

OBTENCIÓN DE MATERIALES FERRIMAGNÉTICOS A PARTIR DE AGUAS
CONTAMINADAS CON TINTAS FLEXOGRÁFICAS

Diana Marcela Castrillón Pedroza
Liliana Orozco Gutiérrez

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2014

OBTENCIÓN DE MATERIALES FERRIMAGNÉTICOS A PARTIR DE AGUAS
CONTAMINADAS CON TINTAS FLEXOGRÁFICAS

Diana Marcela Castrillón Pedroza
Liliana Orozco Gutiérrez

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Química

Directores:

Ing. Fiderman Machuca, M.Sc., Ph.D.
Ing. Jorge Eliecer Manrique

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2014

A mi familia, en especial a Suleyma y William por ser quienes incondicionalmente me han apoyado y alentado para seguir adelante.

Diana

A mi madre María Dorsay Gutiérrez, por su amor y entrega. Por ser mi ejemplo de perseverancia, dedicación y disciplina.

Liliana

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, por habernos dado la vida y por permitirnos culminar una etapa más de nuestra vida. A nuestros padres por su amor, comprensión y apoyo incondicional.

A nuestros directores, Fiderman Machuca Martínez por hacernos parte de este trabajo, y Jorge Eliecer Manrique Julio por su dedicación y constante apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

A la escuela de ingeniería Química de la Universidad del Valle; al laboratorio de Investigación y Docencia, en especial a Nhora Suaterna por su colaboración.

A todos nuestros compañeros y amigos, en especial a Alejandra y Alejandro. Y a todos aquellos que de una u otra forma han intervenido para la realización de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

pág.

RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	7
1. MARCO TEÓRICO	8
1.1 ANTECEDENTES	8
1.2 MARCO CONCEPTUAL	10
1.2.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA ELECTROQUÍMICA	10
1.2.2 MAGNETITA	10
1.2.3 SÍNTESIS DE MAGNETITA	11
1.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS	13
1.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	13
1.3.2 MÉTODO RIETVELD	14
1.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	14
1.3.4 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ	16
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	17
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	18
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
3.4 CARACTERIZACIÓN	21
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	22
CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS	41
ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS	45
ANEXO B. EL MÉTODO RIETVELD	50

<u>ANEXO C. ESPECTROS FTIR</u>	<u>56</u>
<u>ANEXO D. SUPERFICIES DE RESPUESTA.....</u>	<u>62</u>
<u>ANEXO E. RESULTADOS DEL ZETASIZER</u>	<u>69</u>

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de los alineamientos del espín de los dipolos en materiales ferrimagnéticos	11
Figura 1. Estructura reticular de la magnetita.	11
Figura 2. Fenómeno de difracción.	13
Figura 3. Clasificación de las bandas de absorción de un espectro IR.	15
Figura 5. Montaje experimental	17
Figura 6. Difractograma de la corrida 5	23
Figura 7. Difractograma de la corrida 6	24
Figura 8. Difractograma de la corrida 7	24
Figura 9. Difractograma de la corrida 8	25
Figura 10. Difractograma de la corrida 15	25
Figura 11. Espectro del refinamiento para la corrida 5	27
Figura 12. Espectro del refinamiento para la corrida 6	28
Figura 13. Espectro del refinamiento para la corrida 7	28
Figura 14. Espectro del refinamiento para la corrida 8	29
Figura 15. Espectro del refinamiento para la corrida 15	29
Figura 16. Espectro FTIR para la tinta flexográfica	30
Figura 17. Comportamiento general de los espectros infrarrojos obtenidos	31

Figura 18.	Superficie de respuesta para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de tinta de 10% $\text{Vol}_{\text{tinta}}/\text{Vol}_{\text{sol}}$	35
Figura 19.	Superficie de contorno para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de tinta de 10% $\text{Vol}_{\text{tinta}}/\text{Vol}_{\text{sol}}$	36
Figura 20.	Superficie de respuesta para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 15.2 A/cm ² .	36
Figura 21.	Superficie de contorno para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 15.2 A/cm ² .	37
Figura 22.	Superficie de respuesta para la fracción en peso de magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH 9.	37
Figura 23.	Superficie de contorno para la fracción en peso de magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH 9	38

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Especificaciones del equipo experimental	18
Tabla 2. Sustancias químicas usadas en la experimentación	18
Tabla 3. Condiciones de operación	19
Tabla 4. Puntos estrella	19
Tabla 5. Orden de las corridas	20
Tabla 6. Especificaciones difractómetro PANalytical X'Pert PRO	21
Tabla 7. Especificaciones Zetasizer nano s90	21
Tabla 8. Peso de las muestras	22
Tabla 9. Fases en las muestras según el refinamiento	26
Tabla 10. Valores para χ^2 y R^2 de cada refinamiento	27
Tabla 11. Número de onda teóricos para los enlaces de los compuestos presentes en las tintas	30
Tabla 12. Número de onda teóricos para los compuestos presentes en las muestras	32
Tabla 13. Números de onda característicos de las muestras	33
Tabla 14. Fracción de magnetita después de lavar las muestras	33
Tabla 15. Fracción de magnetita según los refinamientos	34
Tabla 16. Análisis de varianza	34
Tabla 17. Diámetros promedio de las partículas en cada muestra	39

RESUMEN

En este trabajo se estudió el proceso y los parámetros de formación de magnetita mediante métodos electrolíticos aplicados a aguas contaminadas con tintas flexográficas. Se evaluó la influencia de la densidad de corriente, el pH y la concentración de tinta en la obtención de magnetita.

Las técnicas empleadas en la caracterización de las partículas obtenidas fueron difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

La magnetita obtenida se encuentra funcionalizada por los grupos funcionales -OH, -NO, -CN, -NH, C=O, -NO₂, presentes en los componentes orgánicos de la tinta.

Los resultados muestran que a bajas concentraciones de tinta, menores al 10%, se da la mayor formación de magnetita y el mayor tamaño de partícula se da a bajas densidades de corriente y altos valores de pH.

Haciendo uso del software Minitab 17 se obtuvo el modelo matemático para la fracción en peso de la magnetita formada como función del pH, la concentración de tinta y la densidad de corriente. De dicho modelo se tiene que la variable más influyente en el proceso de formación de magnetita es la concentración de tinta.

INTRODUCCIÓN

La magnetita es ampliamente utilizada en numerosos procesos industriales (en tintas de impresión, como protector en tubos de caldera o para tratamientos químicos en las calderas industriales), en aplicaciones ambientales (procesos de precipitación para la eliminación de iones metálicos y filtración magnética) y en aplicaciones médicas (separación de biomoléculas y agentes de contraste para formación de imágenes de RMN); esto se debe a la complejidad de su estructura cristalina y a sus propiedades magnéticas.

En la actualidad existen diversos métodos para la síntesis de magnetita, como la coprecipitación de iones ferrosos y férricos en soluciones acuosas alcalinas, la oxidación de hidróxido de hierro con nitratos alcalinos u oxígeno, reducción de maghemita por medio de un flujo gaseoso de CO/CO₂ o hidrógeno, entre otros. Sin embargo, estas técnicas tienden a producir magnetita con un alto contenido de impurezas y con tamaños de partícula muy disperso. Debido a esto, el método electroquímico surge como una alternativa para producir magnetita más pura y con un tamaño de partícula uniforme.

Durante el desarrollo de nuevas técnicas para el tratamiento de efluentes industriales, se estudió un proceso que combina la electrocoagulación-oxidación para tratar las aguas contaminadas con tintas flexográficas, en el cual se detectó la formación de magnetita. Por tanto, en el presente trabajo se pretende estudiar la influencia que tiene la densidad de corriente, el pH y la dilución de tinta en la formación de partículas ferrimagnéticas como la magnetita, al aplicar procesos electrolíticos a estos residuos, para darle así un valor agregado a éstas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

De los diferentes métodos empleados para la producción de magnetita, se ha enfatizado en la síntesis electroquímica ya que presenta múltiples ventajas sobre las otras técnicas usadas en la formación de magnetita, entre las que cabe destacar un bajo contenido de impurezas y el control en el tamaño de partícula.

En el 2001, Tsouris y colaboradores estudiaron la electrocoagulación como un método para obtener magnetita. Las soluciones usadas en la experimentación fueron: agua desionizada con cloruro de sodio como electrolito, agua desionizada con iones de cobre a concentración variable y aguas residuales con iones de cobre a concentración variable. Los resultados mostraron que partículas de magnetita con 100 nm de diámetro se formaron con facilidad en la solución con cloruro de sodio al 0.1% en peso, bajo condiciones de temperatura (30, 60 y 90°C), corriente (0.12, 0.13, 0.14, 0.17 y 0.54 A) y voltaje (5 y 7.5V). En las otras dos soluciones la formación de magnetita se vio afectada (se produjo muy poca) por la presencia de iones en la solución ^[1].

Después, en el 2002 se realizó otro estudio basado en reacciones electroquímicas para la producción de partículas de magnetita. En éste usaron electrodos de acero al carbono y, se evaluaron los efectos de varios electrolitos (NaCl, CaCl₂, MgCl₂ y CuCl₂) y varias condiciones de operación como temperatura (30, 60 y 90°C) y corriente (0.01-0.181 A). En este trabajo se observó que la magnetita se formó en soluciones de NaCl en presencia o ausencia de iones de Mg⁺² y Ca⁺², mientras que en soluciones de CuCl₂ y agua corriente se observaron cantidades insignificantes de magnetita ^[2].

En el 2004 Franger y colaboradores produjeron partículas ultrafinas de magnetita mediante un proceso electroquímico a temperatura ambiente, en el cual se estudió la influencia de diferentes electrolitos acuosos: 0.04 mol L⁻¹ (Na⁺, Cl⁻), 0.02 mol L⁻¹ (2Na⁺, SO₄⁻), 0.02 mol L⁻¹ (Na⁺, SCN⁻), 0.02 mol L⁻¹ (2Na⁺, S₂O₃⁻²) y 0.003 mol L⁻¹ (3Na⁺, Cit⁻³). Se trabajó con agua desionizada, a corriente constante (50 mA) y un pH de 10. En este trabajo se observó que el electrolito de citrato (Cit⁻³) no permite la síntesis de Fe₃O₄. Con los otros electrolitos la formación de magnetita no parece ser predominante; sin embargo, después de varios minutos de polarización

anódica del electrodo y la estabilización de su potencial, se observa una cantidad cuantitativa de Fe_3O_4 ^[3].

En el 2008 se obtuvo nanopartículas de magnetita por electrooxidación de hierro en presencia de una amina, que actuó como electrolito soporte y agente de recubrimiento, controlando el tamaño de la partícula durante la síntesis. En este trabajo se encontró que el tamaño medio de las partículas era constante y estaba alrededor de 20 y 30 nm al incrementar la densidad de corriente de 10 a 200 mA/cm^2 . Con potenciales mayores a 6 V el tamaño de partícula disminuía de 30 a 20 nm y aparecía hierro metálico como impureza. El potencial se varió entre 1 y 15 V, el tiempo de reacción fue 1800 s y la temperatura de reacción se mantuvo a 60°C ^[4].

Por otra parte, un proceso de electrólisis simple se usó para preparar nanoestructuras de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , Cu_2O con diferentes morfologías, sin necesidad de emplear electrolitos especiales, químicos o surfactantes. Además, se sintetizaron nanoestructuras de FeOOH , Fe_3O_4 , ZnO , y $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Las corrosiones electroquímicas se realizaron en un arreglo sencillo de dos electrodos conectados en paralelo a una distancia de 6 cm, los que se introdujeron en una solución de agua desionizada (200 mL). Los experimentos se realizaron bajo potenciales estáticos constantes de 1.5 a 25 V a diferentes temperaturas. Bajo una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , se obtuvieron nanoestructuras de Fe_3O_4 con un tiempo de reacción de 6 h ^[5].

En el 2009 Ibrahim y colaboradores sintetizaron nanopartículas de magnetita mediante un proceso de electro-precipitación en una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en etanol a concentraciones de 0.01-0.16 M. El rango de potenciales entre el ánodo y el cátodo para producir nanopartículas de magnetita fue de 20-60 V. Las partículas tenían un tamaño medio de 6.2 nm ^[6].

Luego, en el 2010, se realizó un estudio para analizar la capacidad de remoción de color, turbiedad y materia orgánica, del proceso combinado de electrocoagulación-oxidación en el tratamiento de un efluente contaminado con tintas flexográficas. En éste se detectó la formación de magnetita a un pH inicial 6 a partir de los 3000 C de carga para densidades de corriente de 18.2, 27.3 y 36.4 A/m^2 ; para un pH inicial 7 esta sustancia se forma a 2000 C a densidades de corriente de 9.1, 18.2, 27.3 y 36.4 A/m^2 ^[7].

En el 2012 se propuso un método electroquímico libre de surfactantes para la preparación de nanopartículas de magnetita usando electrodos de hierro y agua desionizada con y sin adición de hidróxido de sodio. La distancia entre los electrodos se varió de 2 a 6 cm. La densidad de corriente fue variada de 205 a 415 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 12 h. En éste trabajo se observó que la formación de magnetita se ve favorecida por la presencia del ion hidroxilo (OH^-), y es influenciada por ciertos factores, incluyendo la distancia entre electrodos y la densidad de corriente. Un incremento en la densidad de corriente promueve la formación de nanopartículas de magnetita, y el tamaño de partícula se hace mayor ^[8].

1.2 MARCO CONCEPTUAL

1.2.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la química que se ocupa de la interrelación entre los efectos eléctricos y químicos. Ésta estudia los cambios químicos provocados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica mediante reacciones químicas conocidas como reacciones redox pues comprenden el transporte de electrones ^[9].

Las reacciones redox involucran tanto reducción como oxidación. En la oxidación una especie química pierde uno o más electrones y en la reducción una especie química gana uno o más electrones, esto se lleva a cabo en el ánodo y cátodo respectivamente.

El dispositivo en el cual se da este proceso se denomina celda electrolítica y se compone de al menos dos electrodos y una solución electrolítica, en ésta la energía eléctrica se convierte en energía química y el cátodo es negativo con respecto al ánodo ^[10].

1.2.2 MAGNETITA

Es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4), con estado de oxidación +2 y +3, respectivamente ^[11]. Tiene estructura cúbica y pertenece a la familia de las espinelas inversas $[\text{Fe}^{+3}]_t[\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}]_o\text{O}_4^{2-}$, según la fórmula general XY_2O_4 del grupo espinela. La estructura espineal está basada en un empaquetamiento cúbico compacto de oxígeno con los cationes en los espacios

tetraédricos y octaédricos. Los cationes X ocupan 1/8 de las 64 posiciones tetraédricas y los cationes Y ocupan 1/2 de las 32 posiciones octaédricas, ambas por celda unitaria. Los iones Fe^{3+} se distribuyen, por tanto, en dos posiciones diferentes de la red, pero con direcciones opuestas del espín magnético. Los iones Fe^{2+} , con menor momento magnético, son responsables del espín no apareado neto. Este fenómeno se conoce como ferrimagnetismo, el cual le proporciona a la magnetita un fuerte magnetismo ^[12].

Ferrimagnetismo



Figura 4. Esquema de los alineamientos del espín de los dipolos en materiales ferrimagnéticos.

Los electrones pueden saltar entre los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los espacios octaédricos a temperatura ambiente, dando a la magnetita propiedades de semimetal ^[13].

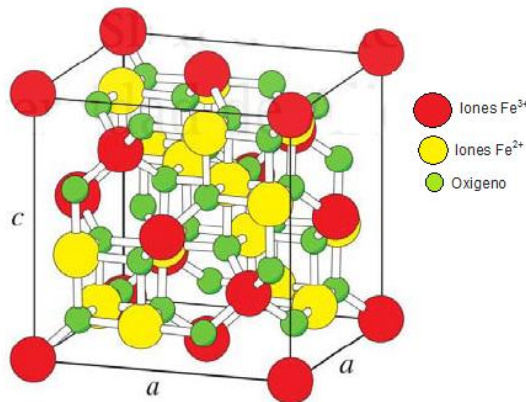


Figura 5. Estructura reticular de la magnetita ^[13].

1.2.3 SÍNTESIS DE MAGNETITA

Los métodos más conocidos para la síntesis de magnetita son la co-precipitación, tecnologías de micelas inversas y micro-emulsión, síntesis sol-gel, reacciones hidrotérmicas (hidrólisis y termólisis de precursores), síntesis de inyección de flujo y electrospray.

La co-precipitación es un método simple, de bajo costo y fácilmente escalable en el cual las partículas de magnetita se preparan mediante una mezcla estequiométrica 2:1 de sales ferrosas y férricas en medio acuoso básico. El tamaño, la forma y la composición de las partículas dependen del tipo de sal empleada (cloruros, sulfatos, nitratos), el pH y la temperatura, entre otros. Este método presenta como desventaja la poca homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula, además existe un gran número de variables no controladas [13, 14, 15].

Por otra parte, la técnica de micro-emulsiones se basa en las características generales de una emulsión, en la cual la reacción se lleva a cabo en el interior de las micelas inversas (gotas de reactivo recubiertas por una monocapa de surfactante) formadas en un medio no acuoso (orgánico o aceite). Las partículas de magnetita se forman al colisionar las micelas, y el tamaño de partícula se puede variar al cambiar la relación entre la concentración de reactivo y surfactante [13, 14, 16].

La síntesis de magnetita por termólisis de precursores consiste en la descomposición térmica de compuestos organometálicos derivados de hierro ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{OAc})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) en disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición y en presencia de surfactantes (ácido oleico, ácido láurico o polialcoholes). El tipo de solvente, la temperatura y el tiempo de reacción influyen en el tamaño y forma de la partícula. Esta técnica tiene como desventaja que las partículas obtenidas no son estables en medio acuoso, además requiere un largo tiempo de reacción [13, 14, 15].

Otra forma de producir magnetita es mediante reacciones a altas temperaturas y presiones en medios acuosos, esta técnica conocida como síntesis hidrotermal es una variante de la termólisis de precursores [13, 14].

Debido a que las técnicas utilizadas para producir magnetita presentan dificultades como la variada distribución de tamaño, la producción de partículas con baja fuerza coerciva, un alto contenido de impurezas y agregación entre las partículas; la síntesis electroquímica surge como una alternativa de producción de magnetita.

1.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

1.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica brinda una amplia información estructural, desde la simetría de la molécula y su fórmula estructural, hasta las posiciones atómicas y, por tanto, las distancias y ángulos de enlace ^[17].

Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas (aproximadamente $1\text{\AA}$). Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una parte de estos rayos se dispersa en todas las direcciones y algunas de las ondas electromagnéticas reemitidas interfieren entre sí constructivamente dando origen a la difracción, la cual es una consecuencia del ordenamiento espacial regular de los átomos ^[18, 19].

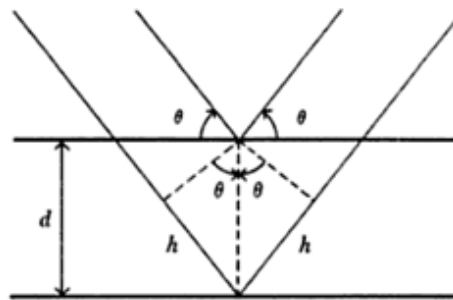


Figura 6. Fenómeno de difracción.

La ecuación de Bragg relaciona los ángulos θ , con los cuales ocurre la interferencia constructiva con la distancia, d , de las capas de los átomos para los rayos x con longitud de onda λ ^[20].

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{Ec.1}$$

Los espectros resultantes son muy específicos, como una huella digital para cada material cristalino. Una característica de esta técnica, y de gran ventaja, es el hecho de que se requiere una mínima cantidad de material para realizar el análisis. Además, es una técnica no destructiva ^[21].

1.3.2 MÉTODO RIETVELD

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado para analizar patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos X. Este método permite extraer la máxima información existente en el difractograma.

El refinamiento por el método Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado ^[22]. El modelo incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.) ^[23].

Durante el refinamiento, los parámetros atómicos (estructurales y microestructurales) y globales (instrumentales) se optimizan en un procedimiento de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste. La función a minimizar se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad \text{Ec.2}$$

Donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son la intensidad experimental y la calculada, respectivamente, en el punto i -ésimo del conjunto de datos, W_i es el peso asignado a cada punto ^[22].

1.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia de absorción infrarroja es una técnica usada para identificar los principales grupos funcionales en un compuesto. La identificación de estos grupos depende de la cantidad de radiación infrarroja absorbida y la frecuencia particular (medida en cm^{-1} , número de onda) en la que estos grupos absorben. Así, la espectroscopia de absorción infrarroja es la medición de la longitud de onda y la intensidad de absorción de la luz infrarroja media por una muestra. La longitud de onda de muchas bandas de absorción infrarroja son características de tipos específicos de enlaces químicos, y la espectroscopia infrarroja es útil para análisis cualitativo de moléculas orgánicas y organometálicas. La espectroscopia infrarroja es usada para confirmar la identidad de un compuesto particular y como herramienta que ayuda a determinar la estructura de una molécula ^[24].

Los espectros de IR proporcionan numerosas bandas de absorción, muchas de las cuales no pueden ser asignadas con exactitud, sin embargo proporcionan una vasta información estructural sobre la molécula.

Las escalas horizontales que aparecen en la parte inferior de los espectros están dadas en números de onda en orden decreciente, desde 4000 cm^{-1} hasta los 670 cm^{-1} o menos. En algunos espectros en la parte superior muestran las respectivas longitudes de onda en orden creciente en μm (ó μ). En las escalas verticales se muestra el porcentaje de transmitancia ($I \cdot 100/I_0$) ó absorbancias $[-\log(I/I_0)]$.

Las bandas de absorción de un espectro IR, pueden clasificarse de acuerdo con su intensidad (mayor intensidad implica menor transmitancia o mayor absorbancia; es una medida de la probabilidad en la transición vibracional, la cual a su vez depende de la magnitud del cambio del momento dipolar) en fuertes (f), medias (m) y débiles (d). Una banda débil superpuesta parcialmente con otra más intensa se designa como un hombro (h) o *shoulder* (sh), también se utilizan los términos muy fuerte (mf) o muy débil (md). Estos términos son relativos y la clasificación de una banda de absorción como fuerte, media, etc., es puramente cualitativa (Figura 4) ^[25].

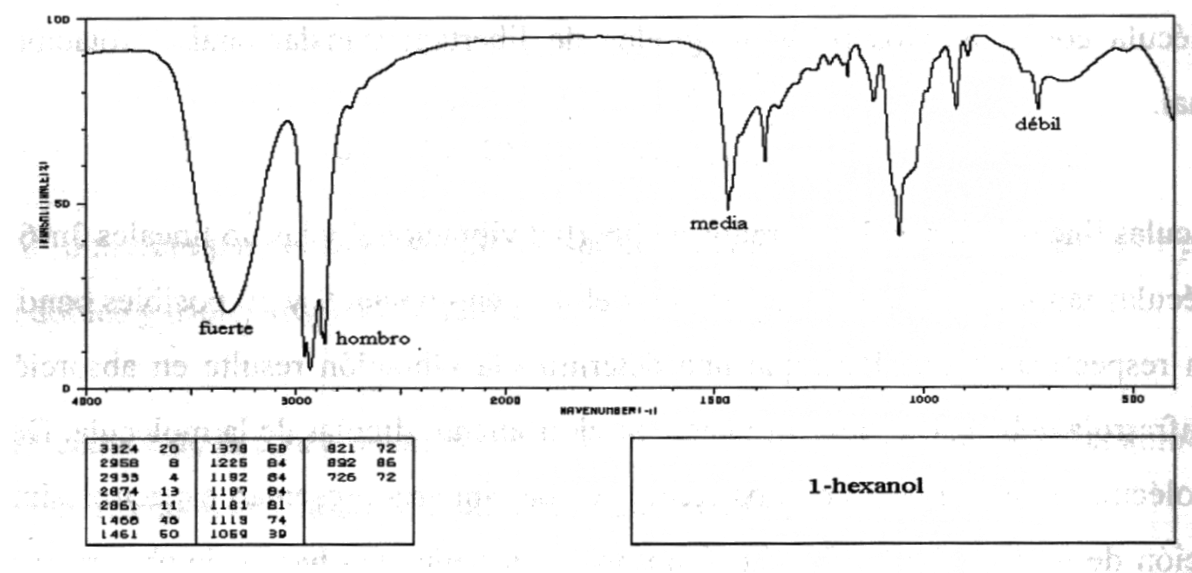


Figura 7. Clasificación de las bandas de absorción de un espectro IR ^[25].

1.3.4 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

La dispersión dinámica de luz o espectroscopia de fotones se basa en que la luz dispersada por partículas con movimiento Browniano tiene desplazamiento minúsculo de su longitud de onda por el efecto Doppler. El desplazamiento es tan pequeño que solo puede medirse por medio de rayos láser, que son estrictamente monocromáticos y muy intensos. El desplazamiento en la longitud de onda, que se muestra como un ensanchamiento de línea, se usa para determinar el coeficiente de difusión de las partículas, el que a su vez permite calcular su radio mediante la relación de Stokes-Einstein ^[26].

$$D_h = \frac{k_b T}{3\pi\eta D_t} \quad \text{Ec.3}$$

Relación Stokes-Einstein que relaciona el coeficiente de difusión (medido mediante DLS) y el tamaño de partícula. Donde D_h es el diámetro hidrodinámico, D_t es el coeficiente traslacional de difusión, k_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura termodinámica y η es la viscosidad dinámica ^[27].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El trabajo experimental se desarrolló para determinar los efectos de diferentes condiciones de operación en la formación de magnetita, y se llevó a cabo en una celda electroquímica con una configuración de doce electrodos (6 ánodos y 6 cátodos) de hierro con 9.3 cm de largo, 6.3 cm de ancho y aproximadamente 1 mm de espesor; en la Figura 5 se muestra un esquema del montaje experimental. La corriente eléctrica fue proporcionada por una fuente de poder Extech 382280. La solución usada en los experimentos consistió de aguas contaminadas con tintas flexográficas (mezcla de pigmentos de aminas, tensoactivos y agua) diluidas en agua destilada. Los experimentos se llevaron a cabo a una carga constante de 3000 C y con agitación continua.

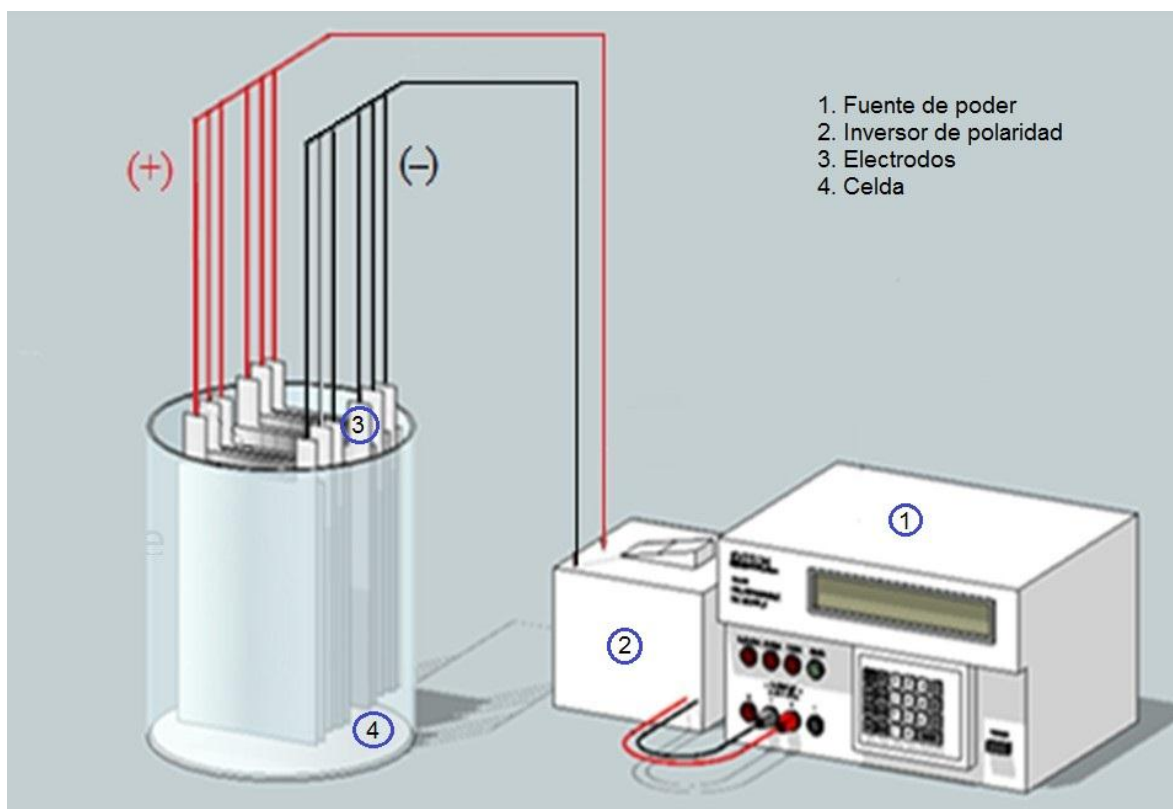


Figura 5. Montaje experimental

A continuación se listan las especificaciones técnicas de los elementos que conforman el montaje experimental y las sustancias químicas involucradas en la experimentación.

Tabla 1. Especificaciones del equipo experimental

Celda		
Volumen		1000 cm ³
Altura (cm)		14 cm
Material		Vidrio
Fuente de poder		
Marca		Extech
Modelo		382280
Voltaje (V)	Escala	0.1 a 40 V
	Precisión	0.1% ± 12 mV
Corriente (A)	Escala	0.05 a 5 A
	Precisión	0.2% ± 12 mA

Tabla 2. Sustancias químicas usadas en la experimentación

Compuesto	Fórmula	Concentración	Uso
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98%	Ajuste de pH
Hidróxido de sodio	$NaOH$	0.5 M	Ajuste de pH

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Las variables que se estudiaron durante la experimentación fueron la densidad de corriente, el pH y la concentración de tinta. Por tanto, se seleccionó un diseño de superficie de respuesta tipo central compuesto, con 3 factores, 3 puntos centrales y 1 bloque. Los niveles de los factores se muestran en la tabla 3. Los puntos axiales de los ejes correspondientes a cada uno de los factores, se situaron a una

distancia $\alpha = \pm\sqrt{2}$ del centro del diseño. En la tabla 4 se muestran los puntos estrella para cada factor y en la tabla 6 se muestra la configuración experimental de cada factor para los puntos del diseño.

Tabla 3. Condiciones de operación

Variable	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
	-1	0	1
Densidad de corriente [A/cm^2]	15.2	16.7	18.2
pH	5	7	9
Concentración de tinta [$\% \text{vol}_{\text{tinta}}/\text{vol}_{\text{sol}}$]	10	20	30

Inicialmente se estableció para la concentración de tinta en el nivel alto un valor de 50%, pero al realizar dos pruebas con esa concentración no se observó formación de partículas ferrimagnéticas al someter las muestras a un campo magnético. Debido a esto se restableció el valor del nivel alto a 30%.

Tabla 4. Puntos estrella

Variable	Puntos estrella	
	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Densidad de corriente [A/cm^2]	14.6	18.8
pH	4.2	9.8
Concentración de tinta [$\% \text{vol}_{\text{tinta}}/\text{vol}_{\text{sol}}$]	5.9	34.1

El cálculo de los puntos estrella se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\pm\sqrt{2} = \frac{\text{punto estrella} - (\text{nivel máximo} + \text{nivel mínimo})/2}{(\text{nivel máximo} - \text{nivel mínimo})/2} \quad \text{Ec.4}$$

Tabla 5. Orden de las corridas.

Prueba	Densidad corriente	pH	Concentración tinta
1	1	1	1
2	-1	1	1
3	1	-1	1
4	-1	-1	1
5	1	1	-1
6	-1	1	-1
7	1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	$\sqrt{2}$	0	0
11	$-\sqrt{2}$	0	0
12	0	$\sqrt{2}$	0
13	0	$-\sqrt{2}$	0
14	0	0	$\sqrt{2}$
15	0	0	$-\sqrt{2}$

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental consto de las siguientes etapas:

- *Dilución del agua contaminada con tinta:* se diluyó el agua contaminada con tinta en agua destilada según los requerimientos experimentales.
- *Ajuste de pH:* se usó hidróxido de sodio al 0.5 M y ácido sulfúrico concentrado, para ajustar el pH inicial de la solución a los valores de pH evaluados.
- *Electrooxidación:* una vez montado el sistema experimental mostrado en la Figura 5, se cargó la celda electrolítica con un volumen de 900 mL de solución; se conectaron los electrodos y encendió la fuente de poder, previamente ajustada al valor de corriente necesaria para el experimento.
- *Filtración:* al terminar cada corrida se filtró la solución resultante para separar los sólidos del líquido, y se dejó secar al ambiente.
- *Medición del peso:* una vez secas las muestras se tomó el dato del peso.
- *Prueba de magnetismo:* se identificó en que muestras se pudo haber formado magnetita mediante el uso de un imán y observando su comportamiento frente al campo magnético impuesto.
- *Pruebas de caracterización:* se caracterizó los compuestos presentes en las muestras usando diferentes técnicas de análisis.

3.4 CARACTERIZACIÓN

Las técnicas utilizadas en el análisis y caracterización de los compuestos formados durante la electrooxidación fueron:

1. *Difracción de rayos X (DRX)*. Para caracterizar las propiedades estructurales de las partículas obtenidas se empleó un difractómetro de rayos X, tipo PANalytical X'Pert PRO con las siguientes especificaciones:

Tabla 6. Especificaciones difractómetro PANalytical X'Pert PRO

Especificaciones generales	
Goniometro	Minimum step size: 0,0001
2 θ range	-40 - 220°
Power	Maximum generator output power: 3kW
Diffractometer system	XPRT-PRO
Anode material	Cu

2. *Método Rietveld*. El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de una muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados ^[23].

Para realizar los refinamientos se utilizó el software GSAS.

3. *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*. Esta técnica se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Jasco FT/IR - 4100. La técnica de análisis fue con pastilla de KBr usando un rango de medición de 400 a 4000 cm⁻¹.

4. *Dispersión dinámica de luz (DLS)*. Es una técnica no invasiva utilizada para medir el tamaño y la distribución de tamaño de moléculas y partículas típicamente en la región submicrónica ^[28].

Para determinar los diámetros de las partículas se empleó un Zetasizer nano s90 con las siguientes especificaciones:

Tabla 7. Especificaciones Zetasizer nano s90

Especificaciones generales	
Rango de temperatura	0 a 90°C
Laser	4 mW He-Ne, 633 nm
Detector	Fotodiodo de Avalancha, Q.E > 50% a 633 nm

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Según los datos de los pesos se observó una gran variación entre éstos, lo que puede atribuirse a las diferentes condiciones de operación. Con las pruebas realizadas a una mayor concentración de tinta se obtuvo una mayor cantidad de producto, en cambio a bajas concentraciones de tinta la cantidad de producto es menor. En la tabla 8 se presentan los resultados de los pesos.

Tabla 8. Peso de las muestras.

Prueba	Peso (g)	[Tinta]
1	4.7	30
2	5.0	30
3	4.7	30
4	4.6	30
5	1.7	10
6	2.0	10
7	1.7	10
8	1.6	10
9	3.7	20
10	3.2	20
11	3.7	20
12	3.5	20
13	3.5	20
14	5.6	34.1
15	1.9	5.9

De los resultados obtenidos se notó que algunas de las muestras (corridas 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 13 y 14 con concentraciones de tinta mayor al 10%) presentaban una coloración azul y otras una coloración negra (corridas 5, 6, 7, 8 y 15 con concentraciones de tinta menor al 10%). Al hacer la prueba con el imán, se observó que en las muestras de color azul eran muy pocas las partículas (casi imperceptibles) afectadas por el campo magnético; caso contrario ocurrió con las muestras de color negro donde todas las partículas se vieron afectadas por el campo magnético. Lo anterior indica que el factor más influyente en la formación

de partículas ferrimagnéticas (y posiblemente de magnetita) es la concentración de tinta.

De acuerdo con los datos teóricos de difracción de rayos x para la magnetita, los experimentos en los cuales se detectó mayor coincidencia de los picos obtenidos con los teóricos (líneas rectas en los difractogramas) fueron los correspondientes a las pruebas realizadas a una menor concentración de tinta (corridas 5, 6, 7, 8 y 15). Por lo que se podría pensar que los compuestos que conforman la tinta no favorecen la formación de la magnetita, y que en las pruebas más diluidas se favorece su formación posiblemente por la hidrólisis del agua. En general, para los difractogramas analizados se detectan 6 picos característicos de la magnetita, correspondientes a la posición 30, 35.5, 43, 53.3, 57 y 62.5. A continuación se muestran los difractogramas de interés (de la Figura 6 a la Figura 10) y en el anexo A se muestran los difractogramas para cada una de las corridas realizadas.

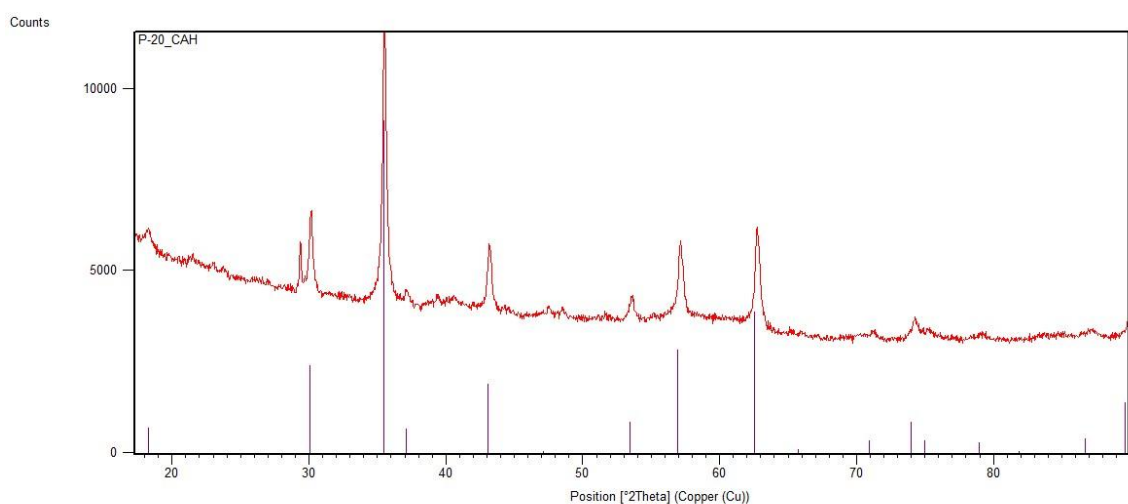


Figura 6: Difractograma para la corrida No.5

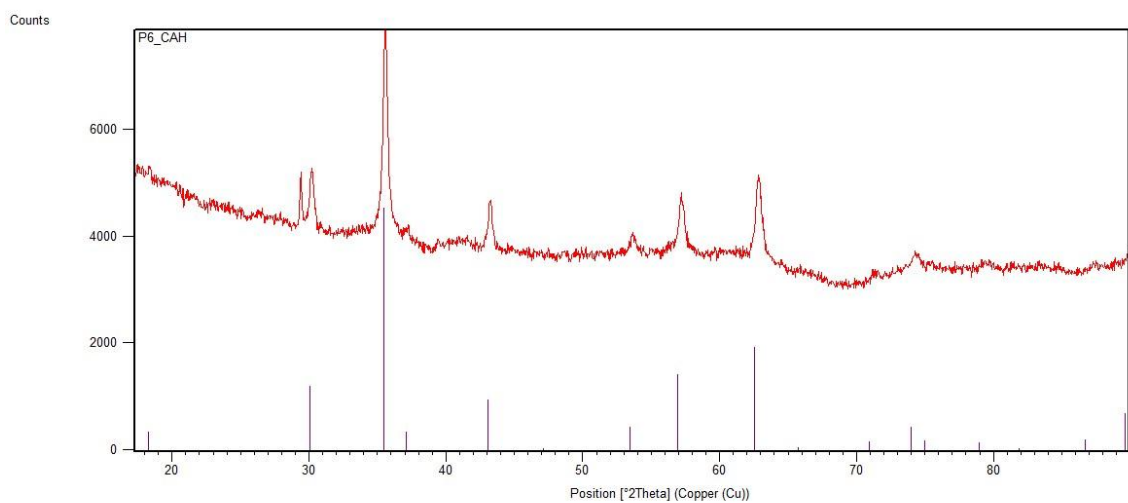


Figura 7: Difractograma para la corrida No.6.

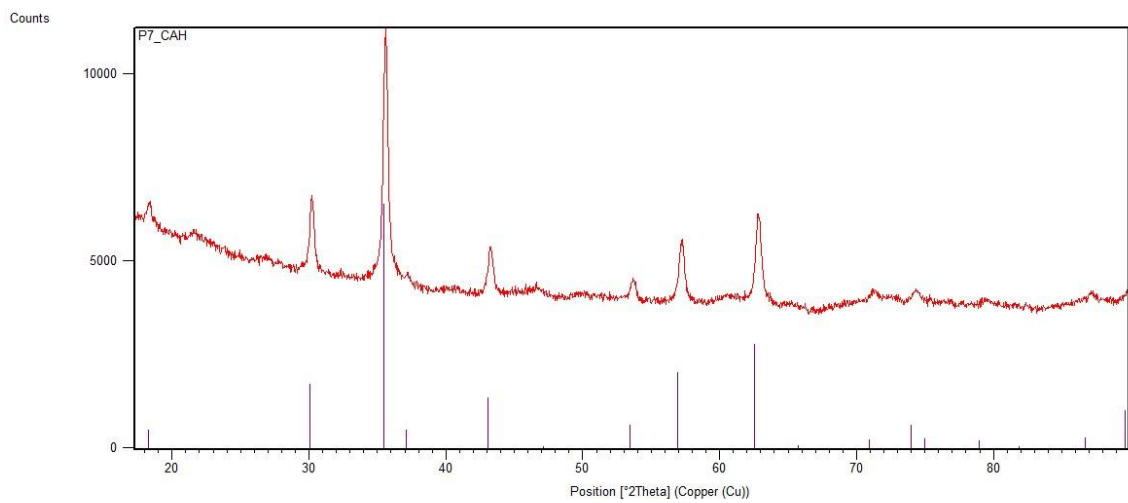


Figura 8: Difractograma para la corrida No.7.

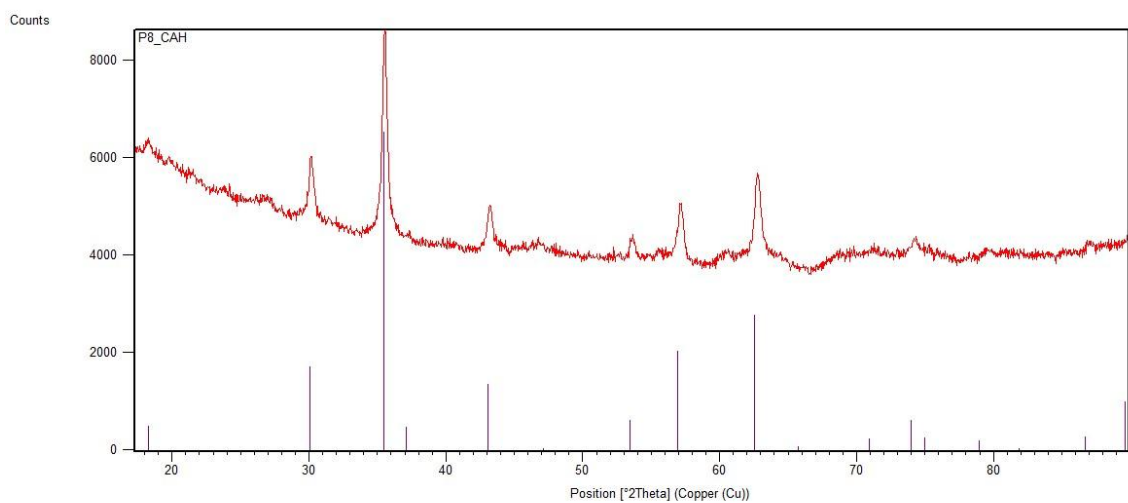


Figura 9: Difractograma para la corrida No.8.

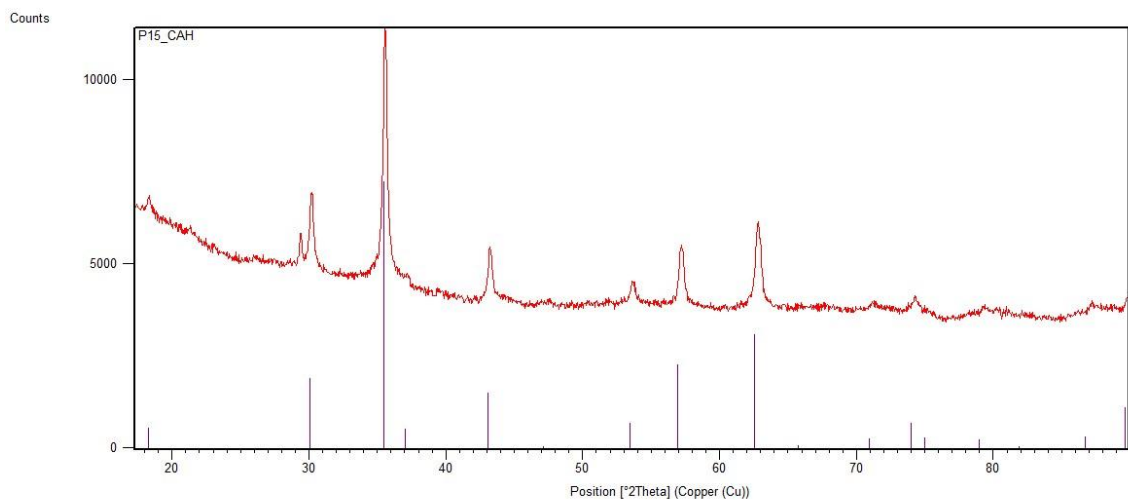


Figura 10: Difractograma para la corrida No.15.

Al aplicar la técnica de difracción de rayos X uno de los problemas que se presentan es la identificación de las fases existentes en muestras policristalinas que presentan picos de difracción que se superponen, ya que tienen la misma distancia interplanar, y por consiguiente dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. Además de presentarse el problema anterior, en ocasiones el material que se deposita cristaliza con cierta dirección preferencial. Por lo tanto, se realiza un refinamiento empleando el método Rietveld ^[23].

Para poder realizar los refinamientos se selecciona la hematita, la goethita y la lepidocrocita, además de la magnetita, como algunas de las posibles fases presentes en las muestras, ya que son los principales productos de la reacción del proceso electrolítico para obtener magnetita. Esto se hace teniendo en cuenta el material bibliográfico consultado ^[29, 30, 31].

Según los resultados del refinamiento se tiene que los compuestos anteriormente seleccionados si forman parte de las fases presentes en las muestras. Sin embargo, las proporciones en las que se presentan difieren de una muestra a otra; por lo tanto en algunos de los refinamientos no se tuvo en cuenta las fases que presentaban una proporción mucho menor en comparación con las otras, pues esto podría ser un indicativo de que no está presente en la muestra ya que al realizar los refinamientos con estas fases el error iba creciendo. Lo anterior puede deberse a las diferentes condiciones de operación, las cuales pueden favorecer o no la formación de ciertas fases. En la tabla 9 se presentan las fases tenidas en cuenta en cada refinamiento. En la tabla 10 se muestran los valores obtenidos para χ^2 y R^2 en los refinamientos, donde χ^2 que varía de 0 a 100 representa el error del refinamiento y R^2 que varía de 0 a 1 indica la diferencia entre las intensidades teóricas y experimentales. Por lo tanto, entre más bajos los valores para éstos parámetros mejor.

Tabla 9. Fases en las muestras según el refinamiento.

	Prueba 5	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8	Prueba 9
Fases en cada refinación	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Hematita
	Hematita	Hematita	Hematita	Hematita	Magnetita
			Lepidocrocita	Lepidocrocita	Goethita
			Goethita		

Tabla 10. Valores para χ^2 y R^2 de cada refinamiento.

	Prueba 5	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8	Prueba 15
χ^2	3,255	2,533	1,780	1,866	2,095
R^2	0,2176	0,2598	0,1641	0,3067	0,2587

Los valores obtenidos para χ^2 y R^2 muestran que se tiene un buen refinamiento, pues son valores pequeños. Los resultados del refinamiento se pueden apreciar mejor de la Figura 11 a la Figura 15 donde

- La línea roja representa los datos teóricos.
- La secuencia de puntos de color negro representan los datos experimentales.
- La línea azul es el resultado de la diferencia entre el espectro teórico y experimental. Por eso, entre menor sea la diferencia (línea azul más recta) más se ajustan los datos teóricos a los experimentales.

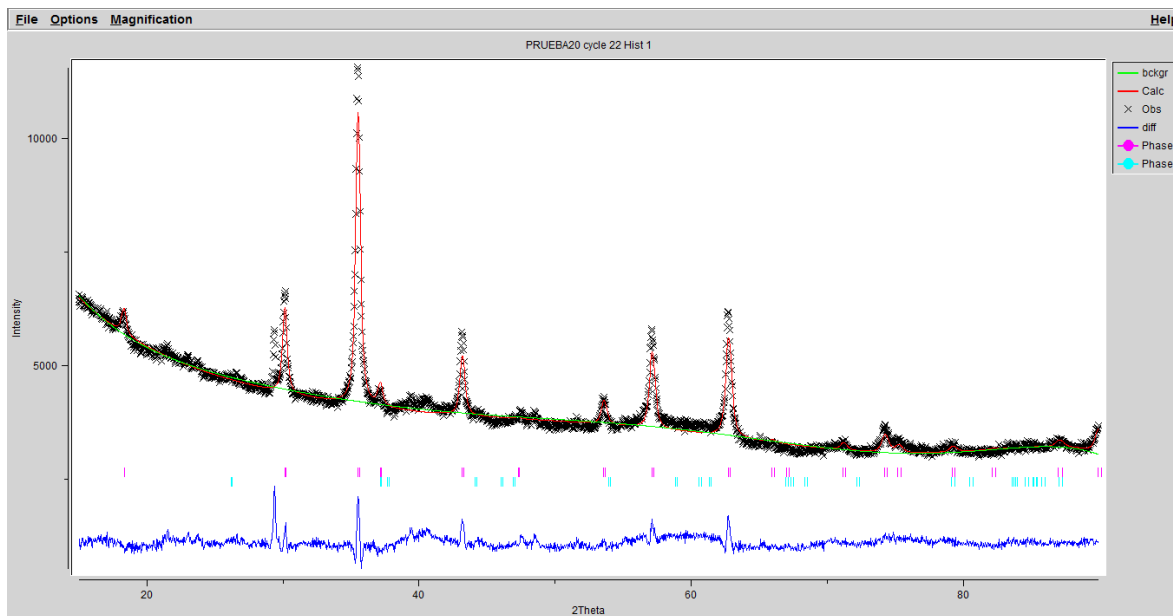


Figura 11. Espectro del refinamiento para la corrida 5.

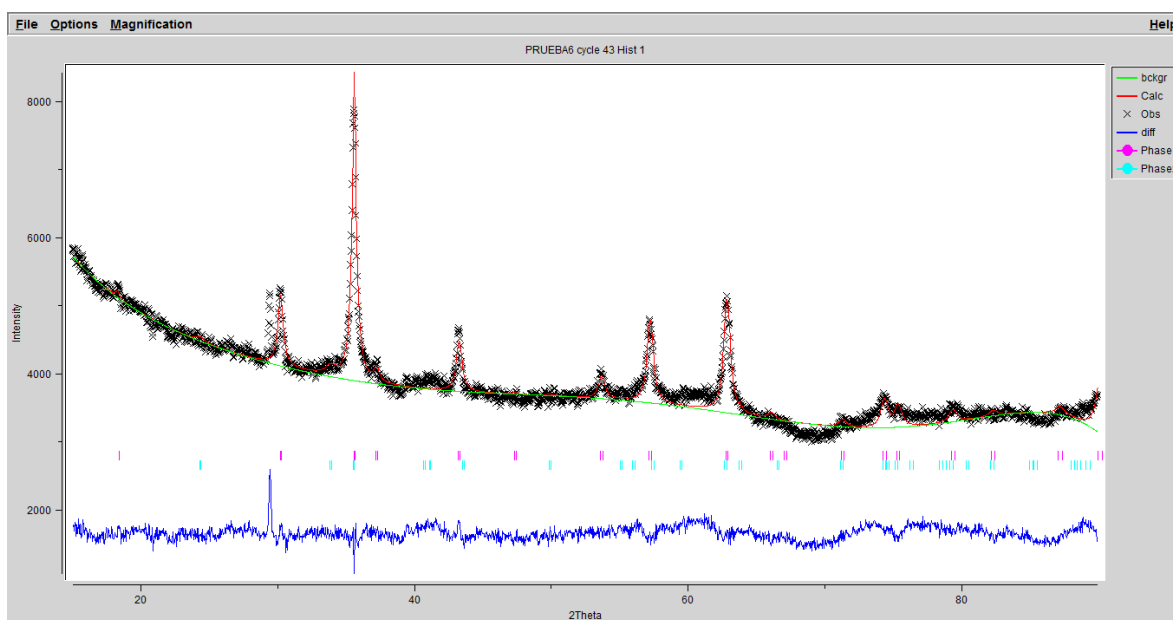


Figura 12. Espectro del refinamiento para la corrida 6.

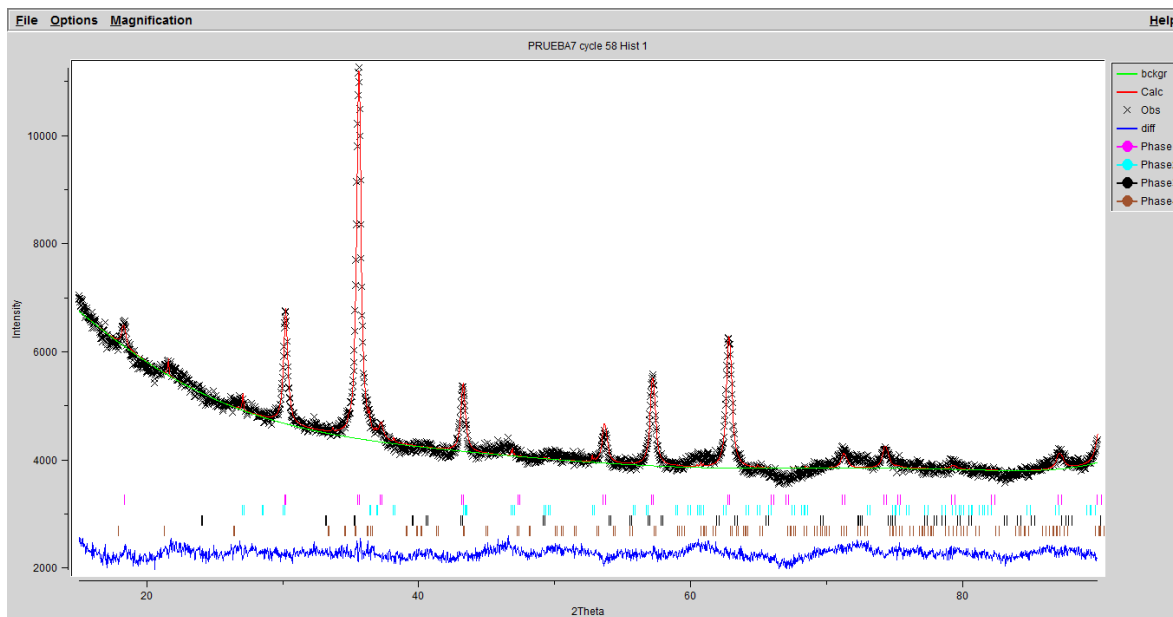


Figura 13. Espectro del refinamiento para la corrida 7.

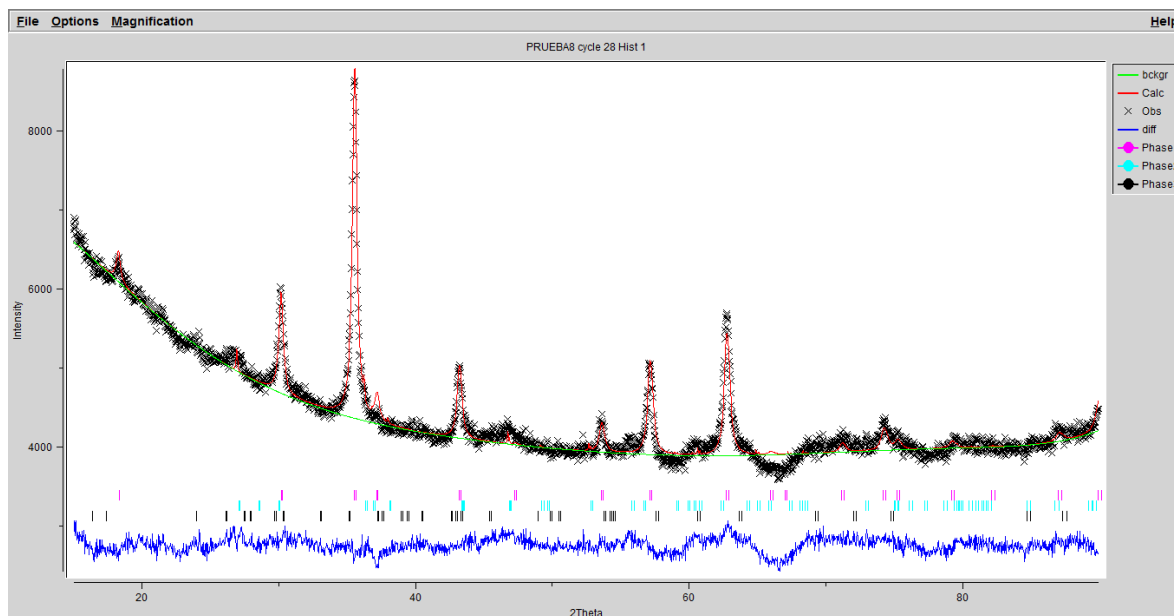


Figura 14. Espectro del refinamiento para la corrida 8.

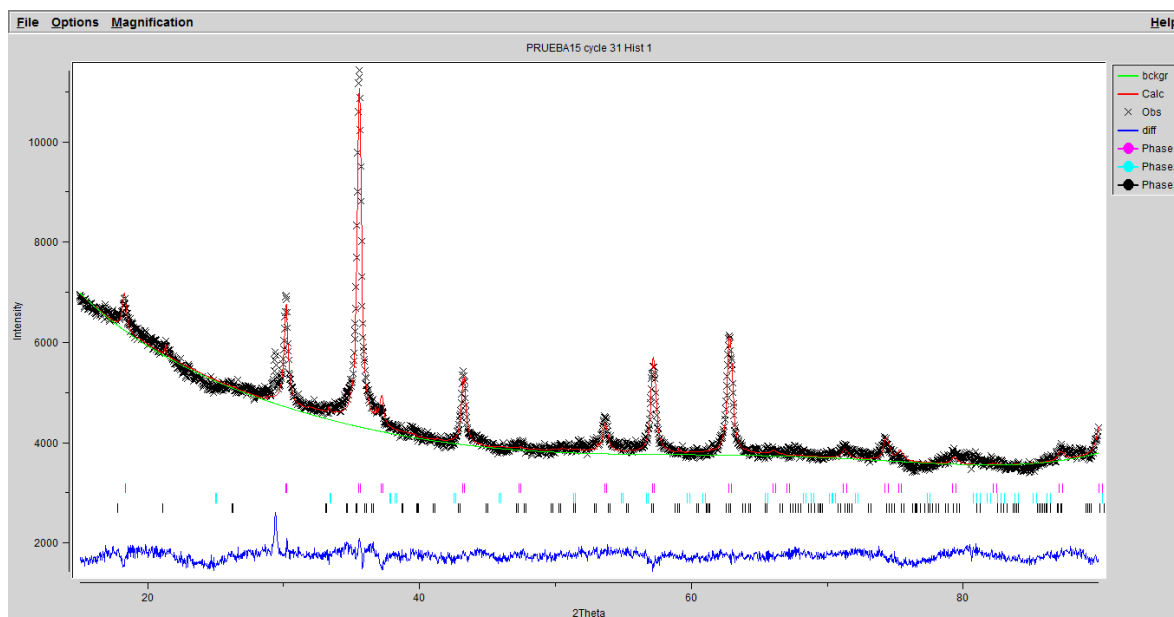


Figura 15. Espectro del refinamiento para la corrida 15.

Con el fin de determinar los grupos funcionales adheridos a la superficie de la magnetita se realizó un análisis FTIR. Para esto, se tuvo en cuenta los números de onda de las bandas (tabla 11) presentes en el espectro FTIR de la tinta (Figura 16).

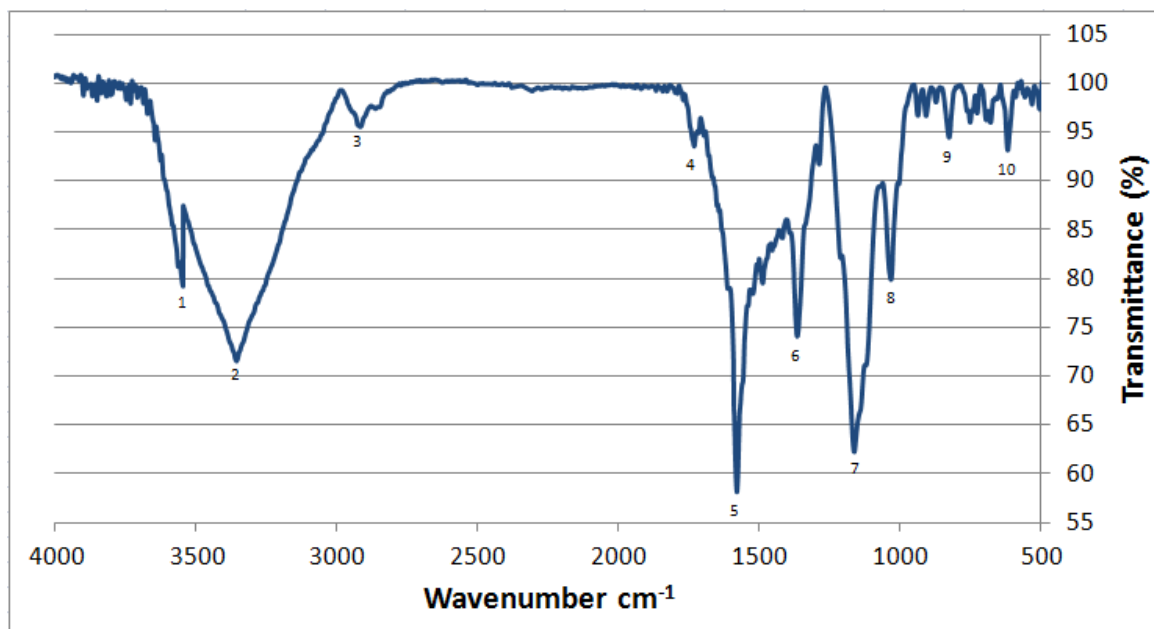


Figura 16. Espectro FTIR para la tinta flexográfica.

Tabla 11. Número de onda para los enlaces de los compuestos presentes en la tinta.

No. Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Enlaces
1	3551,27	
2	3365,17	OH
3	2924,52	C ↔ H
4	1736,59	C = O
5	1583,27	N ↔ H
6	1368,25	NO ₂
7	1168,65	C ↔ N
8	1037,52	C ↔ N
9	830,21	
10	622,90	

En general los espectros infrarrojos de las muestras analizadas presentan un comportamiento similar (Figura 17); en la región del espectro de 4000 a 2000 cm^{-1} no se observan bandas definidas sino un comportamiento curvilíneo que puede atribuirse a los enlaces OH de los compuestos presentes, en la zona de 2000 a 1000 cm^{-1} se presentan unas bandas que se atribuyen a los enlaces de los compuestos orgánicos presentes en las tintas y en la zona de 800 a 350 cm^{-1} se encuentran las bandas para los compuestos resultantes de la electrooxidación. En la tabla 12 se presentan los datos teóricos de los números de onda para los compuestos presentes en las muestras.

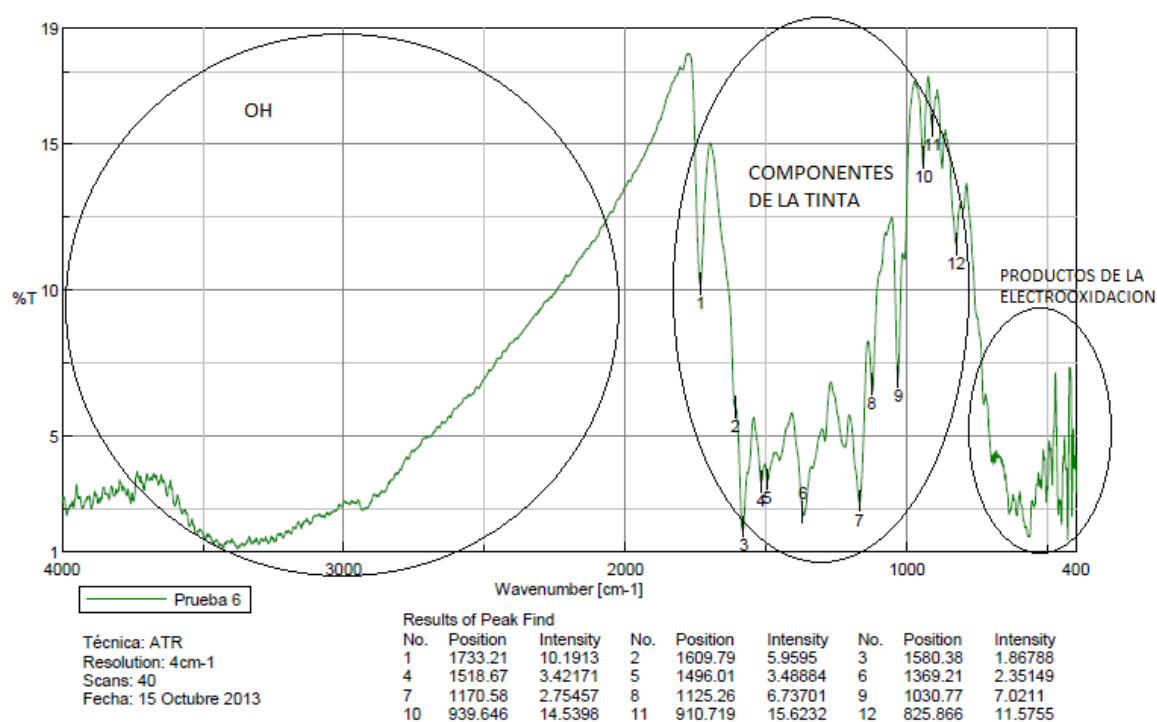


Figura 17. Comportamiento general de los espectros infrarrojos obtenidos

Tabla 12. Números de onda teóricos para los compuestos presentes en las muestras

Compuesto	Enlace donde absorbe	Número de onda (cm ⁻¹)
Hematita	$Fe \leftrightarrow O$	541 ^[32]
	$O \leftrightarrow Fe \leftrightarrow O$	471 ^[32]
Lepidocrocita		1150, 1020 y 750 ^[33]
Goethita	$Fe \leftrightarrow O \leftrightarrow H$	890, 796 ^[34]
	$Fe \leftrightarrow O$	630, 495, 270 ^[34]
Magnetita	$Fe \leftrightarrow O$	568, 473 ^[33] 590,450 ^[35]
Aminas ^[25]	$C \leftrightarrow N$	1250-1000
	$H \leftrightarrow N$	1580-1490
	NO_2	1580 (asimétrica) 1350 (simétrica)
	$C = O$	1750-1735
	OH	3640-3610 (libre) 3550-3200 (asociado)

Al analizar los espectros FTIR teniendo en cuenta los números de onda teóricos (tabla 12), se observan vibraciones correspondientes a los enlaces C-N y N-H del grupo aminas, los enlaces NO₂ del grupo nitro y C=O del grupo carbonilo. El enlace C-N presenta vibración de tensión 1170.58 y 1167.69 cm⁻¹; el enlace N-H muestra vibración de deformación en tijera 1583.75 y 1580.38 cm⁻¹; el enlace NO₂ presenta vibración de tensión 1369.21 cm⁻¹; el enlace C=O muestra vibraciones de tensión 1736.58, 1733.21 y 1730.32 cm⁻¹.

Los grupos anteriormente identificados se encargan de funcionalizar la magnetita y a los demás compuestos obtenidos en la electrooxidación. Lo que favorece que la magnetita tenga mayor campo de aplicación, ya que se combinan sus propiedades con la de los grupos funcionales.

Además de identificar los grupos funcionales adheridos a la superficie de la magnetita, se perciben vibraciones pertenecientes a la hematita, lepidocrocita y goethita. En el anexo C se encuentran los espectros FITR para cada una de las muestras.

En la tabla 13, se muestra el valor de las bandas de los compuestos presentes en cada muestra.

Tabla 13. Número de onda según las muestras.

Compuesto	Enlace donde absorbe	Prueba 5 (cm ⁻¹)	Prueba 6 (cm ⁻¹)	Prueba 7 (cm ⁻¹)	Prueba 8 (cm ⁻¹)	Prueba 15 (cm ⁻¹)
Orgánicos	C-N	1170,58	1170,58	1170,58	1170,58	1167,69
	N-H	1583,75	1580,38	1583,75	1583,75	1580,38
	NO ₂		1369,21		1369,21	1369,21
	C=O	1736,58	1733,21	1736,58	1736,58	1730,32
Lepidocrocita			1030,77		1037,52	
Magnetita	Fe-O	359,86	566,13	419,52	387,73 353,57	452,78-429,61 369,05-359,35
Goethita	Fe-O-H	-			-	825,866
Hematita	O-Fe-O	462,6	450,05	474,49	466,61	481,09
	Fe-O					553,47

Para determinar cómo influye la densidad de corriente, el pH y la concentración de la tinta en la formación de magnetita, se realizó un análisis de superficie de respuesta en el cual se tomó como variable de respuesta la fracción de magnetita formada. Como se mencionó anteriormente, las pruebas realizadas a una concentración de tinta mayor al 10% presentaron una cantidad casi despreciable de material con propiedades ferrimagnéticas, por lo tanto se lavó cada muestra con el fin de remover la mayor cantidad de pigmento y así determinar la fracción correspondiente a las partículas magnéticas (tabla 14). El valor del peso para las pruebas realizadas a concentraciones de tinta iguales o menores al 10%, se calculó con base a la fracción másica obtenida en los refinamientos (tabla 15).

Tabla 14. Fracción de magnetita después de lavar las muestras.

Prueba	Peso muestra (g)	Fracción masa	Peso magnetita (g)
1	4.0	0.05	0.2
2	4.3	0.14	0.6
3	4.3	0.00	0.0
4	3.2	0.00	0.0
10	3.1	0.06	0.2
11	3.1	0.10	0.3
12	3.0	0.00	0.0
13	3.1	0.23	0.7
14	4.7	0.00	0.0

Tabla 15. Fracción de magnetita según los refinamientos.

Prueba	Peso muestra (g)	Fracción masa	Peso magnetita (g)
5	1.7	0.99999	1.69998
6	2.0	0.85182	1.70364
7	1.7	0.94896	1.61323
8	1.6	0.97285	1.55656
15	1.9	0.65150	1.23785

El análisis de los resultados se realizó con la ayuda del software para análisis estadísticos MINITAB 17, obteniéndose un modelo que se ajusta a un comportamiento cuadrático con un error estándar de regresión de 0.2102 y un R^2 ajustado de 74.40%. Lo que indica que no hay un buen ajuste del modelo con los resultados, lo cual puede deberse a la marcada diferencia entre los datos.

El modelo cuadrático obtenido fue:

$$Y = 23.4 - 2.34a - 0.682b - 0.1314c + 0.0703a^2 + 0.0436b^2 + 0.002807c^2 + 0.0034ab - 0.00178ac + 0.00162bc$$

Siendo Y la fracción de magnetita, a la densidad de corriente, b el pH y c la concentración de tinta.

Según los resultados de la tabla 16 correspondientes al análisis estadístico, con un nivel de significancia del 5%, se tiene que el factor concentración de tinta resulta ser significativamente influyente sobre la fracción de magnetita pues sus valores p para el comportamiento lineal ($p=0.002$) y cuadrático ($p=0.027$) son menores al 5% de significancia; además los factores pH y la densidad de corriente no tienen un efecto significativo en el comportamiento lineal y cuadrático de la superficie de respuesta; es decir, existe independencia entre estas variables.

Tabla 16. Análisis de varianza

Fuente	Grados Libertad	Suma cuadrados	Cuadrados medios	Valor F	Valor p
Modelo	9	2.19476	0.24386	5.52	0.037
Lineal	3	1.70765	0.56922	12.89	0.009
Densidad corriente	1	0.00001	0.00005	0.00	0.989
pH	1	0.01605	0.01605	0.36	0.573

Tabla 16 (continuación). Análisis de varianza

Fuente	Grados Libertad	Suma cuadrados	Cuadrados medios	Valor F	Valor p
Concentración tinta	1	1.69159	1.69159	38.29	0.002
Cuadrado	3	0.47212	0.15737	3.56	0.103
Densidad	1	0.13347	0.13347	3.02	0.143
corriente*Densidad corriente	1	0.16207	0.16207	3.67	0.114
pH*pH	1	0.16207	0.16207	3.67	0.114
Concentración tinta*Concentración tinta	1	0.42037	0.42037	9.52	0.027
Interacción de dos factores	3	0.01499	0.00500	0.11	0.949
Densidad corriente*pH	1	0.00085	0.00085	0.02	0.895
Densidad corriente*Concentración tinta	1	0.00571	0.00571	0.13	0.734
pH*Concentración tinta	1	0.00842	0.00842	0.19	0.681
Error	5	0.22088	0.04418		

A continuación se muestran las graficas de superficie de respuesta según el modelo obtenido.

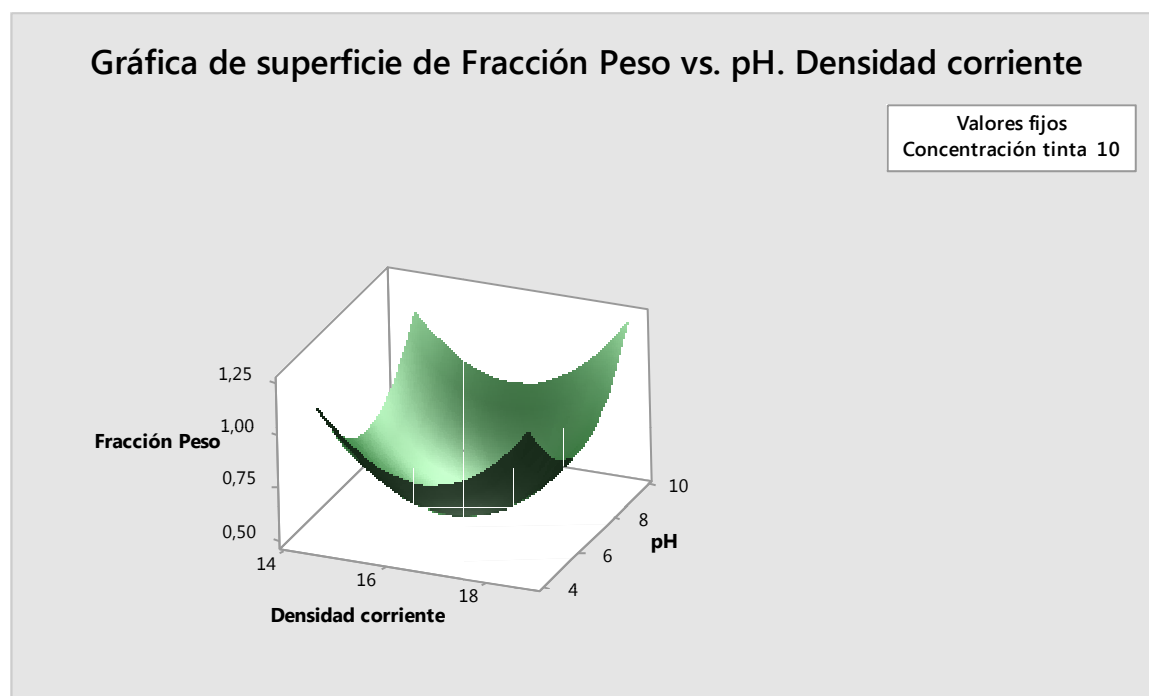


Figura 18. Superficie de respuesta de la fracción en peso de magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de tinta de 10% Vol_{tinta}/Vol_{sol}.

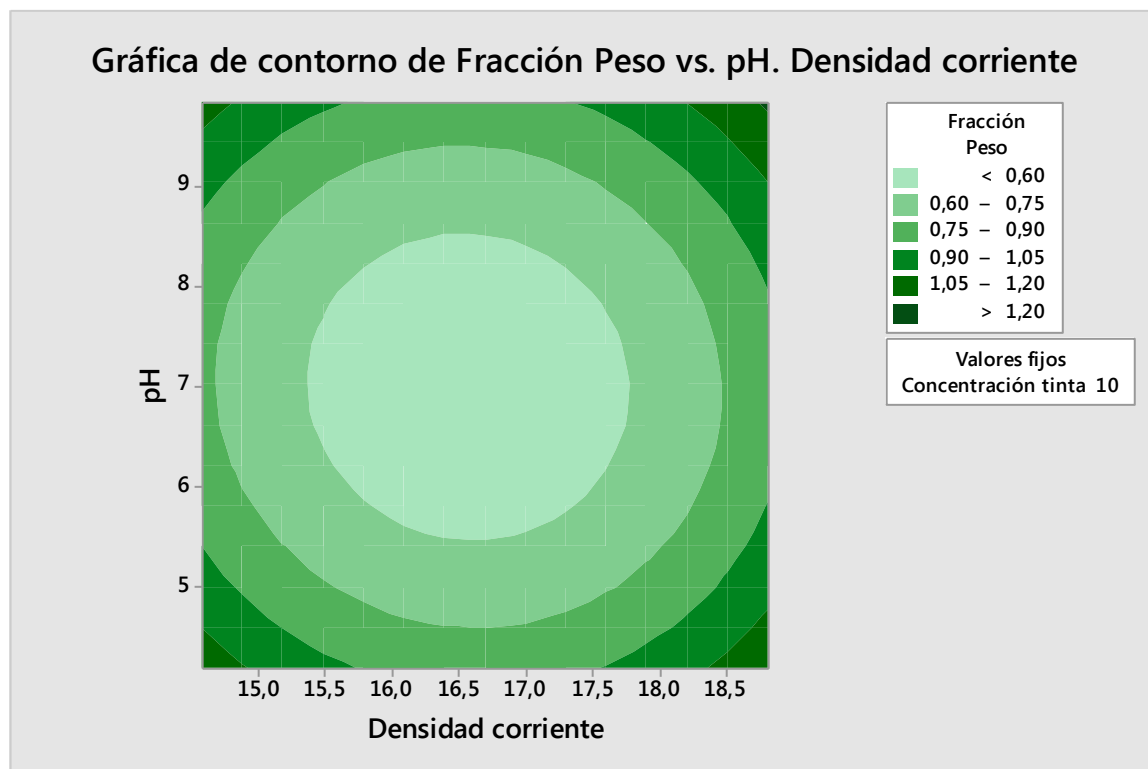


Figura 19. Superficie de contorno para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de tinta de 10% $\text{Vol}_{\text{tinta}}/\text{Vol}_{\text{sol}}$.

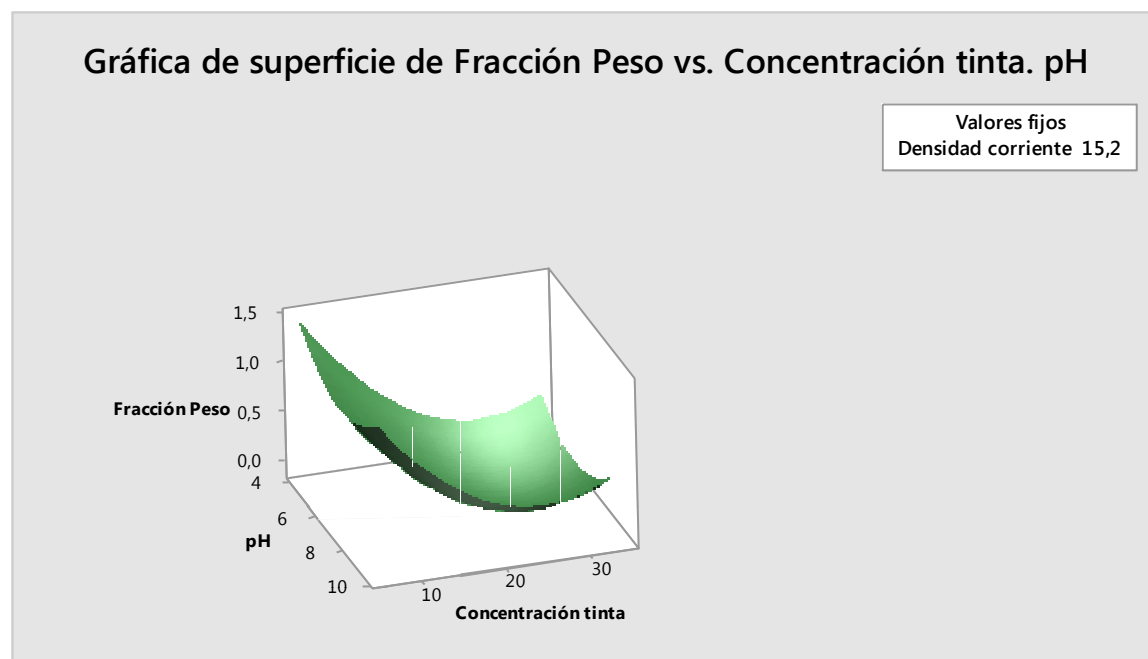


Figura 20. Superficie de respuesta para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 15.2 A/cm^2 .

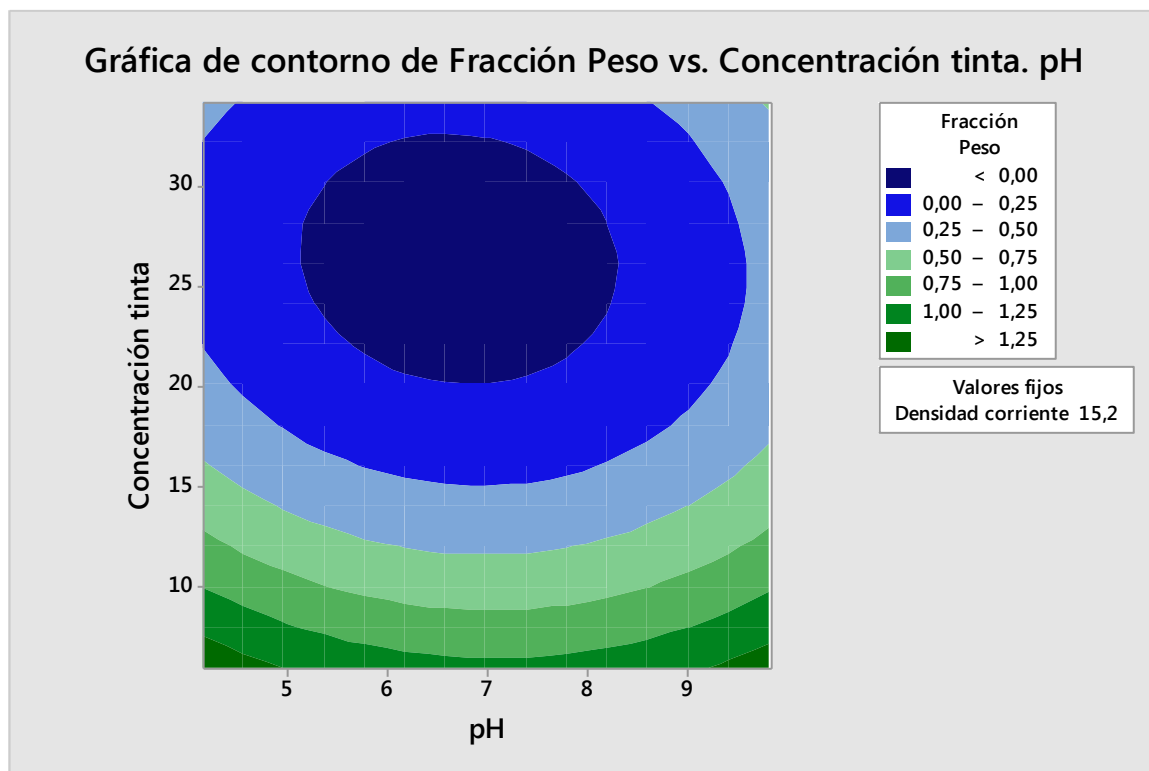


Figura 21. Superficie de contorno para la fracción en peso de magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 15.2 A/cm^2 .

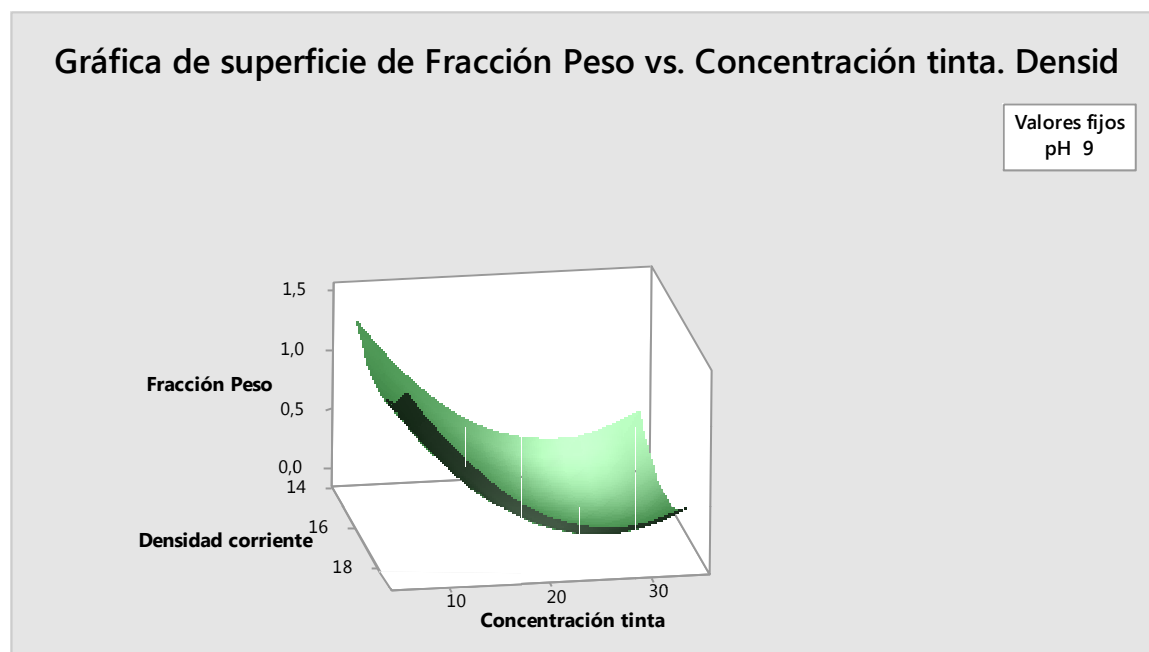


Figura 22. Superficie de respuesta para la fracción en peso de magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH 9.

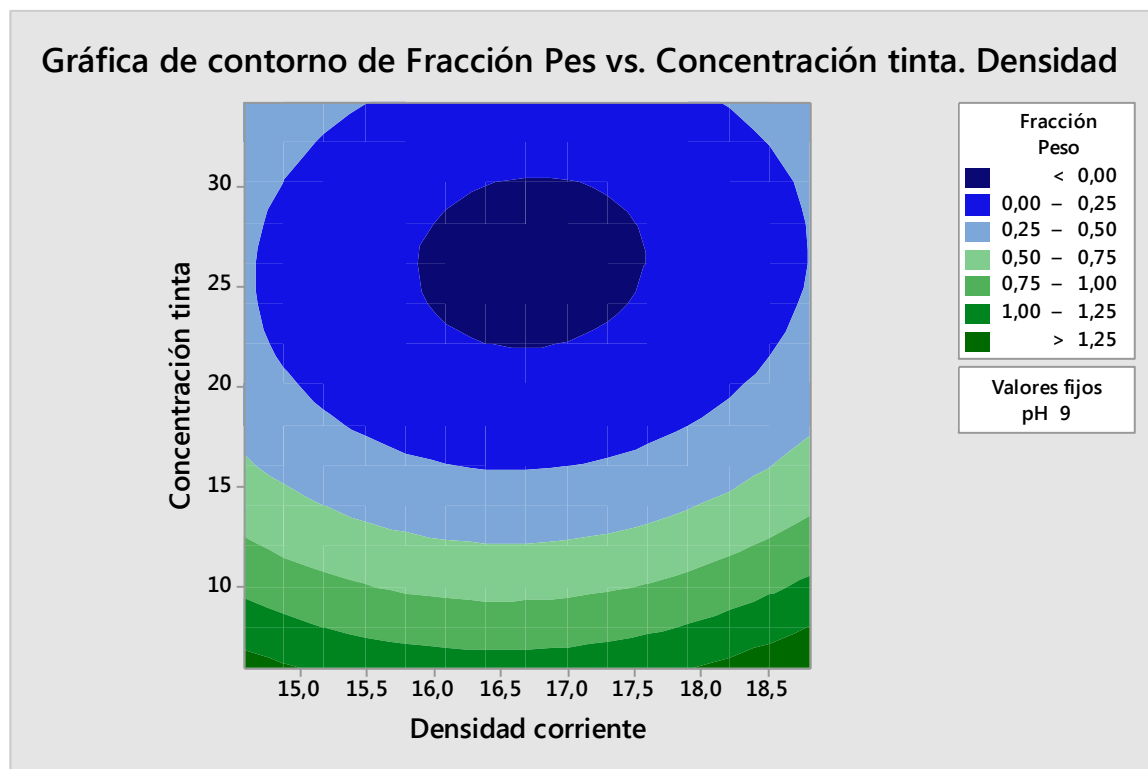


Figura 23. Superficie de contorno para la fracción en peso de magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH 9.

Según las Figuras 18 y 19, al fijar la concentración de tinta y variar la densidad de corriente y el pH se obtiene un punto de respuesta mínimo en los valores centrales de estas variables, lo anterior indica que la interacción de estos parámetros no influye significativamente en la formación de magnetita. Sin embargo, se puede maximizar la respuesta al tomar valores de pH y densidad de corriente cercanos a los niveles bajos y altos.

Como se observa en las Figuras 20 y 21 donde se fija la densidad de corriente y se varían el pH y la concentración de tinta, se tiene que la formación de magnetita es poco dependiente del valor de pH, ya que a una baja concentración de tinta y cualquier valor de pH hay una alta formación de magnetita.

De las Figuras 22 y 23 donde se fija el pH y se varían la densidad de corriente y la concentración de tinta, se tiene una alta formación de magnetita a bajas concentraciones de tinta sin efecto significativo del valor de densidad de corriente.

Los diámetros promedio de las partículas correspondientes a las muestras con mayor fracción de magnetita se presentan a continuación:

Tabla 17. Diámetros promedio de las partículas en cada muestra

Prueba	Diámetro (nm)	pH	Densidad corriente
5	540.2	9	18.2
6	916.7	9	15.2
7	509.0	5	18.2
8	598.7	5	15.2
15	647.5	7	16.7

De los datos reportados para los diámetros de las partículas se nota una gran variación entre éstos, lo cual se atribuye a las diferentes condiciones de operación de pH y densidad de corriente.

Se evidencia que a un pH básico, el tamaño de partícula se ve más afectado por la variación de la densidad de corriente que al trabajar a un pH ácido; ya que a un pH de 9 y densidades de corriente de 15.2 y 18.2 A/cm², pruebas 6 y 5 respectivamente, se observa una diferencia de 376.5 nm entre los diámetros. Por el contrario, a un pH de 5 y densidades de corriente de 15.2 y 18.2 A/cm², pruebas 8 y 7 respectivamente, la diferencia entre diámetros es 89.7 nm que es mucho menor al anterior.

CONCLUSIONES

Al evaluar la formación de magnetita a partir de aguas contaminadas con tintas flexográficas mediante un proceso de electrooxidación donde se estudió la influencia de la densidad de corriente, el pH y la concentración de tinta, se encontró que el factor más influyente en la cantidad de magnetita formada es la concentración de tinta y los factores que más influyen en el tamaño promedio de las partículas son la densidad de corriente y el pH.

De acuerdo a las concentraciones de tinta a las cuales se llevó a cabo la experimentación se tiene que a concentraciones mayores al 10% se obtiene una mayor cantidad de producto, pero éste corresponde principalmente a los componentes de la tinta y a concentraciones menores al 10% hay poca cantidad de producto, pero éste es principalmente magnetita. De lo anterior se concluye que los compuestos que contiene la tinta inhiben la formación de magnetita.

A un valor de pH fijo el tamaño de partícula aumenta al disminuir la densidad de corriente y al fijar la densidad de corriente el tamaño de partícula aumenta al aumentar el pH. Por lo tanto, a bajas densidades de corriente y altos valores de pH se obtiene un mayor tamaño de partícula.

El uso de tintas flexográficas puede ser una opción viable en el proceso de producción de magnetita, ya que se obtienen partículas funcionalizadas que hacen de este un producto con múltiples aplicaciones; además de darle un valor agregado a un residuo industrial.

Para obtener las condiciones óptimas del proceso experimental y mejorar significativamente los resultados en cuanto a eficiencia y cantidad de magnetita obtenida, se deben tener en cuenta otras condiciones de operación como el uso de electrolito, distancia entre electrodos, entre otros. Lo anterior permitiría tener un mejor ajuste del modelo que describe el comportamiento del proceso experimental.

REFERENCIAS

- [1] TSOURIS, C.; DEPAOLI, D.W.; SHOR, J.T.; HU, M.Z-C.; YING, T-Y. Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles. Elsevier. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 28 February 2001. Vol 177, No. 2–3, pp 223-233.
- [2] YING, T-Y.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. An Electrochemical Method for the Formation of Magnetite Particles. Journal of Dispersion Science and Technology. 2002. Vol. 23, No. 4, pp. 569–576.
- [3] FRANGER, S.; BERTHET, P.; BERTHON, J. Electrochemical synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. J Solid State Electrochem. 13 February 2004. Vol. 8, pp 218–223.
- [4] CABRERA, L.; GUTIERREZ, S.; MENENDEZ, N.; MORALES, M.P.; HERRASTI, P. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. Elsevier. Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, pp 3436–3441.
- [5] LIU, N.; WU, D.; WU, H.; LIU, C.; LUO, F. A versatile and “green” electrochemical method for synthesis of copper and other transition metal oxide and hydroxide nanostructures. Materials Chemistry and Physics. 2008. Vol. 107, pp 511–517.
- [6] IBRAHIM, M.; GROENEN, K.; NOEA, L.; GARCIAA, C.; VERELSTA, M. Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study. Elsevier. Electrochimica Acta. 2009. Vol. 55, pp 155–158.
- [7] HERRERA, Y.; VALENCIA, J.A. Electrocoagulación de aguas contaminadas con tintas flexográficas combinado con oxidación por adición de H_2O_2 . Tesis de grado Ingeniero Químico. Santiago de Cali.: Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química 2010, pág. 9.
- [8] FAJAROH, F.; SETYAWAN, H.; WIDIYASTUTI, W.; WINARDI, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. Elsevier. Advanced Powder Technology. 2012. Vol. 23, pp 328–333.
- [9] BARD, A.J.; FAULKNER L.R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc. Department of Chemistry and Biochemistry. University of Texas at Austin. Estados Unidos 2001

[10] BAGOTSKY V. S. Fundamentals of Electrochemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2^a Edition. A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. Russian Academy of Sciences. Moscow, Russia. 2006.

[11] <http://nazaret-magnetita.blogspot.com/2012/06/magnetita.html>, consultada el 22 de Febrero de 2014

[12] CORNELIS, K.; CORNELIUS, S.; HURLBUT, Jr. Manual de Mineralogía. 4^a edición, versión en español por el profesor Dr. J. Aguilar Peris. Editorial Reverté S.A. España 1996

[13] CANO MONSERRAT, R. Óxidos de metales dúctiles impregnados sobre magnetita: nuevos catalizadores en síntesis orgánica. Tesis doctoral en Química. Universidad de Alicante. Instituto de síntesis química 2013.

[14] TRUJILLO HERRERA, W. V. Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental. Tesis de grado Licenciado en Física. Lima, Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencias Físicas. 2013

[15] GÓMEZ ROCA, A. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Departamento de Química Física I. Madrid 2009.

[16] <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/1352/Capitulo1.pdf>, consultada el 16 Febrero de 2014

[17] DIAZ PEÑA, M.; ROIG MUNTANER, A. Química Física 1. 1^a edición. Editorial Alhambra S.A. España 1972.

[18] CHRISTY, R.W.; PYTTE, A. Estructura de la materia. Editorial Reverté, S.A. Barcelona 1971.

[19] CORTES, H.F.; MARTINEZ, P.N.; VALENCIA, H.A. Fundamentos de Cristalografía. Ediciones Elizcom. Colombia 2006.

[20] ATKINS, P. W.; JONES, L. L. Principios de Química los Caminos del Descubrimiento. 3^a edición. Editorial Médica Panamericana S.A. Argentina 2007.

[21] <http://tesis.uson.mx/C7101A82-8F9C-49FE-999B-32FC0CFC1B54/FinalDownload/DownloadId-54B9FE3DCA89A7A4E4CD088E141A0C7E/C7101A82-8F9C-49FE-999B-32FC0CFC1B54/digital/tesis/docs/10343/Capitulo6.pdf>, consultada el 19 de Febrero de 2014

- [22] ESTEVE, J. El Método Rietveld. 3^a edición. Universidad Jaume I. Servicio de comunicación y publicación 2006.
- [23] RAMÓN GARCÍA, M.L. Introducción al Método Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007
- [24] SPEIGHT, J.G. Lange's Handbook of Chemistry. 16^a edition. McGraw-Hill. Estados Unidos 2004.
- [25] ZULUAGA CORRALES, F.; YATES, B., INSUASTY OBANDO, B. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Química. Pág 101-102, 125-126.
- [26] GENNARO, A.R. Remington Farmacia. 20^a edición. Médica Panamericana. Argentina 2003.
- [27] <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/> Consultada el 21 de Enero de 2013 a las 20:40 hrs.
- [28] <http://www.malvern.com/en/products/technology/dynamic-light-scattering/> Consultada el 21 de Enero de 2014 las 20 hrs.
- [29] JOIRET, S.; KEDDAM, M.; NOVOA, X.R.; PEREZ, M.C.; RANGEL, C.; TAKENOUTI, H. Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH. Elsevier. Cement & Concrete Composites, 2002. Vol. 24, pp. 7–15.
- [30] VALEKA, L.; MARTINEZ, S.; MIKULIĆ, D.; BRNARDIĆ, I. The inhibition activity of ascorbic acid towards corrosion of steel in alkaline containing chloride ions. Elsevier. Corrosion Science, 2008. Vol. 50, pp. 2705-2709.
- [31] RODRIGUEZ LOPEZ, A.; TORRES TORRES, D.; MOJICA GOMEZ, J.; ESTRADA ARTEAGA, C. ANTANO LOPEZ, R. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of magnetite nanoparticles supported on carbon paste electrode. Elsevier. Electrochimica Acta, 2011. Vol. 56, pp. 8078–8084.
- [32] MOHAMMADI, S. Z.; KHORASANI-MOTLAGH, M.; JAHANI, Sh.; YOUSEFI, M. Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Microwave Method. Int. J. Nanosci. Nanotechnol., Vol. 8, No. 2, June 2012, pp. 87-92.
- [33] NASRAZADANI, S. The Application of Infrared Spectroscopy to a Study of Phosphoric and Tannic Acids Interactions with Magnetite (Fe₃O₄), Goethite (α -

FeOOH) and Lepidocrocite (γ -FeOOH). Elsevier Science Ltd. Corrosion Science, 1997. Vol. 39, No. 10-11, pp. 1845-1859.

[34] KREHULA, S.; MUSIĆ, S. Influence of ruthenium ions on the precipitation of α -FeOOH, α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ in highly alkaline media. Elsevier. Journal of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 416, pp. 284–290.

[35] PÉREZ ALCÁZAR, G.A; COLORADO RESTREPO, H.D. Difracción de Rayos X y el Método Rietveld Teoría y software de refinamiento. Universidad del Valle Facultad de Ciencias Naturales y Exactas Departamento de Física.

ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS

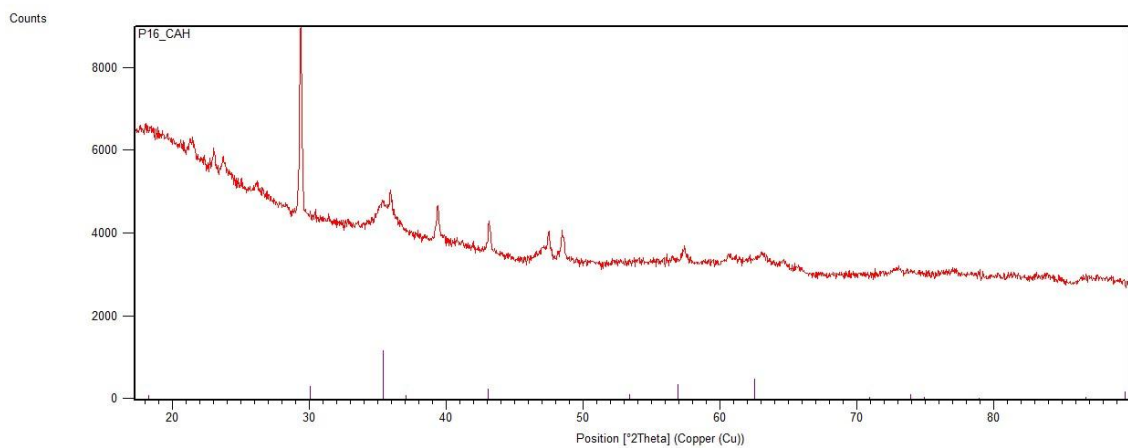


Figura 1A. Difractograma para la corrida 1.

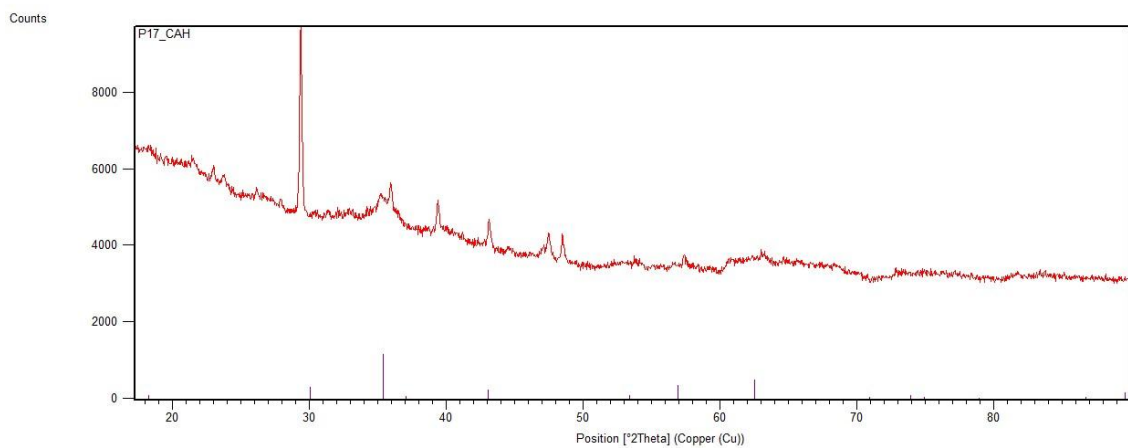


Figura 2A. Difractograma para la corrida 2.

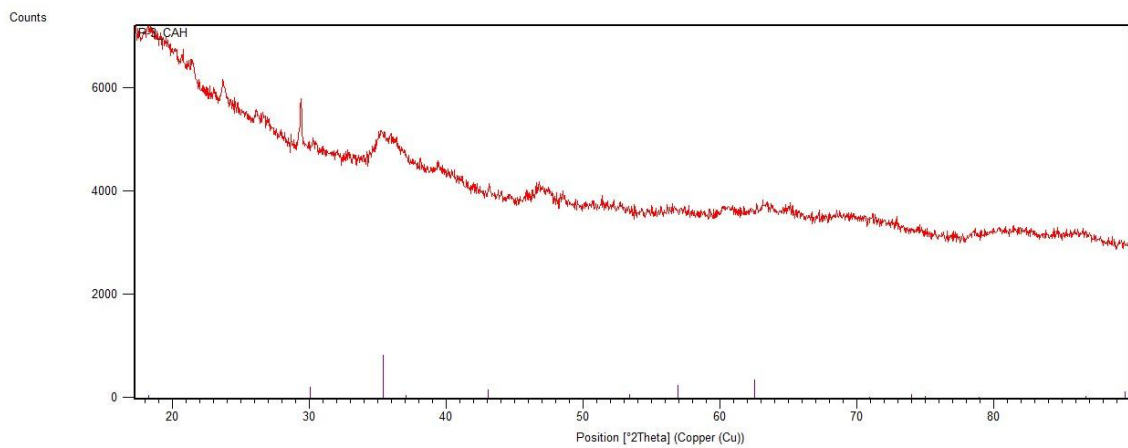


Figura 3A. Difractograma para la corrida 3.

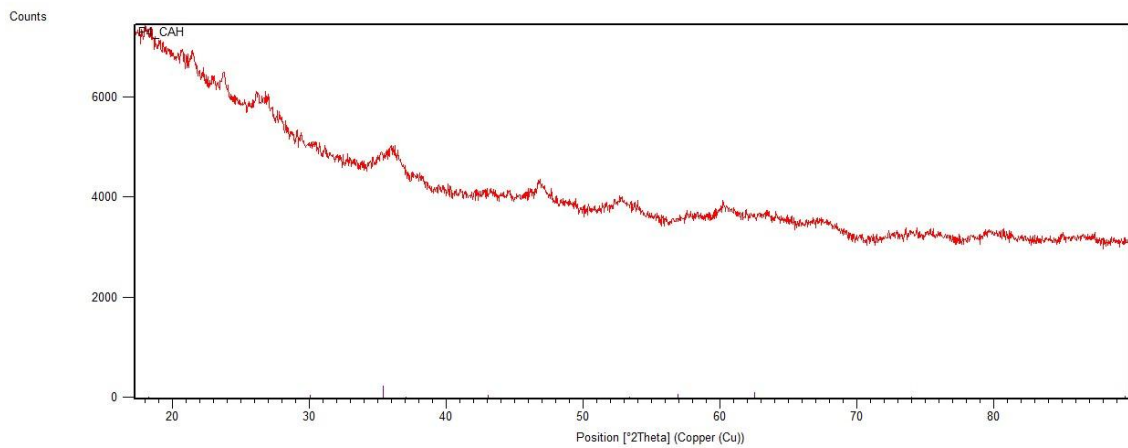


Figura 4A. Difractograma para la corrida 4.

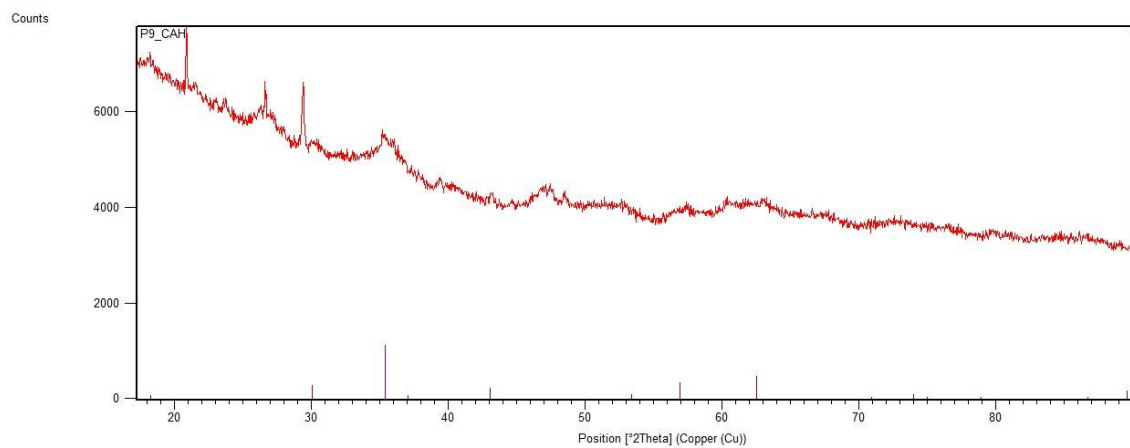


Figura 5A. Difractograma para la corrida 9.

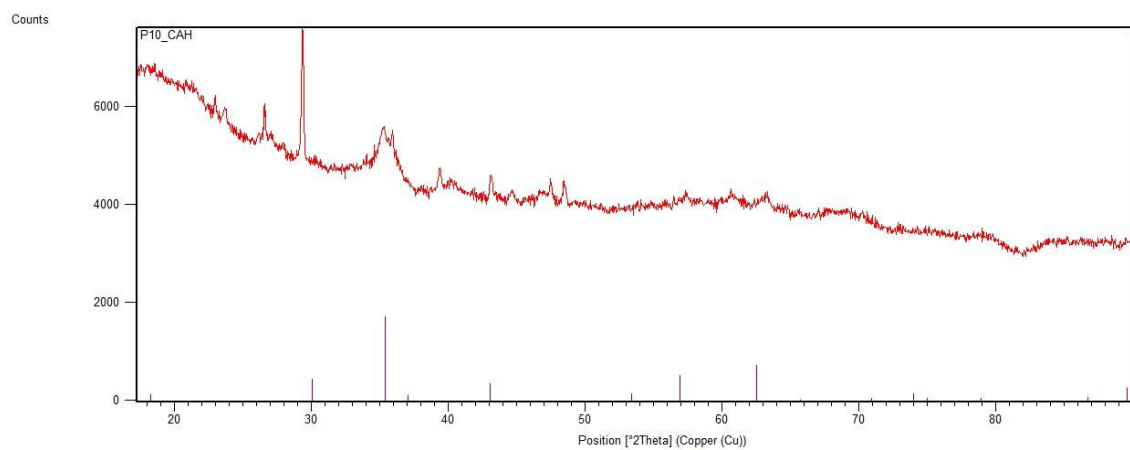


Figura 6A. Difractograma para la corrida 10.

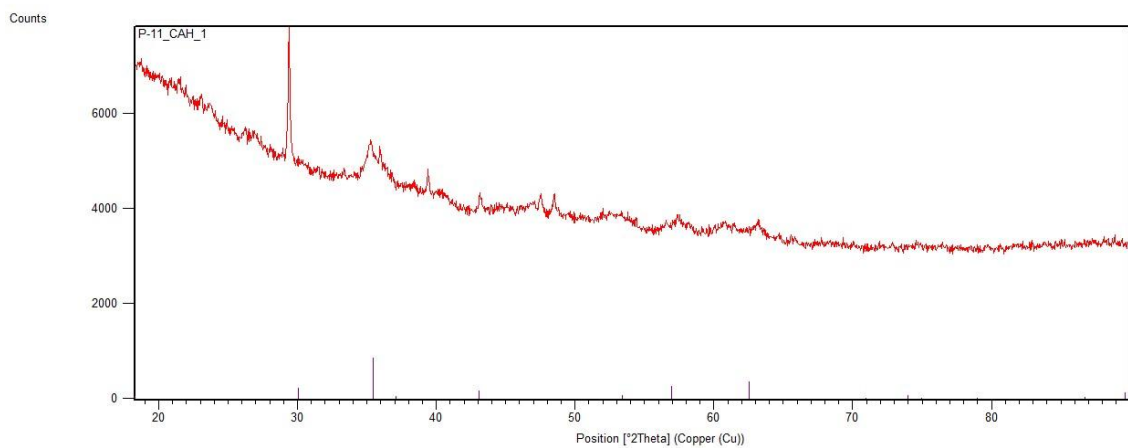


Figura 7A. Difractograma para la corrida 11.

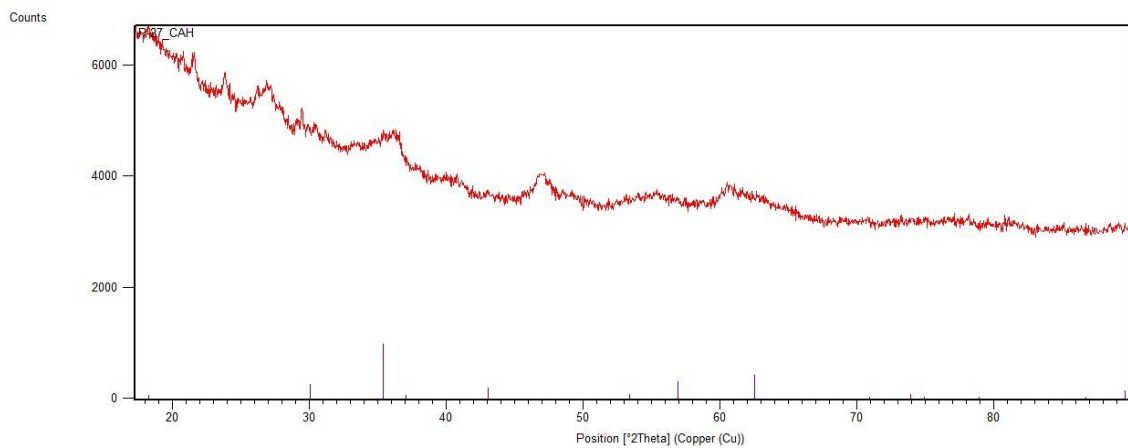


Figura 8A. Difractograma para la corrida 12.

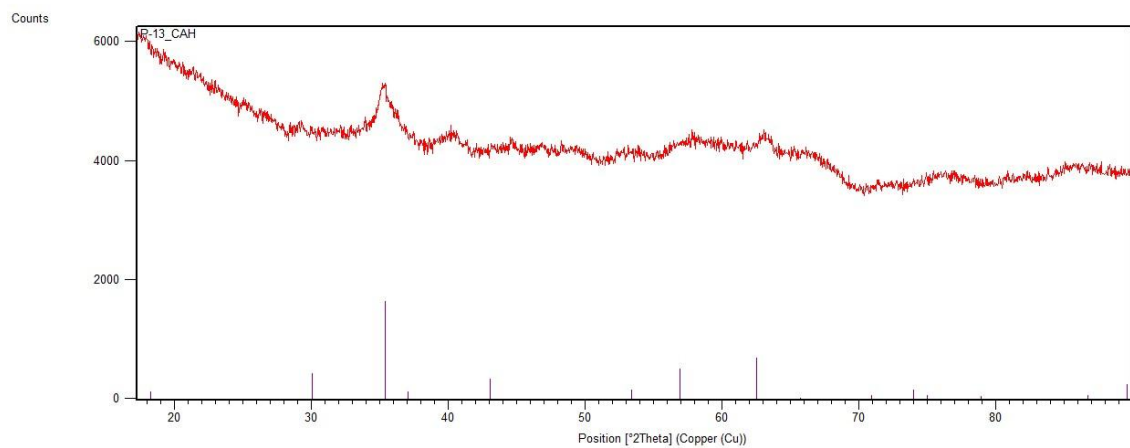


Figura 9A. Difractograma para la corrida 13.

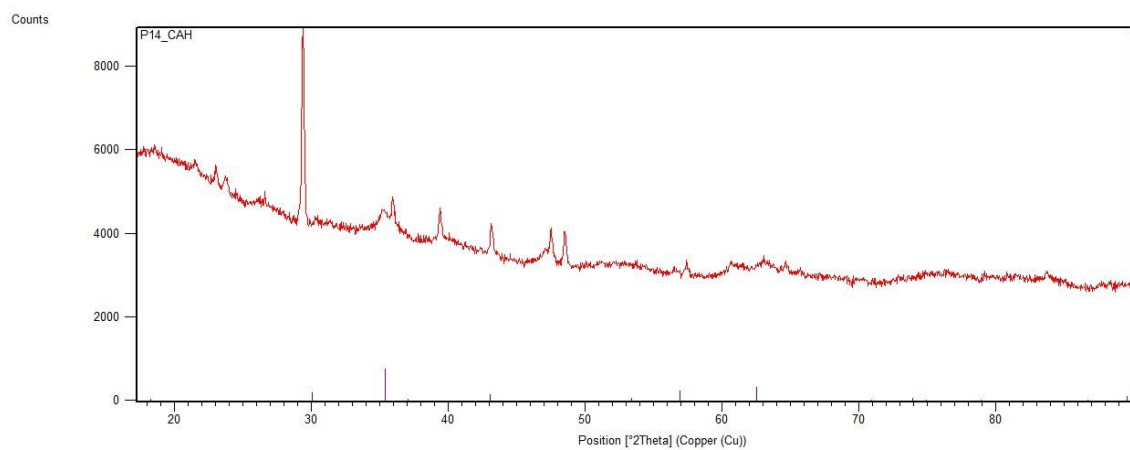


Figura 10A. Difractograma para la corrida 14.

ANEXO B. EL MÉTODO RIETVELD

FUNCIÓN RIETVELD PARA EL REFINAMIENTO

El método Rietveld consiste primero en calcular la intensidad total en cada uno de los puntos del difractograma, es decir si este tienen 5.000 datos, se calculan teóricamente estos 5.000 puntos. La intensidad a calcular en el punto i es dada por:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} \left[\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}| G_{h\varphi i} P_{hi} \right] + y_{bi} \quad \text{Ec.1B}$$

Donde μ_m es el coeficiente de absorción de la mezcla; Φ_{rsi} es la corrección por Rugosidad Superficial en el punto i ; S_{φ} es el factor de escala de la fase φ ; $J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano hkl de la fase φ ; $L_{ph\varphi}$ es el factor de polarización de Lorentz de la fase φ ; $F_{h\varphi}$ es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase φ ; $G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ ; P_{hi} es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl ; y y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo (background) en i . La sumatoria en φ se refiere a la contribución de todas las fases que existan en la muestra a estudiar y la sumatoria en $h\varphi$ se refiere a la sumatoria del factor de estructura de la fase φ .

El método mediante el cual se comparan los patrones experimental y teórico es un método de mínimos cuadrados. Para esto se calcula una función M de la forma:

$$M = \sum_j \frac{(y_{0j} - y_{cj})^2}{y_{0j}} \quad \text{Ec.2B}$$

Siendo y_{0j} y y_{cj} los valores observados (experimentales) y calculados (teóricos), respectivamente. Esta función es minimizada con relación a los m parámetros de refinamiento, de la forma:

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} = 0 \quad \text{Ec.3B}$$

Siendo p_i cada uno de dichos parámetros. Ejemplos de parámetros de refinamiento son los coeficientes de la expansión en series de la función que

describe el background (línea base), el factor de escala, los parámetros de red, los coeficientes en la función de perfil, etc.

EXPRESIÓN DEL FACTOR DE ESTRUCTURA A USAR EN EL REFINAMIENTO

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r e^{2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})} \quad \text{Ec.4B}$$

El índice j corre sobre los N átomos de la celda unitaria, f_j es el factor de forma del átomo j , y n_j es el factor de ocupación del sitio j . Normalmente n_j se utiliza cuando tenemos sustancias donde hay desorden y el sitio j puede ser ocupado por diferentes átomos. El factor de forma de un átomo es dependiente de la temperatura, luego este se escribe, para el caso de oscilaciones isotrópicas, como:

$$f_j = f_{0j} e^{-8\pi^2 u_j^2 (\sin \theta / \lambda)^2} \quad \text{Ec.5B}$$

Siendo f_{0j} el valor del factor de forma cuando el átomo j está en reposo y u_j es la amplitud de oscilación. En general las oscilaciones atómicas no son isotrópicas y dependen de las diferentes direcciones dentro del cristal. Cuando se tiene en cuenta la anisotropía el factor de forma para el átomo j se escribe como:

$$f_j = f_{0j} e^{-\frac{1}{4}(B_{11j}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{23j}klb^*c^*)} \quad \text{Ec.6B}$$

Siendo a^* , b^* y c^* los parámetros de red de la red recíproca.

FUNCIONES DEL PERFIL

Con el fin de simular la forma de las líneas de difracción se utilizan diferentes funciones de perfil, entre ellas se pueden nombrar la función Lorentziana, la Gaussiana, la de Pearson, y la que actualmente se utiliza con mayor frecuencia, la Pseudo-Voigt (combinación de lorentziana y gaussiana).

Las expresiones de estas funciones son:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\Gamma_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{C_0}{\Gamma_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]; C_0 = 4 \ln 2 \quad \text{Ec.7B}$$

Gaussiana

$$L = \frac{2\sqrt{C_0}}{\pi \Gamma_k} \frac{1}{1 + \frac{C_0}{\Gamma_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}; C_0 = 4 \quad \text{Ec.8B}$$

Lorentziana

$$P_{VII} = \frac{C_0}{\Gamma_k} \left[1 + \frac{4(\sqrt[3]{2} - 1)}{\Gamma_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m}; C_0 = \frac{2\sqrt{m}(\sqrt[3]{2} - 1)^{1/2}}{\sqrt{\pi(m - 0.5)}} \quad \text{Ec.9B}$$

Pearson VII

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Ec.10B}$$

Pseudo-Voigt

La sigla pV significa pseudo-voigt, η es la fracción de la Lorentziana y $1-\eta$ es la correspondiente a la Gaussiana.

Actualmente la función de perfil que mejor representa las líneas de difracción es la llamada Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting (nombres de los autores) modificada, donde la fracción de la Lorentziana viene dada por:

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad \text{Ec.11B}$$

Siendo $q = \Gamma_L/\Gamma$, la relación entre el ancho de la Lorentziana y el ancho total. Este ancho viene dado por la expresión:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad \text{Ec.12B}$$

Los anchos de la Gaussiana y de la Lorentziana están dados por:

$$\Gamma_G = (U \tan \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta) \quad \text{Ec.13B}$$

$$\Gamma_L = Y \tan \theta + X / \cos \theta \quad \text{Ec.14B}$$

Los términos con U y Y dan la contribución al ensanchamiento debida a la micro-deformación, ϵ .

Los términos con P y X dan la contribución al ensanchamiento debida al tamaño de cristalito, Φ . El termino P fue introducido por los anteriores autores a las expresiones previas de la pseudo-Voigt, y en vista de eso recibe el nombre de pseudo-Voigt modificada.

Los términos con V y W son los que llevan en consideración el ensanchamiento instrumental, luego este ensanchamiento es de tipo Gaussiano.

PARÁMETROS QUE SE REFINARON EN EL PROGRAMA GSAS

El programa GSAS que se utilizó tiene la siguiente referencia: A.C. Larson and R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Álamos National Laboratory Report.

Los principales parámetros que se refinaron en este programa fueron los siguientes:

1. GV y GW que son los parámetros asociados a los coeficientes V y W de la ecuación (5B) y tienen que ver con el ensanchamiento instrumental. Estos parámetros se refinaron junto con el patrón de la muestra de calibración.
2. LX y GP que son los parámetros asociados a los términos X y P de las ecuaciones (5B) y (6B), y tienen que ver con el ensanchamiento por tamaño de cristalito. LX es un parámetro que permite calcular el tamaño medio de cristalito perpendicular a los rayos incidentes (diámetro medio de la sección eficaz que ofrece el cristalito a la radiación).
3. GU que es el parámetro asociado con el término en U de la ecuación (5B), y tiene que ver con el ensanchamiento por micro-tensiones.
4. Shft (del inglés shift) que es el parámetro relacionado con el desplazamiento de la superficie de la muestra con relación a la superficie del portamuestras.
5. Ptec que es el parámetro que permite conocer cuál es el valor medio del tamaño de cristalito en la dirección del haz. Si este parámetro es cero significa que los cristalitos son isotrópicos, pero si da un valor positivo o negativo significa que los cristalitos no son isotrópicos y pueden ser achatados o alargados.
6. Trns (del inglés transperence) que es un parámetro asociado con la transparencia de la muestra. Él es inversamente proporcional al coeficiente de absorción de la muestra.
7. Sfec que es un parámetro relacionado con la separación entre las maclas.
8. S/L con S siendo la abertura lineal del detector y L el radio del difractómetro. Es un parámetro geométrico.
9. H/L con H siendo la altura de la muestra.

10. SHKL que son los coeficientes que permiten saber si las microtensiones presentan anisotropía.
11. Eta que corresponde a la fracción de Lorentziana de la pseudo-Voigt (normalmente se escoge como 0.75).
12. Los parámetros de red.
13. u el parámetro asociado a la amplitud de oscilación térmica isotrópica de los átomos.
14. Dos parámetros adicionales que permiten tener oscilaciones térmicas anisotropías.

PARÁMETROS QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL REFINAMIENTO

Con el objetivo de tener idea de la calidad del refinamiento en cualquier etapa del mismo, o determinar cuándo debemos detenerlo por considerar que ya se tienen una buena coincidencia entre el patrón calculado y el experimental, se han postulado una serie de parámetros denominados parámetros R.

A continuación se da un listado de dichos parámetros.

$$R_f = \frac{\sum_i |I_{oi}^{1/2} - I_{ci}^{1/2}|}{\sum_i I_{oi}^{1/2}} \quad \text{Ec.15B}$$

Es el llamado Factor R de estructura, siendo I_{oi} e I_{co} la intensidad observada o experimental en el punto i del difractograma y la intensidad calculada en el mismo punto. Un valor adecuado de este parámetro es 0.1 (una diferencia del 10% entre estas intensidades).

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{oi} - I_{ci}|}{\sum_i I_{oi}} \quad \text{Ec.16B}$$

Es el factor de Bragg.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i W_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec.17B}$$

Es el factor R del patrón pesado, siendo y_{oi} y y_{ci} las intensidades observadas y calculadas respectivamente, y $W_i = 1/y_{oi}$.

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec.18B}$$

Es el Factor R esperado, siendo N el número de datos y P el número de parámetros de refinamiento.

$$S = \left[\frac{S_y}{N - P} \right]^{1/2} = \left[\frac{\sum_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad \text{Ec.19B}$$

Es llamado el Indicador de Bondad del Refinamiento o chis-square. Normalmente se esperan valores del orden de 1.3 para tener un buen refinamiento.

El refinamiento fue realizado con el programa GSAS. Para este software se necesitó:

- Los archivos de los datos experimentales en extensión .gsas
- archivo con extensión .prm, que corresponde a los datos instrumentales que fueron utilizados en el equipo. Estos datos instrumentales son tales como: tipo de expansión en series a utilizar para calcular la línea base, número y valores de los coeficientes de cada termino de dicha expansión; tipo de función de perfil para las líneas de difracción y sus correspondientes parámetros de perfil; fracción de corte para construir la función de perfil; longitudes de onda $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, etc. Estos datos fueron proporcionados por el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad del Valle, donde se realizaron los análisis de difracción de rayos x.
- archivos con extensión .cif (de los compuestos en la muestra a medir), que corresponde(n) a aquellos datos cristalográficos que se encuentran en la base de datos del computador del difractómetro, o bases de datos internacionales. Los archivos .cif contienen todas las informaciones cristalográficas correspondientes al compuesto a refinar, tales como: Grupo Espacial y tipo de red de Bravais; parámetros de red (a , b , c) y ángulos (α , β , γ); tipos de átomos y sus correspondientes coordenadas, a colocar dentro de la celda unitaria; intensidades de las líneas de difracción; etc. Los archivos .CIF, fueron seleccionados de la base de datos del software del programa PANalytical.

ANEXO C. ESPECTROS FTIR

Los espectros infrarrojos para las muestras analizadas se muestran a continuación:

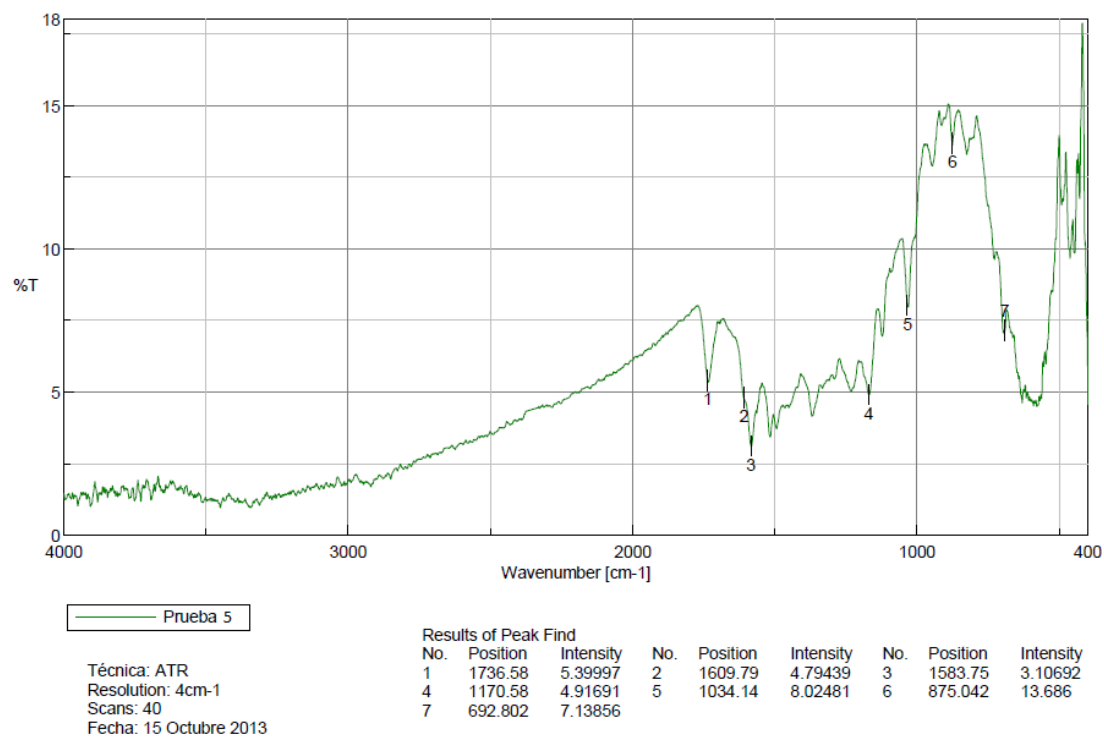


Figura 1C. Espectro infrarrojo de la muestra 5.

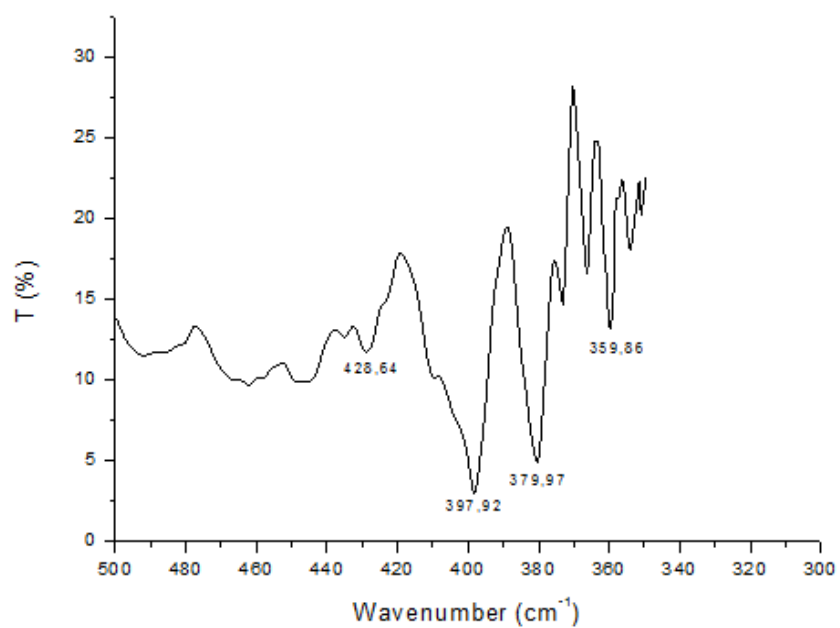


Figura 2C. Zoom de la zona de 800 a 350 del espectro infrarrojo de la muestra 5.

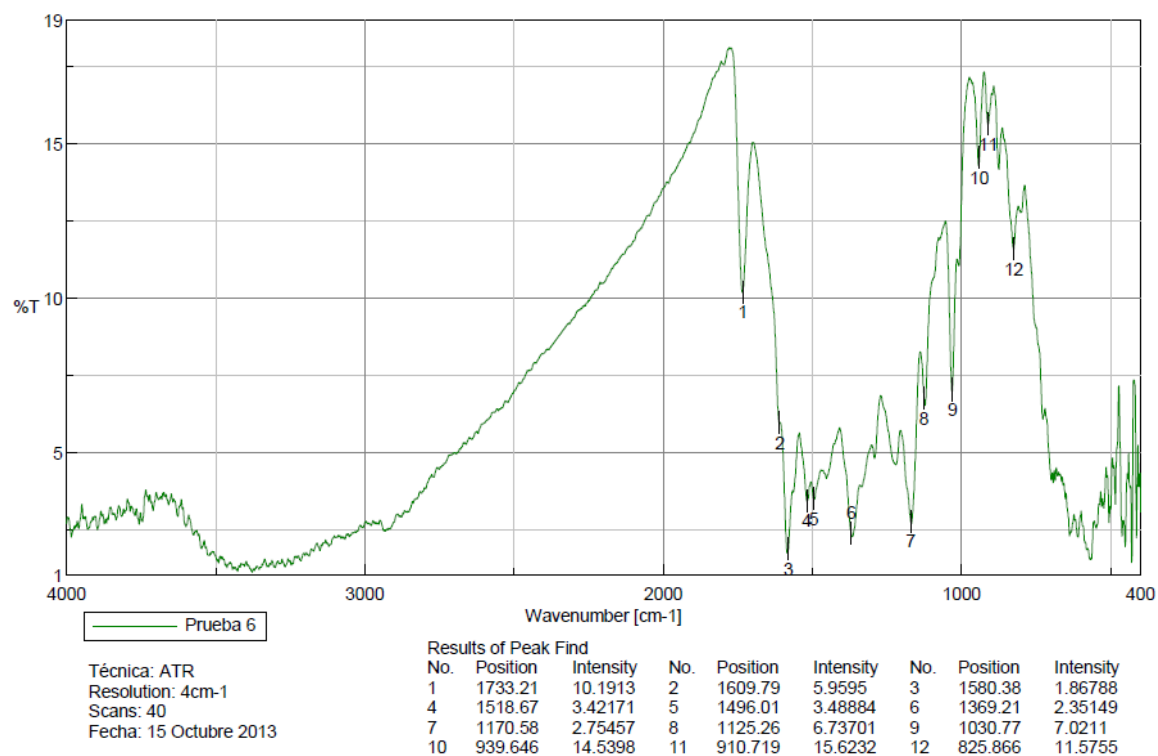


Figura 3C. Espectro infrarrojo de la muestra 6.

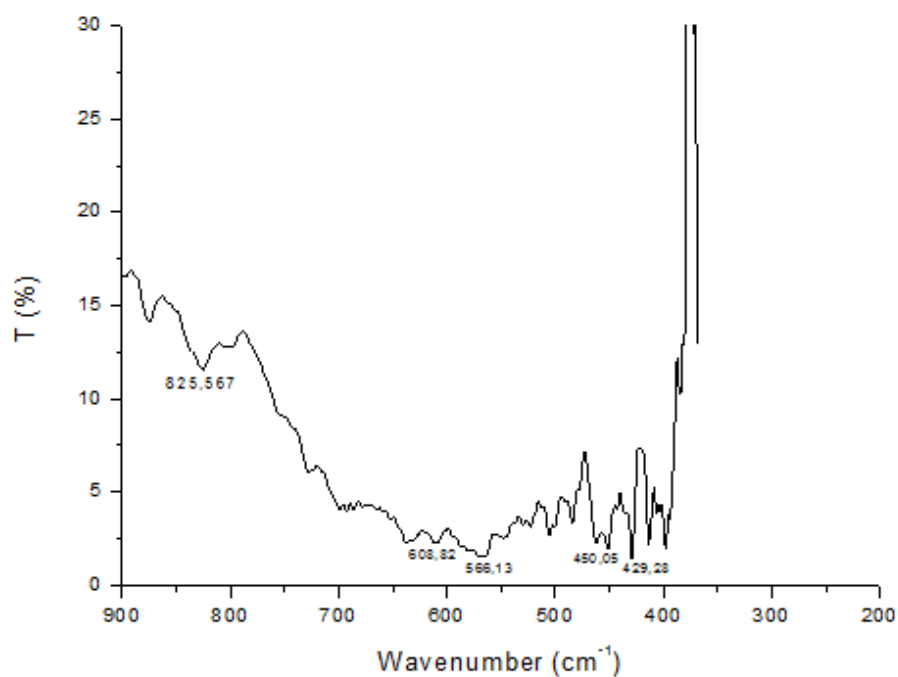


Figura 4C. Zoom para la zona comprendida entre 800 y 350 de la corrida 6.

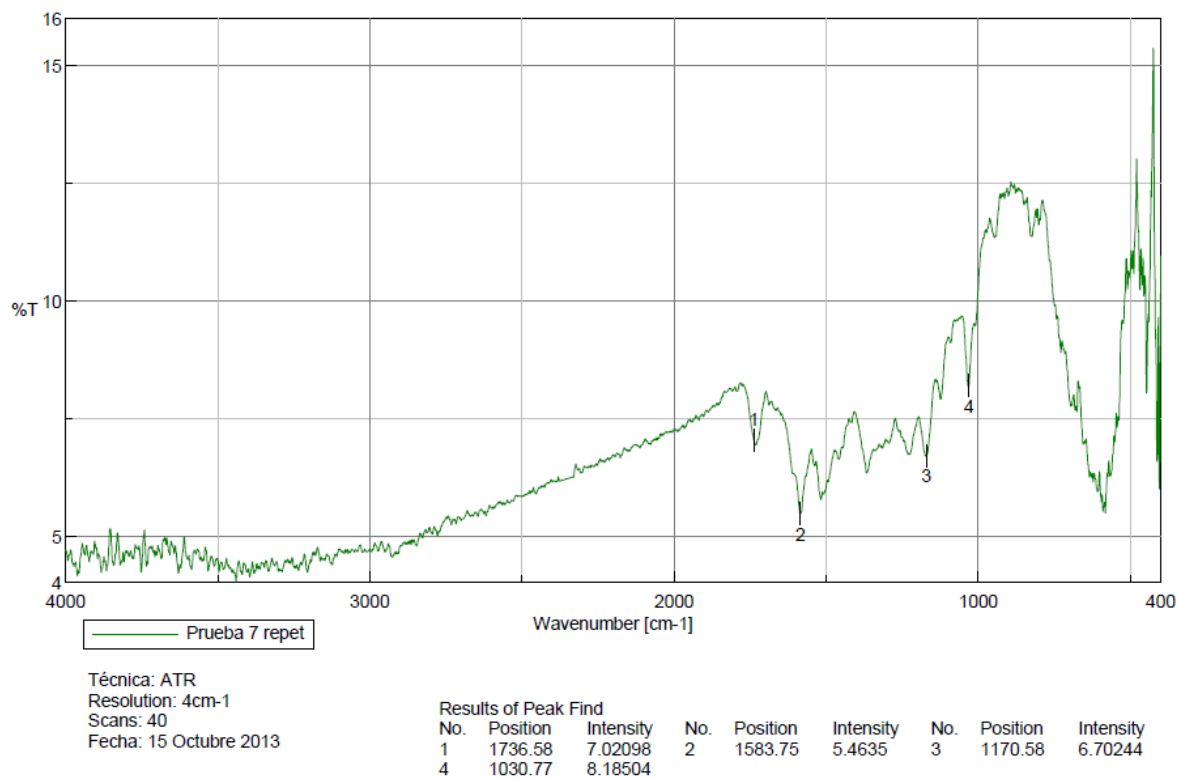


Figura 5C. Espectro infrarrojo de la muestra 7.

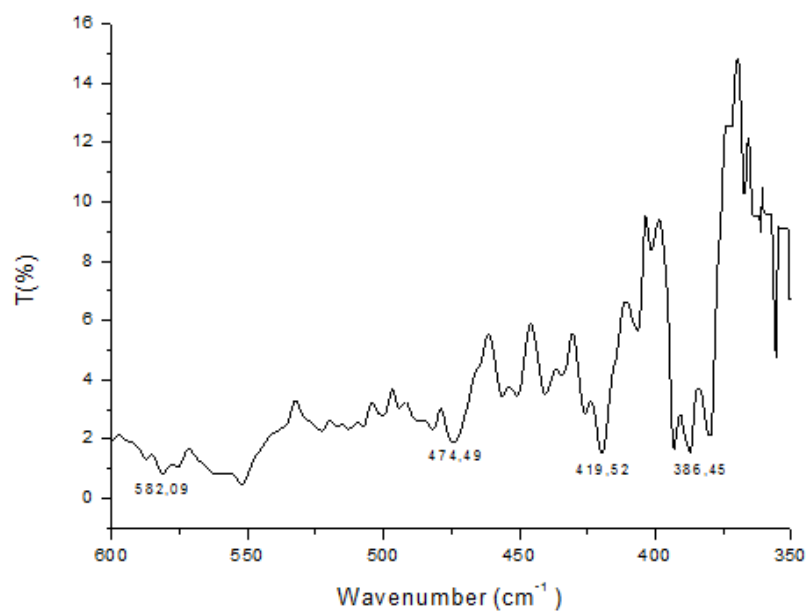


Figura 6C. Zoom para la zona comprendida entre 800 y 350 de la corrida 7.

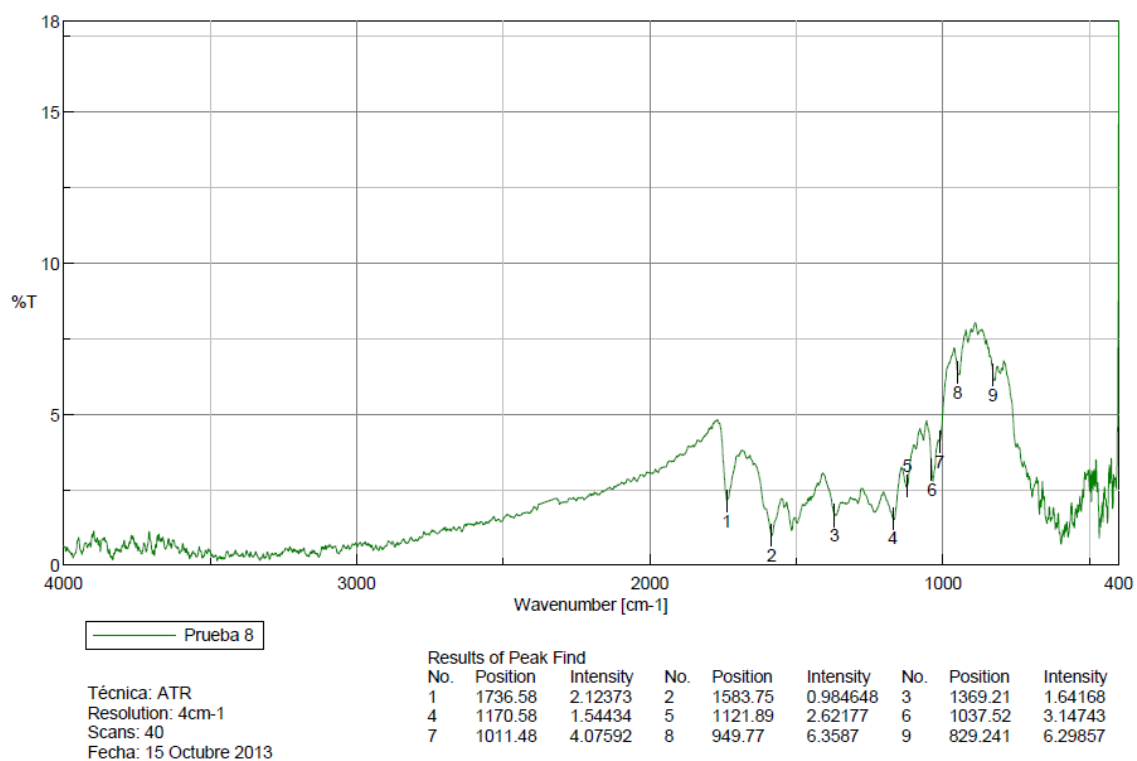


Figura 7C. Espectro infrarrojo de la muestra 8.

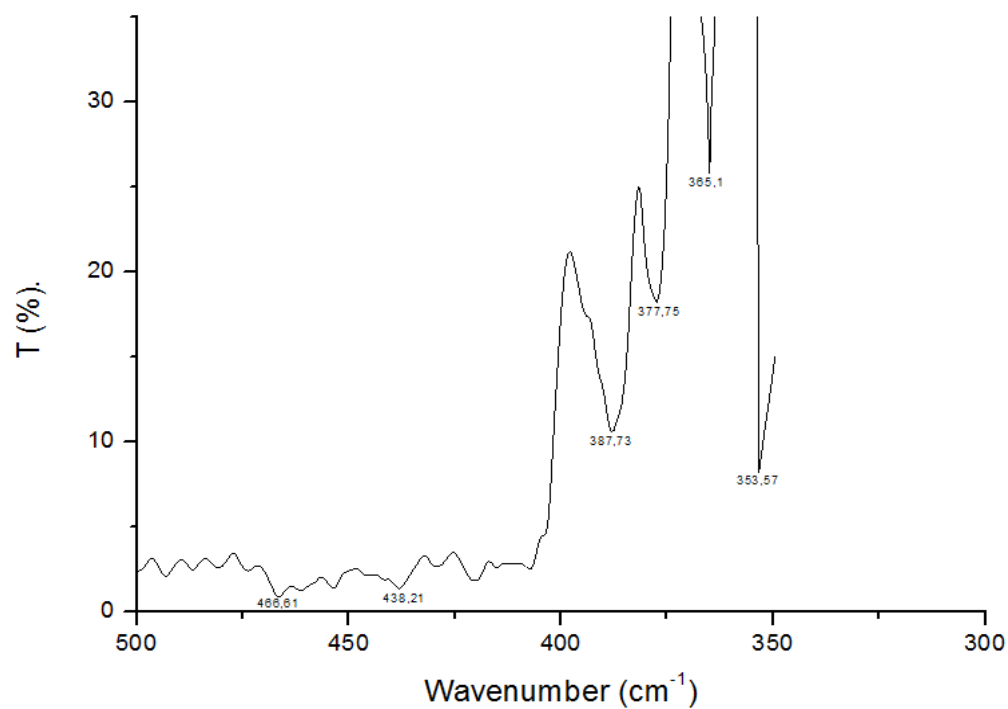


Figura 8C. Zoom para la zona comprendida entre 800 y 350 de la corrida 8.

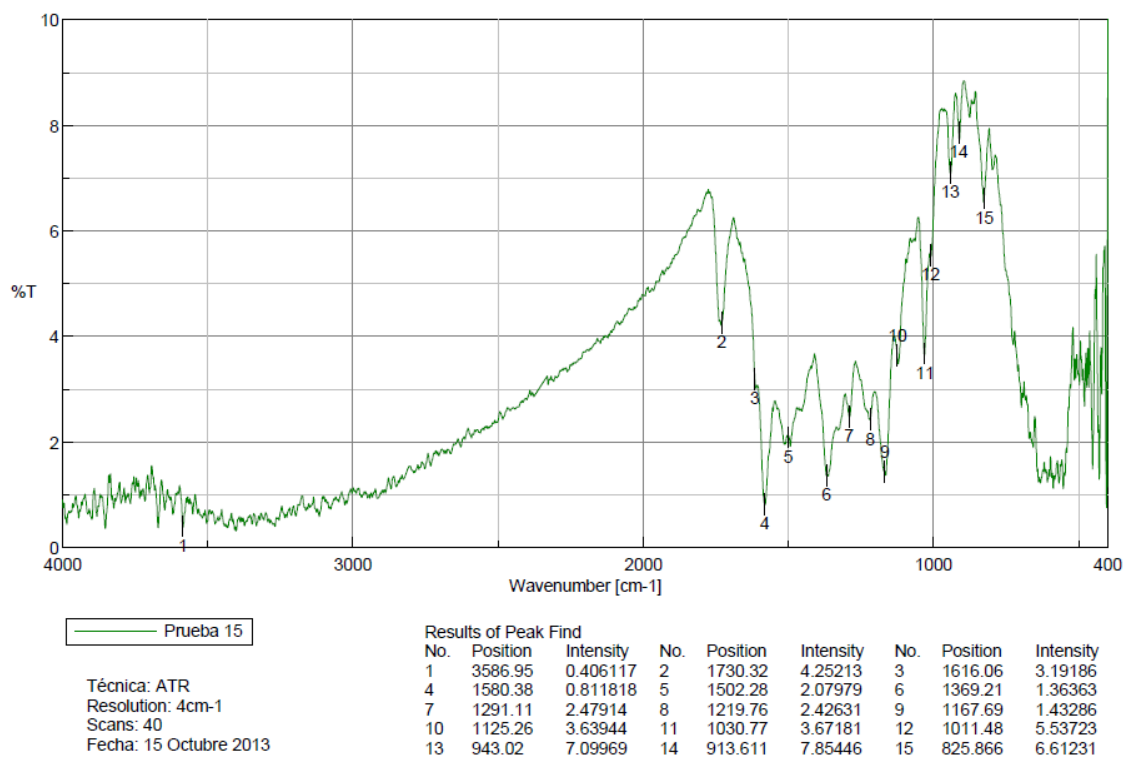


Figura 9C. Espectro infrarrojo de la muestra 15.

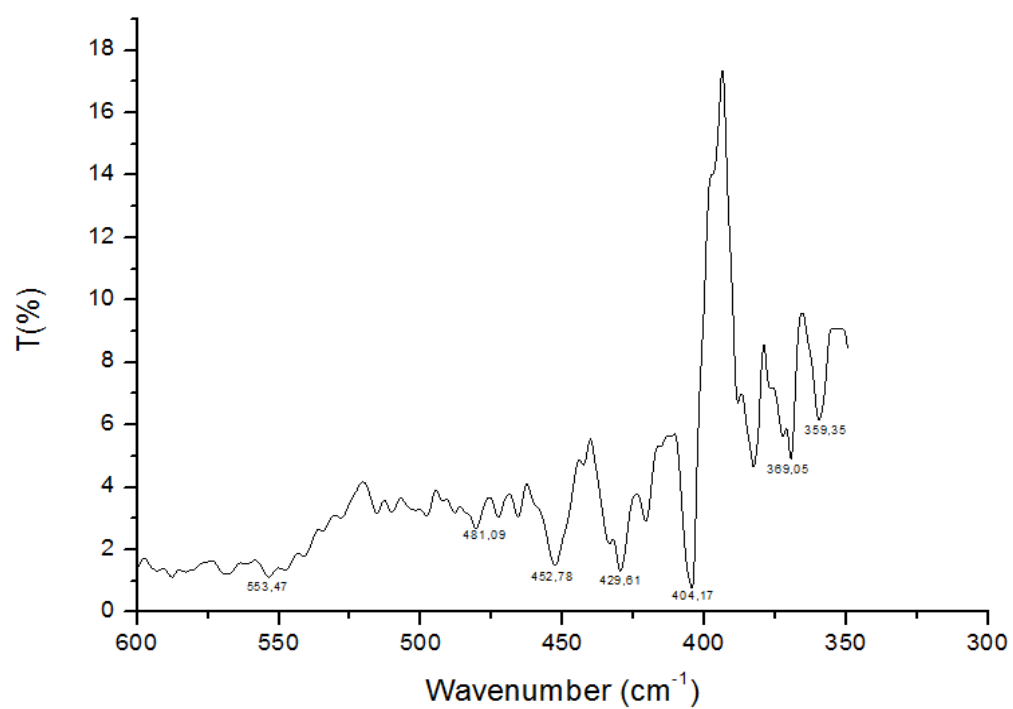


Figura 10C. Zoom para la zona comprendida entre 800 y 350 de la corrida 15.

ANEXO D. SUPERFICIES DE RESPUESTA

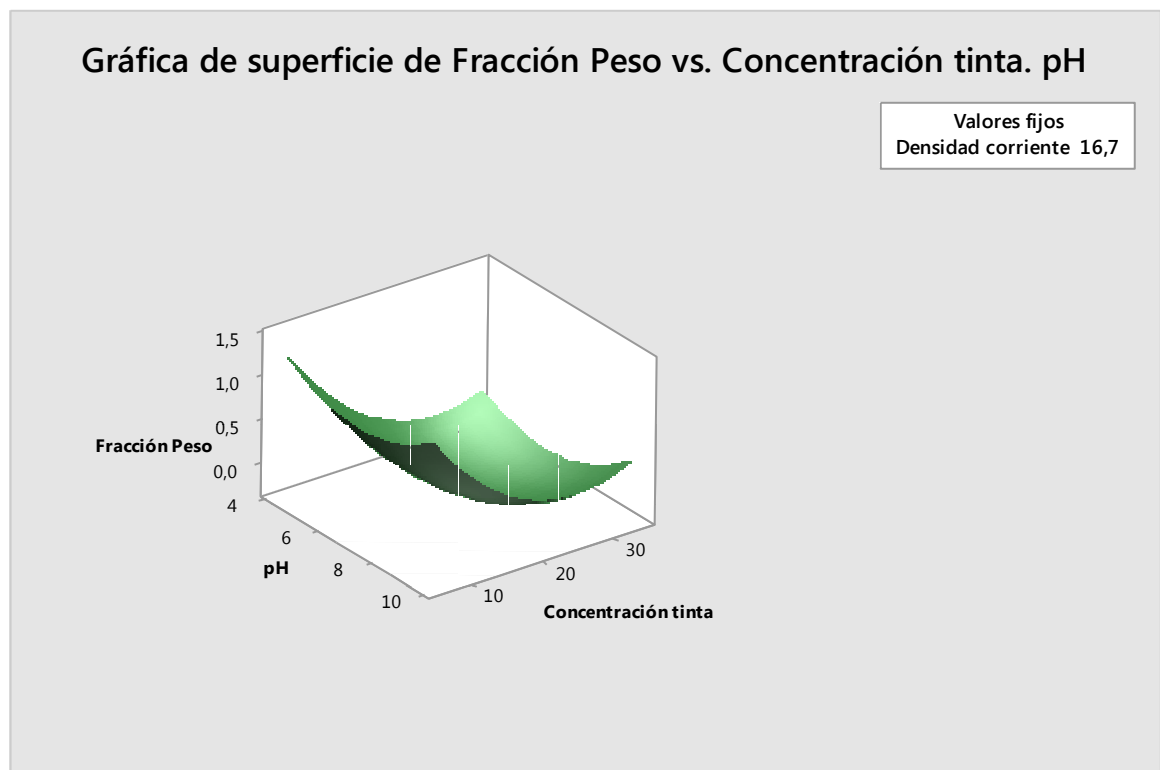


Figura 1D. Superficie de respuesta de la fracción de la magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 16.7 A/cm².

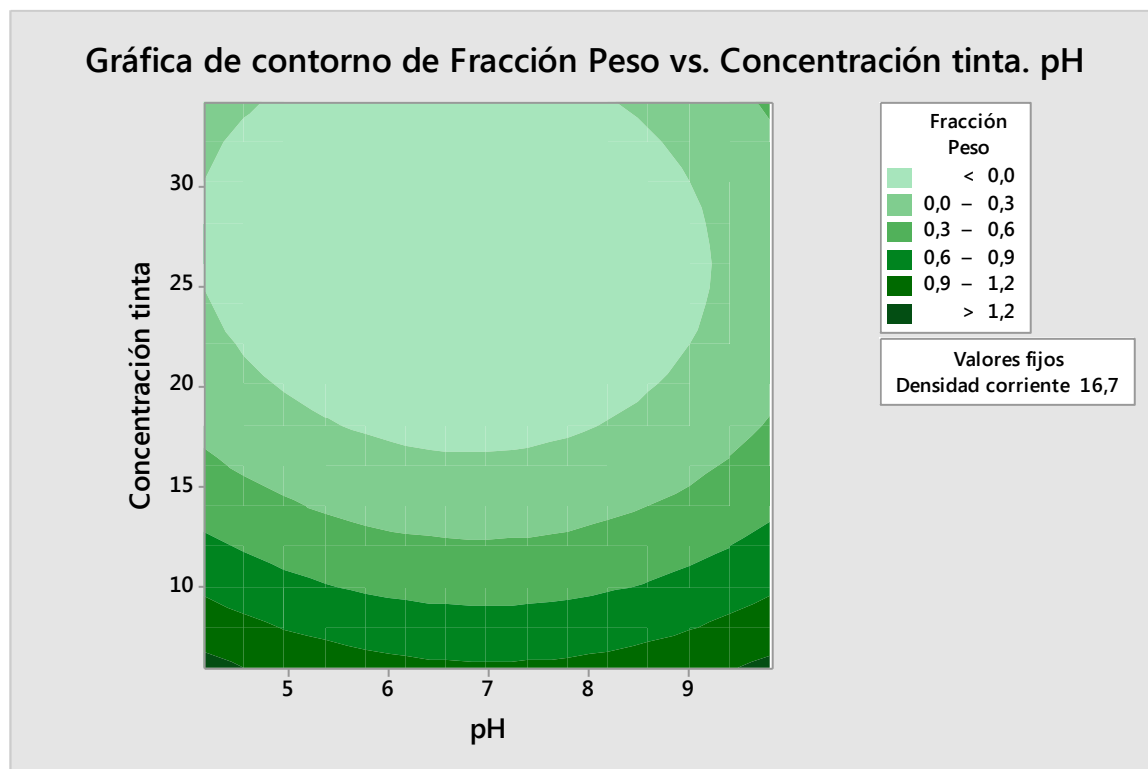


Figura 2D. Superficie de contorno de la fracción de la magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 16.7 A/cm^2 .

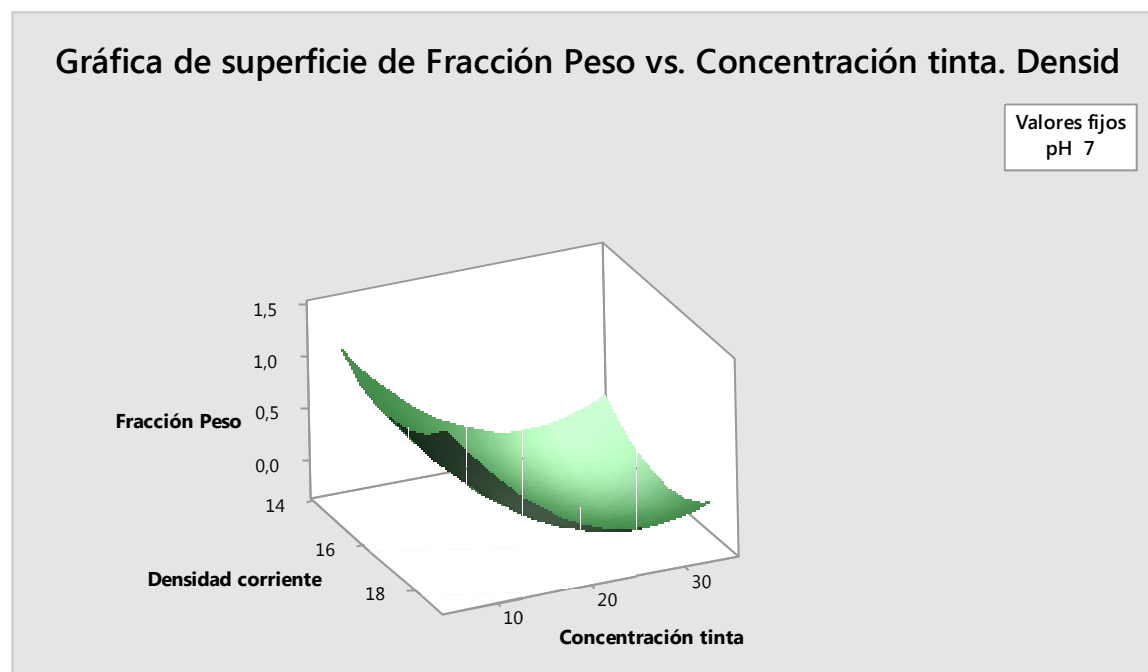


Figura 3D. Superficie de respuesta de la fracción de la magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH de 7.

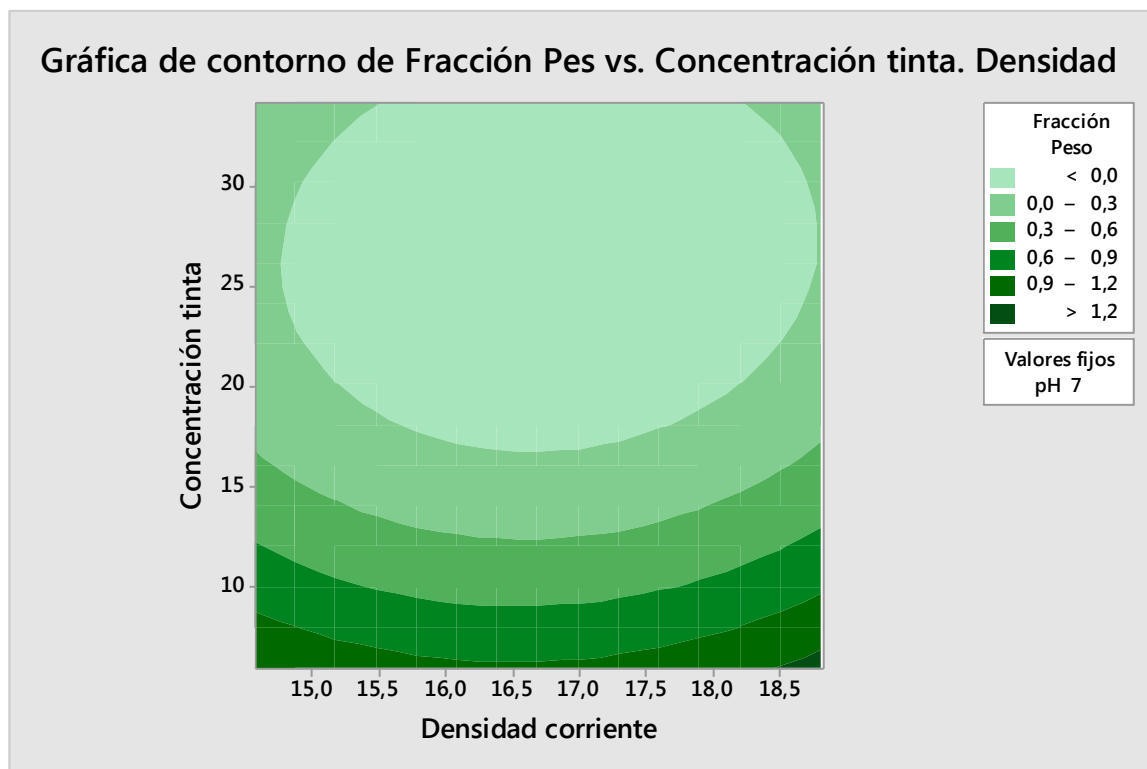


Figura 4D. Superficie de contorno de la fracción de la magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH de 7.

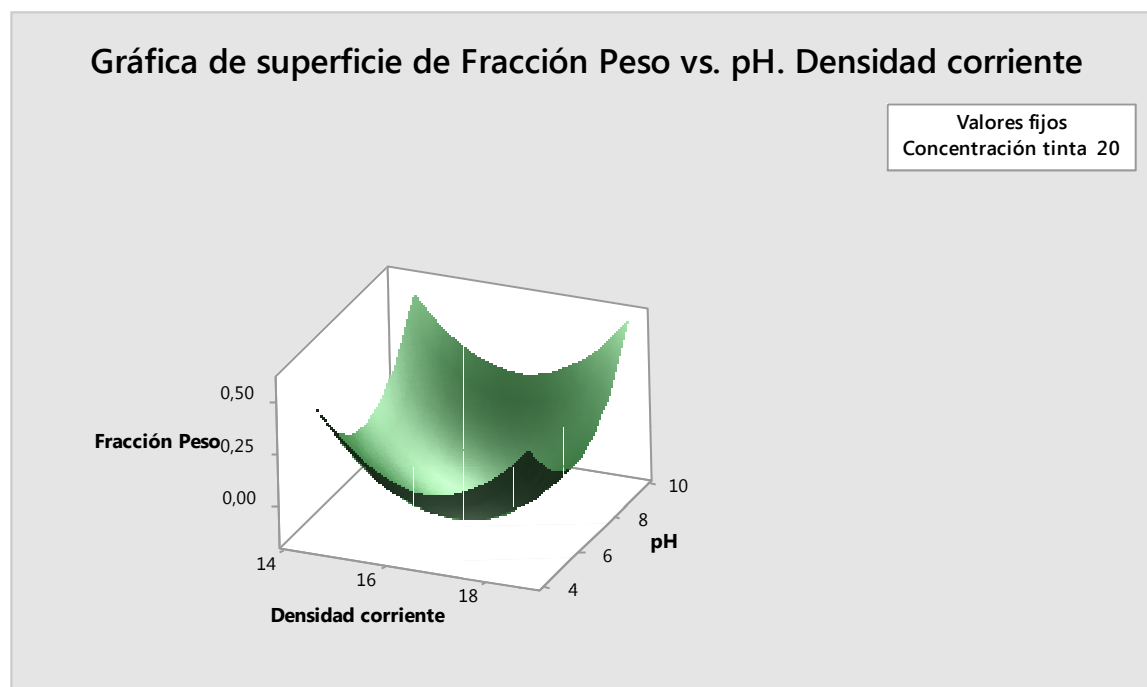


Figura 5D. Superficie de respuesta de la fracción de la magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de 20% Vol_{tinta}/Vol_{sol}.

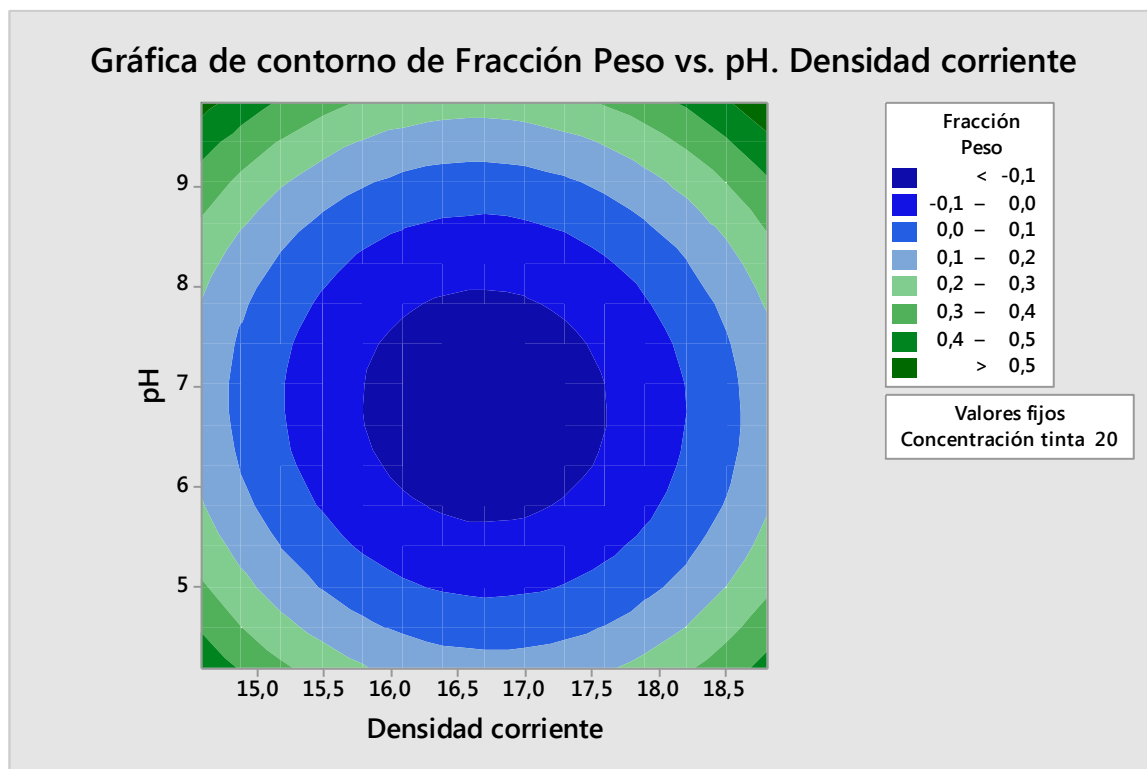


Figura 6D. Superficie de contorno de la fracción de la magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de 20% $\text{Vol}_{\text{tinta}}/\text{Vol}_{\text{sol}}$.

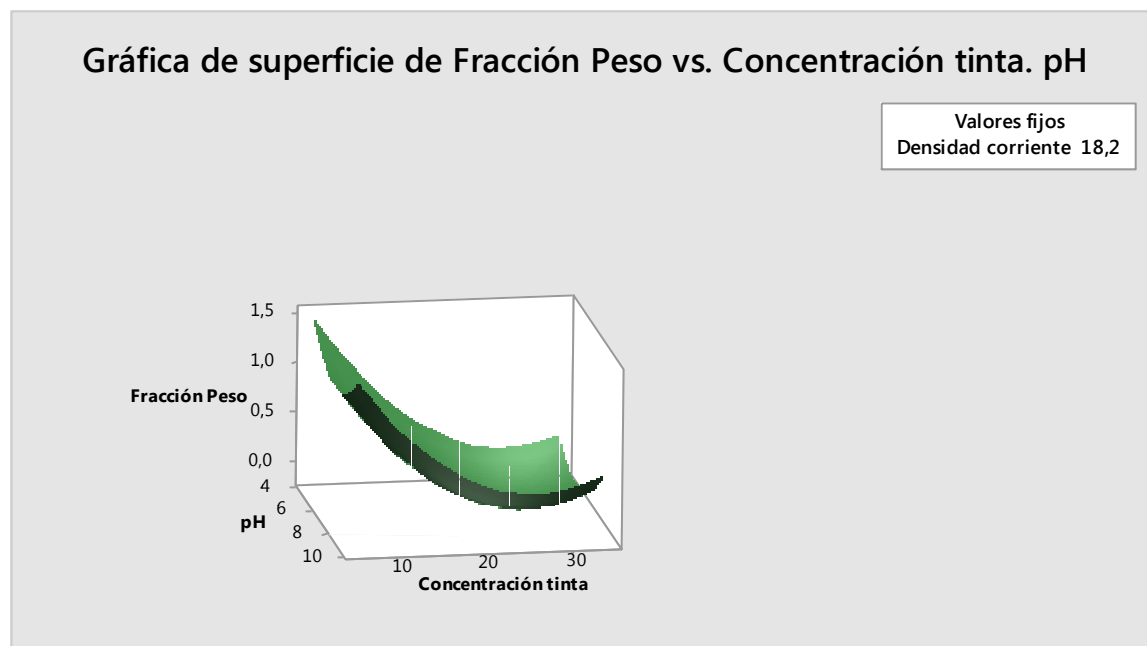


Figura 7D. Superficie de respuesta de la fracción de la magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 18.2 A/cm^2 .

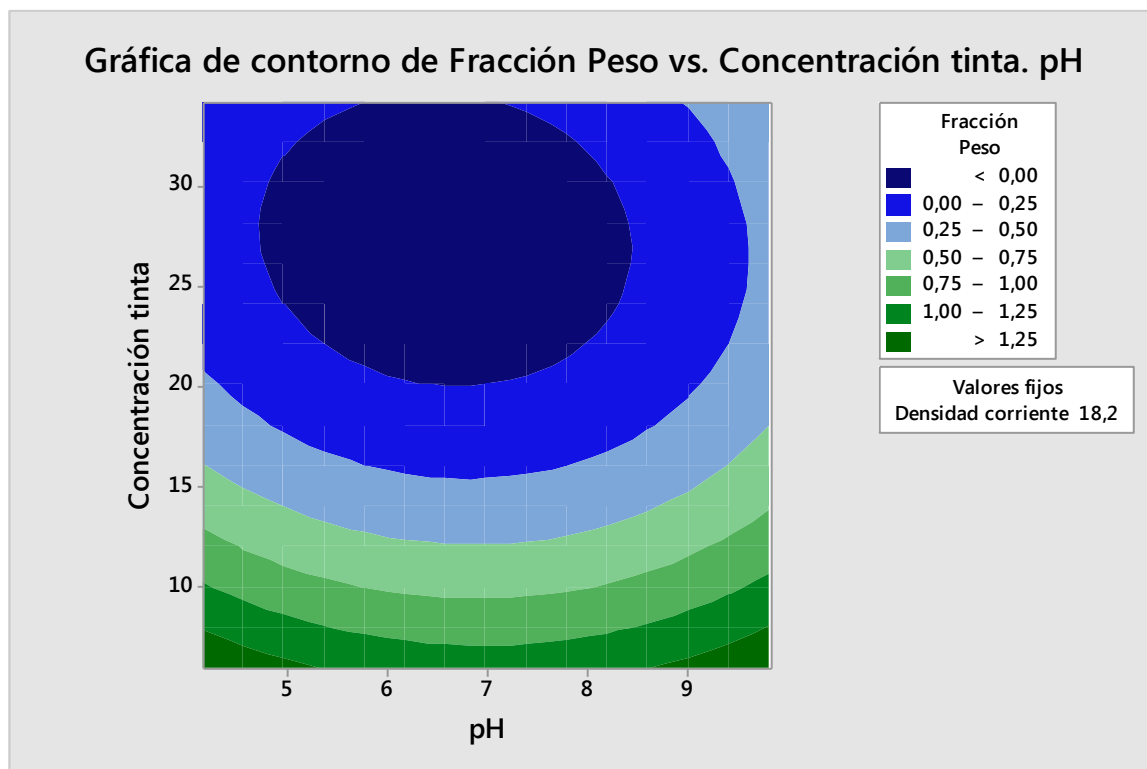


Figura 8D. Superficie de contorno de la fracción de la magnetita en función del pH y la concentración de tinta para una densidad de corriente de 18.2 A/cm^2 .

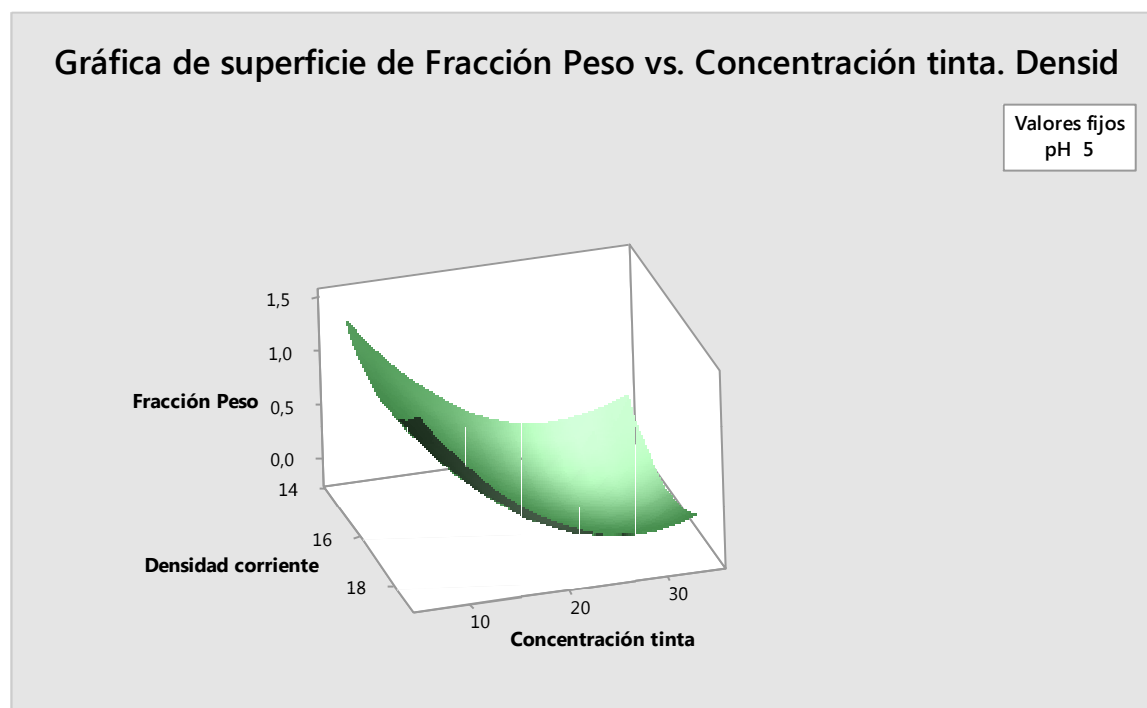


Figura 9D. Superficie de respuesta de la fracción de la magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH de 5.

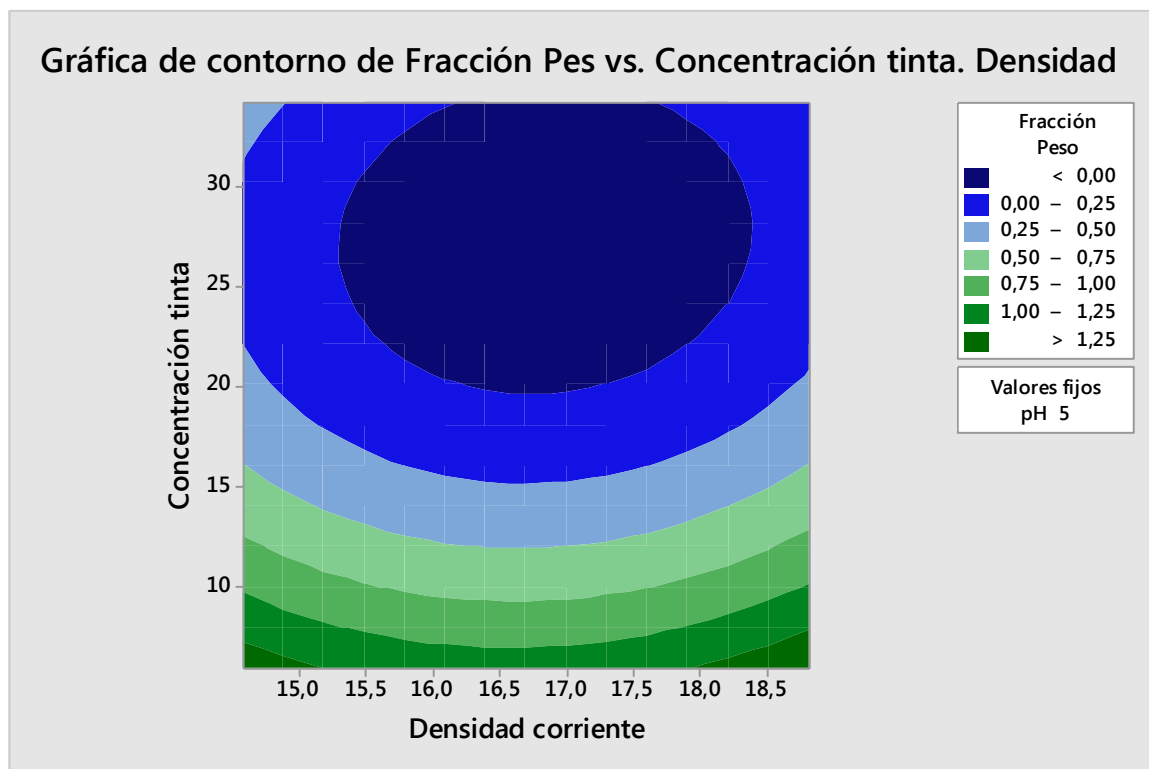


Figura 10D. Superficie de contorno de la fracción de la magnetita en función de la concentración de tinta y la densidad de corriente para un pH de 5.

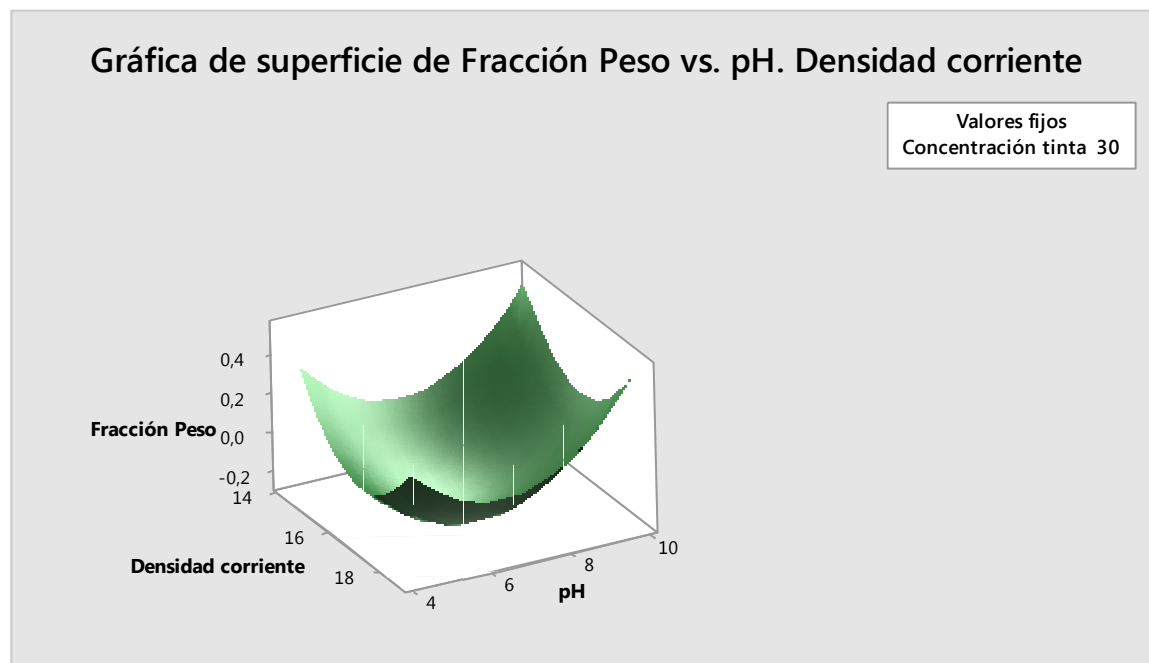


Figura 11D. Superficie de respuesta de la fracción de la magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de tinta de 30% $\text{Vol}_{\text{tinta}}/\text{Vol}_{\text{sol}}$.

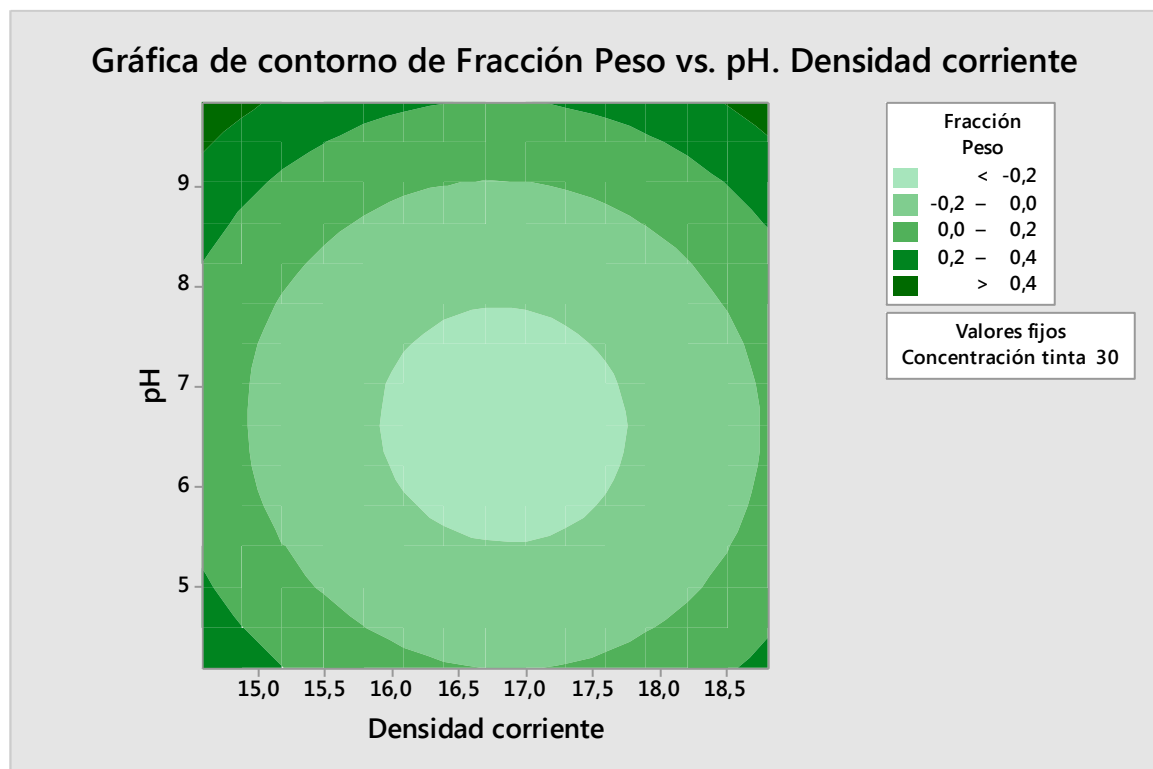


Figura 12D. Superficie de contorno de la fracción de la magnetita en función del pH y la densidad de corriente para una concentración de tinta de 30% $\text{Vol}_{\text{tinta}}/\text{Vol}_{\text{sol}}$.

ANEXO E. RESULTADOS DEL ZETASIZER

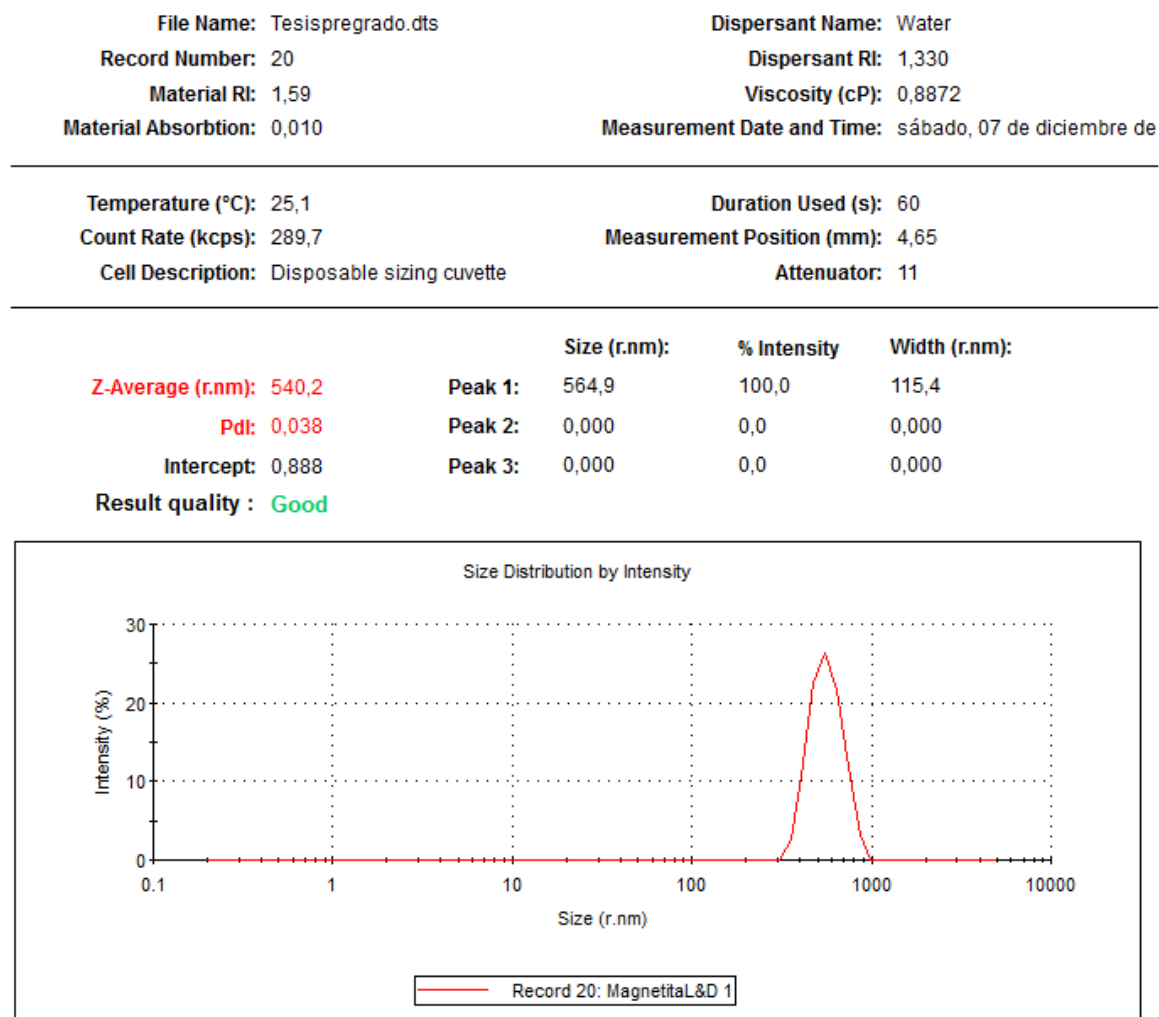


Figura 1E. Diámetro obtenido para la muestra 5.

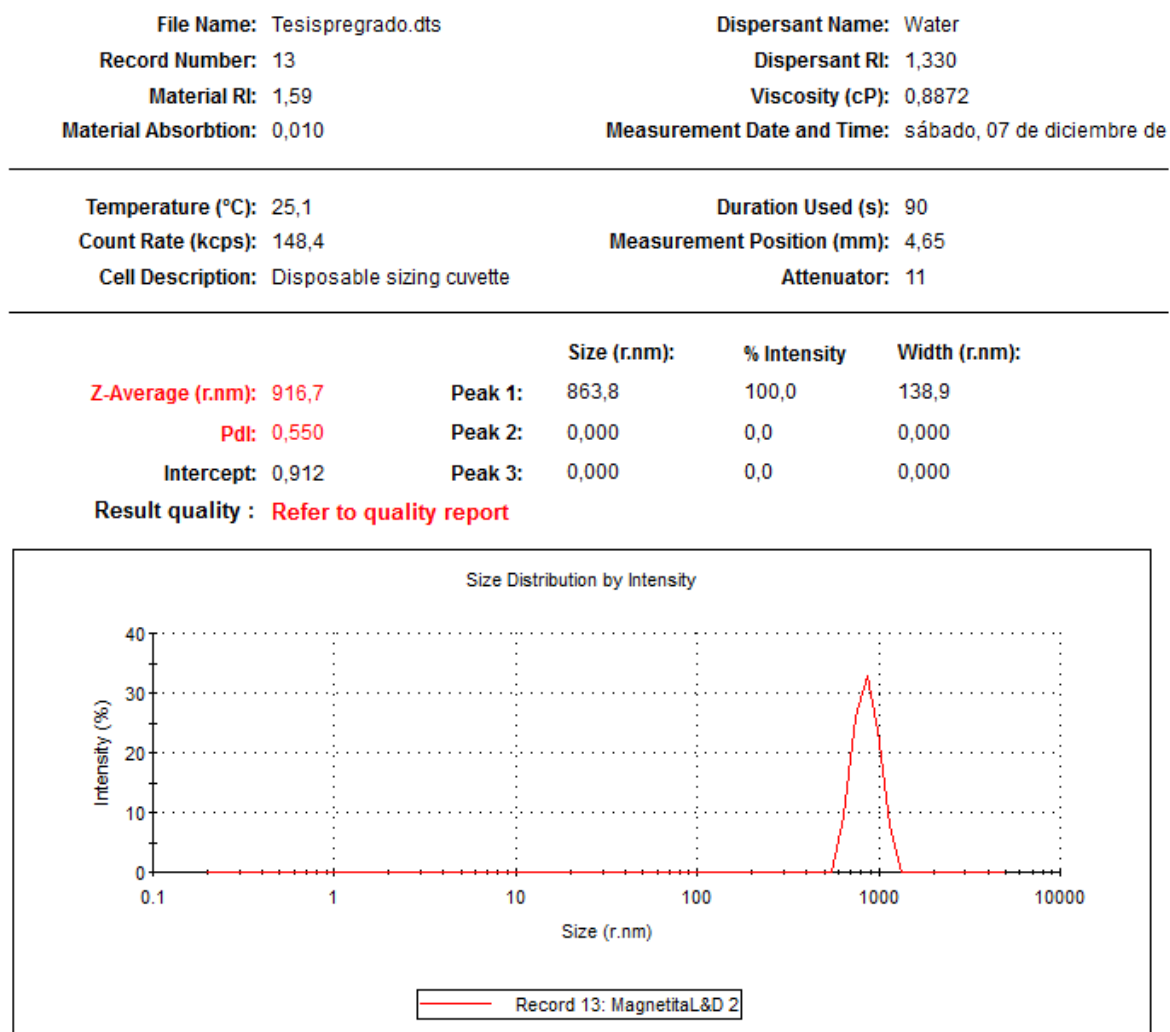


Figura 2E. Diámetro obtenido para la muestra 6.

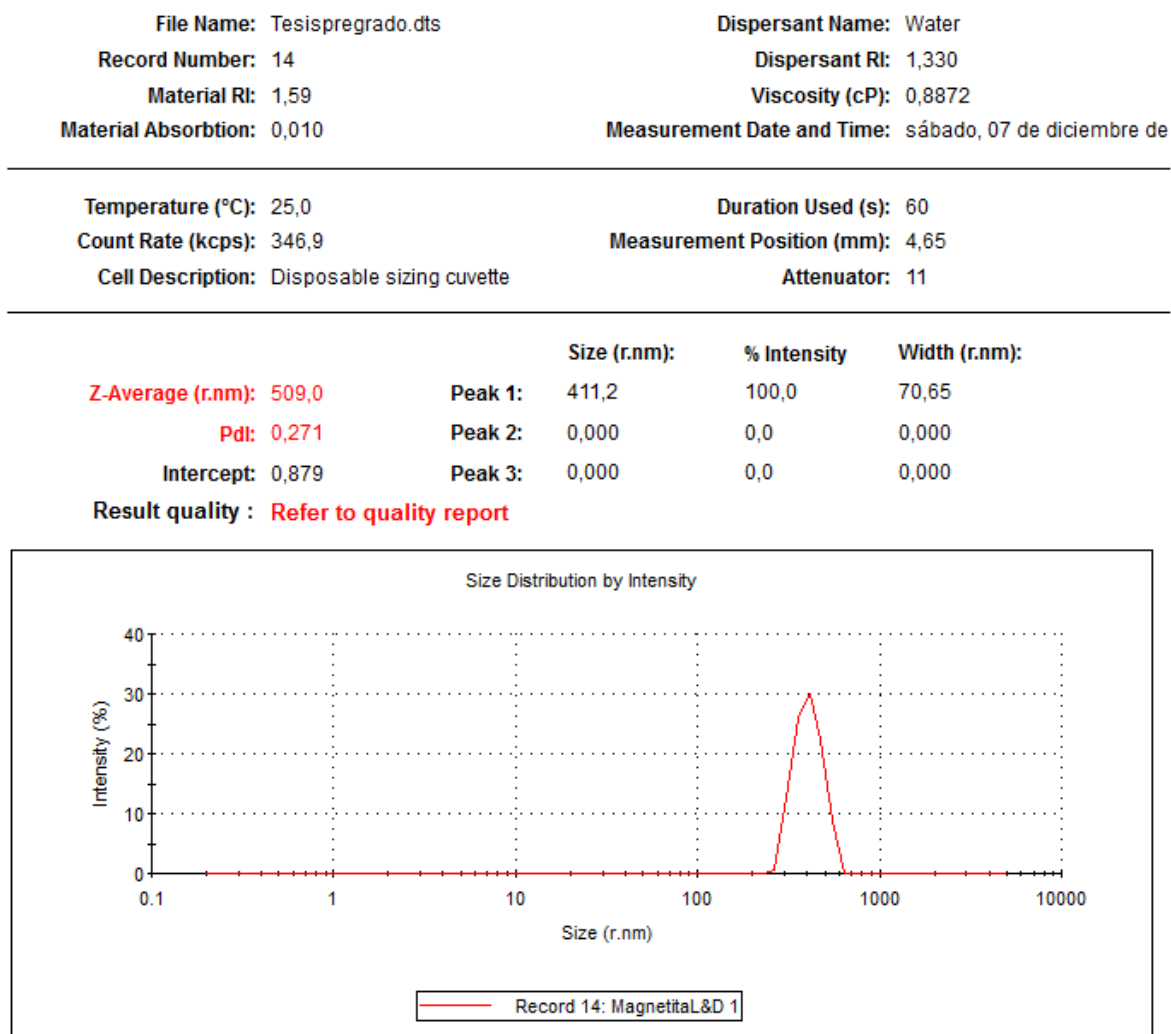


Figura 3E. Diámetro obtenido para la muestra 7.

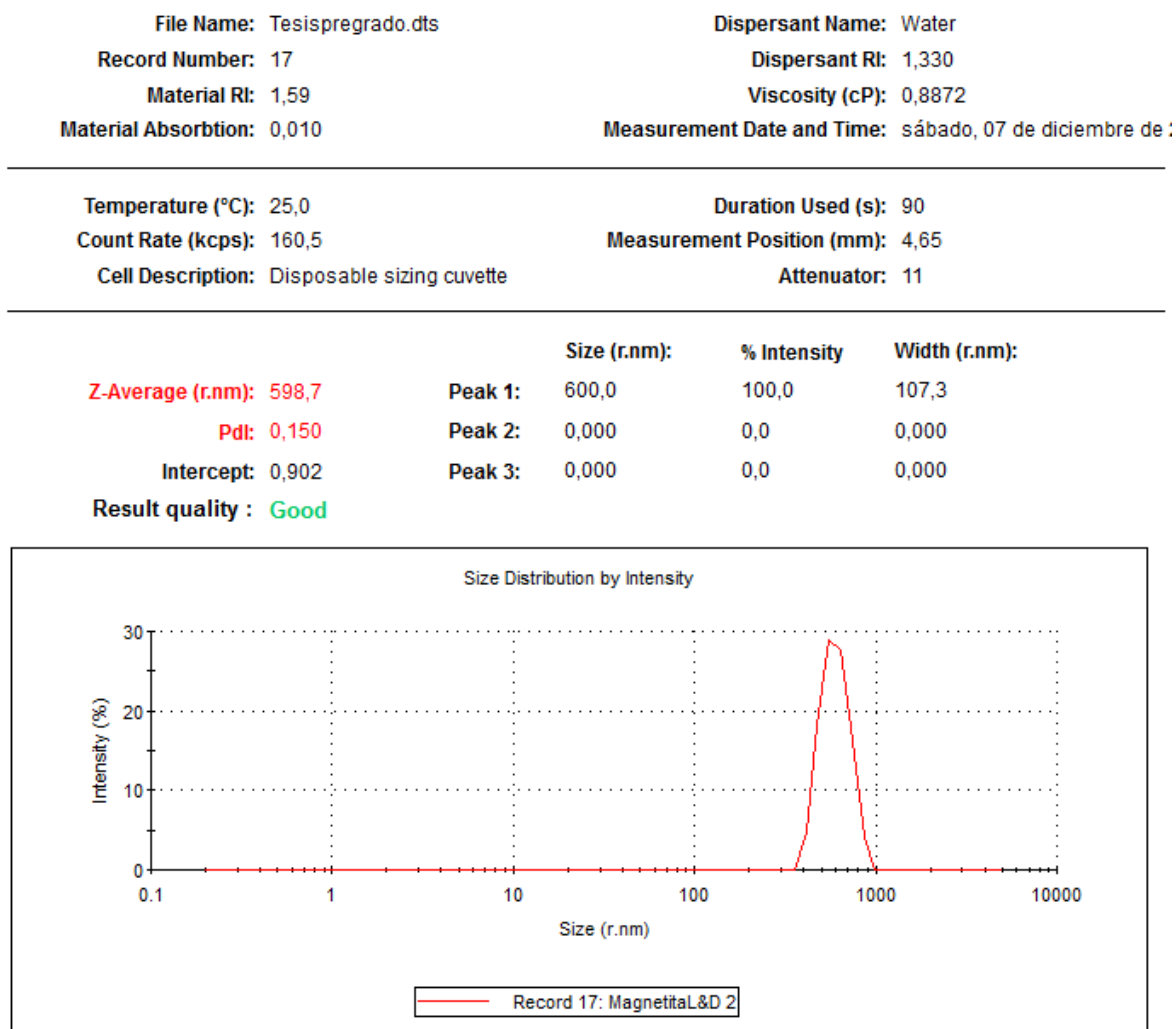


Figura 4E. Diámetro obtenido para la muestra 8.

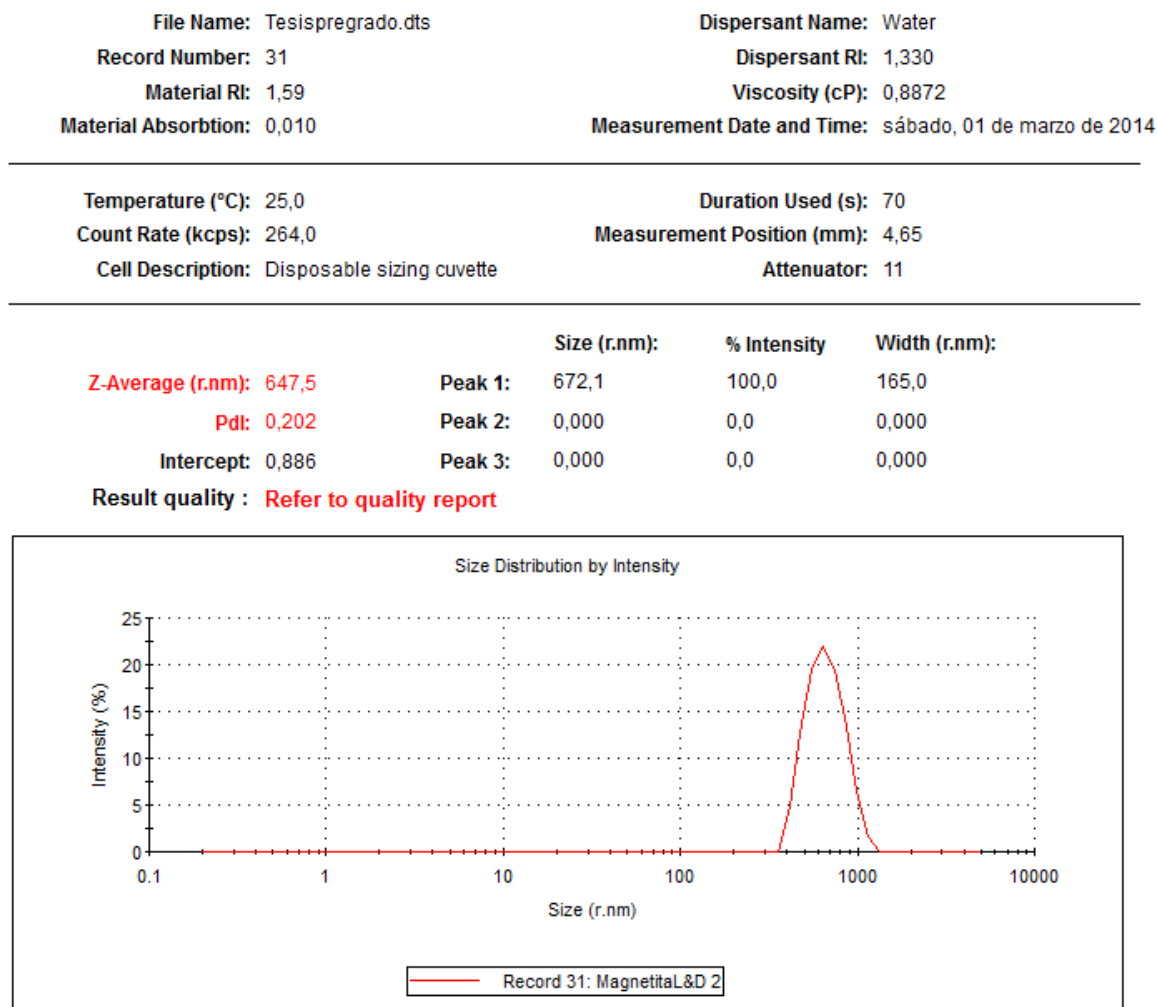


Figura 5E. Diámetro obtenido para la muestra 15.