminación por As, F y reactividad.	Guanajuato	CNDH, 2018
Valle mezquital	Compuestos orgánicos semivolátiles y compuestos farmacéuticos activos provenientes del sistema de riego de aguas residuales sin tratar.	Ciudad de México	Lesser <i>et al.</i> , 2018
Tultitlán, Edo. México	75 mil toneladas de residuos contaminados con Cr (VI) procedentes de la producción de pigmentos y sustancias para curtir pieles a partir de mineral de cromita.	Estado de México.	DGGIMAR, 2016
De León	Presencia de Cr (VI) proveniente de la fábrica de producción de cromato.	Guanajuato	Reyes-Gutiérrez <i>et al.</i> , 2013.
Acuífero profundo de San Luís Potosí	Presencia de F, As. Impacto antropogénico, elevada salinidad y altas concentraciones de nitratos, coliformes y algunos elementos traza.	San Luis Potosí	Aguilar-Ibarra, 2010
Valle del Guadiana	Coliformes fecales y nitratos generados por lixiviados de los basureros.	Durango	López <i>et al.</i> , 2002

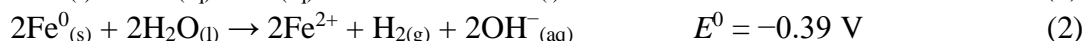
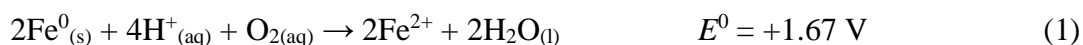
Dado su difícil acceso, generalmente los acuíferos profundos impactados por actividades antropogénicas son remediados mediante estrategias *in situ*. En esta estrategia, se considera la Evaluación de Riesgo Ambiental (ERA), para establecer el nivel de concentración que los contaminantes deben de tener al final del proceso de remediación. En este sentido, es común establecer estrategias en las que el contaminante se transforme químicamente por otro compuesto que su presencia implique un menor riesgo ambiental (menor movilidad, menor

toxicidad, menor reactividad, etc.). Una estrategia comúnmente utilizada para el tratamiento de acuíferos profundos (con condiciones anóxicas) es la inyección de partículas de hierro zero valente, con la finalidad de transformar químicamente al contaminante para pasar de un contaminante tóxico, cancerígeno y móvil a uno inmóvil y de toxicidad nula. A continuación, se describe la estructura de las nFe⁰ y las estrategias de uso durante la remediación de acuíferos.

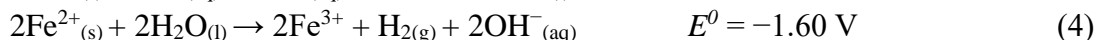
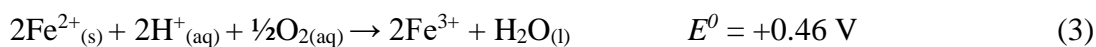
2.2 Estructura y reacciones principales de las nFe⁰ en agua

Las nFe⁰ están formadas por un núcleo de Fe⁰ que actúa como un agente químico reductor o donador de electrones, el cual tiene un potencial estándar de -440 mV (Li *et al.*, 2017; O'Carroll *et al.*, 2013). El núcleo, tiene una capa porosa de óxidos (magnetita) o hidróxidos de Fe insoluble a pH neutro que puede formarse desde el momento de su síntesis, o al contacto con oxígeno y humedad del ambiente. También el tipo de óxido depende del pH con el que se esté trabajando y el grado de oxidación del núcleo. La capa de óxido metálico retarda el proceso de oxidación del núcleo de Fe⁰ ya que actúa como una capa pasiva, además de influir en la carga superficial de la partícula, y por lo tanto en la facilidad con la que las partículas se agregan (Rosická & Šembera, 2011). En las Ecuaciones 1 a 6 se muestran las semireacciones involucradas con sus respectivos potenciales estándar para formar la capa superficial insoluble de óxidos de hierro, cuando el Fe⁰ está en contacto con el oxígeno disuelto y agua, siendo la reacción con el oxígeno disuelto la más favorecida termodinámicamente (Crane *et al.*, 2012).

La reacción anódica de interés implica que el Fe⁰ pierda electrones



De las Ecuaciones 1 y 2, el principal producto es el ion ferroso, que puede oxidarse posteriormente de acuerdo con las Ecuaciones 3 y 4:



De manera implícita en las Ecuaciones anteriores, el pH de la solución aumenta, dado el consumo de protones o liberación de iones hidroxilo. Dichas condiciones químicas propician la formación de varios precipitados, incluyendo $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH , entre otros (Crane *et al.*, 2012).

Las $n\text{Fe}^0$ pueden transformar contaminantes a través de una variedad de mecanismos, incluyendo procesos de adsorción, precipitación y coprecipitación llevados a cabo en la capa superficial, mientras que en el núcleo ocurre la reducción directa y es favorecida en condiciones anóxicas. Es importante tomar en cuenta que los mecanismos de eliminación de metales pesados con el Fe^0 dependen del potencial redox estándar del metal, los cuales deben ser considerados de acuerdo con los objetivos de la remediación en el sitio contaminado. En tanto, la oxidación de Fe^0 conduce a la transformación reductiva de compuestos orgánicos clorados al aceptar los electrones, el contaminante se declora (Scott *et al.*, 2010; Li, Elliott & Zhang, 2006). En la Figura 2-2.1 se muestra un diagrama esquemático de los principales mecanismos de eliminación de contaminantes con $n\text{Fe}^0$.

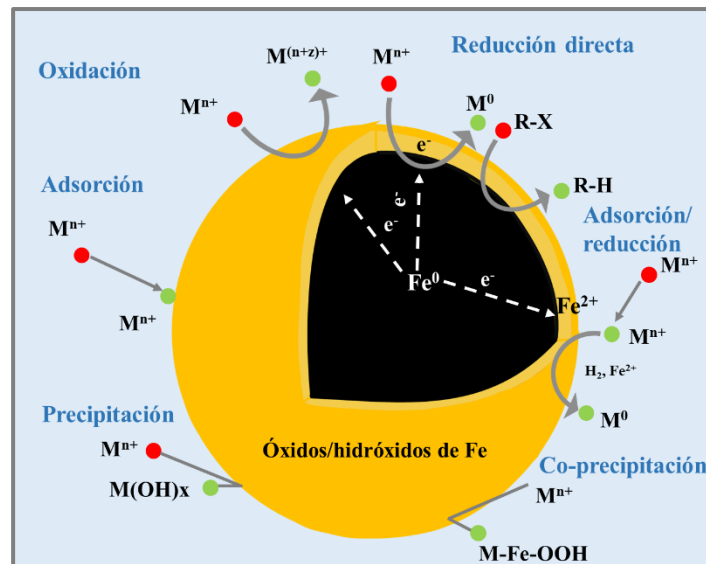


Figura 2.2-1 Mecanismos involucrados en la remoción de contaminantes clorados y metales con $n\text{Fe}^0$. Modificado de O'Carroll *et al.*, 2013.

La alta capacidad de reducción de las $n\text{Fe}^0$ es favorecida en los acuíferos anóxicos (reductoras) dado que la oxidación de las $n\text{Fe}^0$ ocasionada por el oxígeno disuelto se minimiza (Ecuaciones 1 y 3) y se asegura que los electrones proporcionados por el núcleo

metálico actuó principalmente en la reducción del contaminante. La reducción química de iones de metales pesados en el sistema Fe-H₂O, la llevan a cabo el Fe, Fe²⁺ e H₂ (Lu *et al.*, 2016), el cual se da a través de dos mecanismos (Zou *et al.*, 2016):

1. Reducción directa de iones metálicos por Fe⁰, a formas menos solubles, y cuyo potencial estándar (E^0) es más positivo que el del par redox Fe²⁺/Fe.
2. Adsorción primaria de los iones metálicos sobre la capa de la partícula nFe⁰ para su posterior reducción.

2.3 Aplicación de las nFe⁰ en remediación de acuíferos

El Fe⁰ es utilizado para inmovilizar contaminantes o convertirlos a una forma química menos tóxica y es conocido como tecnología reductora (Cundy *et al.*, 2008). El Fe⁰ utilizado en las estrategias de remediación ambiental, pueden variar en tamaño o ser utilizado junto con otros compuestos. En la Figura 2.3-1a se muestra el uso de hierro en actividades de remediación ambiental de acuerdo con el tipo de partícula de hierro utilizada, incluyendo materiales bimetalicos, óxidos de hierro y nanopartículas de hierro de valencia cero. En la Figura 2.3-1b se muestra el uso de las partículas de hierro en aplicaciones ambientales, como se puede ver, son utilizadas principalmente en aguas subterráneas, dado que tienen la posibilidad de distribuirse mediante movimiento browniano en medios porosos (Li, Elliott & Zhang, 2006). Esto permite que sea una alternativa de remediación *in situ* en acuíferos profundos, permeables y anóxicos.

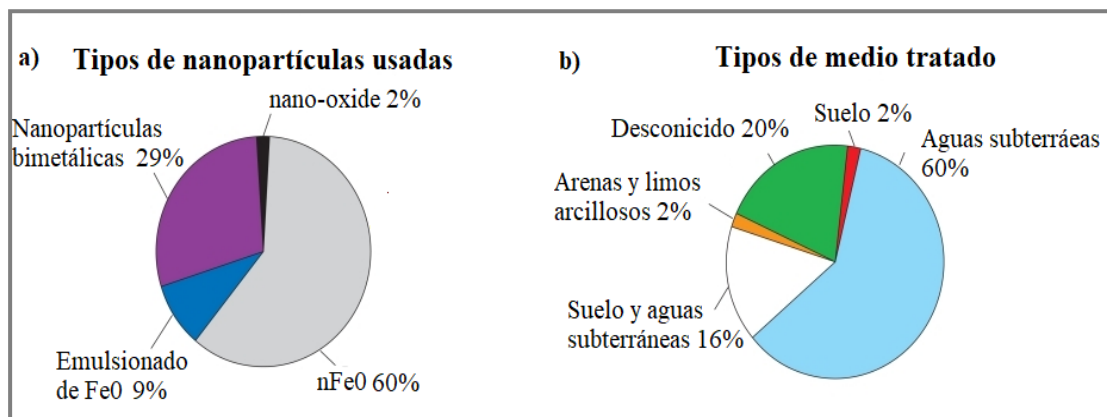


Figura 2.3-1 Contexto de aplicación de las nFe⁰: a) tipos de nanopartículas usadas en remediación, b) matriz en los que se ha utilizado nFe⁰ para la remediación *in situ*. Karn *et al.*, 2009.

En actividades de campo, las nFe⁰ se inyectan bajo presión y/o incluso por gravedad en acuíferos pocos profundos, o profundos de alta permeabilidad (Karn *et al.*, 2009; Mueller *et al.*, 2012). La perforación de los pozos de inyección de nFe⁰ tienen las mismas características de los pozos de extracción de agua (Figura 2.2-2a). También durante su aplicación, es importante conocer las características del sitio, como son la extensión del área contaminada, las condiciones geológicas e hidrogeológicas para saber la distribución y cantidad de los pozos de inyección que serán colocados. Así mismo, se debe tomar en cuenta la concentración y el tipo de contaminantes con el propósito de calcular las concentraciones de nanopartículas a inyectar. Si el sitio contaminado es un acuífero de baja permeabilidad y con flujo de agua lento entonces se requiriera menos pozos de inyección orientados a una sola dirección (Figura 2.2-2 b). En el caso de un acuífero de alta permeabilidad y de mayor flujo de agua subterránea se necesita colocar pozos de inyección que permita cubrir el área contaminada en dirección al flujo de agua subterránea (Figura 2.2-2 c). Así se asegura que concentraciones bajas de nanopartículas abarquen más área contaminada y disminuyan la mayor cantidad de contaminante.

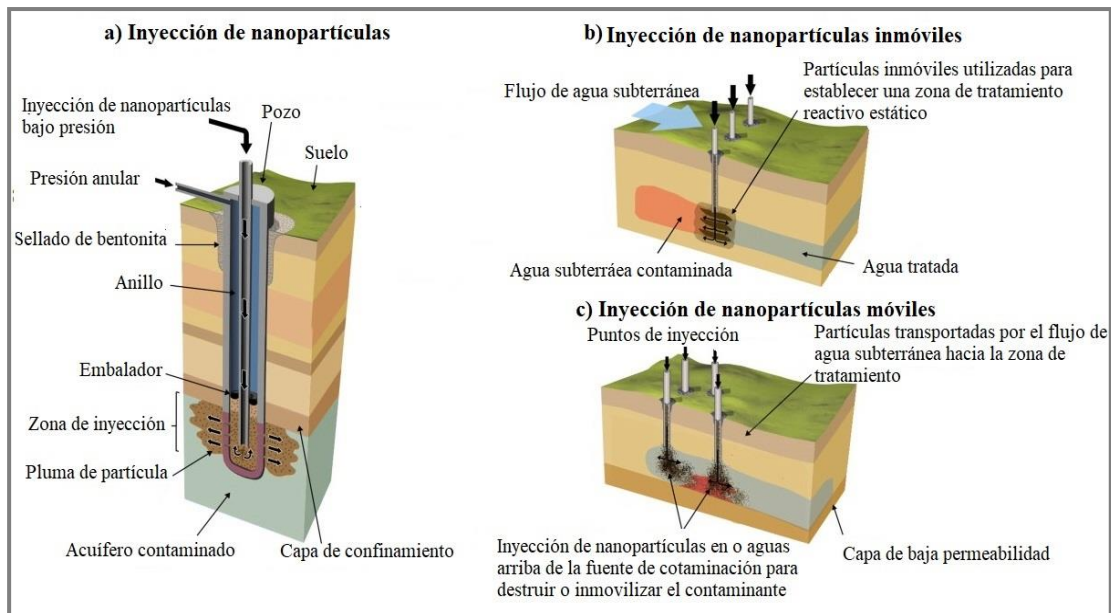


Figura 2.3-2 Estrategias de inyección de nFe⁰ en medios porosos saturados: a) diseño de un pozo típico de inyección de nanopartículas; y uso de la tecnología de inyección de nanopartículas para tratar contaminantes en medios que son (b) móviles; e inmóvil (c). Crane & Scott, 2012.

2.4 Movilidad de las nFe^0 en un medio poroso saturado

Una de las limitantes de la aplicación de las nFe^0 en proyectos de remediación de acuíferos es la movilidad de las nFe^0 , debido principalmente a que las nFe^0 se agregan fácilmente debido a interacciones electrostáticas o magnéticas (interacción partícula-partícula). Se crean grupos de partículas de varias micras de diámetro que se adhieren entre sí, y disminuyen la posibilidad de migrar a través de los poros que forman el acuífero. Así mismo, puede existir una interacción entre las nFe^0 y el medio que forma el acuífero, como por ejemplo la arena sílice (interacción partícula-arena). En la Figura 2.4-1 se muestra un diagrama de los mecanismos que controlan la movilidad de las nFe^0 en un medio poroso saturado. A continuación, se detalla cada uno de estos procesos.

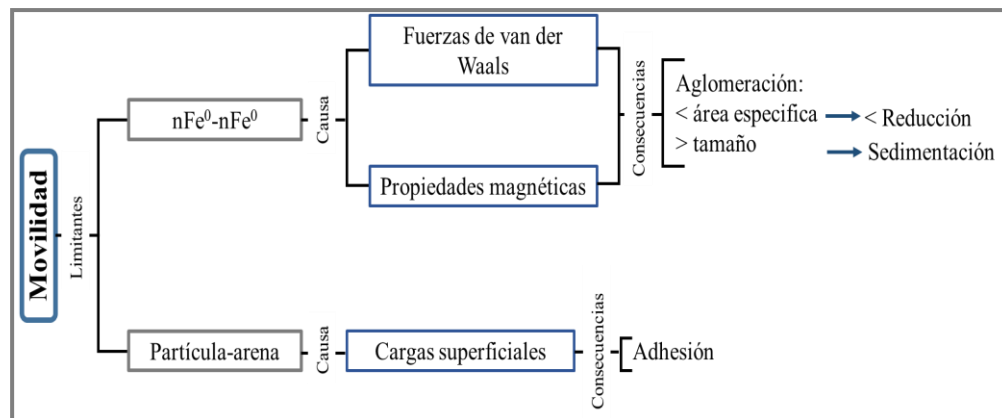


Figura 2.4-1 Causas y consecuencias de la movilidad de las nFe^0 en un medio saturado.

2.4.1 Interacciones partícula-partícula (agregación)

Las nFe^0 tienden a aglomerarse y formar partículas más grandes debido a las propiedades magnéticas de los núcleos metálicos de Fe y a las fuerzas de van der Waals (VDW). La aglomeración reduce el área de superficie específica, la transferencia de nanopartículas en sitios contaminados y pérdida de reactividad.

2.4.1.1 Fuerzas de van der Waals

Estas fuerzas resultan de polarizaciones eléctricas y magnéticas causada por los electrones en los átomos que se encuentran en la superficie de la partícula, produciendo un campo electromagnético variable dentro de un ambiente acuoso y en la distancia de separación entre

las dos superficies. Las fuerzas de VDW no superan las fuerzas de repulsión electrostática y la doble capa eléctrica se extienden más hacia el seno de la solución que las fuerzas de VDW (Petosa *et al.*, 2010; Crittenden; 2005).

2.4.1.2 Propiedades magnéticas

La atracción magnética entre partículas de hierro es natural, y tiene implicaciones importantes para su uso en procesos de remediación ambiental. Las propiedades magnéticas de las $n\text{Fe}^0$ se deben a su gran área de superficie, y a la cantidad de energía libre almacenada, el cual puede significar reactividad adicional (Huber *et al.*, 2005). Debido a lo anterior las nanopartículas se unen por fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo. Por ello, las $n\text{Fe}^0$ tienen un magnetismo ferromagnético, entropía baja y el ordenamiento magnético es hacia un mismo sentido y dirección. No obstante, las propiedades magnéticas de las nanopartículas dependen de la capa superficial que se forme y del tamaño, cuando las partículas son < 20 nm el magnetismo presente es el superparamagnetismo. Partículas con diámetro >20 nm son ferromagnéticas.

En las partículas ferromagnéticas los espines de los electrones no apareados experimentan una magnetización espontánea, donde su energía se reduce al alinearse con los espines de los átomos vecinos. Sin embargo, para disminuir la energía general del sistema al limitar la fuga de flujo magnético, el material se divide en dominios magnéticos en ausencia de un campo magnético externo (Figura 2.4.1.2-1). El tamaño de estos dominios está determinado por la competencia entre el aumento de energía debido al flujo magnético externo y el costo de energía de las paredes de dominio adicionales. Las paredes entre estos dominios se pueden mover mediante la aplicación de un campo magnético, y es el movimiento de estas paredes el que da lugar a la curva de histéresis característica de los materiales ferromagnéticos. Los tamaños característicos de los dominios magnéticos varían dependiendo del material, pero generalmente están en decenas de nanómetros. Generalmente, si una partícula es más pequeña que este tamaño de dominio característico contendrá un solo dominio magnético (Huber, 2005; Willard *et al.*, 2004).

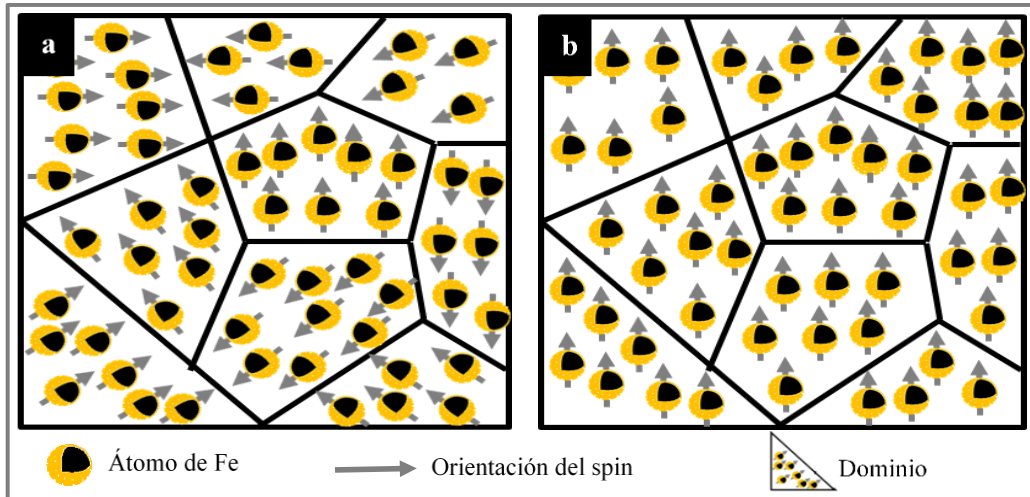


Figura 2.4-2 Magnetismo de las nFe⁰: a) dominio magnético en diferentes sentidos, campo magnético =0, b) alineación de dominios magnéticos debido a un campo magnético externo, el campo magnético total es ≠0, cómo es el caso del ferromagnetismo. Modificado de Cornell & Schwertmann, 2003.

2.4.2 Interacción nFe⁰ con los materiales del medio poroso saturado (deposición)

En contacto con el subsuelo (principalmente a través de la unión a superficies minerales y materiales carbonosos) las nFe⁰ pueden volverse inertes e inmóviles dado que son atraídas por las cargas superficiales de las arenas (SiO₂), a un pH > 2 tienen cargas negativas (Sposito, 2004; Stumm, 1992), mientras que las nFe⁰ a pH > 8.3 (Sun *et al.*, 2006) (Figura 2.4-3). La carga superficial de las arenas se debe a la disolución de los grupos silanol (Si-O-H) (Jade *et al.*, 2006), y el de las nanopartículas se debe a la desprotonación de los grupos que contienen oxígeno (Zou *et al.*, 2016). Las consecuencias de este tipo de atracción impiden el desplazamiento de las nFe⁰. También minimizan la permeabilidad de acuíferos, ya que se tapan los espacios porosos cuando las nFe⁰ aumentan su tamaño, y quedan retenidos entre arenas. Si el agua subterránea tiene mayor fuerza iónica, se tiene como resultado una reducción de la repulsión electrostática entre las partículas y un aumento en la agregación de partículas (Li, Elliott & Zhang, 2006), debido a que el exceso de cationes en el agua reducen el grosor de la doble capa eléctrica, por lo tanto, las nanopartículas pierden estabilidad en medios acuosos.

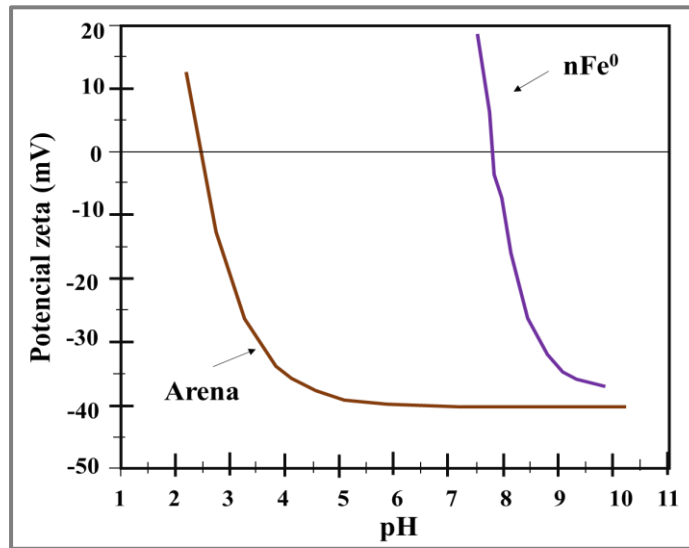


Figura 2.4-3 Potencial zeta de partículas de arena en agua (dispersadas en 10^{-3}M NaCl) y de nFe^0 (1.15% (p/p) de Fe). Modificado de Jade *et al.*, 2006 y Sun *et al.*, 2006.

2.5 Evaluación de la movilidad en medios porosos saturados

Para evaluar la movilidad de las nFe^0 en un medio poroso granular, se ha empleado la teoría de filtración coloidal, pero en este caso, se considera el proceso inverso utilizado para la retención de sólidos en un medio filtrante, de tal manera que las partículas no queden retenidas en el medio poroso. De manera general, la teoría examina los mecanismos que hacen que las partículas entren en contacto con un grano del medio, denominado “colector” (en este caso nos referimos a las arenas). Por eso, varios autores utilizan la eficiencia de adhesión (α) (Jiemvarangkul *et al.*, 2011; Tripathi *et al.*, 2011; Ben-moshe *et al.*, 2010; Petosa *et al.*, 2010; Tufenkji & Elimelech, 2004;) la cual se determina con pruebas de columnas de filtración, y se generan curvas de rupturas para obtener la relación C/C_0 . A partir de esos datos otros autores (Crampon *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2013; Tiraferri & Sethi, 2009) proponen medir la distancia máxima que pueden recorrer las partículas en un medio poroso, la cual depende de las características del colector y de la partícula. En la siguiente sección se desarrollan los conceptos de la filtración coloidal, con énfasis en las ecuaciones que se utilizarán para evaluar la movilidad de las nFe^0 en un medio granular saturado.

2.5.1 Teoría de filtración coloidal

La teoría de filtración se basa en el estudio de la acumulación de partículas en un solo grano (arena) de filtro. La acumulación en un solo grano de arena se define como la velocidad a la que las partículas entran en la región de influencia del colector multiplicada por un factor de eficiencia de transporte o eficiencia de contacto de colector único (n_0) y el factor de eficiencia de adhesión (α). Estas variables describen la fracción de partículas que entran en contacto y se adhieren a la arena (Viessman *et al.*, 2014; Crittenden, 2005; Yao *et al.*, 1971).

Los mecanismos de transporte principales de partículas coloidales en un fluido a través de un colector son:

1. Intercepción: la partícula sigue la corriente, pero choca con la arena debido a la proximidad entre la línea de la corriente y la arena, como consecuencia en el aumento de tamaño de la partícula y la arena.
2. Sedimentación gravitacional: las partículas que tienen densidades mayores al fluido se desvían de la corriente y colisionan con la arena sedimentando en la superficie del colector.
3. Difusión browniana: las partículas pequeñas colisionan con el colector debido al movimiento browniano aleatorio.
4. Tamizado: acumulación de partículas en la parte superior del medio filtrante, debido a esto se reduce el área de poros y aumenta la velocidad del agua a través de los poros vacíos.
5. Floculación: este fenómeno se presenta por la turbulencia que se genera en el fluido, el cual provoca que las partículas entren en contacto e incrementen su tamaño.

En la Figura 2.5-1 se muestran los diferentes mecanismos de transporte de partículas coloidales y un colector (arena) como medio poroso.

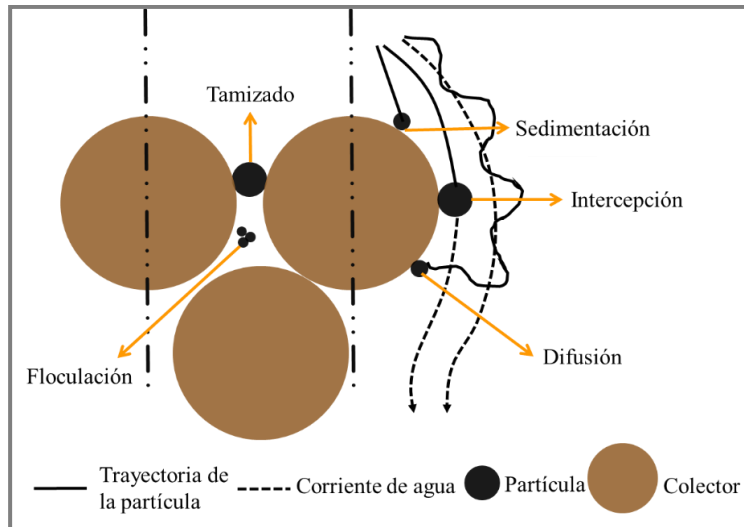


Figura 2.5-1 Mecanismo de transporte involucrados en la teoría de filtración coloidal. Modificado de Crittenden, 2005.

2.5.1.1 Eficiencia de adhesión

Para determinar la deposición de partículas coloidales en medios porosos saturados cómo se mencionó anteriormente se utiliza la eficiencia de adhesión (α), que es la fracción de colisiones entre partículas y colectores obtenidas de la ecuación de transporte por convección-dispersión (Bradford *et al.*, 2002). La variable anterior se calcula experimentalmente, mediante el uso de columnas empacadas, y con el cálculo de la eficiencia de contacto de colector único (n_0), que describe el comportamiento de una partícula individual antes que la acumulación de partículas altere la geometría del colector. La eficiencia de contacto de colector único (n_0) considera los mecanismos de transporte, cómo las características del colector, partículas y del fluido. Así mismo, incluye las interacciones de VDW y las hidrodinámicas (viscosas) (Schrick *et al.*, 2004). La eficiencia de contacto de colector único (n_0) incluye los mecanismos de transporte, es la suma expresada en la Ecuación 7 de las siguientes variables:

$$n_0 = n_D + n_I + n_G \quad (7)$$

Donde, n_D : es la eficiencia de contacto de un solo colector para el transporte por difusión, n_I : eficiencia de contacto de un solo colector para el transporte por intercepción y n_G : eficiencia de contacto de un solo colector para el transporte por gravedad (sedimentación).

La ecuación anterior fue ajustada con una gran cantidad de datos bibliográficos sobre el transporte de partículas a través de medios porosos (Schrick *et al.*, 2004), y así determinar la eficiencia de adhesión en el colector y tener una estimación de las longitudes de filtración que pueden recorrer las partículas en un medio poroso saturado. En la ecuación 8 se muestra la formula desarrollada de eficiencia de contacto de colector único (n_0):

$$n_0 = 2.4As^{1/3}N_R^{-0.081}N_{pe}^{-0.715}N_{vdW}^{0.052} + 0.55AsN_R^{1.675}N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24}N_G^{1.11}N_{vdW}^{0.053} \quad (8)$$

Los parámetros adimensionales As , N_R , N_{pe} , N_{vdW} , N_A y N_G se pueden calcular a partir de la porosidad del medio, el tamaño de las partículas y del colector, la velocidad del fluido de Darcy (o superficial), la densidad de las partículas, la temperatura y viscosidad del fluido y la constante Hamaker (Hu *et al.*, 2018; Crittenden, 2005). En Anexo 1 se enlistan cada uno de los parámetros adimensionales de la Ecuación (8).

Una vez calculado la eficiencia de contacto de colector único (n_0) se puede determinar con la Ecuación 9 la eficiencia de adhesión (α).

$$\alpha = -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \frac{2d_c}{3(1-\varepsilon)\eta_o L} \quad (9)$$

Donde: C y C_0 son las concentraciones de las partículas al inicio y final de la filtración, respectivamente y que se determinan a partir de los experimentos en columna, d_c : es el diámetro promedio de la arena, ε : porosidad de las arenas, L : longitud de la columna y η_o : es la eficiencia de transporte del colector único de lecho limpio.

El mecanismo de adhesión es una variable importante en el transporte de coloides en un medio poroso saturado debido a que incluye interacciones químicas de superficies, fuerzas de London-VDW, fuerzas electrostáticas e interacciones hidrofóbicas y estéricas. Por lo tanto, para que las partículas sean transportadas, las colisiones de adhesión deben ser cero. Cuando la eficiencia de adhesión es 1.0, indica que hay colisión entre una partícula y el

colector. En transporte de coloides de sistemas ambientales cómo es el caso de aguas subterráneas está dentro el intervalo que va de 0.001 a 1 (Elimelech, 1995).

2.5.1.2 Distancia máxima de transporte de partículas

Es posible obtener un estimado de la distancia que pueden recorrer las partículas en un medio poroso con los resultados de pruebas en columnas, en las que se consideran la eficiencia de adhesión como una variable de implicaciones químicas, así como la relación de C/C_0 y las características del colector (Elimelech, 1995). La distancia máxima de transporte de partículas (L_T) se determina con la misma ecuación utilizada para la eficiencia de adhesión (α). No obstante, se considera a $C/C_0= 0.001$, es decir, el 99% de las partículas son capturadas por el medio poroso mientras pasan a través de la columna. La distancia, máxima de transporte de partículas (L_T) se determina con la siguiente ecuación:

$$L_T = -\ln \frac{C}{C_0} \left(\frac{2d_c}{3(1-\varepsilon)\alpha n_0} \right) \quad (10)$$

En la Tabla 2.5-2 se muestran resultados obtenidos en investigaciones previas que utilizaron el coeficiente de adhesión y la distancia máxima como característica de movilidad de partículas de hierro con recubrimientos de distinta naturaleza.

Tabla 2-2 Trabajos previos donde determinan la distancia máxima recorrida de las nanopartículas a partir de la fórmula de adhesión.

Autor	Recubrimiento	C/C ₀	Vel	Colector	α	L _T (m)
Crampon <i>et al.</i> , 2018	ácido poliacrilico	C ₀ =0.07	10 m/día	Arena de acuífero	0.416	0.854
Kumar <i>et al.</i> , 2017	Sin recubrir Con CMC	0.10 0.43	0.0029 m ³ /día	Arena	1.00 0.116	0.04 0.30
Wei <i>et al.</i> , 2013	Ca(OH) ₂	0.574 0.682	1.83 m/h	Arena Esferas de vidrio	0.798	L _{1%} =1.11 L _{0.1%} =1.66 L _{1%} =1.36 L _{0.1%} =2.05

C/C_0 : relación de concentraciones de las partículas al inicio y final de la filtración, se utilizó para calcular el coeficiente de adhesión, vel: velocidad, α : eficiencia de adhesión, CMC: carboximetilcelulosa, L_{1%}: partículas con 1% de contenido de penetración, L_{0.1%}: partículas con 0.1% de contenido de penetración.

2.6 Estrategias para mejorar la movilidad de las nFe^0

Como se ha mencionado anteriormente, un nicho importante de aplicación de las nanopartículas de hierro de valencia cero es en la remediación de acuíferos contaminados. Para asegurar una alta eficiencia en el uso de las nFe^0 , es necesario asegurar que las partículas se dispersen en el acuífero sin aglomerarse o depositarse en las fracciones sólidas del acuífero. Para incrementar la movilidad de las nFe^0 en el acuífero es necesario disminuir las interacciones entre las nFe^0 (atracción magnética y fuerzas de VDW) y las interacciones de las partículas con el medio poroso (atracciones electrostáticas por carga superficial). De manera reciente, en la literatura científica se ha reportado la formación de recubrimientos en la superficie de las nFe^0 como una estrategia para evitar la aglomeración de las nFe^0 . Los recubrimientos generan cargas superficiales que promueve la repulsión entre las nFe^0 y las partículas del acuífero. Por la naturaleza química, los recubrimientos utilizados en las nFe^0 pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos.

Entre los recubrimientos orgánicos están los surfactantes y los poliméricos. La ventaja principal de estos recubrimientos es que aumentan significativamente las cargas superficiales de las nanopartículas (>30 mV) y son biodegradados. Los surfactantes son compuestos anfifílicos que contienen grupos hidrófobos que se adsorben en la superficie de las nanopartículas y los grupos hidrófilos impiden la agregación. Los surfactantes más utilizados son: ácido dodecilmecanosulfónico de sodio, cloruro de polivinilo y ácido poliacrílico. No obstante, la estabilización efectiva solo se puede lograr a altas concentraciones de surfactante, la cual se pierde al entrar en contacto con el agua del acuífero y tienen una capacidad de transporte limitada en el suelo debido a que se desorbe rápidamente en el agua (Lu *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016; Scott *et al.*, 2000). Los polímeros se adhieren física o químicamente sobre la superficie de las nFe^0 (Liu *et al.*, 2016). En caso del CMC (polímero aniónico), el mecanismo de interacción con las nanopartículas es debido a la adsorción electrostática por grupos carboxilato. Los grupos carboxilatos del CMC se unen a la superficie nFe^0 por complejación. Sin embargo, se ha reportado que estos recubrimientos no conservan la reactividad de las nFe^0 , dado que no recubren completamente a las nanopartículas y la movilidad es afectada cuando tapan los poros del medio que impide el desplazamiento de las otras partículas. Los polímeros más utilizados son: carboximetilcelulosa, ácidos húmicos,

almidón, xantano y goma guar (Kumar *et al.*, 2017; Lu *et al.*, 2016; Basnet *et al.*, 2013; Jiemvarangkul *et al.*, 2011; Tiraferri & Sethi, 2009; Kanel *et al.*, 2008; Schrick *et al.*, 2004).

De manera reciente, se ha explorado el uso de recubrimientos inorgánicos a base de hidróxidos metálicos. La idea consiste en formar un recubrimiento sobre las partículas de nFe^0 y que, al contacto con el agua, el recubrimiento se disuelva paulatinamente, conservando la reactividad de la nFe^0 durante su distribución en el acuífero. Por esta razón, estudios recientes (Hu *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2018a) proponen recubrir las nFe^0 con compuestos inorgánicos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ ya que tienen constantes de solubilidad (K_{so}), bajas del orden de $10^{-5.26}$, $10^{-10.5}$ y $10^{-32.2}$, respectivamente. Las K_{ps} indican la capacidad que tiene las sales sólidas para disolverse en una solución, así pues, un valor bajo impide que se disuelvan rápidamente, y se evita un aumento drástico de pH (Wei *et al.*, 2018), y posiblemente muestren mayor movilidad que otros estabilizadores. Este tipo de recubrimientos además de conservar la reactividad, pueden mejorar la movilidad al evitar la aglomeración de las partículas debido a la atracción magnética. Existen pocos estudios de recubrimientos con sales inorgánicas entre los cuales están los trabajos reportados por Hu *et al.* (2018), Hu *et al.* (2018a); Wei *et al.* (2018) y Wei *et al.* (2013). Cuando se utilizó $\text{Mg}(\text{OH})_2$ la movilidad se favoreció con velocidades de inyección similares a la de campo, la reactividad se mantuvo con tan solo tener un 10% del recubrimiento, logrando reducir un 95% el contaminante (Hu *et al.*, 2016). Resultados similares fueron obtenidos por Hu *et al.* (2018), quienes mostraron que las nanopartículas protegidas con 1% en peso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ reduce el 96.8 % de 4-nitrofenol. Mientras que con un recubrimiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se logró el 90% de remoción de $\text{Cr}(\text{VI})$ (Wei *et al.*, 2013). Posiblemente la rápida reducción de los contaminantes utilizados se favoreció por la capacidad que tienen estos recubrimientos al impedir que el núcleo se oxide.

Cabe destacar que los trabajos referidos anteriormente sobre la formación de recubrimientos inorgánicos sobre las partículas de Fe^0 no evalúan la movilidad de las nFe^0 en condiciones similares a las que se puede tener en un acuífero. La principal diferencia es que las pruebas de movilidad en columna se realizan utilizando soluciones buffer (NaHCO_3

$\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2$) con el propósito de no modificar el pH de la solución y asegurar que las nanopartículas se dispersen antes y durante su inyección en la columna.

2.7 Formación de recubrimientos inorgánicos sobre las $n\text{Fe}^0$

Una de las estrategias para formar recubrimientos inorgánicos sobre las $n\text{Fe}^0$ es mediante la precipitación química de la sal inorgánica utilizando la superficie de la partícula de hierro como punto de nucleación (Stumm, 1992). A continuación, se presentan los fundamentos de la estrategia para la formación del recubrimiento. La precipitación sobre las nanopartículas ocurre por el exceso de especies disueltas de una solución saturada en relación con su solubilidad (S), que es la cantidad de sustancia en moles/Litro que se puede disolver en una solución. El producto de actividad iónica (IAP, producto de la concentración de los iones que forman un sólido) y la constante de solubilidad (K_{s0}), se relacionan para determinar si es favorable la formación de un sólido. Entonces, si $IAP > K_{s0}$, hay una sobresaturación de especies disueltas, por lo que es favorable la formación del sólido. Otra forma de desarrollar el mismo análisis es a través del índice de saturación (IS) (Ecuación 12) que es la relación IAP y K_{s0} se indica si es favorable la formación de sólidos de acuerdo con las condiciones de la solución (Brezonik & Arnold, 2011):

$$IS = \log \left(\frac{IAP}{K_{s0}} \right) \quad (12)$$

Si $IS > 0$; la solución está sobresaturada y por lo tanto precipitará, en el caso de $IS = 0$ las soluciones están en equilibrio y, cuando $IS < 0$ la solución no está saturada y los iones están disueltos.

La constante de solubilidad está en función de la entalpía de la reacción de formación del sólido, por lo tanto, la temperatura tiene un efecto en la solubilidad. La constante del producto de solubilidad (pK_{s0}) para el CaCO_3 y el Ca(OH)_2 es de 8.34 y 5.3, respectivamente (Stumm & Morgan, 1981). De acuerdo con los valores de pK_{s0} , el CaCO_3 es menos soluble que el Ca(OH)_2 y la solubilidad disminuye conforme se aumenta la temperatura, lo cual se aprecia en la Figura 2.7-1. Este efecto del cambio de la solubilidad al aumento de la temperatura para los sólidos de Ca(OH)_2 y CaCO_3 se aprovechó para formar los recubrimientos de manera controlada en función del incremento de la temperatura.

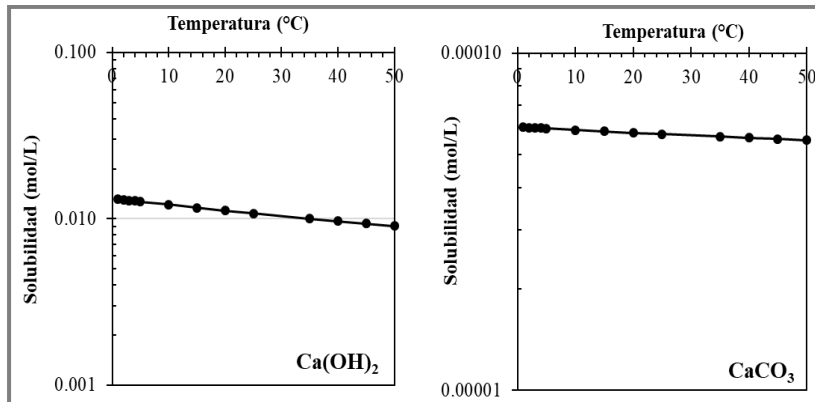


Figura 2.7-1 Diagrama de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 . Realizado de acuerdo con las constantes de solubilidad y la ecuación de Vant hoff.

La formación de una fase sólida es un proceso que conlleva varias etapas, donde la formación del núcleo es el paso limitante. En la Figura 2.7-2 se describe la energía libre de Gibbs de formación de un núcleo para dos escenarios: a partir de una solución que solo contiene iones disueltos, también conocida como precipitación homogénea; y a partir de los iones en solución y la presencia de un sólido inicial, también conocida como precipitación heterogénea. Como se puede apreciar en la Figura 2.7-2. La precipitación heterogénea es favorecida termodinámicamente.

En esta investigación aprovechamos estas condiciones para la formación del recubrimiento inorgánico en la superficie de las $n\text{Fe}^0$, promoviendo un mecanismo de precipitación heterogénea al sobresaturar la solución de las sales inorgánicas en presencia de las $n\text{Fe}^0$ que actúan como sólido inicial para la formación del sólido.

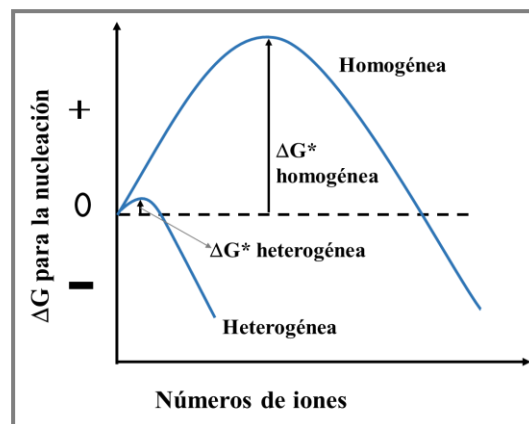


Figura 2.7-2 Representación del efecto de un sustrato sólido para catalizar la nucleación. Stumm, 1992.

3. JUSTIFICACIÓN

Las $n\text{Fe}^0$ son eficientes para tratar una variedad de contaminantes presentes en aguas subterráneas, sin embargo, su aplicación en campo es limitada porque al momento de que se inyectan en el acuífero, comienzan a agregarse y depositarse en el medio permeable, disminuyendo su movilidad, y por lo tanto su efectividad en las actividades de remediación. Con la finalidad de evitar estos efectos, las $n\text{Fe}^0$ se recubren con compuestos que aumenten las fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas y las arenas. Entre los recubrimientos utilizados, los compuestos orgánicos son los más comunes (surfactantes y polímeros), pero pierden movilidad y reactividad.

De manera reciente, las $n\text{Fe}^0$ recubiertas con compuestos inorgánicos han demostrado tener ventajas respecto a otros recubrimientos, como estabilidad química y protección contra corrosión prematura del núcleo Fe^0 . Las ventajas de utilizar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 como recubrimientos de las nanopartículas son porque tienen constante de solubilidad baja del orden de $10^{-5.26}$ y $10^{-8.4}$, respectivamente, por lo cual se disuelven lentamente, y sus cationes divalentes se encuentran presentes en las aguas subterráneas evitando alterar las propiedades fisicoquímicas del agua. Además, son sales de bajos costos y de alta disponibilidad.

Sin embargo, no se han evaluado los mecanismos que controlan su movilidad en condiciones de relevancia ambiental, puesto que en los trabajos previos se utilizan soluciones que favorecen la dispersión de las nanopartículas, así como en la saturación de las columnas. Por lo tanto, en esta investigación, se propone evaluar el efecto de dos recubrimientos inorgánicos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3) de distinta solubilidad y naturaleza química en la movilidad de las $n\text{Fe}^0$, utilizando condiciones similares a las que pueden estar presentes en un acuífero, como es la velocidad y el pH del agua subterránea.

4. HIPÓTESIS

La movilidad de las nFe^0 recubiertas con sales inorgánicas de baja solubilidad, será favorecida debido a disolución parcial del recubrimiento que posteriormente neutralizará las cargas presentes en las arenas. Por lo que la eficiencia de adhesión disminuirá en comparación con las nanopartículas sin recubrir. Además, la baja solubilidad del recubrimiento mantendrá la reactividad del Fe^0 .

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del recubrimiento ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3) en la movilidad de las nFe^0 en un medio poroso saturado con agua desionizada.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nFe^0 con química superficial, tamaño específico, y con un rendimiento adecuado.
- Desarrollar un protocolo experimental para generar una capa de recubrimiento a base de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 en la superficie de las nFe^0 .
- Determinar las características fisicoquímicas de las partículas sintetizadas con y sin recubrimiento.
- Evaluar la movilidad de las nFe^0 recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 y sin recubrir mediante pruebas de filtración en columna .
- Evaluar la reactividad de las nFe^0 después de ser recubiertas.

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Síntesis de nFe^0

Tomando como referencia la metodología de Sun *et al.* (2006), las nFe^0 se sintetizaron por el método de reducción de FeSO_4 con NaBH_4 . Durante el proceso el agua que se utilizó para preparar las soluciones de hierro y borohidruro fue agua desionizada purgada con Argón para reducir las concentraciones de oxígeno y así evitar la rápida oxidación del Fe^0 . En un matraz Erlenmeyer que contenía 50 mL de FeSO_4 a la concentración requerida, se agregó gota a gota 10 mL de NaBH_4 . Durante la adición, la mezcla se agitó de manera vigorosa con ayuda de un agitador magnético y con burbujeo de argón dentro de la solución. La mezcla se dejó reaccionar por 50 min con agitación magnética y en una atmósfera de Argón a 25°C sellados con parafilm. Las nFe^0 se lavaron tres veces con agua desionizada, seguida de etanol y fueron separadas con ayuda de un imán. Por último, las partículas se secaron a 60°C durante tres horas. Para explorar el efecto de las condiciones de síntesis sobre las propiedades de las partículas, y obtener una mayor cantidad de partículas por lote de síntesis, se variaron las concentraciones de Fe (1, 2 y 5 g Fe/L) manteniendo una relación molar de Fe/BH_4 (1:5) constante. Estas partículas se identificaron como nanopartículas de hierro de valencia cero sin recubrimiento (nFe^0).

De manera adicional se sintetizaron nanopartículas de hierro de valencia cero en presencia de carboximetilcelulosa de acuerdo con la referencia de He *et al.*, (2007). En este caso la carboximetilcelulosa evita que crezcan las partículas de Fe^0 , puesto que se tienen varios núcleos antes de reducir el hierro. Se disolvió 0.5 g de CMC en 50 mL de agua desoxigenada. Inmediatamente se añadió 15 mL de FeSO_4 , seguido de 10 mL de NaBH_4 . La relación molar de Fe/BH_4 fue la misma que se utilizó en la metodología anterior. Para tener mayor cantidad de nanopartículas se utilizó 5 g Fe/L y se dejó reaccionar durante 30 min en una atmósfera de Argón. Posteriormente, para retirar el exceso de CMC que no reaccionó se tomó un 1 mL de la mezcla y se colocó en tubos eppendorf que contenían un 1 mL de etanol. Estos tubos fueron centrifugados durante 20 min, después se retiró el sobrenadante (CMC) y en seguida se volvió adicionar etanol, luego fueron sonicadas por 180 seg y se retiró el sobrenadante. El ciclo de lavado se repitió hasta no observar presencia del biopolímero. Por último, se secaron a 60°C . Estas partículas se designaron como síntesis de Fe^0 con carboximetilcelulosa (nFe^0 -CMC).

6.2 Recubrimiento de las nFe⁰ con Ca(OH)₂ y CaCO₃

Las nFe⁰ sintetizadas utilizando una concentración de 2 g/L Fe fueron recubiertas con base en el método hidrotermal de Wei *et al.*, (2013) en el cual se utiliza una solución saturada de la sal que se desea precipitar. Las sales utilizadas en este estudio fueron Ca(OH)₂ y CaCO₃. La preparación de la solución saturada consistió en pesar 0.345g y 0.175g de Ca(OH)₂ y CaCO₃, respectivamente. Los reactivos se disolvieron en un vial de 133 mL, se llenó completamente el frasco sin dejar espacio de cabeza. Luego se agitaron manualmente a 120 rpm durante 6 horas, y por último se dejaron en el refrigerador a 4°C con el fin de equilibrar el sólido con la solución para su posterior uso. El procedimiento general para recubrir las nFe⁰ fue de la siguiente manera: en un vial de vidrio de 14.4 mL se colocaron 30 mg de nFe⁰, luego se agregó solución saturada hasta llenar el frasco completamente, previamente la solución saturada fue desoxigenada y filtra con una membrana de 0.22 μm. La mezcla de nanopartículas y la solución saturada se dispersó por 480 seg y posteriormente se colocaron en el sonicador por 250 min a 60°C. Después de terminar el tiempo de precipitación las partículas fueron separadas de la solución utilizando un imán. Dado que durante el proceso de un lavado extenuante se detectó que las partículas de hierro se oxidaban, se evaluaron dos protocolos de lavado: en el primero, las partículas se sedimentaron con ayuda del imán, se retiró el sobrenante, se añadió agua caliente a 60 °C en tres ocasiones, con el fin de evitar la disolución del CaCO₃ o Ca(OH)₂ depositado sobre las nFe⁰, y retirar solamente los iones en solución y partículas no adheridas a las nFe⁰. Estas muestras fueron nombradas como nFe⁰ recubiertas con Ca(OH)₂ lavadas (nFe⁰-Ca(OH)₂-L) y nFe⁰ recubiertas con CaCO₃ lavadas (nFe⁰-CaCO₃-L). En el segundo protocolo, las partículas solo fueron lavadas una vez con etanol y se identificaron como nFe⁰-Ca(OH)₂ y nFe⁰-CaCO₃.

6.3 Caracterización de las nFe⁰

6.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Para conocer la morfología de las partículas con y sin recubrimiento se utilizó microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) adquiriendo imágenes utilizando detectores de electrones secundarios y retrodispersos. Las muestras fueron diluidas con isopropanol y dispersadas durante 30 min, posteriormente se colocaron en rejillas de Cu para ser analizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido Dual Beam (FIB/SEM) FEI-

Helios Nanolab 600. Con el propósito de obtener información sobre la composición elemental de las muestras, se adquirieron imágenes de electrones retrodispersos (Backscattered Electron, BSE). En estas imágenes, la diferencia en el contraste es debida a el peso atómico de los elementos que forman la muestra, en este caso el Fe es de mayor peso molecular y por lo tanto el de mayor brillo en las micrografías.

La distribución del tamaño de las partículas se realizó mediante el análisis de las micrográficas obtenidas por SEM y el uso del software ImageJ (NIH, 2018). De cada muestra se midió el diámetro de al menos 100 partículas individuales que se alcanzaron apreciar en las micrografías. El tamaño de promedio de cada muestra se realizó con una campana de Gauss en el programa Origin.

6.3.2 Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de las partículas se analizó mediante difracción Rayos X, utilizando el equipo SmartLab RIGAKU. Este cuenta con un tubo de Cu, detector de centelleo de NaI y de tiras de silicio de alta velocidad D/teX Ultra. Las muestras fueron colocadas en un soporte de vidrio y escaneadas en un ángulo 2θ de 10-90°. Las fases de los cristales se identificaron de acuerdo con las tarjetas de las bases de datos del software Rigaku PDXL Versión 2.4.2.0.

La proporción de fases cristalinas de las muestras se calculó a partir de un análisis cuantitativo de difracción de Rayos X. Por lo que se utilizó el método de relación de intensidad de referencia (Reference Intensity Ratio, RIR) de los materiales o las fases estándar identificadas, las cuales fueron relacionados con la intensidad de las muestras (Hubbard & Snyder, 1998). Para ello, se midió el área de los picos y los datos obtenidos fueron escalados al estándar correspondiente en el software Rigaku PDXL Versión 2.4.2.0.

6.3.3 Potencial zeta

La carga de las partículas se determinó con un Zetametro Nanotrac Wave II-Microtrac. Para realizar la medición se utilizó una concentración de 100 mg/L de nFe⁰ en una solución de 1 mM de NaCl desoxigenado con Ar. Las muestras fueron dispersadas durante 5 min para su posterior medición en el equipo.

6.4 Movilidad de las nFe^0

6.4.1 Medio poroso

Como medio poroso se utilizó arena purificada grado reactivo marca Baker y compuesta principalmente de SiO_2 . El diámetro promedio de la arena (d_{50}) fue de 375 μm y se determinó a partir del porcentaje de arena que pasó por tamices de 1 mm, 500, 250 y 90 μm de abertura, los cuales se agitaron automáticamente. De acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000 se calculó la porosidad (38%) con relación a los datos obtenidos de la densidad real y aparente. Las densidades se determinaron en forma gravimétrica, para la densidad real se pesaron 5 g de arena y se aforo en un matraz, mientras que para la densidad aparente se llenó con arena una probeta de 25 mL.

6.4.2 Evaluación de la movilidad de las nFe^0 en medio poroso saturado

La movilidad de las nFe^0 recubiertas y sin recubrir en el medio poroso saturado se evaluó mediante una prueba de filtración. Se empacó una columna de 5 cm de alto y 1 cm de diámetro con arena purificada. El volumen de poro (VP, según Farhat *et al.*, (2011) es el volumen de agua que ocupan los espacios vacíos de un medio, en otras palabras, es el agua que realmente fluye a través de los medios porosos) de la columna fue de 2.1 mL, se calculó por la diferencia de peso de la arena saturada con agua y seca. Para simular un medio poroso similar a un acuífero, la columna se saturó con agua desionizada. La concentración de partículas inyectadas en cada columna fue de 200 mg/L, seguido de 50 VP de agua desionizada usando una bomba peristáltica a una velocidad de 3×10^{-4} m/s. Cabe destacar que a velocidad del agua en el estudio fue seleccionada con base en lo reportado por Hosseini & Tosco (2013) para un acuífero que se remedió con nFe^0 .

Para evaluar la movilidad de las nFe^0 , muestras de agua fueron colectadas a la salida de la columna, para ser analizadas posteriormente. La cantidad de muestra tomada a la salida de la columna (C) fue de 1 mL hasta completar 100 VP. En las muestras se analizaron concentraciones de Fe y Ca en el equipo de absorción atómica, utilizando horno de grafito como atomizador, marca VARIAN modelo AA2042. Se generaron curvas de ruptura (VP vs C/C_0) considerando la concentración de hierro a la entrada y salida de la columna. De manera adicional se midió el pH y la conductividad con un potenciómetro Thermo Scientific Orion

Versa Star™ en muestras compuestas de 10 mL. El comportamiento de las partículas recubiertas se comparó con las partículas sintetizadas con nFe^0 -CMC y nFe^0 .

6.4.3 *Transporte de partículas en un medio poroso*

Los parámetros de transporte de las diferentes partículas en el medio poroso se determinaron con el modelo de eficiencia de colector único modificado por Tufenkji & Elimelech en el 2004 (Ecuación 9) por lo que se utilizaron las características del colector, columna y partículas en las variables adimensionales de la Tabla 2.5-1. Luego se calculó la eficiencia de adhesión partícula-colector (α) con la Ecuación 10. Mientras que la distancia máxima que recorren las partículas en una columna con la Ecuación 11, considerando $C/C_0=0.001$, es decir, donde el 99% de las partículas son retenidas en el medio (Elimelech *et al.*, 1995).

6.4.4 *Reactividad de las nFe^0*

La prueba de reactividad consistió en evaluar la reducción de Cr(VI) al estar en contacto con las partículas de hierro de valencia cero (nFe^0 - CaCO_3 -L, nFe^0 -CMC y nFe^0). El Cr(VI) fue elegido como contaminante modelo para observar si las partículas sintetizadas mantenían la reactividad. Se agregó 20 mg/L de partículas en un vaso de precipitado que tenía una concentración de 15 mg/L de Cr(VI). La mezcla fue sellada completamente, se agitó a 130 rpm y se mantuvo en una atmósfera de Argón. Se tomó 250 uL de la mezcla a diferentes intervalos de tiempo (0, 1, 10, 30, 60, 90 y 120 min). Después se filtraron con una membrana de 0,22 μm . La concentración del Cr(VI) se analizó por método colorimétrico utilizando 1,5-difenilcarbazida con una absorbancia de 540 nm en un espectrofotómetro AquaMate UV-Vis. La concentración del contaminante al inicio y final contra el tiempo (tiempo vs C/C_0) se graficó para observar la velocidad de reducción.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de las nFe^0 con y sin recubrimiento

7.1.1 Morfología y distribución de tamaño de las nFe^0 .

En la Figura 7.1-1 se observan las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando detector de electrones secundarios se generaron imágenes de topografía y con electrones retrodispersos, se creó una imagen en la cual el contraste es generado en base a una diferencia en la composición química, para las nFe^0 que fueron sintetizadas a distintas concentraciones de hierro (1, 2 y 5 g Fe/L). Las partículas presentaron una morfología esférica, las cuales se aglomeraron en forma de cadenas largas (Figura 7.1-1 d). Todas las partículas presentaron la misma morfología, independientemente de la concentración de hierro utilizada en la síntesis, dado que es la forma típica reportada cuando se utiliza el método de reducción por borohidruro (Ma *et al.*, 2016). La agregación de las partículas se atribuye a la atracción magnética del hierro (Kanel *et al.*, 2008) y las fuerzas de VDW. Esta aglomeración es una de las principales limitantes de la aplicación de las nFe^0 en la remediación de agua subterránea, ya que su agregación disminuye el área específica, aumenta su tamaño, limitando con esto su movilidad en el medio poroso saturado.

La distribución de tamaño de las partículas sintetizadas se determinó mediante la medición del diámetro de partículas aparentemente individuales obtenido de las imágenes de microscopía electrónica. Estos resultados se muestran en la Figura 7.1-2, y se resumen en la Tabla 7.1-1. En la Figura 7.1-1a y c se observan líneas naranjas que muestran cómo fueron medidas las partículas individuales en las diferentes micrográficas. El tamaño promedio de las nanopartículas fue mayor al utilizar una concentración de hierro mayor. El tamaño promedio de partícula fue de 53 ± 13 , 62 ± 19 y 124 ± 47 nm, a partir de una concentración de 1, 2 y 5 g Fe/L, respectivamente. El aumento de tamaño de las partículas se debe a la aglomeración de las partículas debido a que la velocidad de agregación incrementó al tener mayor concentración de hierro durante la síntesis (Phenrat *et al.*, 2007). Lo anterior se puede comprobar con las imágenes obtenidas en SEM, donde se muestran cadenas de aglomerados más gruesas conforme se tiene mayor concentración de hierro.

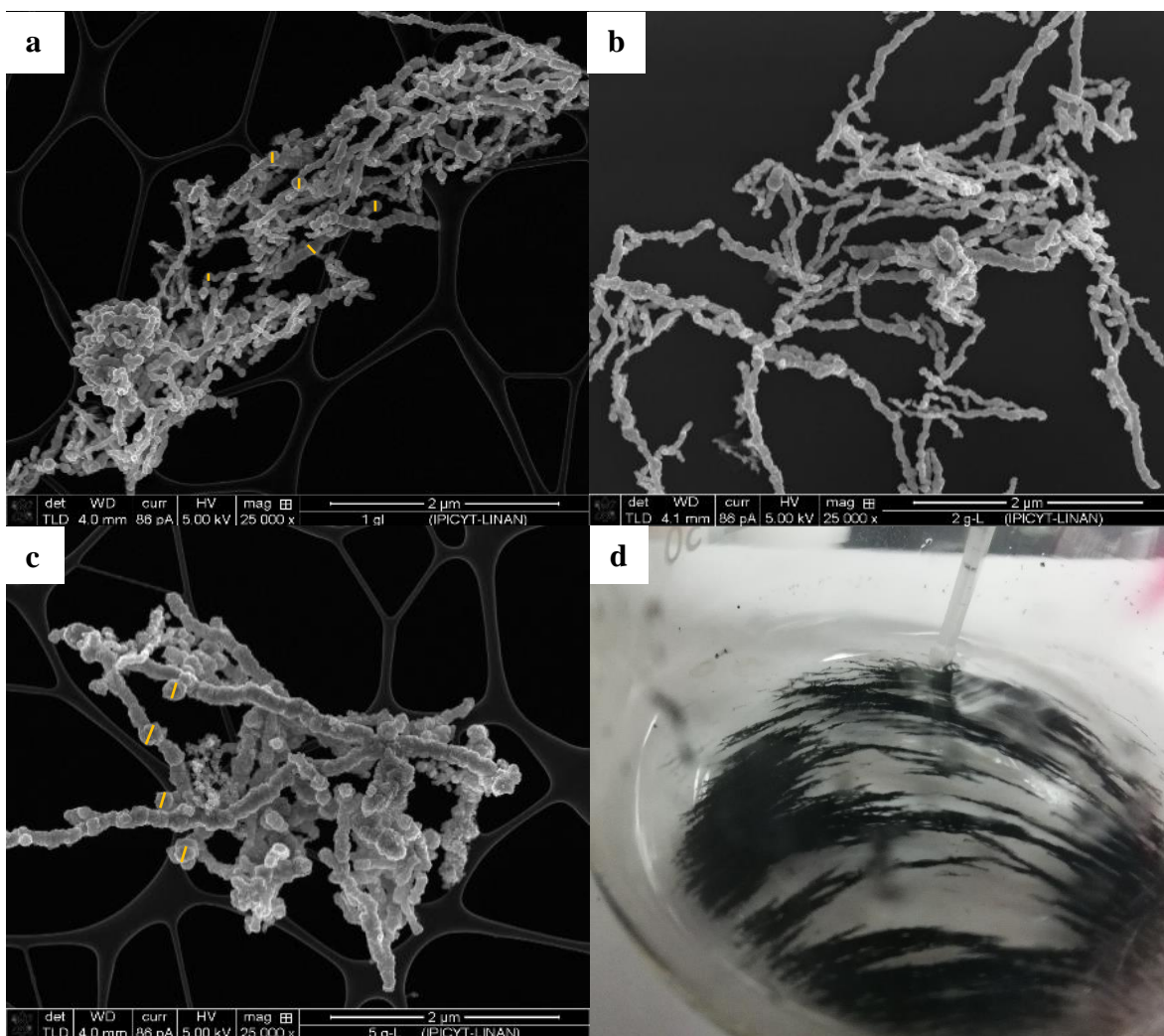


Figura 7.1-1 Micrografías obtenidas mediante electrones secundarios: a) 1 g Fe/L, b) 2 g Fe/L, c) 5 g Fe/L, y d) Fotografía de nFe^0 después de la síntesis (vista superior del vaso de precipitado), se aprecian cadenas de aglomerados debido al magnetismo.

Tabla 7-1 Tamaño de las nanopartículas sintetizadas con 1, 2 y 5 g Fe/L.

Concentración de Fe (g Fe/L)	*Tamaño (nm)
1	53 ± 13
2	62 ± 19
5	124 ± 47

*El tamaño se midió con las micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios en el software ImageJ.

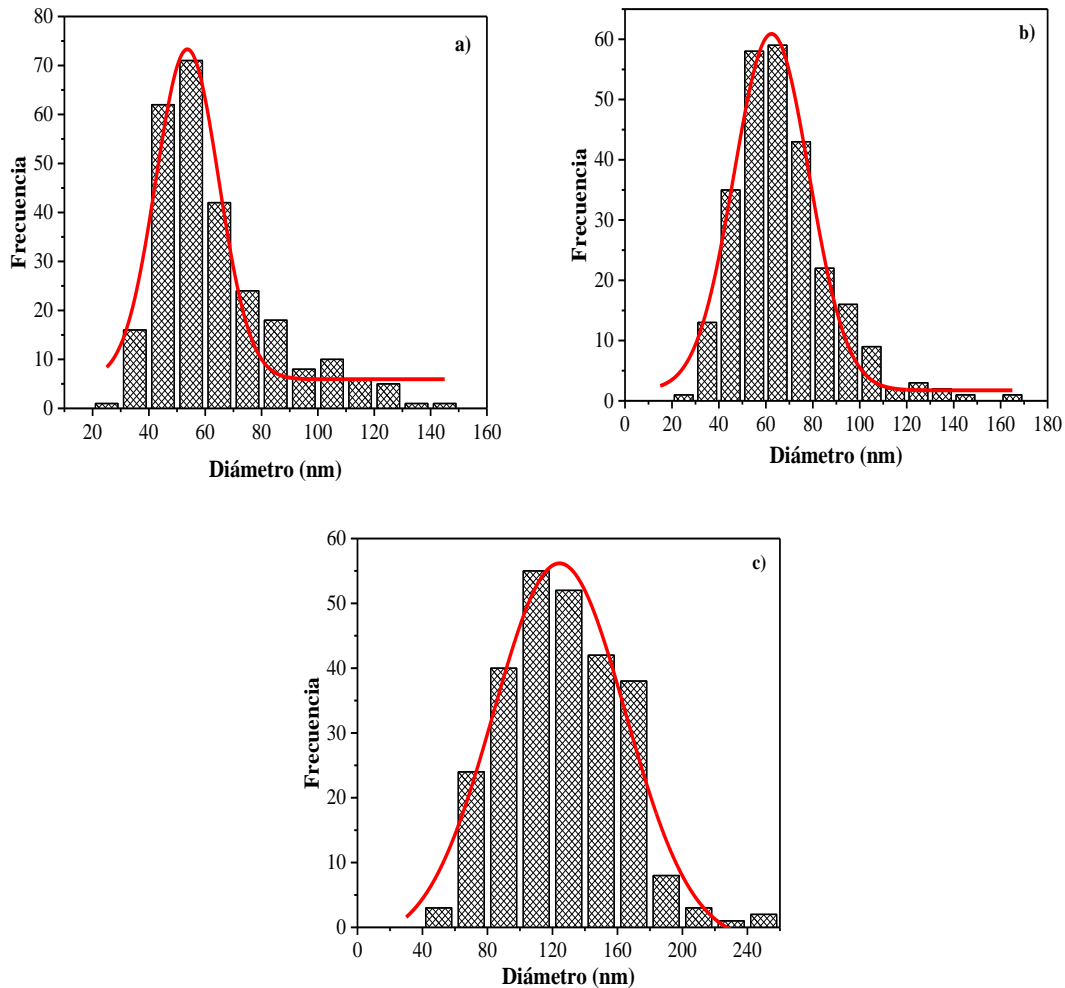


Figura 7.1-2 Distribución de tamaño nFe^0 a) 1 g Fe/L, b) 2 g Fe/L y c) 5 g Fe/L. La línea roja presenta la distribución binomial de acuerdo con la Campana de Gauss.

De acuerdo con los resultados obtenidos, las partículas que se sintetizaron a partir de una solución con una concentración de hierro de 2 g Fe/L fueron seleccionadas para su posterior recubrimiento con CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ porque durante su síntesis se obtuvo un rendimiento adecuado, además de que predominaban partículas en tamaño nanométrico (<100 nm).

7.1.2 Morfología y distribución de tamaño de las nFe^0 recubiertas

Mediante microscopía electrónica se exploró la formación del recubrimiento sobre las nFe^0 . Se tomaron imágenes utilizando electrones secundarios (contraste debido a topografía) y electrones retrodispersos (contraste debido al peso molecular), para identificar el

recubrimiento formado. Las imágenes obtenidas por electrones retrodispersos se procesaron con el programa de ImageJ, para colorear las imágenes con base en su composición química. Las imágenes anteriores se observan del lado derecho en las Figuras 7.1-3, el color amarillo indica la presencia de compuesto con peso molecular alto, el cual atribuimos a las partículas de hierro, y de color azul los compuestos de menor peso molecular, correspondiente al recubrimiento de calcio. Cabe señalar que el análisis del recubrimiento de las $n\text{Fe}^0$ mediante microscopía electrónica de barrido nos proporciona solamente resultados aproximados. Es necesario realizar una caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión para obtener el espesor del recubrimiento.

En la Figura 7.1-3 a) y b) se muestran las morfologías de las partículas sin recubrimiento (referidas en adelante como $n\text{Fe}^0$) y las sintetizadas en presencia de carboximetilcelulosa que actúa como recubrimiento (nombradas como $n\text{Fe}^0\text{-CMC}$). Las $n\text{Fe}^0$ sintetizadas en ausencia de algún recubrimiento presentan una morfología esférica, se aglomeraron en forma de cadena debido a la atracción magnética entre las partículas, y las propiedades ferromagnéticas (ver sección 2.4.1.2.). En la imagen 7.1-3 b), no fue posible detectar una diferencia en composición química, puesto que estas partículas no tienen recubrimiento. Por otro lado, las $n\text{Fe}^0$ recubiertas con CMC presentan una morfología esférica, y no se aglomeran en forma de cadena, con lo que se corrobora que este tipo de recubrimiento elimina la interacción magnética entre las partículas. Este efecto ya se ha reportado anteriormente, y se ha atribuido a las cargas superficiales estables proporcionada por el biopolímero que impide la atracción entre nanopartículas (Phenrat *et al.*, 2008). Comparando la imagen 7.1-3c) con la imagen de 7.1-3d es posible identificar partículas con distinto peso molecular. En este caso, puede ser parte del CMC tanto asociada a la superficie de la $n\text{Fe}^0$ como externa, formando el aglomerado presentado en la imagen.

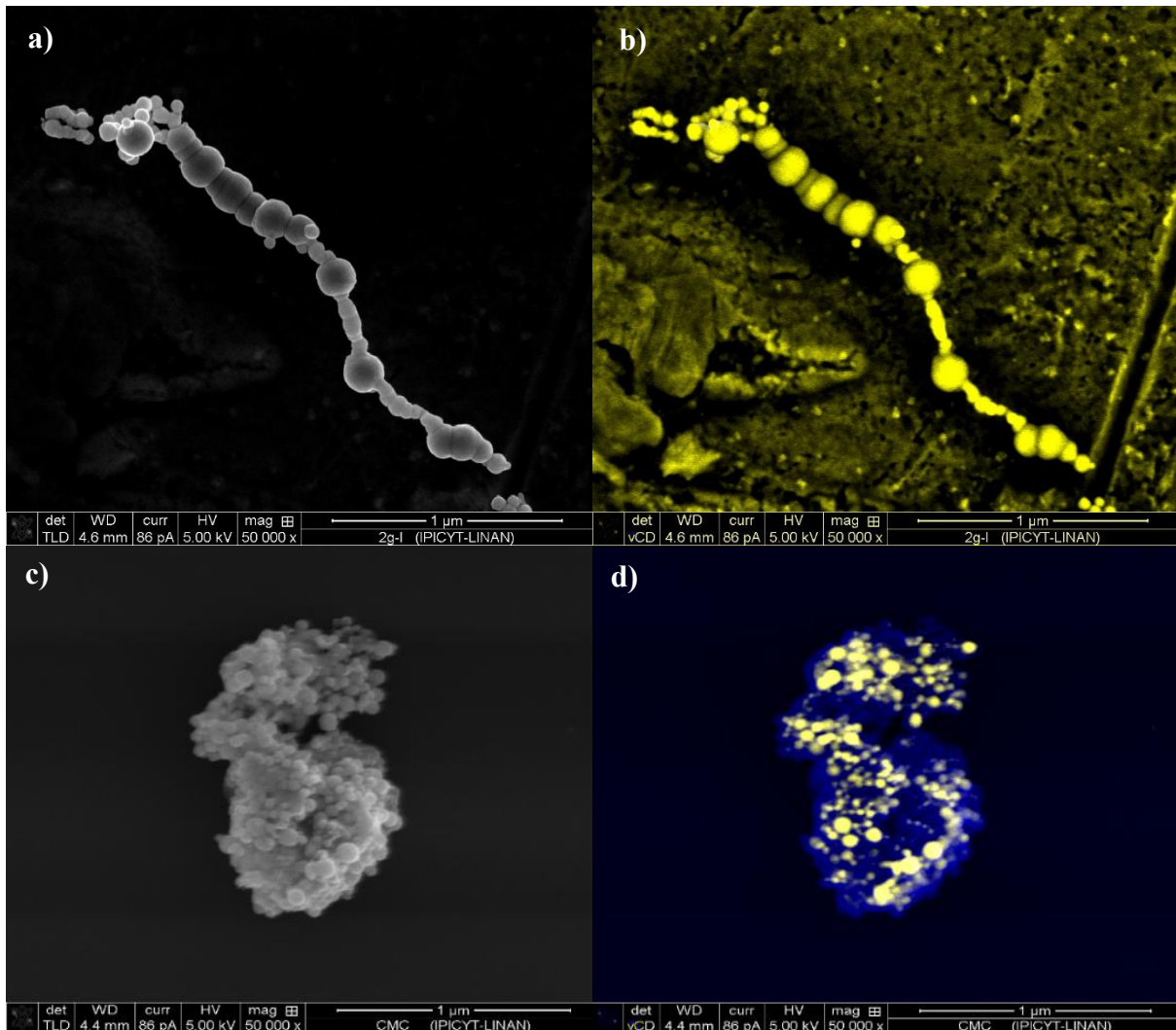


Figura 7.1-3 Micrografía SEM: a y b) nFe^0 ; c y d) $\text{nFe}^0\text{-CMC}$. Las micrografías obtenidas mediante electrón secundario y electrón retrodisperso se muestran del lado izquierdo y derecho, respectivamente.

En la Figura 7.1-4 se presentan las micrografías de las partículas recubiertas con CaCO_3 . Se incluye imágenes de las partículas recuperadas directamente después del proceso de formación del recubrimiento (sin lavar) a las cuales nos referiremos como $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ (Figura 7.1-4 a y b) y de las partículas que después de la precipitación fueron lavadas con agua desionizada, a las cuales nos referiremos como $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ (Figura 7.1-4 c y d). Las partículas Fe^0 recubiertas con CaCO_3 sin lavar presentan forma irregulares en que la que se tiene pequeños conjunto de aglomerado de partículas recubiertas. Todas las partículas de la imagen tienen CaCO_3 , solo que en algunas se observó mayor espesor de recubrimiento en el que se aprecia un color azul más intenso que amarillo (Fe^0). De manera general es posible

identificar que el aglomeramiento de las nFe^0 debido a la atracción magnética (formación de cadenas de partículas) es menor, con lo que podemos afirmar que el recubrimiento con CaCO_3 es efectivo para aminorar dicha interacción. Por otra parte, las $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ tienen nanopartículas parcialmente descubiertas, y se muestra una morfología similar a $\text{nFe}^0\text{-CMC}$. Sin embargo, en las muestras aún se puede observar presencia del recubrimiento, puesto que todavía se observa el color correspondiente al CaCO_3 , y se debe principalmente a la baja solubilidad de esta sal.

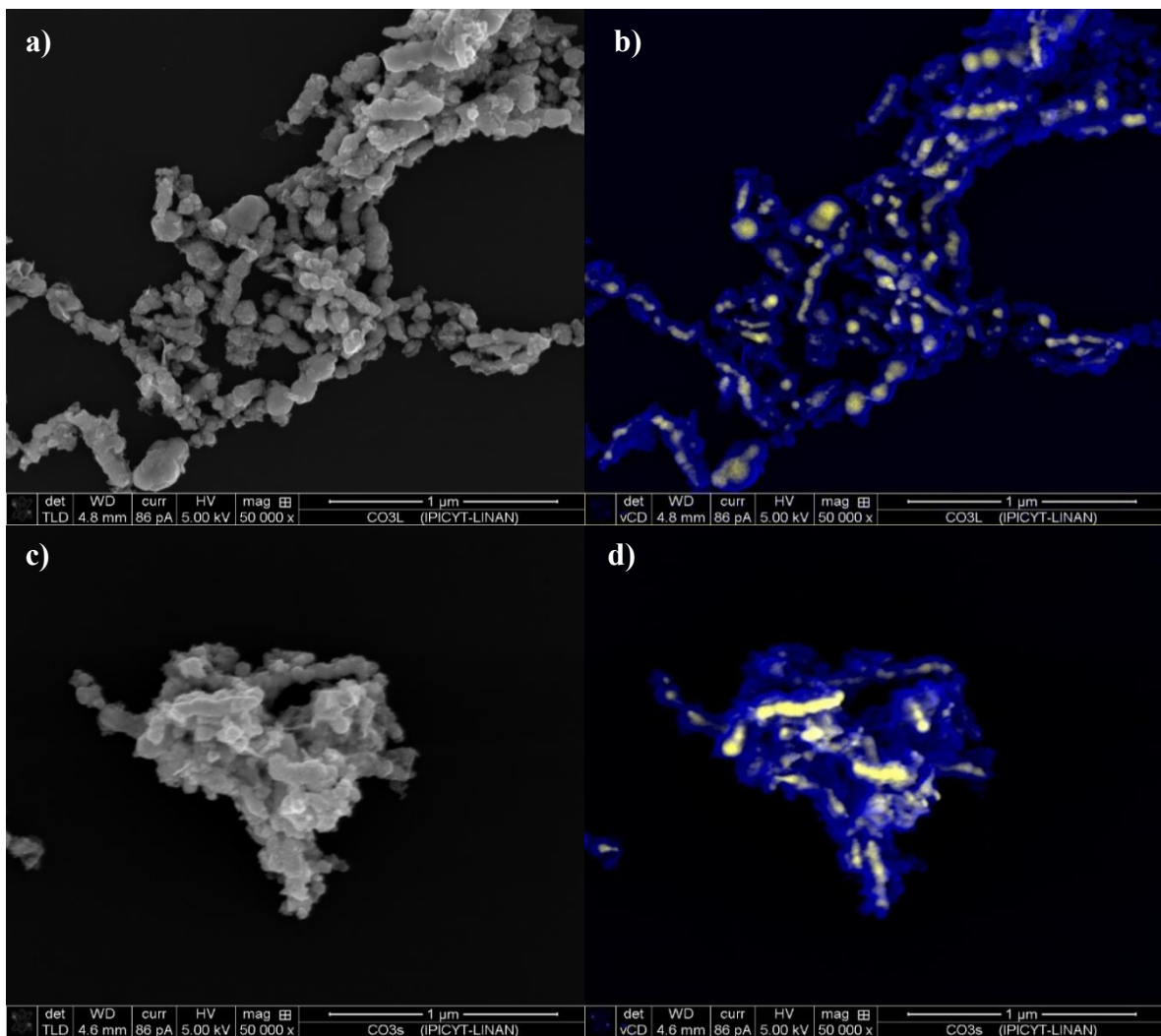


Figura 7.1-4. Micrografía SEM de las nFe^0 recubiertas con CaCO_3 : a y b) $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$; c y d) $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$. Las micrografías obtenidas mediante electrón secundario y electrón retrodisperso se muestran del lado izquierdo y derecho, respectivamente.

En la Figura 7.1-5 se muestran imágenes representativas de microscopía electrónica de las partículas de hierro recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De manera similar a el recubrimiento con CaCO_3 , se evaluaron muestras sin lavado posterior a la formación del recubrimiento (referidas como $\text{nFe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2$) y muestras lavadas después de la formación del recubrimiento (referidas como $\text{nFe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-L}$). De acuerdo a estos resultados, las muestras sin lavar ($\text{nFe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2$) presentan algunas partículas en forma de acículas y en forma de láminas, y de un tamaño superior a las partículas de hierro originales (Figura 7.1-5 a y b). Del mismo modo, se observó cadenas de aglomerados de nanopartículas, resultado de las propiedades magnéticas del hierro. Las laminas observadas en la micrografía (Figura 7.1-5 a) son características del hábito cristalino de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con lo que se concluye que en las condiciones de la formación del recubrimiento se formaron sólidos tanto en la superficie de la partícula de nFe^0 por un mecanismo de precipitación heterogénea, donde la nFe^0 funciona como material semilla del proceso de nucleación; además de un proceso de nucleación homogénea, donde el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipita directamente en la solución.

La muestra $\text{nFe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-L}$ presenta forma de cadenas aglomeradas similares a la muestra de nanopartículas de hierro sin recubrir (nFe^0 , Figura 7.1-3a) y apenas en algunas partículas se alcanzó a observar una capa delgada de recubrimiento (Figura 7.1-5 d). De esta observación podemos concluir que el proceso de lavado de las partículas recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, remueve casi la totalidad de el recubrimiento formado. Este efecto es diferente a lo observado con la muestra $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$, en donde después del lavado las partículas permanecían recubiertas. Este efecto puede ser atribuido a la diferencia en solubilidad entre el CaCO_3 y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde la primera sal es más soluble que el segundo.

De acuerdo con las micrografías de la Figura 7.1-4a y 7.1-5a se puede identificar que durante el tratamiento térmico se propició la precipitación de las sales tanto en la superficie de la partícula de hierro (mecanismo de precipitación heterogénea) como en el bulk de la solución (mecanismo de precipitación homogénea). La nucleación homogénea se debe a que los iones en solución reaccionan entre sí (Figura 7.1-6a), sin la necesidad de una superficie forme el sólido (Figura 7.1-6 b), mientras que en la heterogénea la partícula de hierro en solución (Figura 7.1-6c) sirvió como núcleo para la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaCO_3 sobre

la superficie de las nanopartículas (Figura 7.1-6d). Es posible que al modificar las condiciones de formación del recubrimiento, por ejemplo disminuir la concentración de los iones en solución, se obtenga solamente una precipitación en la superficie de las partículas de hierro. Es necesaria la optimización del proceso de la formación del recubrimiento, lo cual será considerado en futuras investigaciones.

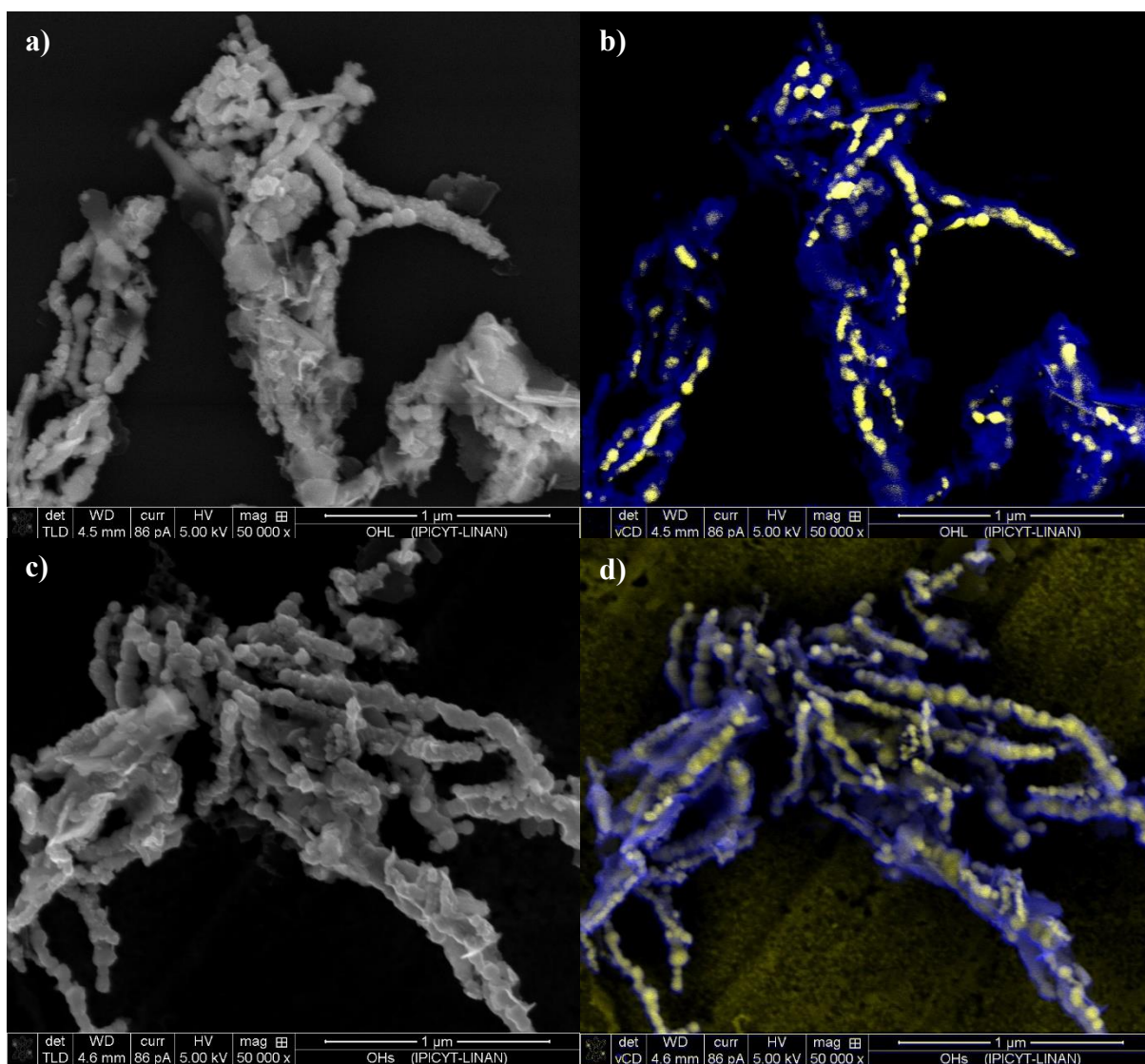


Figura 7.1-5 Micrografía SEM de nFe^0 recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a y b) $\text{nFe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2$; c y d) $\text{nFe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-L}$. Las micrografías obtenidas mediante electrón secundario y electrón retrodisperso se muestran del lado izquierdo y derecho, respectivamente.

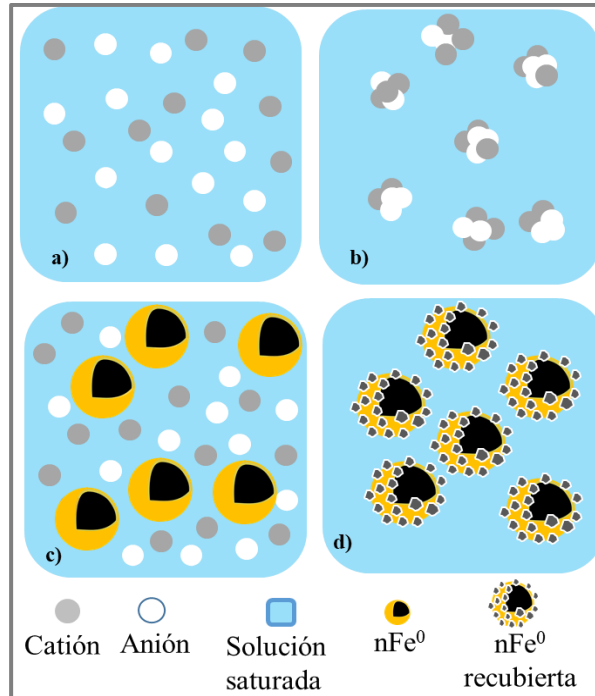


Figura 7.1-6 Representación gráfica de los tipos de nucleaciones: nucleación homogénea, los iones de la solución saturadas (a) reaccionaron entre ellos hasta formar los sólidos; (b) nucleación heterogénea, las nFe^0 en solución saturada (c) funcionan como núcleo inicial para la precipitación del carbonato o hidróxido de calcio, formando de esta manera un recubrimiento en la superficie de las nanopartículas (d).

En las micrografías de la Figura 7.1-7 se muestra la evidencia experimental de ambos mecanismos de precipitación durante el proceso de formación del recubrimiento. La micrografía presentada en la Figura 7.1-7a se obtuvo de la muestra $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$. Se identifica una partícula que presentan un hábito facetado, característico del hábito cristalino del CaCO_3 . Su identidad química fue corroborada mediante espectrofotómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en donde se identificó concentraciones de calcio en su composición elemental. De manera similar, partículas de Ca(OH)_2 fueron identificadas en la muestra $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$ como se observa en la Figura 7.1-7b. Por otra parte, en la Figura 7.1-7c y d se muestra el detalle de las partículas de la muestra $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$. En esta imagen es posible identificar una partícula esférica, presumiblemente la partícula de hierro, y en su superficie la presencia de pequeños precipitados los cuales atribuimos a depósitos de CaCO_3 . Cabe resaltar que, en dicha muestra, las partículas de hierro no aparecen aglomeradas en forma de cadena, con lo que se puede concluir que el recubrimiento es efectivo para evitar la aglomeración de las nFe^0 por interacciones magnéticas. Finalmente, para la muestras recubiertas con Ca(OH)_2 , solo fue posible observar partículas con morfologías similares a lo

que aparece en la Figura 7.1-7e. La formación del recubrimiento mediante un mecanismo de precipitación heterogénea sobre las $n\text{Fe}^0$ posiblemente ocurrió porque los cationes de la solución saturada se adsorbieron en la superficie de las nanopartículas, (complejación de superficie de cationes sobre la capa superficial de las nanopartículas) debido a las bajas concentraciones de cationes (Lützenkirchen & Behra, 1996). Conforme aumentó la temperatura de la solución, la solubilidad tanto del hidróxido como del carbonato disminuyeron, con los que se promovió una precipitación superficial de los iones en la interfase sólido líquido, favoreciendo el crecimiento y maduración de los cristales formando una nueva superficie de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaCO_3 . En la Figura 7.1-8 se muestra un diagrama esquemático de la formación de los recubrimientos sobre la superficie de las nanopartículas.

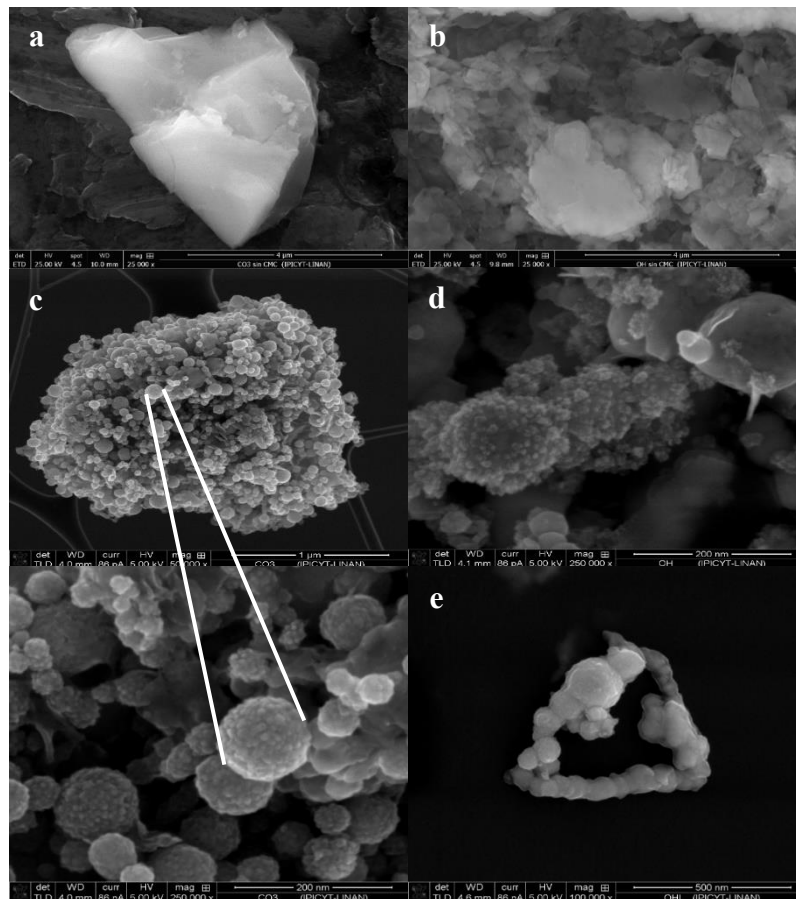


Figura 7.1-7 Micrografía SEM de los sólidos formados con nucleación homogénea y heterogénea: a) sólido formado durante la formación del recubrimiento de CaCO_3 ; b) sólido formado durante la formación del recubrimiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; c y d) partícula de hierro con precipitado de CaCO_3 y e) Partícula de hierro con precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

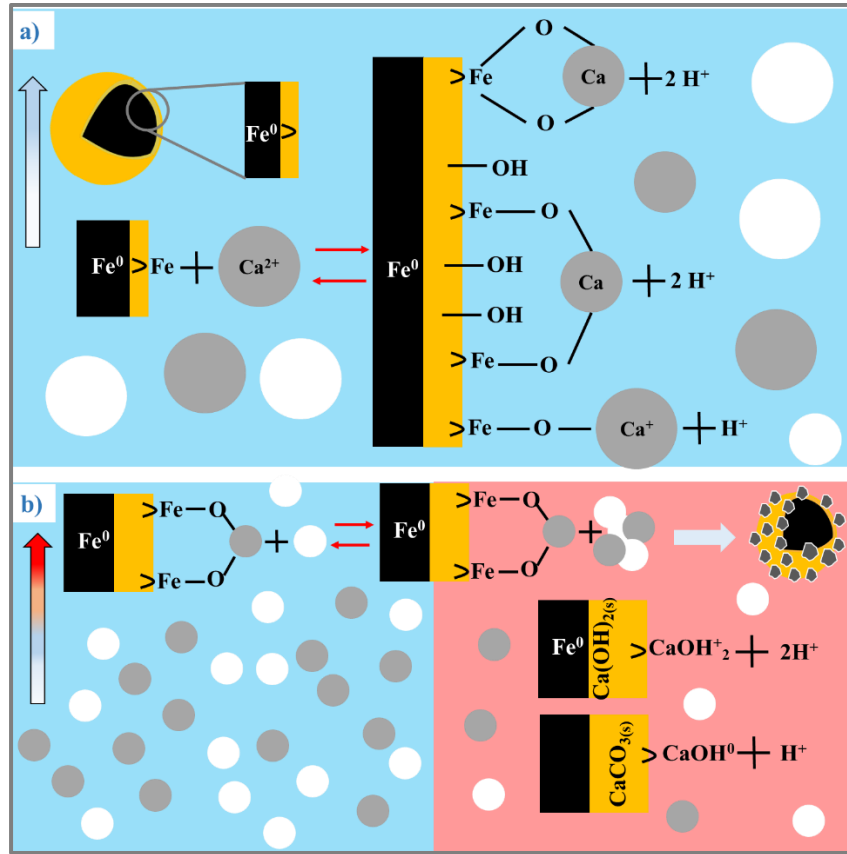


Figura 7.1-8 Precipitación con nucleación heterogénea sobre la superficie de las nFe^0 : a) complejación de superficie, b) precipitación de Ca(OH)_2 y CaCO_3 en la superficie de las nanopartículas, ● catión, ○ anión.

Se realizó un análisis del diámetro de las nFe^0 con los distintos recubrimientos (Figura 7.1-9), con la finalidad de inferir el espesor de recubrimiento formado. Para esto, se midió el diámetro de por lo menos 1000 partículas de las micrografías obtenidas en distintos campos de las muestras. En la Tabla 7.1-2 se resumen estos resultados. Las nFe^0 sintetizadas con CMC fueron las muestras que presentaron menor tamaño (52 ± 16 nm). La diferencia de tamaño es un efecto del procedimiento de síntesis. El recubrimiento de CMC es formado directamente durante la síntesis de las nFe^0 , de tal manera que el tamaño se reduce debido a que la CMC evita que crezcan las partículas de Fe^0 , ya que el Fe^{2+} se acompleja al CMC permitiendo que se tengan múltiples núcleos antes de reducir el hierro (Saberinasr *et al.*, 2016; He & Zhao, 2007). Además, las cargas proporcionadas por el polímero son estables y, por lo tanto, reducen la atracción entre las nanopartículas.

En el caso de las partículas recubiertas con Ca(OH)₂ y CaCO₃, el recubrimiento se forma en un procedimiento subsecuente, utilizando las nFe⁰ previamente sintetizadas. Comparando el valor promedio del diámetro de las partículas antes y después de la formación del recubrimiento (Tabla 7.1-2), es posible concluir que el recubrimiento puede tener un espesor entre 10 y 20 nm, ya que es el incremento del diámetro promedio de las partículas de nFe⁰ sin recubrir (aprox 60 nm) y las partículas recubiertas (diámetro promedio entre 70 y 80 nm). Estos resultados son aproximados, dada la desviación obtenida en la medición de las nanopartículas recubiertas, pero muestran una evidencia favorable a la demostración de la formación del recubrimiento inorgánico.

Tabla 7-2 Tamaño promedio de las nanopartículas recubiertas.

Muestra	*Tamaño (nm)
nFe ⁰ -CaCO ₃	86 ± 19
nFe ⁰ -CaCO ₃ -L	69 ± 16
nFe ⁰ -Ca(OH) ₂	86 ± 23
nFe ⁰ -Ca(OH) ₂ -L	80 ± 23
nFe ⁰ -CMC	52 ± 16
nFe ⁰	62 ± 19

*El tamaño se midió con base en las micrografías obtenidas a partir de electrones secundarios en el software ImageJ.

Por otro lado, algunas partículas recubiertas con Ca(OH)₂ tenían un tamaño de hasta 150 nm a causa de la forma laminar o irregular que se formó sobre un conjunto de partículas aglomeradas (Figura 7.1-5a). Así mismo, las muestras lavadas (nFe⁰-CaCO₃-L y nFe⁰-Ca(OH)₂-L) mostraron menor tamaño que las muestras sin lavar (nFe⁰-CaCO₃ y nFe⁰-Ca(OH)₂), el cual puede ser atribuible a la disolución del sólido en contacto con el agua. Aun cuando en algunas partículas el tamaño fue mayor a 100 nm, pues el recubrimiento en cada muestra fue distinto (heterogéneo) predominaron partículas nanométricas (<100nm). Las partículas pequeñas son más fáciles de transportarse en medios acuosos, y tienen mayor área de superficie específica. De igual modo, se requiere usar menos concentración de nanopartículas para la remediación en aguas subterráneas.

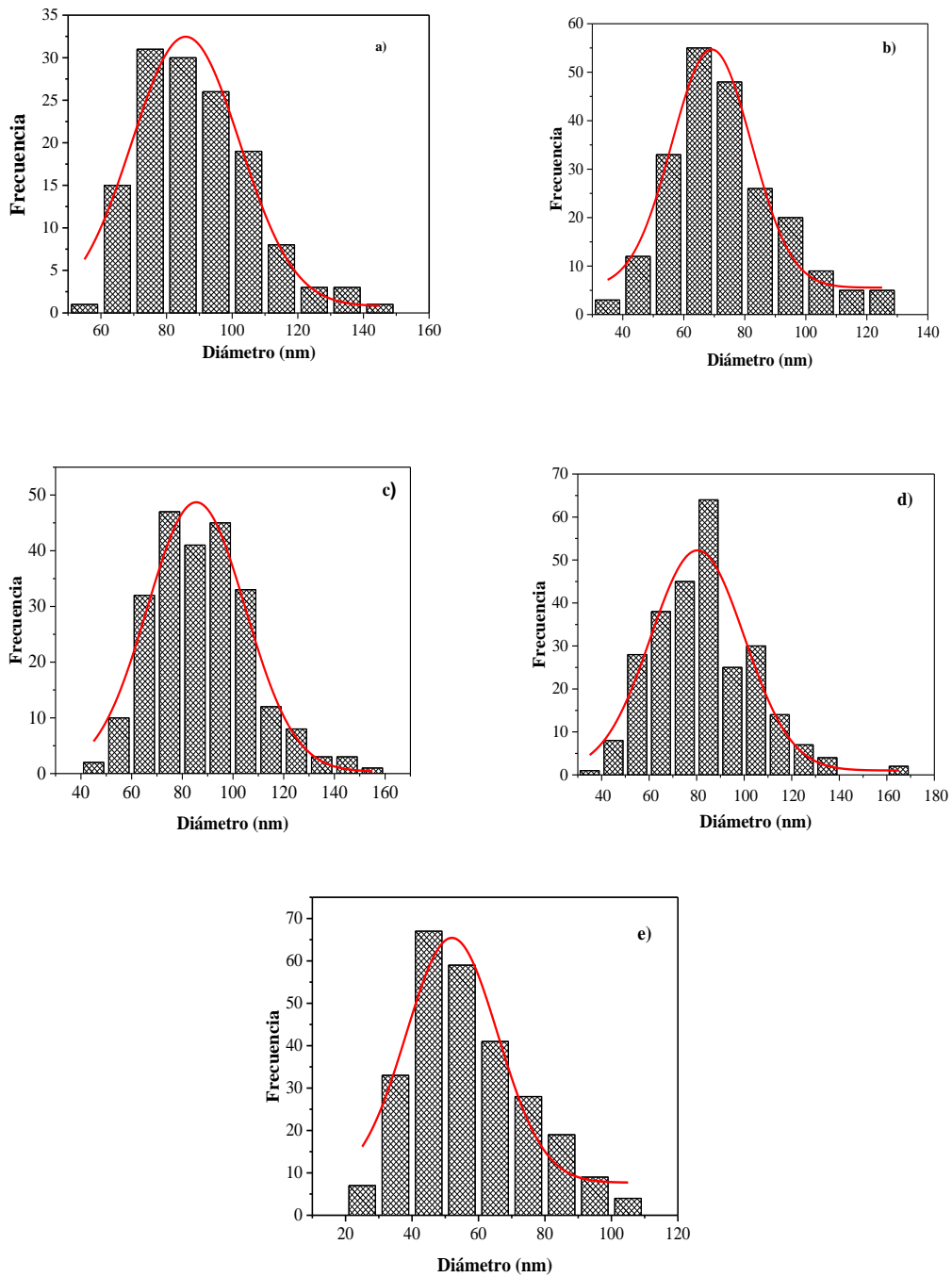


Figura 7.1-9 Distribución de tamaño nFe^0 recubiertas: a) $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$; b) $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$; c) $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$; d) $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2\text{-L}$, e) $\text{nFe}^0\text{-CMC}$. La línea roja presenta la distribución binomial de acuerdo con la Campana de Gauss.

7.1.3 Difracción de Rayos X y porcentaje de fases

En las siguientes Figuras (7.1-10, 7.1-11 y 7.1-12) se muestran los patrones de difracción de Rayos X de las partículas de hierro con y sin recubrimiento, así como las líneas de difracción estándar de las fases cristalinas relevantes de acuerdo con las tarjetas proporcionadas por software Rigaku PDXL.

En la Figura 7.1-10a se muestra el patrón de difracción de Rayos X de la muestra sin recubrir (nFe^0) y de la muestra nFe^0 -CMC. La muestra nFe^0 se caracteriza por dos fases cristalinas (Figura 7.10b), una atribuida a la magnetita (Fe_3O_4) en 2θ a 35° (tarjeta 01-061-6333) y al hierro de valencia cero con un pico intenso en 2θ a 44.7° , y picos secundarios en 65.17° y 82.53° de acuerdo con la tarjeta 01-087-0722 de la base de datos del software Rigaku PDXL. La formación del óxido de hierro insoluble como la magnetita, se favorece principalmente por la oxidación del Fe^0 en condiciones anóxicas, por lo cual es un indicador de oxidación baja (Lefevre *et al.*, 2016). Así mismo, el pH natural de las aguas subterráneas ($\text{pH} > 6.1$) facilitan que se forme la capa superficial de óxido de hierro debido a que termodinámicamente es más favorable la pareja de $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ que $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$. Como se muestra en la Figura 7.1-10a, la magnetita formada es poca cristalina, su presencia influye en el mecanismo de eliminación de metales y controla la cinética de transferencia de electrones. La amplitud del pico correspondiente al Fe^0 indica la existencia de una fase amorfa de hierro mal ordenada en la muestra. Estos resultados son similares a los trabajos reportados por Chen *et al.* (2018) y Liu *et al.* (2017). En la muestra nFe^0 -CMC, es difícil identificar tanto los picos del Fe^0 como de la magnetita (Figura 7.1-10c) como consecuencia del recubrimiento amorfo que tiene este polímero sobre la superficie del hierro (Liu *et al.*, 2016; Lin *et al.*, 2010), debido a que las moléculas de CMC al adsorberse en la superficie de las nanopartículas las encapsulan (He *et al.*, 2007).

Tanto la magnetita como el Fe^0 son ferromagnéticos por lo que se comportan como partículas magnéticas. Las fuerzas magnéticas atractivas entre las nanopartículas provocan su agregación, como se observó en las micrografías de la sección anterior (ver Figura 7.1-1). Esto puede tener consecuencias en la movilidad de las partículas como se muestra en la siguiente sección.

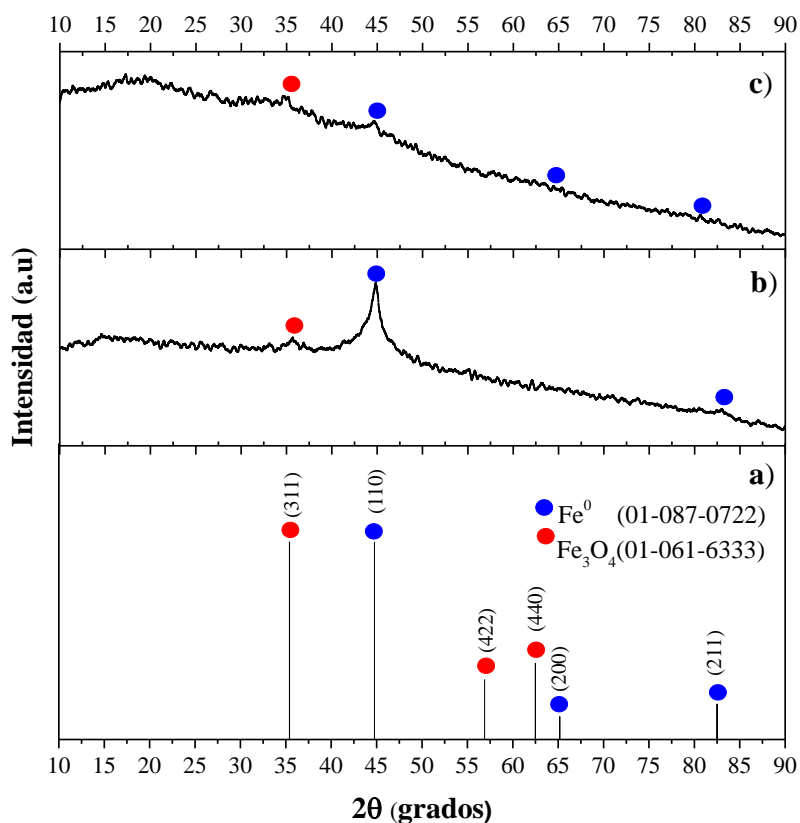


Figura 7.1-10 Difracción de Rayos X de las muestras con y sin recubrimiento: a) patrones de difracción estándar de Rayos X del Fe y la magnetita de acuerdo con la base de datos del software Rigaku PDXL; b) $n\text{Fe}^0$ y c) $n\text{Fe}^0\text{-CMC}$.

En la Figura 7.1-11a se muestra los patrones de difracción para las muestras con recubrimiento a base de CaCO_3 . Similar al anterior, se incluye el patrón de difracción de las $n\text{Fe}^0$ originales (sin recubrimiento) y la ubicación de los picos de difracción para la identificación de las fases cristalinas. En los materiales con recubrimiento es posible aún identificar el pico de difracción del hierro de valencia cero, lo cual es importante para la aplicación de estos materiales en medios porosos, se asegura que el mecanismo de eliminación de contaminantes sea principalmente la reducción, puesto que al oxidarse Fe^{2+} a Fe^{3+} (óxidos férricos, hidróxidos y oxihidróxidos) se forman nuevas fases cristalinas con alta capacidad de sorción y propiedades de coagulación. El grado de oxidación durante el proceso de formación del recubrimiento es evaluado más adelante. En las muestras con recubrimiento es posible identificar la fase cristalina de calcita (CaCO_3) en 2θ a 30.18° de acuerdo con la tarjeta de identificación 01-080-327 (Figura 7.1-11 c y d). Comparando las muestras $n\text{Fe}^0\text{-}$

CaCO_3 con la muestra $n\text{Fe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$, es posible identificar que, en la muestra lavada (Figura 7.1-11d), el pico de difracción asociado con la calcita es menos intenso, esto está posiblemente relacionado a que, en el proceso de lavado, parte de la calcita que precipitó en la superficie de las partículas de hierro, fue removida. De manera particular, los picos de difracción de la magnetita son más intensos en la muestra recubierta de CaCO_3 sin lavar. No es clara la razón de este efecto, posiblemente se puede atribuir a el manejo de la muestra (mayor tiempo de almacenamiento).

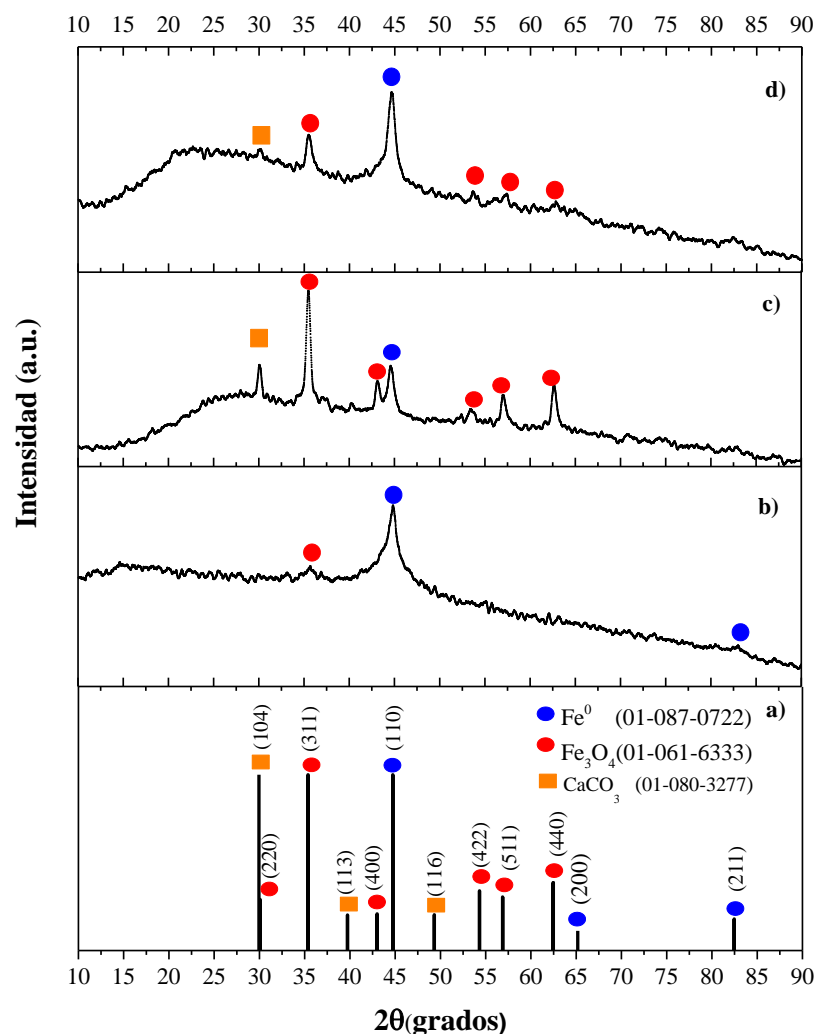


Figura 7.1-11 Difracción de Rayos X de las muestras sin recubrir y recubiertas con CaCO_3 : a) patrones de difracción estándar de Rayos X del Fe, magnetita y calcita de acuerdo con la base de datos del software Rigaku PDXL; b) $n\text{Fe}^0$; c) $n\text{Fe}^0\text{-CaCO}_3$ y d) $n\text{Fe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$.

Finalmente, el espectro de difracción de las muestras recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aparecen en la Figura 7.1-12. Similar a las muestras recubiertas con CaCO_3 , el pico de difracción relacionado con hierro de valencia cero se mantiene. Es posible identificar una nueva fase cristalina, relacionada al recubrimiento, correspondiente a la portlandita ubicados en 2θ a 18.01 , 28.67 y 34.1° ($n\text{Fe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2$). Respecto a los óxidos de hierro, $n\text{Fe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-L}$ (Figura 7.1-12d) muestra además de los picos de difracción relacionados a la magnetita (Fe_3O_4), también aparecen los de un hidróxido (Fougerita, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$). La formación de Fougerita puede ser atribuido a que la portlandita es más soluble que la calcita, y que en contacto con el agua las nanopartículas quedaron completamente descubiertas oxidándose más rápido.

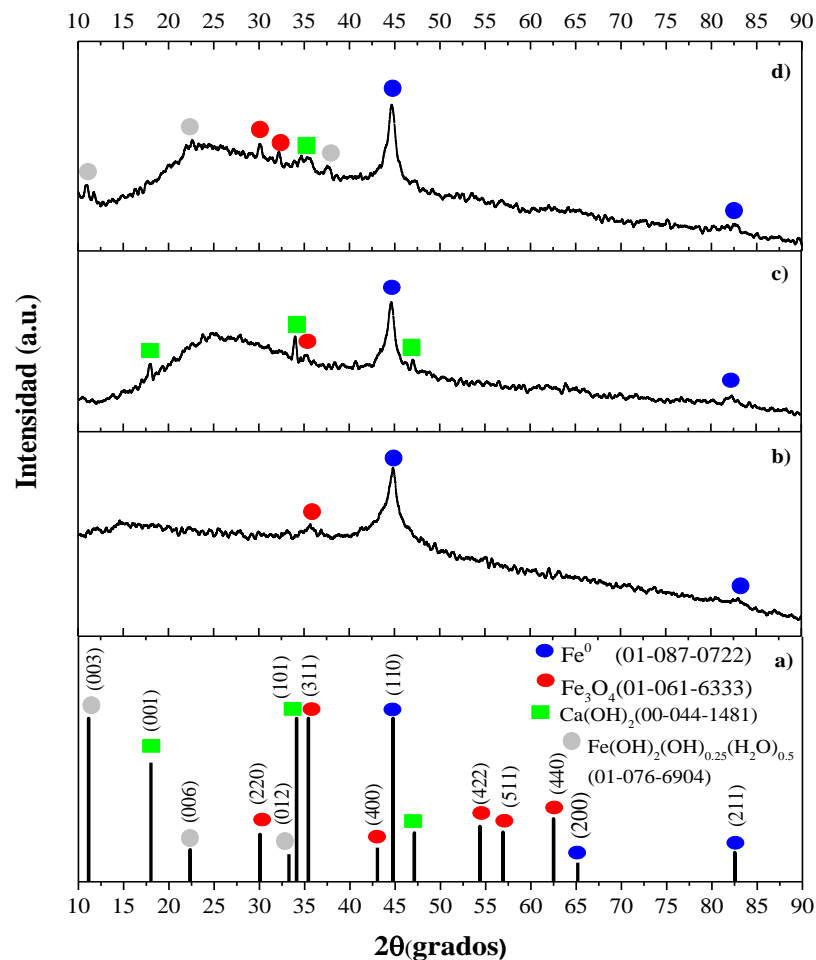


Figura 7.1-12 Difracción de Rayos X de las muestras sin recubrir y recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a) patrones de difracción estándar de Rayos X del Fe, magnetita y portlandita de acuerdo con la base de datos del software Rigaku PDXL; b) $n\text{Fe}^0$; c) $n\text{Fe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2$ y d) $n\text{Fe}^0\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-L}$.

Con la finalidad de cuantificar las fases cristalinas presentes en cada muestra y poder correlacionar el contenido de cada fracción con los cambios químicos que sufre la nFe^0 durante la formación del recubrimiento, los patrones de difracción de las muestras fueron analizados mediante el método RIR, por sus siglas en inglés Reference Intensity Ratio. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 7.1-3. Las nFe^0 están compuesta de 60% y 40% de Fe^0 y Fe_3O_4 , respectivamente, lo cual coincide con lo reportado en estudios previos, donde el contenido de hierro de valencia cero de nanopartículas sintetizadas por vía húmeda puede estar entre 30 y 70%, y el resto puede corresponder a la magnetita (Reinsch *et al.*, 2010).

El porcentaje de hierro de valencia cero se reduce para todas las muestras con recubrimiento, y de manera consecuente, la concentración del óxido de hierro (magnetita) aumenta. Para la muestra nFe^0 -CMC, el contenido de magnetita es de los más altos de las muestras evaluadas, con lo que se evidencia que es un recubrimiento que no mantiene la reactividad de las nFe^0 . Esto puede ser atribuido a que el recubrimiento con CMC no cubre de manera uniforme a las nanopartículas, como se ha reportado anteriormente (Lin *et al.*, 2010). Respecto a las muestras recubiertas con CaCO_3 , la muestra sin lavar presenta una mayor proporción tanto de magnetita como de calcita. Esto cambia después de proceso de lavado, donde el contenido de calcita disminuye de 23% a 9%. Un resultado similar se presenta para las muestras recubiertas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde el contenido de portlandita disminuye de 26% a 16% después del lavado, resultado de la disolución parcial de los recubrimientos.

Tabla 7-3 Porcentajes de fases cristalinas de las muestras obtenidas mediante la Relación de Intensidad de Referencia.

Muestra	% de fases cristalinas				
	Fe^0	Magnetita Fe_3O_4	Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calcita CaCO_3	Fougerita $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
nFe^0	60.17	39.82	NA	NA	---
nFe^0 -CMC	34.00	66.00	NA	NA	---
nFe^0 - CaCO_3 *	20.00	57.00	NA	23.00	---
nFe^0 - CaCO_3 -L	60.00	31.00	NA	9.60	---
nFe^0 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$	58.00	15.00	26.00	NA	---
nFe^0 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -L	71.00	11.30	16.80	NA	0.8

NA: No aplica, --- ausente. *Muestra con mayor tiempo de almacenamiento.

7.1.4 Potencial zeta

En la Figura 7.1-13 se muestra el potencial zeta de las partículas con y sin recubrimiento. Este parámetro fue evaluado a un pH de 7 (valor común de las aguas subterráneas) y fuerza iónica 1M. La carga de las partículas sin recubrir (nFe⁰) fue de -27.9 mV, carga similar a partículas comerciales (Crampon *et al.*, 2018). La carga superficial de nFe⁰ se debe a la capa de magnetita (40%) que se formó puesto que este óxido tiene punto isoeléctrico a pH de 6.45 (Mokadem *et al.*, 2017). Las partículas recubiertas con CMC (nFe⁰-CMC) fueron las más negativas (-38 mV) y estables ya que el valor fue mayor a ± 30 mV. En el caso de las partículas recubiertas con CaCO₃ y Ca(OH)₂, las cargas fueron inestables y parcialmente negativas. No obstante, las muestra de CaCO₃ tienen mayor carga negativa en comparación con las partículas recubiertas con Ca(OH)₂.

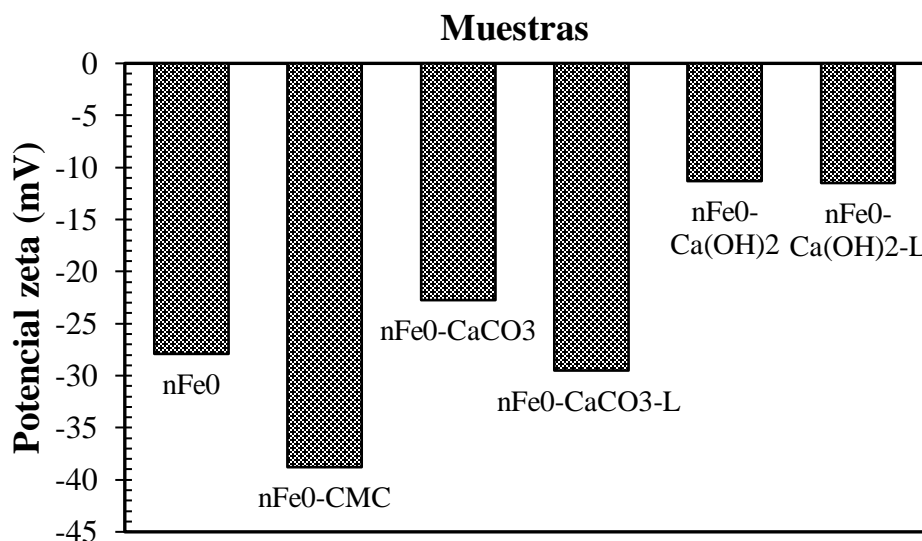
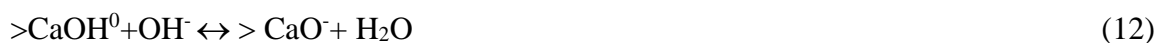


Figura 7.1-13 Potencial zeta de las partículas con y sin recubrimiento. Muestras con pH=7 y fuerza iónica de 1 mM con NaCl.

La carga superficial en los sólidos de CaCO₃ difiere en varios aspectos respecto a la de un óxi-hidróxido metálico (Al Mahrouqi *et al.*, 2017). Primeramente, el CaCO₃ es más soluble que los óxidos metálicos, por lo tanto, los iones Ca²⁺ y CO₃²⁻ de la superficie pueden liberarse a la solución o depositarse en la superficie de acuerdo a el pH de la solución y estos al ser absorbidos por la superficie pueden determinar la carga. Por otra parte, se ha reportado que la superficie del CaCO₃ puede formar los grupos superficiales ≡CO₃H⁰ así como el grupo ≡CaOH⁰ (Pokrovsky *et al.*, 2002; Pokrovsky *et al.*, 2000; Stipp *et al.*, 1994; Van Cappellen

et al., 1993). Estos grupos superficiales pueden involucrarse en equilibrios de protonación / desprotonación, generando tanto cargas positivas como negativas en su superficie de acuerdo con los equilibrios que aparecen en las Ecuaciones 12, 13 y 14.



Los grupos superficiales pueden interactuar con los productos de la disolución del mismo CaCO₃, (Heberling *et al.*, 2011; Stipp 1999; Van Cappellen *et al.*, 1993; Wolthers *et al.*, 2008) de acuerdo con las siguientes reacciones (Ecuaciones 15-17):



Dados los múltiples equilibrios involucrados en la superficie del CaCO₃, es difícil atribuir la carga superficial a una funcionalidad en específico. De hecho, la literatura científica documenta una gran variación en lo reportado como punto isoelectrico del CaCO₃, encontrando valores de pH desde 5.4 hasta 11 (Kasha *et al.*, 2015; Mihajlović *et al.*, 2009; Somasundaran & Agar, 1967). Con base en las mediciones realizadas, la carga promedio del CaCO₃ en el recubrimiento de las nFe⁰ tiene una carga parcial negativa, sin embargo, esto puede cambiar en función de la composición de la solución durante las pruebas realizadas.

Respecto a la carga superficial del Ca(OH)₂, existe un mayor efecto dado que es más soluble. Por lo tanto, la carga superficial depende de la cantidad de los productos de la disolución. También de la ionización de los grupos funcionales (OH⁻) de la superficie de la portlandita. De acuerdo con Stumm (1992) y Dongshuai (2016), las posibles cargas en la superficie de la portlandita se muestran en la Ecuación 18 y 19 y surge debido a la protonación y desprotonación de los grupos hidroxilo.



De acuerdo con lo anterior, es complicado definir una carga superficial fija de los recubrimientos puesto que se disuelven rápidamente, y los productos liberados de la disolución intervienen. Con base a los resultados de la Figura 7.1-13, las cargas parcialmente negativa de los recubrimientos con Ca(OH)₂ posiblemente se deba a la adsorción de los iones Ca²⁺ obtenidos de la disolución, catión que predomina a pH 7 (Hocine *et al.*, 2012) por lo que se reducen la intensidad de las cargas negativas. Mientras que la carga para los recubrimientos CaCO₃ posiblemente se deba a la absorción de iones CO₃²⁻.

Las cargas de las nanopartículas tienen implicaciones en la estabilidad y la movilidad en el ambiente puesto que los materiales de los acuíferos cómo es la arena generalmente tiene carga superficial negativa a pH > 2, carga de -40 mV se puede encontrar en las aguas subterráneas (Kumar *et al.*, 2017). Esto permite que puedan atraer materiales cargados positivamente o estos atraer ligando cargados negativamente.

7.2 Evaluación de movilidad de partículas mediante pruebas en columna de filtración

La movilidad de las nFe⁰ con y sin recubrimiento fueron evaluadas mediante pruebas en columna de filtración empacada de arena sílice. El desplazamiento de las partículas fue realizado mediante la medición de hierro en la solución a la salida de la columna, respecto a la concentración de nFe⁰ inyectadas inicialmente (C/C₀), generando curvas de ruptura del proceso de filtración en columna. Cabe mencionar que las partículas fueron inyectadas a la columna en forma de pulso, dispersando las partículas en agua desionizada. El volumen de inyección fue de un volumen de poro (VP, (volumen eluido que pasó por los espacios vacíos de la columna)). Posterior a la inyección de las partículas, la columna fue alimentada con agua desionizada, a un flujo que generara una carga hidráulica similar al que se puede tener en el agua subterránea.

En la Figura 7.2-1 se muestran la imagen de las columnas utilizadas en los experimentos de movilidad, después de pasar agua equivalente a 100 volúmenes de poro posterior a la

inyección de las partículas de hierro. Es posible identificar de manera visual la diferencia en desplazamiento de las partículas con distintos recubrimientos en comparación con la columna limpia, donde las arenas son de color blanco (Figura 7.2-1a). En la Figura 7.2-1b se observan las partículas sin recubrimiento ($n\text{Fe}^0$), la mayor parte de estas partículas fueron retenidas en la parte superior de la columna, a causa de la aglomeración entre partículas que con lleva a un incremento en el tamaño. También lo anterior se favoreció por que las partículas fueron atraídas por las arenas, resultados de la inestabilidad de cargas de las $n\text{Fe}^0$, y dado que su punto isoeléctrico es a pH de 8.3. Para la muestra $n\text{Fe}^0$ -CMC (Figura 7.2-1c), la columna aparece totalmente clara, evidenciando que ninguna partícula fue retenida en la columna. Esto lo podemos atribuir a la alta estabilidad coloidal que confiere el recubrimiento orgánico a las partículas de hierro. Sin embargo, a la salida de la columna, las partículas se encontraban ya oxidadas (debido a cambio de coloración de la solución, Figura 7.2-1d). Por lo tanto, este compuesto orgánico no mantiene la reactividad de las partículas, y reduce la eficiencia de remoción de contaminantes. Las partículas recubiertas con CaCO_3 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin lavar ($n\text{Fe}^0$ - CaCO_3 y $n\text{Fe}^0$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$), migraron a todo lo largo de la columna empacada, (Figura 7.2-1e y g), ya que se observó un cambio de color ligeramente café en comparación con la columna limpia (Figura 7.2-1a) y la muestra de $n\text{Fe}^0$ (Figura 7.2-1b), indicando la migración de las partículas, es decir, las partículas se desplazaron a mayor profundidad. Este comportamiento se debe a que se tiene mayor cantidad de recubrimiento (23% calcita y 26% portlandita), y posiblemente a la presencia de sólidos formados con nucleación homogénea. De manera particular para la muestra $n\text{Fe}^0$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -L (Figura 7.2-1h) fue posible observar un cambio de coloración de las partículas, de un color negro a naranja, además de que fueron retenidas mayormente en la parte superior de la columna. Esto es un indicio de que el recubrimiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se disuelve rápidamente, dejando expuesta a la partícula de hierro, la cual se oxidó rápidamente en contacto con el agua. La muestra $n\text{Fe}^0$ - CaCO_3 -L (Figura 7.2-1f) muestra una pequeña proporción de partícula retenida en la parte inferior, pero sin oxidación probablemente a que tenía menor porcentaje de recubrimiento (9.6% calcita) y al disolverse el recubrimiento las nanopartículas se aglomeraron o fueron atraídas por las arenas.

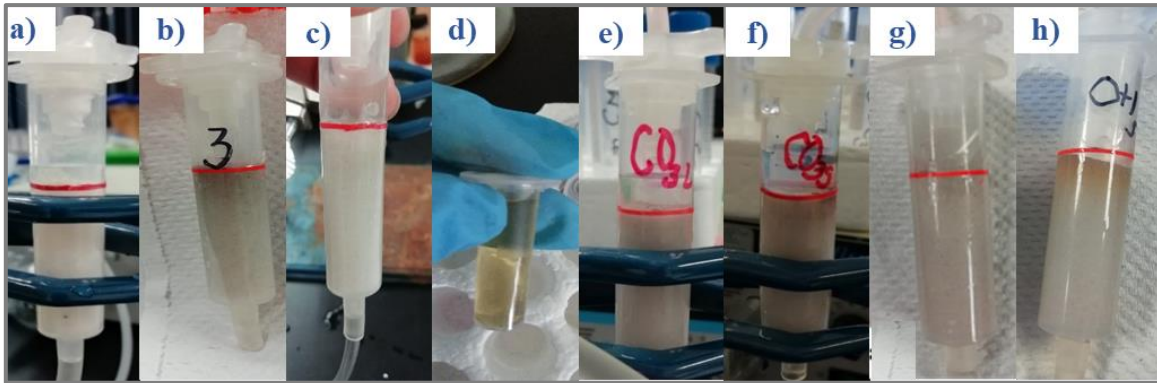


Figura 7.2-1 Columnas de filtración utilizadas para obtener los datos de C/C_0 y así evaluar la movilidad y la distancia máxima de las nanopartículas: a) columna limpia, b) nFe^0 , c) $\text{nFe}^0\text{-CMC}$ d) muestras de CMC después de un VP e) $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$, f) $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$, g) $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$ y h) $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2\text{-L}$.

En la Figura 7.2-2 se observan las curvas de rupturas de las pruebas de filtración en columna empacada de las partículas de hierro valencia cero con y sin recubrimiento. Como se puede ver en la Figura, durante los primeros volúmenes de poro se presenta un pulso de salida de las partículas. La relación máxima de C/C_0 de las muestras sin recubrir (nFe^0) fue de 0.05 y se observó que después de alcanzar ese valor las concentraciones de hierro a la salida de la columna se redujeron. Lo anterior se puede corroborar con la Figura 7.2.1a, donde se observa que la mayor proporción de nanopartículas fueron retenidas en la parte superior de la columna como resultado de la aglomeración y atracción por las arenas. La muestra que presentó el valor más alto de C/C_0 (0.3) fue la partícula que se recubrió con CMC. No obstante, este comportamiento en $\text{nFe}^0\text{-CMC}$ se debe a la rápida oxidación de las partículas después de que se inyectó agua en la columna y en la Figura 7.2-1d se muestra que en los primeros volúmenes de poro, las partículas parecen oxidadas debido a un cambio de color que no se observó en las muestras recubiertas con sales inorgánicas ($\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$). A pesar que las partículas con CMC aparentemente mostraron mayor movilidad debido a la relación C/C_0 y, a que no se observó partículas retenidas en la columna (Figura 7.2-1c), este polímero no mantiene la reactividad de las nanopartículas, como se discutió anteriormente, puesto que se oxidan rápidamente. La pérdida de la reactividad se debe a que el CMC no cubre de manera homogénea a las partículas (Liu *et al.*, 2016), y porque el polímero queda atrapado entre las arenas, dejando a las nFe^0 descubierta. Debido a la

desventaja anterior, durante su aplicación *in situ* las partículas recubiertas con CMC reducen la capacidad reductora del hierro valencia cero, impidiendo que sean utilizadas como tecnología reductora de remediación en una Evaluación de Riesgo Ambiental.

Por otra parte, las nanopartículas recubiertas con sales inorgánicas sin lavar ($\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$) muestran mayor movilidad en comparación con la muestra sin recubrir, y son las muestras que tienen la relación de C/C_0 más alta después de $\text{nFe}^0\text{-CMC}$. Este efecto puede estar relacionado a que se tiene mayor recubrimiento, 23% calcita y 26% portlandita para $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$, respectivamente. Por lo cual, en la Figura 7.2-2 se alcanza apreciar que después del pico más intenso (C/C_0) se tiene otro de menor intensidad. Incluso, en la Figura 7.2-1e y g se observó que las columnas que se utilizaron para evaluar su movilidad no tienen partículas retenidas en la parte superior de la columna en comparación con la muestra sin recubrir (nFe^0). Además, estos recubrimientos mantienen la reactividad de las nanopartículas ya que a la salida de la columna no se observaron muestras oxidadas como en la partícula recubierta con CMC. En el caso de $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ esta es la tercera muestra que tiene mayor relación de C/C_0 (0.66), así mismo es la que tiene menor porcentaje de recubrimiento (9.6 % calcita) por lo que en la Figura 7.2-1f se alcanzó observar una pequeña proporción de partícula en la parte superior de la columna. De la misma manera que $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$ en $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ también se tiene un color ligeramente café a lo largo de la columna, indicando movilidad de las nanopartículas en el medio poroso. La muestra $\text{nFe}^0\text{-(Ca(OH)}_2\text{-L)}$ tiene la menor relación de C/C_0 , el cual se debe a que tiene menor porcentaje de recubrimiento (16.80% portlandita), y como consecuencia de la rápida disolución de portlandita, es por eso que en la Figura 7.2-1h se muestran partículas oxidadas y retenidas en la parte superior de la columna.

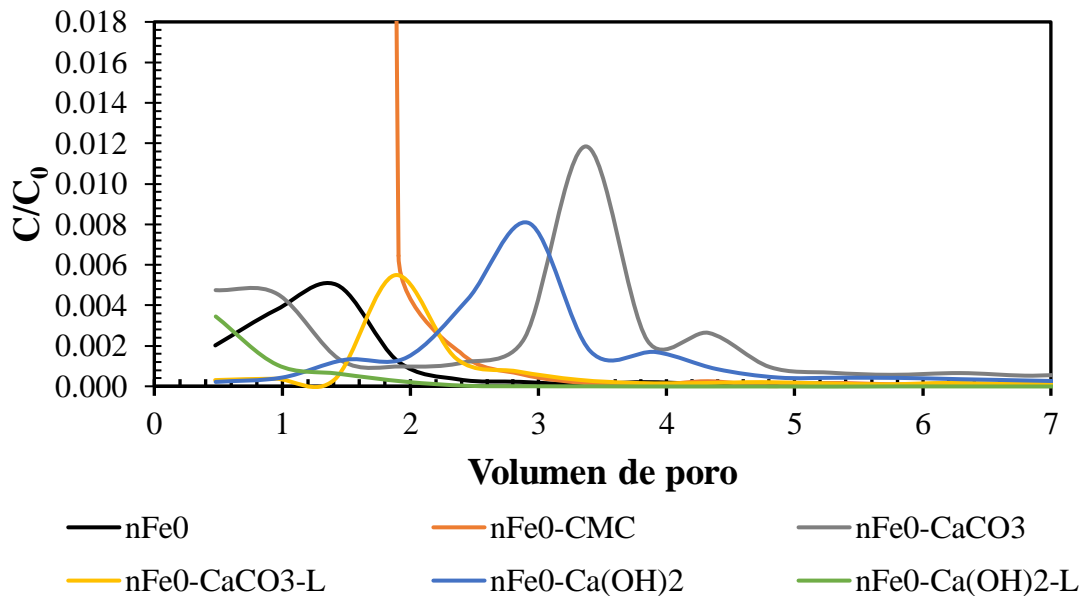


Figura 7.2-2 Curvas de rupturas de las partículas con y sin recubrimiento hasta 10 volúmenes de poro. Velocidad= 3×10^{-4} m/s, $[nFe^0]= 200$ mg/L, pH=7.

Para ilustrar la diferencia en movilidad entre las distintas partículas evaluadas, en la Figura 7.2-3 se presenta la masa de hierro (acumulada), a la salida de la columna para los primeros 7 volúmenes de poro. Cabe mencionar que no se incluyen los datos para la muestra de nFe⁰-CMC y nFe⁰-Ca(OH)₂-L debido a que dichas muestras se oxidaron dentro de la prueba de columna, como se observó en la Figura 7.2-1d y h. La salida de masa nFe⁰ fue del 0.70%, con lo que se corrobora que las partículas se aglomeraron y su tamaño aumento. Esto impidió su desplazamiento mayor profundidad y, que no se detectaran concentraciones de hierro altas. Otro factor que redujo la movilidad de las nanopartículas en el medio poroso fueron las cargas superficiales de las nanopartículas, ya que a pH neutro son parcialmente negativas, y estas son atraídas por las arenas por lo que en la Figura 7.2-1b se observa que la mayor proporción de las partículas fueron retenidas en la parte inferior de la columna. Las desventajas anteriores limitan su uso para la remediación de acuíferos profundos ya que una vez que son inyectadas reducen su movilidad y, por lo tanto, la eficiencia de eliminación. Para la muestra nFe⁰-CaCO₃ y nFe⁰-CaCO₃-L la salida de hierro fue del 11.50% y 0.51%, respectivamente. En el caso de nFe⁰-CaCO₃ como se ha discutido anteriormente tiene la mayor proporción de recubrimiento (23% calcita) lo cual favorece que puedan desplazarse a mayor profundidad

en la columna. La muestra recubierta con Ca(OH)₂ sin lavar (nFe⁰-Ca(OH)₂) alcanzó un porcentaje de Fe a la salida de la columna del 1.148% puesto que fue la muestra que tenía mayor recubrimiento de portlandita (26%). No obstante, no mostró un comportamiento similar a nFe⁰-CaCO₃, ya que la portlandita es más soluble que la calcita, y una rápida disolución evita que puedan desplazarse a mayor distancia pues las nanopartículas quedan completamente descubiertas. De acuerdo con la Figura 7.2-3, nFe⁰, nFe⁰-CaCO₃-L y nFe⁰-Ca(OH)₂ tienen el mismo comportamiento con respecto a la acumulación de Fe a la salida de la columna, se observa que la masa de hierro que se sale son fracciones muy pequeñas en comparación con nFe⁰-CaCO₃, donde se muestra una mayor pendiente y por lo tanto, mayor cantidad de masa de Fe a la salida de la columna. Aunque los porcentajes de hierro de las muestras son una fracción muy pequeña es la parte donde las partículas son más móviles y se observa en la Figura 7.2-2. No obstante, nFe⁰-Ca(OH)₂ y nFe⁰-CaCO₃ tuvieron el mayor porcentaje de salida de Fe en comparación con las nanopartículas sin recubrir. De manera general, se puede concluir que las partículas recubiertas con sales inorgánicas ayudan a que las nanopartículas tengan mayor desplazamiento. Más adelante se explica detalladamente que tipo de interacción puede estar ocurriendo entre las nanopartículas recubiertas con sales inorgánicas y las arenas.

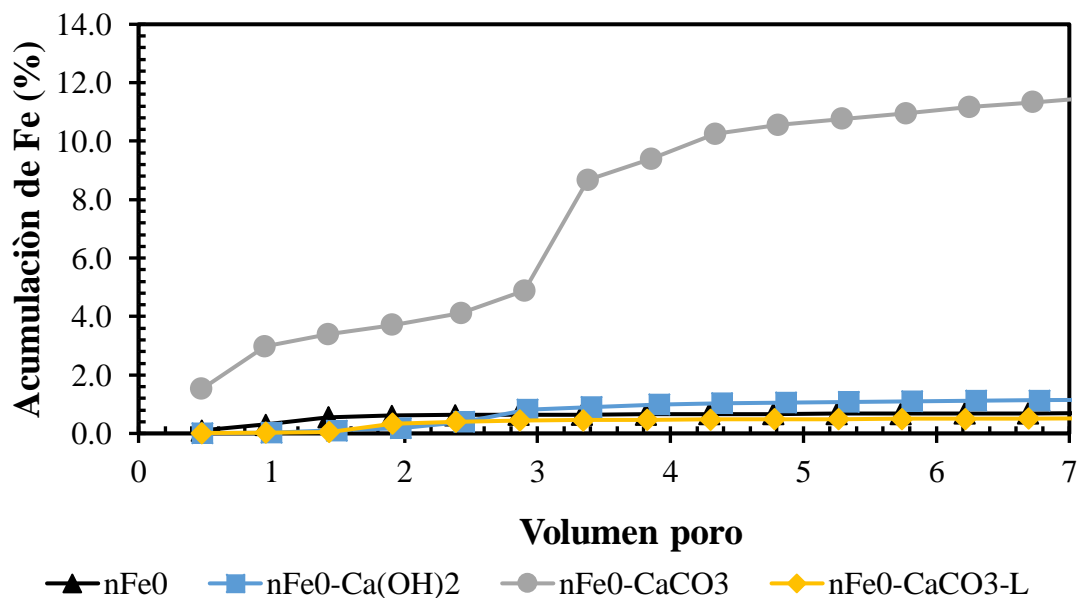


Figura 7.2-3 Curvas de acumulación de masa de Fe a la salida de la columna de las partículas cubiertas y sin recubrir.

Con base en la Figura 7.2-2, la mayor parte de las partículas salen en los primeros 7 volúmenes de poros, posterior a esto, la concentración de hierro a la salida de la columna disminuyó. En la Figura 7.2-4 se muestra el detalle de la salida de las partículas de hierro a volúmenes de poro superiores a 7. Conforme la columna se siguió alimentando con agua, fue posible identificar partículas que seguían saliendo en algunas de las muestras en proporciones muy pequeñas (Figura 7.2-4a). Este comportamiento es evidente en la Figura 7.2-4b, donde se puede ver que la muestra nFe^0 aumenta la acumulación de Fe (0.88%). Sin embargo, al no ser partículas recubiertas, la acumulación de masa de Fe reportada posiblemente es partícula oxidada. También se puede observar en la Figura 7.2-4a que la relación C/C_0 en $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ aumenta y disminuye, caso contrario con $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$, donde la relación de C/C_0 se comporta de una manera descendiente. El comportamiento anterior se relaciona con la acumulación de masa de hierro a la salida de la columna (Figura 7.2-4b) dado que para $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ y $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ se tienen valores de 12.48% y 0.54%, respectivamente. La muestra $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ tiene una pendiente positiva, mientras que $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$ se mantiene constante el porcentaje de hierro a la salida de la columna (zoom de Figura 7.2-4b). De acuerdo a estos datos, es posible identificar que $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ continúan moviéndose en la columna, en comparación con $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$ ya que la acumulación de masa de Fe fue de 1.16%.

Los resultados anteriores pueden relacionarse con acumulación de Ca a la salida de la columna como se muestra en la Figura 7.2-5. La masa de Ca aumenta lentamente en $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$ debido a que se tiene mayor porcentaje de recubrimiento (23% calcita), así como de masa de Fe a la salida de columna (Figura 7.2-4b), y esto no sucede para la $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$. También, la presencia de calcio a la salida de la columna es un indicio de que las partículas fueron recubiertas por estas sales inorgánicas. El aumento de masa de Ca se debe principalmente a la disolución parcial del recubrimiento, el cual se puede relacionar con acumulación de masa de Fe a la salida de la columna, tal es el caso de $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$. A pesar que en las muestras $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ y $\text{nFe}^0\text{-Ca(OH)}_2$ la masa de Ca siguió aumentado lentamente, en la primera muestra la masa de Fe se detectó en proporciones muy pequeñas (Figura 7.2-4b). Esto posiblemente se relaciona con la cantidad de recubrimiento presente en la muestra, pues se retiró parte del recubrimiento cuando fue lavada. Sin embargo, después

de 30 volúmenes de poro la acumulación de masa de hierro en nFe⁰-Ca(OH)₂ fue constante, pero en las posteriores mediciones no se detectó hierro puesto que la portlandita es más soluble que la calcita y las nanopartículas quedaron descubiertas.

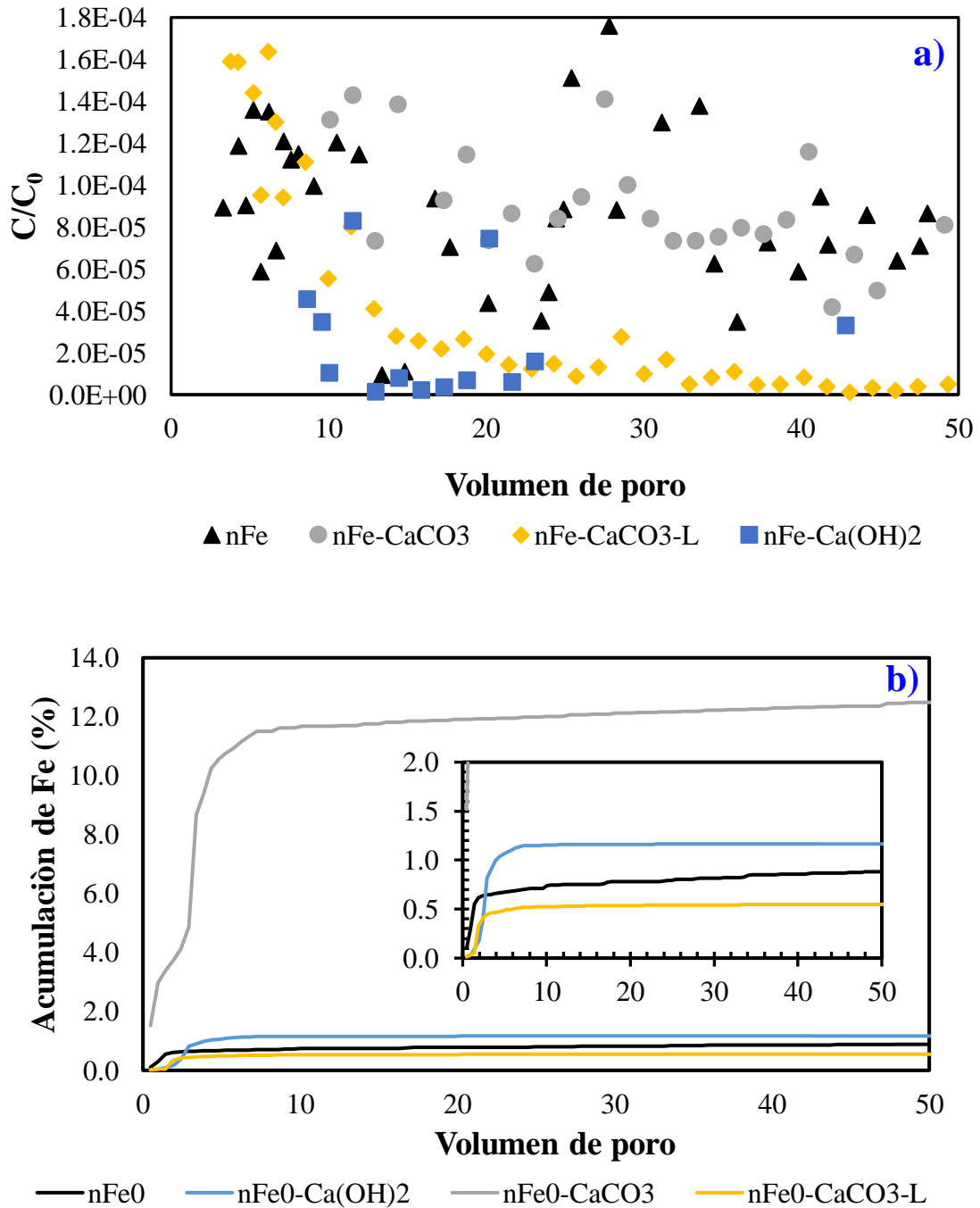


Figura 7.2-4 Curvas de rupturas (a) y de acumulación de masa de Fe (b) a la salida de la columna de las partículas cubiertas y sin recubrir hasta 50 volúmenes de poro. Velocidad= 3×10^{-4} m/s, $[nFe^0]= 200$ mg/L y pH=7.

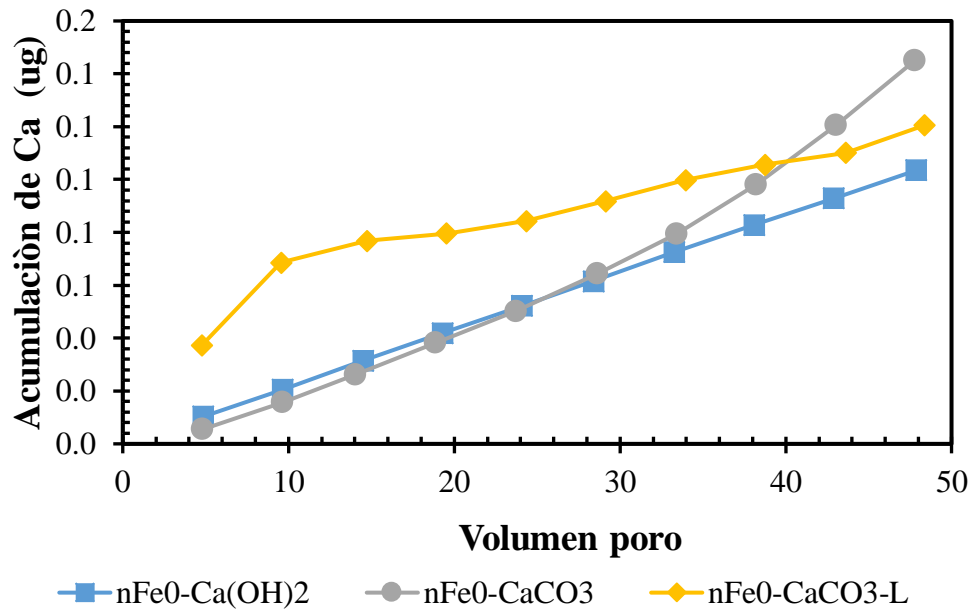


Figura 7.2-5 Curvas de acumulación de Ca a la salida de la columna hasta 50 volúmenes de poro.

En resumen, de acuerdo con los resultados obtenidos de la curva de ruptura (Figura 7.2-2) y la de acumulación de masa de Fe y Ca (Figura 7.2-4 y 7.2), un recubrimiento con menor solubilidad y en mayor cantidad puede ser una alternativa para mejorar la movilidad de las nanopartículas en medios porosos saturados. Por lo que el mayor desplazamiento en la columna fue la nanopartícula recubierta con CaCO₃ sin lavar debido principalmente que la calcita es menor soluble que la portlandita.

A continuación, se explica el comportamiento de los recubrimientos inorgánicos con las arenas tomando como referencia la Figura 7.2-4 y 7.2-5. Así mismo en la Figura 7.2-6 se hace un resumen de los parámetros que se midieron a la salida de la columna (C/C₀, concentraciones detectadas muy bajas, y concentraciones de Ca de hasta 100 volúmenes de poro) de las muestras nFe⁰-CaCO₃ y nFe⁰-Ca(OH)₂. También en esta Figura se añadió el pH con la finalidad de tener un criterio más completo. A pesar de ello, es importante medir otras variables como es la conductividad, la masa de Fe y Ca de muestras individuales y grupos funcionales entre las nanopartículas y las arenas con la finalidad de entender detalladamente las interacciones de los recubrimientos inorgánicos con las arenas y proponer el mecanismo de movilidad en el medio poroso saturado. El Ca y el pH fueron medidos de muestras

compuestas de 10 mL. En las partículas con $CaCO_3$ (Figura 7.2-6a) la relación de C/C_0 incrementó y decrementó conforme se inyectó agua. Además, aumentó la concentración de Ca y pH, resultado de la disolución parcial del $CaCO_3$. En el caso de $nFe^0-Ca(OH)_2$ se alcanzó la relación máxima de C/C_0 , y posteriormente después de 10 volúmenes de poro no se identificaron concentraciones de hierro y concentraciones de Ca bajas, indicando la rápida disolución del recubrimiento una vez que fueron inyectadas las nanopartículas en la columna, de modo que los recubrimientos con solubilidades menores favorecen la movilidad de las nanopartículas en el medio poroso.

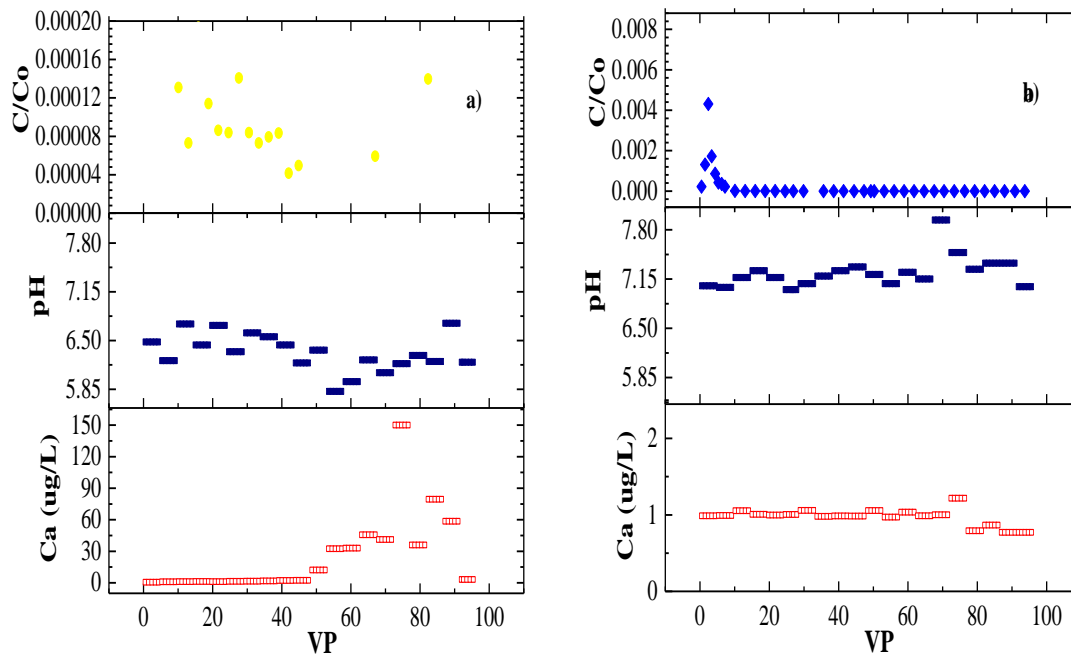


Figura 7.2-6 Parámetros medidos a la salida de la columna: C/C_0 , pH y Ca : a) nFe^0-CaCO_3 y b) $nFe^0-Ca(OH)_2$.

De acuerdo con datos de la Figura 7.2-6, en la Figura 7.2-7 se ilustra de manera general el comportamiento de las nanopartículas recubiertas de $CaCO_3$ con las arenas, estos se detallan en los siguientes cuatro pasos:

1. Disolución parcial del recubrimiento: cuando las partículas son inyectadas en el medio poroso, reaccionan con el agua, disolviéndose lentamente y liberando sus iones de acuerdo a la siguiente reacción: $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$.

2. Reemplazo de protones: los iones derivados de la disolución parcial del recubrimiento reemplazan los protones que están adsorbidos en la arena, quedando cargado positivamente. Los protones se liberan como consecuencia de la unión de iones metálicos. Este comportamiento se relaciona con los valores de pH de la Figura 7.2-6a, se observa que el pH se reduce conforme se pasó agua en la columna.
3. Neutralización de cargas: los grupos SiO⁻ son neutralizados con las cargas del catión del recubrimiento, ya sea por la disolución parcial o la atracción electrostática entre las arenas y las nanopartículas recubiertas, puesto que las partículas recubiertas con CaCO₃ muestran cargas parcialmente negativas (Figura 7.1-13).
4. Desplazamiento de las nanopartículas: conforme se disuelve el recubrimiento, las partículas se vuelven más pequeñas, esto permite que pueden desplazarse en el medio poroso. Por eso en la Figura 7.2-6a se observó un aumento de las concentraciones de Ca. De igual forma, la neutralización de las cargas de las arenas, evitan que las partículas posteriores sean atraídas por las arenas.

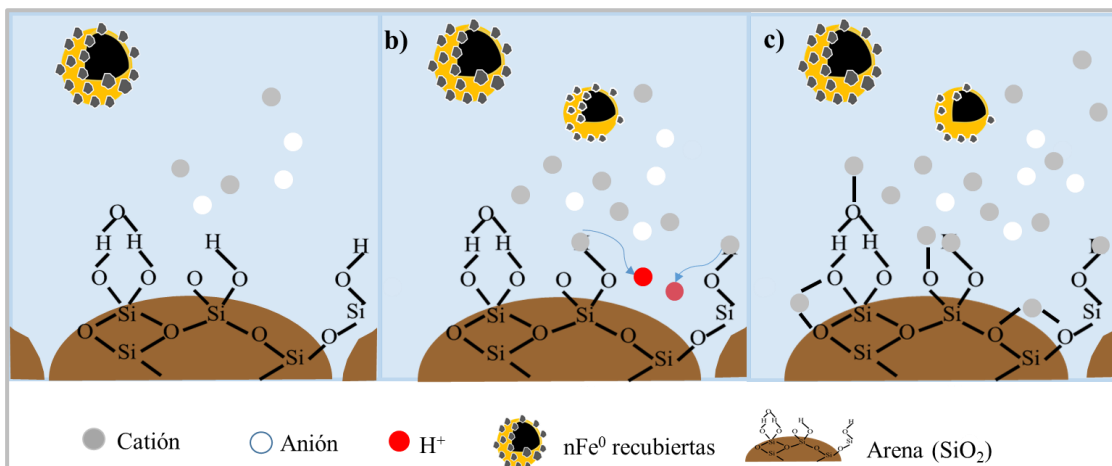


Figura 7.2-7 Comportamiento de las nanopartículas recubiertas con CaCO₃ en el medio poroso saturado: a) disolución parcial del recubrimiento, b) reemplazo de protones y c) neutralización de cargas.

7.2.1 Eficiencia de movilidad de acuerdo con modelos de filtración en columna.

Para evaluar el transporte (movilidad) y la distancia que pueden recorrer las partículas en un medio granular se utilizó la teoría de filtración coloidal. Para eso se usó la eficiencia de adhesión (α), variable que proporciona información de la interacción de la arena con las nanopartículas, pues considera los transporte por difusión, interceptación y sedimentación. La distancia máxima recorrida (L_T) indica el desplazamiento que las partículas pueden tener en un acuífero, puesto que considera las características de las arenas, y la retención del 99% ($C/C_0 = 0.001$) de las partículas en el medio poroso. La eficiencia de adhesión como la distancia máxima recorrida son parámetros cuantitativos que se determinaron a partir de la curva de ruptura mostrada en la Figura 7.2-2.

En la Tabla 7-4 se muestran los coeficientes de adhesión (α) como la distancia máxima recorrida (L_T) de las partículas con y sin recubrimiento. La muestra sin recubrimiento ($n\text{Fe}^0$) tiene el coeficiente de adhesión más alto (6.061) indicando interacción entre las nanopartículas y las arenas ya que el valor fue mayor a 2, y en la Figura 7.2-1b se puede observar este comportamiento (retención de partículas en el medio poroso). La distancia máxima fue de 0.052 m, resultado similar a las nanopartículas sintetizadas por Kumar *et al.* (2017), las cuales tenían una distancia de 0.04 m. Las partículas sintetizadas con CMC ($n\text{Fe}^0$ -CMC) tienen el valor de eficiencia de adhesión más bajo (0.236) en comparación con las demás muestras, el cual puede ser relacionado a un transporte más efectivo puesto que en la Figura 7.2-1c no se muestran partículas retenidas en la columna, y en la Figura 7.2-2 se tiene la relación de C/C_0 más alta. Sin embargo, en la Figura 7.2-1d se observaron partículas oxidadas en los primeros volúmenes de poro debido a un cambio de color durante el muestro. Con lo anterior se confirmó que los recubrimientos orgánicos no mantienen la reactividad de las nanopartículas y, por lo tanto, se reduce la capacidad reductora del núcleo. Kumar *et al.*, (2017) reportaron el coeficiente de adhesión de partículas recubierta con CMC igual a 0.11. Así mismo, la distancia máxima recorrida de $n\text{Fe}^0$ -CMC fue la más alta (0.67 m).

En relación con los recubrimientos inorgánicos, la eficiencia de adhesión para $n\text{Fe}^0$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $n\text{Fe}^0$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -L fue de 3.838 y 4.667, respectivamente. La muestra $n\text{Fe}^0$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -L es la segunda muestra con eficiencia de adhesión más alto y en la Figura 7.2-1h

se puede observar a las partículas retenidas y oxidadas en la parte superior de la columna puesto que fue la muestra con porcentaje de recubrimiento menor y porque su disolución fue más rápida que nFe⁰-Ca(OH)₂. También por eso la distancia máxima recorrida para nFe⁰-Ca(OH)₂ fue de 0.048 m mientras que para nFe⁰-Ca(OH)₂ de 0.057 m. El coeficiente de adhesión de nFe⁰-CaCO₃ fue de 3.486, mientras tanto para nFe⁰-CaCO₃-L de 3.847. La muestra nFe⁰-CaCO₃ tiene el menor valor de coeficiente de adhesión, es la mitad de la muestra sin recubrir (nFe⁰). Asimismo, es la muestra que tiene la mayor distancia recorrida máxima (0.062m) a causa de que se tiene mayor recubrimiento y fue la muestra en la que las partículas se desplazaron a mayor profundidad en la columna (en la Figura 7.2-1e se observó un color ligeramente café a lo largo de la columna en comparación con la columna limpia). Además, es la muestra en la que se detectó mayor Fe a la salida de la columna (Figura 7.2-4a) como masa de Ca (Figura 7.2-5). Por lo tanto, los resultados obtenidos a partir de las curvas de rupturas pueden ser relacionado de manera cuantitativas con la teoría de filtración coloidal pues considera la atracción entre partículas ya que durante el cálculo se consideran las fuerzas de VDW. Es por eso que parámetros utilizados (eficiencia de adhesión y distancia máxima recorrida) son utilizados como valores aproximados para evaluar el comportamiento que las nanopartículas pueden tener en un sitio contaminado.

Tabla 7-4 Parámetros adimensionales calculados para la eficiencia de adhesión y la distancia máxima de viaje de las partículas de acuerdo con las condiciones de C/C₀.

Muestra	Parámetros adimensionales									
	A _s	N _R	N _{pe}	N _{vdw}	N _{gr}	N _A	N _G	n ₀	α	L _T (m)
nFe ⁰	22.79	3.21x10 ⁻⁴	28600.00	2.43	8.88x10 ⁻⁴	0.256	1.87x10 ⁻⁴	0.009	6.061	0.052
nFe ⁰ -CMC	22.79	1.39x10 ⁻⁴	11943.40	2.43	2.38x10 ⁻⁵	1.467	2.87x10 ⁻⁵	0.017	0.236	0.677
nFe ⁰ -Ca(OH) ₂	22.79	2.08x10 ⁻⁴	17878.94	2.43	1.14x10 ⁻⁴	0.654	6.16x10 ⁻⁵	0.013	3.838	0.057
nFe ⁰ -Ca(OH)-L	22.79	2.17x10 ⁻⁴	18661.78	2.43	1.53x10 ⁻⁴	0.601	7.58x10 ⁻⁵	0.012	4.667	0.048
nFe ⁰ -Ca CO ₃	22.79	2.04x10 ⁻⁴	17580.63	2.43	9.16x10 ⁻⁴	0.677	5.10x10 ⁻⁵	0.013	3.486	0.062
nFe ⁰ -Ca CO ₃ -L	22.79	1.89x10 ⁻⁴	16328.86	2.43	9.09x10 ⁻⁴	0.785	5.87x10 ⁻⁵	0.013	3.847	0.053

Las condiciones utilizadas para esta ecuación fueron: $\epsilon = 0.48$, $\mu = 0.000891 \text{ Kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, $T = 298 \text{ K}$, $A = 1 \times 10^{-20} \text{ J}$, $d_c = 3.75 \times 10^{-4}$, $U = 3 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ y la densidad de la partícula se obtuvo a partir de la proporción de fases cristalinas calculadas en Rayos X.

7.3 Reactividad

La reactividad de $n\text{Fe}^0$ debe mantenerse sobre todo en las partículas más móviles para asegurar la eficiencia de reducción de contaminantes. Para afirmar que las $n\text{Fe}^0$ recubiertas con CaCO_3 conservaban su reactividad se utilizó al Cr(VI) como contaminante modelo, debido a que es más fácil detectarlo, y se eligió a $n\text{Fe}^0\text{-CaCO}_3\text{L}$ para llevar a cabo la prueba de reactividad porque tiene menor porcentaje de recubrimiento y así facilita su disolución durante el experimento.

En la Figura 7.3-1 se muestra la cinética de reducción del Cr(VI) con nanopartículas sin recubrir, recubiertas con CMC y recubiertas con CaCO_3 . Cabe mencionar que las partículas utilizadas son recién sintetizadas, y no han pasado por la columna empacada, ya que solo se busca identificar si después de la formación del recubrimiento, aún se mantiene la reactividad de las partículas. Las $n\text{Fe}^0$ y $n\text{Fe}^0\text{-CMC}$ reducen casi instantáneamente al cromo, alcanzando valores de 73 y 54% de eficiencia, respectivamente. Las partículas recubiertas con CaCO_3 tienen un comportamiento inicial similar a las $n\text{Fe}^0\text{-CMC}$, con una reducción de 50% de cromo. Posteriormente, tanto para la muestra $n\text{Fe}^0$ y la $n\text{Fe}^0\text{-CMC}$, la reducción de hierro continua, hasta llegar a una eficiencia de reducción de aproximadamente de 80% para ambos materiales. Sin embargo, esto no sucede para la muestra recubierta con CaCO_3 . Este fenómeno se puede atribuir que probablemente el recubrimiento impide que se lleve a cabo una reducción directa con el Fe^0 , resultado de la baja solubilidad que tiene la calcita. Al no quedar expuesto el núcleo de la partícula, posiblemente el Cr(VI) quedó adsorbido en el recubrimiento, estos resultados confirman que el CaCO_3 puede mantener la reactividad de las $n\text{Fe}^0$ mientras se mueven en el medio poroso, es decir, evitará que el núcleo se siga oxidando y así mantener su capacidad reductora. Se ha reportado anteriormente que el Cr(VI) es reducido a una forma menos soluble por el núcleo de hierro de valencia cero mediante la donación de electrones (Li *et al*, 2017), debido al potencial estándar de -0.44V (Ecuación 18). La transferencia de electrones directa desde la superficie de $n\text{Fe}^0$ es debido a los defectos de la capa de óxido del Fe, el cual se comporta como una barrera física. El mecanismo es favorecido porque el Cr (VI) tiene un potencial de reducción estándar mucho más positivos que el hierro (Ecuación 19). Por lo que el potencial estándar de la ecuación general es positivo (Ecuación 20), indicando que es favorable la reducción directa del Cr (VI).

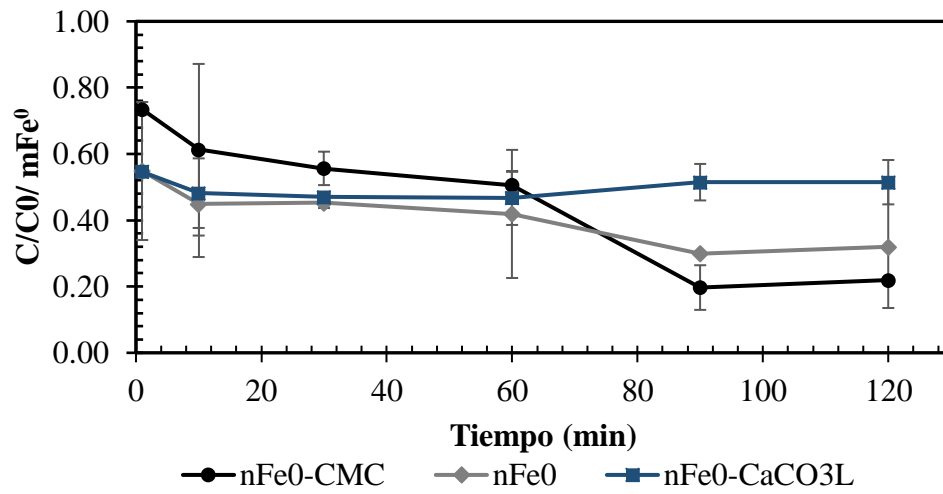
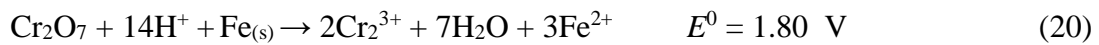


Figura 7.3-1 Cinética de reducción del Cr(VI) con partículas sin recubrir, recubiertas nFe⁰-CMC, nFe⁰-CaCO₃-L y nFe⁰.



8 CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se realizó un avance significativo en distintos aspectos del proyecto global, desde definir las mejores estrategias de síntesis de las nanopartículas de hierro, validar la metodología de la formación del recubrimiento de las partículas de hierro y el estudio del efecto del recubrimiento en la movilidad de las partículas. Respecto a las condiciones de síntesis de nanopartículas de hierro, la concentración de 2 g Fe/L logró aumentar la cantidad de partículas, y de tamaños promedios en rango nanométrico, por lo que se tiene más área de superficie específica. La composición de las nanopartículas sin recubrir fue de 60% hierro de valencia cero y 40% magnetita. La metodología de formación del recubrimiento promueve mecanismos de precipitación tanto en la superficie de la partícula de hierro, como en el bulk de la solución. Mediante caracterización de microscopía electrónica fue posible identificar el recubrimiento, así como su eficiencia para evitar la aglomeración típica de las nanopartículas de hierro de valencia cero sin recubrir. Fue posible evaluar la movilidad de las partículas mediante pruebas en columna. Las partículas recubiertas tuvieron una mayor movilidad que las partículas sin recubrir. Las partículas recubiertas con CaCO_3 ($\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3$) mostraron mayor movilidad en la columna. Lo anterior se corroboró porque el coeficiente de adhesión fue menor y la distancia máxima recorrida fue la más alta de todas las muestras. La partícula sin recubrir fue reactiva al disminuir hasta en un 90% el contaminante modelo, y $\text{nFe}^0\text{-CaCO}_3\text{-L}$ un 50% debido a la baja solubilidad de la calcita, esto puede ser un indicio de que el recubrimiento mantiene la reactividad de las nanopartículas. Los recubrimientos inorgánicos pueden ser una alternativa para sustituir los orgánicos durante aplicación *in situ* porque mantienen la reactividad y un recubrimiento uniforme y completo puede aumentar la movilidad de las nanopartículas en el medio porosos saturado.

9 PERSPECTIVAS

Para evitar la rápida oxidación del hierro de valencia cero se recomienda sintetizar con una solución menos polar.

Estudiar la química del agua representativa de los acuíferos (materia orgánica, fuerza iónica, etc.) en el efecto de la movilidad de los recubrimientos con la finalidad de evaluar su comportamiento e interacciones.

Optimizar el método de precipitación para tener un recubrimiento solo con nucleación heterogénea y que cubra a las nanopartículas de forma uniforme y completa y así obtener una mayor movilidad.

Cambiar el medio poroso de las columnas con un sustrato de un acuífero real. Dado que al tener diferentes materiales y tamaños de granos el comportamiento será más aproximados a condiciones reales.

Evaluar la reactividad de las nanopartículas recubiertas a la salida de la columna y de manera individual los recubrimientos para así determinar los mecanismos de eliminación de contaminantes.

Para establecer el mecanismo de interacción de las nanopartículas con las arenas es necesario determinar los grupos funcionales de las nanopartículas recubiertas como el de las arenas después de terminar las pruebas de filtración. Medir las concentraciones de Ca y Fe, así como la conductividad a diferentes profundidades de la columna y en la salida.

10 REFERENCIAS

- Aguilar Ibarra, A. (2010). *Calidad del agua. Un enfoque multidisciplinario*. México: UNAM, Instituto de Investigaciones Económicas. 308 p.
- Al Mahrouqi, D., Vinogradov, J., & Jackson, M. D. (2017). Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Advances in colloid and interface science*, 240, 60-76.
- Basnet, M., Ghoshal, S., & Tufenkji, N. (2013). Rhamnolipid biosurfactant and soy protein act as effective stabilizers in the aggregation and transport of palladium-doped zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 47(23), 13355–13364.
- Bennett, P., He, F., Zhao, D., Aiken, B., & Feldman, L. (2010). In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 116(1–4), 34–46.
- Ben-Moshe, T., Dror, I., & Berkowitz, B. (2010). Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere*, 81(3), 387-393.
- Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar, M., & Simunek, J. (2002). Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water resources research*, 38(12), 63-1.
- Brezonik, P., & Arnold, W. (2011). *Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems*. OUP USA.
- Canada (2017). *Groundwater Contamination*. Recuperado el 13 de septiembre del 2018 de <https://www.ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=En&n=6A7FB7#sec1>.
- Chen, S., Bedia, J., Li, H., Ren, L. Y., Naluswata, F., & Bolver, C. (2018). Nanoscale zero-valent iron@ mesoporous hydrated silica core-shell particles with enhanced dispersibility, transportability and degradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal*, 343, 619-628.
- CONAGUA (2018). Estadísticas del Agua en México, edición 2018. Comisión Nacional del Agua.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- CNDH (2018). Estudio sobre protección de ríos, lagos y acuíferos desde la perspectiva de los derechos humanos. Comisión Nacional de los Derechos Humanos. 41 p. Recuperado el 26 de noviembre del 2019 de: https://www.cndh.org.mx/sites/all/doc/Informes/Especiales/SINTESIS_ESTUDIO_RIOS_LAGOS_ACUIFEROS.pdf.
- Crampon, M., Hellal, J., Mouvet, C., Wille, G., Michel, C., Wiener, A., ... & Ollivier, P. (2018). Do natural biofilm impact nZVI mobility and interactions with porous media? A column study. *Science of the Total Environment*, 610, 709-719.
- Crane, R. A., & Scott, T. B. (2012). Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of hazardous materials*, 211, 112-125.

- Crittenden (2005). *Water treatment: Principles and Design*. 2da edición, Wiley. 1925 p.
- Cundy, A. B., Hopkinson, L., & Whitby, R. L. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the total environment*, 400(1-3), 42-51.
- DGGIMAR (2016). *Programa nacional de remediación de sitios contaminados*. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. SEMARNAT. Recuperado el 20 de noviembre de 2019 de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/387622/Programa_Nacional_Remediacion_Sitios_Contaminados.pdf
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. & Williams, R. (1995). *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation*. Butterworth-Heinemann.
- Farhat, S. K., de Blanc, P. C., Newell, C. J., & Gonzales, J. R. (2011). *SourceDK Remediation Timeframe Decision Support System, User's Manual*. Developed for the Air Force Center for Engineering and the Environment (AFCEE) by GSI Environmental Inc., Houston, Texas. Recuperado el 9 de febrero del 2020 de: <https://www.gsi-net.com/en/software/free-software/sourcedk/sourcedk-users-manual/file.html>
- Grieger, K. D., Fjordbøge, A., Hartmann, N. B., Eriksson, E., Bjerg, P. L., & Baun, A. (2010). Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3-4), 165-183.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., & Roberts, C. B. (2007). Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(1), 29-34.
- Heberling, F., Trainor, T. P., Lützenkirchen, J., Eng, P., Denecke, M. A., & Bosbach, D. (2011). Structure and reactivity of the calcite-water interface. *Journal of colloid and interface science*, 354(2), 843-857.
- Hocine, T., Amiri, O., Ait-Mokhtar, A., & Pautet, A. (2012). Influence of cement, aggregates and chlorides on zeta potential of cement-based materials. *Advances in cement research*, 24(6), 337-348.
- Hosseini, S. M., & Tosco, T. (2013). Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. *Water research*, 47(1), 326-338.
- Hu, Y. B., Zhang, M., Qiu, R., & Li, X. Y. (2018). Encapsulating nanoscale zero-valent iron with a soluble Mg (OH)₂ shell for improved mobility and controlled reactivity release. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(6), 2517-2526.
- Hu, Y. B., & Li, X. Y. (2018a). Influence of a thin aluminum hydroxide coating layer on the suspension stability and reductive reactivity of nanoscale zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 554-564.
- Hua, Y., Wang, W., Huang, X., Gu, T., Ding, D., Ling, L., & Zhang, W. xian. (2018). Effect

- of bicarbonate on aging and reactivity of nanoscale zerovalent iron (nZVI) toward uranium removal. *Chemosphere*, 201, 603–611.
- Hubbard, C. R., & Snyder, R. L. (1988). RIR-measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffraction*, 3(2), 74-77.
- Huber, D. L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1(5), 482-501.
- Jada, A., Akbourn, R. A., & Douch, J. (2006). Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere*, 64(8), 1287-1295.
- Jiemvarangkul, P., Zhang, W. X., & Lien, H. L. (2011). Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chemical Engineering Journal*, 170(2–3), 482–491.
- Kasha, A., Al-Hashim, H., Abdallah, W., Taherian, R., & Sauerer, B. (2015). Effect of Ca²⁺, Mg²⁺ and SO₄²⁻ ions on the zeta potential of calcite and dolomite particles aged with stearic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 290-299.
- Kanel, S. R., Goswami, R. R., Clement, T. P., Barnett, M. O., & Zhao, D. (2008). Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Environmental Science & Technology*, 42(3), 896–900.
- Kumar, N., Labille, J., Bossa, N., Auffan, M., Doumenq, P., Rose, J., & Bottero, J. Y. (2017). Enhanced transportability of zero valent iron nanoparticles in aquifer sediments: surface modifications, reactivity, and particle traveling distances. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9269–9277.
- Lefevre, E., Bossa, N., Wiesner, M. R., & Gunsch, C. K. (2016). A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities. *Science of the Total Environment*, 565, 889-901.
- Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., & Barrios-Pina, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510-521.
- Li, T. T., Liu, Y., Qi, S. C., Liu, X. Q., Huang, L., & Sun, L. B. (2018). Calcium oxide-modified mesoporous silica loaded onto ferrihydrite core: Magnetically responsive mesoporous solid strong base. *Journal of Colloid and Interface Science*, 526, 366–373.
- Li, J., Zhang, X., Sun, Y., Liang, L., Pan, B., Zhang, W., & Guan, X. (2017). Advances in Sulfidation of Zerovalent Iron for Water Decontamination. *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13533–13544.
- Li, X. Q., Elliott, D. W., & Zhang, W. X. (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 31(4), 111-122.

- Lin, Y. H., Tseng, H. H., Wey, M. Y., & Lin, M. D. (2010). Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Science of the Total Environment*, 408(10), 2260-2267.
- Liu, J., Liu, A., & Zhang, W. xian. (2016). The influence of polyelectrolyte modification on nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aggregation, sedimentation, and reactivity with Ni(II) in water. *Chemical Engineering Journal*, 303, 268–274.
- Liu, A., Liu, J., Han, J., & Zhang, W. X. (2017). Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano-and micro-structured iron oxides. *Journal of hazardous materials*, 322, 129-135.
- López, M. E. P., De La Rosa, M. G. V., Herrera, M. T. A., & Mabel, V. A. C. A. (2002). Influencia del basurero municipal en la calidad del agua del acuífero de la ciudad de Durango, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 18(3), 111-116.
- Lu, H. J., Wang, J. K., Ferguson, S., Wang, T., Bao, Y., & Hao, H. X. (2016). Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale*, 8(19), 9962-9975.
- Lützenkirchen, J., & Behra, P. (1996). On the surface precipitation model for cation sorption at the (hydr) oxide water interface. *Aquatic geochemistry*, 1(4), 375-397.
- Ma, X., He, D., Jones, A. M., Collins, R. N., & Waite, T. D. (2016). Reductive reactivity of borohydride- and dithionite-synthesized iron-based nanoparticles: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 303, 101–110.
- Mihajlović, S., Sekulić, Ž., Daković, A., Vučinić, D., Jovanović, V., & Stojanović, J. (2009). Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid. *Ceramics–Silikáty*, 53(4), 268-275.
- Mokadem, Z., Mekki, S., Saïdi-Besbes, S., Agusti, G., Elaïssari, A., & Derdour, A. (2017). Triazole containing magnetic core-silica shell nanoparticles for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ removal. *Arabian journal of chemistry*, 10(8), 1039-1051.
- NIH (2019). National Institutes of Health. *ImageJ*. Version 1.52.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., & Kocur, C. (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
- Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M., & Tufenkji, N. (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environmental science & technology*, 44(17), 6532-6549.
- Phenrat, T., Cihan, A., Kim, H. J., Mital, M., Illangasekare, T., & Lowry, G. V. (2010). Transport and deposition of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in 2-D heterogeneous porous media: Effects of particle concentration, Fe⁰ content, and coatings. *Environmental science & technology*, 44(23), 9086-9093.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H. J., Tilton, R. D., & Lowry, G. V. (2008). Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed

- anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5), 795-814. *Environmental Science & Technology*, 44(23), 9086-9093.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R. D., & Lowry, G. V. (2007). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 284-290.
- Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (2002). Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental science & technology*, 36(3), 426-432.
- Pokrovsky, O. S., Mielczarski, J. A., Barres, O., & Schott, J. (2000). Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir*, 16(6), 2677-2688.
- Raychoudhury, T., & Surasani, V. K. (2017). Implication of surface modified NZVI particle retention in the porous media: Assessment with the help of 1-D transport model. *Journal of Earth System Science*, 126(4), 1–15.
- RDN (2013). *What is an Aquifer?*. Regional District of Nanaimo Water Budget Project. Recuperado el 23 de septiembre del 2018 de: <http://rdnwaterbudget.ca/water-101/aquifers-groundwater/>
- Reinsch, B. C., Forsberg, B., Penn, R. L., Kim, C. S., & Lowry, G. V. (2010). Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environmental science & technology*, 44(9), 3455-3461.
- Reyes-Gutiérrez, L. R., Rodríguez-Castillo, R., Romero-Guzmán, E. T., & Ramos-Leal, J. A. (2013). Analysis of Transport Parameters for a Cr (VI) Contaminated Aquifer in México. In *Fluid Dynamics in Physics, Engineering and Environmental Applications* (pp. 401-419).
- Rosická, D., & Šembera, J. (2011). Assessment of influence of magnetic forces on aggregation of zero-valent iron nanoparticles. *Nanoscale Res Lett*, 6(1), 10.
- Saberinasr, A., Rezaei, M., Nakhaei, M., & Hosseini, S. M. (2016). Transport of CMC-Stabilized nZVI in Saturated Sand Column: the Effect of Particle Concentration and Soil Grain Size. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227 (10).
- Schrack, B., Hydutsky, B. W., Blough, J. L., & Mallouk, T. E. (2004). Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, 16(11), 2187-2193.
- Scott, T. B., Dickinson, M., Crane, R. A., Riba, O., Hughes, G. M., & Allen, G. C. (2010). The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), 1765-1775.
- Sposito, G. (2004). *The surface chemistry of natural particles*. Oxford University Press on Demand.
- Somasundaran, P., & Agar, G. E. (1967). The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(4), 433-440.

- Soto G. E., Mazarí H. M., & Bojórquez T. L. A. (2000). Entidades de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México propensas a la contaminación de agua subterránea. *Investigaciones geográficas*, (43), 60-75.
- Stipp, S. L. S. (1999). Toward a conceptual model of the calcite surface: hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3121-3131.
- Stipp, S. L. S., Eggleston, C. M., & Nielsen, B. S. (1994). Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14), 3023-3033.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Son Inc.
- Sun, Y. P., Li, X. Q., Cao, J., Zhang, W. X., & Wang, H. P. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in colloid and interface science*, 120(1-3), 47-56.
- Tirafferri, A., & Sethi, R. (2009). Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(3), 635–645.
- Tratnyek, P. G., Grundl, T. J., & Haderlein, S. B. (Eds.). (2011). *Aquatic redox chemistry*. American Chemical Society.
- Tripathi, S., Champagne, D., & Tufenkji, N. (2011). Transport behavior of selected nanoparticles with different surface coatings in granular porous media coated with *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. *Environmental science & technology*, 46(13), 6942-6949.
- Tufenkji, N., & Elimelech, M. (2004). Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental science & technology*, 38(2), 529-536.
- USGS (2018). United States Geological Survey. Recuperado el 10 de diciembre del 2019 de: <https://www.usgs.gov/about/about-us>
- Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., & Wersin, P. (1993). A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15), 3505-3518.
- Viessman, W., Hammer, M. J., Perez, E. M., & Chadik, P. A. (2014). *Water supply and pollution control*. Eighth Edition.
- Wei, C. J., & Li, X. Y. (2013). Surface coating with Ca(OH)₂ for improvement of the transport of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Water Science and Technology*, 68(10), 2287–2293.
- Wei, C. jie, Wang, X. mao, & Li, X. yan. (2018). Core-shell structured mZVI/Ca(OH)₂particle: Morphology, aggregation and corrosion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 510, 199–206.
- Wei, C. jie, Xie, Y. feng, Wang, X. mao, & Li, X. yan. (2018a). Calcium hydroxide coating on highly reactive nanoscale zero-valent iron for in situ remediation application.

Chemosphere, 207, 715–724.

- Willard, M. A., Kurihara, L. K., Carpenter, E. E., Calvin, S., & Harris, V. G. (2004). Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International materials reviews*, 49(3-4), 125-170.
- Wolthers, M., Charlet, L., & Van Cappellen, P. (2008). The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model. *American Journal of Science*, 308(8), 905-941.
- Yao, K. M., Habibian, M. T., & O'Melia, C. R. (1971). Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental science & technology*, 5(11), 1105-1112.
- Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., & Wang, X. (2016). Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environmental science & technology*, 50(14), 7290-7304.

11 ANEXO

En la Tabla 11.1 se enlistan cada uno de los parámetros adimensionales de la Ec (8) para calcular la eficiencia de adhesión.

Tabla 11-1 Variables empleadas para calcular la eficiencia de contacto global de un solo colector.

Parámetro	Símbolo	Formula	Interpretación física
Porosidad dependiente del modelo de Happel.	$A_s = \frac{2(1 - \gamma^5)}{2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6}$	$A_s = \text{sin dimensiones}$ $\gamma = (1 - f)^{1/3}$ γ : función de la porosidad, sin dimensiones f : porosidad de un medio poroso	
Relación de aspecto	$N_R = \frac{d_p}{d_c}$	N_R : sin dimensiones d_p : $2a_p$ d_p : diámetro de la partícula $a_p = \text{radio partícula}$ $d_c = 2a_c$ d_c : diámetro del colector esférico a_c : radio de colector esférico	Tamaño relativo
Número de Peclét	$N_{pe} = \frac{Ud_c}{D_\infty}$	$U = \text{velocidad de aproximación (superficial) del fluido}$ $D_\infty = \frac{kT}{6\pi\mu a_p}$ $D_\infty = \text{coeficiente de difusión en un medio infinito} \left(\frac{m^2}{s}\right)$ $k = \text{constante de Boltzmann, } 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ $T = \text{temperatura absoluta del fluido, K}(273 + ^\circ\text{C})$ $\mu = \text{viscosidad dinámica del fluido (Pa.s)}$	Relaciona la importancia relativa de la advección y la dispersión en los problemas de transporte masivo. Un valor bajo en el número de Peclét implica una mayor difusión.
Número de VDW	$N_{vdW} = \frac{A}{kT}$	$A = \text{constante de Hamaker, } 10^{20}$	Describe las fuerzas de VDW.
Número gravitacional	$N_{gr} = \frac{4\pi a_p^4 (\rho_p - \rho_f) g}{3kT}$	$N_{gr} = \text{sin dimensiones}$ $g = \text{aceleración gravitacional}$ $\rho_p = \text{densidad de la partícula}$ $\rho_f = \text{densidad del fluido}$	Relación del potencial gravitacional de la partícula cuando se coloca un radio de partícula desde el colector a la energía térmica de la partícula.

Número de atracción	$N_A = \frac{A}{12\pi\mu a_p^2 U}$	$A = \text{constante de Hamaker, } J$	Influencia combinada de las fuerzas de atracción de VDW y la velocidad del fluido en la velocidad de deposición de partículas debido a la intercepción.
Número de gravedad	$N_G = \frac{2a_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{9\mu U}$	$N_G = \text{Sin dimensiones}$	Relación entre la velocidad de sedimentación de partículas de Stokes y la velocidad de aproximación del fluido y, por lo tanto, describe mejor la eliminación de partículas por sedimentación gravitacional.