

OBTENCION DE NANOPARTICULAS DE OXIDO DE HIERRO PROCEDENTE DE VIRUTA CON TECNOLOGIA BOTTOM – UP

OBTAINING IRON OXIDE NANOPARTICLES FROM CHIP WITH BOTTOM-UP TECHNOLOGY

Torres Espada Juan Simón ¹

¹Universidad San Francisco Xavier de Chuquisaca - Facultad de Ingeniería Sucre – Bolivia

Email: torresespada@gmail.com

Recibido abril 15, 2020; Aceptado junio 10, 2020

Resumen

La industria metalmeccánica ha llegado a convertirse en una de las principales actividades económicas del mundo, sin embargo, genera anualmente toneladas de virutas de hierro en la fabricación de piezas y partes metálicas. Esta viruta al estar mezclada con fluidos de corte se constituye en desperdicio y contamina el medio ambiente.

Esta investigación muestra los resultados del reciclado de viruta de hierro fundido y su transformación en nanopartículas de óxido de hierro mediante tecnología bottom-up, por vía electroquímica. Las micropartículas de hierro de 45 µm obtenidas por triturado y tamizado fueron compactadas, en troqueles a alta presión para la obtención de barras conductoras, instaladas de ánodo, como cátodo se usaron placas de acero inoxidable, en una cuba electrolítica con solución de agua destilada y sulfato de hierro, entre

ambos se aplicó corriente eléctrica continua, produciendo una deposición de nanopartículas de óxido de hierro en el cátodo.

Las nanopartículas obtenidas tienen un contenido de hierro de 99.43 %, un tamaño en el rango de 40 y 200 nanómetros, de forma redondeada y regular, fueron aplicadas en la remediación de aguas contaminadas con metales pesados provenientes de ingenios mineros, se pudo remover cadmio en un porcentaje de 84,27 luego el plomo en un porcentaje de 4,42 y el zinc en un porcentaje de 92,74.

Estas nanopartículas de óxido de hierro debido a sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas tienen múltiples aplicaciones, especialmente en la remediación de aguas y suelos contaminados por su bajo costo.

Palabras clave: viruta, reciclado, bottom-up, deposición electroquímica, nanopartículas de óxido de hierro.

Abstract

The metalworking industry has become one of the world's leading economic activities, however, annually it generates tons of iron chips in the pieces and metal parts manufacture. This chip is considered as waste and pollutes the environment when being mixed with cutting fluids.

This research shows the results of cast iron chip recycling and its transformation into iron oxide nanoparticles using of bottom-up technology by electrochemical means. The iron microparticles of 45 μm obtained by crushing and sieving were compacted in high pressure dies for getting conductive bars installed with anode; as cathode, stainless steel plates were used in an electrolytic tank with distilled water solution and iron sulfate. Between them, continuous electric current was applied producing a deposition of iron oxide nanoparticles in the cathode.

Nanoparticles obtained have an iron content of 99.43%, a size in the range of 40 and 200 nanometers, rounded and regular shape. They were applied in the remediation of contaminated water with heavy metals from mining mills. It was possible to remove

cadmium in a percentage of 84.27 then lead in a percentage of 4.42 and zinc in a percentage of 92.74.

These iron oxide nanoparticles due to their optical, magnetic, electrical and catalytic properties have multiple applications, especially in the remediation of contaminated waters and soils because of their low cost.

Keywords: Chip, recycling, bottom-up, electrochemical deposition, iron oxide nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

La industria metalmecánica utiliza para la fabricación de piezas y partes metálicas el proceso de mecanizado por arranque de viruta, que produce una gran cantidad de desperdicio en la transformación de materiales metálicos en productos terminados, el material es arrancado o cortado con una herramienta de corte (Tschätsch, 2009).

El proceso de mecanizado está bastante extendido sin embargo el aprovechamiento del material es bajo, ya que las dimensiones de la pieza en bruto o lingote deben corresponder a medidas mayores a la pieza a fabricar. Cuando se comparan los pesos de

la pieza terminada y de la pieza en bruto, se puede observar que entre el 40 al 80 % del peso del lingote se elimina en viruta dependiendo de la forma de la pieza. (Tschätsch, 2009). La productividad del proceso de transformación por mecanizado está en relación directa con la producción de la viruta, por lo tanto, a mayor producción de piezas se tiene una mayor producción y volumen de viruta.

El mecanizado por arranque de viruta ha sido un componente importante de la fabricación mundial del siglo XX y lo seguirá siendo en el siglo XXI, esto lo confirma la creciente demanda y producción de máquinas y herramientas para este proceso en la última década. De hecho, ambos aspectos representan un componente importante del producto interno bruto de un país y es un indicador del bienestar de la economía de un estado (ICEX, 2013).

En la actualidad la demanda del mercado exige la producción industrial en masa para lo cual se han desarrollado máquinas de control numérico computarizado (CNC), que permiten una mayor producción de piezas en un menor tiempo y por lo tanto también la generación de mayor volumen de viruta

(Martínez, 2008).

Otro factor importante a considerar es que, en el proceso de mecanizado por arranque de viruta, se utiliza fluidos de corte tales como aceites de corte o taladrinas, para refrigeración y lubricación del proceso, que se mezclan con la viruta, si no son tratados por centrifugación u otros métodos normalmente contienen de 20 a 30 % de fluido de corte, por lo cual puede ser considerado como residuo peligroso si llega al suelo o se vierte en los vertederos (IHOBE, 2012).

La viruta de hierro fundido procedente del proceso de mecanizado es un desperdicio y contamina el medio ambiente, pero podría ser valorizado mediante la conversión en una fuente potencial para la generación de nanopartículas para la remediación de aguas y suelos contaminados.

El proceso de reutilización de la viruta de hierro fundido, abre las posibilidades de obtener nano partículas de óxido hierro con alto valor agregado para diferentes aplicaciones en nanotecnología, además que en su procesamiento pueden obtenerse subproductos para diversas aplicaciones.

Proponemos producir nanopartículas de

óxido de hierro a través del método bottom-up con características de talla, propiedades físicas y químicas que permitan su aplicación económica y competitiva, en el campo de la remediación de aguas contaminadas, que permitirá la reducción de la contaminación ambiental.

En la presente investigación se realizó el reciclado de la viruta de hierro fundido mediante la tecnología bottom-up obteniéndose nanopartículas de óxido de hierro para diferentes aplicaciones en nanotecnología, especialmente en la remediación de aguas y suelos contaminados, además que en su procesamiento pueden obtenerse subproductos para diversas aplicaciones. Así mismo se estableció el procedimiento óptimo de transformación de viruta de hierro fundido procedente del mecanizado en nanopolvo de óxido de hierro, por vía electroquímica.

Se realizaron los ensayos y pruebas adecuadas para la caracterización y verificación de la calidad de las nanopartículas obtenidas. Finalmente, se evaluó la eficiencia del proceso en la producción y su posibilidad de escalamiento a nivel industrial.

MÉTODO Y MATERIALES

La metodología aplicada para la obtención de nanopolvo de óxido de hierro fue la tecnología bottom-up por vía electroquímica en una cuba electrolítica con una solución de agua destilada y sulfato de hierro, entre el cátodo (placa de acero inoxidable) y ánodo (barra conductora de micropartículas de hierro de 45 μm compactado) se aplicó corriente eléctrica con una tensión en corriente continua, dando lugar a una deposición y acumulación de nanopartículas de óxido de hierro en las placas del cátodo y en el fondo de la cuba.

Producción de nanopartículas de óxido de hierro

Se usó micropartículas de hierro de 45 μm obtenidas por triturado y tamizado con tecnología top-down a partir de viruta de hierro fundido, la que fue recolectada de empresas metalmecánicas y rectificadoras del medio. El tamaño y la forma de la viruta de hierro fundido es muy variado, su característica principal es la de ser fraccionada y discontinua en tamaños entre 1 a 15 mm, y ángulos de torsión de 0 a 180 grados con una consistencia frágil.



Figura 1. Tamiz de malla MESH 325 para la obtención de polvo fino de hierro de 45 μm (Fuente: producción propia)

La preparación de polvo fino de hierro de 45 μm consistió en realizar una selección minuciosa para evitar la presencia de materiales extraños para lo cual se utilizó electroimanes que permiten seleccionar solo lo metálico.

Una vez clasificadas las micropartículas de hierro de 45 μm se procedió a la compactación en troqueles de acero SAE 1045 tratados térmicamente, contruidos especialmente para este propósito, se relleno los troqueles con polvo fino de hierro de 45 μm , al cual se sumergió un hilo conductor de cobre para facilitar la conexión eléctrica. En una prensa hidráulica el polvo fino de hierro fue comprimido a una presión de 200 Bar, para la obtención de barras conductoras o ánodos de sección circular con un diámetro de 17 mm y 50 mm de longitud, como se muestra en la Fig.2



Figura 2a. Troqueles de acero SAE 1020



Figura 2b. Barras conductoras obtenidas por compresión

(Fuente: producción propia)

Las características de la prensa hidráulica (Fig.3) son:

Presión de trabajo máx.: 400 bares

Diámetro externo del pistón: 90 mm

Accionamiento de la bomba hidráulica con motor eléctrico:

Potencia del motor: 3.5 kW

Recorrido útil: 300 mm



Figura 3. Prensa hidráulica para compresión del polvo fino de hierro en los troqueles de acero SAE 1045 (Fuente: producción propia)

Como cátodo se utilizaron láminas de acero inoxidable AISI 316 de dimensiones 5x5 cm, y 1.5 mm de espesor. Se construyó una cuba de vidrio de dimensiones 370x150x110 mm en la que se armaron 14 cátodos y 12 ánodos con una distancia entre los mismos de 1 cm de forma alternada.



Figura 4. Cuba electrolítica de 370x150x110 mm (Fuente: producción propia)

Como electrolito se usó una solución de 16 gr. Sulfato de amonio ferroso (sal de Mohr) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por litro de agua destilada (H_2O).

El circuito eléctrico se instaló con una fuente de alimentación o transformador monofásico con relación de 220/12 V de corriente alterna a corriente continua e interruptor de paso.

Después de un periodo de aplicación de 10

horas se contabilizó la producción de 50 gr. con un rendimiento promedio de 5,0 gr/Hr.

Recolección de nanopartículas de óxido de hierro

Una vez terminada cada prueba se procedió al secado de los cátodos en una estufa eléctrica a temperatura de 100°C posteriormente se rasparon los cátodos con una paleta en un recipiente con base magnética, las nanopartículas de óxido de hierro quedaron atrapadas también en la base del recipiente procediéndose de la misma manera.



Figura 5. Deposición y acumulación de nanopartículas de óxido de hierro en las placas del cátodo y en el fondo de la cuba.
(Fuente: producción propia)

Determinación de la composición de las nanopartículas de óxido de hierro

Los componentes presentes en las muestras de nanopartículas de óxido de hierro fueron determinados mediante el método de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) en un equipo de las siguientes características: Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X Nombre del equipo: X-RAYFLUORECENCE SPECTROMETER, MARCA ELVAX Modelo: CEP-01AAEC412131001 Marca Proespector LE se opera mediante iPaQ integrada, con software en ambiente Windows con señales tanto luminosas como auditivas.

Determinación del tamaño de las nanopartículas de hierro

La determinación del tamaño de las nanopartículas de óxido de hierro se realizó en un equipo de las siguientes características:

Microscopio electrónico de barrido; Scanning Electron Microscope (SEM)

Marca del instrumento de medida: JEOL (field emission cannon JSM 7900f)

Capacidad de aumentos: 500X a 200000X en

ampliación de la imagen

Detector: Upper Electron Detector (UED);
tensión de aceleración i.e. 1.00 kV

Mode Gb = Electron type

El procedimiento experimental seguido para este proceso consistió en:

Preparación de la muestra con los siguientes pasos:

1. Deposición de los polvos a observar en pequeñas placas de silicona recubiertas de oro.
2. Eliminación de grumos y exceso de polvo soplando aire con una pipeta.
3. Metalización de los polvos con 15 nm de oro para repararlos y evitar la contaminación de la cámara del microscopio.

RESULTADOS

Las nanopartículas de óxido de hierro fueron obtenidas mediante el proceso electroquímico a partir de micro partículas de 45 μm de viruta procedente del proceso de mecanizado.

En el proceso electroquímico se determinó que la producción y el rendimiento mejoran sustancialmente al aumentar el número de electrodos y la tensión aplicada entre los

mismos, alcanzándose una producción de 50 gr en un tiempo de 10 Hr. con un rendimiento de 5,0 gr/Hr.

Los componentes presentes en las muestras de nanopartículas de óxido de hierro fueron determinados mediante el método de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Los resultados obtenidos se detallan en la Fig. 6.

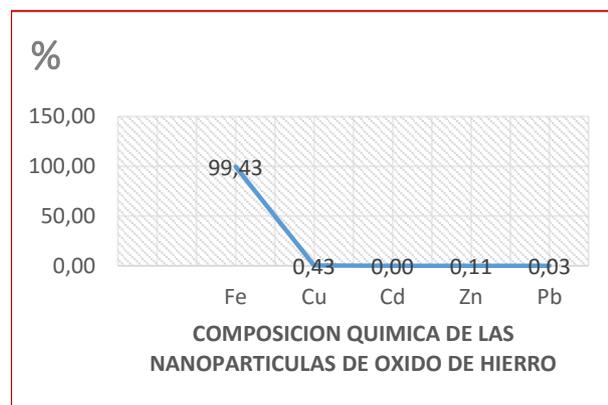


Figura 6. Composición química de nanopartículas de óxido de hierro.

(Fuente: producción propia)

El contenido de hierro es de 99,43 %, el resto de los componentes es próximo a cero.

El tamaño de las nanopartículas se determinó en un Microscopio electrónico de barrido (SEM) de 100000X de aumento se observaron nanopartículas con una morfología regular, en forma de esferas que

se distribuyen regularmente sobre la superficie con una talla de 40 a 200 nanómetros.

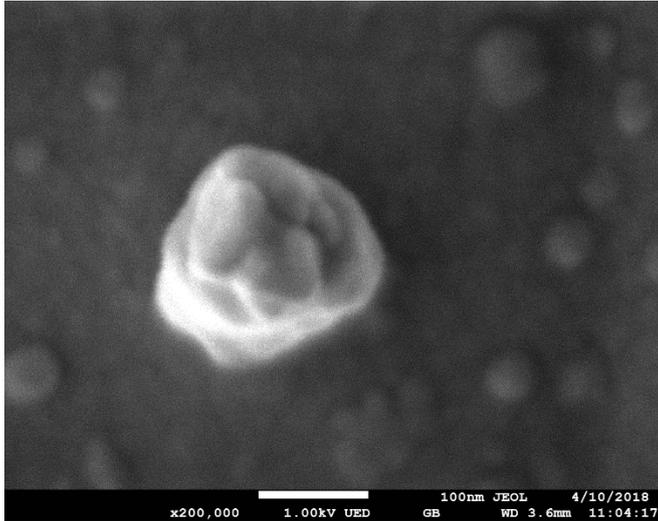


Figura 7. Imagen de nanopartículas de óxido de hierro observadas con aumento de 200.000X (Fuente: Lab. Nanomateriales Uni. La Salle - Francia)

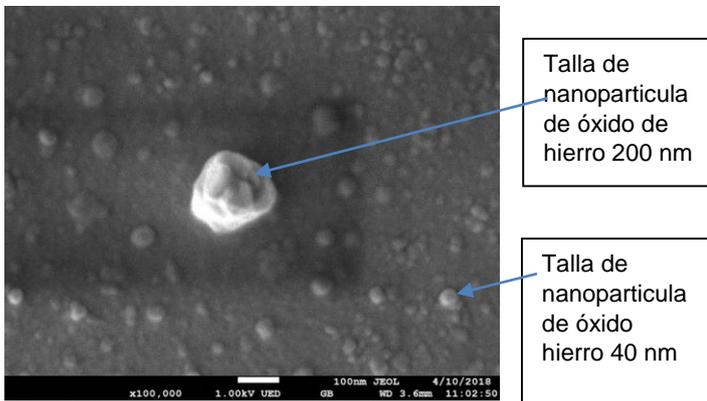


Figura 8. Imagen de nanopartículas de óxido de hierro observadas con aumento de 100.000X (Fuente: Lab. Nanomateriales Uni. La Salle - Francia)

Según el trabajo de investigación titulado “Tratamiento de aguas contaminadas procedente de los ingenios mineros utilizando nanopartículas de hierro” (Ayaviri, 2019), en el cual se aplicaron las nanopartículas obtenidas, se pudo remover uno de los metales más pesados como el cadmio en un porcentaje de 84,27 luego el plomo en un porcentaje de 4,42 y el zinc en un porcentaje de 92,74 y cuyo resultado se muestra en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1 Resultados de remoción de metales (Ayaviri, 2019)

METALES	MUESTRA INICIAL en mg/lt	MUESTRA TRATADA en mg/lt	TRATAMIENTO	% DE REMOCIÓN	Valores Maximos Admisibles mg/lt (*)
PLOMO	0.871	0.83	P7	4.42%	0.1
CADMIO	30.48	4.79	P8	84.27%	0.005
ZINC	613.9	44.55	P7	92.74%	0.2
COBRE	20.13	27.57	P7	-36.95%	1
HIERRO	253.32	182.76	P3	27.86%	1

Estos resultados nos muestran que las nanopartículas de óxido de hierro, son aptas y eficientes para la remediación de aguas contaminadas por metales pesados procedentes de ingenios mineros existentes en diferentes zonas mineras de Bolivia.

Por otra parte, algunos autores indican que las nanopartículas de hierro no ejercen efectos tóxicos en la comunidad bacteriana acuática de ríos (Gheju, 2017).

DISCUSIÓN

Los resultados de la investigación experimental indican que las nanopartículas obtenidas tienen un contenido de óxido de hierro de 99,43 % con ausencia de metales pesados y un tamaño que está en el rango entre 40 y 200 nanómetros con una morfología regular en forma de esfera distribuidas regularmente sobre la superficie especialmente los de 40 nm, estas características permiten su aplicación en el campo de la remediación de aguas residuales industriales contaminadas con cromo, mercurio, arsénico, vanadio y otros metales pesados.

En el artículo Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films (S.S. Kulkarni, 2003) se detalla la obtención por electrodeposición de una película delgada de óxido de hierro nanocristalino sobre sustrato de acero inoxidable a partir de un baño de sulfato alcalino, como ánodo se utilizó grafito puro. En el presente proyecto se siguió el mismo procedimiento con la diferencia de que el material de origen es viruta metálica de hierro fundido procedente del mecanizado de piezas, considerado como desperdicio

contaminante.

La utilización de nanomateriales de óxido de hierro ha recibido mucha atención debido a su propiedad única, como alta relación de área de superficie a volumen, modificabilidad de la superficie, excelentes propiedades magnéticas y gran biocompatibilidad. Los nanomateriales de óxido de hierro son nanosorbentes eficientes para metales pesados y orgánicos contaminantes son las aplicaciones más atractivas y exitosas (Xu, 2012).

La remediación de aguas contaminadas por metales pesados procedente de ingenios mineros a través de nanopartículas de óxido de hierro obtenidas a partir de viruta de hierro, en la presente investigación se constituye en potencial recurso en la protección del medio ambiente.

Del análisis de costo de producción de nanopartículas de óxido de hierro a partir de viruta de hierro fundido se evidencia que en comparación al producto importado es muy conveniente en términos de costo-beneficio debido a que alcanza a un 30 % menos del precio internacional nanopartículas (\$86/100g) (US Research Nanomaterials, Inc., 2017).

Por otra parte, con la producción de nanopartículas de óxido de hierro a partir de viruta de hierro fundido es posible reducir la cantidad de viruta a nivel departamental y nacional.

CONCLUSIONES

Mediante la presente investigación se logró obtener nanopartículas de hierro con talla comprendida entre 40 y 200 nanómetros y pureza de 99,43 % utilizando la tecnología bottom-up conseguido con equipo diseñado y construido específicamente para este propósito, la metodología desarrollada permite una producción competitiva y factible de escalamiento a gran escala con costos muy accesibles.

El aporte de la investigación radica fundamentalmente en la obtención de nanopartículas de óxido de hierro a partir de viruta de hierro fundido, que puede ser aplicado en la remediación de aguas contaminadas con metales pesados especialmente en las zonas en las que existe explotación minera en Bolivia.

AGRADECIMIENTOS: al Dr. Víctor Acha y los laboratorios de la universidad La Salle Francia por la colaboración en el análisis de las muestras de nanopartículas de hierro

obtenidas. Al Ing. Gonzalo Benito Pérez Serrudo Director de Ingeniería Química y sus colaboradores.

BIBLIOGRAFIA

1. AMBIENTE, M. D. (2015). *MMAyA/VAPSB/DGGIRS/ Programa Plurinacional de Gestión Integral de Residuos Sólidos/2011-2015*. LA PAZ.
2. Ayaviri, A. (2019). *TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS PROCEDENTE DE LOS INGENIOS MINEROS UTILIZANDO NANO PARTÍCULAS DE HIERRO*. Sucre.
3. BANCO MUNDIAL. (2016). *A Global Review of solid waste Management*, 1-3.
4. Bhada-Tata, D. H. (2012). *WHAT A WASTE A Global Review of Solid Waste Management. Urban Development Series - The World Bank*, 19-21.
5. Bhateria, R. (2019). *A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. Journal of Water Process Engineering*, 1-10.

6. Biswas, A. (2020). Synthesis of Highly Magnetic Iron Oxide Nanomaterials from Waste Iron by One-step Approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-29.
7. C. Pascal, J. L. (1999). Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior. *American Chemical Society*, 141-147.
8. Cao, W. (2016). *Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling*. Recuperado el 2017, de <http://www.ssnano.com>, wcao@ssnano.com.
9. Conde, P. (2018). *Tratamiento experimental de aguas contaminadas por cromo (VI) mediante el uso de partículas de hierro obtenidas del reciclaje de viruta por la tecnología top down*. Sucre: UMSFXCH.
10. Devotta, A. (2015). Quantitative characterization of chip morphology using computed tomography in orthogonal turning process. *CIRP Conference Intelligent computation in manufacturing Engineering*, 299-304.
11. Donya Ramimoghadam, S. B. (29 May 2014). Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 227-229.
12. Fouda, M. F. (2012). Synthesis and Characterization of Nanosized Fe₂O₃ Pigments. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 3-12.
13. Gheju, M. (2017). Decontamination of Hexavalent Chromium-Polluted Waters Significance of Metallic Iron Technology. *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants - Springer*, 210-230.
14. Gonçalves, J. R. (2016). The Soil and Groundwater Remediation with Zero Valent Iron Nanoparticles. *Procedia Engineering*, 1268–1275.
15. Guillermo, Q. M. (2012). *Gestión ambiental de residuos sólidos*. Latinas editores Ltda.
16. Hasany, S. F. (2012). Systematic Review of the Preparation Techniques

- of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 148-158.
17. ICEX. (2013). El mercado de la maquina herramienta en Argentina (ICEX. Oficina Económica y Comercial de la Embajada de España en Buenos Aires, 2013). *Notas sectoriales*, 10-13.
18. IHOBE Sociedad Pública Gestión ambiental. (Julio de 2012). www.ihobe.net. Recuperado el 2017
19. Jorge E. Muñoz, J. C. (9 May 2007). Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling. *Researchgate*, 946-950.
20. Lakshmanan, R. (2013). Effect of magnetic iron oxide nanoparticles in surface water treatment: Trace minerals and microbes. *Bioresource Technology*, 612-615.
21. R.A. Crane, T. S. (2011). Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. (E. B.V., Ed.) *Journal of Hazardous Materials*, 113-119.
22. Řehoř, J. (2016). Morphology of chip formation at orthogonal high speed milling of AISI H13. *Key Engineering Materials*, 45-50.
23. S.S. Kulkarni. (2003). Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 151–156.
24. T. Shahwana, *. S. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like. *Chemical Engineering Journal*, 259-260.
25. Tschätsch, H. (2009). *Applied Machining Technology*. 01309 Dresden: Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
26. US Research Nanomaterials, Inc. (2017). <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/594>. Obtenido de Service@us-nano.com.
27. Weile Yan, *. H.-L.-x. (2013). Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 63-64.

28. Wei-xian Zhang, D. W. (2006). Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. *REMEDIATION Spring 2006 - Wiley Periodicals, Inc.*, 7-12.
29. Xu, P. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment. *Science of the Total Environment* , 1–10.
30. Yan, W. (2013). Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 63-77.