



GOBIERNO DEL PRINCIPADO DE ASTURIAS

CONSEJERÍA DE ECONOMÍA Y EMPLEO



Unión Europea

Fondo Europeo
de Desarrollo Regional

PROGRAMA ASTURIAS 2016-2017

RESULTADOS DEL PROYECTO:

**SÍNTESIS ECOLÓGICA DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO VALENCIA CERO
A PARTIR DE RESIDUOS FERROSOS Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE
DESCONTAMINACIÓN**

REFERENCIA Nº: IDI/2016/000291

Entidad Beneficiaria:



Fecha inicio: 01/06/2016

Fecha fin: 31/06/2017

1. INTRODUCCIÓN

La eliminación de arsénico en aguas naturales y suelos ha atraído últimamente una considerable atención debido a su toxicidad para el medioambiente y la salud humana. Se sabe que la mayoría de las formas de arsénico en agua son el arseniato (como H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}) en aguas bien oxigenadas, y arsenito (como H_3AsO_3 y H_2AsO_3^-) en ambientes reductores, si bien el arsenito es de 25 a 60 veces más tóxico que el arseniato y además presenta la dificultad de ser difundido en el medioambiente.

Una de las técnicas emergentes en la eliminación de arsénico de aguas y suelos es aquella que emplea absorbentes basados en óxido/hidróxidos de hierro, que normalmente se encuentran en el mercado en forma de hidróxido férrico granular, arena recubierta de hierro, hierro modificado o absorbentes basados en óxidos de hierro. Asimismo, en las últimas décadas se han llevado a cabo un gran número de investigaciones focalizadas en la eliminación de contaminantes empleando Fe^0 debido a que no es tóxico, es abundante, barato, fácil de producir y se requiere poco mantenimiento en el proceso de reducción.

Estos procesos de eliminación de contaminantes tanto absorbentes basados en óxidos/hidróxidos de Fe como de Fe^0 se ven potenciados cuando estos compuestos se emplean en forma de nanopartículas. Uno de los tipos de nanopartículas más interesantes para su empleo en el tratamiento de aguas residuales y suelos contaminados son las nanopartículas de hierro con valencia cero (Fe^0 , nZVI) debido tanto a su gran poder para la destrucción de compuestos orgánicos como en la inmovilización de iones inorgánicos.

Hasta hace unos años la síntesis de nanopartículas de ferrita, goehita y hierro valencia cero se ha llevado a cabo empleando materias primas vírgenes, mientras el empleo de materias primas secundarias no había sido explorado.

Sin embargo recientemente diversos grupos de investigación han desarrollado métodos para la obtención de nanopartículas de óxidos de hierro a partir de diferentes materiales secundarios que a su vez pueden servir de base para la obtención de nanopartículas de Fe^0 .

Por otra parte la síntesis de nZVI presenta la desventaja que durante su síntesis química, generalmente a base de borohidruro sódico, se obtiene como subproductos materiales peligrosos para el medioambiente.

En los últimos años, se están desarrollando métodos denominados “verdes” para la síntesis de nanopartículas a partir de extractos vegetales. La síntesis verde ofrece la ventaja de no emplear materiales tóxicos ni produce gases peligrosos como es el hidrógeno, siendo muchísimo mejor desde un punto de vista medioambiental. Está basada en el empleo de extractos de plantas que son los responsables de la reducción de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a nanopartículas de Fe^0 . Es un método barato ya que no hay que usar altas temperaturas, presiones o aportes de energía. Asimismo, es fácil de implantar a gran escala.

En Asturias la disponibilidad de plantas para la obtención de polifenoles es muy elevada, ya que no sólo se dispone grandes extensiones de cultivos de eucalipto para su aprovechamiento en la industria papelera, sino también de castaños cuyo fruto, la castaña, tiene un contenido en polifenoles de 1215 mg/100 g de producto, siendo uno de los alimentos y vegetales que más polifenoles contienen. Asturias es una de las Comunidades Autónomas que más extensión de castaños hay por habitante, con una extensión de 58.433 hectáreas, dedicándose los mismos más

hacia la producción de madera que a la producción de castaña, unas 140 toneladas, lo cual supone un desperdicio de recursos naturales. Esto es una razón de peso para que se aproveche la recolección de la castaña tanto con fines alimenticios como industriales de alto valor añadido que genere riqueza dentro del medio rural asturiano.

El presente trabajo propone la síntesis de nanopartículas de ferrita y hierro metálico Fe^0 (nZVI) a partir de diferentes residuos como escorias siderúrgicas, polvos de acería y líquidos de decapado de chapa sin emplear otras fuentes de hierro que los propios residuos y como agentes reductores polifenoles obtenidos de los frutos producidos en la propia naturaleza de Asturias, para su aplicación a la descontaminación de aguas y suelos contaminados por arsénico de diferente procedencia.

2. OBJETIVOS

Los objetivos específicos que se plantean en este proyecto son los siguientes:

- Desarrollo de una metodología de síntesis por vía verde de nanopartículas de Fe^0 a partir de residuos de acerías con aplicación de compuestos naturales.
- Aplicación de nanopartículas de Fe^0 para la descontaminación de aguas y suelos

3. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

HITO 1: OBTENCIÓN DE IONES Fe^{3+} A PARTIR DE RESIDUOS SIDERÚRGICOS

Tarea 1.1: Estudio, caracterización y preparación de residuos férricos

Se caracterizaron tres tipos de escorias de acería y un líquido de decapado. La primera escoria estudiada tenía un tamaño de grano inferior a 10 mm. La muestra fue codificada como muestra 1, en la siguiente figura se puede ver el aspecto del material en su recepción.



Figura 1. Aspecto de la escoria **muestra 1**

Debido a la dureza de la escoria se decidió no molerla en los tratamientos objeto de estudio para su posterior aplicación en un proceso industrial real, ya que la molienda de la misma conllevaría un consumo energético que descartaría su valorización por ser inviable económicamente.

En cuanto a su composición química se preparó una pastilla de la muestra en su conjunto y se midió por fluorescencia de rayos X. En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos

Elemento	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Conc. (%)	1,5	3,4	5,6	0,4	0,1	0,1	35,3	0,4	0,2	3,3	14,3

Tabla 1. Composición química de la escoria **muestra 1**

La distribución granulométrica de la muestra 1 se recoge en 2.

Tamaño	% muestra
>4 mm	42,2
4-2 mm	7,7
2-1 mm	5,5
1-0,5 mm	6,8
0,5-0,250 mm	11,0
0,250-0,125 mm	13,0
0,125-0,075 mm	6,7
<0,075mm	7,0

Tabla 1. Distribución granulométrica de **muestra 1**.

La siguiente muestra de escoria fue codificada como muestra 2 cuyo aspecto se puede ver en la figura siguiente:

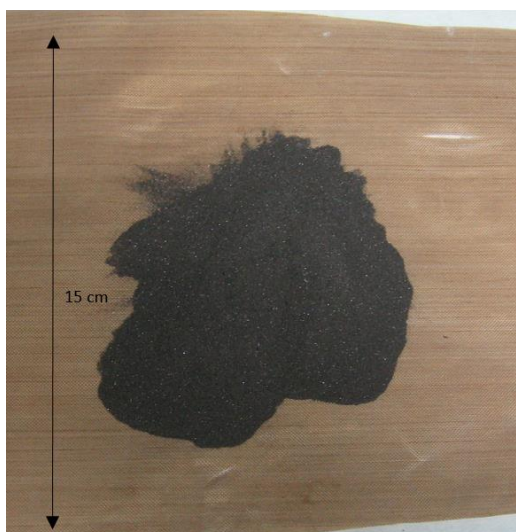


Figura 2. Aspecto de la escoria **muestra 2**

El análisis químico de la muestra 2 se incluye en la tabla 3.

Elemento	Mg	Al	Si	Cl	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Zn	C	Fe	Na
Conc. (%)	1,3	2,6	5,1	0,1	1,3	0,1	15,8	0,4	0,2	0,7	0,2	20,8	24,6	0,2

Tabla 3. Composición química de la escoria **muestra 2**

En cuanto a la distribución granulométrica la podemos ver resumida en la tabla 4:

% Volumen	Diámetro de partícula (μm) >
10	8,43
25	18,82
50	34,16
75	51,41
90	68,65

Tabla 4. Distribución granulométrica de la **muestra 2**

La figura 3 muestra gráficamente la curva de distribución granulométrica de la **muestra 2**

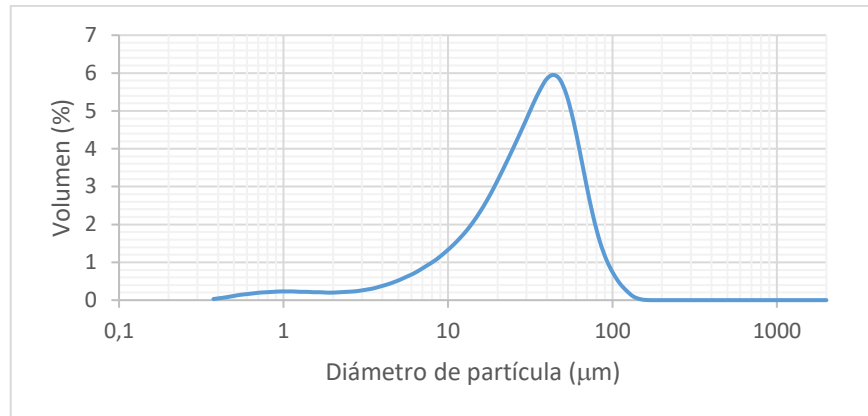


Figura 3. Representación gráfica de la distribución granulométrica de la **muestra 2**

La tercera escoria estudiada es una escoria sin clasificar que fue codificada como muestra 3. El aspecto de dicha muestra se puede observar en la figura 4 siguiente:



Figura 4. Aspecto de la escoria **muestra 3**.

Dicha escoria contiene una fracción magnética del 91,4% que no pudo ser molida. De la fracción no magnética (8,6% del total) que pudo ser molida el análisis químico se resume en 5:

Elemento	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	S	Ti	V
Conc. (%)	2,4	32,7	0,2	18,4	0,1	3,4	2,3	0,1	0,3	5,7	0,2	0,3	0,1

Tabla 5. Composición química de la fracción no-magnética de la escoria **muestra 3**.

En cuanto al análisis granulométrico del total de la muestra, éste podemos resumirlo en la tabla 6.

Tamaño	% muestra
>5 mm	61,5
5-4 mm	9,9
4-2 mm	13,6
2-1 mm	5,5
1-0,5 mm	2,6
0,5-0,25 mm	1,6
0,25-0,1 mm	1,7
<0,1mm	3,4

Tabla 6. Distribución granulométrica de la **muestra 3** en su totalidad.

Otro residuo, la **muestra 4**, que se estudió fue un líquido residual procedente del decapado de chapas de acero al carbono, cuya composición química se resume en la tabla 7.

	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si	Ti
(ppm)	15,6	25,6	497,7	31411,9	12,2	5	181,6	4,1	1423	13,6	3,3

Tabla 7. Composición química de líquido de decapado **muestra 4**.

Esta disolución además posee un pH de 0,3 y una densidad de 1,12 mg/ml correspondiente a una concentración en ácido clorhídrico del 25% en riqueza en dicho ácido.

Tarea 1.2.- Obtención de iones Fe³⁺. Optimización del proceso

En la presente tarea se llevó a cabo la optimización de la extracción de Fe de las muestras sólidas recogidas. Para llevar a cabo esta fase de optimización se tomó la **muestra 1**, dado que en principio sería la muestra suministrada menos favorecida en cuanto al contenido en hierro. Se estimó conveniente que para la valorización de la escoria que el proceso fuese lo más sencillo posible, es decir, que la concentración de HCl o ácido/mezcla de ácidos fuese baja y la temperatura no demasiado alta para ahorrar en consumos energéticos.

Para la puesta en disolución se comenzó trabajando con ácido clorhídrico que es un ácido bastante universal en el tratamiento y puesta en disolución de materiales. Para ello se diseñaron las siguientes pruebas resumidas en la tabla siguiente con distintas relaciones de material escoria y disolución de HCl y con agitación magnética de 300 rpm:

Prueba	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de HCl	Concentración HCl (M)
1	1	25	1:10	1,2
2	2	25	1:10	1,2
3	1	50	1:10	1,2
4	2	50	1:10	1,2
5	1	25	1:5	2,4
6	2	25	1:5	2,4
7	1	50	1:5	2,4
8	2	50	1:5	2,4
9	1	25	1:3,3	3,6
10	2	25	1:3,3	3,6
11	1	50	1:3,3	3,6
12	2	50	1:3,3	3,6

Tabla 8. Pruebas realizadas con disoluciones de HCl

Las disoluciones preparadas de acuerdo a las diferentes condiciones se llevaron a 250 ml de volumen con agua desionizada y desmineralizada. Las muestras así preparadas se midieron por Espectrometría de Emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla siguiente:

(ppm)	Fe	Ca	Al	Mn	Mg	Si	Ti	P	S	Cr
1	1918	8649	314	502	418	664,3	108,5	480,7	n.d.	n.d.
2	2116	8276	263	576	458	456,3	65,6	344,8	n.d.	n.d.
3	1514	7637	309	519	390	221,3	n.d.	22,1	n.d.	n.d.
4	1536	8779	93	453	395	174,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	4932	11125	1077	1155	854	1330,5	794,3	1248,4	0,92	n.d.
6	5739	12546	1106	1202	924	1356,5	987,9	1359,3	n.d.	n.d.
7	5653	11150	1072	1029	981	1222,6	936,7	1381,73	n.d.	n.d.
8	6044	12099	1229	1340	963	1326,8	523	1043,25	n.d.	3,3
9	5673	10721	1244	1334	894	1217	901,4	1256,9	n.d.	n.d.
10	5618	11835	2247	2171	1131	1160	723,7	1026,5	33,1	1,7
11	6140	12186	1536	1422	1152	510,9	659,7	1112,8	84,9	36,8
12	5109	10067	1806	1409	916	309,6	271,5	742,7	n.d.	n.d.

Tabla 9. Concentraciones de las disoluciones ensayadas con HCl para la **Muestra 1**

Estos resultados, calculados en % de peso respecto al material de partida quedan reflejados en la tabla 10:

	Fe (%)	Ca (%)	Al (%)	Mn (%)	Mg (%)	Si (%)	Ti (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)
1	4,8	21,6	0,79	1,26	1,05	1,66	0,27	1,20	n.d.	n.d.
2	5,3	20,7	0,66	1,44	1,15	1,14	0,16	0,86	n.d.	n.d.
3	3,8	19,1	0,77	1,30	0,98	0,55	n.d.	0,06	n.d.	n.d.
4	3,8	22,0	0,23	1,13	0,99	0,44	n.d.	n.d.	n.d.	0,00
5	12,3	27,8	2,69	2,89	2,14	3,33	1,99	3,12	0,00	n.d.
6	14,4	31,4	2,77	3,01	2,31	3,39	2,47	3,40	n.d.	n.d.
7	14,1	27,9	2,68	2,57	2,45	3,06	2,34	3,45	n.d.	n.d.
8	15,1	30,3	3,07	3,35	2,41	3,32	1,31	2,61	n.d.	0,01
9	14,2	26,8	3,11	3,34	2,24	3,04	2,25	3,14	n.d.	n.d.
10	14,1	29,6	5,62	5,43	2,83	2,90	1,81	2,57	0,08	0,00
11	15,4	30,5	3,84	3,56	2,88	1,28	1,65	2,78	0,21	0,09
12	12,8	25,2	4,52	3,52	2,29	0,77	0,68	1,86	n.d.	n.d.

Tabla 10. Concentración disuelta del material de partida empleando HCl

Como se puede observar en la tabla 10 es posible disolver prácticamente la totalidad del hierro presente en el material con una disolución de HCl 2,4 M equivalente a una dilución de HCl 1:5 durante 2 horas a 50°C, habiendo sido seleccionada **la prueba número 8**. Según los valores obtenidos reflejados en la tabla también la muestra 11 presenta buenos resultados, pero dado que los % de los elementos se ajustan mucho a los de la muestra seleccionada y la concentración de HCl es mayor, se decide continuar los experimentos con la denominada muestra nº 8.

Sin embargo, existe el problema de que junto con el Fe se disuelven otros iones que pueden interferir en la reducción del $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a Fe^0 , en cuyo caso es necesaria una purificación previa de la disolución.

En principio los iones de Mn, Ti, Al, y Si no se reducen por la adición de polifenoles. Pero, en cambio, las partículas de Fe^0 pueden reaccionar con estos elementos dando lugar a partículas bimetálicas o reduciéndolos, disminuyendo así el rendimiento de formación de partículas de hierro valencia cero.

Por ellos es importante seleccionar la disolución de partida de forma que contenga un alto contenido en hierro y un bajo contenido en impurezas, es decir, aquella que aporte una máxima relación Fe/contaminante.

Para los experimentos llevados a cabo con la **muestra 1** con las distintas concentraciones de HCl, tiempos y temperaturas, se obtienen los siguientes resultados:

	Fe/Ca	Fe/Al	Fe/Mn	Fe/Mg	Fe/Si	Fe/Ti	Fe/P
1	0,22	6,1	3,8	4,6	2,9	17,7	4,0
2	0,26	8,1	3,7	4,6	4,6	32,3	6,1
3	0,20	4,9	2,9	3,9	6,8	n.d.	68,5
4	0,17	16,5	3,4	3,9	8,8	n.d.	n.d.
5	0,44	4,6	4,3	5,8	3,7	6,2	4,0
6	0,46	5,2	4,8	6,2	4,2	5,8	4,2
7	0,51	5,3	5,5	5,8	4,6	6,0	4,1
8	0,50	4,9	4,5	6,3	4,6	11,6	5,8
9	0,53	4,6	4,3	6,4	4,7	6,3	4,5
10	0,47	2,5	2,6	5,0	4,8	7,8	5,5
11	0,50	4,0	4,3	5,3	12,0	9,3	5,5
12	0,51	2,8	3,6	5,6	16,5	18,8	6,9

Tabla 11. Relación entre la concentración de hierro y componentes contaminantes de la disolución para la extracción de la **muestra 1** con HCl.

De los resultados anteriores se puede deducir que tomando los experimentos con la concentración óptima de HCl determinada previamente (2,4M- experimentos numerados del 5 al 8), aquel con una relación mayor Fe/contaminante es el experimento **número 7**.

También se comprobó si una mezcla ácida con componentes oxidantes podría ser más efectiva a la hora de disolver el hierro presente en la escoria. Para ello se probó una mezcla 3:1 de HCl:HNO₃ y HCl:H₂O₂, con una dilución de escoria 1:5. Para ello se tomaron 10 g de escoria a los que se añadieron 100 g de mezcla ácida. Se agitó la mezcla de material con ácidos a 300 r.p.m. durante 2 horas a 50°C. Se filtró la mezcla resultante y se llevó a 250 ml de volumen. Las disoluciones así preparadas se midieron por Espectrometría de Emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 12.

(ppm)	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si	Ti
Mezcla HCl+HNO ₃	1166,2	9677,7	24	5202,2	19,7	752,2	1085,6	120,7	471,6	1085,6	76,3
Mezcla HCl+H ₂ O ₂	762,5	8550,1	19,2	3324,8	17,8	484,7	580,8	580,8	580,8	1118,1	50,4

Tabla 12. Resultados obtenidos de la extracción de hierro de la escoria empleando mezcla de ácidos en µg/ml de disolución

Al igual que ocurría en la extracción empleando HCl 2,4 M además de extraerse el hierro de la escoria también se extraen otros elementos presentes en la misma como calcio, aluminio, magnesio, manganeso o silicio con relaciones Fe/elemento escoria similares a las encontradas en la disolución del hierro empleando HCl 2,4 M como puede verse en la tabla 13.

	Fe/Al	Fe/Ca	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Mg	Fe/Mn	Fe/P	Fe/Si	Fe/Ti
Mezcla HCl+HNO ₃	4,46	0,54	216,76	6,92	4,79	43,10	11,03	68,18	400,00
Mezcla HCl+H ₂ O ₂	4,36	0,39	173,17	6,86	5,72	5,72	5,72	65,97	400,00

Tabla 13. Relación entre la concentración de hierro y componentes contaminantes de la disolución empleando mezcla ácida como agente extractor.

Por otra parte, al tratarse de mezclas ácidas oxidantes el rendimiento de la disolución del hierro fue peor que en el caso de emplearse HCl sólido siendo del 91,1 % para la mezcla HCl+HNO₃ y del 58,2% para la mezcla HCl+H₂O₂. En el caso de la mezcla HCl+H₂O₂ el rendimiento tan bajo puede explicarse a que la propia agua oxigenada consume parte de los protones liberados por el ácido para dar lugar a oxígeno en lugar de emplear éstos en la disolución del hierro.

La disminución del rendimiento en la reacción es debido a la formación de óxidos que “pasivan” la disolución de los compuestos férricos presente en la escoria.

También se estudió la extracción del Fe de la escoria empleando ácido sulfúrico. Para ello se realizaron los siguientes ensayos recogidos en la tabla 14:

Prueba	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución H ₂ SO ₄	Concentración H ₂ SO ₄ (M)
13	2	25	1:10	0,53
14	1	50	1:10	0,53
15	2	50	1:10	0,53
16	2	25	1:5	1,05
17	1	50	1:5	1,05
18	2	50	1:5	1,05
19	2	25	1:3,3	1,58
20	1	50	1:3,3	1,58
21	2	50	1:3,3	1,58

Tabla 14. Pruebas realizadas con disoluciones de H₂SO₄ para la **muestra 1**.

Las muestras tratadas se filtraron y se llevaron a 250 ml de volumen con agua desionizada y desmineralizada. Posteriormente fueron medidas por Espectrometría de Emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15:

(ppm)	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	Si	Ti
13	328,4	466,6	21,9	3538,4	8,1	574,0	535,6	91,8	246,6	49,1
14	303,5	487,3	22,9	3836,3	8,9	582,1	515,7	93,5	162,1	54,7
15	499,9	478,6	20,5	3731,4	12,5	562,2	748,4	79,8	145,4	50,6
16	337,9	277,3	20,0	3679,2	6,5	555,5	531,4	89,2	80,1	45,1
17	356,0	398,5	21,8	4089,1	8,7	635,5	598,7	100	59,6	53,2
18	985,5	368,0	22,3	4417,1	20,0	685,4	1117,4	90,4	49,9	68,5
19	338,1	336,1	17,72	4196,8	6,5	661,8	508,0	86,2	28,9	45,3
20	342,6	340,8	20,2	4690,8	6,2	739,7	567,0	97,7	44,7	50,8
21	717,6	433,6	24,4	4910,4	10,0	716,1	782,7	116	15,1	82,7

Tabla 15. Concentraciones de las disoluciones ensayadas con H₂SO₄ para la **muestra 1**.

La cantidad disuelta de los diferentes componentes de la escoria respecto al material original se puede ver en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.:**

	% Al	% Ca	% Cr	% Fe	% K	% Mg	% Mn	% P	% Si	% Ti
13	0,8	1,2	0,1	8,8	0,02	1,4	1,3	0,2	0,6	0,1
14	0,8	1,2	0,1	9,6	0,02	1,5	1,3	0,2	0,4	0,1
15	1,2	1,2	0,1	9,3	0,03	1,4	1,9	0,2	0,4	0,1
16	0,8	0,7	0,1	9,2	0,02	1,4	1,3	0,2	0,2	0,1
17	0,9	1,0	0,1	10,2	0,02	1,6	1,5	0,3	0,1	0,1
18	3,1	1,0	0,1	11,3	0,05	1,8	3,5	0,2	0,1	0,2
18	2,5	0,9	0,1	11,0	0,05	1,7	2,8	0,2	0,1	0,2
19	0,8	0,8	0,04	10,5	0,02	1,7	1,3	0,2	0,1	0,1
20	0,9	0,9	0,1	11,7	0,02	1,8	1,4	0,2	0,1	0,1
21	1,8	1,1	0,1	12,3	0,03	1,8	2,0	0,3	0,0	0,2

Tabla 16. Concentración disuelta del material de partida empleando H_2SO_4 para la **muestra 1**.

Como se puede observar en la tabla 16 los rendimientos de la extracción con ácido sulfúrico son inferiores a aquellos obtenidos por la extracción con HCl (tabla 10), sin embargo como se puede ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** la tabla 17 el contenido en impurezas también es inferior, sobre todo en lo referente al calcio aunque también en otros elementos como silicio, titanio y en menor medida aluminio, magnesio, manganeso y fósforo. Por esto se puede decir que la extracción con ácido sulfúrico es más interesante que la correspondiente a la extracción con ácido clorhídrico.

	Fe/Al	Fe/Ca	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Mg	Fe/Mn	Fe/P	Fe/Si	Fe/Ti
13	10,8	7,6	161,6	436,8	6,2	6,6	38,5	14,4	72,1
14	12,6	7,9	167,5	431,0	6,6	7,4	41,0	23,7	70,1
15	7,5	7,8	182,0	298,5	6,6	5,0	46,8	25,7	73,7
16	10,9	13,3	184,0	566,0	6,6	6,9	41,2	45,9	81,6
17	11,5	10,3	187,6	470,0	6,4	6,8	40,8	68,6	76,9
18	4,5	12,0	198,1	220,9	6,4	4,0	48,9	88,5	64,5
19	12,4	12,5	236,8	649,7	6,3	8,3	48,7	145,4	92,6
20	13,7	13,8	232,4	761,5	6,3	8,3	48,0	104,8	92,4
21	6,8	11,3	201,3	491,0	6,9	6,3	42,3	325,2	59,4

Tabla 17. Relación de hierro extraído frente a otros componentes de la escoria extraídos con H_2SO_4 para la **muestra 1**.

Como se puede deducir de los resultados obtenidos para la **muestra 1**, la extracción con ácido sulfúrico de concentración 1:5 o 1:3,3 a 50°C durante 2 horas son los mejores métodos de extracción y separación de impurezas del hierro de la escoria y, por tanto, la disolución empleada para estudiar la extracción del hierro en las **muestra 2** y **muestra 3**. Los ensayos realizados se recogen en la tabla 18, que tras dicho tiempo la muestra fue filtrada y llevada a 250 ml de volumen.

Prueba	Muestra	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Disolución de H ₂ SO ₄	Concentración H ₂ SO ₄ (M)
22	2	2	50	1:5	1,05
23	2	2	50	1:3,3	1,58
24	3	2	50	1:5	1,05
25	3	2	50	1:3,3	1,58

Tabla 18. Ensayos realizados a las **muestras 2 y 3**

Los resultados de las concentraciones obtenidas se recogen en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** tabla 19:

	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	Si	Ti
22	333,4	363,1	5,2	9833,0	26,7	1227,6	156,8	34,2	28,3	27,7
23	321,1	302,2	4,8	10144,4	23,5	1202,5	143,5	32,5	6,5	25,2
24	112,0	379,3	9,5	14833,0	2,6	137,7	139,1	32,6	101,7	18,0
25	106,3	477,3	13,7	22552,3	1,7	110,5	146,2	26,8	36,2	15,4

Tabla 19. Concentraciones de las disoluciones ensayadas con H₂SO₄ para las **muestras 2 y 3**

La cantidad disuelta de los diferentes componentes de la escoria respecto al material original se puede ver en la tabla 20:

	Al (%)	Ca (%)	Cr (%)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	Ti (%)
22	0,8	0,9	0,0	24,6	0,1	3,1	0,4	0,1	0,1	0,1
23	0,8	0,8	0,0	25,4	0,1	3,0	0,4	0,1	0,0	0,1
24	0,3	0,9	0,0	37,1	0,0	0,3	0,3	0,1	0,3	0,0
25	0,3	1,2	0,0	56,4	0,0	0,3	0,4	0,1	0,1	0,0

Tabla 20. Concentración disuelta del material de partida de las **muestras 2 y 3** empleando H₂SO₄

Las relaciones entre la concentración de hierro y las impurezas disueltas se pueden ver en la tabla 21:

	Fe/Al	Fe/Ca	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Mg	Fe/Mn	Fe/P	Fe/Si	Fe/Ti
22	29,5	27,1	1901,9	368,8	8,0	62,7	287,3	347,7	355,5
23	31,6	33,6	2131,2	430,9	8,4	70,7	312,6	1553,5	402,4
24	132,4	39,1	1566,3	5771,6	107,7	106,7	454,4	145,9	826,4
25	212,3	47,3	1646,2	13036,0	204,0	154,2	840,9	623,3	1460,6

Tabla 21. Relación de hierro extraído frente a otros componentes de la escoria extraídos con ácido sulfúrico para las **muestras 2 y 3**.

Como puede verse en las tablas 19, 20 y 21 la **muestra 3** (experimentos 24 y 25) es la que presenta una mayor relación de hierro y un menor contenido en impurezas y por tanto es la que se empleará, junto con el líquido de decapado, en la realización de las pruebas posteriores de síntesis de nanopartículas.

PURIFICACIÓN DEL HIERRO

En una fase posterior, tras haber optimizado el proceso para la obtención del hierro a partir de los residuos disponible, con el fin de eliminar impurezas que pudieran interferir en la obtención de nanopartículas de hierro sobre todo cuando se realiza una extracción con ácido clorhídrico, se estudiaron y probaron tres modelos para la purificación:

Modelo 1.- Llevar a sequedad 50 ml de disolución de Fe y redissolver el residuo resultante en 20 ml de agua y llevar a 50 ml. Fueron realizadas tres pruebas: A) 50 ml de disolución 8, B) 50 ml de disolución de hierro procedente de la extracción con la mezcla de ácido HCl:HNO₃ y C) 50 ml de disolución de hierro procedente de la extracción con la mezcla HCl:H₂O₂.

Modelo 2.- Obtener un precipitado de Fe(OH)₃ por ajuste de pH. Para ello se toman 50 ml de disolución y se ajusta a pH 4 con NaOH al 5%. A continuación se realiza un filtrado del residuo resultante, se lava repetidamente con agua y se redissuelve en 100 ml de HCl 1:10 para llevarlo a 250 ml de volumen. Se realizaron tres pruebas A) 50 ml de disolución 8, B) 50 ml de disolución de hierro procedente de la extracción con la mezcla de ácido HCl:HNO₃ y C) 50 ml de disolución de hierro procedente de la extracción con la mezcla HCl:H₂O₂.

Modelo 3.- Se hace precipitar el Fe en 50 ml de disolución en forma de Fe metal procedente de la disolución 8 con extracto de madera de castaño. Para ello se dejó decantar durante dos días y se filtró. Posteriormente el filtro se redissolvió con HCl 1:1, se filtró y se llevó a 50 ml de volumen con agua.

Las disoluciones obtenidas de las muestras así preparadas se midieron por Espectrometría de Emisión de plasma inductivo (ICP-OES).

Los resultados obtenidos por el modelo 1 se resumen en la tabla 22:

(ppm)	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si	Ti
8	901,8	8956,5	18,1	3675,1	17,1	676,6	862,1	28,2	44,2	21,6	1,5
Mezcla HCl:HNO ₃	1136,5	9544,6	22,9	4531,6	19,5	699,7	1072,5	92,7	51,1	24,4	22,8
Mezcla HCl:H ₂ O ₂	667	8041,9	18,3	2852,5	17,1	442,2	526,2	61,8	47,7	23,3	9,2

Tabla 22. Resultados de la purificación de las disoluciones obtenidas de la extracción de hierro de la escoria empleando el modelo 1 de purificación por sequedad.

En la tabla 23 se recoge la relación Fe/elemento de la escoria en la disolución.

	Fe/Al	Fe/Ca	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Mg	Fe/Mn	Fe/P	Fe/Si	Fe/Ti
8	4,1	0,41	203,4	214,4	5,4	4,3	130,1	83,2	170,1
Mezcla HCl:HNO ₃	4,0	0,47	197,9	232,4	6,5	4,2	48,9	88,7	185,7
Mezcla HCl:H ₂ O ₂	6,8	0,56	247,6	265,0	10,2	8,6	73,3	95,0	194,5

Tabla 23. Relación de hierro extraído frente a otros componentes de la escoria procedentes de la purificación de las disoluciones obtenidas de la extracción de hierro de la escoria empleando el modelo 1 de purificación por sequedad.

Como se puede observar se produce una mejora en la eliminación de silicio y titanio, pero apenas se ve afectada la eliminación de las demás “impurezas” de la disolución de forma relativa a la extracción del hierro. Por otra parte la recuperación del hierro de esta forma está entre el 85-90%. Sin embargo el empleo de este modelo conlleva un consumo extra de energía.

Los resultados obtenidos por el modelo 2 se resumen en la tabla 24:

(ppm)	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si	Ti
8	127,5	24,5	13,8	718,0	<0,01	1,3	2,3	30,9	24,5	2,7	17,4
Mezcla HCl:HNO3	73,6	33,9	7,5	395,7	0,1	1,6	2,8	24,4	11,1	234,4	16,6
Mezcla HCl:H2O2	78,0	10,2	5,8	485,4	0,1	<0,01	1,01	21,3	13,6	186,7	14

Tabla 24. Resultados de la purificación de las disoluciones obtenidas de la extracción de hierro de la escoria empleando el modelo 2 de purificación por precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En la tabla 25 se recoge la relación Fe/elemento de la escoria en la disolución.

	Fe/Al	Fe/Ca	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Mg	Fe/Mn	Fe/P	Fe/Si	Fe/Ti
8	5,6	29,3	51,9	---	535,8	319,1	23,2	268,4	41,2
Mezcla HCl:HNO3	5,4	11,7	52,8	3957,0	247,31	141,32	16,2	1,7	23,8
Mezcla HCl:H2O2	6,2	47,6	83,1	4854,0	---	480,6	22,8	2,0	34,7

Tabla 25. Relación de hierro extraído frente a otros componentes de la escoria procedentes de la purificación de las disoluciones obtenidas de la extracción de hierro de la escoria empleando el modelo 2 de purificación por precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Por este método se mejora en cierta manera la eliminación de elemento “impurezas” de la disolución procedentes de la escoria sobre todo en lo referente al magnesio, manganeso y calcio. Sin embargo presenta el gran inconveniente del bajo rendimiento en la recuperación del Fe de la disolución.

En cuanto al modelo 3 de precipitación de Fe de la disolución en forma de nanopartículas de Fe metal se hizo una prueba empleando disolución de extracto de corteza de castaño obtenida a partir de 10 g de corteza con 100 ml de etanol al 20 % durante 4 horas a 80°C. A los 26,5 g de disolución de hierro a modo de prueba, ya que el método de precipitación se pondrá a punto en el Hito 3 del presente proyecto, se añadieron 50 g de disolución de extracto de corteza de castaño.

Como se puede observar en la tabla 26 en este caso se mejoran la relación de del Fe frente a los demás componentes presente en la disolución, a pesar de dejar reaccionar a las nanopartículas de hierro durante dos días para que se aglomeraran y así poder filtrarlas con el resto de los componentes de la disolución de partida.

Fe/Al	Fe/Ca	Fe/Cr	Fe/K	Fe/Mg	Fe/Mn	Fe/P	Fe/S	Fe/Si	Fe/Ti
304,6	46,2	---	1523,0	---	324,0	3,0	507,7	32,4	4,4

Tabla 26. Relación de hierro extraído frente a otros componentes de la escoria procedentes de la purificación de las disoluciones obtenidas de la extracción de hierro de la escoria empleando el modelo 3 de purificación por precipitación de nanopartículas de Fe.

Esto indica que el mejor método de purificación se obtiene mediante la precipitación directa de nanopartículas de Fe con filtración rápida para evitar reacciones con los componentes tales como titanio o el fósforo.

HITO 2.- PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DISOLUCIÓN POLIFENÓLICA POR EXTRACTO CASTAÑAS.

Tarea 2.1.- Preparación del material y optimización del proceso de extracción

Inicialmente se partió de un residuo de desbroce de castaño cuyo aspecto se recoge en la figura 5 para la realización de la puesta a punto de los métodos de caracterización de los extractos vegetales.



Figura 5. Aspecto de la muestra suministrada

La muestra suministrada fue cuarteada y secada a 80°C durante toda una noche.



Figura 6. Cuarteo de la muestra

Las castañas que se obtuvieron son de la clase “Castanea Sativa”. Se limpiaron con un papel de celulosa seco castaña a castaña y se secaron en una estufa de aire caliente a 50°C durante 48 horas. La humedad obtenida fue del 50,3%.

Las castañas se secaron a 40°C durante 72 horas. Las muestras así preparadas se picaron enteras en una picadora a un tamaño de grano inferior a 2 mm para proceder posteriormente a la realización de la extracción de los polifenoles.



Figura 8. Aspecto de las castañas tratadas.



Figura 9. Aspecto de las castañas picadas.

La preparación de la disolución para la extracción de polifenoles se llevó a cabo utilizando como materia prima del compuesto la madera anteriormente descrito.

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Para realizar el análisis granulométrico de la muestra se emplearon tamices de apertura de 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm y 0.5 mm empleando una apertura de la tamizadora de 150 y un tiempo de tamizado de 8 minutos. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 27.

Tamaño	% muestra
> 8 mm	9,2
8-4 mm	65,6
4-2 mm	16,6
2-1 mm	6,3
1-0,5 mm	1,5
<0,5mm	0,8

Tabla 27. Resultados del análisis granulométrico

Como se puede observar en la tabla anterior el mayor porcentaje de la muestra posee un tamaño de grano superior a 1 mm suponiendo esto casi un 98% del total de la muestra. El mayor porcentaje de las partículas es entre 8-4 mm, mientras que el porcentaje de partículas con un tamaño de grano inferior a 0,5 mm no supera el 1%.

Posteriormente se lleva a cabo la optimización de la extracción de los polifenoles. En la bibliografía se encontraron diversos procedimientos para llevarlo a cabo, de entre todos ellos, con el fin de reducir la posible toxicidad, se estableció que la extracción se debe llevar a cabo con disolventes no tóxicos como agua y etanol. Así mismo, se probó la posibilidad de emplear en la extracción NaOH diluido.

La extracción de polifenoles se realizó en toda de la muestra. Para ellos se tuvieron en cuenta 3 variables:

- Pruebas a distintas temperaturas.
- Tiempo de extracción.
- La relación sólido:disolvente.

Los extractos obtenidos se filtraron en vacío en un embudo büchner empleando un papel de tamaño de poro de 7 μ m. El residuo se lavó con agua a temperatura ambiente para limpiar todo el extracto obtenido y se llevó a 500 ml de volumen. Posteriormente se mantuvo el líquido apartado de la luz envolviéndolo en papel de aluminio para evitar la proliferación de materia viva.

Para llevar a cabo la optimización del proceso de extracción de polifenoles previamente se hicieron unas pruebas con distintas concentraciones de líquidos de disolución para hacer una criba de las sustancias de disolución más adecuadas, evaluando posteriormente la cantidad de polifenoles totales en equivalentes de ácido gálico.

Las extracciones previas se realizaron en agua, etanol al 20%, etanol al 40%, NaOH al 1%, NaOH al 2% y NaOH al 5% a temperatura ambiente y 50°C y durante un tiempo de extracción cercano a las 4 horas.

Una vez preparadas las disoluciones, la determinación de polifenoles totales se realizó empleando el método de Folin-Colteau. Para ello a 200 ml de muestra se añadieron 5 ml de disolución 1:10 de reactivo de Folin-Colteau. Se dejó reposar 10 minutos y se añadieron 4 ml de disolución de NaCO₃ al 7,5%. Se dejó desarrollar el color durante 30 minutos y se midieron las muestras en un espectrofotómetro visible ultravioleta a 720 nm.

Los resultados obtenidos se resumen en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** siguiente tabla:

Conc. De polifenoles (ppm)	NaOH 1%	NaOH 2%	NaOH 5%	H ₂ O	Etanol 20%	Etanol 40%
25°C	165,2	184,4	236,3	162,7	134,6	242,1
50°C	194,5	305,3	212,3	240,2	328,3	324,2

Tabla 28. Concentración de polifenoles en ppm de ácido gálico en diferentes extractos a diferentes temperaturas

Como puede observarse en la a temperatura ambiente las disoluciones de NaOH ofrecen una mejor extracción de polifenoles que las disoluciones de etanol. Al aumentar la temperatura se observa que el contenido de polifenoles extraídos aumenta. Esta mejora se pone más de manifiesto en las disoluciones etanólicas obteniéndose mejores resultados que en las disoluciones básicas.

A partir de ahora se trabajará en la optimización con **disoluciones etanólicas** debido a la menor toxicidad de las mismas y los mejores resultados al aumentar la temperatura. Se tomarán para iniciar los experimentos disoluciones de etanol al 20% a una temperatura de 50°C.

A continuación se llevaron a cabo las pruebas para optimizar tiempo, temperatura y relación sólido-disolvente para la extracción.

TIEMPO DE EXTRACCIÓN:

A continuación se optimizó el tiempo de extracción. Las condiciones de trabajo definidas son: relación 1:10 de material disolvente, disolución de etanol al 20%, 50°C de temperatura y 300 rpm de agitación. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** 10 se resumen los resultados obtenidos:

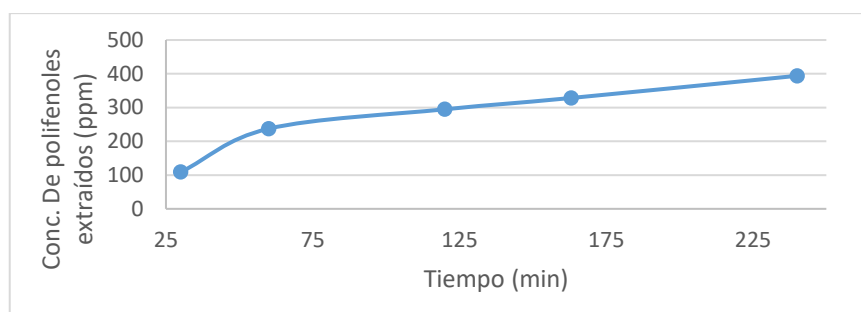


Figura 10. Influencia del tiempo de extracción empleado una disolución de etanol al 20% y 50°C

Como puede observarse a mayor tiempo de extracción mayor contenido de polifenoles extraído.

Con el objeto de optimizar el tiempo en el proceso de extracción de los polifenoles también fueron evaluados:

- Poder reductor en equivalentes de ácido gálico.
- Poder antioxidante en equivalentes de ácido ascórbico.

Determinación del poder reductor

Si bien en un principio se pensó en emplear un método de valoración con dicromato potásico, dado que las disoluciones eran coloreadas, se optó por el método descrito a continuación que se emplea de forma amplia para la determinación del poder reductor en extractos vegetales con otros fines y que tenía una mayor sensibilidad.

Se toman 0,5 ml de muestra al que se añaden 5 ml de disolución reguladora de fosfatos de pH 6,6 y 5 ml de disolución de ferricianuro al 1%. Se calienta a 50 °C (80 de agitador) durante 20 minutos. Del mismo modo se prepara una disolución 0,5 ml de una disolución de 100 ppm de ácido gálico.

Se deja enfriar y se añaden 5 ml de disolución de ácido tricloroacético al 10%. Se deja estar a temperatura ambiente durante 10 minutos.

Finalmente se toman 5 ml de la disolución anterior al que se añaden 5 ml de agua y 1 ml de disolución de FeCl_3 .

La disolución resultante se mide en un espectrómetro visible ultravioleta en una celda de paso de 1 cm a una longitud de onda de 700 nm.

Respecto al poder reductor como puede verse en figura 11 se sigue la misma tónica que en el caso de la cantidad de polifenoles respecto al tiempo, si bien a partir de 163 minutos se comienza a ver una disminución en la pendiente de la gráfica que parece indicar que se ha alcanzado un "plateau".

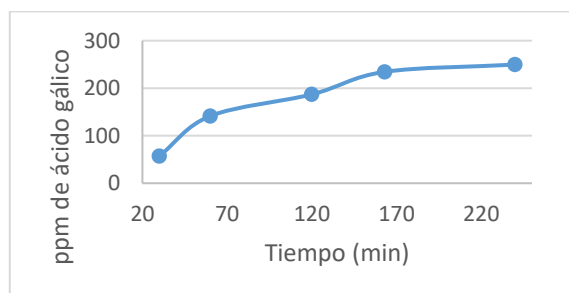


Figura 11. Influencia del tiempo de extracción en el poder reductor expresado como ppm de ácido gálico

Determinación del poder antioxidante

Para la evaluación del poder antioxidante se prepara una dilución 1:5 de la muestra de madera en agua. De esta nueva disolución se toman 0,3 ml de muestra a los que se añaden 0,9 ml de agua y 9 ml de disolución FRAP. Del mismo modo se preparan los patrones de ácido ascórbico a partir de una disolución de 1000 ppm. Las muestras y patrones así preparados se miden en un espectrómetro vis-UV a una longitud de onda de 593 nm.

El poder antioxidante en función del tiempo se muestra en la figura 12:

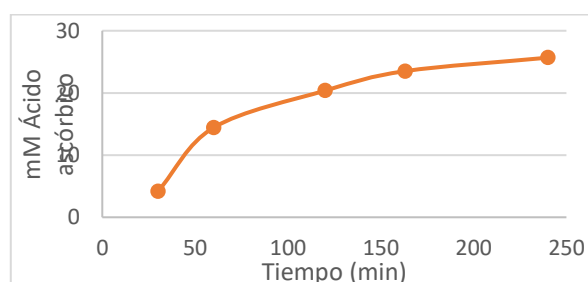


Figura 12. Influencia del tiempo de extracción en el poder antioxidante expresado en mM de ácido ascórbico.

Puede verse que, al igual que en el caso del poder reductor, una disminución de la pendiente de la curva a partir de 163 minutos de extracción.

De todo el estudio realizado para ver la influencia del tiempo de extracción en las propiedades de polifenoles, poder reductor y poder antioxidante se fijó que el valor óptimo del tiempo de extracción debería ser un compromiso entre la concentración de polifenoles extraídos, el poder reductor, el poder antioxidante y el tiempo económicamente viable, por lo que se fijó **el tiempo de 3 horas.**

TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN:

En cuanto a la optimización de la temperatura en el proceso de extracción las condiciones de trabajos seleccionadas fueron las siguientes: relación 1:10 material disolvente, disolución de etanol al 20%, 163 minutos y 300 rpm de agitación. Los resultados obtenidos se resumen para el contenido en polifenoles expresados como ppm de ácido gálico en la figura siguiente:

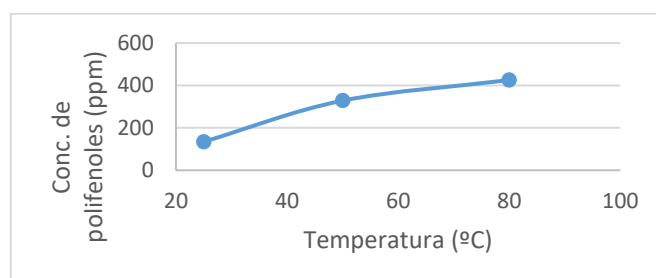


Figura 53. Influencia de la temperatura en la extracción de polifenoles totales expresados como ppm de ácido gálico

Como puede observarse a mayor temperatura de extracción mayor contenido en polifenoles extraídos. Sin embargo hay que tener en consideración que a mayor temperatura esta influye en la destrucción de polifenoles por lo que no es conveniente llevar a cabo extracciones a temperaturas más elevadas.

Valorando, también, el poder reductor y oxidante en función de la temperatura, se observa:

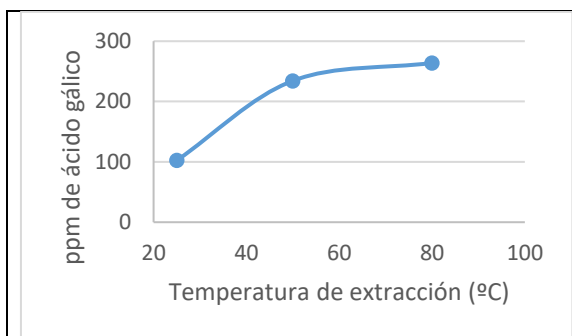


Figura 14. Influencia de la temperatura de extracción en el poder reductor

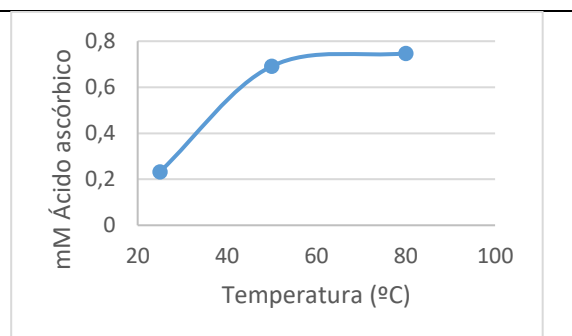


Figura 15. Influencia de la temperatura de extracción en el poder antioxidante

Respecto al poder reductor como puede verse que también aumenta con la temperatura de extracción, algo semejante a lo que ocurre con el poder antioxidante.

El cambio de la pendiente en la curva de influencia de la temperatura en la extracción de polifenoles apenas varía a temperaturas más bajas, sin embargo en el caso del poder reductor y en el poder antioxidante se produce una fuerte disminución de la misma en el tramo entre 50-80°C. Así mismo, no es recomendable el empleo de temperaturas superiores a 80°C ya que se produce una descomposición de los polifenoles, como se comentó, y el consumo energético incrementa los costes de producción. **La temperatura óptima para realizar los ensayos es de 80°C.**

RELACIÓN SÓLIDO-DISOLVENTE:

Una vez seleccionada el tipo de disolución óptima, el tiempo y la temperatura de extracción más adecuada, se estudia la concentración óptima del disolvente.

En cuanto a la concentración óptima de etanol en el disolvente extractor las condiciones de trabajo fueron relación 1:10 material disolvente, 80°C de temperatura, 163 minutos y 300 rpm de agitación. Los resultados obtenidos se resumen para el contenido en polifenoles expresados como ppm de ácido gálico en 6.

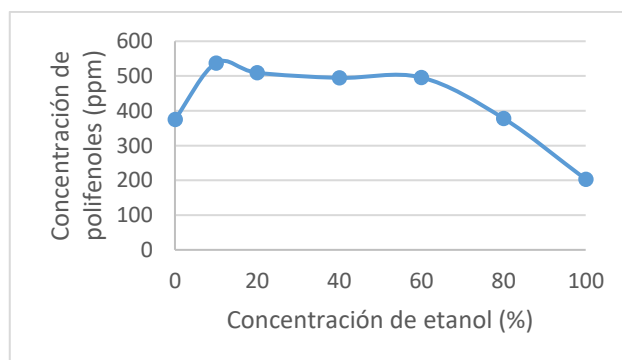
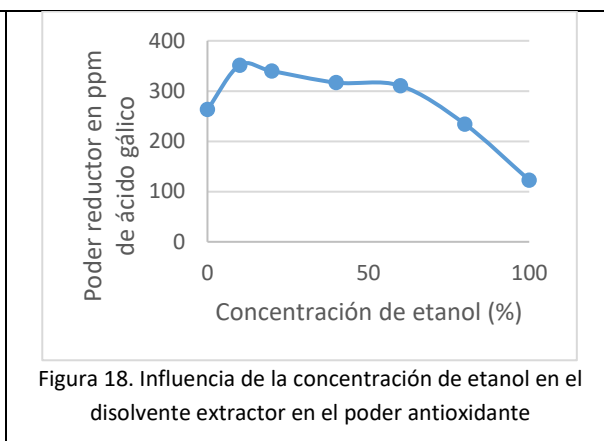
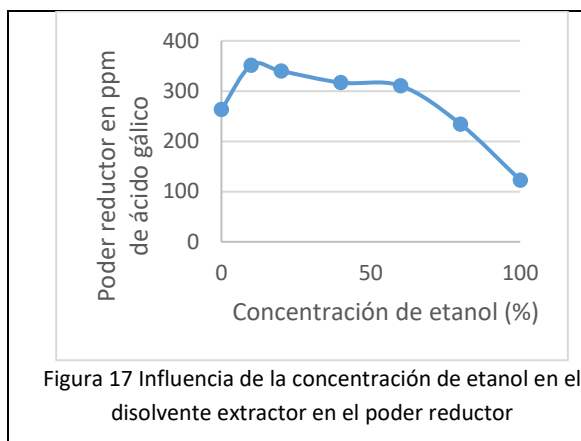


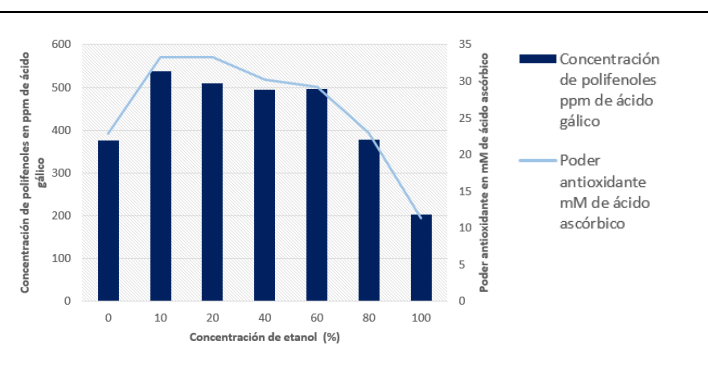
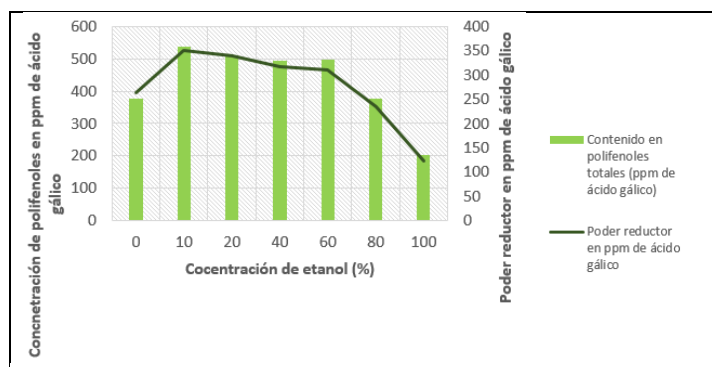
Figura 16. Influencia de la concentración de etanol en el disolvente extractor

La influencia de la concentración de etanol en el disolvente en el poder reductor y antioxidante se muestra en las figuras 17 y 18.

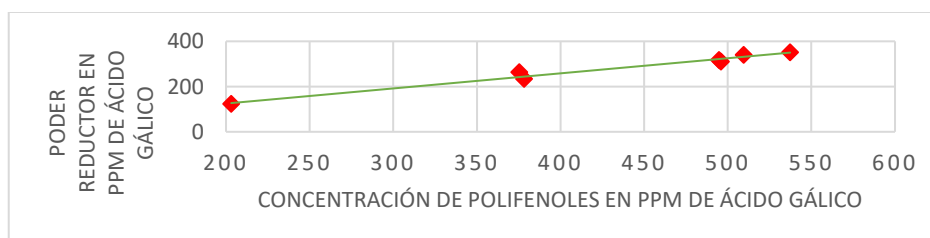


Como puede observarse, para las 3 propiedades estudiadas la **concentración óptima de etanol en el líquido extractor de polifenoles se encuentra entre el 10% y 20%**, como ya se vio en las pruebas iniciales.

Así mismo se puede observar que existe una relación entre la concentración de polifenoles y el poder reductor y antioxidante como puede verse en las siguientes figuras:



Como puede observarse en las figuras 19 y 20 a mayor concentración de polifenoles mayor poder reductor y mayor poder antioxidante. Tanto es así que se puede establecer una relación lineal entre la concentración de polifenoles y el poder reductor y antioxidante como puede verse a continuación:



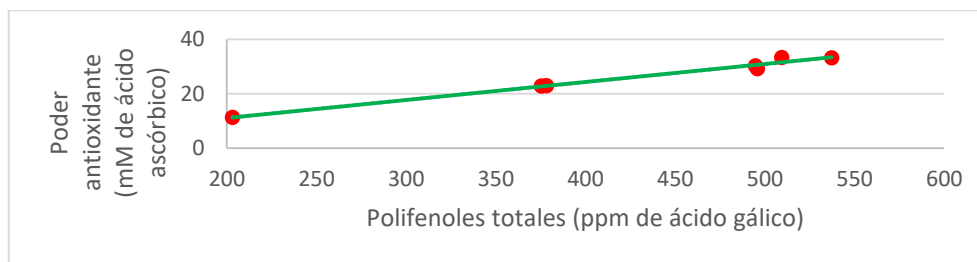


Figura 22. Relación lineal entre el contenido de polifenoles totales y el poder antioxidante

Tarea 2.2.- Caracterización del producto obtenido.

Una vez optimizada la disolución y condiciones de operación para obtener una máxima cantidad de polifenol extraído, se lleva a cabo la caracterización del producto final obtenido.

Se han realizado varios ensayos de extracción con las siguientes condiciones:

1. Castaña seca 10g - EtOH 20% 100g - t= 4h – T=80°C - Sin adición de etanol
2. Castaña seca 10g - EtOH 10% 100g - t= 4h – T=80°C - Con adición de 10 ml etanol
3. Castaña seca 5g - EtOH 10% 100g - t= 4h – T=80°C - Con adición de 10 ml etanol
4. Castaña seca 5g - EtOH 20% 100g - t= 4h – T=80°C - Sin adición de 10 ml etanol
5. Castaña natural 10g - EtOH 20% 100g – t=4h – T=80°C - Sin adición de etanol
6. Castaña natural 10g - EtOH 10% 100g – t=4h – T=80°C - Con adición de 10 ml de etanol

En la figura 23 se puede observar la concentración de polifenoles obtenidos para los diferentes ensayos:

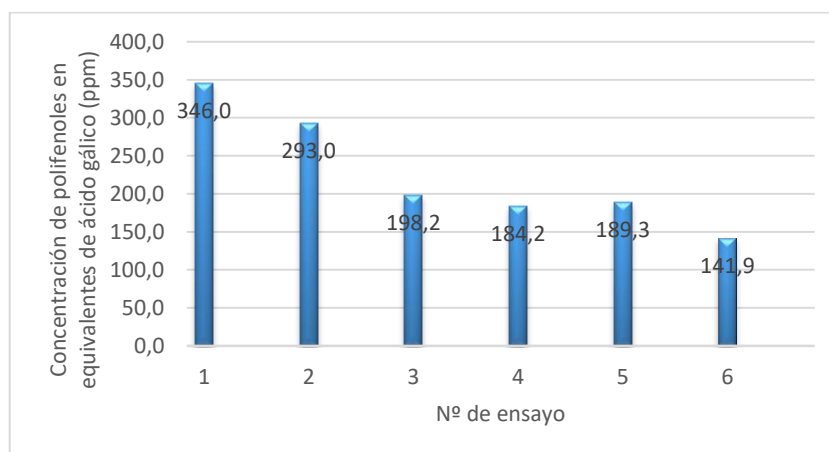


Figura 23. Concentración de polifenoles obtenidos de los ensayos realizados de acuerdo a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

En la figura 24 se resume el poder antioxidante obtenido de las disoluciones en mM de ácido ascórbico:

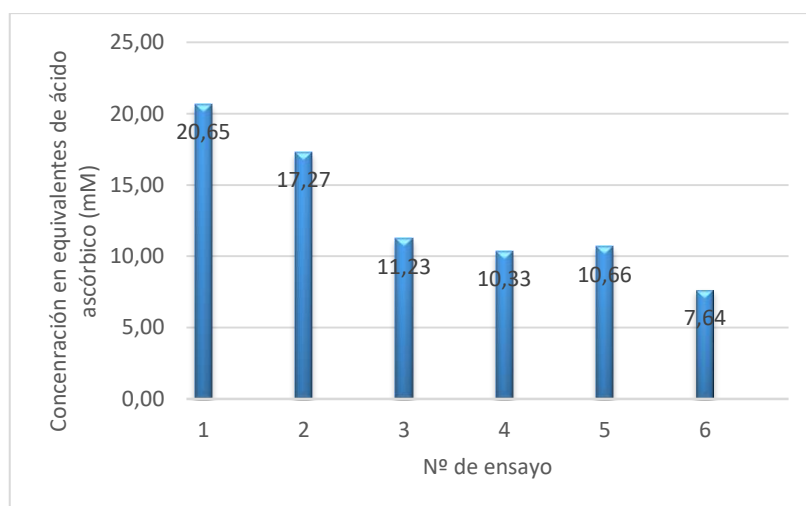


Figura 24. Poder antioxidante de los diferentes ensayos realizados.

En cuanto al poder reductor obtenido en equivalentes de ácido gálico se puede ver:

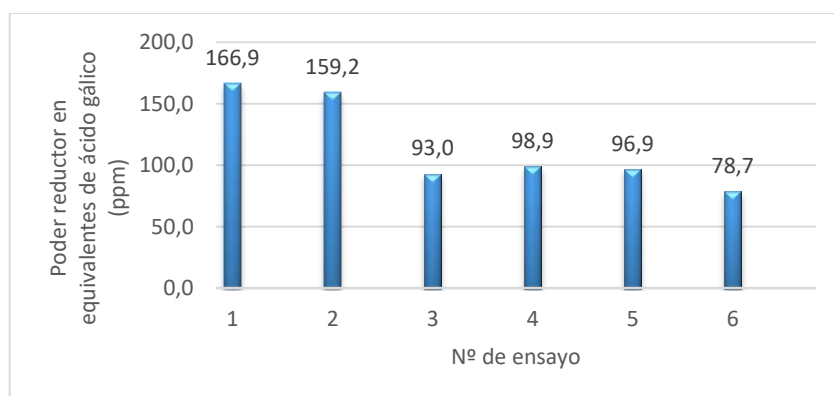


Figura 25. Poder reductor de los diferentes ensayos realizados

Como se había visto en el apartado anterior la mayor extracción de polifenoles se conseguía con etanol al 10% durante 3 horas a 80 °C. Sin embargo se observó que a dicha concentración de etanol la eliminación de impurezas sólidas, procedentes en su mayor parte de los hidratos de carbono que contienen las castañas, por filtración era muy difícil y lenta.

Para optimizar la eliminación de las impurezas era necesario que tras el colado de la suspensión, ésta estuviese a una temperatura inferior a 4°C durante al menos 48 horas para favorecer la decantación de la fracción sólida. Esto significa que el tratamiento de las muestras tras el proceso de extracción quedaría como se puede observar en la figura siguiente:



Figura 26. Sistema de tratamiento de muestra tras el proceso de extracción.

En las figuras 23, 24 y 25 se muestra que los mejores resultados para las castañas se obtienen cuando la extracción de la castaña se hace con etanol al 20% (experimentos 1, 4 y 5). Esto es debido a que se produce una mejor decantación de la fracción sólida a dicha concentración del disolvente. De hecho, si se emplea en la extracción etanol al 10%, es preciso la adición de 10 ml de etanol a la suspensión una vez finalizada la extracción antes de su enfriamiento para que se produzca la decantación. Además la diferencia entre extraer con etanol al 20% directamente o con etanol al 10% con la posterior adición de etanol hasta lograr una concentración de etanol al 20% es despreciable. Por tanto, **en términos relacionados con el proceso de decantación posterior es preferible usar una disolución del 20% de etanol.**

Si este proceso se hace con castaña cruda sin secar (experimentos 5 y 6) ocurre lo mismo que en el caso de la castaña seca, si bien la decantación es más rápida y la concentración de polifenoles prácticamente la mitad de los obtenidos empleando castañas secas en la extracción (comparando experimentos 1 y 5). Esto se debe a que el contenido en agua o humedad de las mismas es del 50,3 %, siendo el contenido en polifenoles obtenidos de la mitad de cuando se trata la castaña seca y la decantación de materia sólida por tanto también es la mitad **por lo que se ve favorecido el uso de castaña seca.**

Otro parámetro que se estudió es la relación masa de castaña: masa de disolvente extractor. Para ello se comparó la relación de extracción castaña:etanol 1:10 y 1:20. Se observa que cuando se emplea como líquido extractor etanol al 20% la diferencia entre extraer con una relación 1:10 (experimento 1) y 1:20 (experimento 4) es de un 8,2% superior en la relación 1:20. Sin embargo, cuando se emplea como agente extractante etanol al 10%, se observa que la influencia de la relación castaña:etanol al 10% es mucho mayor del 27,8% a favor de la relación 1:20 (experimentos 2 y 3). Por lo tanto, **considerando la relación castaña:etanol, el valor óptimo es 1:10.**

Sin embargo, debido, por un lado a la necesidad de que la concentración de etanol sea al 20% para poder filtrar la muestra y, por otro, de que es necesaria una concentración elevada de polifenoles (del orden de 0,1M que equivale a 17.000,00 ppm de equivalentes de ácido gálico) para que se produzcan de manera adecuada las nanopartículas de hierro, se precisa obtener la mayor concentración posible de polifenoles en disolución para evitar gastos a la hora de su concentración por evaporación. Esto hace que la relación más adecuada para la extracción Castaña:disolvente sea una relación 1:10.

La medida del potencial de las disoluciones de extracto de castaña codificada como 1 y 3 medidas con un electrodo de anillo de plata dio como potencial 9,2 y 15,8 mV respectivamente que está en

concordancia con los valores obtenidos de poder reductor y poder antioxidante así como con la concentración de polifenoles.

Por lo tanto, las condiciones óptimas para la preparación de la disolución para la extracción de polifenoles es: una relación castaña:disolvente 1:10, extracción a 80°C durante tres horas, empleando como disolvente etanol al 20 %.

HITO 3.- DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE SÍNTESIS VERDE PARA NANOPARTÍCULAS Fe^0 (NZVI)

El objetivo de este hito es el desarrollo de una ruta para la síntesis verde de Fe^0 , que como se ha descrito con anterioridad, se basa en la utilización de residuos férreos como materia prima para la obtención de Fe, que será reducido de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a nanopartículas de Fe^0 mediante disoluciones polifenólicas obtenidas a partir de extracto de castañas.

Tarea 3.1.- Desarrollo y optimización del método de síntesis verde para Fe^0

Tras las pruebas desarrolladas en los hitos 1 y 2, se continuaron los trabajos en 2017 utilizando como fuente de iones Fe la muestra de escorias número 3, que como se indicó era la que presentaba un mayor porcentaje de Fe y menos impurezas.

Para ello se partió de una disolución de esta escoria atacada con HCl diluido 1:5 y una concentración 2,4 M en ácido que a su vez se diluyó 1:5 y se ajustó su pH a 1,5 con NaOH. La concentración de la disolución se resume en Tabla 2

Tabla 2. Concentración de la disolución original de Fe en ppm

Al	Ca	Mg	Mn	Si	Ti	Fe
2320	$3,6 \cdot 10^5$	1100	3470	58500	190	$126,2 \cdot 10^6$

Por su parte, los polifenoles se extrajeron con una relación 1:10 y se redujo su volumen a la mitad para concentrar los mismos.

Como puede verse en Figura 6 al añadirse a la disolución de hierro la disolución de polifenoles se produce un cambio de color debido a la reacción de formación de las nanopartículas de hierro.

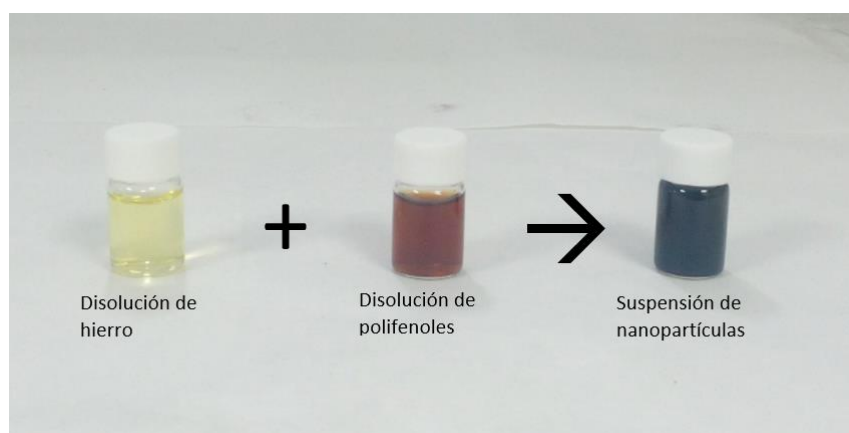


Figura 6. Reacción de formación de nanopartículas de forma visual

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas se diseñó un reactor como el que se muestra en Figura 7:



Figura 7. Reactor de síntesis de nanopartículas de hierro

El reactor consta de un matraz redondo de 500 ml donde se coloca la disolución de hierro y sobre la que se burbujea nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto. Encima del matraz redondo se coloca un embudo donde se sitúa la disolución de extracto de polifenoles que posteriormente se añadirá a la disolución de hierro.

A continuación se expondrá la optimización de la síntesis de nanopartículas llevada a cabo:

En primer lugar se optimizó la relación entre las concentraciones de polifenoles y de partículas de hierro. Se tomaron 10 ml de disolución de hierro a los que se añadieron 10, 20, 30 y 40 ml de solución de polifenoles y se calculó el porcentaje de polifenoles que reaccionaron, para ello se utilizó la medida de polifenoles resultante tras el filtrado por el método de Folin-Colteau y una posterior media hora de reacción. Los resultados obtenidos se resumen en Figura 8:

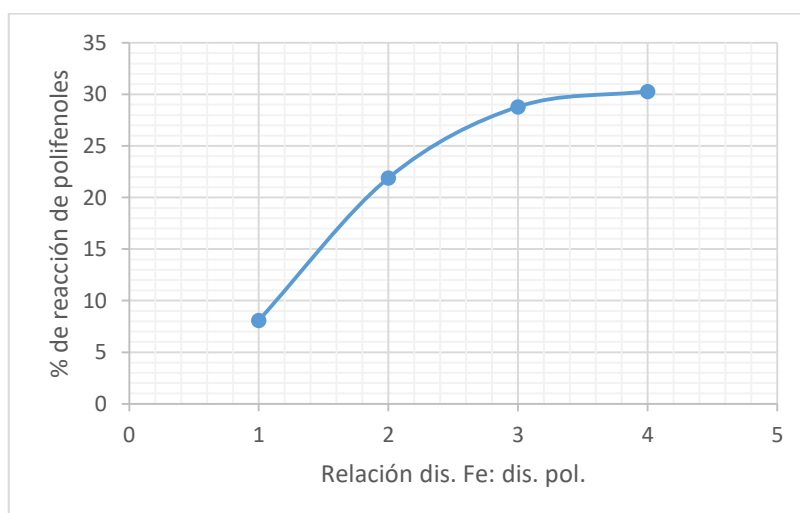
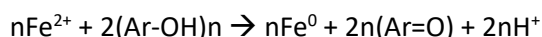
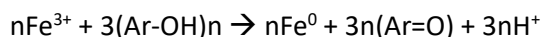


Figura 8. % de reacción de polifenoles en función de su relación con la disolución de hierro.

Como puede verse en Figura 8 cuanto mayor es la concentración de polifenoles en la disolución mayor es el porcentaje de los mismos que reacciona con el hierro debido a que el equilibrio de la

reacción se desplaza hacia la derecha. Se observa a partir de una relación 1:3 apenas se obtiene un incremento en la reacción.

Si bien la relación óptima sería 1:3 Disolución de hierro:polifenoles se optó por la relación 1:2 para no consumir demasiada disolución de polifenoles y para que las nano partículas no se diluyeran en demasía, considerando que con esta relación ya se obtienen unos rendimientos suficientemente altos como para obtener unos resultados aceptables en términos de extracción de partículas de Fe^0 , según las siguientes reacciones químicas:



El siguiente parámetro que se optimizó fue el tiempo de reacción. Para ello, como en las tareas de 2016, se midió el potencial de reducción de la suspensión obtenida a través del contenido en polifenoles (moléculas de la misma familia que el ácido gálico). Para ello se prepararon disoluciones Fe:polifenoles en una relación 1:2 y se midió la suspensión por el método de Folin-Colteau. Como ya se vio en las pruebas iniciales para la preparación de la disolución de extracción, existe una relación lineal entre la concentración de polifenoles y el tiempo de reacción.

Transformando la concentración de polifenoles obtenidas con el tiempo a % del incremento del poder reductor (cuanta mayor concentración de polifenoles el poder reductor aumenta hasta un máximo en el que se alcanza el equilibrio), los resultados obtenidos se resumen en Figura 4:

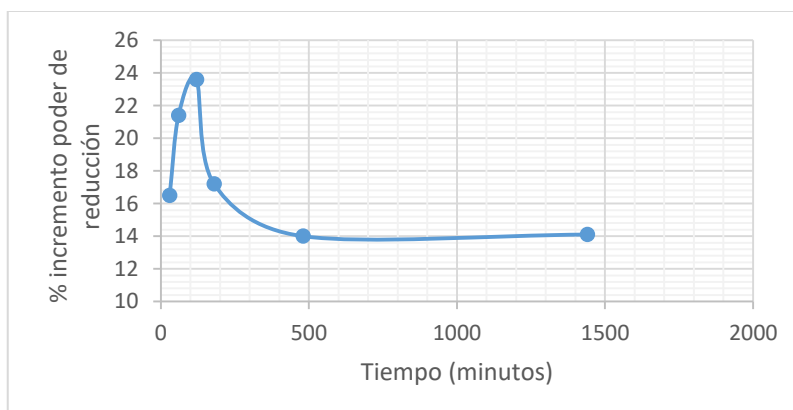


Figura 4. Incremento en el potencial de reducción en función del tiempo.

Como puede observarse al cabo de 2 horas (120 minutos) es cuando la reacción de obtención de nano partículas es máxima. Esto es debido a la necesidad de tener un tiempo que permita el desarrollo de la reacción y la formación de nanopartículas de hierro. Sin embargo, a partir de dos horas se observa que dicho potencial decrece hasta alcanzar el equilibrio. Este hecho se debe a que pasado un tiempo se comienza a producir la oxidación de las nanopartículas de hierro formadas y se llega a un equilibrio entre la reacción de reducción de los iones disueltos y la oxidación de las nanopartículas formadas.

El aumento en el poder de reducción de la suspensión creada respecto al poder de reducción de la disolución de polifenoles de partida es debida a la formación de nanopartículas de hierro. Para demostrar esta conclusión se prepararon suspensiones de nanopartículas a partir de una disolución de 1026 ppm de polifenoles y la disolución de hierro con una relación 2:1 y se dejó reaccionar durante un tiempo. Se filtró una porción de la suspensión de muestra por un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$. Se

midió la suspensión sin filtrar y el filtrado ambas por el método de Folin-Colteau. Los resultados pueden verse en la siguiente figura:

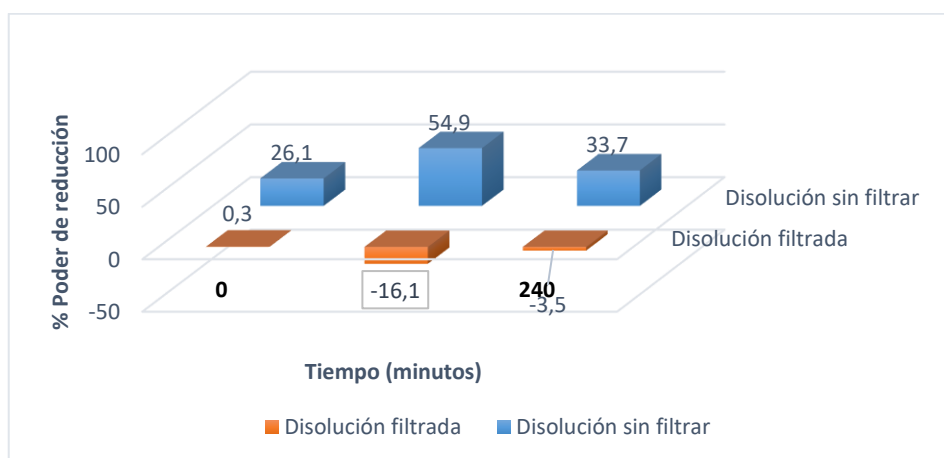


Figura 5. Porcentaje de poder de reducción de la suspensión y del líquido filtrado.

Como puede verse en Figura 5 el poder de reducción se concentra en la parte sólida (la parte no filtrada) de la suspensión, es decir, en el precipitado obtenido al añadir los polifenoles a la disolución de hierro. Esto indica que el hierro metal obtenido se concentra en el precipitado y que se obtiene Fe valencia cero en la reacción.

Otro parámetro que se optimizó fue la temperatura de síntesis. Manteniendo una relación Disolución de hierro polifenoles 1:2 y dejando reaccionar durante dos horas se midió el poder reducción de las suspensiones obtenidas. Los resultados se muestran en la figura siguiente:

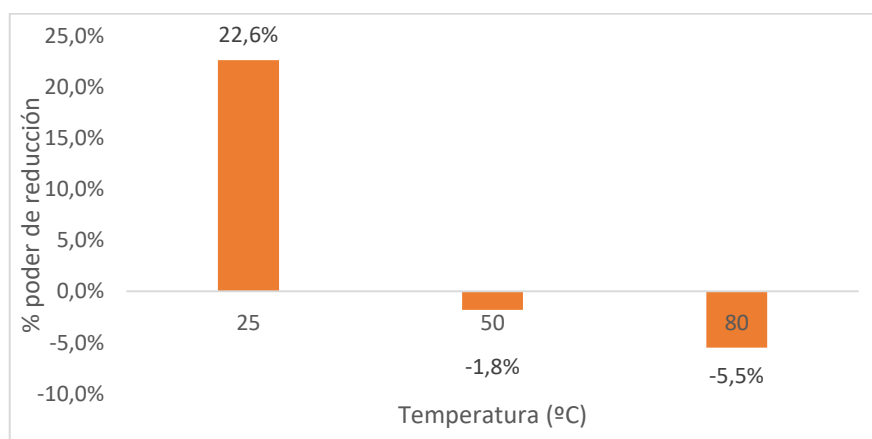


Figura 6. Variación del poder de reducción con la temperatura de síntesis

Como se puede ver en la imagen anterior, al aumentar la temperatura hay una disminución del poder de reducción de la suspensión sintetizada. Esto es debido a que se potencian las reacciones redox. Por un lado se tienen lugar las reacciones de reducción consumiendo polifenoles y formando nanopartículas de hierro, pero al mismo tiempo se oxidan las nanopartículas de hierro obtenidas a mayor velocidad.

Otro parámetro que se estudió fue el empleo de compuestos que protejan a las nanopartículas sintetizadas de la oxidación. Para ello se estudió el empleo de goma guar y caboximetil celulosa

(CMC). El estudio se realizó preparando disoluciones al 1% de estos compuestos, junto con disoluciones de polifenoles y hierro, de acuerdo a las disoluciones descritas en Tabla 3:

Tabla 3. Disoluciones preparadas para la medida la influencia de protectores de nano partículas.

	Disolución	Disolución de CMC (ml)	Disolución de guar (ml)	Disolución de polifenoles (ml)	Agua (ml)	Disolución de hierro (ml)
1	CMC + Fe/Pol	1	0	4	0	1
2	CMC + Agua	1	0	4	1	0
3	Guar + Fe/Pol	0	1	4	0	1
4	Guar + Agua	0	1	4	1	0
5	Fe/Pol + Agua	0	0	4	1	1

Los resultados obtenidos son:

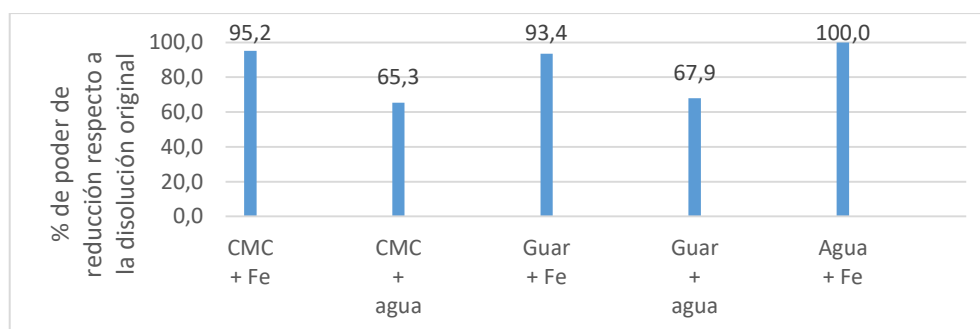


Figura 7. Influencia de los polielectrolitos en el poder reductor de la suspensión

Como se puede observar, al añadir el polielectrolito el poder reductor de los polifenoles baja (respecto a la disolución Agua+Fe que representa el 100%), con lo que la reacción con la disolución de hierro también disminuye y por tanto su poder de reducción decrece y no se consigue el poder reductor propio de las suspensiones de Fe + polifenoles sin electrolito. Se obtienen resultados ligeramente mejores con CMC que con Guar Gum. Se debe principalmente a la modificación de la superficie de las nanopartículas formadas y que se evita la oxidación de las mismas.

Para medir la influencia en el tiempo de estos protectores se midió el poder reductor de las disoluciones transcurridas 48 horas. Los resultados se recogen en la figura siguiente:

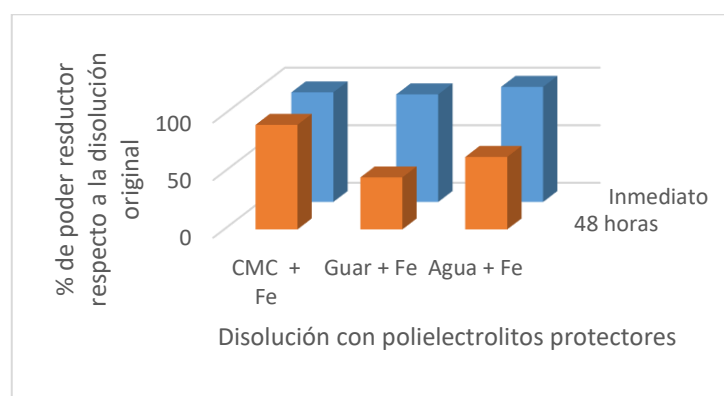


Figura 8. Influencia del tiempo en el poder reductor de la suspensión conteniendo polielectrolitos con el tiempo.

Como se puede observar los resultados obtenidos demuestran que las disoluciones que contienen carboximetil celulosa (CMC) mantienen un mayor potencial de reducción en el tiempo que las nanopartículas que nos la llevan, cayendo su potencial de reducción sólo un 5 % respecto al

potencial medido en el mismo día. En cambio, el empleo de Guar Gum sufre una mayor disminución del potencial de reducción a lo largo del tiempo.

Sin embargo se observó que al burbujear nitrógeno en la producción de nanopartículas se producían muchas espumas que dificultaban el proceso de obtención de las nanopartículas en mayor proporción, es decir en mayores cantidades, además de disminuir de manera inmediata el potencial de reducción de las nanopartículas sintetizadas.

Otro de los factores estudiados fue la influencia del pH. Para ello se sintetizaron nanopartículas a partir de 20 ml de disolución de hierro y 40 ml de disolución de polifenoles bajo burbujeo de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

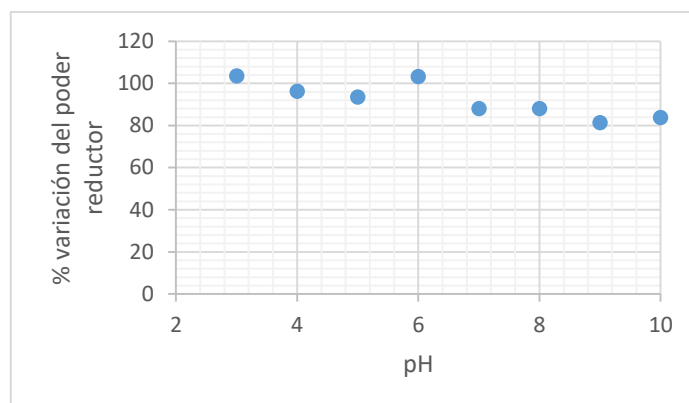


Figura9. Variación del poder de reducción con el pH

Como puede observarse el pH de la disolución no influye significativamente en el poder reductor de la suspensión de nano partículas, si bien se observa una ligera disminución del poder reductor al aumentar el pH.

También se estudió el poder reductor de las nanopartículas sintetizadas sobre arcilla bentonita. Estas pruebas se han planteado ante las dificultades de difusión del Fe^0 , de forma que si las partículas del mineral tienen facilidad para adherirse a la arcilla, estas podrán facilitar su difusión y con ello su capacidad de reaccionar y, por ello, la capacidad de purificación.

Para ello se empleó una arcilla bentonita con un tamaño de grano inferior a $20\ \mu m$ y cuyo espectro de microscopía electrónica de barrido se puede ver en la figura 10 y su composición química se recoge en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la forma y tamaño de grano puede verse en las figuras 11 y 12.

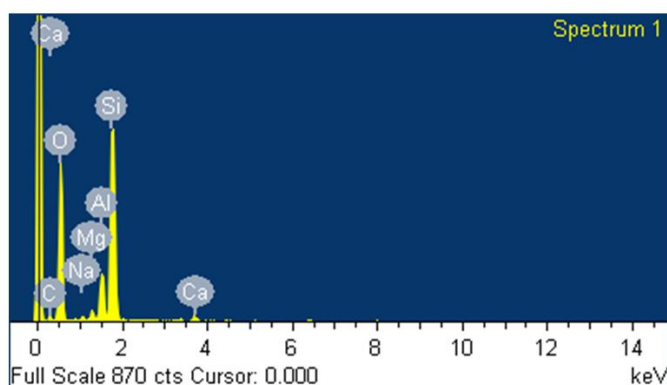


Figura 10. Espectro de análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido de la arcilla bentonita antes del tratamiento

Na (%)	0,8
Mg (%)	1,2
Al (%)	0,5
Si (%)	25,3
Ca (%)	0,8

Tabla 4. Composición de la arcilla antes de la deposición de nanopartículas

con disolución de hierro y polifenoles

Como puede observarse en el espectro que se muestra en la figura 10 la arcilla no presenta presencia de hierro. Siendo los componentes mayoritarios silicio y aluminio correspondientes a la fórmula de un silicato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$).

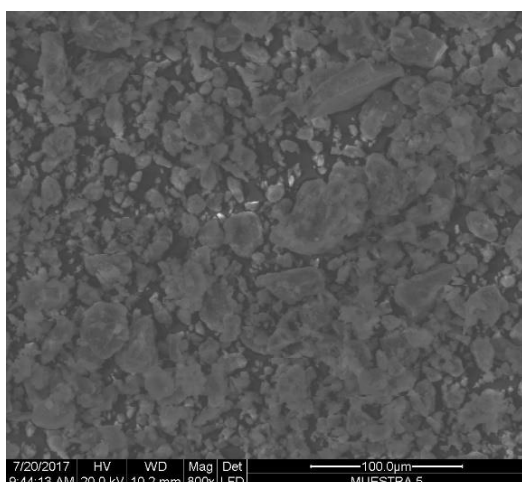


Figura 11. Tamaño de grano de la bentonita utilizada para la absorción de nanopartículas de hierro a 800 aumentos

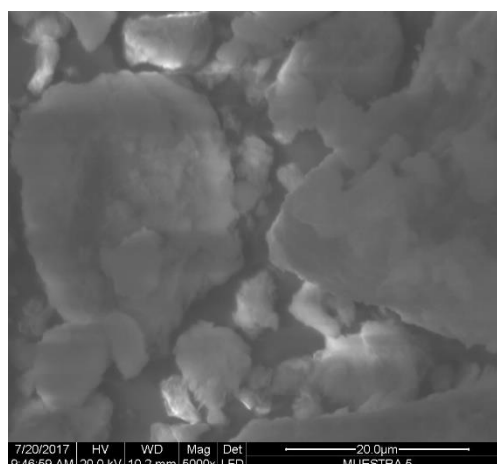


Figura 12. Tamaño de grano de la bentonita utilizada para la absorción de nanopartículas de hierro a 5000 aumentos

Para llevar a cabo el estudio se tomó 1g de arcilla al que se añadieron 20 ml de disolución de hierro y 40 ml de disolución de polifenoles siempre con burbujeo de nitrógeno. La suspensión obtenida se filtró sobre papel de 0,45 µm.

Los resultados mostraron que el poder de reducción de la suspensión de arcilla aumentaba un 30,7%.

El porcentaje de hierro que queda retenido en la arcilla es 6,5% como puede verse en el espectro de la microscopía electrónica de barrido practicada y que se muestra en la figura 13 y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.:**

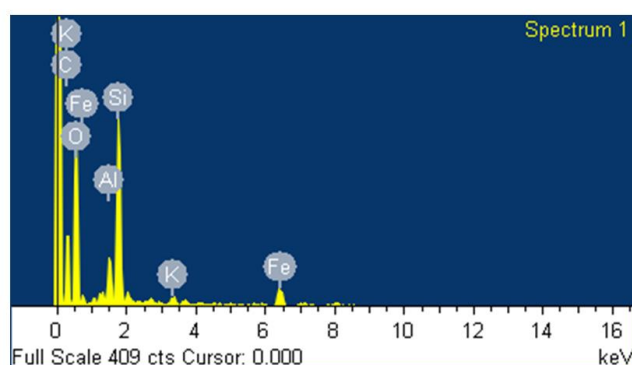


Figura 93. Espectro de análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido de la arcilla bentonita después del tratamiento con disolución de hierro y polifenoles

K (%)	1,1
Mg (%)	1,5
Al (%)	5,1
Si (%)	19,3
Fe (%)	6,5

Tabla 5. Composición de la arcilla después de la deposición de nanopartículas

En las

Figura 10 puede verse el aspecto de las partículas de arcilla una vez adsorbidas las nanopartículas de hierro. En dichas figuras se observa que no hay un cambio significativo

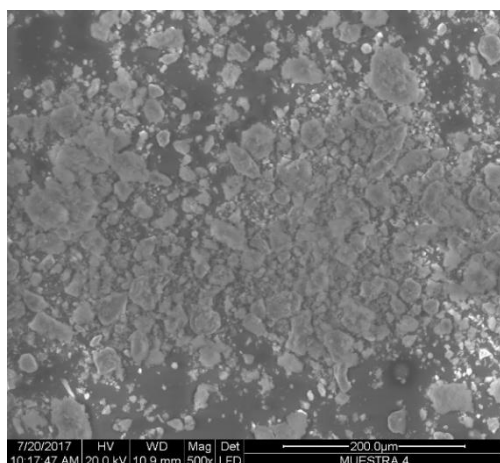


Figura 104. Tamaño de grano de la bentonita con nanopartículas de hierro absorbidas a 500 aumentos

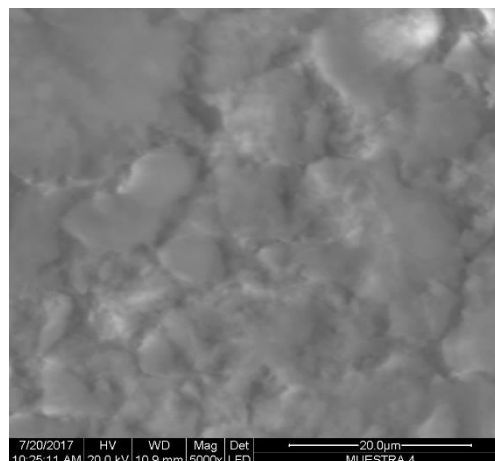


Figura 115. Tamaño de grano de la bentonita con nanopartículas de hierro absorbidas a 5000 aumentos

Otro parámetro que se estudió referente al tamaño de partícula fue el modo de agitación. Se estudiaron tres tipos de agitación: sin otra agitación más que el burbujeo de nitrógeno, agitación empleando un agitador magnético además del burbujeo y agitación por ultrasonidos además del burbujeo. Para llevar a cabo este estudio a 5 ml de disolución de hierro se añadieron 10 ml de disolución de polifenoles siempre con burbujeo de nitrógeno y una velocidad intermedia de adición de 0,3 ml/s.

La distribución de tamaño de partículas de las diferentes velocidades de adición de polifenoles sobre la disolución de hierro se muestra en las siguientes figuras.

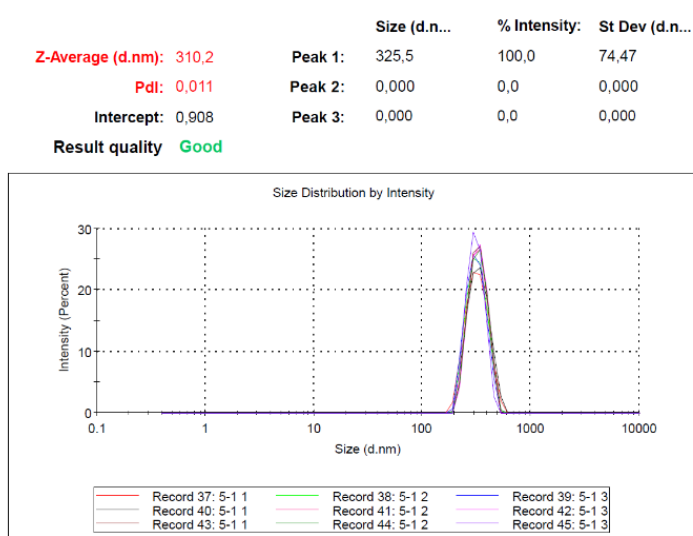


Figura 16. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas por la adición de polifenoles a una disolución de Fe a una velocidad de 0,3 ml/seg con agitación magnética

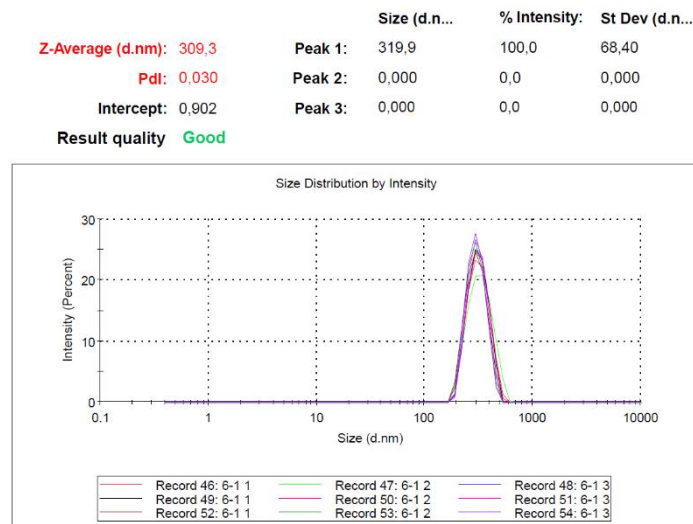


Figura 17. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas por la adición de polifenoles a una disolución de Fe a una velocidad de 0,3 ml/seg con agitación por ultrasonidos

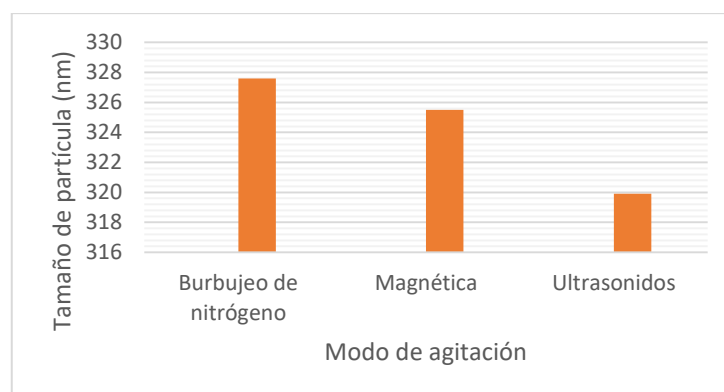


Figura 18. Tamaño de partícula de las nanopartículas sintetizadas en función del tipo de agitación

Como puede verse en la figura anterior, respecto al tamaño de partícula, si bien la agitación por ultrasonidos es la agitación con la que se obtiene un menor tamaño de partícula, la variación entre las diferentes agitaciones no es significativa. Por lo que se continúan los experimentos con el burbujeo de nitrógeno básico, necesario, de cualquier forma para evitar la oxidación del Fe^0 .

Otro factor optimizado fue la velocidad de adición de los polifenoles en la disolución. En este caso la bibliografía indica que la velocidad de adición de los polifenoles a la disolución de hierro influye en el tamaño de partícula obtenido así como en las aglomeraciones que se producen. Se debe tener en cuenta que si a la hora de generar las partículas se generan conglomerados, se reduce su superficie y, por tanto, su eficiencia a la hora de ser usados como descontaminantes en las fases posteriores.

Para llevar a cabo el efecto de la velocidad de adición de los polifenoles a 5 ml de disolución de hierro se añadieron 10 ml de disolución de polifenoles siempre con burbujeo de nitrógeno a 5, 0,3, 0,15 y 0,03ml/s. Posteriormente se llevó a cabo la medición del tamaño de partícula en un analizador de partículas de la marca Malvern.

La distribución de tamaño de partículas respecto a las diferentes velocidades de adición de polifenoles sobre la disolución de hierro se muestra en las figuras siguientes:

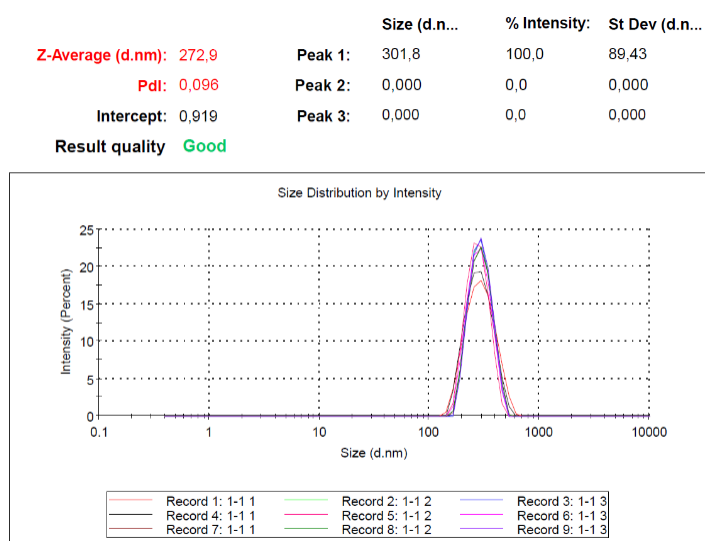


Figura 19. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas por la adición de polifenoles a una disolución de Fe a una velocidad de 5 ml/s.

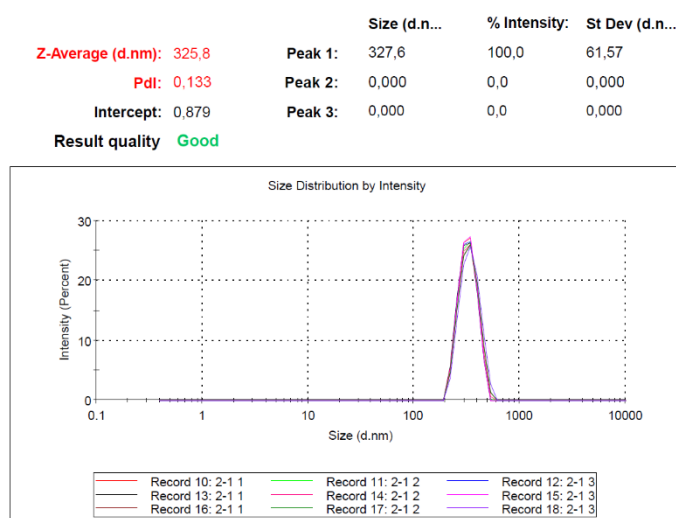


Figura 20. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas por la adición de polifenoles a una disolución de Fe a una velocidad de 0,3 ml/s.

Size (d.n...) % Intensity: St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 325,0 **Peak 1:** 333,1 100,0 67,84
Pdl: 0,054 **Peak 2:** 0,000 0,0 0,000
Intercept: 0,894 **Peak 3:** 0,000 0,0 0,000
Result quality Good

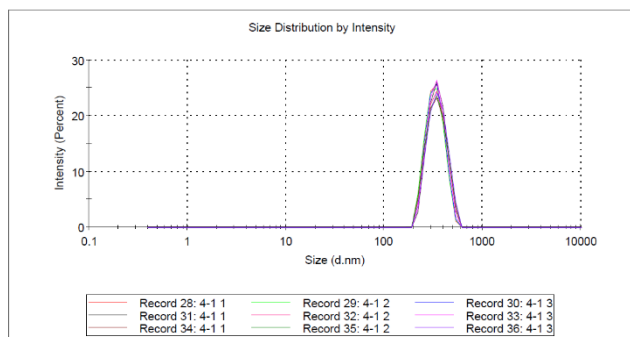


Figura 21. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas por la adición de polifenoles a una disolución de Fe a una velocidad de 0,15 ml/s.

Size (d.n...) % Intensity: St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 372,1 **Peak 1:** 410,8 100,0 118,4
Pdl: 0,120 **Peak 2:** 0,000 0,0 0,000
Intercept: 0,868 **Peak 3:** 0,000 0,0 0,000
Result quality Good

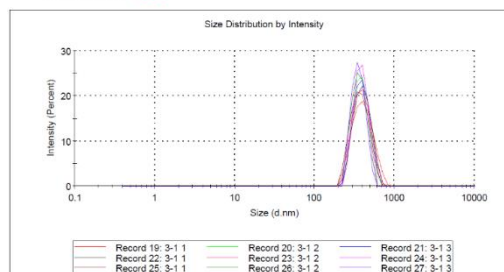


Figura 22. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas por la adición de polifenoles a una disolución de Fe a una velocidad de 0,03 ml/s.

De las gráficas obtenidas, se observa que hay una distribución regular del tamaño de partícula en la suspensión. Si representamos en una gráfica el tamaño del aglomerado en función de la velocidad de adición del extracto de castaña que contiene los polifenoles sobre la disolución en función del tamaño de aglomerado obtenido se observa que a mayor velocidad de adición menor tamaño de aglomerado y por tanto una mayor superficie de contacto entre las nanopartículas y el agente contaminante.

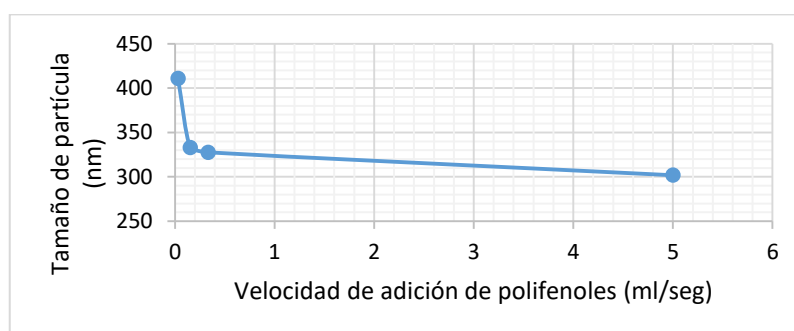


Figura 23. Variación del tamaño de aglomerado con la velocidad de adición de polifenoles a la disolución de hierro.

Tarea 3.2.- Caracterización de las nanopartículas obtenidas.

De todo lo expuesto en el apartado anterior el método de síntesis de las nanopartículas quedó como sigue:

- Se toma un volumen de disolución de hierro procedente de la extracción con HCl diluido 1:5, o sea 2,4M de la muestra 3 de escoria, diluida a su vez 1:5 dichas disolución y ajustado el pH a 1,5. Se coloca en el reactor.
- Se toma el doble de volumen de extracto de polifenoles extraídos a 80°C durante cuatro horas a reflujo con una relación 1:10 muestra etanol al 20%. Se coloca en el embudo de dosificación.
- A temperatura ambiente se burbujea nitrógeno sobre la disolución de hierro durante 30 minutos.
- Se añaden los polifenoles a una velocidad de 5 ml/s.
- Se deja burbujear y reaccionar los polifenoles con el hierro disuelto durante 30 minutos y se filtra a vacío.

Se eligieron estas condiciones por ser las más óptimas con el fin de que dicho proceso resultase sencillo y permitiese que en un momento dado se pudiese llevar a escala industrial con el menor gasto posible.

Las nanopartículas sintetizadas por este medio de disolución de hierro procedente del ataque ácido de escorias y polifenoles procedentes de la extracción de castañas no son magnéticas. Este hecho hizo que se tuviera que aislar las nanopartículas por filtración a vacío, proceso bastante engorroso y lento.

En cuanto a las fases presentes se estudiaron las fases cristalinas midiendo la muestra de nanopartículas obtenidas por Difracción de rayos-X empleando un difractómetro de rayos-X D-500 de la marca Bruker. Los resultados obtenidos se recogen en Figura :

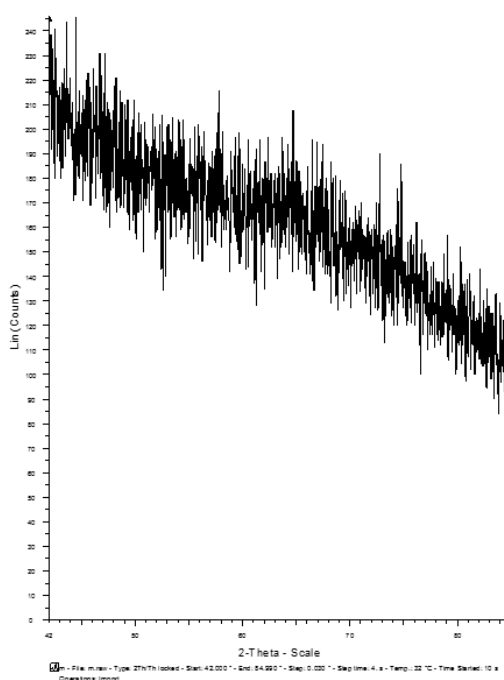


Figura 24. Difractograma de las nanopartículas sintetizadas

Como puede observarse en el difractograma de la figura 24 las nanopartículas sintetizadas no presentan fases cristalinas. Son por tanto amorfas.

Las nanopartículas sintetizadas fueron analizadas, también, por Microscopía Electrónica de barrido (SEM):

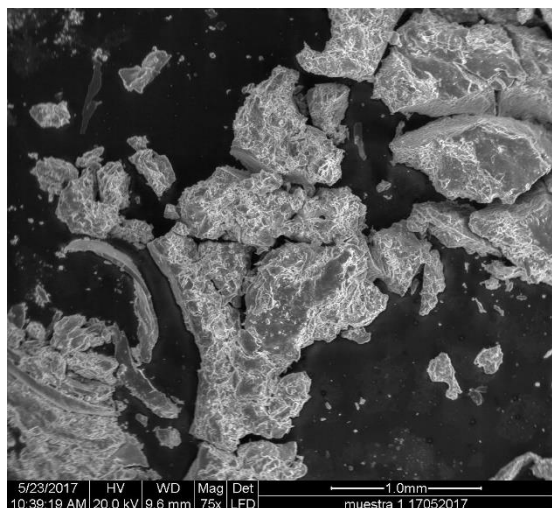


Figura 25. Nanopartículas de hierro lavadas y secas a 75 aumentos

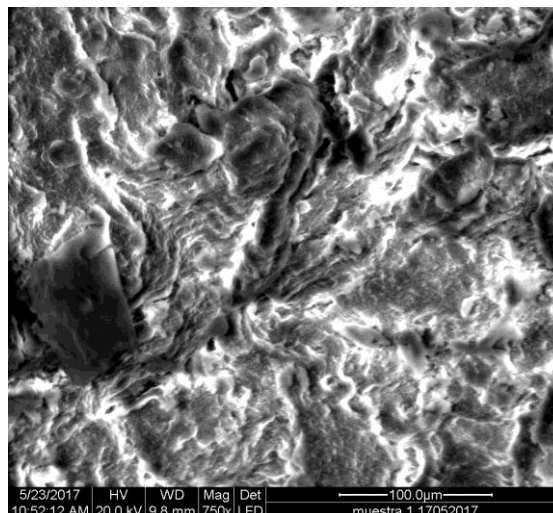


Figura 26. Nano partículas de hierro a 750 aumentos.

Como se puede observar en las figuras anteriores las nanopartículas sintetizadas forman aglomeraciones de masa no cristalinas ni magnéticas, difíciles de filtrar, que en las fotografías tomadas por SEM no parecen indicar un tamaño de grano claro.

El espectro del SEM indicando la pureza de las nanopartículas sintetizadas se muestra en la siguiente figura:

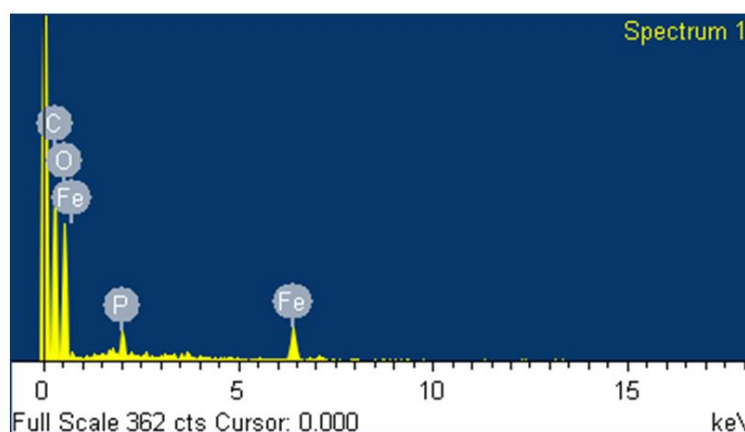


Figura 27. Espectro de nanopartículas de Fe sintetizadas a partir de polifenoles extraídos de castañas y disolución de hierro procedente del ataque ácido de escoria.

Como podemos observar en la imagen anterior el barrido de rayos-X realizado sobre el material está compuesto mayoritariamente por carbono, oxígeno, fósforo y hierro. Como ni carbono, ni oxígeno ni fósforo pueden proceder de la escoria de partida, ya que no lo tiene, dichos elementos proceden mayoritariamente de los compuestos orgánicos extraídos a las castañas que no se eliminan con los lavados de agua ni de etanol realizados.

Procedente de la escoria sí obtenemos el hierro que no aparece contaminado con ningún otro componente de la escoria como puede ser el calcio, el otro componente mayoritario de la escoria, por lo que se puede concluir que el método permite la síntesis de nanopartículas de Fe y su precipitación de forma bastante pura y prácticamente sin presencia de otros componentes.

Como se puede ver en el espectro siguiente obtenido para los polifenoles secos, tanto el C como el O y el P proceden de la materia orgánica.

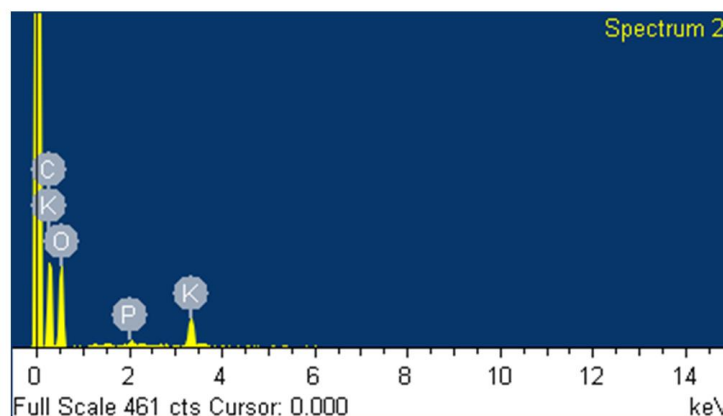


Figura28. Espectro de análisis por SEM de la muestra de polifenoles.

El potasio, K, que se encuentra en la disolución de polifenoles se va en las aguas de lavado de las nanopartículas y por ello no es detectado en el espectro SEM de las mismas.

Dado que las nanopartículas contenían materia orgánica retenida no se consideró factible el estudio del contenido en oxígeno para determinar si el material estaba en forma de óxido o en forma metálica, análisis inicialmente planteado dentro de la tarea 3.1. Por ello, se decidió aplicar una combinación entre un análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno para a continuación realizarlo en atmósfera normal, de forma que el primero de ello permite eliminar la materia orgánica y el segundo comprobar la oxidación que se puede producir en el proceso.

Para llevar a cabo este ensayo se empleó un equipo TGA-DSC de la marca Mettler-Toledo modelo DS-1. El programa empleado para hacer el estudio se muestra en Tabla 6.

Tabla 6. Etapas de tratamiento térmico de muestra

Etapas	Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Tiempo (min)	Atmósfera
1	25-800	10	---	Nitrógeno
2	800	---	5	Nitrógeno
3	800-150	10	---	Nitrógeno
4	150-900	10	---	Aire
5	900	---	5	Aire

Los resultados obtenidos del tratamiento térmico mostrado en Tabla 6 se muestran en la figura 28:

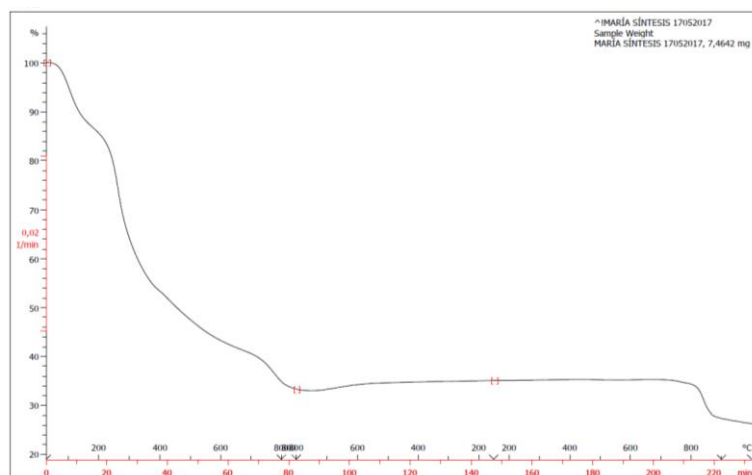


Figura29. Termograma de las nanopartículas sintetizadas filtradas.

Los resultados del termograma muestran que en atmósfera de nitrógeno hay tres pérdidas de masa. Las pérdidas de masa en los intervalos de temperatura correspondientes se reflejan en Tabla 7:

Tabla 7. Intervalos de pérdida de masa en función de la temperatura

Intervalo de temperatura (°C)	Máximo de temperatura (°C)	% de Pérdida de masa	% de ganancia de masa	% residuo	Atmósfera
25-175	89,6	13,0	---	87,0	Nitrógeno
175-400	260	33,8	---	53,2	Nitrógeno
400-650	423	11,8	---	41,4	Nitrógeno
650-800-750	800	8,6	---	32,8	Nitrógeno
750-200	700	---	2,1	34,9	Nitrógeno
200-700	---	----	0,1	35,0	Aire
700-800	760	0,98	---	34,0	Aire
800-850	840	6,6	---	27,4	Aire
800-900	900	1,5	---	25,9	Aire

Las pérdidas observadas muestran que hay al menos 4 compuestos orgánicos que se descomponen o volatilizan a diferentes temperaturas entre 25 y 800°C en atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, al bajar la temperatura a 700°C en atmósfera de nitrógeno se observa un aumento de masa que es debida al enfriamiento de la masa resultante. Este aumento de masa no puede deberse a la captura de oxígeno por el efecto de la oxidación de las nanopartículas de hierro ya que dicha ganancia se produce en atmósfera de nitrógeno. La última pérdida a 850°C en atmósfera de aire se debe principalmente a la combustión del carbono residual de la materia orgánica presente. De todo lo expuesto anteriormente podemos deducir que las nanopartículas de hierro sintetizadas llevan materia orgánica procedente del extracto empleado en su reducción que no se van con el lavado como ya se observó en las medidas realizadas por SEM.

También quedó patente que la técnica empleada TGA no sirve para los propósitos de determinar la presencia de hierro metal entre las nanopartículas sintetizadas.

A la vista de estos resultados se buscó la medida por FTIR para encontrar la fracción oxidada de los polifenoles que nos darán una idea de que se produce una reacción redox.

Por tanto se realizó un espectro de infrarrojo empleando un espectrómetro de FTIR de la marca Thermo Modelo Nicolet 6700. Las condiciones de medida fueron:

- Resolución: 4 cm^{-1} .
- Modo: Reflexión ATR
- Rango: 400-4000 cm^{-1}
- Barridos: 64

Los resultados obtenidos se muestran en Figura

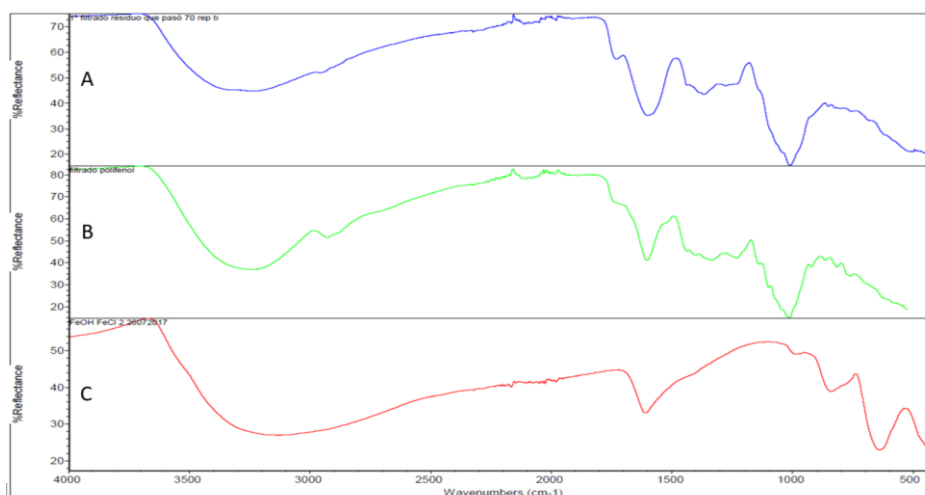


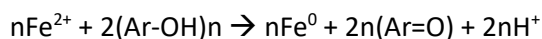
Figura30. Espectro FTIR. A -> Nanopartículas de hierro filtradas, B-> Polifenoles y C-> Hidróxido de hierro.

Como podemos observar los espectros de la muestra de nanopartículas es similar al de los polifenoles y no aparece ninguna banda que coincida con el espectro del hidróxido de hierro. Sin embargo, aunque parece que las bandas del espectro de las nanopartículas de hierro y el de los polifenoles son iguales existen diferencias en sus bandas como se puede apreciar en Tabla 8.

Tabla 8. Bandas de absorción en el infrarrojo de los espectros FTIR de la muestra de nanopartículas y de extracto polifenoles

Bandas del espectro de FTIR de nanopartículas (cm^{-1})	Bandas del espectro FTIR extracto de polifenoles (cm^{-1})
3238,0	3245,0
	2932,6
1731,0	
1600,2	1603,8
1437,7	1438,9
	1403,9
1367,9	
1278,2	1335,9
	1231,1
	1139,2
1011,6	1013,6
	921,2
851,0	865,3
	816,9
756,2	759,9
510,4	
499,2	
427,0	

Como se puede apreciar en la Tabla 8 hay una banda importante la 1731,0 cm^{-1} que nos indica que se ha producido una reacción redox en la formación de las nanopartículas y que corresponde a un enlace C=O que si recordamos la reacción de la formación de las nanopartículas:



concuerdan perfectamente con la misma, lo que indica que se ha producido la reducción de del hierro con los polifenoles como ya se sospechaba por el color negro que toma la disolución en lugar del precipitado pardo procedente de la reacción de complejación/precipitación que se obtiene con otros elementos. Las bandas restantes son menos significativas, pero indican que en los componentes del extracto de castaña se han producido reacciones que varían su estructura molecular.

La presencia de materia orgánica ha supuesto que la determinación de la superficie específica de las nanopartículas carezca de sentido ya que no es posible aislar completamente dichas nanopartículas al falsear la materia orgánica adherida a las nanopartículas el resultado.

En cuanto al tamaño de partícula, como vimos en el estudio de la velocidad de adición de los polifenoles, se observó que estaban del orden de los 300 nm.

También se estudió si el empleo de polielectrolitos podía ayudar a la dispersión de las nanopartículas. Por ello tras medir el poder reductor de las suspensiones se midió su tamaño de partículas y su potencial-Z.

Los resultados obtenidos del potencial-Z se muestran en Tabla 9:

Tabla 9. Potencial-Z de las suspensiones de nanopartículas con diferentes polielectrolitos

Polielectrolito	Potencial-Z (mV)
Carboximetil celulosa	-21,0
Guar Gum	-12,5
Sin polielectrolitos	-18,2

Como se puede observar, las suspensiones más estables son aquellas en las que se emplea carboximetilcelulosa, siendo las menos estables y con una mayor tendencia a precipitar y a aglomerarse las que se encuentran inmersas en una disolución de Guar-Gum. Las nanopartículas que no llevan ningún polielectrolito, si bien no son estables, dichas suspensiones presentan un mejor comportamiento que cuando se les añade Guar-Gum.

En las figuras siguientes se puede ver la gráfica obtenida para las diferentes suspensiones.

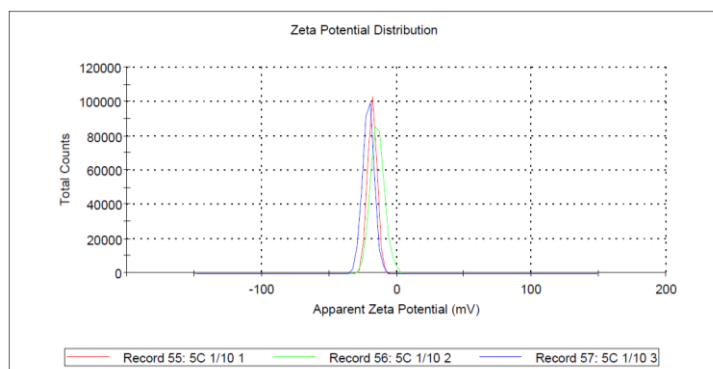


Figura 31. Distribución de potencial Z para la suspensión de nanopartículas con carboximetil celulosa

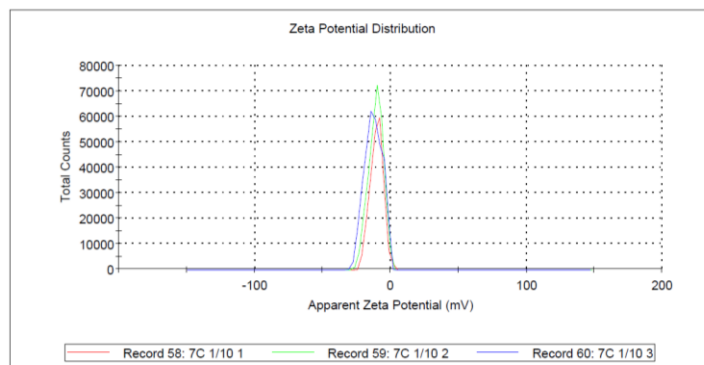


Figura 32. Distribución de potencial Z para la suspensión de nanopartículas con Guar gum

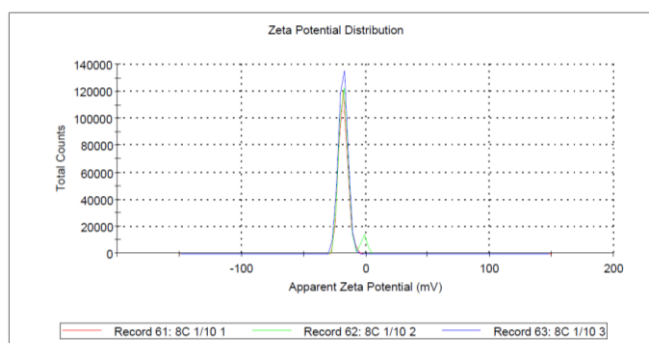


Figura 33. Distribución de potencial Z para la suspensión de nanopartículas sin polielectrolitos

En cuanto al tamaño de partículas en la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos

Tabla 10. Tamaño de partícula en función del polielectrolito empleado

Polielectrolito	Tamaño de partícula (nm)
Carboximetil celulosa	354,6
Guar-Gum	413,9
Sin polielectrolito	292,3

Como se puede ver en Tabla 10 el menor tamaño de partícula procede de las suspensiones que no llevan polielectrolitos. Sin embargo, las nanopartículas al no estar protegidas por electrolito tienden a aglomerarse y abandonar la suspensión de ahí que su potencial-Z sea ligeramente más próximo a cero que el potencial-Z de las suspensiones que llevan carboximetilcelulosa aunque su tamaño de partícula sea mayor. Esto es debido a que las moléculas de polielectrolito recubren la partícula y aumenta su diámetro. Lo mismo ocurre cuando se emplea Guar-Gum, pero en este caso el tamaño de partícula es tan grande que las partículas recubiertas por Guar-Gum tienden a abandonar la suspensión por precipitación.

Los tamaños de partícula medidos por dispersión podrían indicar que realmente no se obtienen nanopartículas de hierro, ya que como la definición de nanopartícula se entiende aquellas que tienen un tamaño menor a 100 nm.

Para hacer este estudio se sintetizaron las nanopartículas por el procedimiento convencional ya descrito, tomando 20 ml de disolución de hierro y 40 ml de disolución de polifenoles. Las nanopartículas sintetizadas se llevaron a 250 ml de volumen, posteriormente se realizaron medidas por microscopía electrónica de transmisión como puede verse en las siguientes figuras:

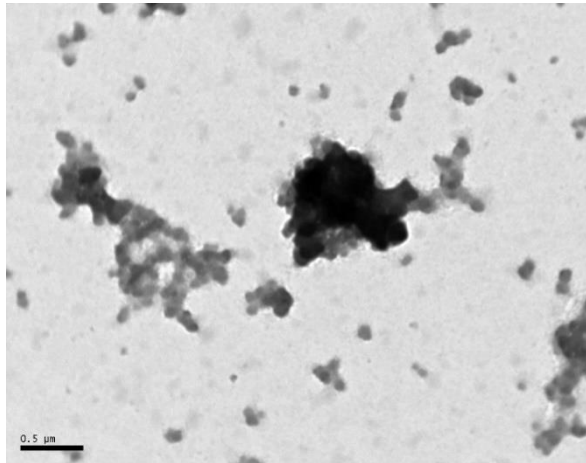


Figura 34. Nanopartículas sintetizadas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 20000 aumentos

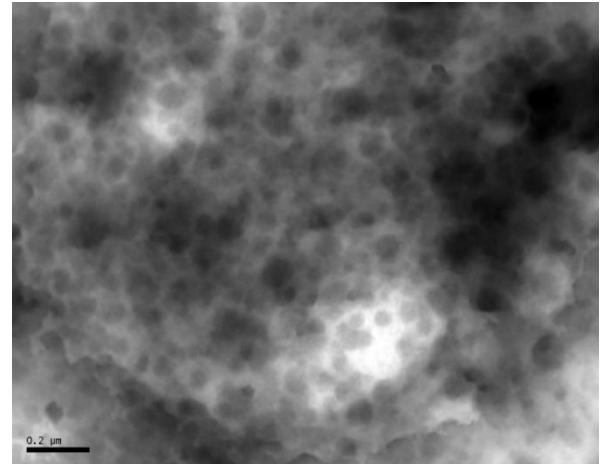


Figura 35. Nanopartículas sintetizadas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 50000 aumentos.

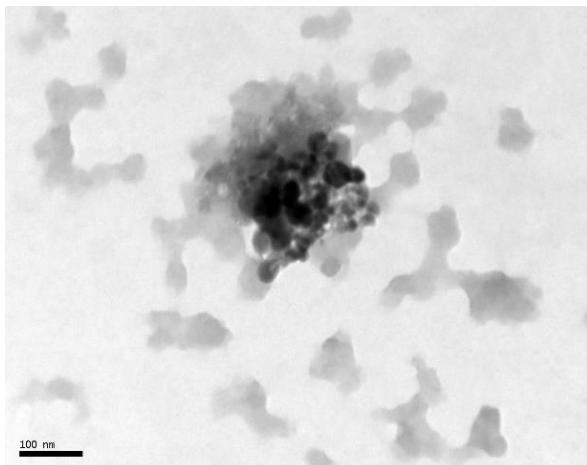


Figura 36. Nanopartículas sintetizadas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 100000 aumentos.

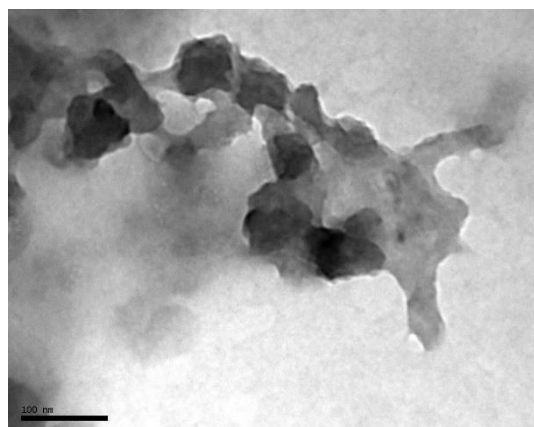
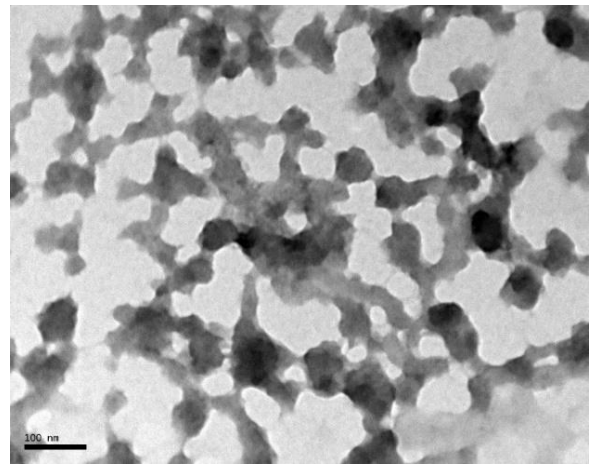


Figura 37. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 150000 aumentos

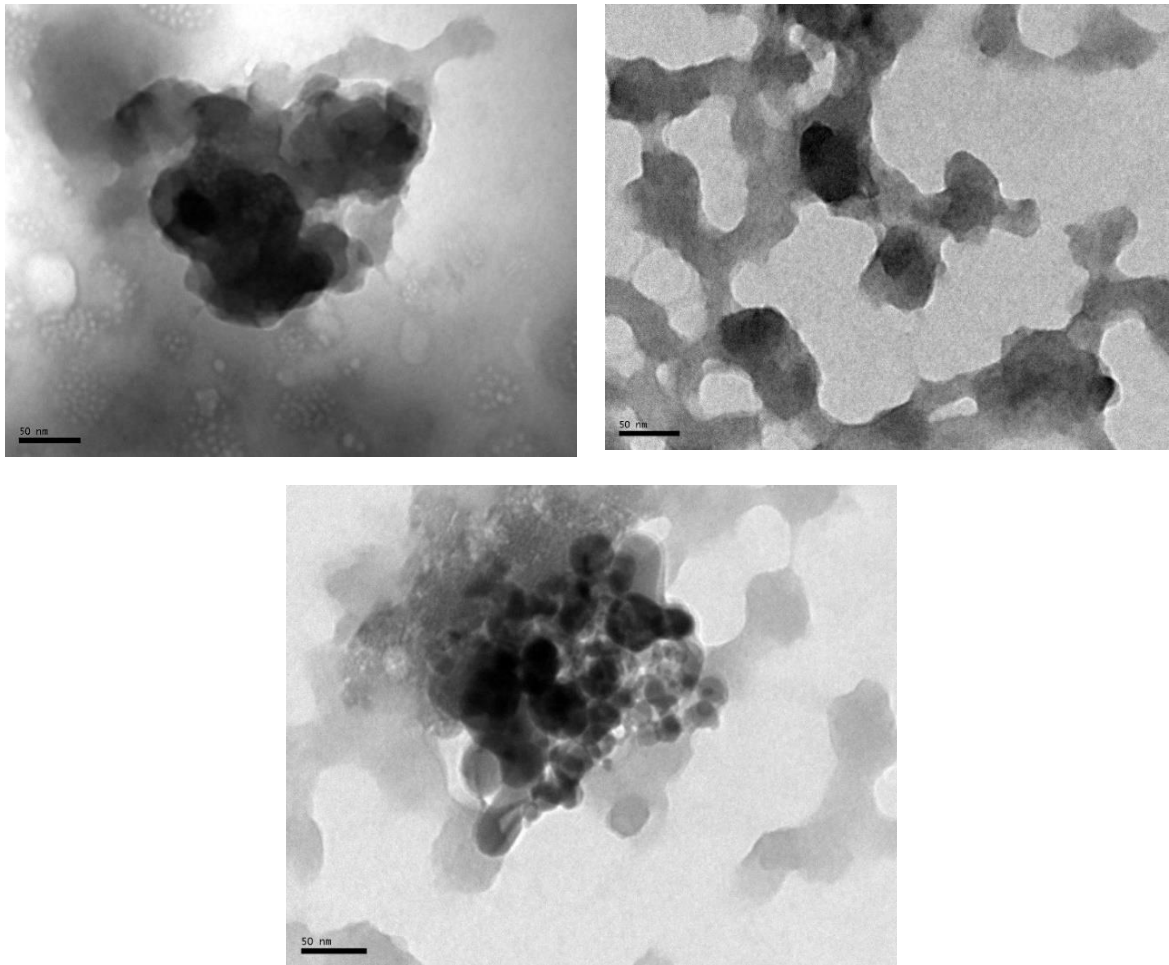


Figura 38. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 200000 aumentos.

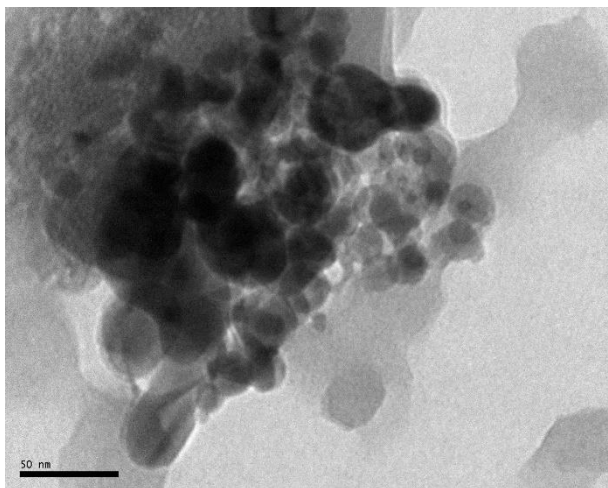


Figura39. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 300000 aumentos

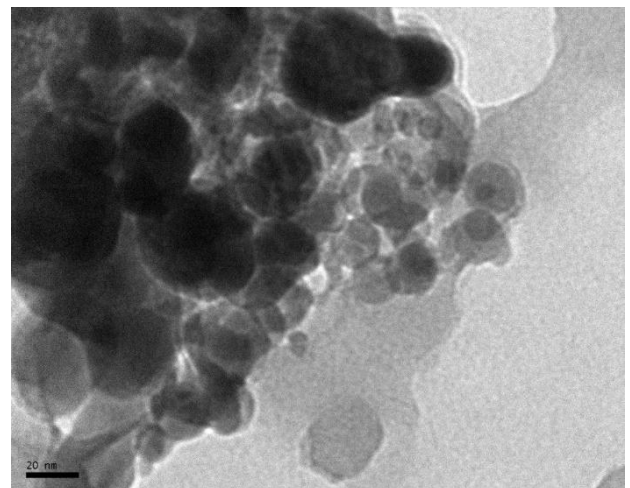


Figura 40. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 400000 aumentos.

A continuación se muestran las imágenes que muestran la forma irregular de las nanopartículas. Se producen aglomeraciones como ya se observó al medir el tamaño de partícula por dispersión láser, pero a medida que profundizamos en la medida, es decir, aumentamos el poder de visión, se observa que el tamaño de las partículas oscila entre 100 y 20 nm e incluso tamaños inferiores. Su forma es esférica.

También se estudió si el pH tiene alguna influencia en el tamaño de partícula. Para ello se estudiaron las nanopartículas llevadas a 250 ml. Se tomaron 40 ml de disolución y se ajustó el pH a 4 y a 7 con NaOH. Los resultados se muestran en las figuras de las 40 a la 45.

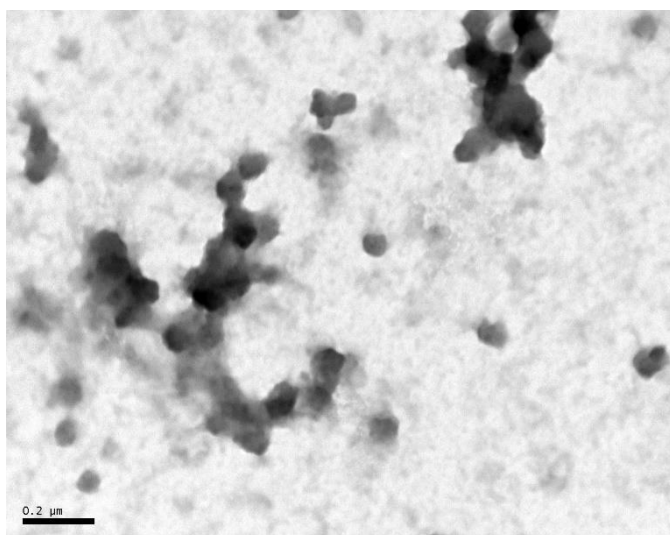


Figura 41. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 4 y medidas a 50000 aumentos

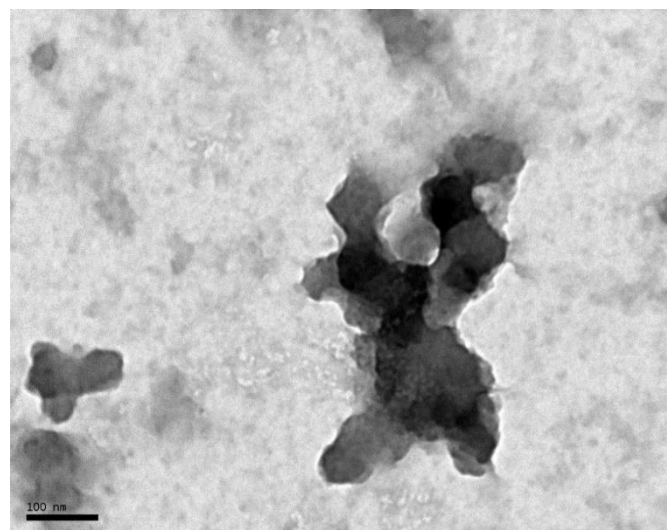


Figura 42. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 4 y medidas a 100000 aumentos

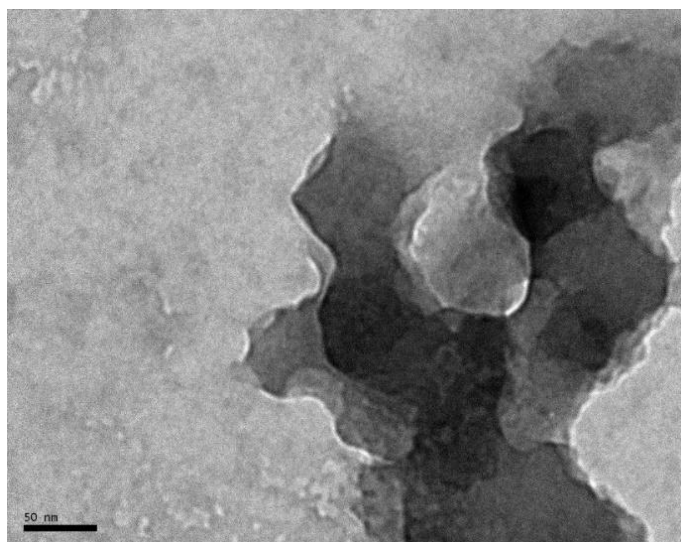


Figura 43. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 4 y medidas a 200000 aumentos

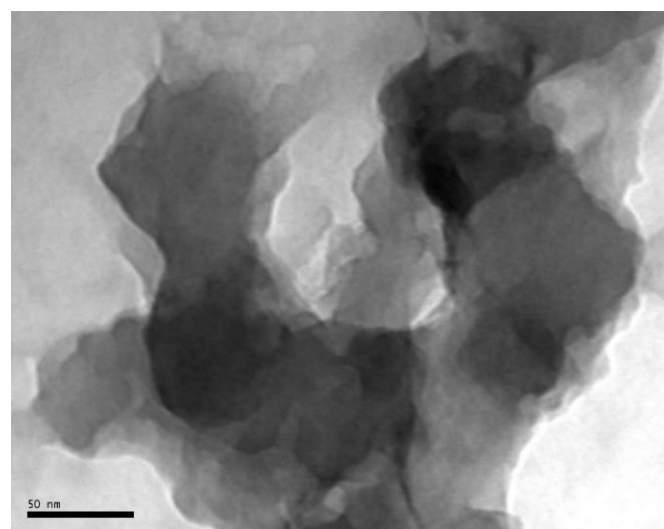


Figura 44. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 4 y medidas a 300000 aumentos

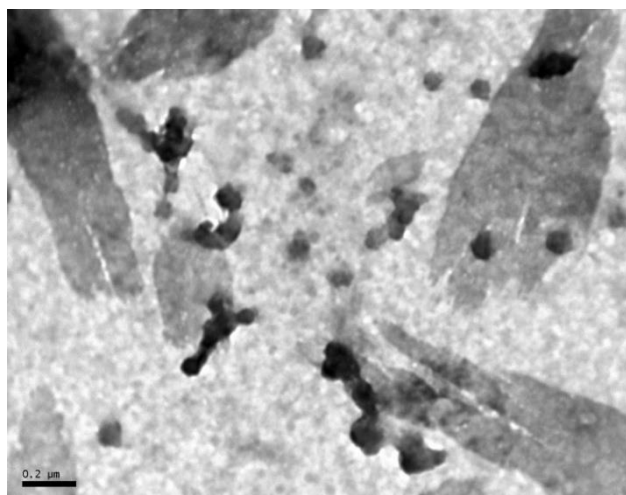


Figura 45. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 7 y medidas a 40000 aumentos

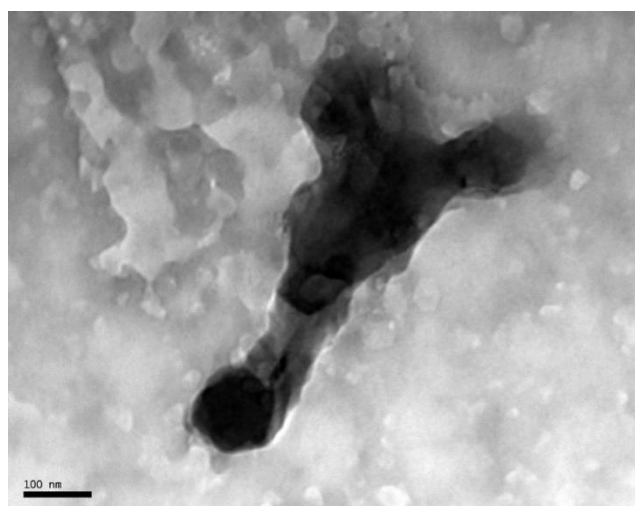


Figura 46. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 7 y medidas a 200000 aumentos

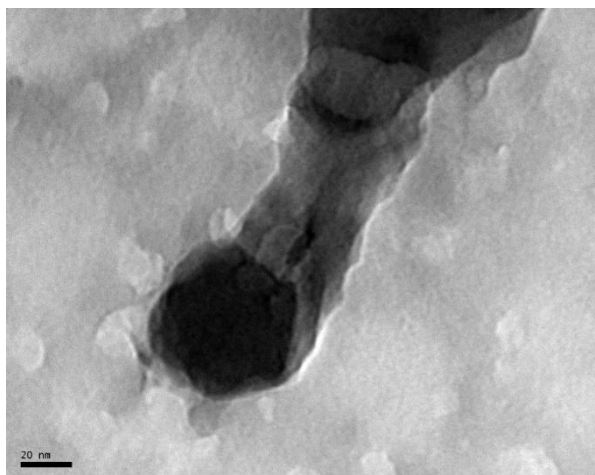


Figura 47. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH 7 y medidas a 400000 aumentos.

Como se puede observar en las figuras anteriores el pH no influye en el tamaño de partícula y se mantienen las aglomeraciones independientemente del pH.

También se estudió la influencia de la dispersión de las nanopartículas, es decir, disponer de una suspensión más o menos diluida. Para llevar a cabo el estudio, se sintetizaron nanopartículas por el método convencional y se llevaron a 100ml, 250 ml y 500 ml de volumen.

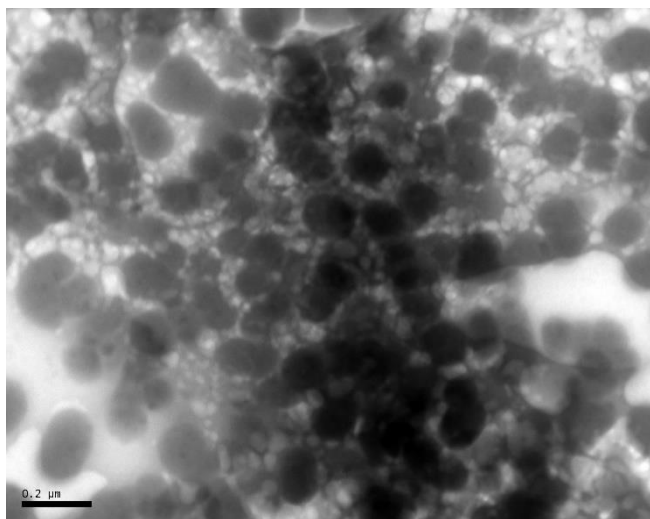


Figura48. Nanopartículas por método convencional a 100 ml al pH natural de síntesis y medidas a 50000 aumentos

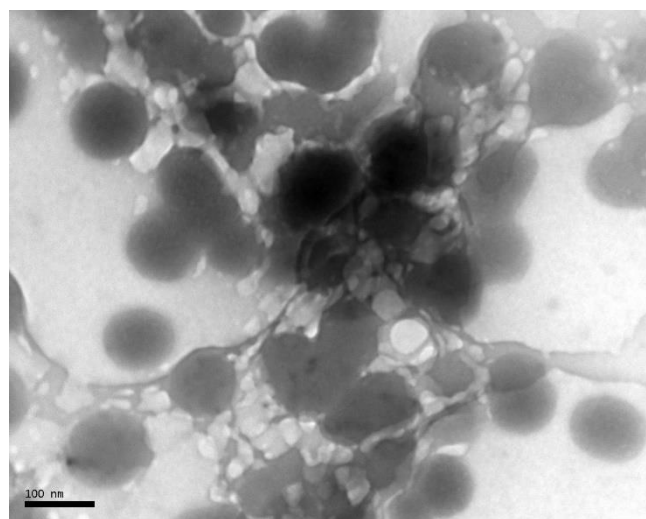


Figura49. Nanopartículas por método convencional a 100 ml al pH natural de síntesis y medidas a 100000 aumentos

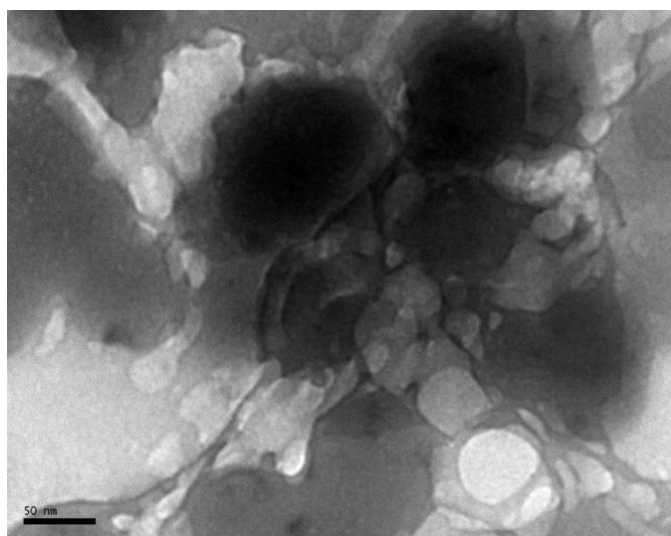


Figura50. Nanopartículas por método convencional a 100 ml al pH natural de síntesis y medidas a 200000 aumentos

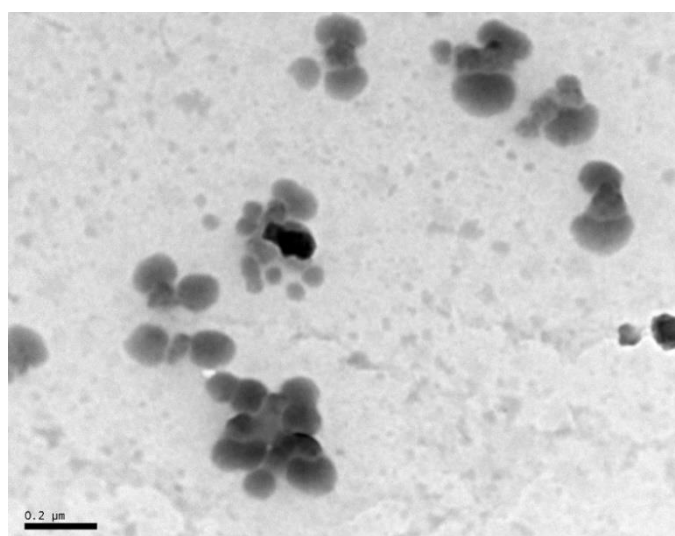


Figura51. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 50000 aumentos.

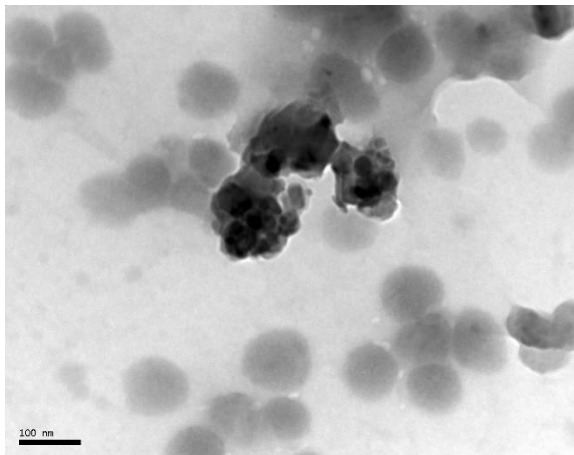


Figura52. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 100000 aumentos.

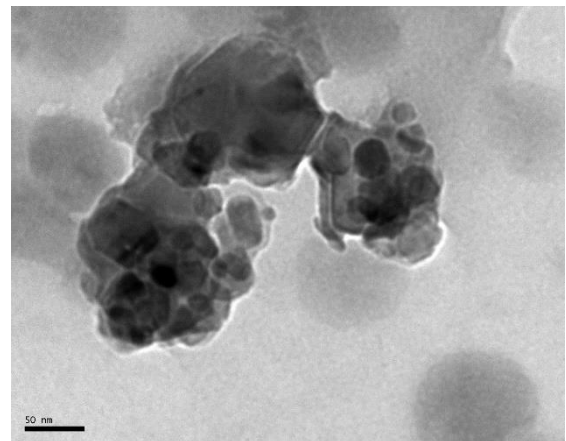


Figura53. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 200000 aumentos.

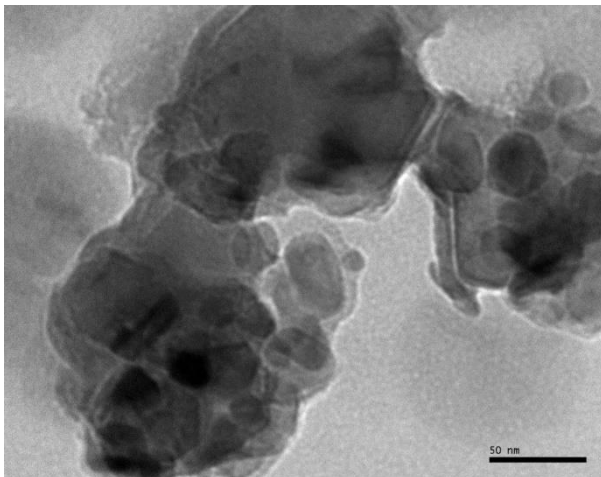


Figura54. Nanopartículas por método convencional a 250 ml al pH natural de síntesis y medidas a 300000 aumentos

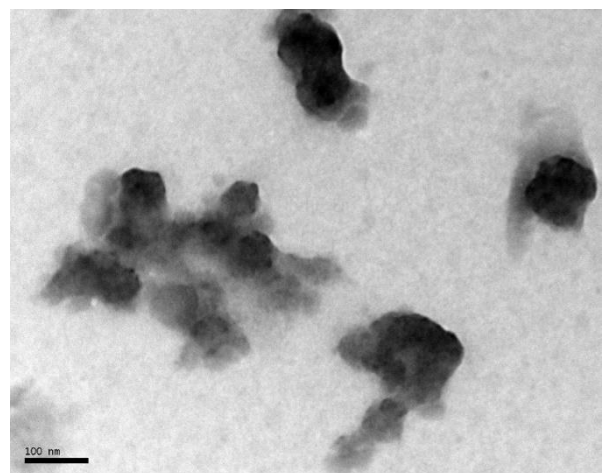


Figura55. Nanopartículas por método convencional a 500 ml al pH natural de síntesis y medidas a 100000 aumentos

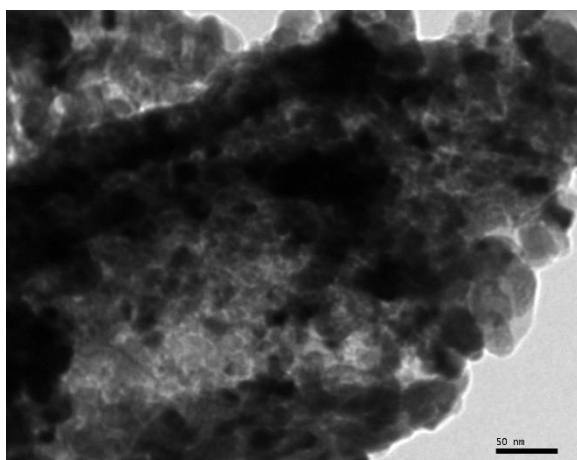


Figura56. Nanopartículas por método convencional a 500 ml al pH natural de síntesis y medidas a 200000 aumentos.

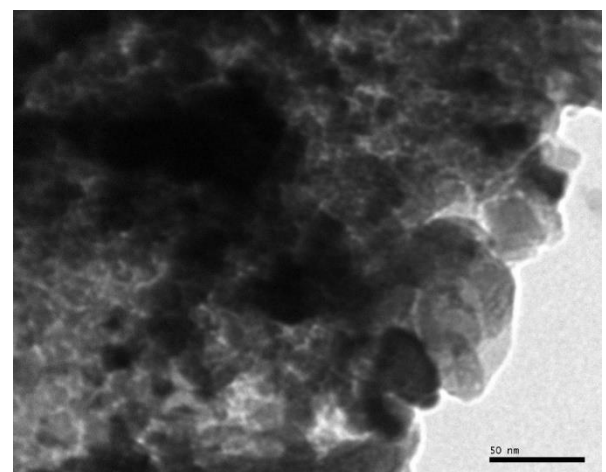


Figura57. Nanopartículas por método convencional a 500 ml al pH natural de síntesis y medidas a 300000 aumentos

Como se puede observar en las figuras anteriores, se siguen produciendo aglomeraciones de nanopartículas independientemente de su dilución, pero si se observa que a medida que se diluyen las muestras el tamaño de partícula disminuye.

HITO 4.- ESTUDIO DEL GRADO DE EFICACIA DE LAS NANOPARTÍCULAS DESARROLLADAS

El objetivo de este hito es el estudio de la eficacia de las nanopartículas de Fe^0 obtenidas por el método desarrollado en el hito anterior.

Para llevar a cabo este estudio se sintetizaron nanopartículas por el método convencional:

- Se toman 20 ml de disolución de hierro procedente de la extracción con HCl diluido 1:5, o sea 2,4M de la muestra 3 de escoria, diluida a su vez 1:5 dichas disolución y ajustado el pH a 1,5. Se coloca en el reactor.
- Se toman 40 ml de extracto de polifenoles extraídos a 80°C durante cuatro horas a reflujo con una relación 1:10 muestra etanol al 20%. Se coloca en el embudo de dosificación.
- A temperatura ambiente se burbujea nitrógeno sobre la disolución de hierro durante 30 minutos.
- Se añaden los polifenoles a una velocidad de 5 ml/s.
- Se deja burbujear y reaccionar los polifenoles con el hierro disuelto durante 30 minutos y se lleva a 250 ml de volumen.
- De esta disolución, se toman 40 ml y se ajusta el pH con NaOH y HCl diluidos.
- De la disolución ajustada se tomaron 10 ml y se añadieron 0, 2 ml de disolución de arsenito y de arseniato de forma independiente para obtener una disolución final de 20 ppm.

Como la disolución no se filtró ya que las partículas objeto de estudio se encontraban en suspensión. El grado de eficacia de las nanopartículas se vio influenciada en todo momento por la presencia de Ca, Mg, Mn y Si. Excepto el manganeso los demás elementos son habituales en las aguas.

Se observó que el pH influía de manera notable en la eliminación tanto de arsenito como de arsenato de las aguas. De acuerdo con la bibliografía, a pH ácido el arsenito no era eliminado en absoluto, mientras que el arsenato no podía ser eliminado a pH básico.

El grado de eficacia en ambos casos se muestra en

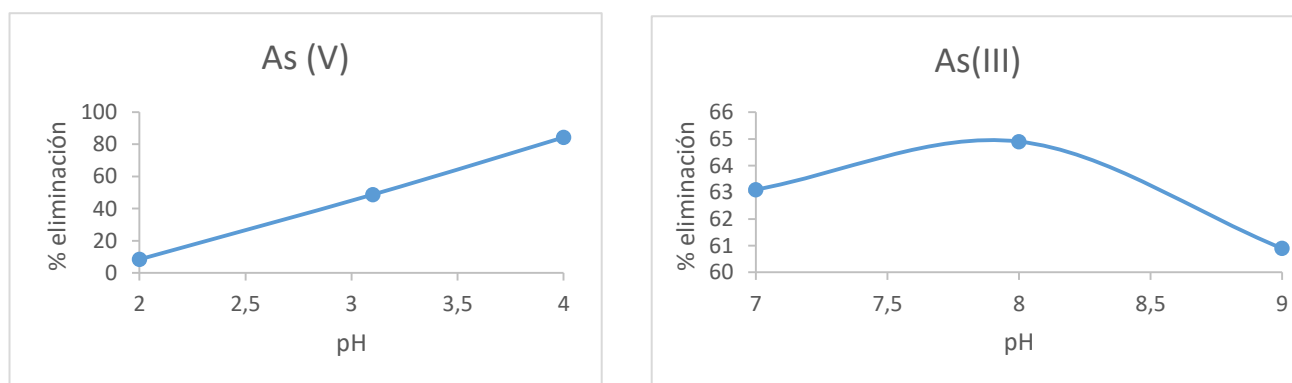


Figura Y Figura

Figura58. % de eliminación de As(V) empleando nanopartículas de Fe sintetizadas con extracto de castaña.

Figura59. % de eliminación de As(III) empleando nanopartículas de Fe sintetizadas con extracto de castaña.

Como puede observarse en

Figura y Figura en la eliminación de arsenato y arsenito, el pH influye notablemente en la eliminación de dichos compuestos en las aguas. El pH para la eliminación del arsenato en aguas no se produce a pH ácido si bien se consiguen buenos resultados a pH 4. Debemos tener en cuenta que dichas eliminaciones se hacen en presencia de otros compuestos como calcio, silicato, manganeso, etc. ya que las nanopartículas no son filtradas si no que se emplean tal y como son obtenidas de la disolución de escoria.

Las aguas naturales se encuentra a pHs entre 6-7, pero dichas aguas generalmente no se encuentran contaminadas.

El mayor problema de eliminación de estos metales se encuentra en aguas con pHs entre 2-3 que es cuando se encuentran generalmente más iones en disolución. Es por ello que se estudió la eliminación de arsenito y arsenato en un rango de pH comprendido entre 1,8 y 3,5 y además en presencia de otros elementos contaminantes. Los elementos contaminantes estudiados fueron Se(IV), Se(VI), Ba, Cu(II), Cr(VI) y cianuro.

La eliminación del As(III) a pHs bajos disminuye considerablemente, pero se consigue una eliminación del 36% y además en presencia de otros compuestos contaminantes, como puede comprobarse en Figura. Como ya se pudo comprobar en Figura la eliminación del As(III) se produce a pH superiores cuando se encuentra sólo, pero aun así algo es eliminado.

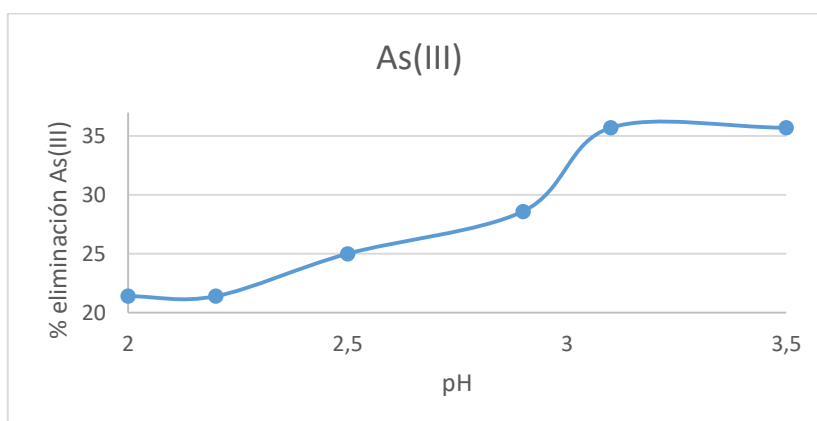


Figura60. % de eliminación de As(III) en función del pH y en presencia de agentes contaminantes.

En cuanto al As(V) o arsenato se comprobó cómo puede verse Figura en que mejoraba la eliminación del agua a medida que se aumentaba el pH. Además, también se observó que en presencia de otros contaminantes a pH's de 2,6 se conseguía una eliminación del As en aguas del 85%.

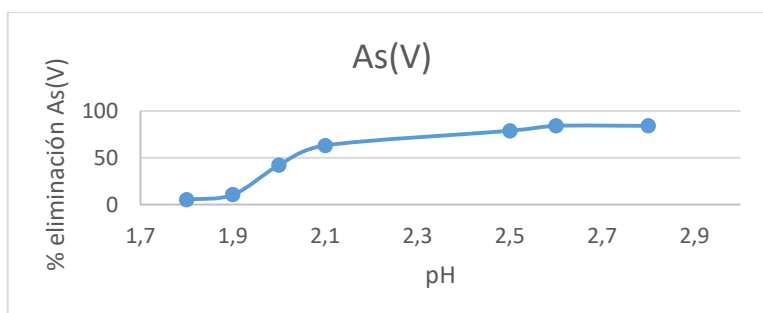


Figura61. % de eliminación de As(V) empleando nanopartículas de Fe sintetizadas con extracto de castaña

Respecto al resto de los contaminantes estudiados se observó que el Se(VI), Ba(II), Cu(II), Ni(II) y el cianuro no se producía en el agua ninguna eliminación.

En el caso del Se (VI) puede observarse que se elimina casi el 80% del selenito presente en el agua a pH's superiores a 2,8 como puede observarse en Figura.

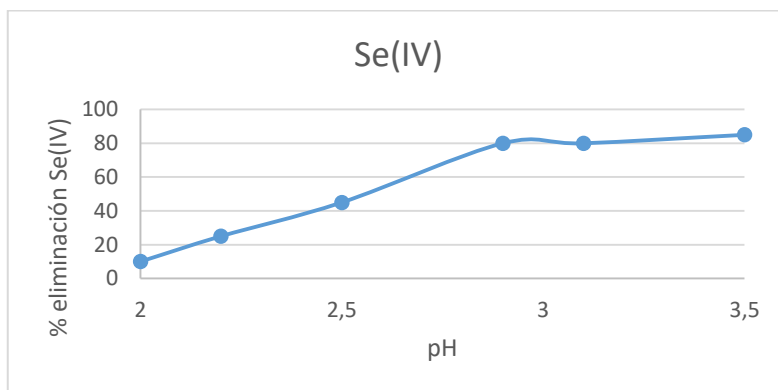


Figura62. % de eliminación de Se(IV) empleando nanopartículas de Fe sintetizadas con extracto de castaña

Respecto al Cr(VI) como puede verse en la Figura se eliminan cantidades superiores al 40% a pH tan bajos como 3,4:

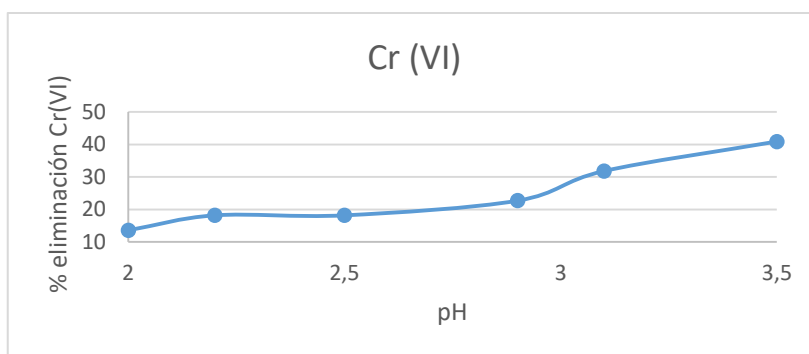


Figura63. % de eliminación de Cr(VI) empleando nanopartículas de Fe sintetizadas con extracto de castaña

Por otra parte también se observó que otros elementos y/o contaminantes pueden ser eliminados empleando polifenoles. Tal es el caso del zinc, antimonio, mercurio y estaño (II). Los resultados obtenidos se resumen en Tabla 11

Tabla 11. Elementos eliminados de disoluciones acuosas con polifenoles procedentes de extractos de castañas

Elemento	% Eliminación
Sb (III)	95
Zn	92
Sn (II)	84
Hg (II)	41

4. RESULTADOS OBTENIDOS

1. De los materiales estudiados para la obtención del hierro en disolución para la síntesis de nano partículas los mejores son los denominados muestra 3 y el líquido de decapado debido a su gran concentración en Fe y a su menor contenido en impurezas.
2. El método más adecuado para la extracción del hierro en los materiales sólidos estudiados sería el uso de ácido sulfúrico diluido 1:3,3 durante dos horas calentando a 50°C. Sin embargo, se toma un volumen de disolución de hierro procedente de la extracción con HCl diluido 1:5, o sea 2,4M de la muestra 3 de escoria, diluida a su vez 1:5 dichas disolución y ajustado el pH a 1,5. Debido a que el ácido sulfúrico reacciona con la disolución de extracto de castaña formando una especie de gel muy difícil de filtrar y por ello se prefirió emplear la disolución de HCl que no reacciona con el extracto de castaña en la misma medida que el ácido sulfúrico y hace que las nanopartículas sean más fáciles de filtrar.
3. De los métodos de purificación de la disolución de hierro estudiado, el más interesante es la precipitación de nanopartículas con extractos vegetales y posterior redisolución es el que parece ofrecer una mejor perspectiva desde el punto de vista de eliminación de impurezas. Otro método interesante es la precipitación de hidróxido de hierro y su posterior redisolución, si bien el rendimiento en la extracción de hierro hace que sea menos interesante.
4. De todos los experimentos realizados para la preparación de la disolución para la extracción de polifenoles se concluye que aquella que ofrece mejores resultados es: relación castaña:disolvente 1:10, extracción a 80°C durante tres horas, empleando como disolvente etanol al 20 %
5. A partir de una disolución ácido procedente del ataque de una escoria siderúrgica y extracto de acuoso obtenido a partir de castañas es posible sintetizar nanopartículas de hierro a temperatura ambiente.
6. Las nanopartículas obtenidas no son magnéticas ni cristalinas. Durante su precipitación se adhieren a una parte orgánica procedente del extracto vegetal que no puede eliminarse por los diferentes lavados.
7. Las nanopartículas obtenidas tienen forma de esferas irregulares con tamaños que oscilan entre los 20-100 nm. Las nanopartículas forman aglomerados de tamaños entre 200-400 nm. El tamaño de partícula no depende ni del pH, ni de la velocidad de adición de los polifenoles, ni del tipo de agitación, etc. La velocidad de adición de los polifenoles y el tipo de agitación, sí tiene influencia en el tamaño de los aglomerados.
8. La propiedad reductora depende del tiempo siendo entre 1-2 h el tiempo en el que alcanzan su máximo potencial reductor.
9. El empleo de polielectrolitos, sobretudo carboximetilcelulosa mantiene durante más tiempo las propiedades reductoras de las nanopartículas sintetizadas respecto al potencial reductor de partida. Respecto al potencial reductor cuando se emplea carboximetil celulosa a no emplearlo, el potencial de reducción disminuye ligeramente y no mejoran la suspensión de las nanopartículas con el tiempo, ni mejoran sus resultados de potencial Z.
10. La capacidad de eliminación del As en aguas con las nanopartículas sintetizadas se ve fuertemente influenciado por el pH. Sin embargo se consiguen a pH's ácidos se consiguen

eliminar As(V) y Se(IV) al 85% y para Cr(VI) y As(III) 41 y 35%. Siendo todos los resultados muy aceptables dado el pH objeto de estudio.

11. Los polifenoles extraídos de la castaña pueden ser empleados en la eliminación de otros agentes contaminantes con Zn, Hg, Sn(II) o Sb.