

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

Titulado:

Nanopartículas de Hierro de valencia cero aplicadas al tratamiento
de contaminantes orgánicos del suelo.

Presentado por:

Alexander Jesús Fernández Quiroz

Asesor:

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Lima- Perú

2013

Dedicado a mis padres, hermanos y
mi hijo Benjamin Axel.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a aquellas personas que permitieron la culminación de este trabajo.

A mis padres, que me alentar a continuar y culminar este trabajo.

A mi asesor el Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez por su apoyo y consejos para el término de este trabajo.

RESUMEN

Las nanopartículas de Hierro representa una nueva generación de tecnología de remediación ambiental, que cada vez está siendo más aplicado en remediación de suelos y Agua Subterránea; los métodos de síntesis de nanopartículas de hierro se han venido innovando, modificando las propiedades de su superficie, para el transporte a campo y control de su reactividad en el aire.

Estudios de laboratorio han demostrado que las nanopartículas de hierro son efectivas en los tratamientos de solventes órgano clorados, pesticidas, bifenilos policlorados y varios compuestos inorgánicos (metales pesados).

Este estudio ha enfocado su atención en las Nanopartículas de Hierro; el cual empezó con las síntesis de las Nanopartículas de hierro de valencia cero (NZVI) y con NZVI con su superficie modificada, con los cuales se trató muestras de suelos y aguas que contienen tricloroetano (TCE), tricloroetano (TCA), muestras contaminadas con Tricloroetileno y muestras que contienen Lindano, el estudio ha demostrado la degradación o eliminación de estos compuestos clorados.

También se ha mostrado que al realizar el tratamiento con nanopartículas de hierro de valencia cero, estos permanecen por un tiempo en el lugar de remediación, además que estos por su tamaño pueden filtrarse por gravedad o bajo presión hacia las aguas subterráneas los cuales también serán remediados ya que por lo general las aguas subterráneas tienen un bajo o nulo contenido de oxígeno disuelto lo cual favorece la reducción de los compuestos clorados arrastrados desde los suelos contaminados hacia las aguas subterráneas.

INDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 El problema de los Suelos y Aguas Subterráneas contaminados	2
1.1.1 Suelos.....	2
1.1.2 Agua Subterránea.....	8
1.2 Normatividad y Marco Legal	9
1.2.1 Suelos	9
1.2.2 Aguas Subterráneas	9
1.3 Las tecnologías para la remediación Ambiental	11
1.3.1 Las estrategias de remediación,.....	12
1.3.2 Lugar de realización del proceso de remediación,.....	12
1.3.3 Tipo de tratamiento	13
1.3.4 <i>Tecnologías tradicionales</i>	15
1.3.5 Tecnologías innovadoras.....	15
1.4 Las nanopartículas como nuevos materiales para la remediación ambiental.....	15
1.4.1 Definición de nanopartículas	15
1.4.2 Efectos de tamaño y superficie en Remediación Ambiental.	16
CAPITULO 2: TECNICAS DE SINTESIS DE NANOPARTICULAS	19
2.1 Generalidades	20
2.1.1 Métodos de producción de nanopartículas	20
2.1.2 Tipos de estabilización en nanopartículas.....	22
2.1.3 Solvente y polímero	24
2.1.4 Efectos del peso molecular del polímero	25
2.1.5 Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas	27
2.2 Síntesis de NZVI por Método Coloidal.	28
2.2.1 Procedimiento de NZVI, Wei-Xian Zhang	28
2.2.2 Procedimiento, Wei Wang	29
2.2.3 Procedimiento Daniel W. Elliott.....	30
CAPITULO 3: CARACTERIZACION DE LA NANOPARTICULA.	32
3.1 Fundamentos de las Técnicas de Caracterización	33

3.1.1	Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	33
3.1.2	Difracción de Rayos X (DRX o XRD).....	34
3.1.3	Espectroscopia Infrarroja (IR).....	35
3.1.4	Área Superficial por el Método BET (Brunauer, Emmett y Teller)	36
3.2	Caracterización de las NZVI de Wei-Xian Zang	37
3.3	Caracterización de las NZVI de Wei Wang	39
3.4	Caracterización de las NZVI de Daniel W. Elliott	41
CAPITULO 4: APLICACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS DE HIERRO DE VALENCIA CERO.....		42
4.1	Reacciones de las partículas de hierro de valencia cero.....	43
4.2	Eliminación de hidrocarburos clorados.	46
4.2.1	Eliminación de 1,1,1-tricloroetano (TCA), Tricloroetano (TCE).....	48
4.2.2	Eliminación de tricloroetileno(TCE).....	50
4.2.3	Eliminación de Lindano.....	52
CAPITULO 5: DISCUSIONES		54
5.1	Discusiones, Wei-Xian Zhang.....	55
5.2	Discusiones, Wie Wang	58
5.3	Discusiones, Daniel W. Elliott	60
CAPITULO 6: CONCLUSIONES		70
CAPITULO 7: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA		72

OBJETIVOS GENERALES

- Estudiar las técnicas de síntesis y de caracterización de la nanopartículas de Fe, así como las modificaciones de su superficie.
- Revisar las aplicaciones de las nanopartículas de hierro de valencia cero, en el tratamiento de suelos contaminados de Hidrocarburo Clorados.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar que productos finales se obtuvieron en la eliminación de los Hidrocarburos clorados como Lindano, Tricloroetano y 1,1,1-tricloroetano.
- Estudiar la permanencia de las Nanopartículas de Hierro de Valencia cero en suelos y aguas contaminadas de Hidrocarburos Clorados.
- Estudiar eficiencia de la eliminación de las Nanopartículas de Hierro de valencia cero en comparación con las Micropartículas de hierro.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 El problema de los Suelos y Aguas Subterráneas contaminados

1.1.1 Suelos

El suelo constituye uno de los componentes fundamentales de los ecosistemas terrestres y conjuntamente con la biodiversidad y el clima, condicionan el equilibrio ecológico en un ámbito determinado. Los suelos ocupan una posición central en el medio ambiente (ecosistema), el cual está constituido por la litosfera, atmósfera, hidrosfera y biosfera [1]

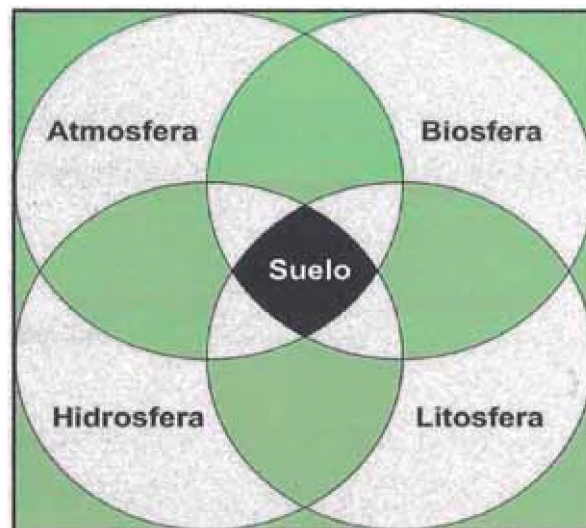


Figura 1.1 Ecosistema Terrestre [1]

La calidad del suelo se define como la capacidad natural del suelo de cumplir diferentes funciones: ecológicas, agronómicas, económicas, culturales, arqueológicas y recreacionales [1].

1.1.1.1 Funciones naturales del Suelo

- Sirve de hábitat y soporte biológico. Un descenso en la calidad del suelo contribuye a un descenso en la biodiversidad, cuando se degrada se pierden especies y ecosistemas.
- Regula el funcionamiento del ecosistema: en el suelo ocurren los ciclos biogeoquímicos, el ciclo del agua, y los ciclos naturales de generación y transporte de sustancias nutritivas para las plantas y para microorganismos del suelo.
- El suelo actúa como filtro reteniendo sustancias contaminantes.
- El suelo actúa como Amortiguador Protegiendo las aguas subterráneas y superficiales de la penetración de agentes nocivos, evitando la transmisión de dichos agentes al ciclo de alimentación: plantas, animales y seres humanos.
- Transforma determinados compuestos orgánicos, descomponiéndolos o modificando su estructura; así se consigue la mineralización de numerosas sustancias [1].

1.1.1.2 Funciones de Uso del Suelo

- Fuente de materias primas: La producción de alimentos, forrajes y otras materias primas renovables, está relacionada con la capacidad de uso del uso del suelo.
- Emplazamiento de viviendas: Medio físico para el desarrollo de infraestructuras: viviendas, edificios e infraestructuras industriales, carreteras, áreas de recreo, áreas de depósito de residuos.
- Archivo histórico Conserva los restos de su historia evolutiva y de las influencias que sobre él han venido ejerciendo los seres humanos.
- Yacimientos de materias Minerales no metálicos para la construcción (piedra, mármol, caliza, yeso, pizarras, arenas), minerales metálicos (blenda, galena, siderita, pirita) y combustibles fósiles como el carbón [1].

1.1.1.3 Estructura del Suelo

Básicamente en un suelo se distinguen, visualmente, tres horizontes en orden decreciente con características físicas, químicas, biológicas y funcionales diferentes [1]:

- **" HORIZONTE A" U ORGÁNICO Y DE LAVADO:**

Compuesto por partículas minerales y materia orgánica (humus) que le confiere una coloración oscura. Los materiales finos y solubles son arrastrados por las aguas de infiltración (lixiviación) a los niveles inferiores (principalmente las sales de Fe, Al y Mn) y tiene lugar, conjuntamente, una transferencia de compuestos orgánicos.

- **" HORIZONTE B" O DE ACUMULACIÓN:**

Se produce la acumulación de los compuestos de lixiviación procedentes del horizonte A. En esta capa tiene lugar la oxidación de la materia orgánica y una lixiviación moderada. Tiene coloración parda rojiza por contener arcillas y óxidos (principalmente de Fe III).

- **" HORIZONTE C" O DE TRANSICIÓN HACIA LA ROCA MADRE:**

Es una capa fronteriza que separa la roca en proceso de meteorización de la roca sin alterar.

1.1.1.4 Contaminación del Suelo [2].

La contaminación del suelo consiste en la introducción en el mismo de sustancias contaminantes, debido al uso de pesticidas para la agricultura; por riego con agua contaminada; por el polvo de zonas urbanas y las carreteras; o por los relaves mineros y desechos industriales derramados en su superficie, depositados en estanques o enterrados. En algunos casos, el problema aparece mucho después, cuando los contaminantes se difundieron hasta la superficie, a los ríos o a la napa freática o los mantos acuíferos. Se tiene los siguientes tipos de contaminantes:

- Los **abonos sintéticos** (urea, nitratos, fosfatos, cloruros, etc.) deben ser usados con moderación y cálculo, pues su abuso intoxica y mata la fauna (lombrices, insectos, ácaros) y flora (hongos, bacterias) del suelo. Con el agua los abonos llegan a los ríos, a los lagos y al mar, afectando a plantas y animales acuáticos. Por eso es mejor usar abonos orgánicos como el guano de isla, humus, abonos verdes, estiércol de animales, [2]. etc.
- Los **pesticidas o plaguicidas** son compuestos químicos utilizados para controlar plagas (insectos, hongos, bacterias, roedores, malezas, algas). Los más comunes son los insecticidas, herbicidas (matan malezas), fungicidas (matan hongos), roedoricidas (matan roedores), molusquicidas (matan caracoles y babosas) y alguicidas (matan algas), entre otros.
- **Hidrocarburos clorados:** son compuestos químicos sintéticos, derivados de hidrocarburos (petróleo, gas), que tienen características tóxicas. Una de dichas características. Es su gran persistencia o longevidad, es decir que no se descomponen o lo hacen muy lentamente, permaneciendo mucho tiempo en el ambiente. Entre ellos están: DDT, Aldrín, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Hexaclorobenceno, Mirex y Clordano. Por su longevidad son muy dañinos y se concentran en las cadenas alimentarias.
- **Organofosforados:** compuestos químicos muy variados, con efecto primario y rápido sobre el sistema nervioso. Son de vida muy corta, por lo que no tienen efecto residual.
- **Organoclorados:** contienen cloro en su estructura y tienen efecto residual.
- **Carbamatos:** insecticidas selectivos de rápida degradación ambiental [2].
- **Naturales:** obtenidos en base a plantas, como los piretroides del piretro, la nicotina del tabaco, la rotenona del barbasco, etc. O debido a la propia

alteración del mineral que da origen al suelo, como por ejemplo rocas metamórficas que presenta serpentinas con alta concentración de cromo y níquel [2].

1.1.1.5 Efectos sobre la salud humana [3].

En 1948 se descubrió que el DDT se acumulaba indefinidamente en tejidos humanos, en 1970 varios estudios revelaron que se encontraba en la población normal de Estados Unidos, posteriormente se comprobó que esto también sucedía con otros insecticidas como hexaclorobenceno, diclorodifenildietano, heptacloro, aldrín y dieldrín. En el ser humano estos insecticidas actúan como depresores del sistema nervioso central.

El DDT y sus metabolitos son los que más se acumulan en los tejidos. Las vidas medias de eliminación son prolongadas llegando a semanas o varios meses.

Las intoxicaciones agudas se producen por vía digestiva, en forma accidental o con fines suicidas, o por vía cutánea por las fumigaciones agrícolas sin guardar las adecuadas medidas de seguridad.

Los plaguicidas organoclorados más poderosos como convulsivantes son: lindano, endrín, dieldrín, clordano y heptacloro. También puede ocurrir aumento de la irritabilidad miocárdica y estimulación de la síntesis de enzimas hepáticas.

Se debe tener en cuenta que el cuadro clínico puede variar en función a los efectos atribuibles a los disolventes orgánicos utilizados en la formulación, que añaden un mecanismo extra a su toxicidad intrínseca. Cuando la vía de penetración es la piel, pueden aparecer confusión mental y temblores, como únicos síntomas. Como elementos adicionales se observa disminución en la hemoglobina, aumento de la urea, leucocitosis moderada y alteraciones en el electrocardiograma.

La población infantil es la más vulnerable, está expuesta a ellos ya en el útero, porque atraviesan la barrera placentaria, y tras el nacimiento, se agrega el aporte

procedente de la leche materna. Como durante el crecimiento los niños consumen más agua y alimentos que los adultos, la ingesta de productos contaminados los exponen al peligro de una intoxicación. En un estudio realizado por la Dra. Elizabeth Guillette entre los niños de la tribu Yaqui, en México, se comparó dos grupos de niños de entre cuatro y cinco años de edad, con antecedentes genéticos, sociales y culturales similares, pero con la importante diferencia que en un grupo se utilizaba plaguicidas en la agricultura regularmente y el otro tenía un sistema de agricultura libre de sustancias químicas. Se detectó plaguicidas organoclorados y otros en sangre de cordón y leche materna en la comunidad expuesta y este estudio reveló que cuando se pedía a los niños que dibujaran a una persona, los niños expuestos dibujaban círculos o líneas y no podían dibujar figuras parecidas a personas. Al volver dos años más tarde, Guillette observó que los niños expuestos tenían una mala coordinación oculomanual, bajos niveles de energía y una recuperación lenta después de una actividad física. Los niños expuestos también eran menos creativos en sus juegos [3].

En conclusión, contaminantes como los plaguicidas organoclorados pueden actuar como neurotóxicos, es decir, pueden retardar o afectar el desarrollo del cerebro, y las habilidades motrices o del lenguaje.

Una llamada de atención es que se ha descubierto que en los jardines y prados de Estados Unidos se utiliza hasta 10 veces más plaguicidas que en la agricultura, los niños al jugar y en su casa estaban expuestos a los plaguicidas. En las comunidades agrícolas los niños corren un riesgo aún mayor, muchas veces colaboran en tareas de recolección y envasado y se ha descrito resultados más bajos en los estudios de coordinación y toma de decisiones.

Las empresas industriales, como las textiles usan hidrocarburos clorados ejemplo percloroetileno y también el uso de pesticidas organoclorados como dieldrin, aldrin. En Refinería y coquería de petróleo el uso de hidrocarburos clorados. Las industrias químicas, producen pesticidas, PCBs, hidrocarburos clorados [3].

1.1.2 Agua Subterránea

En este estudio el tratamiento de remediación de suelos está muy relacionado a la remediación de aguas subterráneas, Ya que la Remediación de nanopartículas de Hierro de Valencia cero se aplican generalmente en medios de escasa concentración de oxígeno. Además las nanopartículas de hierro no solo pueden persistir por un tiempo en el suelo remediado, sino que pueden filtrarse por gravedad o bajo presión hacia las aguas subterráneas y acuíferos.

El agua subterránea es parte de la precipitación que se filtra a través del suelo hacia los estratos porosos y en ocasiones los satura de agua. Se mueve lentamente hacia los niveles bajos, generalmente en ángulos inclinados (debido a la gravedad) y, eventualmente, llegan a los manantiales, los arroyos, lagos y océanos. Un par de factores importantes son los responsables de la existencia del agua subterránea: la gravedad, y el tipo de rocas, que de acuerdo con su porosidad, almacenarán más o menos agua [4].

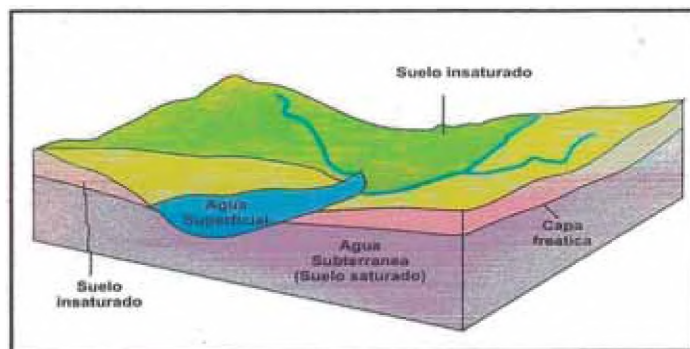


Figura 1.2 Ciclo de Formación de agua Subterránea [4]

1.2 Normatividad y Marco Legal

1.2.1 Suelos [5].

En el Perú se tiene los estándares de calidad ambiental (ECA) para Suelos, el cual se encuentra en el Decreto Supremo N° 002-2013-MINAN, el cual fue publicada el 25 de Marzo del 2013 el diario el peruano (Anexo I); siendo Presidente Constitucional de la Republica el Sr. Ollanta Humala Tasso y el Ministro del Ambiente el Sr. Manuel Pulgar- Vidal Otalora.

Los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo son aplicables a todo proyecto y actividad, cuyo desarrollo dentro del territorio nacional genere o pueda generar riesgos de contamina del suelo en su emplazamiento y áreas de influencia.

1.2.2 Aguas Subterráneas

Actualmente se tiene una Propuesta de Estándares Nacionales de calidad Ambiental para aguas Subterráneas el cual es un informe presentado al Ministerio de Ambiente elaborado por el Ing. Edwin N. Mamani Vicapaza en Abril del 2012 .

En el Perú las aguas subterráneas son prácticamente desconocidas y son poco explotadas. El informe presenta un estudio de las aguas subterráneas así como de un inventario a nivel nacional [4].

La Propuestas está en base a estudios de normas internacionales como las de Republica Dominicana, Brasil, Argentina, Bolivia, Colombia, Chile, Ecuador, Guatemala, El salvador, Canadá, USA, Paraguay, Uruguay, Venezuela.

La propuesta de los Estándares de Calidad Ambiental para agua subterránea para el Perú,(Anexo 2) se ha determinado tomando en cuenta el D.S. N° 002 – 2008 – MINAM, Estándares de Calidad Ambiental para Agua, los estudios realizados en la

costa y sierra, realizados por el INRENA, además de la única norma sobre estándares de calidad ambiental de agua subterránea, publicada en internet, de la Republica Dominicana (Anexo 3), y también tomando en cuenta las recomendaciones de la tercera edición de la guía de calidad de agua de la OMS publicada el 2006 [4].

Para la elaboración de la propuesta se ha considerado tres categorías homólogas a la clasificación que señala la Ley N° 29338 Ley de Recursos Hídricos y son las siguientes [4]:

Categoría A: Aguas Subterráneas Destinadas a la Producción de Agua Potable

A1: Aguas que puede ser Potabilizado con Desinfección (también en concordancia a lo fijado en la Ley 29338, Art 36 agua para uso primario)

A2: Aguas que pueden ser Potabilizadas con Tratamiento Convencional o Avanzado. (Aplicable lo fijado en la Ley 29338, Art 39 agua para uso poblacional).

Categoría B: Aguas Subterráneas Aprovechables para uso Agropecuario (Acorde a lo fijado en la Ley 29338, Art 43 agua de tipo de uso Productivo numeral 1 tipo Agrario: pecuario y agrícola)

Categoría C: Aguas Subterráneas para Conservación del Ambiente (Acorde a lo fijado en la Ley 29338, y normas ambientales aplicables)

En base a la esta clasificación de Aguas subterráneas se propone que los estándares de Calidad Ambiental para agua subterránea serán los siguientes (Anexo 2).

1.3 Las tecnologías para la Remediación Ambiental

Cada sitio a tratar presenta un reto único. No obstante, cada sitio puede analizarse en términos de un juego limitado de características fundamentales y de una solución que sea efectiva en cuanto a los costos de dichas características. Las opciones de remediación para sitios contaminados, dependen de cuatro consideraciones generales [6].

- El tipo de contaminante y sus características físicas y químicas determinan si un sitio requiere ser remediado. Además, dichas propiedades determinan si éste es o no persistente en el ambiente. La estructura química de un contaminante determina su toxicidad y por consiguiente permite fijar ciertos criterios para establecer los límites de limpieza.

- La localización y las características del sitio, así como el uso de suelo si es industrial, residencial o agrícola.

- Las características naturales de los suelos, sedimentos y cuerpos de agua, a menudo determinan las particularidades de los sistemas de tratamiento. Para suelos o lodos, el manejo del material a tratar (conversión del contaminante a una forma en la que pueda tratarse y/o transportarse desde la fuente de la contaminación hasta el lugar de tratamiento), es el paso crítico en la mayoría de los procesos de tratamiento. Los pre tratamientos para modificar las características naturales de un suelo contaminado pueden ser componentes muy caros en un proceso de remediación.

- Las capacidades de las tecnologías de remediación pueden variar ampliamente en función de las condiciones específicas del sitio. Las tecnologías de remediación pueden actuar conteniendo la contaminación, separando el contaminante del suelo o destruyendo el contaminante. El uso de una tecnología en particular depende,

Además de los factores mencionados, de su disponibilidad, fiabilidad (demostrada o proyectada), estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo.

Las tecnologías de remediación pueden clasificarse de diferentes maneras, con base en los siguientes principios [6]:

- (i) Estrategia de remediación;
- (ii) Lugar en que se realiza el proceso de remediación, y
- (iii) Tipo de tratamiento.

1.3.1 Las estrategias de remediación,

Son tres estrategias básicas que pueden usarse separadas o en conjunto, para remediar la mayoría de los sitios contaminados:

- Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.
- Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).
- Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

1.3.2 Lugar de realización del proceso de remediación,

Pueden ser dos tipos de tecnología:

- In situ. Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.
- Ex situ. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio (on site) o fuera de él (off site).

En el Tabla 1.1 se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de ambos tipos de tecnología.

Tabla 1.1 *Ventajas y Desventajas de las tecnologías de remediación In Situ y Ex Situ*

	In situ	Ex situ
Ventajas	<p>Permiten tratar el suelo sin necesidad de excavar ni transportar</p> <p>Potencial disminución en costos</p>	<p>Menor tiempo de tratamiento</p> <p>Más seguros en cuanto a uniformidad: es posible homogenizar y muestrear periódicamente</p>
Desventajas	<p>Mayores tiempos de tratamiento</p> <p>Pueden ser inseguros en cuanto a uniformidad o heterogeneidad en las características del suelo</p> <p>Dificultad para verificar la eficacia del proceso</p>	<p>Necesidad de excavar el suelo</p> <p>Aumento en costos e ingeniería para equipos</p> <p>Debe considerarse la manipulación del material y la posible exposición al contaminante</p>

1.3.3 Tipo de tratamiento [6].

Esta clasificación se basa en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres tipos de tratamiento:

- Tratamientos biológicos (biorremediación). Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destrucción), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos, Ejemplos, Bioaumentación, Biolabranza, fitorremediación, etc.
- Tratamientos fisicoquímicos. Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.

- Tratamientos térmicos. Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo.

En el Tabla 1.2 se muestran las principales ventajas y desventajas del uso o aplicación de los métodos biológicos, fisicoquímicos y térmicos.

Tabla 1.2: Ventajas y Desventajas de las tecnologías de Remediación, clasificadas de acuerdo con el Tipo de Tratamiento

	Ventajas	Desventajas
Tratamientos Biológicos	<p>Son efectivos a cuanto a costos</p> <p>Son tecnologías más benéficas para el ambiente</p> <p>Los contaminantes generalmente son destruidos</p>	<p>Requieren mayores tiempos de tratamiento</p> <p>Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos</p> <p>No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano</p>
Tratamiento Fisicoquímico	<p>Son efectivos en cuanto a costos</p> <p>Pueden realizarse en periodos cortos</p> <p>El Equipo es Accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería</p>	<p>Los Residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumentando en costos y necesidad de permisos</p> <p>Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación</p>
Tratamientos térmicos		Es el grupo de tratamiento más costoso

Además de las clasificaciones anteriores, las tecnologías de remediación pueden clasificarse con base en el tiempo que llevan en el mercado y al grado de desarrollo en el que se encuentran, en tecnologías tradicionales y en tecnologías innovadoras.

1.3.4 Tecnologías tradicionales [6].

Son tecnologías utilizadas comúnmente a gran escala, cuya efectividad ha sido probada. La información disponible acerca de costos y eficiencia es de fácil acceso. Entre las tres tecnologías tradicionales usadas con mayor frecuencia, se encuentran:

- La incineración *in situ* y *ex situ*,
- La solidificación/estabilización,
- La extracción de vapores y
- La desorción térmica.

1.3.5 Tecnologías innovadoras [6].

Son tecnologías propuestas más recientemente, que pueden encontrarse en diferentes etapas de desarrollo (investigación, escala piloto o gran escala). Su limitado número de aplicaciones genera la falta de datos acerca de sus costos y eficiencias. En general, una tecnología de tratamiento se considera novedosa si su aplicación a gran escala ha sido limitada. Ejemplos Biovento, Bioestimulación, Biorremediación en fase solida(Composteo), Biorremediación en fase de lodos (Bioreactores), Nanopartículas de Hierro de valencia cero, Remediación Electrocinética.

1.4 Las nanopartículas como nuevos materiales para la remediación ambiental

1.4.1 Definición de nanopartículas [7].

Las nanopartículas son partículas con tamaños del orden de los nanómetros. “Nano” es un prefijo que denota diez a la potencia de menos nueve, 1 nm es una longitud muy pequeña correspondiente a una millonésima parte de 1 mm.

Existen diversos puntos de vista acerca de lo que es una nanopartículas. La definición de las nanopartículas varía en función de los materiales, los campos y

aplicaciones que se trate. Usualmente se les define como aquellas partículas con tamaños desde 1nm hasta 100 nm; sin embargo, en el sentido más estricto, algunos autores han dado en llamar a los materiales con tamaños de entre 0.1 nm y hasta 40 nm [7], donde las propiedades físicas de materiales sólidos pueden cambiar drásticamente. Se consideran sistemas mesoscópicos cuasicerodimensionales (debido a que en observaciones microscópicas el material parece no tener volumen) o puntos cuánticos o partículas Q debido a que en éste régimen los materiales se acercan a los estados cuantizados de la materia; aunque en realidad la frontera no ha sido establecida definitivamente.

Otro punto de vista para la definición que se da lo proporciona la ciencia coloidal, en la cual el sistema formado por partículas dispersadas en un medio homogéneo (un sol) presentan movimiento Browniano, lo cual generalmente es cierto para tamaños de partículas entre 1-100 nm.

1.4.2 Efectos de tamaño y superficie en Remediación Ambiental.

De todos los sistemas de tamaño nanométrico, uno de los más estudiados desde hace tiempo son las nanopartículas, partículas con tamaños del orden de 10^{-9} metros. El interés reside en que presentan nuevas propiedades físicas y químicas, tienen múltiples aplicaciones presentes y futuras, las más interesantes quizás en el campo de la biomedicina. El origen de estas propiedades que presentan las nanopartículas (NPs), a veces sorprendentes e inesperadas si las comparamos con el material masivo o bulk, están dadas por dos motivos: i) la reducción en tamaño, que producen cambios en los niveles electrónicos de las NPs y ii) el incremento de los átomos de la superficie respecto a los de volumen.

Estos átomos localizados en la superficie tienen diferentes características que los de volumen, al tener menos coordinación y estar expuestos al medio. Además, las propiedades de los átomos de superficie se pueden modificar y ajustar mediante enlaces con otras especies moleculares que pueden alterar la estructura electrónica del material y por ende todas las propiedades físicas que dependen de estos estados electrónicos. Por lo tanto; cuando los átomos superficiales

representan una fracción no despreciable frente al total del material, las propiedades de este último se pueden ver drásticamente modificadas.

Las nanopartículas de Hierro son una nueva generación de tecnología para la remediación de suelos y agua subterránea contaminados, aparentemente intratables, que proporciona soluciones rentables y al mismo tiempo son efectivos para la transformación y remoción de una amplia variedad de contaminantes ambientales como hidrocarburos clorados, solventes orgánicos clorados, pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados (PCBs), iones de metales pesados, ver Tabla 1.3. Sin embargo su alta energía superficial con respecto a las partículas de hierro de tamaño micro escalares hace que las nanopartículas metálicas reaccionen y fácilmente se oxiden al aire libre, lo cual resulta en una disminución o pérdida total de sus funciones o propiedades. Además, las NZVI descubiertas no son fácilmente dispersables en solventes orgánicos o acuosos por su alta energía superficial e interacción magnética intrínseca, Por lo tanto la modificación de la superficie de las NZVI recientemente ha adquirido una considerable atención.

Yueqiang Liu [8]. Muestras un ejemplo del proceso de eliminación de Tricloroetileno por nanopartículas Figura [8]

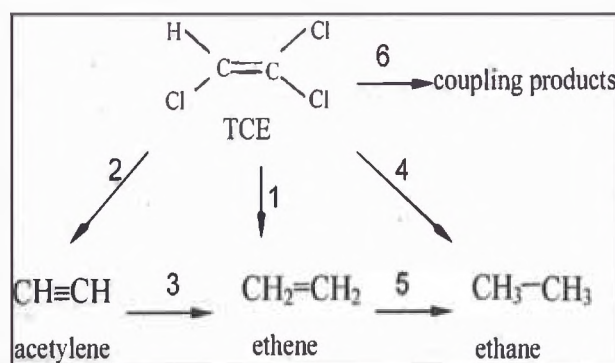


Figura 1.3 Esquema de la Transformación del TCE y sus Intermediarios en la declaración [8].

Tabla 1.3 Contaminantes ambientales comunes que pueden ser transformados por NZVI [9].

Chlorinated methanes	Trihalomethanes
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	Bromoform (CHBr ₃)
Chloroform (CHCl ₃)	Dibromochloromethane (CHBr ₂ Cl)
Dichloromethane (CH ₂ Cl ₂)	Dichlorobromomethane (CHBrCl ₂)
Chloromethane (CH ₃ Cl)	Chlorinated ethenes
Chlorinated benzenes	Tetrachloroethene (C ₂ Cl ₄)
Hexachlorobenzene (C ₆ Cl ₆)	Trichloroethene (C ₂ HCl ₃)
Pentachlorobenzene (C ₆ HCl ₅)	<i>cis</i> -Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Tetrachlorobenzenes (C ₆ H ₂ Cl ₄)	<i>trans</i> -Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Trichlorobenzenes (C ₆ H ₃ Cl ₃)	1,1-Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Dichlorobenzenes (C ₆ H ₄ Cl ₂)	Vinyl chloride (C ₂ H ₃ Cl)
Pesticides	Other polychlorinated hydrocarbons
DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅)	PCBs
Lindane (C ₆ H ₆ Cl ₆)	Dioxins
Organic dyes	Pentachlorophenol (C ₆ HCl ₅ O)
Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S)	Other organic contaminants
Chrysoidine (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄)	N-nitrosodimethylamine (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O)
Tropaeolin O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S)	TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Acid Orange	Inorganic anions
Acid Red	Dichromate (Cr ₂ O ₇ ²⁻)
Heavy metal ions	Arsenic (AsO ₃ ³⁻)
Mercury (Hg ²⁺)	Perchlorate (ClO ₄ ⁻)
Nickel (Ni ²⁺)	Nitrate (NO ₃ ⁻)
Silver (Ag ⁺)	
Cadmium (Cd ²⁺)	

Este trabajo se ha basado en tres publicaciones que muestran la degradación o eliminación de compuestos como Tricloroetano y Tricloroeteno [9], Tricloroetileno [10] y Lindano [11]; los cuales se ha implementado con fundamentos teóricos de otros autores que han realizado publicaciones relacionados a la remediación de suelos y agua subterránea que están enfocados a la reducción de hidrocarburos clorados usando nanopartículas de Hierro de Valencia cero (NZVI).

CAPITULO 2: TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.

2.1 Generalidades

2.1.1 Métodos de producción de nanopartículas [7].

Existen dos aproximaciones para la síntesis de nanomateriales y la fabricación de nanoestructuras: “top-down” y “bottom-up”. Trituración o molienda es un método típico de top-down para hacer nanopartículas, y la dispersión coloidal es un buen ejemplo de una aproximación bottom-up en la síntesis de nanopartículas. Ambos métodos juegan un rol muy importante en la industria moderna y el desarrollo de la nanotecnología. Existen ventajas y desventajas en ambos métodos. El problema más grande del método “top-down” es la imperfección de la estructura superficial así como daños en la estructura cristalina del sólido. La imperfección de la superficie da lugar a una reducción de la conductividad debido a la dispersión inelástica de superficie, que a su vez da lugar a la generación de calor excesivo y por lo tanto imponen desafíos adicionales al diseño y fabricación del dispositivo.

El método “bottom-up” es utilizado en nanotecnología. La síntesis de un material típico, consiste en construir átomo por átomo en una escala muy grande, y ha estado en uso industrial por más de un siglo. Ejemplos de ello es la fabricación de sal y nitrato en la industria química, el crecimiento de monocristales y la deposición de películas en la industria electrónica. Para la mayoría de los materiales, no hay diferencia en las propiedades físicas de los materiales independientemente de las rutas de síntesis, siempre que la composición química, cristalinidad y microestructura del material en cuestión sean idénticos.

El método “bottom-up” hace referencia a la formación de un material desde la parte inferior: átomo-por-átomo, molécula-por-molécula, o cluster-por-cluster. En química orgánica y/o ciencia de los polímeros, sabemos que los polímeros son sintetizados por enlazar monómeros individuales. En el crecimiento cristalino (el crecimiento de las especies, como átomos, iones y moléculas), después de que inciden en la superficie de crecimiento, se ensamblan en una estructura cristalina una tras otra.

Todos los instrumentos que se tienen son demasiado grandes para trabajar con especies tan pequeñas. La aproximación bottom-up también promete una mejor oportunidad para obtener nanoestructuras con menos defectos, una composición química más homogénea. Esto es porque la aproximación bottom-up es impulsado principalmente por la reducción de la energía libre de Gibbs para que nanoestructuras y nanomateriales producidas estén en un estado más cercano a un equilibrio termodinámico.

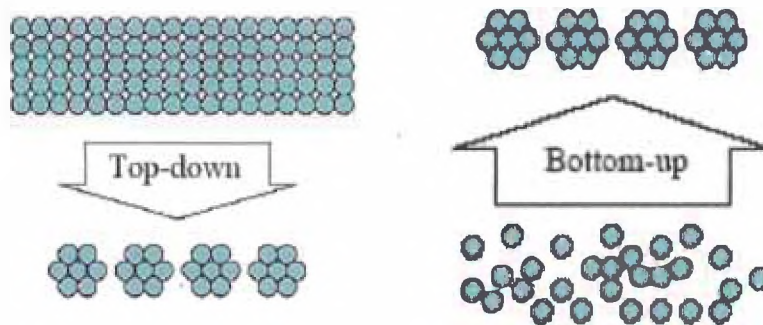


Figura 2.1 Aproximación top-down y aproximación bottom-up [7].

Debido a la gran área superficial, todos los materiales nanoestructurados poseen una gran energía superficial y, por lo tanto son termodinámicamente inestables o metaestables. Uno de los grandes retos en la fabricación y procesamiento de nanomateriales es superar la energía superficial, y evitar el crecimiento de tamaño de las nanoestructuras o nanomateriales, impulsado por la reducción de la energía superficial global.

2.1.2 Tipos de estabilización en nanopartículas.

Para la estabilización de las nanopartículas existen dos métodos: la estabilización electrostática y la estabilización estérica.

2.1.2.1 Estabilización electrostática [7].

Interacción entre dos partículas: teoría DLVO.

La interacción total entre dos partículas, que tiene una estabilización electrostática, es la combinación de la atracción de Van Der Waals y repulsión electrostática:

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \dots\dots\dots(1)$$

La estabilización electrostática de partículas en suspensión es descrita exitosamente por la teoría DLVO, llamada después teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek. La teoría de DLVO tiene los siguientes supuestos:

- Superficie plana infinita.
- Densidad de carga superficial uniforme.
- No hay redistribución de carga superficial, es decir el potencial eléctrico superficial permanece constante.
- No hay cambio de concentración en los perfiles de ambos contra iones y carga superficial de iones determinantes, es decir el potencial eléctrico permanece sin cambios.
- El solvente solamente ejerce influencia a través de su constante dieléctrica, es decir no hay reacciones químicas entre las partículas y el disolvente.

Está claro que algunos de los supuestos están lejos de los casos reales de dos partículas dispersas en una suspensión. Por ejemplo la superficie de las partículas no son infinitamente planas, y la densidad de carga superficial normalmente cambia cuando dos partículas cargadas están muy cerca una de la otra. Sin embargo, a pesar de los supuestos, la teoría de DLVO trabaja muy bien para explicar la interacción entre dos partículas próximas, que están cargadas eléctricamente, y por tanto es ampliamente aceptado.

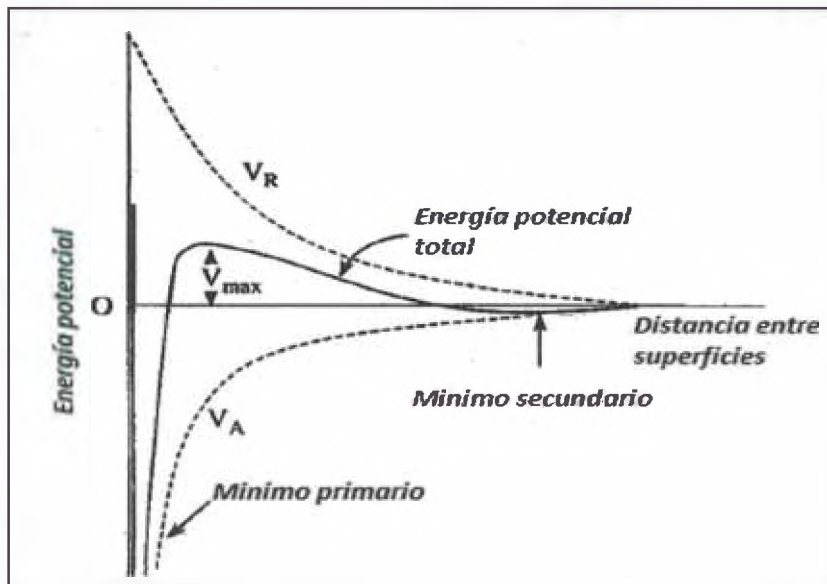


Figura 2.2. Esquema de potencial DLVO: V_A = potencial de atracción de Van Der Waals, V_R = potencial eléctrico de repulsión [7].

La figura 2.2, muestra el potencial de atracción de Van Der Waals, potencial de repulsión eléctrico, y la combinación de los dos potenciales opuestos como una función de distancia de la superficie de la partícula esférica. A una distancia lejana de las superficies del sólido, ambos, potenciales de atracción de Van Der Waals y potenciales de repulsión electrostática se reducen a cero. Cerca de la superficie se tiene un mínimo de energía potencial producido por la atracción de Van Der Waals. Un máximo valor es localizado un poco más lejos de la superficie, como el potencial eléctrico de repulsión domina el potencial de atracción de Van Der Waals. Este máximo valor es también conocido como barrera de repulsión. Si la barrera es mayor que $\sim 10kT$, donde k es la constante de Boltzman, las colisiones de las partículas producidas por el movimiento Browniano no superará la barrera y la aglomeración no ocurrirá.

2.1.2.2 Estabilización estérica [7].

Estabilización estérica, también llamada estabilización polimérica es un método ampliamente utilizado en la estabilización de dispersiones coloidales, aunque es

menos conocido que el método de estabilización electrostática. La estabilización polimérica ofrece varias ventajas sobre la estabilización electrostática:

- Es un método de estabilización termodinámica, de modo que las partículas son siempre redispersadas.
- Concentraciones elevadas pueden ser preparadas, y la dispersión del medio puede ser completamente agotada.
- No es sensible al electrolito.
- Es adecuado para un sistema de múltiples fases.

Comparada con la estabilización electrostática la estabilización polimérica ofrece una ventaja adicional en la síntesis de nanopartículas, particularmente cuando se requiere una buena distribución de tamaño. Capas de polímeros adsorbidos (quimisorción o fisorción) en la superficie de las nanopartículas sirven como barrera de difusión del crecimiento de las especies, resultando en un crecimiento de difusión limitada en el posterior crecimiento de los núcleos. El crecimiento de difusión controlada reduce el tamaño de distribución de los núcleos iniciales, llevando a formar nanopartículas monodispersas. La doble funcionalidad de la capa polimérica en la superficie de nanopartículas explica porque la estabilización estérica es ampliamente utilizada en la síntesis de nanopartículas.

2.1.3 Solvente y polímero [7].

Los solventes pueden ser agrupados en solventes acuosos, y solventes no acuosos u orgánicos. Los solventes también pueden ser categorizados en solventes próticos, que pueden cambiar protones tipo metanol, CH_3OH , y etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y solventes apróticos, que no pueden cambiar protones, como benceno, C_6H_6 .

Existen polímeros que no se disuelven en solventes y estos polímeros pueden ser utilizados para la estabilización estérica. Cuando un polímero es soluble, interacciona con el solvente. Dichas interacciones varían con el sistema así como también con la temperatura, cuando un polímero en un solvente dado tiende a expandirse es llamado "buen solvente". Cuando el polímero en el solvente tiende a

contraerse es llamado "solvente pobre". Para un sistema que tiene un polímero en cierto solvente, este va depender de la temperatura. A las altas temperaturas, los polímeros se expanden, sin embargo a bajas temperaturas, los polímeros se contraen. La temperatura a los solventes pobres los transforma en buenos solventes, es la temperatura theta de Flory-Huggins, o simplemente temperatura θ . A $T = \theta$, el solvente es considerado en un estado theta, donde la energía libre de Gibbs no cambia, sea que el polímero se expanda o contraiga.

Dependiendo en la interacción entre el polímero y la superficie sólida, un polímero puede ser agrupado en:

- Polímeros anclados (quimisorción), el cual se une irreversiblemente al sólido.
- Polímeros adsorbidos (fisorción), el cual se adsorbe débilmente en cualquier parte de la estructura del polímero de manera aleatoria.
- Polímero no adsorbido, el cual no se adhiere a la superficie del sólido por lo tanto no contribuye a la estabilización estérica.

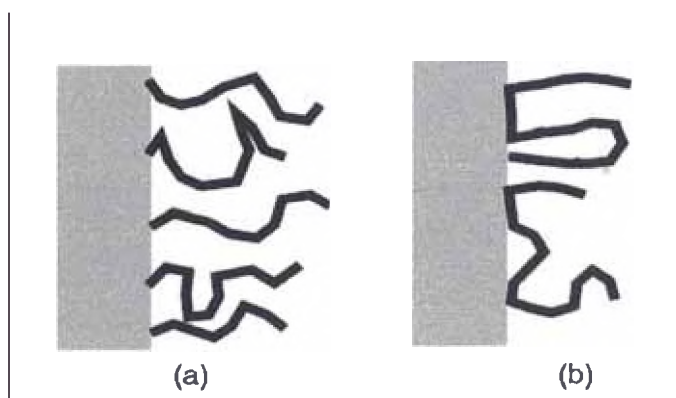


Figura 2.3. Ilustración de diferentes polímeros de acuerdo a la interacción entre polímeros y superficie sólida (a) polímero anclado (quimisorción) (b) polímero adsorbido (fisorción) [7].

2.1.4 Efectos del peso molecular del polímero [7].

En general para nanopartículas liofílicas es de esperar que un elevado peso molecular del polímero brinde una mejor protección a las nanopartículas para prevenir la aglomeración. La razón está dado en que largas cadenas implica la

formación de más curvas y colas alrededor de las nanopartículas. En sistemas estabilizados estéricamente, una molécula dada de polímero adsorbido puede ser asociada con una partícula figura 2.4.(a), sistemas que contienen una baja concentración de polímeros y/o un polímero de peso molecular muy alto, las moléculas llegan a adsorber dos o más partículas llevando a la floculación de las nanopartículas figura 2.4.(b).

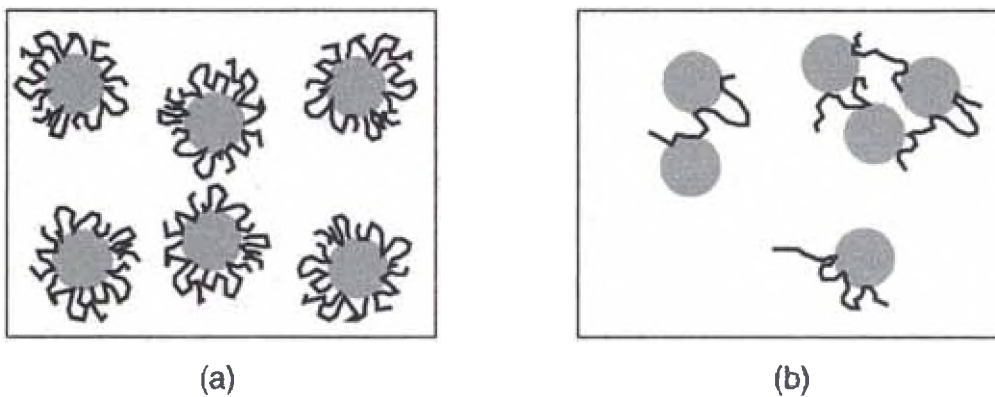


Figura 2.4. Representación esquemática de la adsorción de polímeros de alto peso molecular en concentraciones altas (a) y polímero de alto peso molecular en concentraciones bajas (b) [7].

Mientras que en un sistema estabilizado estéricamente que contiene polímeros de bajo peso molecular los polímeros son adsorbidos débilmente como se muestra en la figura 2.5 (a) cuando dos partículas se acercan, el polímero es débilmente ligado se puede desorber dejando zonas sin cubrir en las superficies de las nanopartículas, y aumentado la tendencia a la floculación como se muestra en la figura 2.5 (b). Este proceso se conoce como floculación por agotamiento.

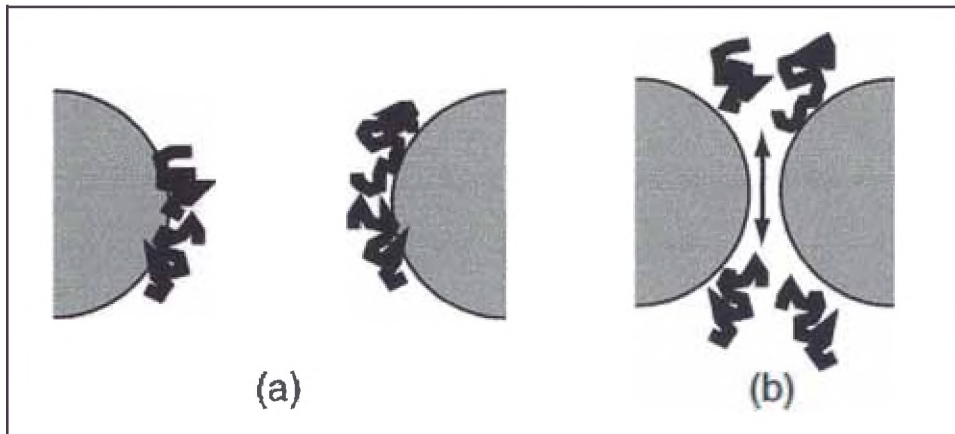


Figura 2.5. Representación esquemática de polímeros de bajo peso molecular (a) y polímeros adsorbidos débilmente sobre la superficie de las nanopartículas [7].

2.1.5 Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas [7].

La estabilización estérica puede ser combinada con la estabilización electrostática, que también es referido como estabilización electroestérica la cual se muestra en la figura 2.6. Cuando los polímeros se unen en superficies de partículas cargadas, una capa de polímero se forma como se mencionó anteriormente. Además, podría conservar un potencial eléctrico adyacente a la superficie del sólido. Cuando las partículas se aproximan entre sí, tanto la estabilización electrostática como estabilización estérica podría prevenir mejor la aglomeración.

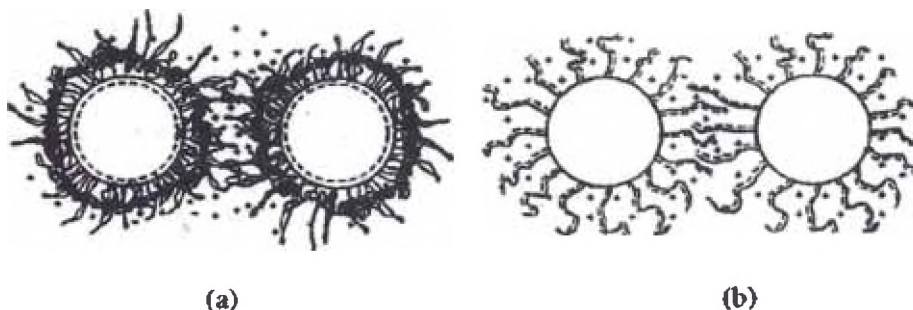


Figura 2.6: Representación esquemática de estabilización electroestérica (a) partículas cargadas con polímeros no iónicos (b) polielectrolitos adherendo a partículas sin carga [7].

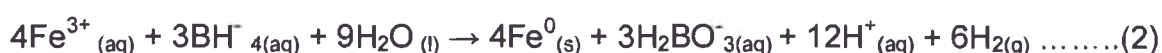
2.2 Síntesis de NZVI por Método Coloidal.

Este método por Reducción Química consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

Se presenta la preparación de nanopartículas para tres casos en los que se van a aplicar las NZVI en la reducción de compuestos de hidrocarburos clorados.

2.2.1 Procedimiento de NZVI, Wei-Xian Zhang [9].

Las nanopartículas fueron preparadas usando borohidruro de sodio como el reductor principal [12], [13]. NaBH₄ (0.2M) es agregado a una solución de FeCl₃.6H₂O (0.05M) en una relación de volúmenes (1:1). El ion férrico es reducido por el borohidruro de acuerdo a la siguiente reacción [14] [12]:



Nanopartículas de Fe paladeados se han preparado remojando nanopartículas de Hierro de valencia cero con una solución de etanol conteniendo 1% en peso de acetato de paladio ([Pd (C₂H₃O₂)₂]₃). Esto causa la reducción y la deposición de Pd sobre la superficie de las NZVI, [12].



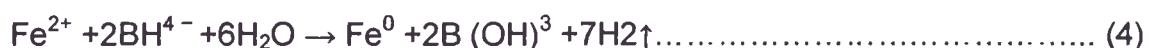
2.2.2 Procedimiento, Wei Wang [10].

Las nanopartículas fueron preparadas por la reducción del ion ferroso en una microemulsión inversa.

Se prepararon dos microemulsiones, la microemulsion A se preparo mezclando vigorosamente 4.8g de CTAB, 5 mL de n-butanol y 19mL de Iso-octano a temperatura ambiente; luego se agrego 0.02g de AIBM, 2 mL de MMA y una solución acuosa de FeSO₄·7H₂O (0.05 M, 10mL), después de una agitación vigorosa se obtuvo una micro emulsión transparente. La microemulsión B transparente fue preparada agregando 0.02g AIBN, 2mL de MMA y una solución acuosa de KBH₄ (0.1M, 10mL) a otra mezcla de CTAB/n-butanol/iso-octano (4.8g, 5mL, 19mL).

La microemulsión B fue agregada gota a gota sobre la microemulsión A, la mezcla fue agitada 30 minutos, protegido en argón, y a una temperatura de 65 °C. Obteniendo partículas Negras que fueron lavadas con agua desionizada y con alcohol por lo menos 3 veces; las partículas son secadas bajo vacío antes de usarse.

Si la mezcla reactiva no fue calentada, el resultado de las partículas será NZVI sin encubrimiento. La reacción de reducción fue la siguiente:



La capacidad máxima de solubilización del agua en la microemulsion determinara el rendimiento, tamaño de partículas y distribución del tamaño, por lo que la composición de la microemulsion tiene una influencia significativa en la máxima capacidad de solubilización del agua, como se muestra en la tabla 3.1

Tabla 2.1: Efectos de la composición de la microemulsión en el sistema de Solubilización [10].

(n-Butanol + CTAB)/iso-octane (wt%/wt%)	Iso-octane (mL)	n-Butanol/CTAB (wt%/wt%)	Maximum solubilization capacity of water (mL)
1.00	10	0.40	-
		0.60	4
		0.80	11
		1.00	9
		1.20	8
		2.00	-

La capacidad de solubilidad del agua alcanza un máximo cuando la relación peso de n-butanol/CETAB es 0.8. El comportamiento del sistema agua/CTAB/n-butanol/iso-octano fue representado en un diagrama de fase. La composición seleccionada esta indicado por el punto C del diagrama de fases, Figura 2.7. El contenido de agua fue de 47% en este punto.

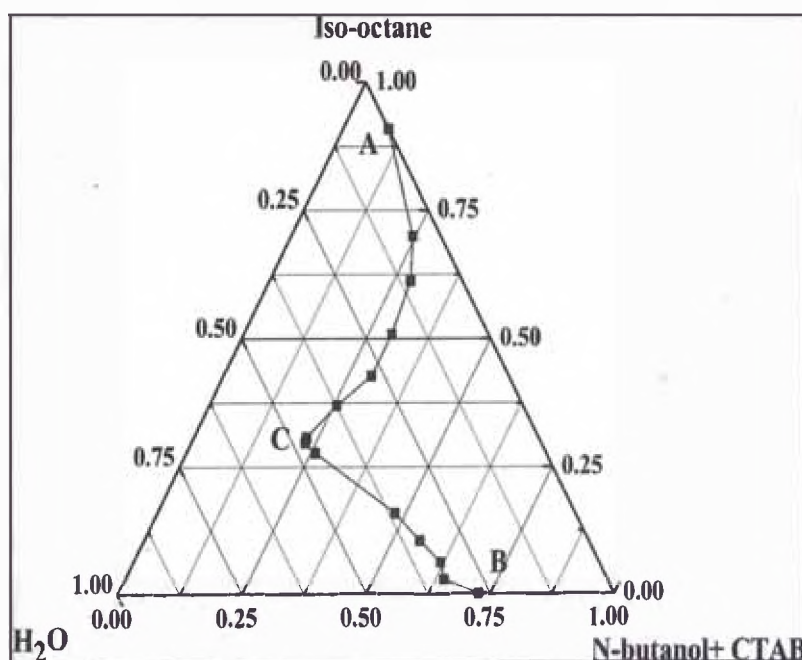


Figura 2.7 Diagrama de Fase del sistema H₂O/CTAB/n-butanol/iso-octano

2.2.3 Procedimiento Daniel W. Elliott [11].

Se preparo NZVI usando el método de borohidruro en la cual el sulfato ferroso es reducido en solución por una solución acuosa de borohidruro de sodio.

Los procedimientos detallados de la síntesis de NZVI se encuentran previamente publicado en los artículos de Wang & Zhang, 1997; Zhang et al., 1998; ([12], [13]) el cual tiene un procedimiento similar al procedimiento 2.2.1 (Página 28) también propuesto por Wei-Xian Zhang con la diferencia que partimos de una sal de sulfato ferroso en lugar de una sal de cloruro Férrico hexahidratado. Las nanopartículas fueron lavadas con etanol, purgado con nitrógeno, y refrigerados en un recipiente de polietileno sellado conteniendo etanol (<5%) hasta su uso. No se ha modificado la superficie de la NZVI ni contiene paladio. La ecuación de la reacción de Reducción es:



CAPITULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA.

A lo largo de este capítulo se hace un repaso de las principales técnicas experimentales de caracterización utilizadas en este trabajo.

3.1 Fundamentos de las Técnicas de Caracterización

3.1.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) [7].

El microscopio electrónico de transmisión (TEM), permite la observación directa, sobre una superficie fluorescente, de la imagen formada por los electrones que atraviesan una fina capa del material objeto de estudio. Posee una fuente emisora de electrones y una serie de lentes encargadas de focalizar el haz sobre la muestra.

Una vez que el haz ha atravesado el material, pasa por una serie de lentes magnéticos encargados de ampliar y enfocar la imagen de la muestra sobre una placa fluorescente, sensible a los electrones. También dispone de una apertura variable de objetivo y otra de difracción. La apertura de objetivo aumenta el contraste de la imagen en la pantalla, al detener los electrones que atraviesan la muestra. La apertura de difracción está situada en un plano focal intermedio de la columna del microscopio y permite seleccionar al área determinada de la muestra sobre la cual se pretende realizar la difracción. Todo el sistema se encuentra en vacío (5×10^{-6} torr) para evitar la dispersión de los electrones.

Es una de las técnicas más poderosas para estudiar cristalografía, defectos, y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica, se utiliza como técnica de caracterización para conocer y estudiar la distribución de tamaños y la forma de los materiales nanoestructurados estudiados.

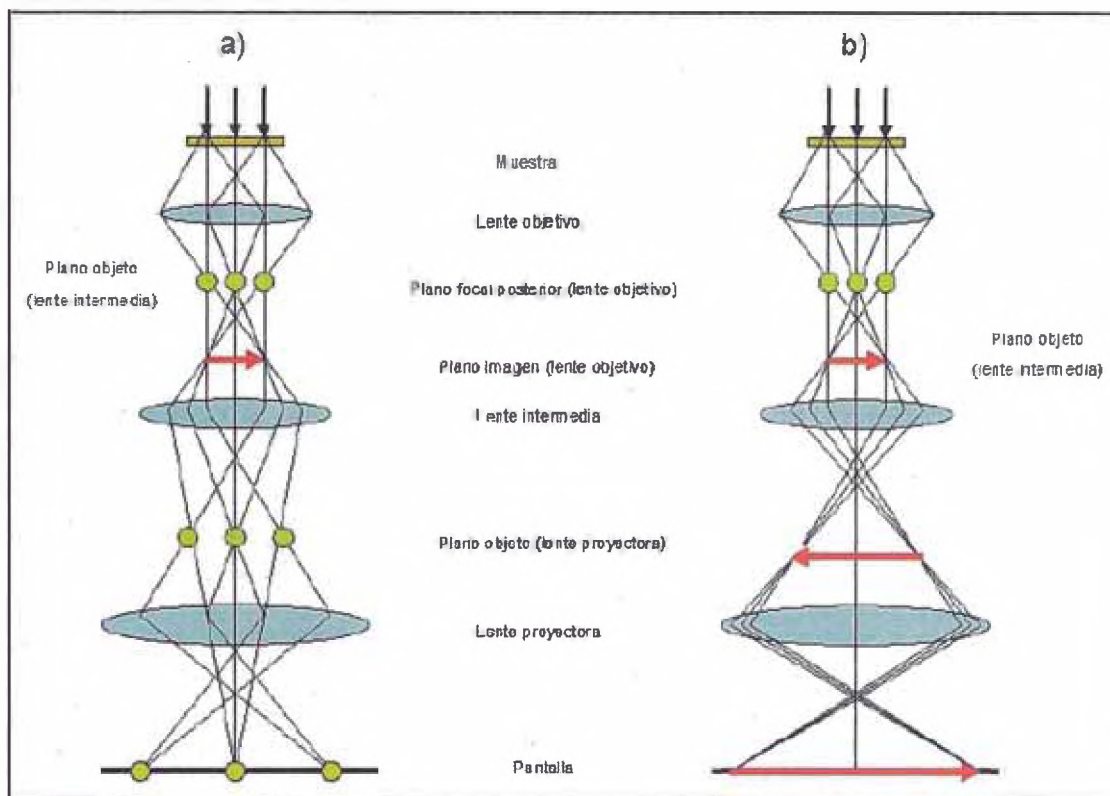


Figura 3.1: Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio para la formación de imágenes (b) y para la formación de patrones de difracción (a) [7].

3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX o XRD) [15].

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, aproximadamente un 98%, se transforma en calor y es por eso que es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua que circule a su través, normalmente los ánodos son de cobre.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra cristalina. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la

estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ , bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los haces difractados en función del ángulo 2θ .

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra, difracción de polvo cristalino y difracción de monocristal. Dada la naturaleza de las muestras se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda y del tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo el experimento.

3.1.3 Espectroscopia Infrarroja (IR).

La región infrarroja abarca regiones del espectro comprendidas entre los números de onda 12800 cm^{-1} a 10^2 cm^{-1} aproximadamente, debido a las aplicaciones de los espectros conviene subdividir los espectros en tres porciones denominadas infrarroja cercano, medio y lejano.

La espectroscopia infrarroja involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. Durante la interacción con la radiación infrarroja, la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de las vibraciones que ocurren

simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la molécula.

La gran mayoría de aplicaciones analíticas se realizan en el infrarrojo medio, comprendida entre los 4000 y 670 cm^{-1} .

La mayoría de las transiciones electrónicas se reproducen en las regiones ultravioleta y visible; la absorción de la radiación infrarroja se limita de este modo a las especies moleculares para los cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados de energía vibracionales y rotatorios.

Para absorber radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotatorio y vibratorio.

3.1.4 Área Superficial por el Método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [15].

La teoría BET responde a sus autores, Brunauer, Emmett y Teller quienes desarrollaron las ideas de Langmuir para describir la adsorción multimolecular o en multicapas. Este método es el más común para las mediciones de áreas superficiales y permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción física de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET:

$$\frac{P}{V_{abs}(P-P_0)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(6)$$

Dónde: P es presión parcial del gas que se adsorbe, P_o es presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es volumen de gas adsorbido a la presión P. Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por ecuación:

$$S_g = \frac{V_m * N * A}{M * g} \dots\dots\dots(7)$$

Dónde: N es el número de Avogadro, M es el volumen molar, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, g es la masa de la muestra, A es la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido, para el caso del nitrógeno, a la temperatura de condensación (-196 °C ó 77K), se admite 0,162 nm².

3.2 Caracterización de las NZVI de Wei-Xian Zang [9].

Se tomó una microfotografía de las NZVI, el cual fue registrado con un Philips EM 400T, La microscopia de transmisión electrónica (TEM) que la medición sobre 150 partículas dio un valor promedio del diámetro de 66.6 ± 12.6. El promedio del área específica BET de la nanopartículas Fe⁰/Pd⁰ fue de 35±2.7 m²/g.

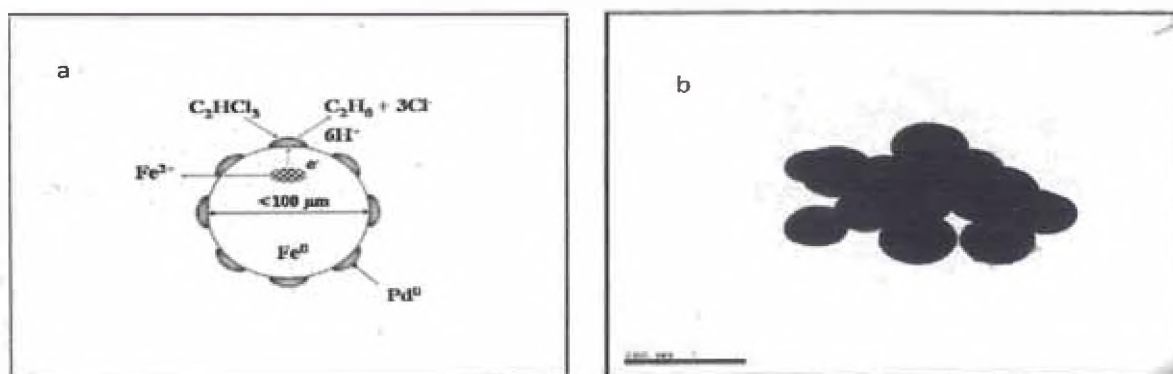


Figura 3.2: (a) Proceso de reducción del TCE mediante nanopartículas de Fe/Pd. (b) TEM de nanopartículas de Hierro de Valencia cero, El tamaño de la Barra es de 200 nm.

Wei-Xian Zhang [14], Muestra difractogramas, Figura 3.3, de NZVI recientemente preparadas con Paladio que tienen en su composición principalmente Fe^0 (44.7°), óxido de Hierro(III), Fe_2O_3 (35.8°) y, Pd^0 (40.1); los óxidos de Hierro (III) lo cual resulta de exponerse al aire las NZVI, aparecen en la superficie y no se extienden dentro del bulk de la masa de Hierro, así el en difractograma (Figura 4.3) de las nanopartículas Fe/Pd después de 48 horas expuestas al aire muestra un mayor pico del óxido de Hierro pero aun muestra un apreciable pico de Hierro de valencia cero [14].

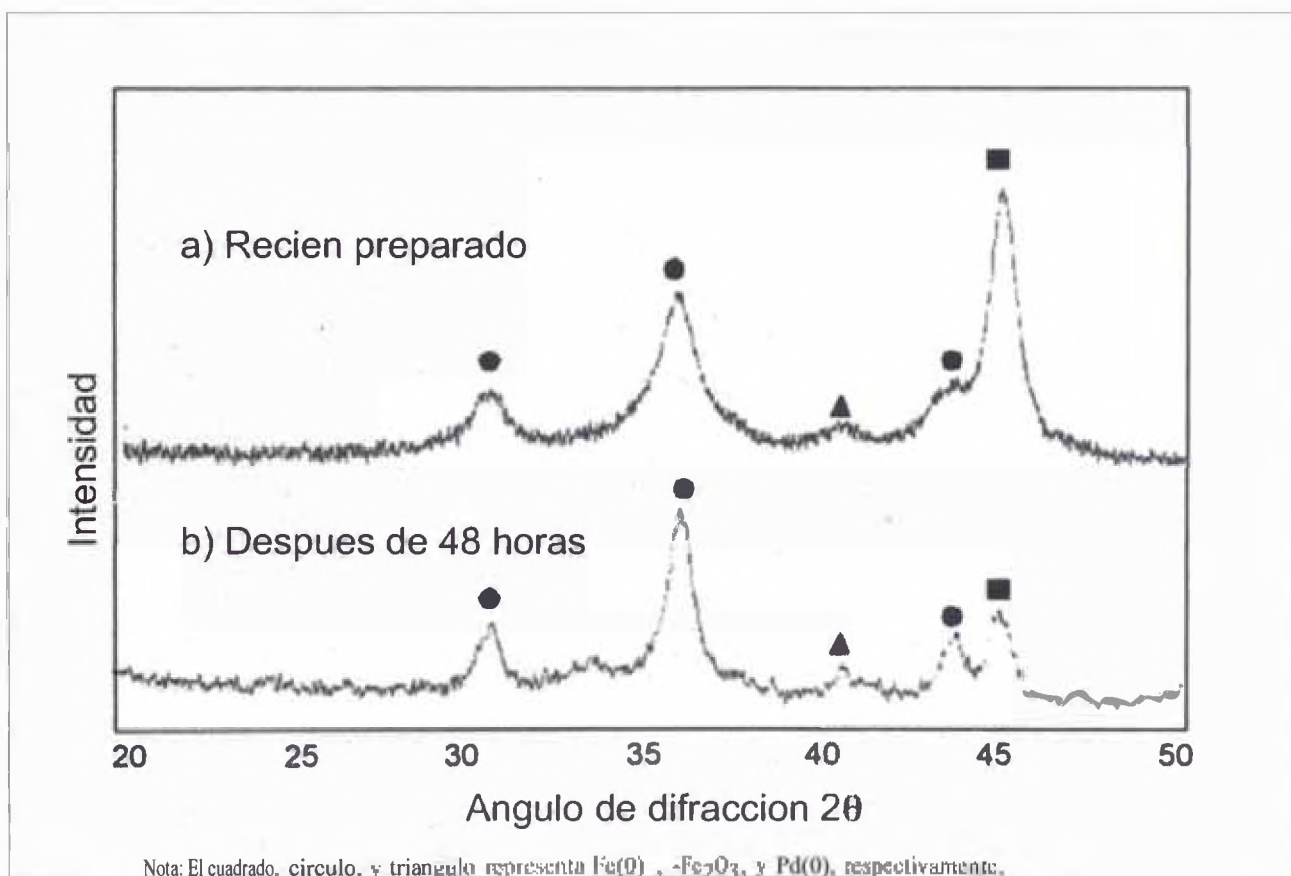


Figura 3.3: Difractograma de Nanopartículas de Fe/Pd [14].

3.3 Caracterización de las NZVI de Wei Wang [10].

Las imágenes TEM de la figura 3.4 representan a las NZVI y PNZVI. El tamaño de la partícula se determinó midiendo el diámetro de 100 partículas en diferentes regiones de la imagen TEM. La figura 3.4(a) muestra las NZVI descubiertas que tenían un tamaño promedio de partícula de 50 nm con forma esférica. El área superficial específica BET fue de 25.3 m²/g.

En cuanto a las PNZVI, su diámetro promedio fue de 80 nm y área superficial específica fue de 42.36 m²/g. El incremento del área superficial específica es debido a la formación de poros artificiales en la superficie modificada del nanohierro debido a moléculas del PMMA, como se muestra en la figura 3.4(b), donde la partícula es más porosa y la superficie rugosa fue significativamente mayor que las NZVI.

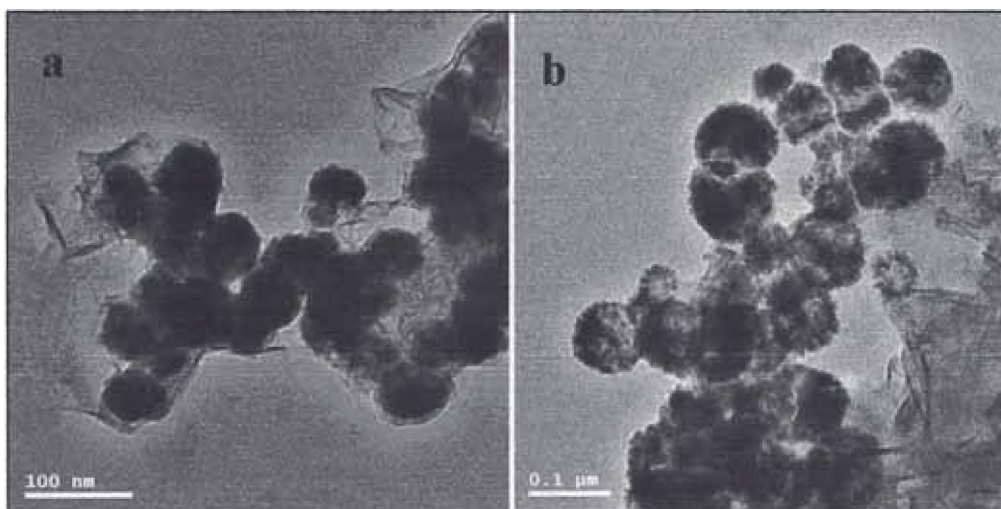


Figura 3.4: Imágenes TEM (a) NZVI, y (b) PNZVI [10].

La figura 3.5 muestra el espectro FTIR de la NZVI (espectro a) y PNZVI (Espectro b). El pico en 1730 cm⁻¹ corresponde a una banda de estiramiento de C=O, las bandas de estiramiento en 2951, 1454, 1242 cm⁻¹ corresponden a CH₃, las bandas de estiramiento en 2850, 968, 840 cm⁻¹ corresponden a CH₂, las bandas de estiramiento en 1150, 1265 cm⁻¹ corresponden a C-O-C y la banda de estiramiento 988 cm⁻¹ corresponde a CH₃-O.

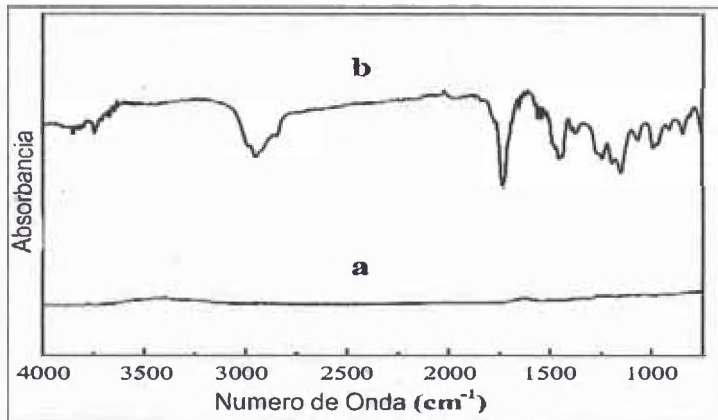


Figura 3.5 Espectro FTIR (a) NZVI, and (b) PNZVI [10].

La señal en 590cm^{-1} en el espectro b corresponde al enlace Fe-O del complejo Polímero-Fe, lo indica que la cadena de polímero forma un enlace covalente en la superficie de la NZVI, figura 3.6. El análisis termogravimétrico indica que las PNZVI contienen 58% en peso de PMMA.

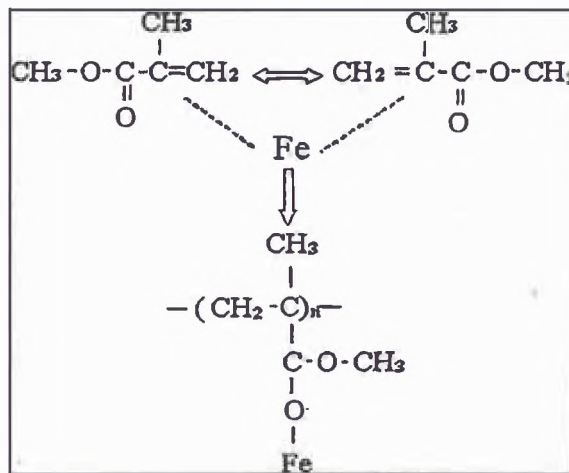


Figura 3.6: Dibujo esquemático que muestra la conexión entre el PMMA y Fe [10].

En el Figura 3.7a La aparición de los picos pertenece a la magnetita en los patrones de XRD, La PNZVI recientemente preparados no se oxidan espontáneamente cuando son expuestos al aire por un mes (Figura 3.7b ~ Figura 3.7c). El Pico se identificó con patrones de XRD confirmando que esta asociado con una estructura cubica centrada en el cuerpo, Figura 3.7b.

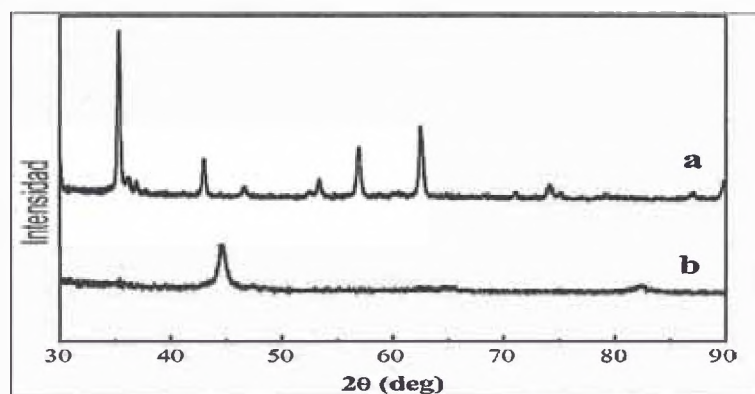


Figura 3.7: XRD para (a) NZVI expuestas al aire, (b) PNZVI expuestas al aire y (c) PNZVI expuestas por 1 mes al aire [10].

3.4 Caracterización de las NZVI de Daniel W. Elliott [11].

El diámetro promedio de la NZVI es de 60nm, como se determino por una Microscopia Electrónica de Barrido. Los detalles de la caracterización se encuentran publicados en [16]; Los análisis de difracción de rayos X (XRD) confirman la presencia de NZVI y oxido de hierro cristalino, en nanopartículas recién sintetizadas.

Se evaluó en cambio de pH y el potencial oxido reducción en función de la dosis de Fe, tipo de partícula de Fe, concentración de lindano y tiempo de reacción, para lo cual se agrego 2.750 mL de agua destilada purgada con nitrógeno a un matraz Fernbach con un tapón de goma que contiene puertos para los electrodos de pH, potencial redox y para el ingreso de la muestra. La concentración de OD fueron menores a 2ppm después de 60 minutos de purga con N_2 , una alícuota de una solución stock de lindano(97% Aldrich) en etanol fue añadido dentro del matraz para dar un concentración acuosa de 7.5 mg/L. Las nanopartículas y micropartículas fueron agregados para dar una concentración en masa que van desde 0.015 a 0.51 g/L. Antes de usar, la microparticulas de Fe fueron lavadas en 0.1 M de HCl por aproximadamente 30 minutos para remover la capa pasiva de la superficie.

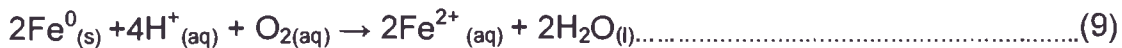
CAPITULO 4: APLICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HIERRO DE VALENCIA CERO.

4.1 Reacciones de las partículas de hierro de valencia cero

El hierro de valencia de cero (Fe^0) es reconocido como un excelente donador de electrones, independientemente del tamaño de su partícula. Fe^0 muestra una fuerte tendencia a liberar electrones en medios acuosos.



Con un potencial estándar de reducción (E°) de -0.44V . En condiciones aeróbicos típicos de suelos o lodos superficiales, agua subterránea oxigenada, el Fe^0 pueden reaccionar con el oxígeno disuelto como sigue [14]:



Para esta reacción E°_{rxn} es $+1.67\text{V}$ a 25°C , indicando que termodinámicamente esta reacción es favorable, implicando la transferencia de 4 electrones de la superficie del hierro y lo cual está asociado a un incremento del pH. En condiciones neutras o débilmente básicas se tiene la siguiente reacción con E°_{rxn} de $+0.84\text{V}$:



En condiciones anaeróbicas o aguas subterráneas de bajo contenido de OD, lo cual es típico en acuíferos profundos, las NZVI también formarían un par redox con el agua:



La reducción del agua termodinámicamente no es favorable como evidencia E°_{rxn} es -0.39V a 25°C . Además de las consideraciones termodinámicas, la cinética de estos y otras reacciones en agua naturales tienden a ser bastante lenta y consecuentemente el equilibrio químico generalmente no es alcanzado.

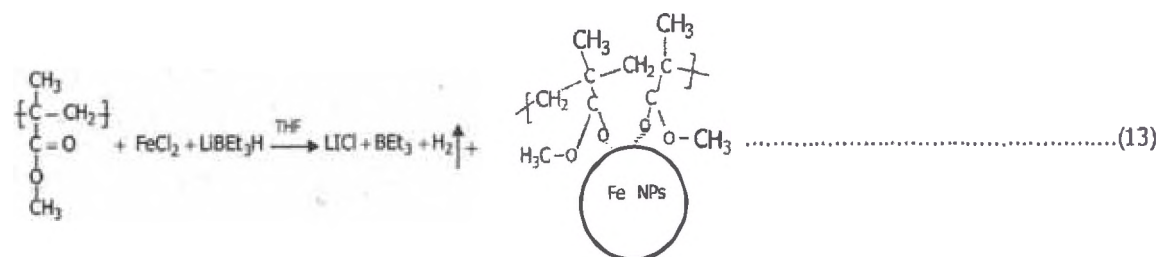
Los ZVI también reaccionan fácilmente a una amplia variedad de contaminantes sensibles a la reducción, como los hidrocarburos clorados, RCl, por ejemplo, la transformación de RCl a hidrocarburo RH mediante ZVI, puede representarse como:



Desde una perspectiva termodinámica, los mayores valores positivos de E°_{rxn} implican la probabilidad de una reacción espontánea. En términos de hidrocarburos clorados, el grado de reactividad incrementa el número de sustituyentes de cloro. Para muchos hidrocarburos clorados, el E°_{rxn} está en el orden de +0.5 a +1.5 a 25°C.

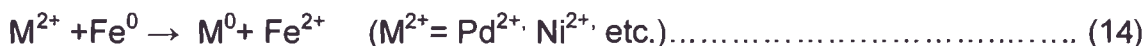
El desafío relacionado a la aplicación de las nanopartículas de hierro es la prevención de la oxidación que ocurre al exponerse al aire o soluciones acidas, un método convencional para evitar la oxidación es cubrir la nanopartículas con un metal más noble o una capa de un material como polímeros. El Poly(metilmetacrilato), PMMA, es una alternativa atractiva debido a su bajo peso, alta transmisión de la luz UV, buena compatibilidad con tejidos humanos y una alta temperatura de transmisión vítrea a 120°C, Zhanhu Guo sintetizó NZVI estabilizados con PMMA Reduciendo una sal de hierro.

Zhanhu, Mezclo el agente reductor Trietilborohidruro de Litio con tetrahidrofurano (THF), está mezcla se agregó gota a gota a otra mezcla de FeCl₂ anhidro, PMMA y THF; el cual propuso la siguiente reacción [17]:



Se obtuvo nano partículas de hierro con un tamaño promedio de 5nm, con una estructura cubica centrada en el cuerpo.

Muchas veces las aguas subterráneas y suelos van a tener metales pesados, los cuales pueden mejorar el proceso de dechloración por parte de las NZVI, como Cu (II), Pb (II) y otros pueden disminuir el proceso de dechloración como el Cr (VI) [18].



Estos metales pueden depositarse en pequeñas cantidades en la superficie de NZVI incrementando su velocidad de reacción, ya que la nueva estructura bimetalica provoca una corrosión galvánica que toma lugar rápidamente en la superficie que facilita la transferencia de electrones de la superficie a el hidrocarburo clorado [18]., Wei-Xian Zhang propone la superioridad de la NZVI/Pd por dos factores, el primero por el incremento del área superficial y el segundo el poder catalítico del paladio; además de mencionar que el recubrimiento con Pd° dará una mayor resistencia a las NZVI a la oxidación (Zhang & Elliott, 2006) .

En el artículo de Reactivity characteristics of poly (methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation [10], también menciona que hidrocarburos clorados tales como tricloroetileno (TCE) forman una clase de contaminantes de fase liquida densa no acuoso en aguas y suelos que son difícil de remediar, además las NZVI descubiertas no pueden ser fácilmente dispersas en solventes acuosos u orgánicos por su alta energía superficial y sus interacciones magnéticas intrínsecas. Por lo tanto la modificación de la superficie de NZVI para obtener propiedades deseables ha adquirido una atención considerable.

El artículo de Wang, presenta un novedoso método para la síntesis en in situ de nanopartículas de Fe protegidos con poli(metilmacrilato), PMMA, la característica de la modificación de este método de polarización de microemulsión inversa in situ fue la preparación, encapsulamiento, control del tamaño y la estabilidad mejorada de la nanopartículas que fueron logrados en una sola etapa. El PMMA fue elegido por dos razones, primeramente porque no es toxico y es barato y, segundo el PMMA no se disuelve pero se dispersa en solventes

orgánicos tales como el TCE, lo cual puede ayudar a estabilizar las nanopartículas y que las nanopartículas de Fe tengan contacto con el TCE.

La Figura 4.1 muestra la dispersión de las nanopartículas, las NZVI sin recubrir rápidamente se flocculan y acumulan en el fondo de la capa de agua Figura 4.1.b, La fase acuosa transparente indica que las partículas fueron escasamente dispersadas. Las PNZVI fueron bien dispersadas en TCE y permanecen estable por más de una semana sin una agregación notable Figura 4.1.C

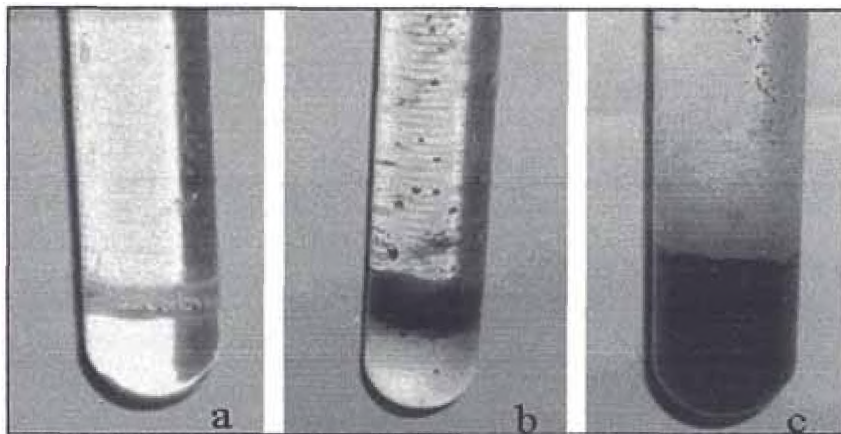


Figura 4.1 (a) Agua (capa superior) y TCE (capa inferior), (b) NZVI en el fondo de la capa de agua y (c) PNZVI dispersadas en TCE [10]

La atracción hidrofóbica derivado del PMMA logra una fuerte afinidad para el TCE y crea una región de baja polaridad que impide el acceso del agua a la superficie de PNZVI.

4.2 Eliminación de hidrocarburos clorados.

Debido a los tamaños de las NZVI (1-100), estos pueden ser transportados al flujo de agua subterránea o inyectada directamente al subsuelo ya sea bajo alimentación por gravedad o presión, un ejemplo de esta aplicación de NZVI para un lugar de remediación se muestra a continuación en la Figura 4.2 [19].

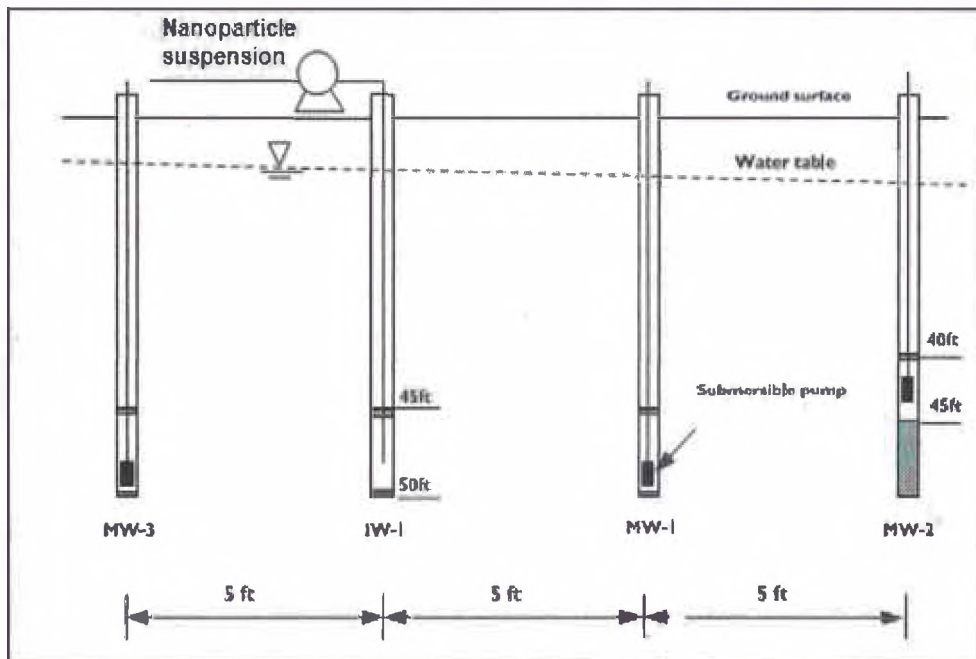


Figura 4.2 Una vista en sección del acuífero en el sitio de prueba y esquema de la inyección en situ de nanopartículas estabilizado Fe-Pd [19].

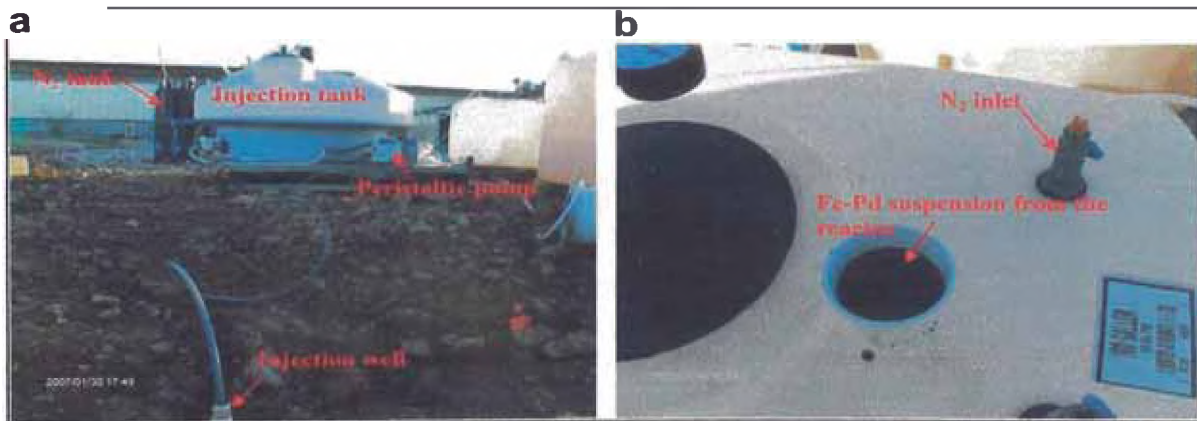


Figura 4.3: (a) El sitio de pruebas de campo y grandes aparatos para la preparación del campo y la inyección de la Nanopartículas Fe-Pd en la degradación in situ de los disolventes clorados. (b) Un primer plano del reactor y un cubo muestra de la suspensión Fe-Pd [19].

4.2.1 Eliminación de 1,1,1-tricloroetano (TCA), Tricloroetano (TCE), Wei-Xian Zhang [9].

4.2.1.1 Tratamiento de la Muestra [9].

- Procedimiento de campo

El estudio de las muestras se llevó a cabo como una parte de un proyecto para evaluar el uso de las nanopartículas de hierro de valencia cero en la remediación in situ de solventes orgánicos clorados (ejemplo: 1,1,1-tricloroetano (TCA), Tricloroetano (TCE), encontrados en el suelo y aguas subterráneas en un lugar Naval de USE, esta área fue seleccionada porque se ha detectado históricamente suelos y agua subterránea contaminados, el agua subterránea y el suelo fueron colectados en el lugar y enviadas a la Universidad de Lehigh para varias pruebas de laboratorio para determinar la concentración y composición de los compuestos clorados. Se muestra un esquema, Figura 4.4 del proceso realizado en el campo [9].

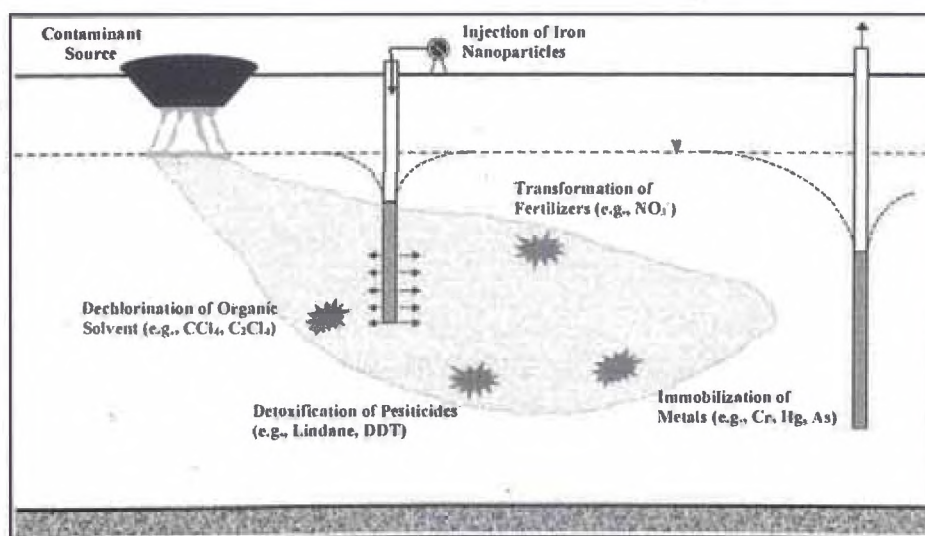


Figura 4.4: Esquema de la Remediación In Situ por NZVI, [9].

Las actividades de las pruebas piloto fueron llevados de la siguiente forma i) Instalación de los pozos de inyección y pozos de monitoreo; ii) análisis de las muestras del pozo de inyección y pozos de monitoreo para definir las condiciones de la base línea previa al inicio de las pruebas piloto; iii) implementación de las pruebas piloto de campo y monitoreo de la inyección de NZVI midiendo continuamente la velocidad del flujo, nivel del agua, ORP, OD, pH, conductancia específica y temperatura, iv) monitoreo después de la inyección.

Las nanopartículas fueron inyectadas como una solución en suspensión que fue preparada en el lugar con agua potable, la concentración de las NZVI fue de 1.9g/L en la suspensión, el velocidad de inyección promedio fue de 0.6 galones por minuto (gpm).

El agua potable y nanopartículas fueron mezcladas en un tanque (400 galones), y inyectados mediante bombeo de la solución suspendida con NZVI hacia el pozo, Durante la inyección, la suspensión, en el tanque fue mezclada continuamente para prevenir el asentamiento de las partículas de mayor tamaño. Los pozos tratados son BNP-4, BNP-2, BNP-3 y GW-4.

- **Procedimiento en el laboratorio**

Las muestras de agua subterránea contiene aproximadamente 6070 $\mu\text{g/L}$ de TCA y 4680 $\mu\text{g/L}$ de TCE y cantidades de otros hidrocarburos clorados como por ejemplo tetracloroetano, dicloroetano con cantidades menores a 100 $\mu\text{g/L}$. Las cuales van a ser tratadas con una concentración variada de NZVI.

En un envase(reactor) se cargo 80 mL de agua, 0-20g de suelo, y una concentración variada de NZVI(Lixiviación).

Luego en intervalos de tiempo seleccionados se toma muestras del agua subterránea y suelos tratados. De las muestras tratadas con NZVI se toma una alícuota de 5-10 μL d. La rápida y completa decloración de todos los contaminantes clorados se logro del agua y el lixiviado del suelo con una dosis de

Nanopartículas de Pd/Fe de 6.25g/L. Todos los compuestos clorados fueron reducidos por debajo del límite de detección (10 µg/L) dentro de las 8 horas.

4.2.1.2 Resultados [9]

Tabla 4.1

Nanopartículas de Hierro de valencia cero paladeado	
Diámetro medio (nm)	Área superficial(m ² /g)
66.6 ± 12.6	35 ± 2.7

Tabla 4.2

Degradación de compuestos clorados		
[Fe/Pd] g/L	[1,1,1-Tricloroetano] µg/L	[Tricloroetano] µg/L
6.25	< 10	< 10

4.2.2 Eliminación de tricloroetileno(TCE), Wie Wang [10].

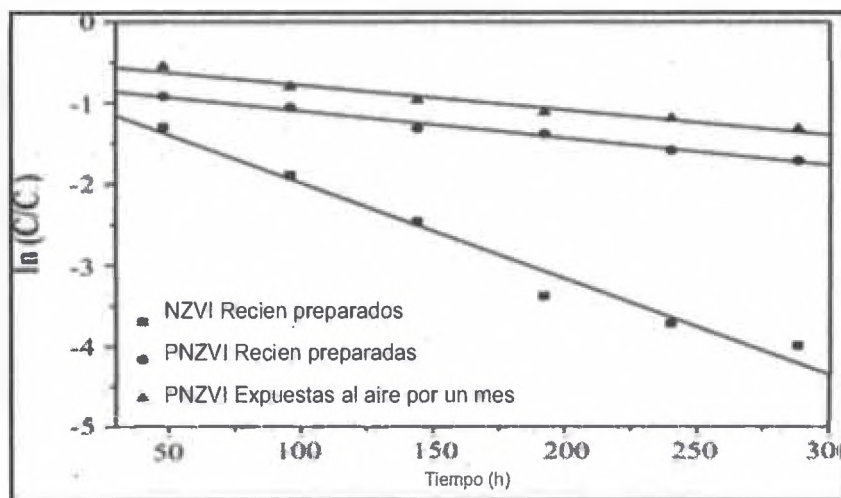
4.2.2.1 Tratamiento de las Muestras.

Para investigar la influencia de recubrimiento de PMMA, se compro tres tipos de nanopartículas: NZVI recientemente sintetizadas, PNZVI recientemente sintetizadas y PNZVI expuestas al aire por un mes. La relación del metal y el tricloroetileno(TCE) fue de 17.5g Fe/g TCE. Los resultados experimentales indican que el TCE fue eliminado de todas las soluciones, de los tres sistemas, las NZVI pueden reducir el TCE mas rápido que los PNZVI. La transformación de TCE puede describirse con el modelo cinético de primer orden, la tabla 4.3 se tiene las constantes de velocidad observada(K_{obs}).

Tabla 4.3 Constantes de velocidad de degradación de TCE y eficiencia de deoloración [10]

Tipo de Nanopartículas	k_{obs} (h^{-1})	R2	Eficiencia de Declaración (%)
NZVI recién sintetizada	0.0118	0.990	69.1
PNZVI recién sintetizada	0.0034	0.987	62.3
PNZVI expuesta al aire por 1 mes	0.0031	0.973	61.8

Se obtuvo la siguiente líneas de regresión acerca de los experimentos, lo cual se muestra en la Grafica 4.5



Grafica 4.5: Influencia del recubrimiento con polímero en la reactividad de Nanopartículas de Fe, Concentración inicial de TCE 10 mg/L y el metal en solución 175 mg/L [10]

4.2.2.2 Resultados [10].

Tabla 4.4

Nanopartículas de Hierro de valencia cero descubiertas		Nanopartículas de Hierro de valencia cero recubiertas con PMMA	
Diámetro medio (nm)	Área superficial(m ² /g)	Diámetro medio (nm)	Área superficial(m ² /g)
50	25.3	80	42.36

Tabla 4.5

Tipo de partícula	Eficiencia de la dechloración del tricloroetileno (%)
NZVI recién sintetizado	69.1
PNZVI recién sintetizado	62.3
PNZVI con 1 mes de exposición en aire	61.8

4.2.3 Eliminación de Lindano, Daniel W. Elliott [11].

4.2.3.1 Tratamientos de las muestras

La degradación de lindano fue estudiado en función de la concentración del contaminante, dosis de Fe, y tipo de partícula de Fe; para los cuales se realizó 2 procesos experimentales:

En el primer experimento se utilizó agua destilada no tamponada con una concentración inicial de 7.5 mg/L de Lindano. Se añadió 100 mL a una botella de vidrio ámbar de 120 mL con tapa rosca (Reactor); se agregó también aproximadamente 10mg/L de azida de sodio (Fisher).

Dosis relativamente bajas ($1 < \text{g/L}$) de NZVI y Micropartículas de Fe ($< 10 \mu\text{m}$, Aldrich) fueron agregado al reactor. Los reactores sellados se colocaron en un Shaker a 325 rpm y 22 °C y fueron muestreados regularmente.

El segundo conjunto de experimentos con una concentración inicial alta de Lindano (300-600 mg/L, 1-2 mM), para identificar los productos de degradación y elucidar las vías de degradación. La solución consiste de 50% de etanol y 50% de agua para incrementar la solubilidad del lindano; Los reactores fueron establecidos de la misma manera como se describió en el primer conjunto de experimentos. Se agregó una mayor dosis de NZVI (5-25 g/L) al reactor. Cada intervalo de tiempo se muestrea (5 min), en la cual se homogeniza la muestra con agitación.

Un cromatografo de gases (GC) Hewlett-Packard 5890 equipado con un detector de captura de electrones y una columna de baja polaridad RTX-5, fueron usados para cuantificar las concentraciones de lindano y sus productos de degradación. Con un limite de detección por debajo de 1µg/L.

Un GC shimadzu 17^a con un espectrofotómetro de masa Shimadzu QP-5000 fue usado para identificar y cuantificar la concentración de lindano y sus productos de agregación en etanol. El GC fue equipado con una columna de baja polaridad Econocap EC-5.

Las muestras de cloruro fue analizado por un cromatografo iónico Dionex DX-120.

4.2.3.2 Resultados [11].

Tabla 4.6

Nanopartículas de Hierro	
Diámetro medio (nm)	Área superficial(m ² /g)
60	33.5

Tabla 4.7

Degradación de Lindano			
Tipo Fe°	[Fe] g/L	[Lindano] mg/L	% de degradación
NZVI	[0.10-0.39]	7.5	> 95
NZVI	0.015	7.5	60
MZVI	0.53	7.5	57

CAPITULO 5: DISCUCIONES

5.1 Discusiones, Wei-Xian Zhang [9]

- De Laboratorio.

De acuerdo a la Ecuación 9 y 11 la reacción mediante NZI pueden producir un incremento característico en el pH y la disminución del potencial redox de la solución (E_H). Un entorno altamente reductor ($E_H \ll 0$) se crea a través del rápido consumo de oxígeno. La Figura 5.1 representa la tendencia de pH y ORP después de adicionar las NZVI. Generalmente en un reactor que contiene la muestra y la NZVI, se observa un incremento de 2-3 unidades mientras el ORP estuvo en el rango de 500-900mV. Trabajos previos de campo sugieren que el incremento del pH fue alrededor de 1 unidad y el ORP se puede mantener en -300 a -500 mV. El incremento de pH y disminución del potencial en el lugar puede favorecer el crecimiento de microorganismos, lo cual puede ser beneficioso para acelerar la biodegradación. La producción del gas H_2 y de iones Fe^{2+} pueden promover el crecimiento microbial.

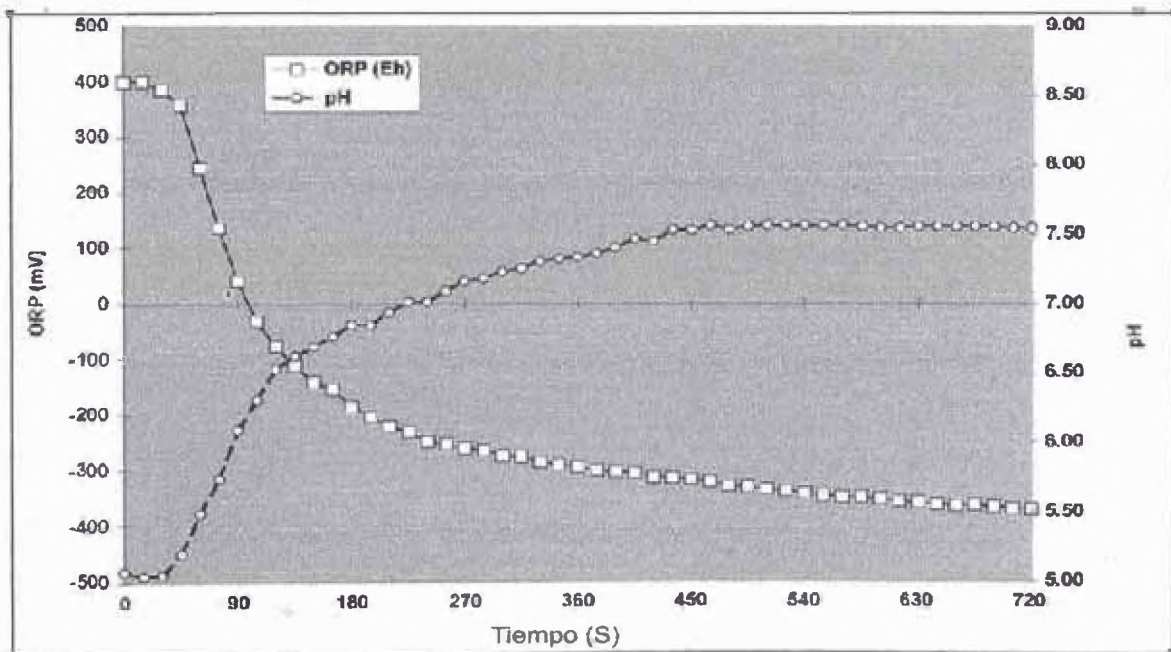


Figura 5.1 La química del agua con nanopartículas de hierro. Se observaron cambios en potenciales de oxidación reducción (ORP) y pH después de la adición de 0,11 g/L de Nanopartículas Pd/Fe en agua. Muy baja ORP se puede establecer en 200 s [9].

La dechloración completa de todos los contaminantes clorados se logro en el agua subterránea y suelos, por ejemplo, con dosis de nanopartículas de Pd/Fe de 6.25 g/L, todos los compuestos clorados fueron reducidos por debajo del limite de detección (10µ/L) dentro de las 8 horas. El etano fue el producto principal en todas las pruebas. Mas del 99% fue eliminado con NZVI(No paladado) en 24 horas según la Figura 5.2. Experimentos con repetida adición de TCE sugiere que las nanopartículas pueden permanecer reactivas en el subsuelo y agua subterránea por largos periodos de tiempo(6-8 Semanas)

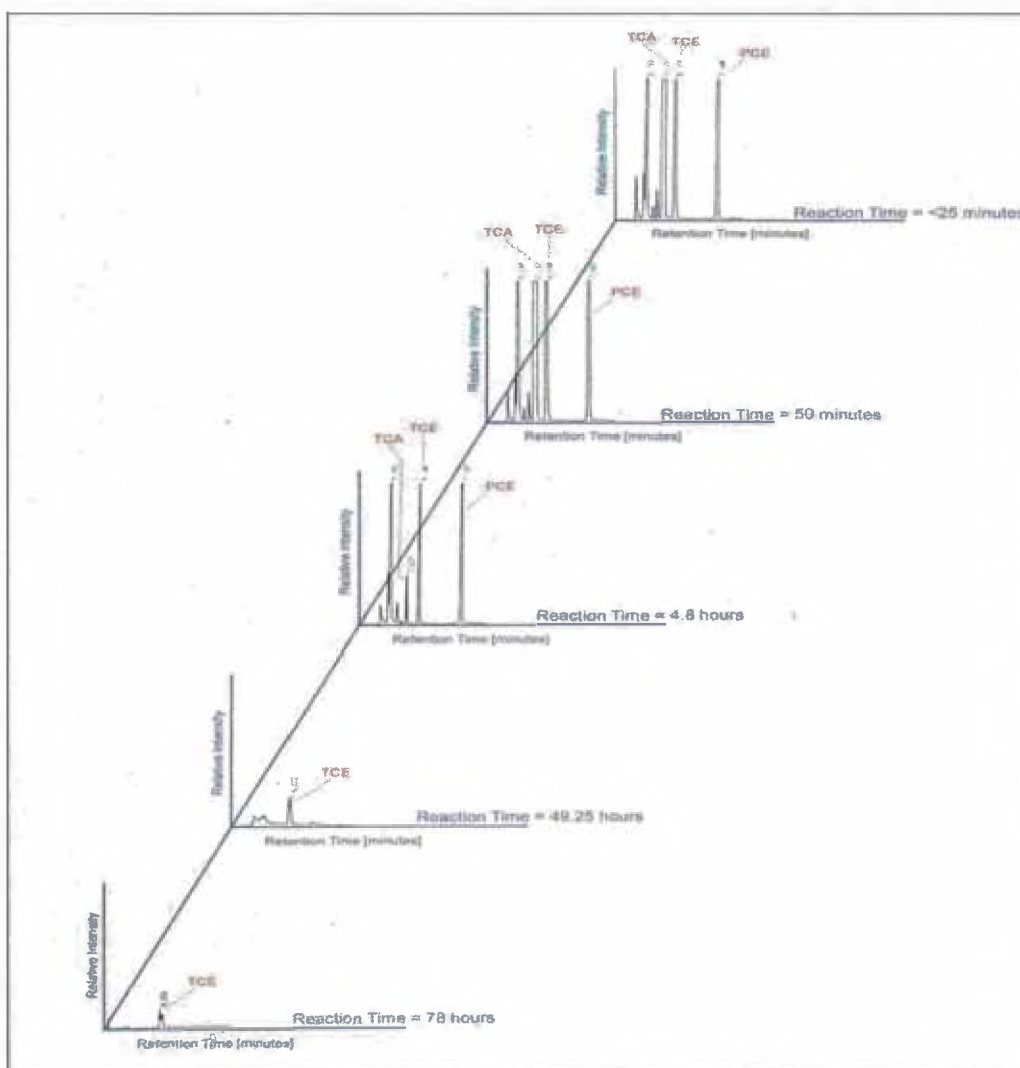


Figura 5.2: Cromatogramas de un reactor por lotes, que contenía 80 ml de agua subterránea y 1,1 g nano Fe (sin Pd). Las concentraciones iniciales de TCA, TCE y PCE (tetracloroeteno) fueron 6.070, 4.680, y 100 µg/L, respectivamente [9].

- **De campo**

Los resultados de las pruebas piloto de remediación en el campo muestran la reducción de más del 90% de la concentración del total de compuestos clorados (VOCs), presentes antes de la inyección de NZVI, esto se logró después de varios días en los pozos de BNP-4 y observamos el pozo BNP-3, Figura 5.3. Concentración de PCE, TCE y DCE fueron también reducidos a niveles cercanos o por debajo de los estándares de calidad de agua subterránea dentro de las 6 semanas de la inyección de NZVI.

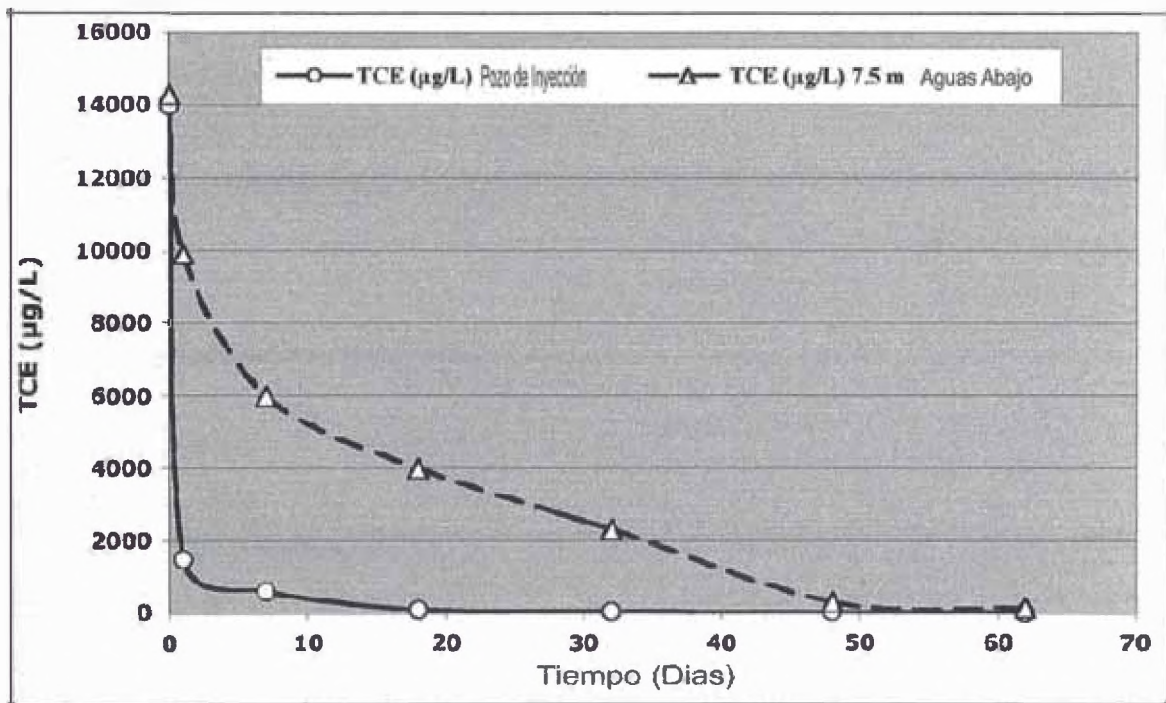


Figura 5.3: Reducción de TCE después de la aplicación en situ de nanopartículas de Fe [9].

Las condiciones de ORP de la base línea antes de la pre-inyección en la mayoría de las áreas de prueba indicaron condiciones de reducción para el hierro (aproximadamente de +50mV a -100mV), y fueron menos las condiciones metanogénicas durante y después de la inyección, con mediciones in situ de potenciales redox de aproximadamente -700 mV en el pozo de inyección, y -500mV cerca del pozo de monitoreo.

El radio de influencia de la inyección con una reducción significativa en la concentración de contaminantes fue de 6-10 m alrededor del pozo de inyección. Es posible que un mayor radio se logre modificando los procedimientos de inyección, Inyectando la solución suspendida de NZVI bajo presión o la solución con NZVI suspendida de forma perpendicular a la dirección del flujo de agua subterránea.

Pruebas de laboratorio mostraron que la adición de nanopartículas crean condiciones altamente reductoras con potenciales estándar bajo (-300 a -500mV)

Además las nanopartículas de Pd/Fe pueden lograr una dechloración de ~1mg/gnano Fe x h y con una capacidad total de aproximadamente 100-200 mg TCE/g nano Fe. La velocidad y capacidad son aproximadamente de 1-3 ordenes de magnitud mayores que las partículas de Fe⁰ convencional.

5.2 Discusiones, Wie Wang [10].

Según la Grafica 4.5 las líneas de regresión no pasan por el origen, lo que implica que hay otros procesos de pérdida, tales como la adsorción que contribuyen a la desaparición del TCE, por lo que tenemos dos tipos de sitios superficiales en la superficie del Fe, sitios reactivos y sitios no reactivos. La adsorción se dio en los sitios reactivos y no reactivos. El TCE debe tener contacto con la superficie del Fe, donde ellos pueden interactuar con los sitios reactivos y no reactivos.

Para NZVI descubiertos de PMMA, el TCE puede adsorberse y reducirse a través de una transferencia directa de electrones sobre la superficie del Fe. Para PNZVI, la presencia de PMMA puede tener múltiples efectos sobre el proceso de dechloración reductiva. Estos efectos incluyen (1) competencia entre los sitios reactivos y no reactivos, (2) Inhibe la corrosión del Fe, y (3) facilita la absorción del TCE a través de la formación de una capa interfacial hidrofóbica en la superficie del Fe. La combinación de estos efectos determina finalmente la influencia de la capa

de PMMA en la velocidad de eliminación del TCE. Se propuso el posible mecanismo de transformación de TCE por PNZVI, Figura 5.4:

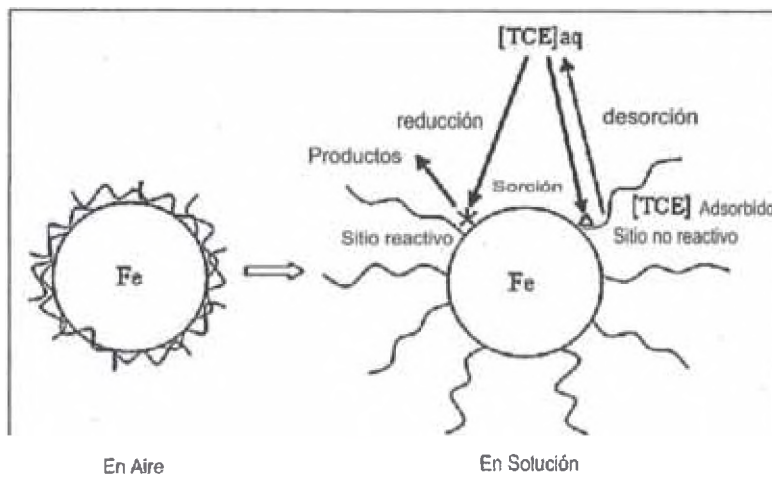


Figura 5.4: Mecanismo Propuesto para la transformación de TCE por PNZVI [10].

En el aire, el recubrimiento de PMMA fue una barrera efectiva para el oxígeno transportado a las partículas de Fe, así de esa manera las PNZVI no se sometieron a una rápida oxidación en el aire.

En solución, la capa de PMMA afectó el contacto directo entre el TCE y la superficie del Fe y forma una barrera de transferencia de masa o transferencia de electrones para el TCE; pero al mismo tiempo, una atracción hidrofóbica debido al PMMA logrando una fuerte afinidad al TCE, Este recubrimiento sirve como disolvente del TCE y para concentrar el TCE sobre PNZVI. Con el incremento del TCE en la vecindad del NZVI, el crecimiento del PMMA gradualmente se bloquea y llega a movilizarse. El TCE puede absorberse en la superficie reactiva y no reactiva del Fe, pero la reacción de dechloración solo se da en los sitios reactivos.

La posible reacción superficial incluye varias etapas: (1) Transferencia de masa molecular de TCE del bulk de la solución a la superficie del Fe; (2) Adsorción de TCE en los sitios reactivos y no reactivos de la superficie del Fe; (3) Dechloración reductivas en los sitios reactivos; (4) Desorción de TCE y, de productos oxidados y reducidos. (5) Transferencia molecular de los productos y TCE hacia el bulk de la solución.

La distribución de productos y eficiencia de dechloración del TCE, fueron evaluados en los tres sistemas que contienen Fe; se ha demostrado que el TCE fue degradado por NZVI en Cis-dicloroetileno(Cis-DCE), 1,1-DCE, y cloruro de vinilo (VC), fueron los productos intermedios predominantes y los productos finales fueron hidrocarburos no clorados, etano principalmente. La dechloración reductora por pérdida sucesiva de átomos de cloro fue confirmado como la principal vía en la degradación de TCE por NZVI.

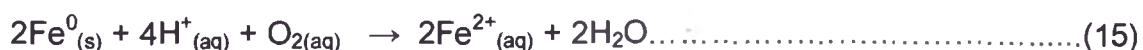
No se detectó TCE después de 600 h, y solo pequeñas cantidades de productos clorados(VC<0.2%, cis-DCE<3%), fueron observados en los tres sistemas. La eficiencia de la dechloración en todos los sistemas fueron menores a 70%. La eficiencia de la dechloración es proporcional a la cantidad de sitios reactivos. Como se muestra en la Tabla 5.5, es posible que una fracción de superficie reactiva de NZVI estaba ocupada por moléculas de PMMA lo cual esta superficie no esta disponible para la reacción de reducción directa con TCE.

La estabilidad y reactividad son ambos requerimientos importantes para el material en el tratamiento de problemas ambientales, por lo que las PNZVI son partículas potenciales por ser una aplicación eficiente para la remediación en situ de suelos y aguas subterráneas contaminadas con TCE.

5.3 Discusiones, Daniel W. Elliott [11].

- **Tendencia del pH y E_h en la solución acuosa**

Las NZVI ha sido reconocido como un donador de electrones independientemente de su tamaño. Esto es evidente por su potencial estándar de reducción (E°) de -440 mV para el par redox Fe^{2+}/Fe^0 . En el agua subterránea, los receptores predominantes de electrones incluye oxígeno disuelto y agua.



Dada su contundente concentración como solvente, puede esperarse que la reducción del agua en la superficie de Fe sea el proceso redox dominante en el agua redox. En consecuencia, la reacción de oxidación del Fe puede producir un incremento característico de pH en la solución acompañado de la disminución del potencial estándar E_h .

La Tabla 5.1 resume los cambios observados de pH y E_h en función de dosis de Fe, tipo de partícula de Fe, concentración de lindano durante la reacción. El pH de la solución aumenta aproximadamente de 2-3 unidades desde ~6 a ~9 acompañado de una caída del potencial estándar en la solución de E_h desde +400 mV a -490 mV aproximadamente. La magnitud del incremento de pH para las microparticulas de Fe fueron de 0.5 a 1.5 unidades menores que los logrados por las NZVI. De igual manera, la magnitud de la caída de E_h fue de aproximadamente de 100 a 150 mV menores para la dosis de Microparticulas de Fe comparado con las NZVI.

Tabla 5.1: Comparación de los cambios de pH y E_h en función de dosis de Fe, Tipo, y presencia de γ -HCH [11].

Dosis de Fe (g/L)	Tipo de Fe	γ -HCH (mM)	pH _{inicial} /pH _{final}	pH	$E_{h, \text{inicial}} / E_{h, \text{final}}$ (mV)	E_h (mV)
0.11	Nano	0	5.20 / 8.66	3.46	+372.0 / -438.1	-810.1
0.1	Nano	0.026	5.07 / 7.97	2.9	+398.6 / -417.7	-816.3
0.39	Nano	0	6.21 / 8.71	2.5	+391.4 / -489.7	-881.1
0.39	Nano	0.023	6.31 / 9.07	2.76	+427.2 / -430.4	-857.6
0.53	Micro	0.024	6.50 / 8.52	2.02	+407.0 / -316.1	-723.1

Sobre un rango de concentración de Fe^{2+} de 0.5 a 10 mg/L, el potencial estándar de equilibrio E_h del sistema debe estar de -550 mV a -520mV como se indica en el diagrama E_h /pH presentado en la Figura 4.10. Estos valores de equilibrio no difieren apreciablemente del rango observado de E_h de -415 a 490 mV después de transcurrido 115 min. Las marcas circulares en la Figura 4.10 representan los datos de pH y E_h en un tiempo de 0,1,5,10,20,30 y 100 para una dosis de 0.21 g/L de NZVI en agua destilada. Ellos terminan dentro de la zona estable de equilibrio E_h /pH, la cual es notablemente pequeña, dada en el rango de dosis de NZVI

(por ejemplo de 0.015 a 0.39 g/L). Esta área fue suficientemente reducida para estar muy cerca del menor límite de estabilidad del agua ($E_h = -532\text{mV}$ a $\text{pH} \sim 9$) y favorecer la generación de hidrogeno. En este contexto, la adición de nanopartículas puede estimular la dechloración química y biológica.

En la Figura 5.5, existe una fuerza termodinámica para la reducción del lindano en el sistema NZVI-Agua. Para varios haluros de alquilo de un carbono a $\text{pH} = 7$, los potenciales de reducción estándares varían de $+500$ a $+1500$ mV, y las formas reducidas de estas especies pueden estar bajo condiciones de equilibrio. Por lo tanto, en el equilibrio, las especies polihalogenados tales como el lindano pueden esperar una rápida reducción en un sistema NZVI-Agua.

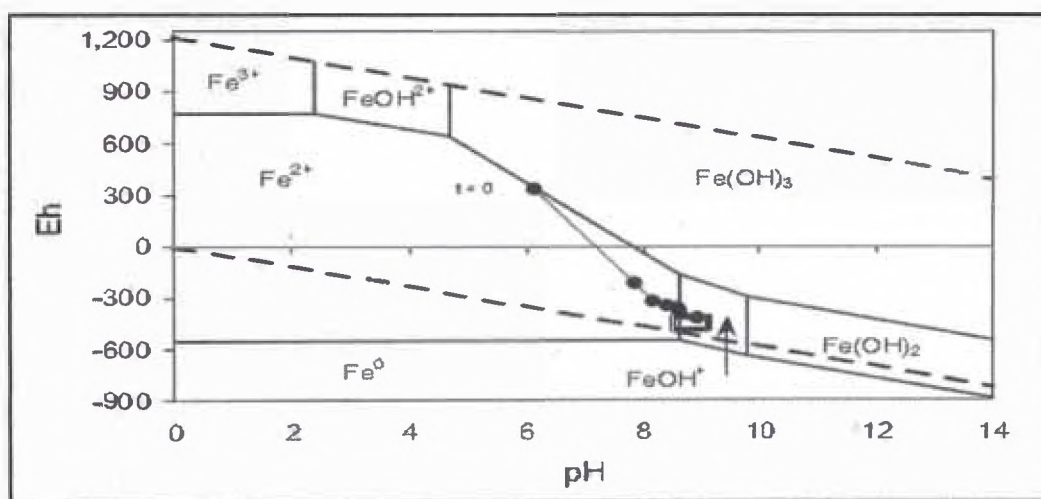


Figura 5.5 : Diagrama de Equilibrio Eh/pH para sistemas acuosos de NZVI a 25 °C. Los marcadores circulares indican los perfiles de pH/Eh en el lapso de tiempo de 0,1,5,10,20, y 100 min despues de la adición de 0.21 g/L NZVI. La region rectangular que contiene a $t = 100\text{min}$ representa la zona de equilibrio para adiciones de NZVI de 0.015-0.39 [11]

• Degradacion del Lindano

Como se muestra en la Figura 5.6, mas del 95 % del Lindano (Concentración inicial de 7.5mg/L), fueron eliminados de la solución acuosa después de 24 horas con dosis de NZVI que van desde 0.10 a 0.39 g/L, mientras que una concentración de NZVI de 0.015 mg/L elimino el 60 %. La muestra patrón (Sin NZVI) muestra

una aparente pérdida de lindano posiblemente debido a la absorción en la superficie del vidrio; sin embargo, la concentración normalizada (C/C^0) generalmente excedió de 0.80 a 0.85 indicando que la pérdida abiótica y biótica no fue significativa durante el proceso del experimento.

Aunque el grado de eliminación de lindano depende de la dosis de NZVI las 10 primeras horas, las dosis de 0.10 y 0.39 g/L dan resultados similares en 24 horas; esto sugiere que el grado de transformación de contaminante es en gran medida independiente de la dosis de NZVI.

Por otro lado, el tamaño de la partícula de Fe influye fuertemente en el grado de degradación del lindano observado, así una dosis de 0.53 g/L de micropartículas de Fe, después de 24 horas aun contiene el 43% de lindano en la solución acuosa.

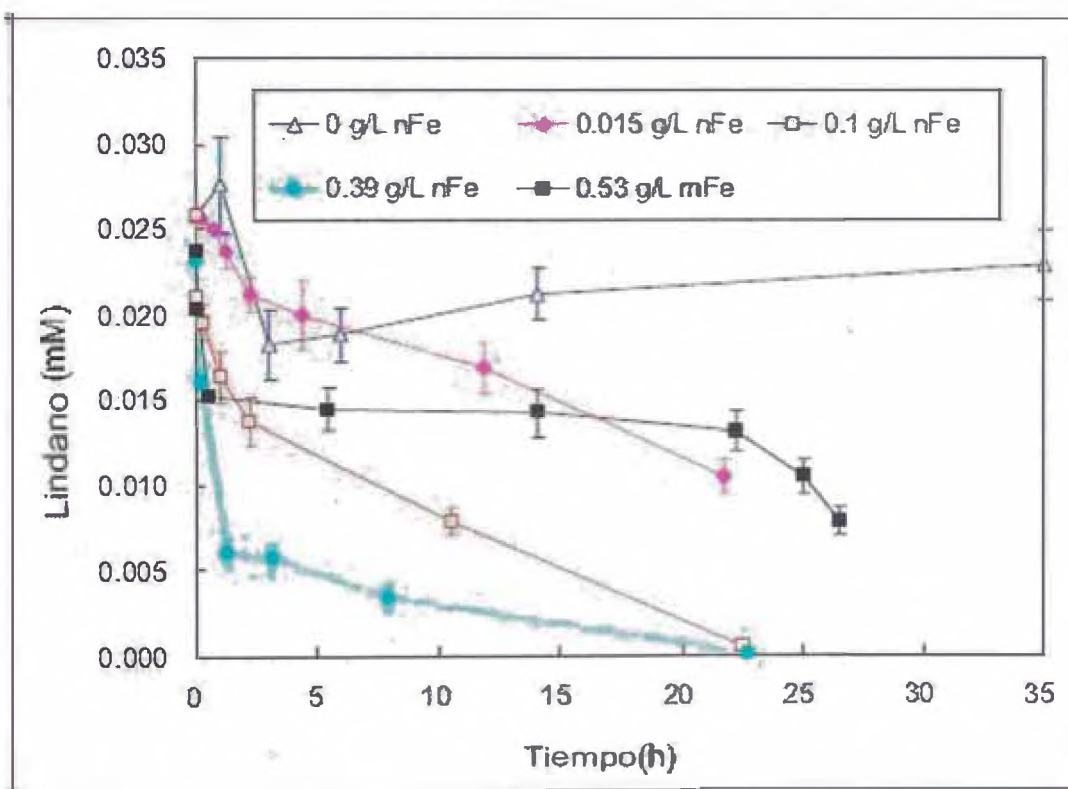


Figura 5.6: Eliminación de γ -HCH de soluciones acuosas en función de dosis y tipo de partícula de Hierro [11].

La pérdida de Lindano en la solución acuosa no necesariamente significa que se ha transformado, como se demuestra en la Figura 5.7, la desaparición de lindano fue acompañada por la observación de un producto intermediario principal identificado como γ -3,4,5,6-tetraclorociclohexano (TeCCH).

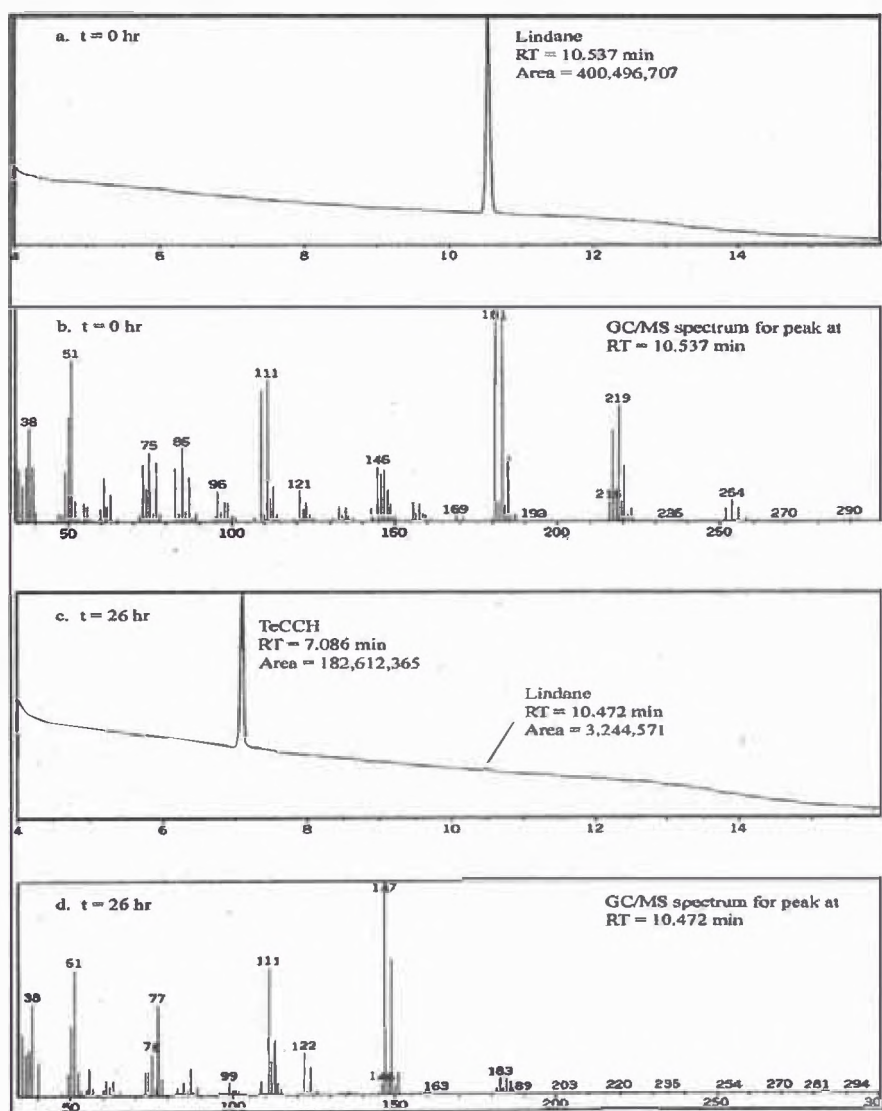


Figura 5.7 : Cromatogramas GC y GC/MS para la degradación de Lindano en etanol.
Se identifica como intermediario principal a γ -3,4,5,6-tetraclorociclohexano [11].

Las curvas que representan la concentración de TeCCH en función de la dosis y tipo de partícula de Fe se muestra en la Figura 5.8, el TeCCH no se acumula en el curso del experimento, si no que se degrada asta obtener como producto final el benceno, se observo también en el espectro GC/MS picos con un m/e de 79, 114 y 149 indicando también la presencia de diclorociclohexadieno (DCCHD) como producto intermediario.

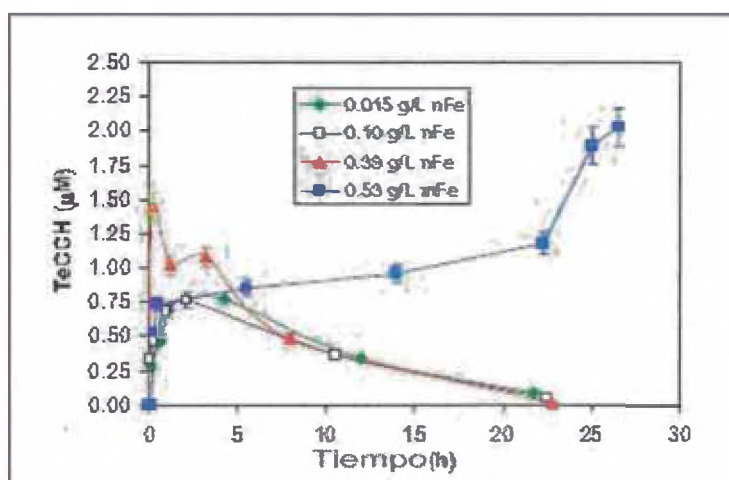


Figura 5.8 : Perfil de concentración de TCCH en función de dosis y tipo de partícula de hierro [11]

Los principales productos inorgánicos incluye cloruro y Fe^{2+} , los datos de cloruro se muestran en la Figura 5.9. Para las NZVI la concentración de cloruro observado represento aproximadamente el 80% del cloro esperado de la degradación completa de lindano, asumiendo que se tiene 6 moles de cloro por mol de lindano.

Menos del 38% del cloruro del total de la concentración de cloro esperado se observo para las micropartículas de Fe. La generación de de cloruro proporciona una evidencia de la dechloración y que las NZVI producen una mayor dechloración que las micropartículas de Fe.

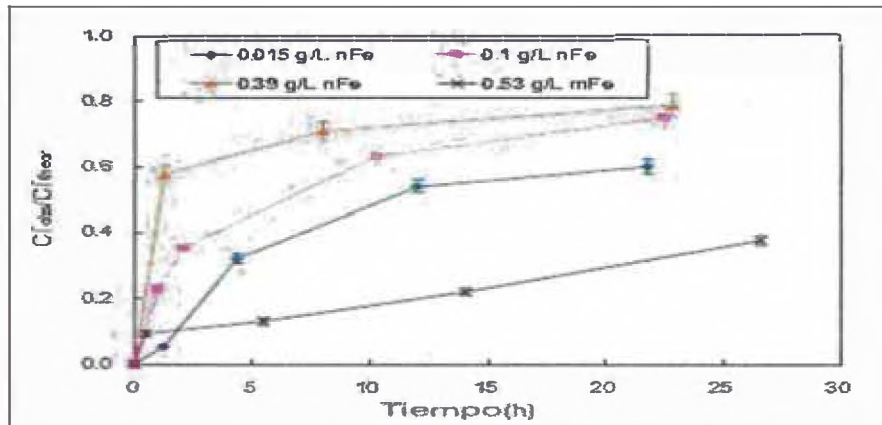


Figura 5.9 : Perfil de concentración de cloruros observados en función de dosis y tipo de partícula de hierro. Los datos de cloruro han sido Normalizados [11].

• Cinética de la reacción

El modelo cinético de primer orden ha sido frecuentemente usado para caracterizar la degradación redox de contaminantes mediante partículas de Fe. La ecuación cinética de primer orden aplicada al lindano es la siguiente:

$$\frac{d[\gamma-HCH]}{dt} = -k_{obs} [\gamma - HCH] \dots \dots \dots (17)$$

$$\frac{d[\gamma-HCH]}{dt} = -k_{SA} a_s \rho_{Fe} [\gamma - HCH] \dots \dots \dots (18)$$

Donde k_{obs} = constante de velocidad de primer orden observado (1/h)

k_{SA} = coeficiente de la velocidad de reacción del área superficial normalizada (L/h/m²).

a_s = Área superficial específica de NZVI (m²/g)

ρ_{Fe} = concentración de NZVI (g/L)

La constante de velocidad para la dosis de NZVI son mayores que la de las dosis de micropartículas de Fe, como se muestra en la Tabla 5.2:

Tabla 5.2: Resumen K_{obs} para el modelo Cinetico de Primer Orden [11]

Tipo de Fe	Dosis de Fe (g/L)	k_{obs} (1 / h)	k_{SA} (L / h / m ²)
Nano	0.015	3.62×10^{-2}	7.20×10^{-2}
Nano	0.10	1.49×10^{-1}	4.46×10^{-2}
Nano	0.39	1.38×10^{-1}	1.05×10^{-2}
Micro	0.53	6.00×10^{-3}	1.13×10^{-2}

El modelo de primer orden no es adecuado para describir la degradación de lindano por las NZVI en las muestras, el cual presentan un desviación al comportamiento de primer orden durante las primeras horas de la reacción cuando la concentración de lindano fueron las mas altas.

La desviación puede ser explicada en términos de un proceso de eliminación dual, absorción en la NZVI y reducción en la superficie. Puesto que la concentración de lindano y TeCCH no fueron evaluados en la superficie del Fe, los datos de K_{SA} pueden ser considerados en termino de un parámetro agrupado, pero la adsorción fue un factor durante la primera etapa inicial. Esto sugiere que la adsorción de lindano en la superficie de Fe puede contar con una parte notable para la desaparición de lindano en la solución acuosa. Por lo que el proceso de adsorción afecta el análisis cinético para la dechloración.

- **Etapas de degradacion del Lindano.**

El TeCCH es el producto intermediario de degradación principal debido a la degradación del lindano mediante partículas de Fe. El TeCCH es generado por la dihaloeliminacion de cloruros vecinos de la posición en 1 y 2 del lindano. La ecuación de la reacción es la siguiente:



Ambos átomos de cloro ocupan posición axial, los cuales son mas propensos a la reducción, apareciendo como intermediario TeCCH, esta primera etapa de reduccion es prolongada y controla la velocidad de la reacción, las dos siguientes

etapas de dihaloeliminación ocurren mas rápidamente para producir Benceno, Fe^{2+} , y cloruro como productos principales. Las etapas de reducción de lindano mediante partículas de Fe a benceno se muestra en la figura 5.10:

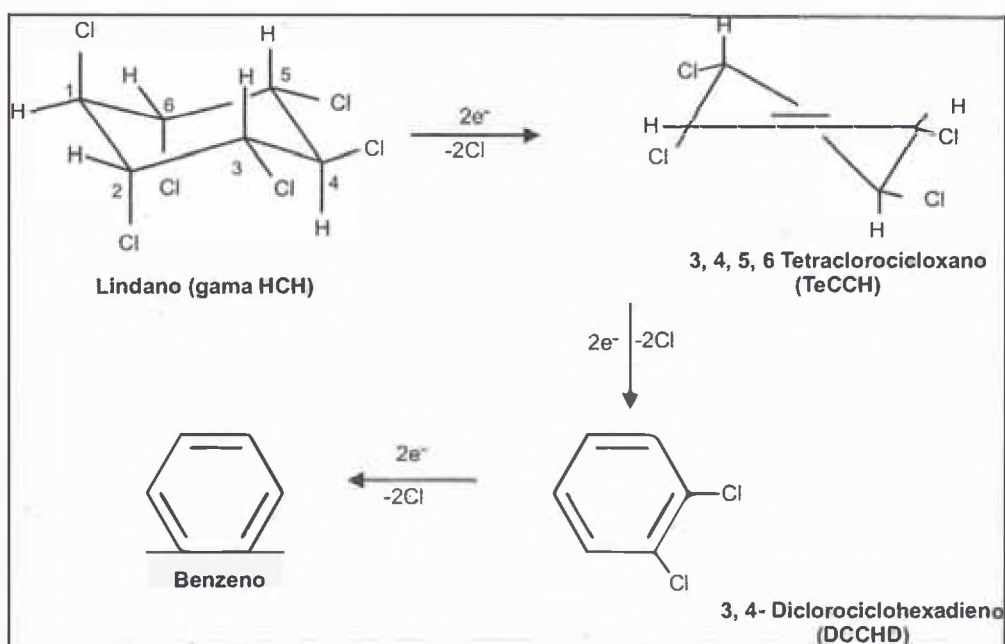


Figura 5.10: Etapas de degradación(dihaloeliminación)de Lindano a Benceno [11].

La secuencia de esta reducción se muestra en la Figura 5.11. La solución acuosa de Lindano (o solución agua-etanol) debe primero adsorberse sobre la superficie del Fe antes de que ocurra alguna reacción. Una vez adsorbidos, los sustituyentes de cloro altamente electronegativos actúan como aceptores de electrones mientras el Fe^0 sirve como donadores de electrones. El producto de reducción TeCCH puede someterse a otras reducciones para tener en ultima instancia Benceno, o pueden desorberse en el bulk de la solución.

En la primera etapa, un electrón de Fe^0 es donado al lindano asociado a la superficie formando un radical neutro, así un ion de cloro es simultáneamente expulsado. Otro electrón es entonces cedido de la especie transitoria de Fe^{2+} al centro de carbono radical, lo cual experimenta la formación de un doble enlace y simultáneamente la pérdida de un cloro del carbono beta.

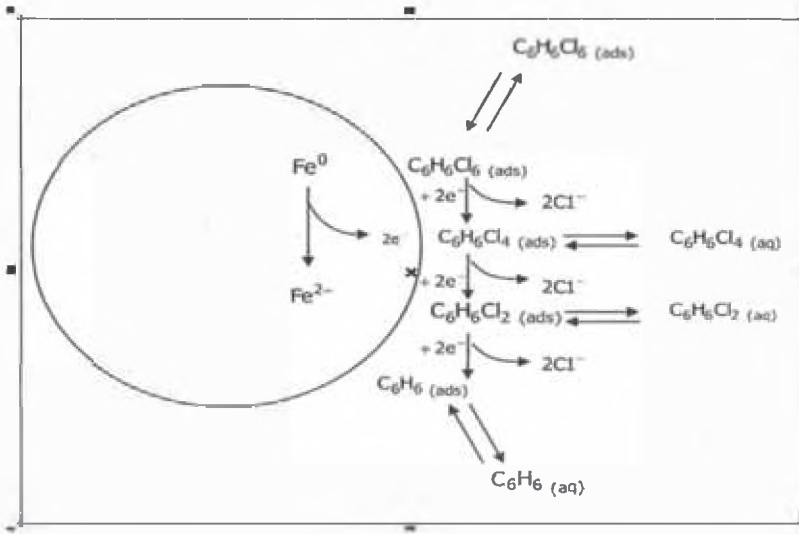


Figura 5.11: Modelo para la degradación de Lindano por NZVI [11].

De esta manera, Fe^{2+} y TeCCH se producen junto con la aparición de dos iones Cl^- . Una secuencia similar de transferencia de un solo electrón se espera que ocurra durante la generación del siguiente de producto intermedio de degradación.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

- Se estudio la Síntesis de NZVI a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, así como las modificaciones superficiales al recubrirse con Paladio o Polimetilmetaacrilato(PMMA).
- Se estudio la caracterización de las NZVI, en los cuales determinaron tamaño, área superficial y estructura cristalina.
- Las NZVI al recubrirse con Paladio o Polimetilmetaacrilato(PMMA), presentan mayor estabilidad al exponerse al aire y mayor resistencia a la oxidación.
- Se estudio la eliminación de compuestos de hidrocarburos clorados, como el TCA y TCE y su transformación a etano.
- Se estudio la eliminación de compuestos de hidrocarburos clorados, como el Lindano en solución acuosa y en etanol, transformándose a Benceno.
- La nanopartículas pueden permanecer reaccionando con los contaminantes de suelos y aguas por un largo periodo de tiempo(>4-8 semanas).
- El grado de transformación de lindano fue mayor para las NZVI en comparación con la micropartículas de Hierro(~10 μm) en dosis similares de Hierro.
- Productos finales orgánicos no halogenados, como el Benceno no se detectaron en los experimentos acuosos, pero trazas de Benceno se han detectado en el sistema agua-etanol.

CAPITULO 7: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA

- [1]. Dirección General de Asuntos Ambientales y Energéticos. Porque Debemos Evitar Pasivos Ambientales de las actividades Energeticas en Suelos. (27 de Abril de 2009). (J. G. B., Editor) Recuperado el 17 de Junio de 2013, de <http://intranet2.minem.gob.pe/web/archivos/dgaae/eventos/we.pdf>
- [2]. Peru Ecologico. (s.f.). Peru Ecologico. (A. Brack, & C. Mendiola, Edits.) Recuperado el 17 de Junio de 2013, de http://www.peruecologico.com.pe/lib_c25_t01.htm
- [3]. Jorge Eduardo Loayza Pérez. TOXICIDAD DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS. (31 de Noviembre de 2007). Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Recuperado el 16 de Junio de 2013, de http://www.unmsm.edu.pe/quimica/ing%20loayza/BOLETIN_%2031.pdf
- [4]. Vilcapaza, E. N. (18 de Mayo de 2012). Repositorio Virtual de Consultorias Contratadas por el MINAN. Recuperado el 2013 de Junio de 17, de <http://consultorias.minam.gob.pe:8080/handle/123456789/265>.
- [5]. MINAN. (25 de Marzo de 2013). Sistema Nacional de Informacion Ambiental. Recuperado el 17 de Junio de 2013, de <http://sinia.minam.gob.pe/index.php?accion=verElemento&idElementoInformacion=1330>
- [6]. Sepúlveda, Tania Volke; Velasco Trejo, Juan Antonio. (2002). ecopuerto. Recuperado el 14 de Junio de 2013, de Tecnologías de remediación: <http://www.ecopuerto.com/bicentenario/informes/TecnologiasRemediacion.pdf>.
- [7]. Chuquisengo Picon, Llojan. Influencia de Agentes Estabilizadores en la Obtención de Nanopartículas de oro: caracterización Morfológica y Óptica. (2011). Tesis de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Peru.
- [8]. Liu Yueqiang., Majetich Sara, Tilton Robert, Sholl David & Lowry Gregory. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. (2005). *Environmental Science & Technology*, 39(5), 1338-1345.
- [9]. Zhang Wei-xian. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. (2003). *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323-332.
- [10]. Wang Wei, Zhou Minghua, Jin Zhaohui, & Li Tielong. Reactivity characteristics of poly(methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. (2009). *Journal of Hazardous Materials* , 173, 724-730.

- [11]. Elliott W. Daniel., Lien Hsing Lung., & Zhang Wang Xian. Degradation of Lindane by Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, (2009). 317-324.
- [12]. Wang, Chuan Bao., & Zhang, Wei Xian. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science Technology*, (1997). 31(7), 2154–2156.
- [13]. Zhang, Wei Xian., Wang, Chuan Bao., & Lien, Hsing Lung. Treatment of chlorinated organic contaminants. (1998). *Catalysis today*, 40(4), 387-395.
- [14]. Zhang, Wei Xian., & Elliott, Daniel. Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. (2006). *Wiley Interscience*, 7-21.
- [15]. Tesis de pregrado y posgrado de la Universidad de Los Andes Venezuela. (23 de Abril de 2010). (Mahiceth Quintero) Recuperado el 26 de Junio de 2013, de http://tesis.ula.ve/pregrado/tde_busca/archivo.php?codArquivo=1658.
- [16]. Sun Yuan Pang., Li Xiao Qi, & Wang H. Paul. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. (2006). *Advances in Colloid and Interface Science*, 120(1-3), 47-56.
- [17]. Guo Zhanhu, Laurence L. Henry, Vadim Palshin, & Podlaha Elizabeth J. Synthesis of poly(methyl methacrylate) stabilized colloidal zero-valence. (2006). *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1772-1777.
- [18]. Lien Hsing Lung, Jhuo Yu Sheng & Chen Li Hua. Effect of Heavy Metals on Dechlorination of Carbon. (2007). *Environmental Engineering Science*, 24(1), 21-30.
- [19]. He Feng, Zhao Dongye. & Chris Paul. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. (2010). *Water Research*, 44, 2360–2370.
- [20]. Bennett Peter, He Feng, Zhao Dongye, Aiken Brian., & Feldman Lester. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer. (2010). *Journal of Contaminant Hydrology*, 116, 35–46.
- [21]. Chang Ming Chin, Shu Hung Yee, Hsieh Wen Pin & Wang Min Chao. Using Nanoscale Zero-Valent Iron for the Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil. (2005). *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55, 1200–1207.
- [22]. Comba Silvia, Di Molfetta Antonio & Sethi Rajandrea. A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers. (2009). *Water Air Soil Pollut*, 215, 595–607.
- [23]. Cundya Andrew. B., Hopkinsona Laurence & Whitbyb R. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. (2008). *Science of the Total Environment*, 400, 42–51.

- [24]. Fennelly Jay P. & Roberts A Lynn. Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic Reductants. (1998). *Environmental Science & Technology*, 32(13), 1980-1988.
- [25]. Kim Hojeong, Hongb Hye Jin, Jung Juri, Kim Seong Hye & Yang Ji Won. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. (2010). *Journal of Hazardous Materials*, 176, 1038–1043.
- [26]. Lien Hsing-Lung, & Zhang, Wei Xian. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. (2001). *Elsevier Science*, 191, 97–105.
- [27]. Noubactepa C., & Caréb S. On nanoscale metallic iron for groundwater remediation. *Journal of Hazardous Materials*, (junio de 2010). 182, 923–927.
- [28]. Thompson Jay M, Chisholm Bret J., & Bezbaruah, Achintya N. Reductive Dechlorination of Chloroacetanilide Herbicide (Alachlor) Using Zero-Valent Iron Nanoparticles. (2010). *Environmental Engineering Science*, 27(3).