Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Físicas
Unidad de Posgrado

Tratamiento de aguas contaminadas con el lubricante 10W30 utilizando bionanorremediadores magnéticos

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Estado Sólido

AUTOR

Yacu Vicente ALCA RAMOS

ASESOR

Dr. Juan Adrián RAMOS GUIVAR

Dr. Edson PASSAMANI CAETANO (Coasesor)

Lima, Perú

2025



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Alca, Y. (2025). *Tratamiento de aguas contaminadas con el lubricante 10W30 utilizando bionanorremediadores magnéticos*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Yacu Vicente Alca Ramos
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	46647937
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-2473-2658
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Juan Adrián Ramos Guivar
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	46209587
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-3293-7255
Datos de coasesor	
Nombres y apellidos	Edson Passamani Caetano
Tipo de documento de identidad	Pasaporte
Número de documento de identidad	BR / FW288046
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-1310-2749
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Chachi Rojas Ayala
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09934476

Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Silvia Marisel Espinoza Suárez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09993345
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Francisco Homero Sánchez
Tipo de documento	Pasaporte
Número de documento de identidad	AR / AAK181852
Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.3. Aplicaciones de la Física en Nanociencia y Nanotecnología de Materiales magnéticos.
Grupo de investigación	NANOTECH - Grupo de investigación de nanotecnología aplicada para biorremediación ambiental, energía, biomedicina y agricultura
Agencia de financiamiento	Proyecto Clean Nanomagnetic 177-2020 FONDECYT de PROCIENCIA
Ubicación geográfica de la investigación	Edificio: Laboratorio NANOTECH, Facultad de Postgrado de Ciencias Físicas de UNMSM. País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Callao Calle: Av. Venezuela 34, Lima 15081 Latitud: -12.05917 Longitud: -77.08128
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Marzo 2022 - octubre 2023
URL de disciplinas OCDE	2.10.01 Nano-materiales https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.10.01

UNMSM
Firmado digitalmente por SARANGO JULCA Douglas Donal FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 04.12.2025 07:14:57 -05:00

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAGISTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Siendo las 3:00 pm del 02 de octubre de 2025, en el salón 304 de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el Jurado de Tesis conformado por los siguientes docentes:

Dr. Chachi Rojas Ayala	(Presidente)
Mg. Silvia Marisel Espinoza Suárez	(Miembro interno)
Dr. Francisco Homero Sánchez	(Miembro externo)
Dr. Juan Adrián Ramos Guivar	(Asesor)

Se reunieron para la sustentación de la tesis titulada **"Tratamiento de aguas contaminadas con el lubricante 10W30 utilizando bionanorremediadores magnéticos"** presentada por el **Bach. Alca Ramos, Yacu Vicente** egresado del programa de posgrado de Maestría en Física con mención en Estado Sólido.

Concluida la sustentación, los miembros del Jurado de Tesis procedieron a formular sus preguntas que les fueron absueltas por el graduado; acto seguido se procedió con la evaluación correspondiente. En forma colegiada, el jurado asigno el calificativo:

Dieciocho (18) Muy Bueno

Aprobada la sustentación de la Tesis, el jurado evaluador recomienda al Consejo de Facultad que apruebe el otorgamiento de grado académico de Magister en Física con mención en estado Sólido a don Alca Ramos, Yacu Vicente.

Siendo las 5:19 pm, se levantó la sesión.

Dr. Chachi Rojas Ayala
Presidente

Mg. Silvia Marisel Espinoza Suárez
Miembro interno

Dr. Francisco Homero Sánchez
Miembro externo

Dr. Juan Adrián Ramos Guivar
Asesor

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE
SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América

Anexo 1
CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Juan Adrián Ramos Guivar ..... en mi condición de asesor acreditado con el Dictamen de la UPG o de la EP N° 000061-2024-UPG-FCF/UNMSM ... de la tesis de investigación, cuyo título es: "Tratamiento de aguas contaminadas con el lubricante 10W30 utilizando bionanorremediadores magnéticos", presentado por el bachiller Yacu Vicente Alca Ramos para optar el grado de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido.

CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante la plataforma PIDS, el documento evaluado cuenta con el ..8.% de similitud, nivel PERMITIDO para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado correspondiente.

.

Lima, 21 de Noviembre de 2025

UNMSM Firmado digitalmente por RAMOS GUIVAR Juan Adrian FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 21.11.2025 08:45:07 -05:00

Firma del Asesor _____

Nombres y Apellidos del asesor: Juan Adrián Ramos Guivar

DNI: 46209587

* Según corresponda: bachiller, magíster, doctor; título profesional o título de segunda especialidad

La vigencia del presente certificado corresponde a un período de noventa (90) días desde la fecha de su emisión; siempre que no haya observaciones en el texto durante el proceso de revisión por el jurado informante o surja alguna contingencia.

A mi madre, Máxima Ramos Quispe,

Por ser mi fuente inagotable de inspiración, fortaleza y amor.

Gracias por tus sacrificios, por tu apoyo incondicional y por creer en mí incluso en los momentos en que yo mismo dudaba.

Esta tesis te la dedico con todo mi cariño y gratitud.

Eres mi guía, y siempre llevaré conmigo tus enseñanzas y valores.

Con todo mi amor,

Agradecimientos

La culminación de esta tesis de maestría ha sido un viaje desafiante y enriquecedor, y no habría sido posible sin el apoyo y la contribución de muchas personas y entidades. A todos ellos, expreso mi más profundo agradecimiento.

En primer lugar, quiero agradecer a mi Asesor de tesis, el Prof. Dr. Juan Adrián Ramos Guivar por su orientación, paciencia y apoyo constante a lo largo de este proceso. Su conocimiento y experiencia han sido invaluables para el desarrollo de este trabajo, así como también sus palabras de ánimo y apoyo en circunstancias difíciles durante la realización de la presente tesis.

A mi coasesor de tesis Dr. Edson Passamani Caetano, por su mentoría y enseñanzas durante mi estadía en las instalaciones del Laboratório de Espectroscopia Mossbauer e Magnetometria (LEMAG) en la Universidad Federal do Espíritu Santo (UFES) y por su sustancial contribución a los artículos publicados durante la realización del presente trabajo.

Mi sincero agradecimiento a mis compañeros de laboratorio: Renzo Rueda Vellasmín, por su apoyo, consejo, y fundamentalmente las charlas y/o debates en cuanto a tópicos de física que nos costaba entender y que ahora seguimos por ese camino de aprendizaje. A Rafael Oliari Muniz y Daniel F. Cipriano por su apoyo, guía y asesoría con los equipos de Difracción de Rayos X y Termogravimetría durante mi estadía en la UFES. A Mayra Contreras por su constante paciencia y su pericia en el manejo instrumentos de laboratorio que fueron pieza fundamental durante la síntesis de las NP. A todos por su colaboración, compañerismo y por crear un ambiente de trabajo positivo y estimulante. Sus ideas y discusiones han sido fundamentales para el avance de esta investigación.

Quiero expresar mi gratitud a mis tios: Heraclio y Hermines Alca, Leoncio Tito, Judy Quispe H. y Rolando Pari C. por su apoyo incondicional, apoyo moral, y por siempre creer en mí. A Sheyla Vega. B., gracias por tu paciencia, comprensión y apoyo constante durante las largas horas de trabajo y estudio.

Agradezco de manera especial al **Proyecto Clean Nanomagnetic 177-2020-FONDECYT de PROCIENCIA** por el financiamiento proporcionado, sin el cual este trabajo no habría sido posible. Su apoyo financiero ha sido crucial para llevar a cabo la investigación y cubrir los costos asociados.

Finalmente, a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a la realización de esta tesis y que no he mencionado explícitamente, les estoy igualmente agradecido. Su ayuda y apoyo han sido indispensables para la culminación de este trabajo.

Resumen

La contaminación de cuerpos de agua con hidrocarburos y lubricantes derivados del petróleo representa una de las principales amenazas ambientales, con efectos negativos en la biodiversidad, la salud humana y las actividades económicas. En el Perú, el derrame de la refinería La Pampilla (2022) y las fugas en el Oleoducto Norperuano han mostrado la vulnerabilidad de ecosistemas marinos y amazónicos, generando impactos sociales, económicos y ecológicos de gran magnitud. Los métodos convencionales de mitigación —mecánicos, químicos y biológicos— presentan limitaciones importantes: los mecánicos son efectivos solo en la fase inicial; los químicos emplean dispersantes que pueden generar toxicidad secundaria; y los biológicos requieren largos tiempos de acción. Por ello, surge la necesidad de alternativas innovadoras, rápidas y sostenibles. La nanotecnología ofrece un enfoque prometedor, especialmente mediante el uso de NP magnéticas (NP) de óxido de hierro, como la maghemita (γ-Fe_2O_3). Estas partículas poseen propiedades únicas: alta superficie específica, afinidad por compuestos oleosos y la posibilidad de recuperación mediante campos magnéticos externos. El presente trabajo propone la biosíntesis de NP de γ-Fe_2O_3 utilizando extractos de *Eucalyptus globulus* como agentes reductores y estabilizantes. Este enfoque de síntesis verde evita el uso de reactivos tóxicos y genera NP funcionalizadas naturalmente, mejorando su interacción con contaminantes oleosos. La metodología comprendió la síntesis de NP por coprecipitación química (control) y biosíntesis con extractos de eucalipto, su caracterización mediante técnicas como DRX, TEM, DLS, Potencial Z, TGA, VSM y Mössbauer, y su aplicación en pruebas de remoción de lubricante 10W30 en emulsiones agua-aceite. Los resultados mostraron que las NP biosintetizadas presentaron tamaños de entre 10 – 20 nm, buena estabilidad coloidal y propiedades magnéticas adecuadas, con comportamiento superparamagnético. En pruebas de adsorción, alcanzaron eficiencias de remoción superiores al 80%. Entonces se podría mencionar que la biosíntesis de NP magnéticas de γ-Fe_2O_3 con extractos de eucalipto constituye una alternativa verde, eficiente y sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas con lubricantes derivados del petróleo, con potencial de aplicación a escala industrial.

Palabras clave: Contaminación hídrica; NP magnéticas; biosíntesis verde; Eucalyptus globulus; γ-Fe_2O_3; emulsión aceite-agua; remoción de hidrocarburos; lubricante 10W30.

ABSTRACT

Water pollution by hydrocarbons and petroleum-derived lubricants is one of the major environmental threats, with severe effects on biodiversity, human health, and economic activities. In Peru, the oil spill at La Pampilla refinery (2022) and recurrent leaks from the Norperuvian Pipeline have demonstrated the vulnerability of marine and Amazonian ecosystems, generating significant social, economic, and ecological impacts. Conventional mitigation methods—mechanical, chemical, and biological—present important limitations: mechanical approaches are effective only in the initial phase; chemical ones employ dispersants that may introduce secondary toxicity; and biological ones require long response times. Therefore, the need arises for innovative, rapid, and sustainable alternatives. Nanotechnology offers a promising approach, particularly using magnetic nanoparticles (NP) of iron oxides such as maghemite (γ-Fe_2O_3). These particles possess unique properties: high surface area, affinity for oily compounds, and the ability to be recovered by external magnetic fields. This study proposes the biosynthesis of γ-Fe_2O_3 NP using *Eucalyptus globulus* extracts as reducing and stabilizing agents. This green synthesis approach avoids toxic reagents and produces naturally functionalized nanoparticles, enhancing their interaction with oily contaminants. The methodology included the synthesis of nanoparticles by chemical coprecipitation (control) and biosynthesis with eucalyptus extracts, their characterization through techniques such as XRD, TEM, DLS, Zeta potential, TGA, VSM, and Mössbauer spectroscopy, and their application in removal tests of 10W30 lubricant from oil–water emulsions. The results showed that biosynthesized nanoparticles exhibited sizes of 10–20 nm, good colloidal stability, and adequate magnetic properties, with superparamagnetic behavior. In adsorption tests, they achieved removal efficiencies above 80%, outperforming chemically synthesized counterparts, and demonstrated reusability without significant loss of performance. In conclusion, the biosynthesis of γ-Fe_2O_3 magnetic nanoparticles using eucalyptus extracts represents a green, efficient, and sustainable alternative for treating waters contaminated with petroleum-derived lubricants, with potential for industrial-scale application.

Keywords: Water pollution; magnetic nanoparticles; green biosynthesis; *Eucalyptus globulus*; γ-Fe_2O_3; oil–water emulsion; hydrocarbon removal; 10W30 lubricant.

Contenido

Resumen **4**

Abstract **5**

Capítulo 1 ..... **1**

1.1 Introducción 2

1.2 Antecedentes 5

1.3 Planteamiento del Estudio 7

1.3.1 Situación Problemática 7

1.3.2 Formulación del Problema 9

1.4 Objetivos 10

1.4.1 Objetivos generales 10

1.5 Hipótesis 11

1.6 Marco Conceptual 11

1.6.1 Hidrocarburos y aceites lubricantes 11

1.7 Emulsión de agua aceite y aceite agua 12

1.8 Biosíntesis 13

1.9 γ-Fe_2O_3 macroscópica (*bulk*) 14

1.10 NP de γ-Fe_2O_3 15

1.11 Remoción y reciclabilidad de las NP 15

1.12 Mecanismos de interacción reportados 16

Capítulo 2 ..... **18**

2.1 Difracción de rayos X 19

2.1.1 Refinamiento Rietveld 20

2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión 21

2.3 Dispersión dinámica de la luz 23

2.4 Potencial Z 24

2.5 Análisis térmico mediante Termogravimetría 25

2.6 Magnetometría de muestra vibrante 27

2.7 Espectrometría Mössbauer de ^{57}Fe 28

2.7.1 Espectrofotometría UV-Visible y su aplicación en Sistemas de Emulsión O/W 29

2.8 Modelos cinéticos de adsorción 30

Capítulo 3 ..... **33**

Metodología **33**

3.1 Preparación de muestras 34

3.1.1 Obtención de extractos de eucalipto 34

3.1.2 Obtención de extracto por el método de Decocción 34

3.1.3 Obtención de extracto por el método de Infusión 34

3.1.4 Obtención de extractos de eucalipto 36
3.5 Síntesis de NP magnéticas. 39
3.5.1 Síntesis de nano- γ-Fe_2O_3 M-muestra control, por el método de coprecipitación química. 39
3.6 Biosíntesis de NP con extractos de eucalipto 39
3.7 Protocolo de trabajo la preparación de emulsión O/W 45
3.7.1 Toma de medidas de Transmitancia mediante Espectrometría UV-Vis 47
3.8 Separación de fases O/W mediante aplicación de campo magnético 50
Capítulo 4 52
Resultados y discusiones 52
4.1 Difracción de Rayos X 53
4.1.1 Resultados de DRX de las muestras de NP biosintetizadas al 5% w/v 53
4.2 Análisis TEM de las muestras biosintetizadas 56
4.2.1 Muestra control M 56
4.2.2 Muestras ME1b, ME2b y ME3b 57
4.3 Diámetro hidrodinámico 59
4.4 Potencial zeta 60
4.5 Termogravimetría 62
4.6 Magnetometría de muestra vibrante 64
4.7 Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe 67
4.8 Resultados de cinética de adsorción 71
4.8.1 Modelos Cinéticos de adsorción para el sistema de emulsión lubricante-agua mediante la aplicación de nanoγ-Fe_2O_3 71
4.8.2 Cinética de adsorción 71
Capítulo 5 74
Capítulo 6 74
Sugerencias y Recomendaciones……..76
Referencias 77
Apéndice 86

Lista de Acrónimos

NP: NP

γ-Fe_2O_3: Maghemita

O/W: sistema de emulsión Oil-water (lubricante agua)

E1: Extracto de eucalipto obtenido mediante decocción a partir de hojas de eucalipto

E2: Extracto de eucalipto obtenido mediante infusión a partir de eucalipto en polvo

E3: Extracto de eucalipto obtenido mediante infusión a partir de eucalipto en polvo comercial

ME1b: NP de γ-Fe_2O_3 obtenidas a partir del extracto E1

ME2b: NP de γ-Fe_2O_3 obtenidas a partir del extracto E2

ME3b: NP de γ-Fe_2O_3 obtenidas a partir del extracto E3

Capítulo 1
Problemática y Contextualización

En el presente capítulo se aborda la problemática de una forma general teniendo en cuenta el contexto en el que se está desarrollando el presente trabajo por ello en la introducción se da a conocer la problemática de aguas contaminadas por el petróleo y sus derivados siendo un caso muy conocido el derrame de la pampilla en ventanilla Perú tomando este como punto de partida. Pues dicho desastre no es exclusivo de nuestro país, sino también alrededor del mundo, lo cual es un problema que involucra a diversos actores tales como los gobiernos, las empresas privadas, las personas de a pie que contribuyen a dicho problema con su indiferencia.

En esta sección también se comenta y se propone las posibles soluciones de acuerdo con la investigación realizada y se muestra a la biosíntesis como una alternativa viable para la remediación de sistemas acuosos con derivados de petróleo como lo son los sistemas O/W, en este aspecto se muestran también las diversas investigaciones que preceden al presente trabajo, los cuales son importantes al momento de la ejecución de la parte experimental pues, sirve de mucho recorrer, conocer y complementar nuestra experiencia y resultados con otros similares para poder así llegar a una solución y/o con la menor cantidad de imprevistos, errores y dificultades que usualmente se tienen al momento de llegar a la fase experimental. Además, también dicha práctica nos ayuda a seguir avanzando en la búsqueda de nuevas propuestas que puedan ayudar a la problemática que aquí se aborda.

1.1 Introducción

La contaminación del agua con petróleo y sus derivados es un problema ambiental de proporciones alarmantes que ha capturado la atención global. En las últimas décadas, hemos sido testigos de derrames de petróleo significativos que han causado daños catastróficos en los ecosistemas acuáticos y costeros, generando una creciente preocupación en la comunidad internacional sobre la urgencia de desarrollar métodos eficaces de tratamiento para mitigar los efectos adversos de la contaminación petrolera en el medio ambiente. A nivel mundial, eventos como el derrame del Exxon Valdez en 1989 en la costa de Alaska y el derrame del Deepwater Horizon en el Golfo de México en 2010 [1] se destacan como ejemplos emblemáticos de la magnitud de los desastres ocasionados por la liberación de petróleo crudo en los océanos. Estos incidentes, junto con otros derrames significativos en diversas regiones del mundo, han dejado cicatrices duraderas en los ecosistemas marinos, afectando la biodiversidad, la pesca, el turismo y la salud humana. Los derrames de petróleo representan una amenaza persistente para la vida en los océanos y para las comunidades que dependen de ellos. En el contexto peruano, también hemos sido testigos de la devastación causada por derrames de petróleo en el entorno amazónico. El derrame ocurrido en el Oleoducto Norperuano en 2020 [2,3] es un triste recordatorio de los desafíos locales en la gestión de la contaminación petrolera y de la necesidad apremiante de desarrollar soluciones efectivas y sostenibles para abordar este problema. La Amazonía peruana, con su rica biodiversidad y su importancia ecológica, se ha visto gravemente afectada por derrames de petróleo que han contaminado ríos, suelos y ecosistemas, poniendo en peligro la salud de las poblaciones indígenas y causando daños ambientales irreparables, los cuales han tenido repercusión a nivel internacional, teniendo que intervenir incluso la ONU [4]. Ante esta alarmante realidad, se hace imperativo buscar soluciones innovadoras y efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas con petróleo y sus derivados. Una de las vías prometedoras en esta búsqueda es el uso de NP magnéticas. Estas diminutas partículas poseen propiedades únicas que las hacen ideales para la adsorción y separación de contaminantes petroleros presentes en el agua. Su capacidad para interactuar con sustancias oleosas a nivel molecular y su capacidad de recuperación hacen de las NP magnéticas una herramienta potencialmente revolucionaria en la lucha contra la contaminación petrolera. Cabe mencionar, que, en este capítulo, nos sumergiremos en la problemática de la

contaminación del agua con petróleo y sus derivados, desde una perspectiva internacional hasta un enfoque específico en el contexto peruano. Analizaremos en profundidad los derrames de petróleo más significativos a nivel mundial y en el Perú, evaluando sus impactos ambientales y socioeconómicos, así como las respuestas y medidas adoptadas para abordar estos desastres. Sin embargo, el corazón de esta investigación radica en la exploración y comprensión detallada del potencial de las NP magnéticas como una solución innovadora y sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas por petróleo. Investigaremos en profundidad su funcionamiento, sus propiedades físicas y químicas, y su capacidad para adsorber y recuperar el petróleo y/o sus derivados presentes en el agua. También examinaremos las diferentes técnicas y métodos asociados con el uso de NP magnéticas en la remoción de contaminantes petroleros, incluyendo la magnetoquímica, la magneto filtración y la tecnología de separación magnética [5]. A medida que avanzamos en nuestra investigación, también nos centraremos en las aplicaciones prácticas de las NP magnéticas en el tratamiento de aguas contaminadas con petróleo. En base a antecedentes previos, evaluaremos su eficacia en diversos entornos y condiciones, desde derrames accidentales en cuerpos de agua hasta la limpieza de aguas residuales industriales contaminadas con hidrocarburos. Además, consideraremos las ventajas y desafíos asociados con la implementación a gran escala de esta tecnología, incluyendo aspectos económicos, ambientales y de seguridad. Al mismo tiempo, aspiramos a fomentar la conservación y protección de nuestros valiosos recursos hídricos en un mundo donde la contaminación petrolera representa una amenaza creciente para la vida en el planeta.

Por otro lado, la biosíntesis de NP magnéticas y su aplicación en la remediación de aguas contaminadas con petróleo y sus derivados representan una vanguardia en la búsqueda de soluciones sostenibles y efectivas para enfrentar los desafíos ambientales contemporáneos. Esta tecnología innovadora combina la nanociencia con prácticas respetuosas con el medio ambiente para abordar la creciente contaminación de cuerpos de agua, ofreciendo un enfoque prometedor para la restauración de ecosistemas acuáticos y la protección de la salud humana. Las NP magnéticas son diminutas partículas que, debido a su tamaño nanoscópico y a su capacidad de responder a campos magnéticos externos, tienen una amplia gama de aplicaciones en diversas disciplinas, desde la medicina hasta la remediación ambiental. Su biosíntesis se basa en la producción de estas NP utilizando métodos respetuosos con el medio ambiente, como el uso de extractos

vegetales, microorganismos o solventes no tóxicos, en contraposición a métodos convencionales que emplean reactivos químicos altamente contaminantes. Esta aproximación eco-amigable no solo reduce el impacto ambiental de la síntesis, sino que también puede hacer que las NP resultantes sean más seguras para su uso en aplicaciones ambientales [6,7]. Las NP magnéticas tienen propiedades excepcionales que las hacen ideales para la remediación de aguas contaminadas con petróleo y sus derivados. Una de sus características destacadas es su alta área superficial y su capacidad de adsorción, esto significa que pueden interactuar eficazmente con los hidrocarburos presentes en el agua, atrapándolos en su superficie y separándolos del medio acuático. Además, su respuesta a campos magnéticos permite una recuperación eficiente de las partículas cargadas con contaminantes, lo que facilita la posterior recuperación y reciclaje de los hidrocarburos adsorbidos. La aplicación de NP magnéticas en la remediación de aguas contaminadas con petróleo es un proceso multifacético. En primer lugar, se sintetizan las NP magnéticas utilizando métodos verdes. Estas NP pueden estar hechas de diversos materiales, como óxidos de hierro, lo que las hace magnéticas y altamente atractivas para los hidrocarburos, luego, las NP se dispersan en el agua contaminada, donde comienzan a adsorber los compuestos petroleros. Una vez que las NP han capturado los contaminantes, se utiliza un campo magnético para separarlas de la solución. Esta etapa es fundamental, ya que permite la recuperación de las NP cargadas con petróleo, lo que facilita la recuperación de los contaminantes y la regeneración de las NP para futuros ciclos de uso. Este proceso de recuperación puede llevarse a cabo de manera eficiente, lo que reduce significativamente el desperdicio y contribuye a la sostenibilidad del método. Adicionalmente, de su alta eficiencia en la remoción de contaminantes, las NP magnéticas ofrecen ventajas adicionales. Por ejemplo, son altamente selectivas y pueden ser diseñadas para apuntar específicamente a ciertos compuestos petroleros, lo que minimiza la eliminación de otros componentes en el agua. Además, su versatilidad permite su aplicación en diferentes tipos de aguas contaminadas, desde derrames de petróleo en cuerpos de agua superficiales hasta la limpieza de aguas subterráneas contaminadas. En resumen, la biosíntesis de NP magnéticas y su aplicación en la remediación de aguas contaminadas con petróleo y sus derivados representan un enfoque novedoso y sostenible para abordar uno de los problemas ambientales más apremiantes de nuestro tiempo. Esta tecnología combina la nanociencia con prácticas respetuosas con el medio ambiente, ofreciendo una solución prometedora para la restauración de ecosistemas acuáticos, la protección de la salud humana y la preservación de nuestros recursos hídricos. A medida

que la investigación y el desarrollo continúan avanzando en esta área, se espera que las NP magnéticas jueguen un papel fundamental en la mitigación de la contaminación por hidrocarburos en todo el mundo.

La meta fundamental de esta tesis es contribuir de manera significativa al desarrollo de estrategias efectivas de remediación ambiental usando nanotecnología que permitan mitigar los impactos devastadores de la contaminación petrolera en los ecosistemas acuáticos y costeros.

1.2 Antecedentes

La remediación de aguas contaminadas por petróleo y sus derivados es un área de investigación crucial en la lucha por proteger nuestros ecosistemas acuáticos y la salud humana. En los últimos diez años, se han realizado numerosos estudios que han contribuido significativamente al avance de esta disciplina. A continuación, se presenta un review de diez autores cuyos trabajos han sido influyentes en este campo donde investigaron la eficacia de la biorremediación utilizando microorganismos para degradar hidrocarburos en aguas contaminadas [8]. Sus resultados destacaron la importancia de la biodiversidad microbiana en la degradación de petróleo y sus derivados [9], además se centraron en el uso de tecnologías avanzadas de oxidación para la remoción de contaminantes petroleros en aguas subterráneas. Su estudio demostró la efectividad de la oxidación avanzada en la degradación de compuestos orgánicos persistentes [10] exploraron la aplicación de nanomateriales en la remediación de aguas contaminadas con petróleo. Su trabajo subrayó el potencial de las NP para adsorber y eliminar hidrocarburos en el agua, investigaron la capacidad de las plantas acuáticas para absorber y acumular contaminantes petroleros en humedales contaminados [11] . Sus hallazgos resaltaron el papel crucial de la fitorremediación en la restauración de ecosistemas acuáticos [12]. Llevaron a cabo un estudio sobre la aplicación de técnicas de ingeniería genética para mejorar la capacidad de microorganismos para degradar petróleo en aguas contaminadas. Su investigación promovió el desarrollo de cepas bacterianas mejoradas. [13] realizaron una revisión exhaustiva de los avances en la aplicación de nanomateriales en la remediación de aguas contaminadas con petróleo. Su trabajo proporcionó una visión general de las tendencias emergentes en este campo [14] investigaron la utilización de técnicas de caracterización avanzada para analizar la interacción entre NP magnéticas y compuestos petroleros en aguas contaminadas. Su estudio contribuyó a comprender mejor los mecanismos de adsorción. [15] realizaron un estudio sobre la remoción de

contaminantes petroleros en aguas subterráneas mediante técnicas de electrocoagulación. Sus resultados resaltaron la eficacia de esta tecnología como una opción viable de tratamiento. En [16] investigaron la aplicación de enzimas específicas para la degradación de hidrocarburos en aguas contaminadas. Su trabajo abrió nuevas posibilidades en la biotecnología aplicada a la remediación. Los autores de [17] llevaron a cabo un estudio en el que se evaluó el impacto de la contaminación por petróleo en los ecosistemas acuáticos y los métodos de restauración utilizados. Su investigación resaltó la importancia de considerar las consecuencias a largo plazo de la contaminación petrolera. En resumen, los últimos diez años han presenciado un avance significativo en la investigación sobre la remediación de aguas contaminadas por petróleo y sus derivados. Estos diez autores y sus trabajos representan una muestra de la diversidad de enfoques y tecnologías utilizados para abordar este desafío ambiental. A medida que continuamos avanzando en nuestra comprensión y capacidad para remediar la contaminación por hidrocarburos, es evidente que la investigación en este campo seguirá desempeñando un papel fundamental en la protección de nuestros recursos hídricos y ecosistemas acuáticos.

Los sistemas de lubricante-agua (*del inglés oil-water* O/W) en sistemas acuosos representan una clase importante de emulsiones utilizadas en diversas aplicaciones industriales, que van desde la lubricación de maquinaria hasta la producción de alimentos. Estas emulsiones consisten en la dispersión de gotas de aceite o lubricante en un medio acuoso, y su separación eficiente ha sido un desafío constante en la industria. En la última década, se ha avanzado significativamente en el uso de NP magnéticas para abordar este desafío y lograr una separación eficiente y sostenible de estos sistemas. A continuación, se describen las características de estos sistemas y se citan a quince autores cuyos trabajos han contribuido al avance de esta tecnología. Los sistemas O/W emulsionados son ampliamente utilizados en la industria debido a su capacidad para reducir la fricción, mejorar la eficiencia de la maquinaria y facilitar procesos de fabricación. Sin embargo, con el tiempo, estas emulsiones pueden contaminarse con partículas sólidas, contaminantes químicos o desechos de procesos industriales, lo que reduce su eficacia y requiere la separación del aceite del agua de manera eficiente. Una de las dificultades clave en la separación de estos sistemas es que las emulsiones suelen ser estables, lo que significa que las gotas de aceite se mantienen dispersas en el medio acuoso debido a las fuerzas interfaciales que las mantienen unidas. Los métodos tradicionales de separación, como la decantación y la centrifugación, a menudo resultan ineficaces en la separación

de emulsiones estables debido a su lenta velocidad de separación y a la necesidad de utilizar productos químicos coagulantes que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente. La tecnología de NP magnéticas ha revolucionado la separación de sistemas O/W en sistemas acuosos. Estas NP, típicamente compuestas de óxidos de hierro u otros materiales magnéticos, pueden ser funcionalizadas para ser hidrofóbicas, lo que les permite interactuar fuertemente con las gotas de aceite en la emulsión. Cuando se agregan NP magnéticas a un sistema de O/W, estas se adhieren a las gotas de aceite, creando partículas cargadas con aceite que pueden ser fácilmente separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo.. Una vez que las NP magnéticas han interactuado con el aceite y se han adherido a las gotas de aceite en la emulsión, un imán o un sistema magnético puede ser utilizado para atraer y separar selectivamente las partículas cargadas con aceite. Esto resulta en una rápida separación del aceite del agua, con la ventaja adicional de que las NP magnéticas son recuperables y pueden ser reutilizadas en múltiples ciclos de separación. Diversos autores han contribuido significativamente a la investigación y desarrollo de la separación de sistemas de O/W mediante NP magnéticas. En [18] estudiaron la floculación magnética utilizando 50 mg L^{-1} NP de Fe_3O_4 con 50 mg L^{-1} de Polialuminio (PAC) y 10 mg L^{-1} de poliacrilamida (PAM) , logrando así hasta un 85% de remoción de aceite en un sistema de emulsión, pero cabe resaltar que la dosis óptima utilizada para dicho trabajo fue de 50-70 mg L^{-1} del compuesto en un tiempo de entre 5 a 10 min. En [19] se investigó la funcionalización de NP magnéticas para mejorar la adhesión a las gotas de aceite en emulsiones, cabe resaltar que los agentes funcionalizantes fueron N-(aminoetil)-aminopropilo, la cual dotó de estabilidad química asi como también la incrementó la actividad interfacial, mejorando la carga en la superficie de las NP, además se demostró que en condiciones ácidas la capacidad de adsorción es óptima. En [20] investigaron la aplicación de NP magnéticas en la recuperación de aceites de lubricación en la industria automotriz. En [21] llevaron a cabo una revisión integral de la literatura sobre la separación de sistemas de lubricante-agua utilizando NP magnéticas, resaltando los avances más recientes y las perspectivas futuras.

1.3 Planteamiento del Estudio

1.3.1 Situación Problemática

El pasado 15 de enero del 2022 se produjo un derrame de petróleo en las costas de nuestro país, para ser más exactos en la refinería de La Pampilla en el distrito de Ventanilla, que hasta la actualidad sigue siendo operada por la empresa Repsol [22]. Ese hecho fue

catalogado como uno de los desastres de contaminación más graves del país, pero asimismo éste no es el único suscitado dentro del territorio nacional, sino más bien, es parte de una larga lista de derrames que se han producido en el país, en su mayoría ocurridos dentro de la amazonia peruana. Por otra parte, dentro de los planes de contención que se han tomado en cuenta, no se ha evidenciado algún método o técnica eficientes para solucionar el problema; pues solo se han realizado procedimientos de limpieza rústicos que no solucionan el problema de fondo, en parte porque el problema abarca gran parte de la costa y en segundo lugar porque las políticas de prevención en nuestro país son deficientes (según el informe del Colegio de Ingenieros del Perú) [23]. Según [25] cuando ocurre un derrame de petróleo, en primera instancia, se debe detener la contaminación en su origen de forma tal que se pueda controlar el área afectada y de acuerdo con ello tomar medidas respectivas. Las acciones posteriores son la contención, recuperación y la disposición final del contaminante; los procesos de limpieza se pueden dividir en operaciones marinas y costeras.

En [25] se revisa la biosíntesis de NP de óxido de cobre (CuO) utilizando extractos de plantas como agentes reductores. Se discuten los diferentes métodos de síntesis de NP de CuO, incluyendo enfoques químicos y físicos, pero resalta la ruta biológica utilizando extractos de plantas. También se discuten los efectos de los parámetros experimentales en la síntesis de NP de CuO, como el pH, el tipo y la concentración de extractos de plantas, el tiempo y la temperatura. Se enfatiza la importancia de caracterizar las NP de CuO y se discuten varias técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de las NP.

Por su parte en [26] se realizó experimentos de remoción utilizando NP de óxidos de hierro (Fe) con biocompositos de levadura para la remoción de aceites de motor en agua, determinándose la remoción hasta en un 89% por parte del óxido de Fe y hasta un 55.3% para el bio nanocompuesto con levadura, además los parámetros evaluados fueron la temperatura, tiempo de contacto, cantidad de material magnético utilizado. En el trabajo se evidenció la influencia y la relación que existe entre características del aceite y las fuerzas intermoleculares del aceite (fuerzas London) en el proceso de arrastre del mecanismo realizado por la atracción entre las NP de óxido de Fe y un imán permanente.

En la referencia [27], se sintetizó NP magnéticas inmersas en una matriz orgánica de quitosano y se funcionalizó con amino propilo recubierto con sílice para el tratamiento de aguas residuales de aceite emulsionado utilizando la síntesis solvotermal. En dicho

trabajo se reportó que el efecto de desemulsión de las NP estaba ligado a las condiciones de pH siendo en sistemas ácidos y neutros los efectos de desemulsión más prometedores siendo la atracción electrostática el efecto físico observado. Además, las NP sintetizadas podrían reciclarse hasta siete ciclos sin mostrar una pérdida significativa en la eficiencia de demulsificación.

Las NP utilizadas en [28] fueron óxidos de Fe sintetizados con extracto de cáscara coco para la adsorción de iones de Ca y Cd en medios acuosos siendo las capacidades de adsorción de 13.7 mg g^{-1} y 9.6 mg g^{-1} en un pH 6.0 y su aplicación para siembras de plantas de arroz generando la tolerancia de dichos iones en dichas plantas, concluyéndose que dichas NP tienen un alto potencial de uso como nanofertilizantes ya que se demostró que influye en el aumento de Fe en las plántulas de arroz además de ser una síntesis muy viable y económica.

1.3.2 Formulación del Problema

En las últimas décadas, la contaminación hídrica a nivel mundial ha causado una creciente preocupación en la sociedad, que afortunadamente, está más informada de las amenazas ambientales, sin embargo, las medidas ante este problema son de lento accionar. Las regulaciones nacionales e internacionales respecto al manejo y respuesta a este tipo de desastres han ido aumentando en pro de la prevención y acción ambiental, estas regulaciones, están regidas por las políticas de cada país, pues las autoridades reguladoras de muchos países han elaborado una serie de leyes, reglamentos y políticas para garantizar actividades seguras y ambientalmente racionales relacionadas con la prevención y respuesta a derrames de petróleo [29] En nuestro país, la desidia y la falta de políticas de cuidado ambiental causa que este tipo de eventos sean perjudiciales para el país, un ejemplo concreto es el caso del derrame ocurrido en Ventanilla que hasta el día de hoy no ha sido abordado adecuadamente y esto perjudica al ecosistema marino y también a las actividades relacionadas con dicho recurso tales como la pesca artesanal, transporte, recreación, etc. [30].

Por otro lado, el impacto de la contaminación hídrica es muy variada por lo que se puede destacar los siguientes efectos causados por los agentes contaminantes:

- El primer efecto causado por el derrame de petróleo es crear una película en la superficie del mar, bloqueando la penetración de la luz, impidiendo que las algas realicen la fotosíntesis.

**https://spda.org.pe/derrame-de-petroleo-en-la-costa-peruana-puntos-claves-para-entender-el-desastre-ambiental/*

- Debido a la toxicidad del petróleo crudo, muchos organismos mueren por envenenamiento en un proceso conocido como contaminación aguda.
- Se crea un cambio en la cadena alimentaria, ya que muchas especies no pueden sobrevivir en ausencia de algas.

La contaminación por petróleo se caracteriza por su persistencia en el ecosistema, a pesar de los procesos de degradación natural y/o antrópica a la que pueden ser sometidos. Por la alta viscosidad del petróleo crudo, éste no penetra inicialmente al subsuelo, se retiene en el horizonte superficial donde se separa en tres fracciones: Volátil, disuelta y sólida. [31]. Por otro lado, también hay evidencia de los efectos negativos en el suelo aledaño a los ríos y lagos, lo cual representa también un grave problema ambiental, pues se han reportado que dentro de los efectos que se produce por parte de petróleo en suelos es la grave toxicidad y afección a las propiedades físicas y químicas, ya que el compuesto aceitoso del mismo disminuye la porosidad del suelo haciendo que su capacidad de albergar micronutrientes útiles para éste se reduzca, lo cual conlleva a la infertilidad del suelo [32].

La nanotecnología, en las últimas décadas ha demostrado ser una herramienta valiosa en la limpieza frente a derrames de petróleo utilizando nanomateriales magnéticos, como NP de óxido de Fe. En suma, en este aspecto se han ido desarrollando diversos nanocompuestos magnéticos, utilizando diferentes fracciones químicas funcionales (del inglés moieties), como moléculas orgánicas no poliméricas e inorgánicas, polímeros y polisacáridos, pues al funcionalizarlas adquieren características novedosas como una mayor capacidad de adsorción y una alta eficiencia de eliminación de petróleos y derivados [33]. Por lo que el presente trabajo estará enfocado en abordar dicho aspecto con el fin de generar un potencial nanocompuesto basado en NP de óxido de Fe y fenoles del eucalipto que solucione el problema de contaminación antes mencionado.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos generales

1.4.1.1 Remoción de hidrocarburos contaminantes en aguas contaminadas

El objetivo principal del presente proyecto de tesis de Maestría es utilizar nanorremediadores magnéticos basados en γ-Fe_2O_3 biosintetizada con extracto de eucalipto para la remoción de agua contaminada con lubricantes tipo 10W30.

1.4.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar NP de γ-Fe_2O_3 por coprecipitación química para su uso como control.
- Biosintétizar NP de γ-Fe_2O_3 mediante el uso de extractos de eucalipto.
- Corroborar la funcionalización de la superficie de las NPs de γ-Fe_2O_3 con los grupos funcionales presentes en los extractos de eucalipto.
- Determinar la cinética de adsorción durante la separación de las fases agua/emulsión, manteniendo invariable la concentración/dosis del adsorbente (nanohíbrido biosintetizado).
- Determinar el mecanismo de adsorción predominante en la remoción del lubricante 10W30.

1.5 Hipótesis

Dentro de los remediadores conocidos hasta ahora, se tiene las NP sintéticas a base de óxidos de hierro, como, por ejemplo, la γ-Fe_2O_3 o nano γ-Fe_2O_3 que debido a su naturaleza se aprovechará las propiedades magnéticas para la remoción del compuesto biosintetizado tal como se menciona en [34]. Por otro lado, las NP magnéticas tienen propiedades interesantes como adsorbentes debido a las propiedades de alta área superficial, alta reactividad, y altos porcentajes de adsorción iónica por lo que este tipo de compuestos está siendo estudiado y explorado en diversos ámbitos de la remediación ambiental, por lo que su aplicación ha sido aprovechada para la adsorción de metales pesados y su remoción del sistema acuoso en donde es aplicada, como es el caso de la remediación de aguas contaminadas con plomo mediante el uso de NP de γ-Fe_2O_3 [35]. Por otro lado, se ha comprobado también que las NP de γ-Fe_2O_3 funcionalizadas con otros compuestos, forman complejos adsorbentes mejorados. En el presente trabajo, se utiliza al extracto de eucalipto como un agente que pretende mejorar y estabilizar el compuesto, así como se menciona en [36], así mismo cabe mencionar que las NP de γ-Fe_2O_3 sintetizadas, serán obtenidas a través del método de coprecipitación química modificado, en presencia de extractos de eucalipto ricos en fenoles, lo cual se denomina biosíntesis con asistencia de extractos [37].

1.6 Marco Conceptual

1.6.1 Hidrocarburos y aceites lubricantes

Los hidrocarburos son una mezcla compleja de elementos que incluyen carbono e hidrógeno extraídos de capas subterráneas de suelo donde se almacenan en campos de

petróleo y/o gas, cada uno con una calidad distinta, con características específicas y diferentes comportamientos de fase. Una forma de estos compuestos son los aceites lubricantes, los cuales son productos derivados del petróleo, comúnmente producto de la mezcla de aceites básicos y algunos aditivos que usualmente son utilizados en motores de carros con la finalidad de reducir el rozamiento entre las partes móviles de éste y así preservar su funcionamiento y vida útil. Los lubricantes 10W-30 son un tipo de aceite de motor multigrado comúnmente utilizado en automóviles y otros vehículos motorizados. La notación “10W-30" indica la viscosidad del aceite en diferentes condiciones de temperatura, pues es el comportamiento de la viscosidad de lubricante ya un aceite 10W tiene mayor viscosidad (es más espeso) en frío que un aceite con un número menor, como 5W, pero es menos viscoso que uno con un número mayor, como 15W. Esto indica que un aceite 10W-30 es apropiado para el arranque del motor en condiciones de frío, proporcionando una buena fluidez a bajas temperaturas [34].

1.7 Emulsión de agua aceite y aceite agua

En un sistema de emulsión de aceite en agua, las partículas finamente divididas de aceite dispersado se conocen como fase dispersa o discontinua. La fase no dispersa o continua es el agua que rodea las gotas de aceite dispersas. Es común que un tercer componente, el emulsionante o agente emulsionante que está presente ayude en la estabilidad de la emulsión a través de interacciones superficiales. Las emulsiones utilizadas en este estudio se conocen como emulsiones lubricantes – agua (O/W) diseñadas para imitar las condiciones del agua producida (término estándar que se refiere al agua que se extrae junto con hidrocarburos durante la producción de petróleo). Sin embargo, cabe señalar que las emulsiones O/W se producen cuando gotas de aceite se dispersan en una fase continua de agua.

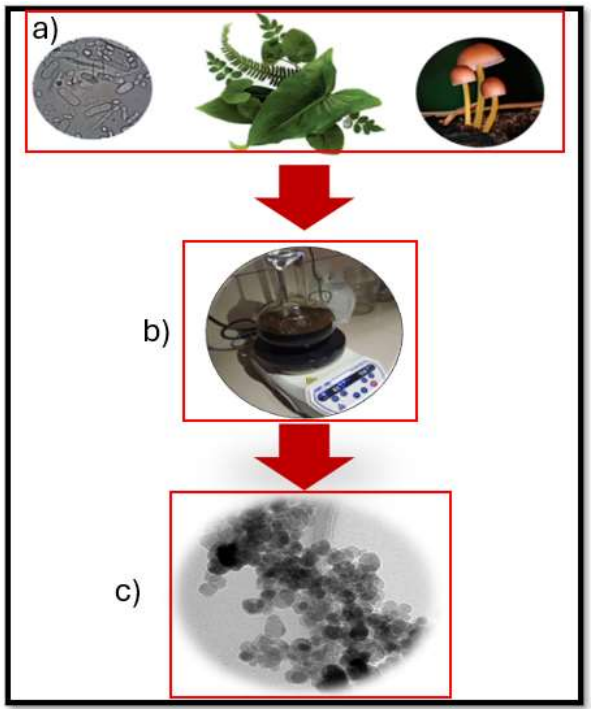
Características de las NP de óxido de Fe. Los óxidos de Fe se encuentran naturalmente en suelos, vías fluviales, rocas y organismos vivos, además muchos procesos en el medio ambiente dependen de las propiedades de las NP de óxido de Fe. Todos los óxidos e hidróxidos de Fe están compuestos de Fe enlazados a un O ó grupo químico OH. Los óxidos de Fe difieren en la composición entre las quince variaciones conocidas, así como en la valencia del Fe y en la estructura cristalina. Por lo tanto, las NP de óxido de Fe brindan una excelente oportunidad para utilizarlas de forma natural para el tratamiento del agua producida. Las dos variantes de óxido de Fe que se utilizan en este estudio son la magnetita y la γ-Fe_2O_3 [35].

1.8 Biosíntesis

La biosíntesis representa una evolución esencial en la química hacia prácticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. Este enfoque innovador busca reducir el impacto ambiental y minimizar la generación de residuos durante la producción de materiales químicos. Un pilar fundamental de la biosíntesis es la utilización de condiciones de reacción suaves y la sustitución de solventes tóxicos por alternativas más benignas. Se promueve el uso eficiente de la energía y la adopción de fuentes renovables en los procesos, contribuyendo así a la ecoeficiencia. Además, la biosíntesis fomenta la implementación de estrategias como la catálisis, la biofabricación y la utilización de materias primas renovables. Estos enfoques no solo reducen la huella ambiental, sino que también optimizan los recursos disponibles y mejoran la viabilidad económica de los procesos químicos. Por otro lado, ya desde inicios del 2002 se dio a conocer la obtención de NP mediante el uso de agentes orgánicos, tal es el caso de la síntesis extracelular de NP de oro por el hongo *Fusarium oxysporum* [37], el uso de extracto acuoso vegetales como la uva [39], cáscara de papaya [40], entre otros para la obtención de NP, teniendo como resultado un beneficio importante, el cual es la reducción en costos, además de evitar el uso excesivo de reactivos. La investigación continua en este campo busca transformar la química convencional, abrazando la sostenibilidad como un componente integral del desarrollo científico e industrial. En la presente tesis, se pretende abordar la biosíntesis empleando la planta de eucalipto como materia prima para así realizar la síntesis de NP de γ-Fe_2O_3 por el método de coprecipitación química, como se verá más adelante con más detalle.

Figura 1

Esquema gráfico de los diferentes medios de obtención de NP mediante la biosíntesis, a) componentes biológicos, orgánicos como bacterias, plantas y hongos, b) componentes de laboratorio para la biosíntesis c) NP obtenidas por biosíntesis



1.9 γ-Fe_2O_3 macroscópica (*bulk*)

La γ-Fe_2O_3 es el estado completamente oxidado de la Fe_3O_4 y existe en una estructura cristalina cúbica. La estructura cúbica se lleva a cabo mediante el aumento de la carga positiva tras la oxidación del Fe(II) en la Fe_3O_4. La oxidación de Fe_3O_4 a γ-Fe_2O_3 cambia el color de negro a marrón rojizo. Uno de los métodos para producir γ-Fe_2O_3 es la oxidación de Fe_3O_4. Este método también proporciona γ-Fe_2O_3 bien ordenada [40] . La oxidación de puede ocurrir naturalmente con el tiempo a través de la exposición directa al aire o puede acelerarse usando un horno a 250 °C. La magnetización de saturación (M_s) de la γ-Fe_2O_3 es de 60 a 80 emu g^{-1}. La solubilidad de la γ-Fe_2O_3 aún está en duda. Se pueden encontrar referencias que enumeran la γ-Fe_2O_3 como insoluble, pero investigaciones anteriores también han demostrado que la γ-Fe_2O_3 puede ser soluble en una solución de ácido nítrico (HNO_3) [41].

Las características estructurales y la carga superficial de las NP de γ-Fe_2O_3 son responsables de la adhesión de las gotas de aceite a través de la atracción electrostática [42]. La γ-Fe_2O_3 conserva una estructura cúbica cuando se deriva de la Fe_3O_4 mediante oxidación. La oxidación de la Fe_3O_4 crea un vacío en el sitio del catión, por ello sugerido que esta vacancia de cationes es lo que permite a la γ-Fe_2O_3 exhibir capacidades de sorción impresionantes. Esta hipótesis se puso a prueba aún más cuando se recubrieron nanotubos hidrofóbicos con γ-Fe_2O_3 para aumentar aún más su capacidad de adsorción [44,45]

1.10 NP de γ-Fe_2O_3

Las NP de γ-Fe_2O_3 constituyen un material versátil que puede presentarse como polvos magnéticos, matrices magnéticas sólidas, estructuras tipo núcleo–cáscara (*core–shell*) y suspensiones coloidales estables. Cuando se dispersan en un medio acuoso u orgánico en presencia de un dispersante adecuado, es posible obtener un ferrofluido (FF), entendido como una suspensión coloidal compuesta por las NPs y el medio de dispersión. Estas NP pueden caracterizarse mediante técnicas como la espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe y la magnetometría de muestra vibrante, lo que permite comprender en detalle sus propiedades magnéticas. Entre las principales características de las NPs de γ-Fe_2O_3 destacan sus propiedades magnéticas intrínsecas, su capacidad de adsorción de metales pesados como arsénico y plomo, su regeneración y reutilización, así como su influencia en la adsorción de otros iones bajo diversas condiciones ambientales. Asimismo, resulta fundamental diferenciar las NPs de γ-Fe_2O_3 de las de Fe_3O_4 mediante espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe, ya que esta distinción es crucial para un aprovechamiento eficaz de las NPs en aplicaciones de remediación de agua [45].

1.11 Remoción y reciclabilidad de las NP

Las NP superparamagnéticas de óxido de hierro (γ-Fe_2O_3 o Fe_3O_4) presentan la particularidad de poder ser controladas y movilizadas mediante un campo magnético externo, propiedad que comparten con materiales ferro y ferrimagnéticos. Sin embargo, lo que distingue a las NPs superparamagnéticas es que no conservan magnetización remanente una vez retirado el campo, lo que evita su aglomeración irreversible y facilita su redistribución y recuperación en medios acuosos.

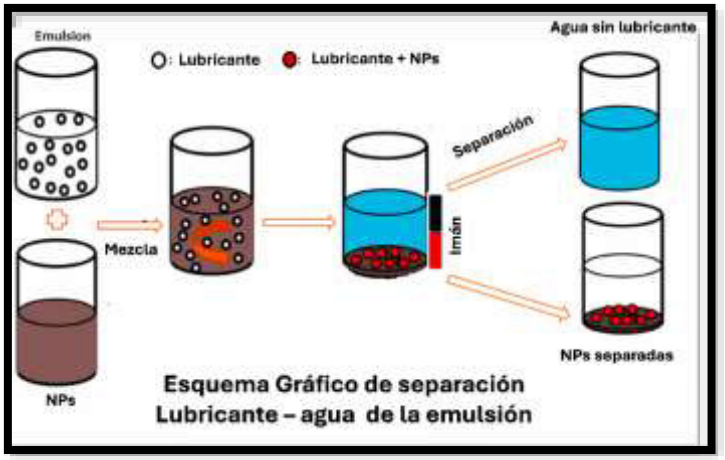
Gracias a los avances en nanotecnología, estas NPs se han consolidado como herramientas versátiles en múltiples áreas científicas y tecnológicas. Pueden emplearse

solas o bien como soportes funcionalizados, es decir, recubiertas con moléculas orgánicas, fármacos, etc., lo que les permite actuar como vehículos dirigidos hacia un medio o fase de interés.

Esta capacidad de transportar y posteriormente recuperar las NPs mediante separación magnética abre la posibilidad de reutilizar tanto las partículas como los compuestos asociados, reduciendo pérdidas materiales, costos de operación y riesgos ambientales. Por estas razones, las NPs superparamagnéticas son especialmente atractivas en procesos de remoción de contaminantes, liberación controlada de fármacos, catálisis heterogénea y tratamiento de aguas, donde la reciclabilidad constituye una ventaja clave frente a otros nanomateriales.

Figura 2

Esquema gráfico correspondiente al protocolo de separación de O/W



1.12 Mecanismos de interacción reportados

Las NP magnéticas de óxido de Fe tienen una alta superficie específica y la recuperación de las partículas se atribuye a su respuesta a un campo magnético. La estructura, la carga superficial y la morfología del nanomaterial desarrollan las características únicas de las NP magnéticas de γ-Fe_2O_3, lo que sugiere un alto potencial de ellas en la eliminación de petróleo del agua producida. La eliminación de lubricantes del agua producida utilizando γ-Fe_2O_3 aprovecha la adsorción electrostática y el potencial de separación magnética de las NP de γ-Fe_2O_3. La hidrofobicidad y la carga superficial positiva de las NP de γ-Fe_2O_3 sin funcionalizar permiten una interacción inicial favorable con el petróleo. La potencial Zeta de una nanomaghemita pura o nanomagnetita es muy bajo ± 5 mV, indicando que debe ser funcionalizado para potenciar sus propiedades coloidales. La γ-Fe_2O_3 ha demostrado ser estable en suspensión acuosa, la cual puede ser potenciada a través de su

funcionalización [46]. La técnica más común para la introducción de NP en sistemas O/W es primero mediante la dispersión de las NP en una solución con agua (Figua 2). Después de la dispersión, las NP se mezclan con la emulsión durante una hora o hasta 24 h. Luego de mezclar, se coloca un imán permanente cercano a la emulsión para que se forme una capa separada. El aceite disperso, con carga negativa, se adhiere a las superficies de las NP de γ-Fe_2O_3 cargadas positivamente debido a interacciones electrostáticas. En estudios previos se emplearon colorantes para resaltar el aceite emulsionado y facilitar su visualización; sin embargo, esta práctica resulta innecesaria en aplicaciones reales. El aceite adherido a las NP se separa junto con ellas mediante *decantación magnética*, técnica que permite recuperar el conjunto aceite y las NP aplicando un campo magnético externo. Las concentraciones de NP comunes oscilan entre 0,4 y 10 mg mL^{-1} utilizadas para remediación, así mismo además se puede utilizar un campo magnético externo para separar las NP del aceite que se acumula en la superficie del agua. Se utilizan técnicas de lavado con disolventes para disolver cualquier componente de hidrocarburo adherido a las NP magnéticas. La investigación actual en el tratamiento del agua producida utilizando NP de óxido de Fe se ha centrado principalmente en el uso de NP de Fe_3O_4 funcionalizadas, aunque se ha demostrado que las NP de γ-Fe_2O_3 eliminan los asfaltenos de una solución de tolueno [48,49].

Capítulo 2
Técnicas experimentales

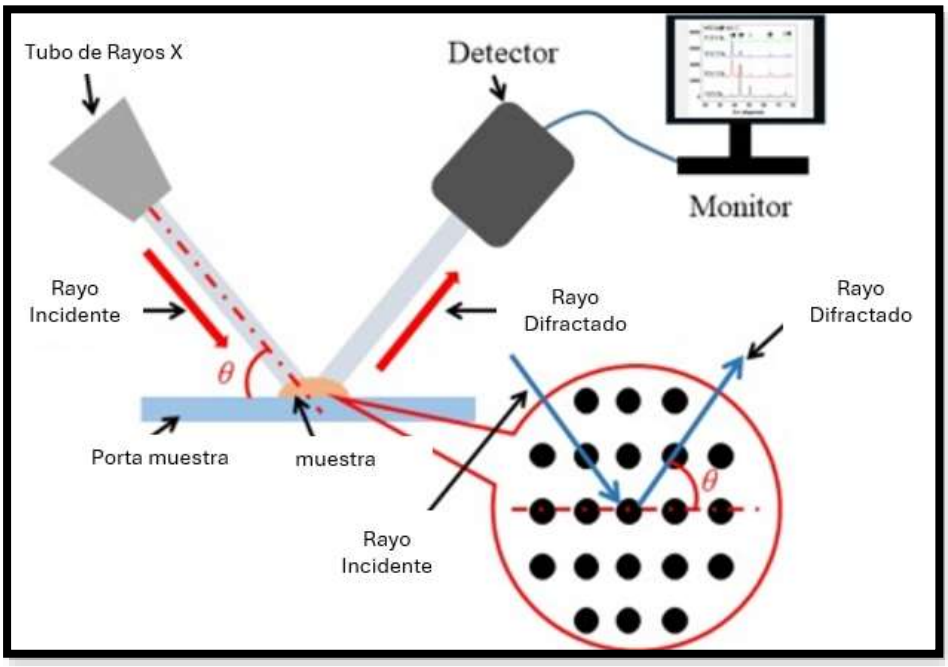
En este capítulo se dan a conocer, a grandes rasgos, las técnicas físicas involucradas en el presente trabajo. Es importante mencionar que las técnicas descritas se abordan de manera general, ya que la finalidad de este estudio es focalizar y atender el problema expuesto en el capítulo anterior. No obstante, debe tenerse presente que cada resultado está respaldado en un concepto fundamental, pues dentro del ámbito científico la diversidad de técnicas y métodos es amplia y, aún más, cuando se trabaja a escala mesoscópica, donde las propiedades pueden variar a medida que se profundiza en dicho concepto. En este contexto, se mencionan las técnicas físicas requeridas para la caracterización del compuesto utilizado, tales como la difracción de rayos X, para la caracterización estructural; la microscopía electrónica de transmisión, que permitió observar en 2D las NP obtenidas mediante la síntesis; la caracterización magnética, fundamental en los estudios de adsorción y/o recuperación de NP en sistemas acuosos; y la espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe, la cual permite identificar los estados de oxidación y los entornos locales del hierro presentes en la muestra, así como evaluar la estabilidad de las mismas con el paso del tiempo. También se incluyen técnicas complementarias como dispersión dinámica de luz, potencial Z y termogravimetría, que constituyen análisis importantes para determinar la estabilidad y propiedades del sistema donde se llevarán a cabo los experimentos.

2.1 Difracción de rayos X

La difracción se origina por la interacción entre la radiación electromagnética de una longitud de onda específica (rayos X) y los átomos de una estructura cristalina. La periodicidad de dicha estructura da lugar a fenómenos como la dispersión coherente , responsable del patrón de difracción, además de la dispersión incoherente y la absorción [50]. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra cristalina, se dispersan en varias direcciones debido al orden periódico de los átomos, generando un fenómeno de interferencia constructiva o destructiva. Esta condición se describe mediante la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$), donde *d* es la distancia interplanar característica, λ la longitud de onda de la radiación incidente y θ el ángulo de difracción. Para profundizar más sobre el tema el lector puede revisar [51].

Figura 3

Esquema gráfico de la obtención de medidas de difracción, tomada y modificada de Abdul Majid, Jim Tunney, in Studies in Surface Science and Catalysis, 2002



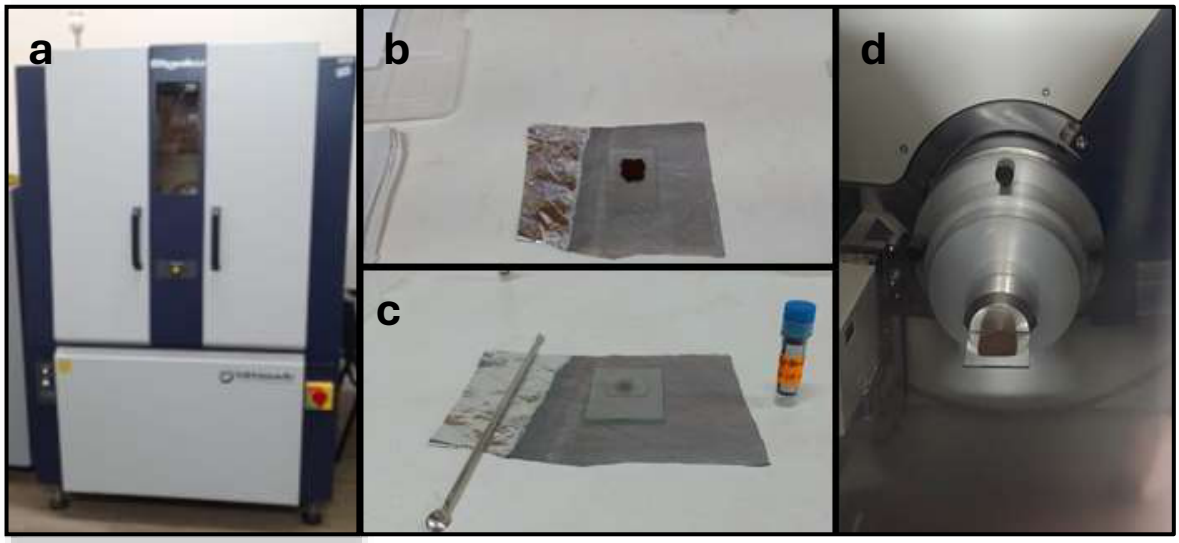
En el presente trabajo se procedió inicialmente con la cuidadosa preparación de la muestra a analizar, comenzando con la muestra sintetizada de γ-Fe_2O_3 pura, que actuará como referencia en comparación con las muestras sintetizadas en presencia del extracto de eucalipto. Para esta tarea, se empleó una lámina de vidrio y/o una espátula fina para disponer el polvo de γ-Fe_2O_3 en el porta muestra. Una vez preparada la muestra se ubicó dentro del difractómetro para realizar las mediciones, como se ilustra en la Figura 4. El

difractómetro utilizado en este proceso fue el equipo RIGAKU, el cual emplea radiación CuK_α (λ=1.5406 Å), operando a 40 kV y 30 mA. En el análisis de la muestra en polvo, el difractómetro funcionó con un arreglo óptico Bragg-Brentano, que incluye un goniómetro de radio fijo. Este dispositivo permitió llevar a cabo el análisis de difracción con precisión y obtener información detallada sobre la estructura cristalina de la muestra.

Como parte de la caracterización de los compuestos se realizó la identificación de las estructuras mediante el software Match versión 3 y la utilización de la carta cristalográfica CIF #9006316.

Figura 4

Equipo de difracción RIGAKU utilizado para la medida de DRX, UFES-Brasil. Fotos tomadas durante pasantía de investigación científica. a) Equipo DRX Rigaku en las instalaciones de LEMAG, b) Muestras en polvo preparadas para la toma de medida, c) Porta muestra de vidrio, espátula y papel aluminio, materiales indispensables para el manejo de la muestra, d) muestra colocada dentro de la configuración de goniómetro circular del difractómetro.



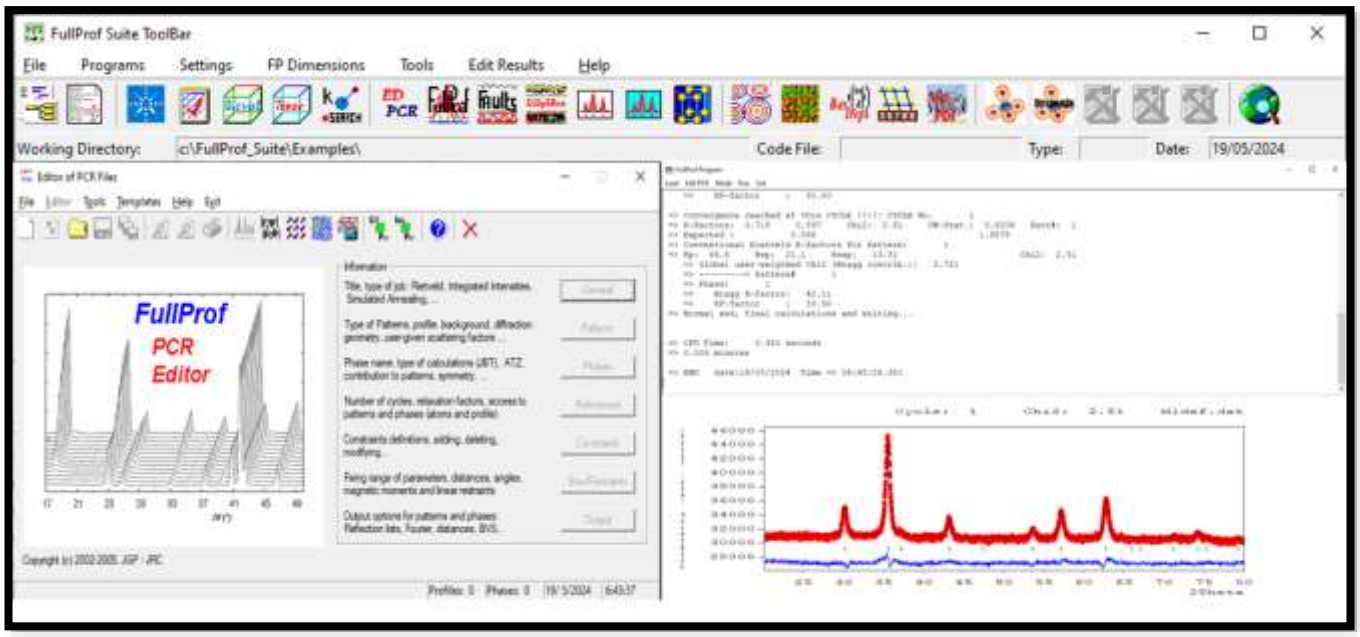
2.1.1 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld es un método matemático de modelado utilizado para la caracterización de materiales cristalinos. Este enfoque realiza ajustes teóricos de diversos parámetros estructurales, como los relacionados con la red cristalina y las posiciones atómicas. Además, ajusta parámetros experimentales vinculados a las condiciones específicas de la muestra analizada en el difractómetro. Tras ajustar estos parámetros, se lleva a cabo una serie de iteraciones hasta alcanzar un nivel de convergencia en el cual los picos de intensidad experimentales se asemejan a los teóricos [52]. Este modelo

teórico aborda diversos aspectos relacionados con la estructura, como la configuración cristalina, el grupo espacial y la disposición de átomos en la celda unitaria, entre otros. Asimismo, incorpora elementos microestructurales que toman en consideración la concentración de fases presentes, el tamaño de cristal y las micro deformaciones. Por último, se incluye el factor instrumental, que considera el impacto de la óptica del equipo de DRX en las mediciones, contribuyendo al ensanchamiento de los picos de difracción. Todo ello se realiza en softwares especializados en tratamiento de dichos datos, dentro de los cuales estan Match V3 y FullProft Suite [53] el cual cuenta con una interfaz amigable y entendible (Figura 5).

Figura 5

Interfaz gráfica de software FullProft Suite utilizado para el refinamiento de los difractogramas de las muestras analizadas



2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada de caracterización que emplea haces de electrones acelerados en lugar de luz visible, permitiendo explorar la estructura interna de los materiales a escalas nanométricas e incluso atómicas. A diferencia de los microscopios ópticos, es que los electrones, al comportarse como ondas según el principio de de Broglie, presentan longitudes de onda asociadas muchos menores que las de la luz visible. Dicha longitud de onda depende

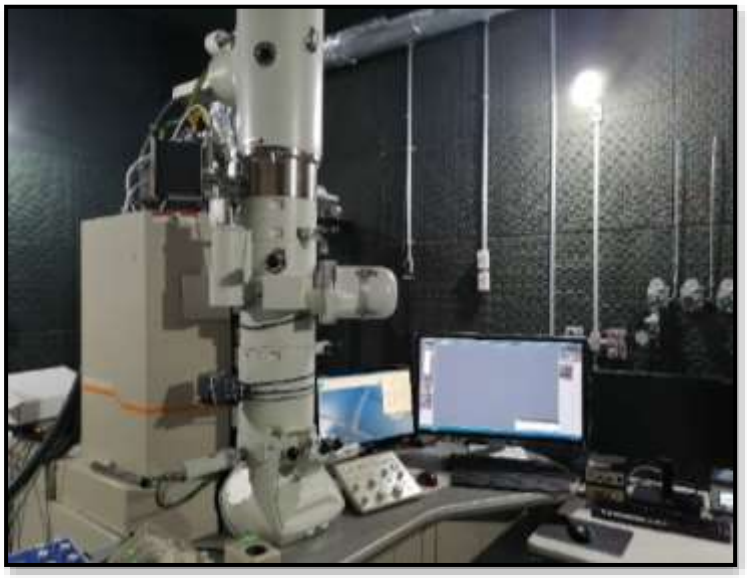
directamente de la energía de aceleración aplicada: a mayor voltaje, menor longitud de onda efectiva, y por tanto, mayor resolución.

Un microscopio TEM utiliza un cañón de electrones para generar electrones que son acelerados a través de un campo eléctrico hacia la muestra. Tras interactuar con el material, los electrones transmitidos son enfocados mediante lentes electromagnéticas para formar una imagen de alta resolución. Esta capacidad de resolución, que puede llegar en el rango de 0.1– 0.2 nm, lo cual permite observar la disposición de átomos en cristales y la morfología detallada de nanomateriales, revelando información estructural inaccesible a técnicas ópticas convencionales [54].

En el presente trabajo, la caracterización de las NP de maghemita se realizó mediante un microscopio JEOL 2100FX (Tokio, Japón) operado a 200 kV, en modos de transmisión y alta resolución (HRTEM). El equipo proporcionó imágenes de la morfología y disposición de las NP. Para cuantificar el tamaño medio y la distribución, se efectuó un análisis estadístico de entre 800 y 1000 NP con geometría aproximadamente esférica, utilizando el software libre ImageJ. A partir de los histogramas de distribución de tamaños, se aplicó un ajuste log-normal que permitió determinar el diámetro medio y el índice de polidispersión de las NP, indicadores esenciales para evaluar la homogeneidad y estabilidad coloidal del sistema.

Figura 6

Equipo MET JEOL 2100FX, utilizado para la toma de medidas de distribución de tamaño, CBPF-Brasil.



2.3 Dispersión dinámica de la luz

La técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se utiliza para medir el movimiento aleatorio de partículas mediante el análisis de las variaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada. En este proceso, la técnica compara la intensidad de la luz dispersada en un momento específico ($I(t)$) con la intensidad en un momento posterior ($I(t + \tau)$), evaluando la correlación temporal $I(t + \tau)$: $\langle I(t)I(t + \tau)\rangle$, donde $\langle\rangle$ representa el promedio sobre el tiempo inicial t. En la región distante del campo de intensidades, la interferencia de las ondas dispersadas genera una intensidad total de luz dispersada ($I(t)$), que presenta fluctuaciones estocásticas dependiendo de si la interferencia es constructiva o destructiva debido al movimiento aleatorio de las partículas suspendidas. En este contexto, la técnica DLS asume que cada fotón detectado ha sido dispersado una vez, lo cual se representa en la Figura 7. La alta correlación se observa con breves retrasos temporales, ya que las partículas no tienen la oportunidad de moverse significativamente en ese intervalo. Sin embargo, con un retraso temporal más prolongado, la correlación experimenta un decaimiento exponencial. Cuando las partículas son esféricas y mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente (aproximación de Rayleigh), la dispersión puede considerarse aproximadamente isotrópica, sin marcada dependencia angular. Sin embargo, en partículas no esféricas o en aquellas cuyo tamaño es comparable a la longitud de onda (régimen de Mie), aparecen dependencias angulares significativas. A menudo se suele utilizar el método estadístico de cumulantes que, en términos sencillos, se realiza

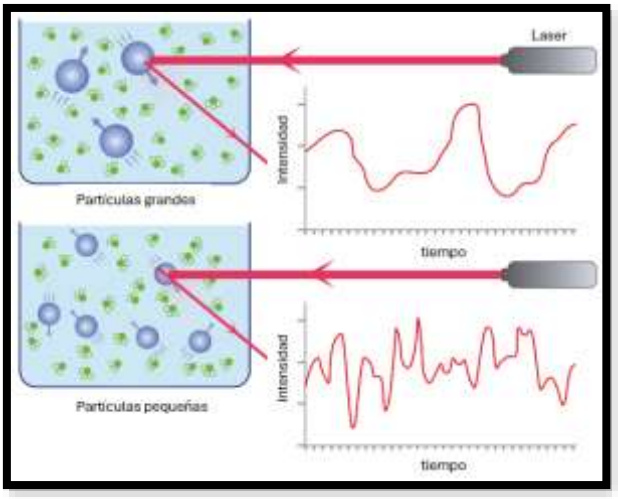
un ajuste de mínimos cuadrados de un polinomio en t al logaritmo de C(t), después de restar la línea base, y con la ayuda de la ecuación de Stokes-Einstein se puede determinar el radio hidrodinámico de las partículas [55]:

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \qquad (2.1)$$

D ($m^2.s^{-1}$) es el coeficiente del término lineal que aproxima la difusividad promedio de las partículas y r (nm) el radio hidrodinámico de las partículas, k_B ($1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$) constante de Boltzmann, T (K) es la temperatura absoluta del fluido y η la viscosidad del líquido ($N.s/m^2$).

Figura 7

Esquema tomado de Jeffrey N. Weiss https://doi.org/10.1007/978-3-031-06624-5_3 donde se muestran la interacción del láser con las partículas dispersas en una solución acuosa



Para el presente trabajo se utilizó un equipo Nanobrook 90Plus PALS de una luz monocromática con longitud de onda 640 nm optimizándose una concentración de NP adecuada como se mostrará más adelante en la sección de metodología.

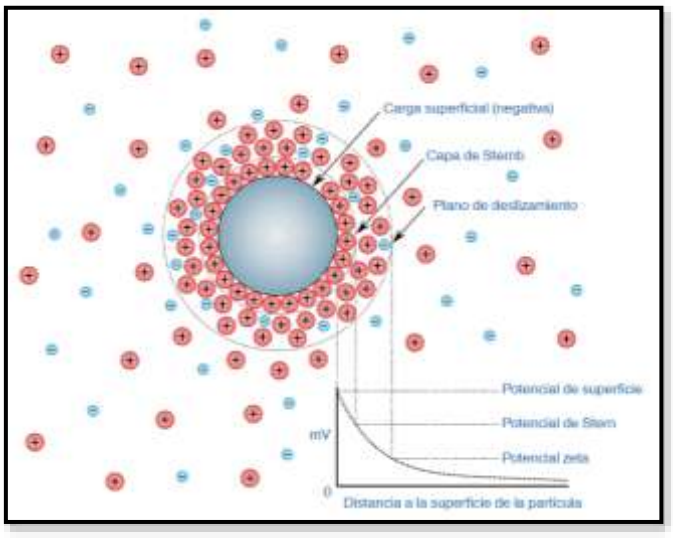
2.4 Potencial Zeta

El potencial Zeta, una medida de atracción o repulsión de carga entre partículas, desempeña un papel crucial en la estabilidad de diversos materiales. Esta propiedad física refleja la diferencia de potencial a través de los límites entre sólidos y líquidos en partículas suspendidas. El pH del medio es el principal factor que incide en el potencial Zeta, aunque otros elementos como la fuerza iónica, la concentración de aditivos y la temperatura también influyen [56]. La estabilidad electrostática de emulsiones se ve

favorecida por altos potenciales Zeta, ya sean negativos o positivos. En contraste, bajas magnitudes de potencial Zeta en emulsiones tienden a provocar coagulación o floculación, afectando negativamente la estabilidad física. El potencial Zeta no solo se emplea para mejorar la formulación de suspensiones y emulsiones, sino que también permite prever la estabilidad a largo plazo, reduciendo el tiempo necesario para elaborar formulaciones de prueba. Su aplicación es crucial en industrias como la alimentaria y farmacéutica, donde contribuye a estabilizar alimentos y medicamentos, evitando la separación de componentes y la formación de grumos. En el ámbito de la investigación científica, el potencial Zeta se utiliza para estudiar las propiedades de partículas en suspensión, analizando las interacciones y determinando la carga superficial. Además, en la investigación de materiales, el potencial Zeta se aplica para explorar la estabilidad de NP y desarrollar nuevos materiales con propiedades mejoradas. En conclusión, el potencial Zeta emerge como una propiedad física fundamental, impactando en la estabilidad de diversos materiales. Su uso se extiende a la optimización de formulaciones, predicción de estabilidad a largo plazo y mejora de la estabilidad en industrias clave como la alimentaria y farmacéutica, así como en la investigación científica y desarrollo de nuevos materiales, véase el esquema en la Figura 8.

Figura 8

Potencial zeta sobre la superficie de una partícula y su distribución de iones en la región interfacial vecina



2.5 Análisis térmico mediante Termogravimetría

La técnica de análisis térmico se fundamenta en la medición de una propiedad física de la muestra cuando esta se expone a un calentamiento controlado. La termogravimetría

(TG) consiste en la medición continua de la masa de una muestra mientras la temperatura aumenta o disminuye. En las gráficas de TG, se representa la masa en % del compuesto, versus la temperatura (°C). Estos datos también pueden expresarse mediante la primera derivada de la curva TG respecto a la temperatura o al tiempo (DTG). Esta curva refleja dW/dT, es decir, la velocidad de cambio de la masa en relación con la temperatura, de ésta manera se registra, de manera continua, la masa de una muestra, la cual, se encuentra en una atmósfera controlada. En este aspecto se podría decir que, desde una perspectiva dinámica, la temperatura de la muestra aumenta de forma lineal teniendo en cuenta un incremento de tiempo controlado. Así mismo el conjunto de puntos obtenidos respecto a los parámetros de masa- tiempo o masa – temperatura se conoce como termograma o curva de descomposición térmica. Ahora bien, el análisis que permite el estudio de los termogramas obtenidos se denonomina termogravimetría diferencial, donde se registra o representa la variación de masa, ya sea la derivada con respecto a la temperatura o al tiempo, dependiendo de si el experimento es dinámico o isotérmico, respectivamente. Para la toma de medias de TGA se utilizó entre 9 y 15 mg de muestra, cabe resaltar que dicha medida afecta a la composición de la muestra por lo que los residuos obtenidos se reciclaron en un recipiente distinto. Las muestras fueron medidas en un ambiente oxidante (aire), un flujo de 50 mL/min, con una velocidad de 10 °C/min en un rango de 20 – 900 °C. El equipo utilizado fue TGA-50 Series Shimadzu como se muestra en la Figura 9.

Figura 9

Equipo de termogravimetría Shimadzu Serie 50 disponible en la UFES – Brasil



2.6 Magnetometría de muestra vibrante

La Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades magnéticas de materiales en diversas áreas como la física del estado sólido, la ciencia de materiales y la ingeniería. Su principal ventaja es la posibilidad de obtener mediciones precisas de la magnetización de una muestra bajo diferentes condiciones de campo magnético y temperatura.

El principio de funcionamiento se basa en colocar la muestra en un campo magnético estático generado por electroimanes con núcleo de hierro (yugo), que permiten alcanzar campos intensos y uniformes. Una vez magnetizada, la muestra se hace vibrar mecánicamente a una frecuencia determinada (típicamente en el rango de 10–100 Hz; en este trabajo se empleó ~40 Hz). La vibración modula en el tiempo el campo magnético secundario producido por la muestra, generando una señal alternante. Este campo alternante induce una tensión eléctrica en un par de bobinas de detección situadas simétricamente alrededor de la muestra, cuya amplitud es proporcional a la magnetización de esta.

El sistema completo consta de: (i) una fuente de campo magnético (electroimanes con yugo de hierro), (ii) un sistema de vibración de la muestra, (iii) bobinas de detección sensibles a la señal alternante, y (iv) un sistema de análisis electrónico que procesa la señal inducida. A partir de estos datos es posible determinar parámetros magnéticos fundamentales como la magnetización de saturación, la magnetización remanente y la coercitividad, entre otros.

En este trabajo, las mediciones magnéticas se realizaron empleando un Physical Properties Measurement System (PPMS) EverCool II de Quantum Design Inc. (USA), equipado con un módulo VSM, que permite aplicar campos magnéticos máximos de hasta ±6 T y controlar la temperatura de la muestra en un amplio rango (Figura 10).

Figura 10

Equipo de Magnetometría de Muestra Vibrante utilizado para la toma de medidas magnéticas, LEMAG, UFES-Brasil



2.7 Espectrometría Mössbauer de ^{57}Fe

La espectrometría Mössbauer es una técnica experimental basada en la emisión y absorción resonante de rayos γ por núcleos sin pérdida de energía por retroceso. En materiales que contienen hierro, como las NP estudiadas, la técnica permite obtener información hiperfina sobre el estado electrónico local, la densidad de carga s-electrónica en el sitio nuclear y el gradiente de campo eléctrico. Los parámetros hiperfinos característicos son el corrimiento isomérico (IS), que refleja la densidad electrónica en el núcleo, el campo magnético hiperfino (B_{hf}), asociado con el orden magnético interno, y el desdoblamiento cuadrupolar (ΔEQ), relacionado con la distribución no esférica de carga en el entorno del hierro. Estos parámetros permiten caracterizar el ordenamiento magnético de NP monodominio de γ-Fe_2O_3, así como la presencia de impurezas, defectos o relajaciones magnéticas. El efecto Mössbauer fue descubierto por Rudolf Mössbauer en 1958 al observar la absorción resonante libre de retroceso en el isótopo ^{57}Fe. En este proceso, la energía de retroceso que experimenta el núcleo al emitir un fotón γ puede expresarse con la ecuación 2.1:

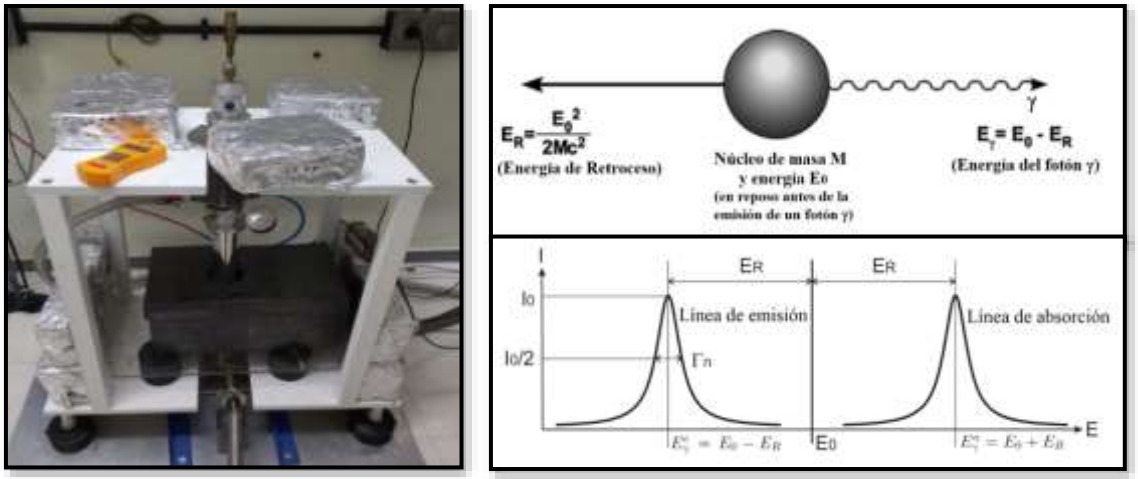
$$E_R = \frac{{E_\gamma}^2}{2Mc^2} \qquad (2.1)$$

donde E_R es la energía de retroceso, E_γ la energía del fotón emitido, y M la masa del núcleo y c velocidad de la luz. Esta relación indica que la energía del fotón se ve reducida

en la magnitud del retroceso, lo que normalmente impediría la coincidencia exacta entre los niveles emisores y absorbentes. El efecto Mössbauer se produce cuando, gracias al acoplamiento cuántico del núcleo con la red cristalina, el retroceso es absorbido por todo el sólido, de modo que no hay pérdida de energía apreciable y se logra la resonancia. La Figura 11 esquematiza estos procesos, mostrando cómo el ancho natural de las líneas espectrales está determinado por el principio de incerteza de Heisenberg. La superposición entre las curvas de absorción y emisión puede aumentarse mediante el efecto Doppler lineal, desplazando ligeramente la energía del fotón en función de la velocidad relativa entre fuente y absorbente. En el caso de NP, el análisis de los espectros Mössbauer permite identificar relajaciones superparamagnéticas, desorden superficial y variaciones en la proporción de sitios cristalográficos ocupados por iones Fe^{3+}, proporcionando información clave para correlacionar propiedades estructurales y magnéticas.

Figura 11

Espectrómetro Mössbauer de ^{57}Fe a baja temperatura (izquierda) y esquema gráfico del proceso de emisión-absorción del efecto Mössbauer (derecha).



2.7.1 Espectrofotometría UV-Visible y su aplicación en Sistemas de Emulsión O/W

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica de análisis ampliamente utilizada en diversos campos científicos, desde la química hasta la bioquímica y la ciencia de los materiales. En este estudio, se examinan los principios de esta técnica y su aplicación específica en la evaluación de la transmisión de luz en sistemas de emulsión O/W.

La espectrofotometría UV-Visible se fundamenta en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. La radiación utilizada tiene longitudes de onda en el rango ultravioleta-visible, típicamente entre 200 y 800 nm. Las moléculas absorben luz en esta región del espectro, y la cantidad absorbida está relacionada con las concentraciones de las especies químicas presentes en la muestra. Los componentes básicos del equipo son una fuente de luz, un monocromador para seleccionar longitudes de onda específicas, una celda de muestra y un detector para medir la luz transmitida o absorbida. La aplicación en sistemas de emulsión O/W consisten determinar la transmitancia en una fase acuosa dispersa en una fase oleosa consiste, pues una disminución en la misma puede indicar presencia de partículas dispersas, falta de homogeneidad en la emulsión o la formación de fases separadas. La espectrofotometría UV-Visible se utiliza para medir la transmitancia en diferentes longitudes de onda, comparando la luz incidente con la luz que atraviesa la muestra, y expresando la relación como porcentaje de transmitancia (%T) o absorbancia (A), según la Ley de Beer-Lambert (ecuación 2.2)

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad (2.2)$$

Donde A es absorbancia (adimensional), ε coeficiente de absorción (L mol^{-1} cm^{-1}) c concentración (mol L^{-1}) y l es la longitud del trayecto óptico de la celda (cm)

Ventajas y Limitaciones: Esta técnica ofrece ventajas como su simplicidad, rapidez y precisión, además de ser no destructiva y permite realizar análisis comparativos en tiempo real. Sin embargo, se debe considerar que la muestra debe ser transparente en el rango de longitud de onda analizado y que puede haber interferencia de otras especies químicas presentes.

2.8 Modelos cinéticos de adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual átomos, iones o moléculas se adhieren a una superficie sólida (adsorbente) formando una película o capa delgada. La teoría de adsorción se ocupa de comprender los mecanismos subyacentes y los factores que influyen en este proceso. Algunos de los conceptos clave en la teoría de adsorción incluyen:

Energía de adsorción: La energía de adsorción es la cantidad de energía liberada (o requerida) cuando una molécula, átomo o ion (adsorbato) se adhiere a la superficie de un adsorbente. Depende de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente, así como de las condiciones ambientales.

Modelos cinéticos de adsorción:

Los modelos cinéticos se utilizan para describir cómo cambia la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente con el tiempo. Algunos de los procesos cinéticos más utilizados incluyen:

Modelo de pseudo-primer orden (PFO): El modelo PFO establece que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la capacidad máxima de adsorción y la cantidad de adsorbato en la superficie, así mismo también supone que la velocidad de adsorción es directamente proporcional a la cantidad de sitios vacantes en la superficie del adsorbente, este modelo tambien presupone que una de las posibles limitantes en un proceso de adsorción es la transferencia de masa hacia la superficie del adsorbente, es decir, que depende de la capacidad del adsorbente [57] la ecuación (2.2) que describe dicho proceso es:

$$q_t = q_e \ (1 - \exp(k_1 t)) \qquad (2.2)$$

Donde q_t (mg g^{-1}) es la cantidad de adsorbato adsorbida en el tiempo *t* (min), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (mg g^{-1}) y k_1 (h^{-1}) es la constante de pseudo-primer orden.

Modelo de pseudo-segundo orden (PSO): Este contempla que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente en un tiempo determinado. El modelo de pseudo segundo orden o también conocido como modelo de quimisorción, cuya ecuación es (2.3):

$$q_t = \frac{k_2 {q_e}^2 t}{1 + k_2 q_e t} \qquad (2.3)$$

Donde q_t (mg g^{-1}) es la cantidad de adsorbato adsorbida en el tiempo t, q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio y k_2 (g mg^{-1} h^{-1}) es la constante de pseudo segundo orden [59].

Modelo cinético de Elovich: Este modelo permite que se realice una estimación de la difusión de masa y superficie, la energía de activación y desactivación de un sistema el cual contempla que la tasa de adsorción de soluto decae exponencialmente en la medida que la cantidad de soluto adsorbido aumenta, dicha expresión está dada por la ecuación (2.8) [58]

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln[\alpha\beta] + \frac{1}{\beta}\ln[t] \qquad (2.4)$$

Donde α que es la tasa de adsorción inicial (mg g^{-1} h^{-1}), y β (g mg^{-1}) es la constante de desorción.

Modelo de difusión intraparticular: El modelo IP se ha aplicado ampliamente para examinar el paso limitante de la velocidad durante la adsorción. La adsorción de un soluto en una solución implica la transferencia de masa de adsorbato (difusión de película), difusión superficial y difusión de poros. La difusión de la película es un paso independiente, mientras que la difusión de la superficie y de los poros puede ocurrir simultáneamente, la ecuación que describe tal difusión es (2.5).

$$q_t = K_p\sqrt{t} + C \qquad (2.5)$$

donde K_p (mg g^{-1}. $h^{-1/2}$) parámetro de velocidad para cada etapa de la sorción, el parámetro K_p está relacionado con la velocidad de difusión y la superficie del adsorbente. Un valor alto de K_p indica una difusión rápida en el interior de la partícula, mientras que un valor bajo sugiere una difusión lenta.

Mecanismos de adsorción: Incluyen procesos físicos y químicos que pueden influir en la adsorción, como la difusión superficial, la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y la competencia entre diferentes especies adsorbidas.

Capítulo 3

Metodología

En el presente capitulo se detalla los aspectos experimentales de acuerdo a las hipótesis y objetivos mencionados en el capítulo 1, los cuales abordan la preparación y síntesis de NP magnéticas con el uso de extractos de eucalipto, los cuales fueron minuciosamente obtenidos, pues la finalidad fue obtener un protocolo definido para su posterior replica y escalabilización , en ese sentido se logró optimizar la obtención de las NP, tanto en el tiempo de obtención asi como tambien la escalabilidad. En este capítulo se detalla la historia detrás de cada muestra, pues previo a la optimización, se realizaron diversas síntesis a distintas concentraciones de extracto, además de diversos métodos de obtención, la cual, es quizá el aporte más significativo del presente trabajo. También se detalla los protocolos utilizados al momento de la aplicación de las NP en sistemas de emulsión (O/W), logrando así el objetivo planteado en la introducción, aunque cabe resaltar que la metodología y los protocolos utilizados pueden replicarse y utilizarse en un sistema que involucre aguas reales contaminadas con petróleo a nivel de laboratorio, pero debido al acceso a dicho compuesto, se tuvo un éxito con respecto a sus derivados.

3.1 Preparación de muestras

3.1.1 Obtención de extractos de eucalipto

Las plantas son utilizadas desde la antigüedad por las sociedades primitivas debido a sus beneficios terapéuticos y psicoterapéuticos, entre otras propiedades curativas. En los últimos años, se ha observado un creciente interés por las propiedades biológicas de las plantas medicinales, con el fin de identificar y evaluar su potencial terapéutico, y también para identificar los principales compuestos bioactivos y sus posibles efectos citotóxicos en las células vivas, pero generalmente no son genotóxicos [59,60] . En ese aspecto es importante mencionar que el eucalipto proviene de la familia *Myrtaceae*, ampliamente cultivada en el mundo y comúnmente utilizada como plantas medicinales. Existen muchas especies en el mundo, una de ellas es *Eucalyptus globulus*. El aceite esencial se puede encontrar en *Eucalyptus globulus*, especialmente en las hojas. El uso del aceite esencial se utiliza en muchos sectores, como el de la salud, aromatizantes, perfumería, cosmética y farmacéutica. El contenido bioactivo del aceite esencial se puede utilizar como antioxidante, antibacteriano y antiinflamatorio. En el sector alimentario, la función del aceite esencial es la de ingrediente adicional de aroma y sabor, y conservante natural. Las hojas de eucalipto tienen metabolitos secundarios, como 1,8-cineol (eucaliptol), monoterpeno, sesquiterpeno, aldehído y cetona, los cuales en su mayoría tienen componentes que ayudan a la reducción de óxidos. El contenido químico del aceite esencial depende de la especie, la ubicación geográfica, la estación, el follaje, el momento de la cosecha y el método de extracción.

3.1.2 Obtención de extracto por el método de Decocción

El método de decocción consiste en obtener extracto mediante el proceso hervor de una sustancia vegetal en una cantidad de agua por un determinado tiempo, por lo general este método se utiliza para la preparación de bebidas calientes a base de hierbas, ver Figura 12.

3.1.3 Obtención de extracto por el método de Infusión

La infusión es un método mediante el cual la sustancia reposa en un agua caliente por tiempo determinado, ver Figura 13.

En este trabajo se realizó ambos métodos para la obtención de extractos y síntesis de NP para determinar la influencia y significancia de los parámetros tales como: cantidad de

reductor hidróxido de amonia (NH_4OH, 28-30 v/v %) utilizado, concentración de eucalipto en el extracto, tamaño de partícula obtenido y capacidad de adsorción.

Figura 12

Esquema gráfico correspondiente a la obtención del extracto mediante la decocción



Figura 13

Esquema gráfico correspondiente a la obtención del extracto mediante la Infusión



3.1.4 Obtención de extractos de eucalipto

En el presente trabajo se realizó la síntesis de diferentes muestras las cuales fueron etiquetadas de acuerdo con la procedencia del eucalipto como se muestra en la tabla 1, ademas tambien la expresa la manera de la obtención de los extractos, ya sea por el método de decocción o infusión, también cabe mencionar que los extractos obtenidos variaron la cantidad de materia prima utilizada (hojas de eucalipto) con respecto a la cantidad de agua utilizada para su obtención. Por ello las muestras se dividen en tres Series de muestras: La serie E1 corresponde a las muestras utilizadas con extracto de eucalipto mediante el método de decocción, La serie E2 y E3 corresponden a las muestras utilizadas con extracto obtenido por el método de infusión, en ambos casos se varió la concentración en w/v%, es decir, masa en gramos de eucalipto respecto al volumen de agua utilizado para la obtención del extracto, tal como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1

Cuadro de muestras y etiquetas de las muestras sintetizadas

Tipo de método para la obtención del extracto	Serie	Etiqueta	Porcentaje de extracto de eucalipto (% w/v)
Decocción	E1	E1a	2.5
		E1b	5
		E1c	7.5
		E1d	10
Infusión (hojas de eucalipto)	E2	E2a	2.5
		E2b	5
		E2c	7.5
		E2d	10
Infusión (eucalipto en polvo comercial)	E3	E3b	5
		E3c	10

3.1.4.1 Obtención de Extractos de eucalipto a diferentes concentraciones

La obtención de extractos de eucalipto se realizó empleando tres metodologías: decocción (Serie E1), infusión con hojas pulverizadas (Serie E2) y uso de polvo comercial (Serie E3). En todos los casos, las hojas de eucalipto fueron previamente lavadas, secadas y, cuando correspondió, trituradas en molino eléctrico para obtener un polvo homogéneo. Posteriormente, el material vegetal se mezcló con agua destilada en proporciones definidas, sometiéndose a hervor o reposo térmico según el método aplicado, seguido de

enfriamiento y filtrado mediante papel Whatman N°1 (11 µm). Finalmente, el volumen de cada extracto se ajustó con agua destilada hasta alcanzar la concentración deseada (2.5, 5, 7.5 y 10 % w/v).

3.4.1.2 Serie E1: Decocción

En este método, las hojas trozadas se hirvieron en 400 mL de agua destilada durante 30–40 min sobre manta térmica, enfriándose durante 10 min antes del filtrado (Figura 12). Las concentraciones obtenidas fueron:

- 2.5 % w/v: 10 g de hojas.
- 5 % w/v: 20 g de hojas (concentración óptima para la biosíntesis de NP).
- 7.5 % w/v: 30 g de hojas (mayor tiempo de hervor y filtrado por concentración elevada).
- 10 % w/v: 40 g de hojas (extracto más oscuro, indicando alta concentración de compuestos orgánicos).

3.4.1.3 Serie E2: Infusión con hojas pulverizadas

Aquí se utilizó polvo de hojas de eucalipto obtenido por molienda. En cada caso, el polvo se añadió a 200 mL de agua destilada previamente hervida (100 °C) y se dejó en reposo sobre manta térmica durante 20 min. Luego se enfrió 10 min y se filtró (figura 13). Las concentraciones fueron:

- 2.5% w/v: 5 g de polvo.
- 5 % w/v: 10 g de polvo (óptima por rapidez de filtrado y buena reproducibilidad).
- 7.% w/v: 15 g de polvo (filtrado más lento por exceso de residuos sólidos).
- 10% w/v: 20 g de polvo (filtrado prolongado, hasta 60 min).

3.4.1.4 Serie E3: Infusión con polvo comercial

En esta serie se empleó polvo de eucalipto comercial, siguiendo el mismo procedimiento de la Serie E2 (reposo en 200 mL de agua destilada caliente, enfriamiento y filtrado). Las concentraciones evaluadas fueron:

- 5% w/v: 10 g de polvo, con filtrado de aproximadamente 20 min.

- 10% w/v: 40 g de polvo, cuyo filtrado requirió asistencia mecánica con bagueta de vidrio para facilitar el paso del extracto debido a la alta cantidad de sólidos.

3.4.1.5 Optimización de extractos

En esta sección detallaremos la preparación de los extractos elegidos en su uso para la obtención de NP magnéticas con la finalidad de aplicarlo en sistemas lubricante agua, estas muestras fueron elegidas debido al tiempo de obtención cantidad de agentes precipitados así como también su fácil reproducibilidad y escalabilidad, cabe mencionar que estas concentraciones, pero no optimizadas luego de la síntesis realizadas posteriormente, ya que las NP obtenidas fueron óptimas en tiempo y en reproducibilidad.

3.4.1.6 Optimización de extracto de eucalipto al 5% w/v por decocción

Se adquirió 2 kg de hojas de eucalipto en un mercado aledaño cuyas ramas de eucalipto provinieron de la región Apurímac, se procedió a la selección de las hojas bien constituidas y de buen aspecto para lavarlas con agua destilada, secarlas y cortarlas para la decocción. El proceso de decocción consiste en colocar 20 g de hojas de eucalipto en 400 mL en un balón de 500 mL sobre una manta térmica y se dejaron hervir durante 40 min. Después de ser hervida el extracto resultante se enfrió y filtró con papel Whatman N°1 de tamaño de poro de 11 μm. Las NP sintetizadas a partir del extracto obtenido por este método tienen la etiqueta de E1 a distintas concentraciones en peso sobre volumen.

3.4.1.7 Extracto de eucalipto al 5% w/v por infusión

Para la obtención de extracto mediante el método de infusión se realizó la molienda de las hojas previamente lavadas, cortadas y secadas, obteniéndose así un polvo verde que será utilizado para la infusión. A continuación, se procedió a hervir 200 mL donde se vertió 10 g de eucalipto en polvo y se dejó reposar por 40 min. Luego de ello se procedió a filtrar la solución obtenida con papel Whatman N°1 (colocar porosidad) para la obtención del extracto. Las NP obtenidas a partir de este método tienen la etiqueta E2.

Por otro lado, también se repitió el mismo procedimiento tomando como insumo hojas de eucalipto en polvo comercial adquiridos en el mismo lugar y las NP obtenidas tienen como etiqueta E3.

3.5 Síntesis de NP magnéticas.

Previo abordarla biosíntesis de NP magnéticas utilizada en este trabajo se mencionará primero la síntesis convencional de nanomaghemita por el método que coprecipitación química puesto que es importante tener en cuenta las condiciones en las que se obtiene las NP por una ruta química respecto a una biosíntesis mediante el uso de extractos.

3.5.1 Síntesis de nano- γ-Fe_2O_3 M-muestra control, por el método de coprecipitación química.

La síntesis de NP fue preparada mezclando sulfato ferroso 5.2 g de Fe_2SO_4•$7H_2O$ (Merck, 99.5% de pureza), 6 g de cloruro férrico anhidro ($FeCl_3$) (Sigma Aldrich, 97% de pureza) con relación molar de Fe^{3+}: Fe^{2+} = 2:1 e 20 mL hidróxido de amonio (NH_4OH) al 28%v/v en 100 mL agua ultrapura en un agitador magnético a 400 rpm a una temperatura de 80 °C durante por 30 min. Primero, se agregó Fe_2SO_4•$7H_2O$ y se observó una coloración oscura, luego se agregó el $FeCl_3$ y se observó la típica coloración rojiza oscura correspondiente a la formación de NP de óxido de Fe. Luego se procedió a lavar la solución con agua ultrapura para estabilizar el pH, pues el uso del hidróxido de amonio causa que las NP tengas un pH básico, por último, se secó en una estufa de aire caliente a 65 °C por 24 h, para luego ser envasado y etiquetado.

3.6 Biosíntesis de NP con extractos de eucalipto

3.6.1.3 Biosíntesis de NP magnéticas

Desde inicios del 2002 se dio a conocer la obtención de NP mediante el uso de agentes orgánicos, tal es el caso de la síntesis extracelular de NP de oro por el hongo *Fusarium oxysporum* [40] el uso de extractos vegetales como la uva [39], cascara de papaya [42] entre otros para la obtención de NP, teniendo como resultado un beneficio importante, el cual es la reducción en costos, además de evitar el uso excesivo de reactivos. Teniendo en cuenta lo anterior y las previas síntesis realizadas anteriormente se logró optimizar el protocolo utilizado para la síntesis de NP en presencia de extractos de eucalipto, el procedimiento es como sigue:

La biosíntesis de NP magnéticas se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación química, empleando extractos de eucalipto a diferentes concentraciones (2.5, 5, 7.5 y 10% w/v). Como precursores se utilizaron $FeCl_3$•$6H_2O$ (Fe^{3+}) (Sigma Aldrich, 97% de pureza) y Fe_2SO_4•$7H_2O$ (Fe^{2+}) (Merck, 99.5% de pureza) en una relación molar Fe^{3+}: Fe^{2+} = 2:1,

condición esencial para favorecer la formación de estructuras de tipo espinela (γ-Fe_2O_3). La precipitación se promovió mediante la adición controlada de (NH_4OH) al 28 %v/v, seguida de separación magnética, lavados hasta pH ≈ 7 y secado a 65 °C por 24 h.

Un aspecto característico fue la aparición de una coloración verde oscura inicial al mezclar $FeSO_4$ con el extracto, que cambió a marrón tras la incorporación de $FeCl_3$, fenómeno reproducible en todas las síntesis con extracto.

Los resultados experimentales mostraron que, aunque el procedimiento básico fue el mismo en todos los casos (series ME1, ME2 y ME3, derivadas de extractos E1, E2 y E3, respectivamente) (Tabla 3.1), la concentración del extracto y la cantidad de NH_4OH influyeron significativamente en la cinética de precipitación y la escalabilidad del proceso:

- **2.5% w/v (ME1a, ME2a):**
  - Extracto calentado 5 min a 80 °C con agitación (400 rpm).
  - Adición de 15 mL NH_4OH.
  - Tiempo de formación: 40–60 min.
  - Probablemente más lento debido a la baja concentración de compuestos orgánicos.

- **5% w/v (ME1b, ME2b, ME3b):**
  - 15 mL NH_4OH.
  - Tiempo de formación: 30 min (ME1b) y 50–60 min (ME2b, ME3b).
  - Mejor balance entre reproducibilidad y escalabilidad.

- **7.5% w/v (ME1c, ME2c):**
  - 20 mL NH_4OH..
  - Tiempo de formación: > 60 min.
  - Proceso de lavado y estabilización más prolongado debido al exceso de base.

- **10% w/v (ME1d, ME2d, ME3d):**
  - 20 mL NH_4OH.
  - Tiempo de formación: > 80 min.
  - Síntesis más lenta y con mayores dificultades en la estabilización.

Figura 14

Lavado y obtención de las NP, a) Decantación magnética de NP con imanes de neodimio ($Nd_2Fe_{14}B$), b) medidor de pH utilizado al momento del lavado de las NP para conocer la estabilidad iónica de la dispersión c) NP en polvo sometidas a molienda con el uso de un mortero de vidrio d) NP almacenadas etiquetadas en tubos ependorf de 2.5 mL

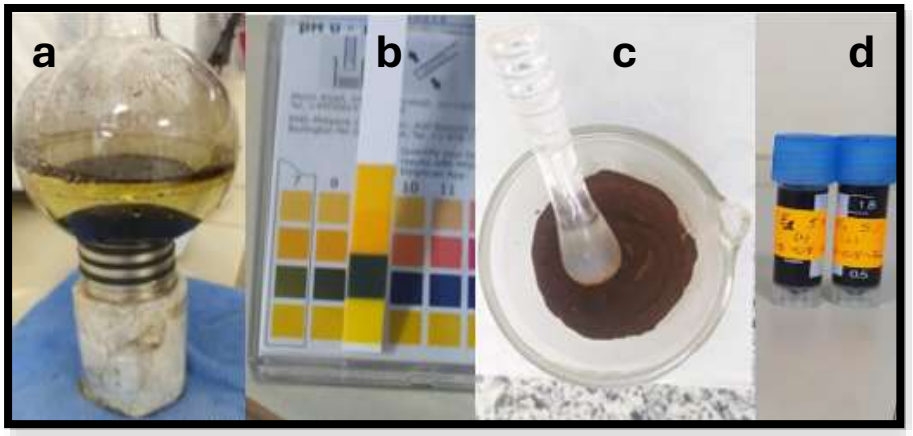


Tabla 3.1

Etiquetas de las muestras de NP sintetizadas

Tipo de extracto utilizado	NP	Etiqueta
Decocción	ME1	ME1a
		ME1b
		ME1c
		ME1d
	ME1R	ME1bR
Infusión (hojas de eucalipto)	ME2	ME2a
		ME2b
		ME2c
		ME2d
	ME1R	ME1bR
Infusión (eucalipto en polvo comercial)	ME3	ME3b
		ME3d
	ME3R	ME3bR

*Nota.

La notación R corresponde a las muestras sintetizadas a la concentración de 5% w/v de eucalipto para optimización que se realizó más adelante.

3.6.1.4 Optimización de extracto de eucalipto para la biosíntesis y su aplicación en sistemas de emulsión O/W

La optimización de la biosíntesis de NP de óxido de Fe que fue optimizada con la finalidad de obtener 60 g de éste, mediante el método de coprecipitación química modificado en presencia de extractos de eucalipto obtenidos por decocción, elaborándose así un método sistemático para la síntesis de NP. Durante la optimización se logró mejorar el tiempo de obtención, siendo de 20 a 30 min en promedio, así como también la cantidad de NH_4OH utilizada lográndose solamente utilizar 15 mL de dicho agente precipitador, todo ello a una temperatura de 80 °C.

3.6.1.5 Preparación del extracto de eucalipto por decocción para la aplicación

A) Primero se eligió hojas bien sin rasgos de parásitos, deterioro y con un buen color las cuales fueron limpiadas y lavadas con agua destilada.
B) Se procedió a cortar las hojas en trozos pequeños para su posterior decocción.
C) En 400 mL de agua ultrapura se agregaron 20 g de hojas de eucalipto dejándolas hervir por un tiempo de 30 a 40 min.
D) Una vez obtenido el extracto se procede a enfriar y a filtrar con papel filtro Whatman N° 1 con porosidad de 11 µm y guardar en un recipiente para su uso en la biosíntesis.

Figura 15

Obtención de extracto de eucalipto optimizado para la aplicación en la separación O/W. a) Rama de eucalipto limpia, lavada y con hojas bien constituidas, b) hojas cortadas listas para ser hervidas c) hojas de eucalipto sometidas a hervor d) extracto obtenido mediante decocción.

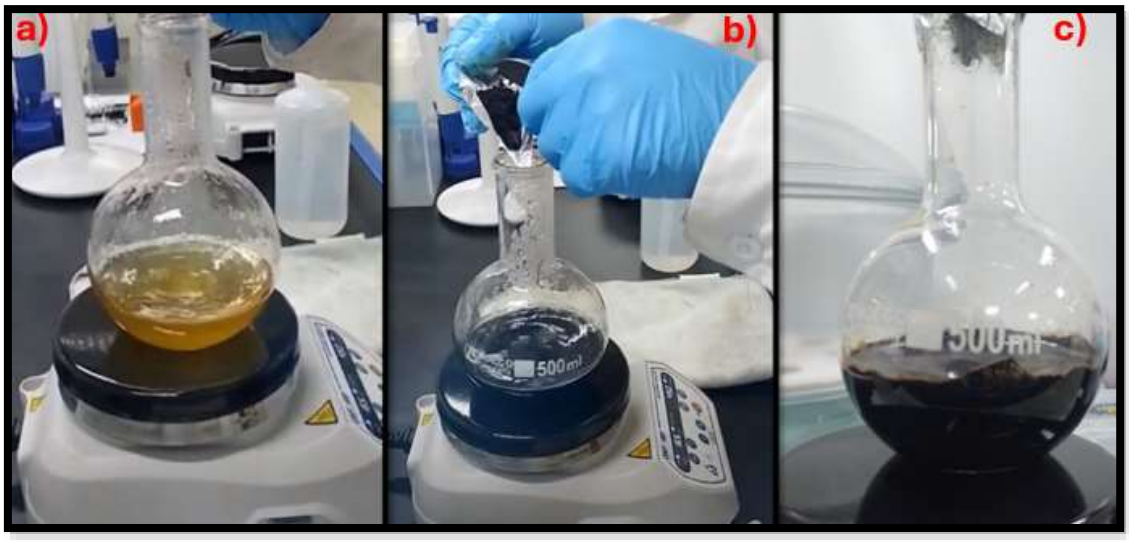


3.6.1.6 Biosíntesis por el método de coprecipitación química Optimizada

Para la biosíntesis de NP de Fe se utilizó 100 mL de extracto colocado en un matraz de fondo plano sometido a una agitación de 400 rpm a una temperatura constante de 80 °C, luego se añaden 5.2 g $FeSO_4$ y 6 g $FeCl_3$ tornándose de un color oscuro característico de los precipitados magnéticos, la relación molar de Fe^{+2} y Fe^{+3} de 1:2 luego se añadió como agente precipitador se 10 mL de NH_4OH al 28% hasta que precipitó las NP. Finalmente se procedió a separar las NP de la solución acuosa mediante decantación magnética para luego ser lavadas con agua ultrapura para remover algún residuo de las sales ferrosas y estabilizar el pH a 7, posteriormente se secó a una temperatura de 65 °C por 72 h siendo sometidas a molienda con un mortero y pesadas en una balanza analítica obteniéndose en promedio entre 4.18 a 5.39 g de NP por síntesis.

Figura 16

biosíntesis de NP de hierro por el método de coprecipitación química, a) 100 mL de extracto de eucalipto calentado a 80°C en un agitador magnético a 400 rpm, b) dispersión de sales ferrosas en el extracto c) presencia de NP en la dispersión luego de agregar hidróxido de amina al 28%v/v



En esta fase de optimización se pudo obtener NP de Fe en presencia de extractos de eucalipto de manera fácil, rápida y en mediana escala, tomándose como referencia la biosíntesis realizada en primera instancia con anterioridad a distintas concentraciones. La optimización realizada en esta ocasión fue para NP en presencia de extracto al 5% w/v, como se mencionó anteriormente , que para dicha concentración, la obtención de NP fue la mejor ,(considerándose el tiempo desde que se añaden las sales hasta que las NP precipitan), ya que a concentraciones más altas de extracto el tiempo para la obtención de

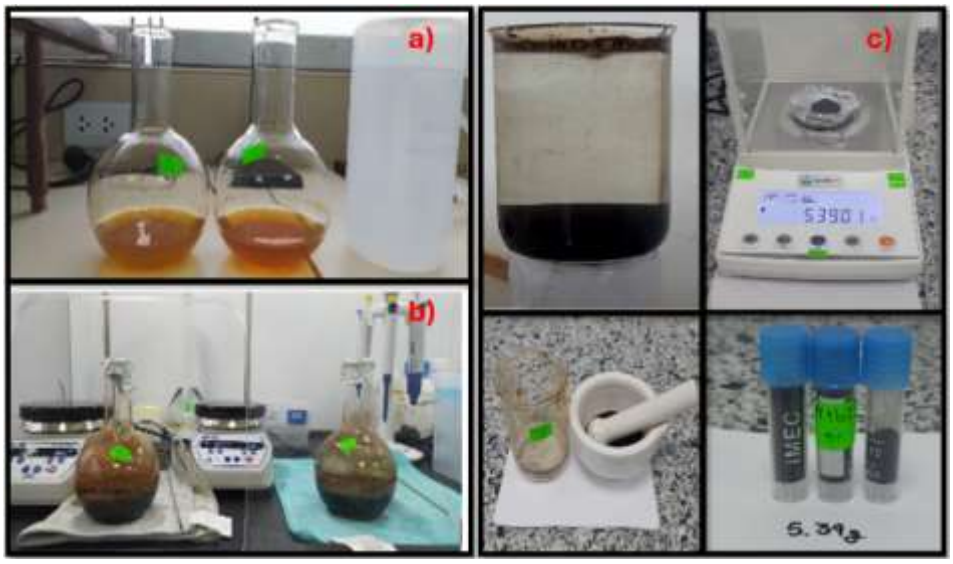
NP demoraba entre 2 a 3 h, mientras que para éste caso solo se necesitó entre 20 a 30 min; además también se logró reducir el uso de NH_4OH, usándose solamente 15 mL.

3.6.1.7 Síntesis de NP con extracto de eucalipto al 5% w/v

Para la síntesis de las NP se procedió tomando de referencia los artículos [61,62] para ello se procedió como sigue: Se tomó 100 mL de extracto de eucalipto sometido a una agitación constante de 400 rpm a una temperatura de 80 °C, luego se procedió a añadir 6 g de $FeCl_3$ y 5.2 g $FeSO_4$ (se observó una solución de color negro) dejándose homogenizar por un lapso de 5 min. Una vez homogenizado, se procedió a agregar 10 mL de NH_4OH, se esperó 5 min para añadir 10 mL restante, y con lo cual, la solución resultante mostró un precipitado con un comportamiento magnético tenue, por lo que se dejó en agitación constante por un promedio de 30 a 40 min, para el caso de E_2, 50 a 60 min para el caso de E_3. Cabe mencionar que, para el caso de ME1, el tiempo requerido fue de 10-30 min, con una cantidad de 10 mL de NH_4OH, siendo ésta última la óptima. Por último, las soluciones obtenidas que contienen a las NP se dejaron decantar sobre un imán de neodimio para luego ser lavadas y estabilizadas a un pH de 7; y finalmente fueron llevadas al horno a una temperatura de 65 °C por el lapso de 24 horas, dando como resultado final cantidades de 4.22 g para ME1, 4.47 para E_2 y 4.97 g de NP para E_3 véase las Figuras 16 y 17.

Figura 17

Detalles de la biosíntesis de NP optimizadas, a) 100 mL de extractos preparados previo a la síntesis por el método de coprecipitación química b) NP Sintetizadas y listas para pasar a decantar magnéticamente c) Decantado, pesado, molienda y etiquetado de las NP optimizadas

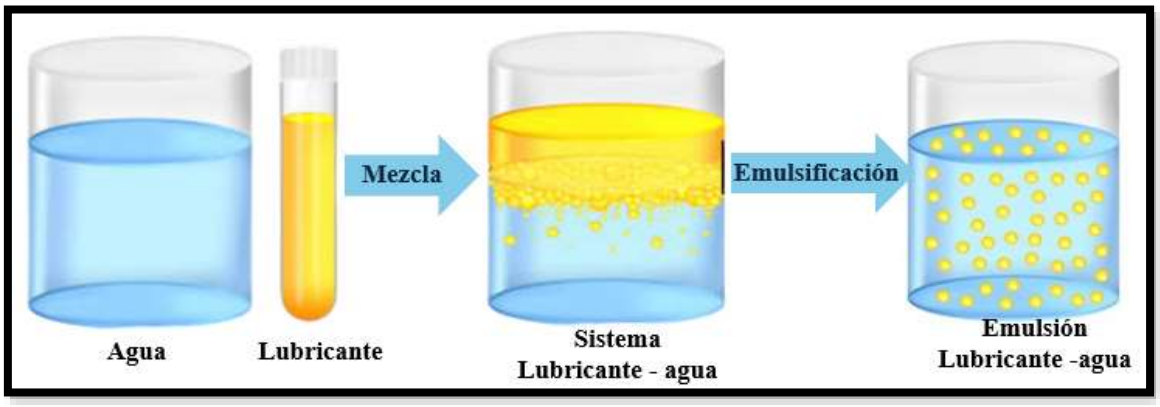


3.7 Protocolo de trabajo la preparación de emulsión O/W

En un vaso de precipitado se colocó 500 mL de agua ultrapura junto con 5 mL de lubricante Shell 10W40 sometido a una agitación magnética de 1300 rpm a temperatura ambiente, siendo ésta la emulsión madre, cuya concentración fue de 8470 mg L^{-1}. Obteniéndose así una emulsión blanco-amarillenta (Figura 18). Luego se procedió a agregar 20 mg de las NP, en 10 mL de la emulsión madre agitando a 1300 varios tiempos (diez valores experimentales de tiempo) con tres repeticiones cada uno, de acuerdo con ello se llevó a medir la transmitancia de la emulsión, teniendo como referencia al agua ultrapura cuya transmitancia es 100%.

Figura 18

Esquema gráfico de la preparación de la emulsión O/W



Por último, se sometió a un campo magnético externo mediante imanes de neodimio, observándose así una separación inmediata de un precipitado color marrón, dejándose decantar hasta que las fases O/W sean visibles por separado (Figura 19).

Figura 19

Imagen de la decantación magnética de las NP mediante un imán de neodimio separando el lubricante del agua



Figura 20

10 mL de Emulsión con presencia de γ-Fe_2O_3 antes y después de la exposición a las NP

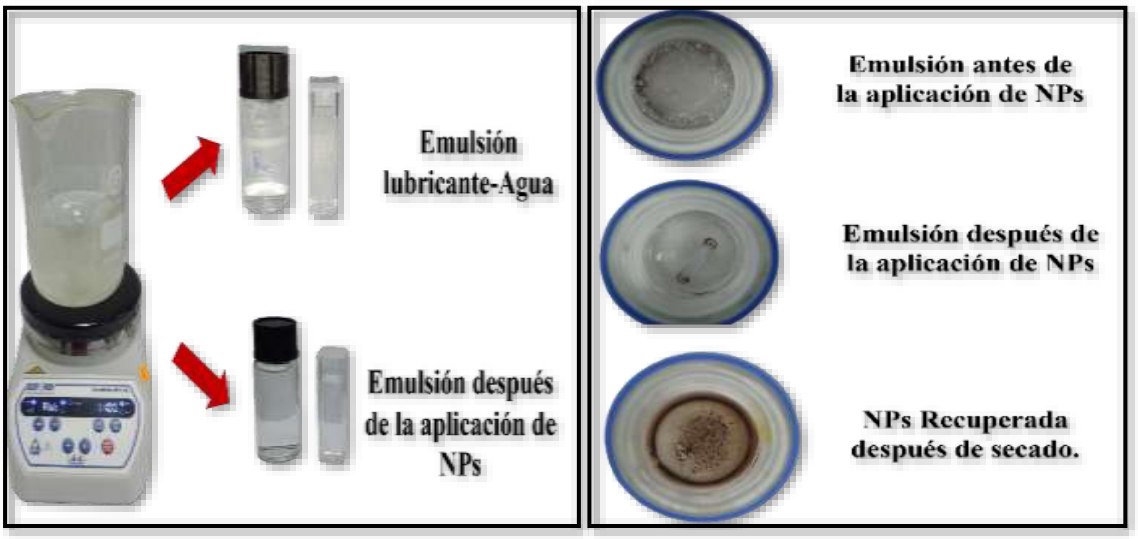


Nota.
Luego la exposición a las NP y el decantado por campo magnético, a) se pudo apreciar tanto el precipitado aglomerado de cúmulo de lubricante, b) así como también el agua sin algún producto o residuo disperso en dicho medio (b).

Por último, se sometió a dicha solución emulsificante a imanes permanentes de neodimio, observándose así una separación inmediata de un precipitado color marrón, dejándose decantar hasta que las fases O/W sean visibles por separado. Para la recuperación de las NP después de su aplicación, se sometido a secado en una estufa por dos días a 85 °C. (Figura 21)

Figura 21

Esquema gráfico de la aplicación de las NP sobre la emulsión O/W a una dosis de 20 mg (izquierda) y tambien se muestra su aplicación y recuperación (derecha)



3.7.1 Toma de medidas de Transmitancia mediante Espectrometría UV-Vis

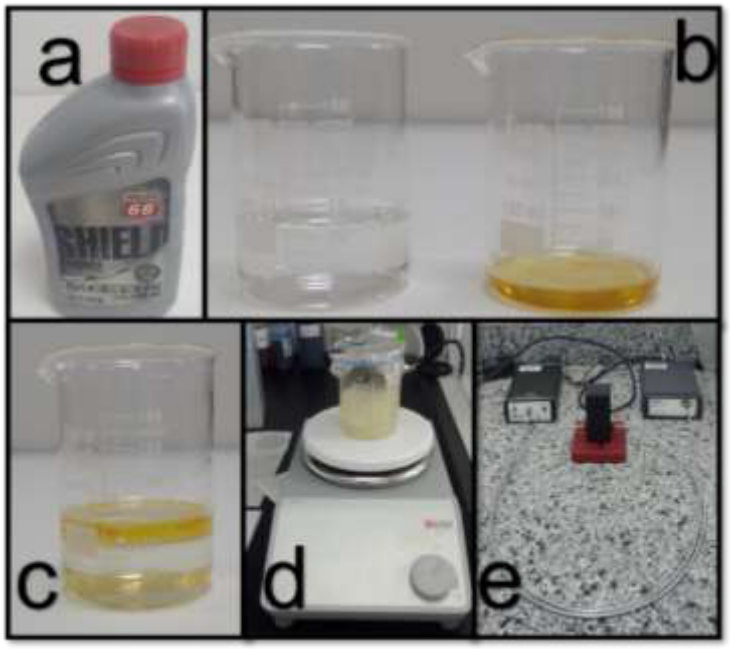
3.7.1.1 Protocolo para la toma de medidas de transmitancia del sistema Lubricante - agua

Preparación y medida de la muestra a distintas concentraciones:

1. Se pesaron aproximadamente 2.1 g de lubricante Shield Choice Phillip 10W30 utilizando una balanza analítica. La muestra de lubricante se depositó previamente en un tubo Eppendorf, cuyo volumen correspondió a 2.5 mL.
2. A partir de esta cantidad, se preparó una solución madre de 2.5 mL de lubricante en 50 mL de agua destilada. Posteriormente, se diluyó progresivamente con agua para variar la concentración de lubricante (% v/v) y medir la transmitancia en cada caso. Se esperaba que la solución madre presentara una transmitancia cercana a cero [40,63].
3. Para asegurar una dispersión homogénea del lubricante en agua, las emulsiones se sometieron a agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente. Este tiempo se determinó como el mínimo necesario para alcanzar homogeneidad en la mezcla. Se observó que, al disminuir la concentración de lubricante, la emulsión cambiaba de tonalidad: desde un amarillo intenso en las concentraciones más altas, hasta un color blanco tenue en las más diluidas. Este cambio de color fue considerado un indicador cualitativo de homogeneidad previo a la medición de transmitancia.
4. Para las mediciones, se colocaron aproximadamente 1.5 mL de cada emulsión en cubetas plásticas transparentes, utilizando como blanco una cubeta con agua destilada. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro UV-Visible AVANTES, registrando la transmitancia en el rango de 200–300 nm [64], región donde la literatura reporta la aparición de bandas de absorbancia asociadas al lubricante.
5. Cada medición fue repetida al menos dos veces para verificar la reproducibilidad. Se enfatiza que las mediciones deben realizarse de manera inmediata, ya que las emulsiones tienden a adherirse a las paredes de la cubeta a temperatura ambiente, lo que podría sesgar los resultados.

Figura 23

En la figura se muestra la preparación de la emulsión siendo a) lubricante de grado 10W30 b) agua y lubricantes antes de formar la emulsión, c) sistema lubricante agua, d) formación de la emulsión en un agitador magnético y e) módulo UV-Vis AVANTES



3.7.1.2 Cálculo de las concentraciones y valores de la transmitancia.

Como se mencionó anteriormente, la emulsión se preparó teniendo en cuenta una concentración inicial de 5%v/v de lubricante respecto a un volumen total de la solución, en el esquema que se muestra a continuación, se puede ver el sistema descrito en conjunto con el ajuste lineal realizado para las transmitancias obtenidas. En la tabla 3.2 se muestra los valores obtenidos de la transmitancia asi como también los valores de las concentraciones obtenidas. Se puede notar que a medida que la concentración disminuye la transmitancia aumenta, esto es debido a que el paso de la luz dentro de la emulsión es mejor ya que la cantidad de lubricante presente en la emulsión es menor, pero se debe tener en cuenta que dicho valor puede variar si se repite la medida, pues en el lapso de tiempo en el que la muestra está expuesta, en la cubeta se genera, una película de grasa la cual afecta el valor de la transmitancia, por lo que se debe tener en primer lugar una cubeta limpia y una temperatura constante. La curva de calibración es dada en la Figura 24.

Sea la concentración P en volumen descrito como el volumen del lubricante respecto al volumen total como la ecuación (3.1), siendo la concentración inicial P_0 de 5% v/v:

$$P = \%(v/v) = \frac{v_{lub}}{V_{sol}} \times 100\% \qquad (3.1)$$

$$P_0 = \frac{2.5\ mL}{50\ mL} = 0.05 \times 100\% = 5\%$$

Ahora para variar la concentración del lubricante en la emulsión, se añadirá agua ultrapura de acuerdo con la concentración del lubricante deseada P_f (ecuación 3.2) la cantidad de agua requerida x según la ecuación (3.3)

$$P_f = \frac{2.5\ mL}{(50 + x)\ mL} \qquad (3.2)$$

$$x = \frac{2.5 - 50\ (P_f) mL}{(P_f)\ mL} \qquad (3.3)$$

Siendo los valores descritos en la Tabla 3.2

Tabla 3.2

Cuadro de valores de transmitancia obtenido para cada concentración de emulsión

P%(v/v)	Lubricante (g)	x(agua) mL	Concentración (mg L^{-1})*	Vol. Sol. (mL)	Transmitancia (%)
5.00	2.1	0.00	42000	50.000	0.60
4.50	2.1	5.55	37800	55.556	25.40
4.00	2.1	12.50	30857.14	68.056	35.70
3.50	2.1	21.43	23467.85	89.484	26.60
3.00	2.1	33.33	17098.55	122.817	36.77
2.50	2.1	50.00	12151.55	172.817	52.32
2.00	2.1	75.00	8473.98	247.817	65.70
1.50	2.1	116.67	5761.57	364.484	77.50
1.00	2.1	200.00	3720.21	564.484	91.56
0.50	2.1	450.00	2070.018	1014.484	91.81

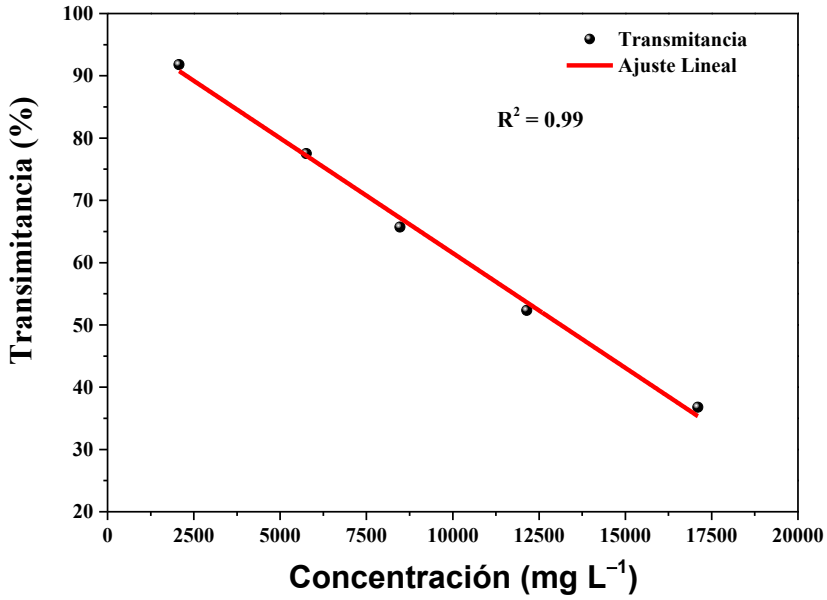
Nota.
La cantidad en masa de lubricante utilizado fue 2.1 g y su equivalente en volumen fue 2.5 mL. *la concentración de la emulsión es la cantidad de lubricante (2.1 g) respecto al volumen total., la cual varia en la medida que se agrega agua ultrapura para disminuir la cantidad de lubricante en la emulsión.

A partir del cuadro anterior se realizó la curva de calibración para la emulsión y se determinó la ecuación (3.4) de la recta correspondiente:

$$Y_{(x)} = -0{,}00369 + 98{,}42 \qquad (3.4)$$

Figura 24

Ajuste lineal realizado para la obtención de la curva de calibración y sus transmitancias obtenidas para la emulsión



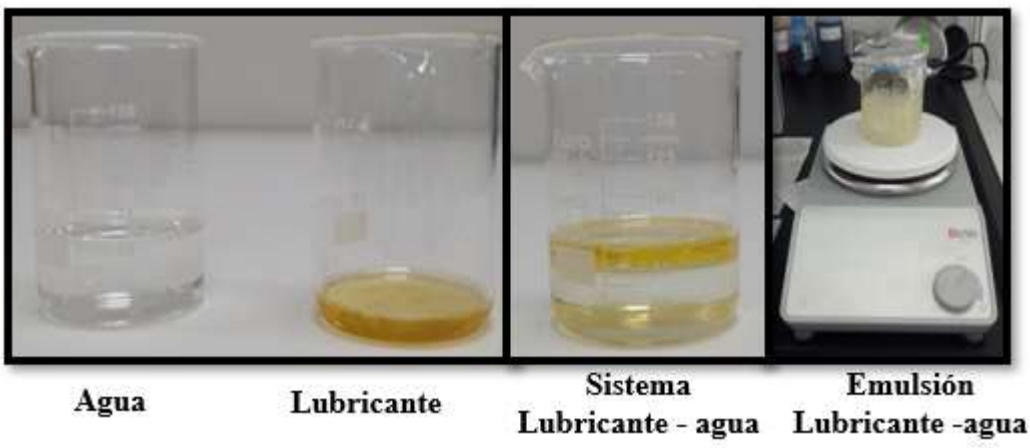
3.8 Separación de fases O/W mediante aplicación de campo magnético

En un vaso de precipitado se colocó 50 mL de agua destilada junto con 10 mL aceite lubricante Shell 5W40 sometido a una agitación magnética de 500 rpm, obteniéndose así una emulsión blanco-amarillenta. Luego se procedió a agregar 4.43 g de γ-Fe_2O_3, se dejó agitando la mezcla durante 30 min aproximadamente a temperatura ambiente (Figura 25).

Luego se pudo observar una emulsión lubricante-agua color oscuro que evidenció la presencia de γ-Fe_2O_3, también se observó cierta capa delgada blanca en la superficie, la cual es la típica nata aceitosa de las emulsiones de aceite.

Figura 25

Esquema gráfico donde se muestra la formación de la emulsión.

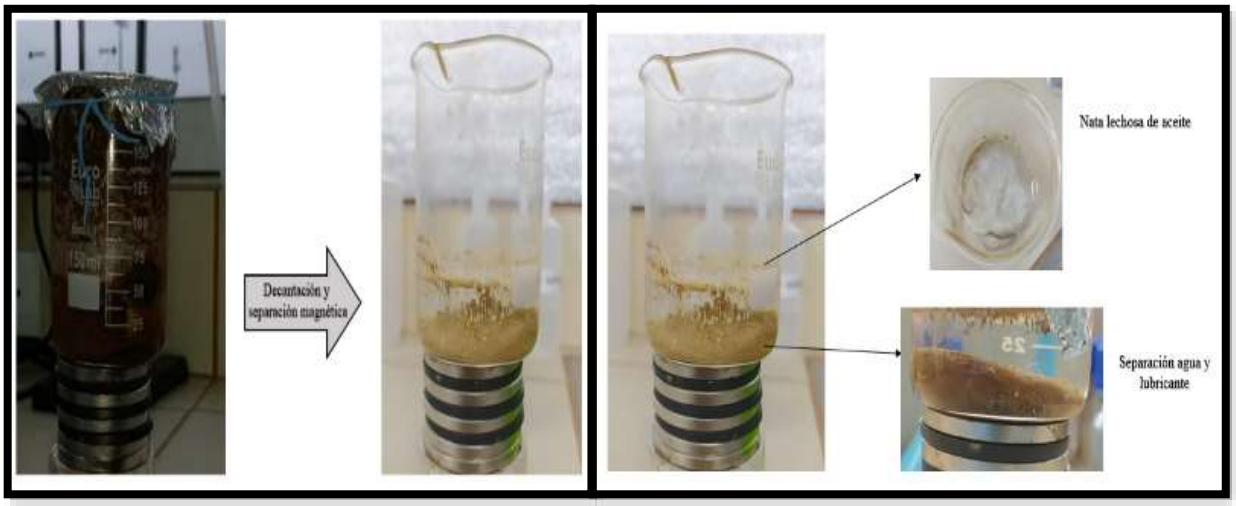


Por último, se sometió a dicha solución emulsificante a un campo magnético mediante imanes de neodimio, observándose así una separación inmediata de un precipitado color marrón, dejándose decantar hasta que las fases O/W sean visibles por separado, como se muestra en la Figura 26.

Luego de 30 min de decantado y sometido a campo magnético, se pudo apreciar tanto el precipitado aglomerado de cúmulo de lubricante, así como también el agua sin algún producto o residuo disperso en dicho medio. Vista superior de la solución que evidencia una delgada capa de nata de aceite y la precipitación total de residuos de lubricante.

Figura 26

Imagen donde se muestra la separación de fases O/W después de ser sometido a un campo magnéti



Capítulo 4

Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas empleadas para la caracterización de las NP.

En primer lugar, se muestran los difractogramas de rayos X, mediante los cuales se identificó el grupo espacial característico de las espinelas, confirmando la estructura cristalina típica de los óxidos de hierro. Posteriormente, se exponen los resultados de termogravimetría, que revelan una pérdida de masa mínima (menor al 2%) al incrementar la temperatura en atmósfera oxidante. La caracterización morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnica que permitió observar la forma y disposición de las NP, así como obtener un análisis estadístico de las imágenes para determinar su tamaño medio y evaluar la tendencia a la aglomeración. El comportamiento magnético de las muestras se estudió utilizando magnetometría de muestra vibrante (VSM), técnica que aporta información sobre la respuesta de las NP frente a un campo magnético aplicado. Más adelante se discutirá de cómo factores estructurales, de tamaño y la posible presencia de compuestos orgánicos pueden influir en la magnetización de saturación. Asimismo, se empleó espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe para obtener información sobre los parámetros hiperfinos y la distribución de los iones de Fe^{3+} y Fe^{2+}en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) de la estructura espinela. Finalmente, se presentan los resultados de dispersión dinámica de la luz (DLS) y potencial zeta, que permitieron evaluar la estabilidad coloidal de las NPs en medio acuoso, aspecto fundamental para su aplicación en emulsiones. Estos resultados fueron complementados con ensayos de remoción de lubricante y el análisis cinético de adsorción, con el fin de cuantificar la eficiencia del proceso y discutir la viabilidad de las NP en sistemas de tratamiento de emulsiones contaminadas.

4.1 Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) respecto de las muestras a la concentración de 5% w/v fueron seleccionados para su discusión, pues como se mencionó anteriormente en el capítulo 2 la finalidad del trabajo es realizar una biosíntesis de NP que puedan ser optimizadas, replicadas y escaladas para su aplicación en sistemas de emulsión y por ello los resultados de DRX correspondiente a las demás muestras de las distintas series (serie ME1b-R, ME2b-R y ME3b-R) son mostradas en el apéndice al final del presente trabajo.

4.1.1 Resultados de DRX de las muestras de NP biosintetizadas al 5% w/v

Los difractogramas de rayos X de las muestras biosintetizadas (ME1b, ME2b y ME3b) muestran picos característicos de la fase γ-Fe_2O_3, consistentes con los reportados en la literatura [35]. El análisis estructural se realizó mediante refinamiento Rietveld, utilizando la función de perfil Thompson-Cox-Hastings (TCH) para describir la forma de los picos de difracción, y un polinomio de Chebyshev para modelar el background. Durante el refinamiento, las posiciones atómicas se mantuvieron constantes. El grupo espacial identificado para todas las muestras fue $Fd\bar{3}m$, correspondiente a una estructura tipo espinela inversa. Tanto las muestras biosintetizadas como la muestra control (M) confirmaron pertenecer a la misma familia estructural, sin evidencia de fases secundarias. En particular, si existiera otra fase distinta de γ-Fe_2O_3, deberían observarse picos adicionales entre 35° y 43° [35], los cuales no se detectaron. Los resultados concuerdan con trabajos previos [65,66]. Se consideró el rango angular de 20° a 80°, dentro del cual se identificaron los planos de difracción característicos de γ-Fe_2O_3. A partir del refinamiento, se obtuvo un parámetro de red promedio de a = 8.36 ± 0.01 Å, valor en buen acuerdo con reportes de la literatura. Los picos más destacados corresponden a los planos: (220) en 30°, (311) en 35° (máxima intensidad), (222) en 37.5°, (400) en 43°, (331) en 47.3°, (422) en 53.7° y (404) en 62.9° (Figura 27).

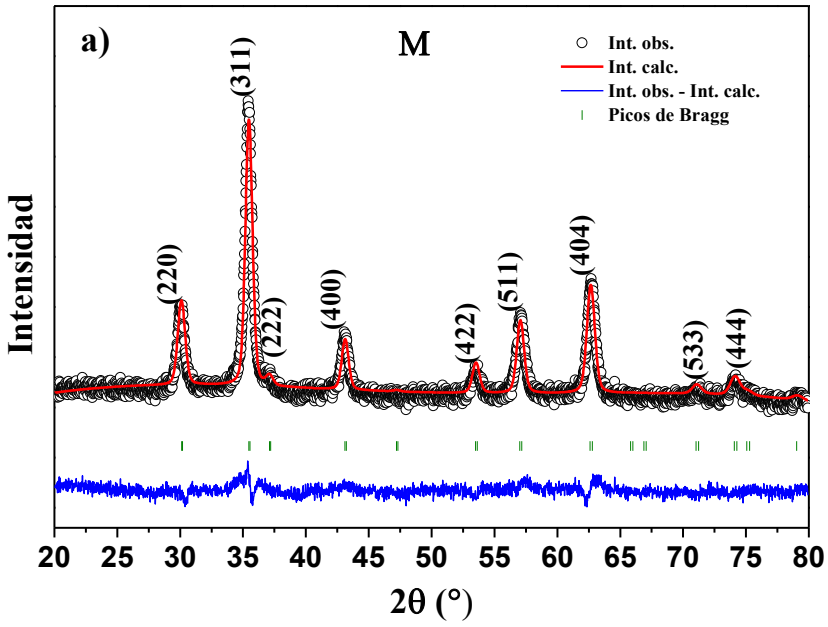
Tabla 4.1

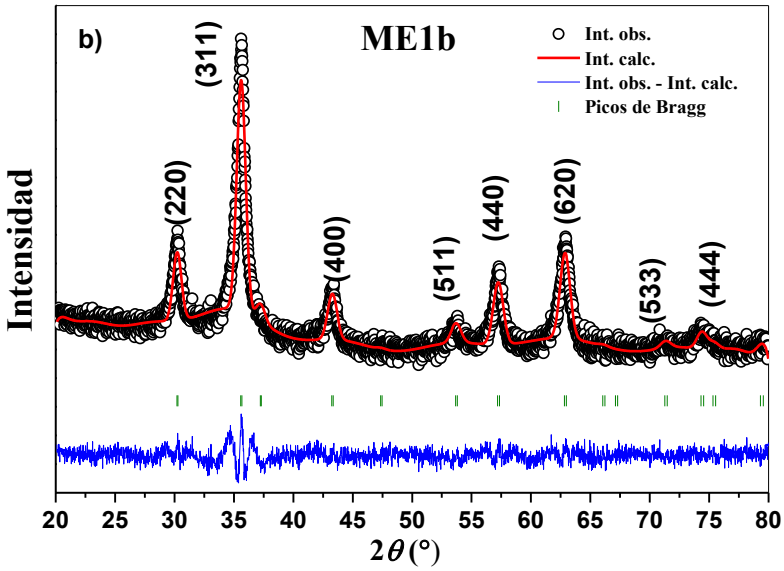
Valores de los parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld

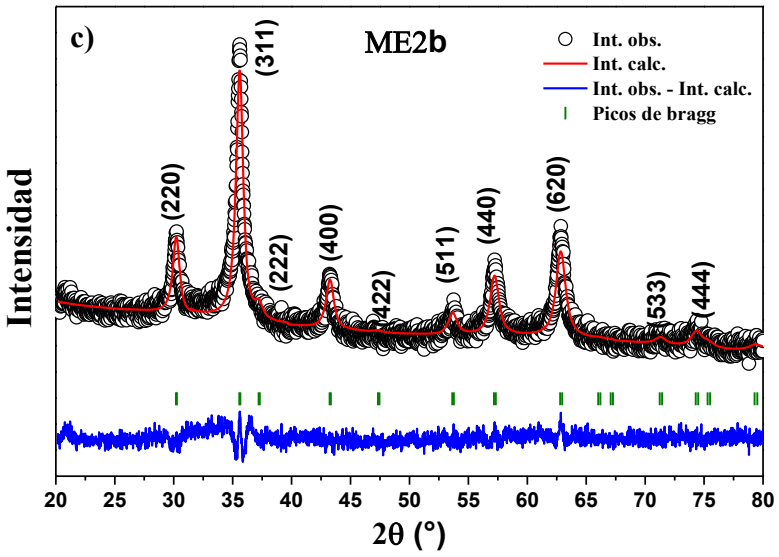
Muestra	Fase	Parámetros de Cagliotti			Parámetros de celda (Å)	Parámetros estadísticos (%)	Tamaño del cristalito (nm)
		U	V	W			
M	γ-Fe_2O_3	0.944	-0.781	0.419	8.37± 1	R_p=32.5 R_w=16.2 R_{exp}=12.7 χ^2=1.63	22.0± 1 nm
ME1b	γ-Fe_2O_3	0.611	-0.109	0.013	8.36± 1	R_p= 33.3 R_w=18.4 R_{exp}=16.4 χ^2=1.26	9.10± 1 nm
ME2b	γ-Fe_2O_3	0.203	-0.013	0.024	8.36± 1	R_p=41.0 R_w=22.9 R_{exp}=17.0 χ^2=1.79	9.10± 1 nm
ME3b	γ-Fe_2O_3	0.949	-0.329	0.051	8.39± 1	R_p=42.3 R_w=23.5 R_{exp}=19.6 χ^2=1.44	8.60± 1 nm

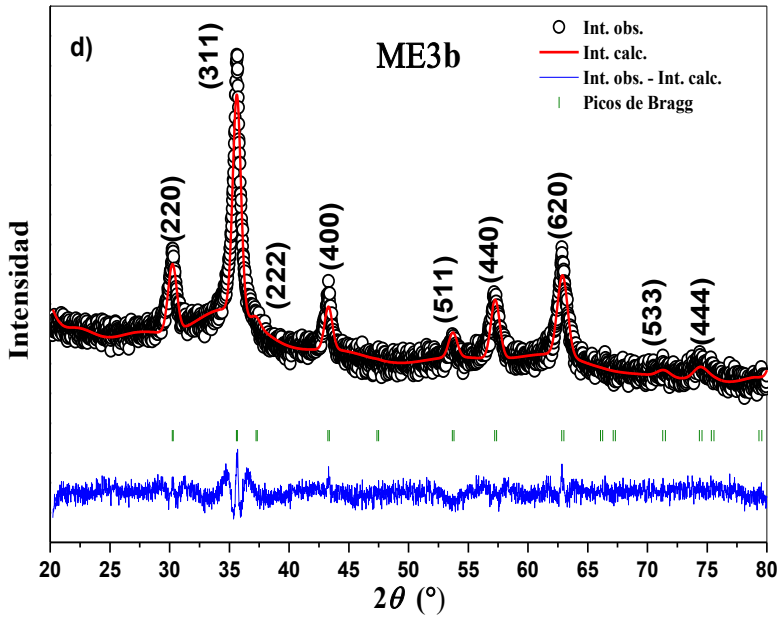
Figura 27

Difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación química a) muestra pura M, b) muestra con presencia de extracto de eucalipto b) ME1b, c) ME2b y d) ME3b




b)
ME1b
Int. obs.
Int. calc.
Int. obs. - Int. calc.
Picos de Bragg
(220)
(311)
(400)
(511)
(440)
(620)
(533)
(444)
Intensidad
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2θ (°)


c)
ME2b
Int. obs.
Int. calc.
Int. obs. - Int. calc.
Picos de bragg
(220)
(311)
(222)
(400)
(422)
(511)
(440)
(620)
(533)
(444)
Intensidad
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2θ (°)


d)
ME3b
Int. obs.
Int. calc.
Int. obs. - Int. calc.
Picos de Bragg
(220)
(311)
(222)
(400)
(511)
(440)
(620)
(533)
(444)
Intensidad
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2θ (°)

Los resultados del refinamiento Rietveld (Tabla 4.1) nos dice que todas las muestras, tanto la de control (M) como las biosintetizadas en presencia de extracto de eucalipto (ME1b, ME2b y ME3b), corresponden a la fase γ-Fe_2O_3 con estructura espinela inversa y grupo espacial $Fd\bar{3}m$, sin evidencia de fases secundarias. En términos del parámetro de celda unitaria, se observa un valor promedio de a ≈ 8.36–8.39 Å, consistente con los reportados en la literatura para γ-Fe_2O_3, lo cual sugiere que la biosíntesis no altera de manera significativa la red cristalina. Respecto a los parámetros de Caglioti, las muestras biosintetizadas presentan valores de U, V y W que difieren del control, lo que refleja variaciones en el ensanchamiento de los picos. Estos cambios pueden asociarse a diferencias en la calidad cristalina, la presencia de defectos y la distribución de tamaños de partícula. En particular, ME1b y ME2b muestran parámetros más estables y cercanos al control, mientras que ME3b presenta mayores desviaciones, lo que sugiere un mayor desorden estructural.

El refinamiento Rietveld mostró que el tamaño promedio de cristalito difiere notablemente entre la muestra control y las biosintetizadas .La muestra M alcanzó 22 nm del tamaño de cristalito mientras que las muestras con extracto presentaron valores significativamente menores, de aproximadamente 9 nm en ME1b y ME2b, y 8.6 nm en ME3b. Esta reducción se deba probablemente a que la biosíntesis asistida por extracto de eucalipto favorece la formación de cristalitos más pequeños, probablemente debido a la acción de compuestos orgánicos que limitan el crecimiento y estabilizan la superficie. Por otro lado, los parámetros estadísticos de ajuste (R_p, R_w y χ^2) se mantuvieron en rangos aceptables, con χ^2 cercano a 1, confirmando la confiabilidad del refinamiento y la validez de los resultados estructurales obtenidos.

4.2 Análisis TEM de las muestras biosintetizadas

4.2.1 Muestra control M

La muestra M son NP sintetizadas por el método de coprecipitación química sin presencia de extractos de eucalipto, el tamaño promedio de dichas NP resultó 12.5 nm siento 800 el número de partículas que se contó, en las imágenes TEM se puede apreciar claramente la geometría circular con alta resolución, observándose además la poli dispersión característica que se obtiene por una síntesis de coprecipitación química.

4.2.2 Muestras ME1b, ME2b y ME3b

Las muestras ME1b, ME2b corresponden NP sintetizadas en presencia de extractos de eucalipto siendo las concentraciones en de 5% w/v respectivamente, por lo que las imágenes MET se observó, que el contenido orgánico de las muestras forma ciertos puntos de aglomeraciones de NP siendo, en algunos casos, distinguibles.

En [68] se hizo un reporte respecto a la técnica MET sobre NP de óxidos de hierro sintetizados en presencia de extractos de eucalipto teniendo como tamaño promedio 100 nm, mientras que en [69] las NP fueron sintetizadas con extracto de alfalfa reportan tamaños de NP que oscilan entre 4-10 nm en promedio. En este trabajo se reportó tamaños promedio que oscilan entre 5.2 y 12.5 nm para las NP obtenidas por medio de la biosíntesis con extractos de eucalipto. Las imágenes TEM que tienen mayor resolución pertenecen a NP puras que, a diferencia de las NP obtenidas con extractos de eucalipto muestran poca resolución y nitidez debido a la aglomeración de NP , en la Figura 30 se puede apreciar que, a medida que la concentración de extracto, menor será la nitidez de las NP que conforman el sistema disperso, véase la muestra ME3b, esto debido a la poca resolución de las imágenes por la presencia del extracto orgánico de eucalipto; la tabla 4.2, muestra los principales parámetros morfológicos hallados para las NP biosintetizadas

Los resultados muestran que la muestra control (M) presenta un diámetro promedio de 12.5 nm, con una dispersión relativamente baja ($\sigma = 0.30$ nm), lo que indica una población bien definida pese a la polidispersión esperada en la síntesis química. En contraste, las muestras ME1b y ME2b exhiben una reducción significativa en el tamaño promedio, con valores de 9.18 nm y 5.26 nm, respectivamente, lo que confirma el papel del extracto de eucalipto en limitar el crecimiento cristalino. Finalmente, la muestra ME3b alcanzó el menor tamaño promedio, de 4.06 nm, aunque acompañado de un aumento evidente en la desviación estándar ($\sigma = 0.80$ nm) y en el índice de polidispersión (PDI = 0.04), lo que sugiere una población de partículas más heterogénea.

El índice de polidispersión (PDI) se mantuvo bajo en todos los casos (0.02–0.04), lo que implica que, pese a las variaciones en resolución y presencia de material orgánico, los histogramas obtenidos reflejan distribuciones consistentes. Esto puede explicarse porque el análisis estadístico se realizó sobre un número elevado de partículas (534–996), lo que compensa la baja nitidez de ciertas imágenes y permite obtener histogramas con buen ajuste.

Cabe señalar que en todos los casos el análisis estadístico se realizó manualmente mediante el software ImageJ, contabilizando entre 534 y 996 partículas, seleccionadas a partir de un conjunto de 30 a 35 micrografías TEM de mejor calidad, lo que permitió construir histogramas confiables incluso en aquellas muestras donde la presencia de extracto redujo la nitidez de las imágenes

Figura 30

Distribución de tamaño promedio de las NP biosintetizadas y la muestra pura

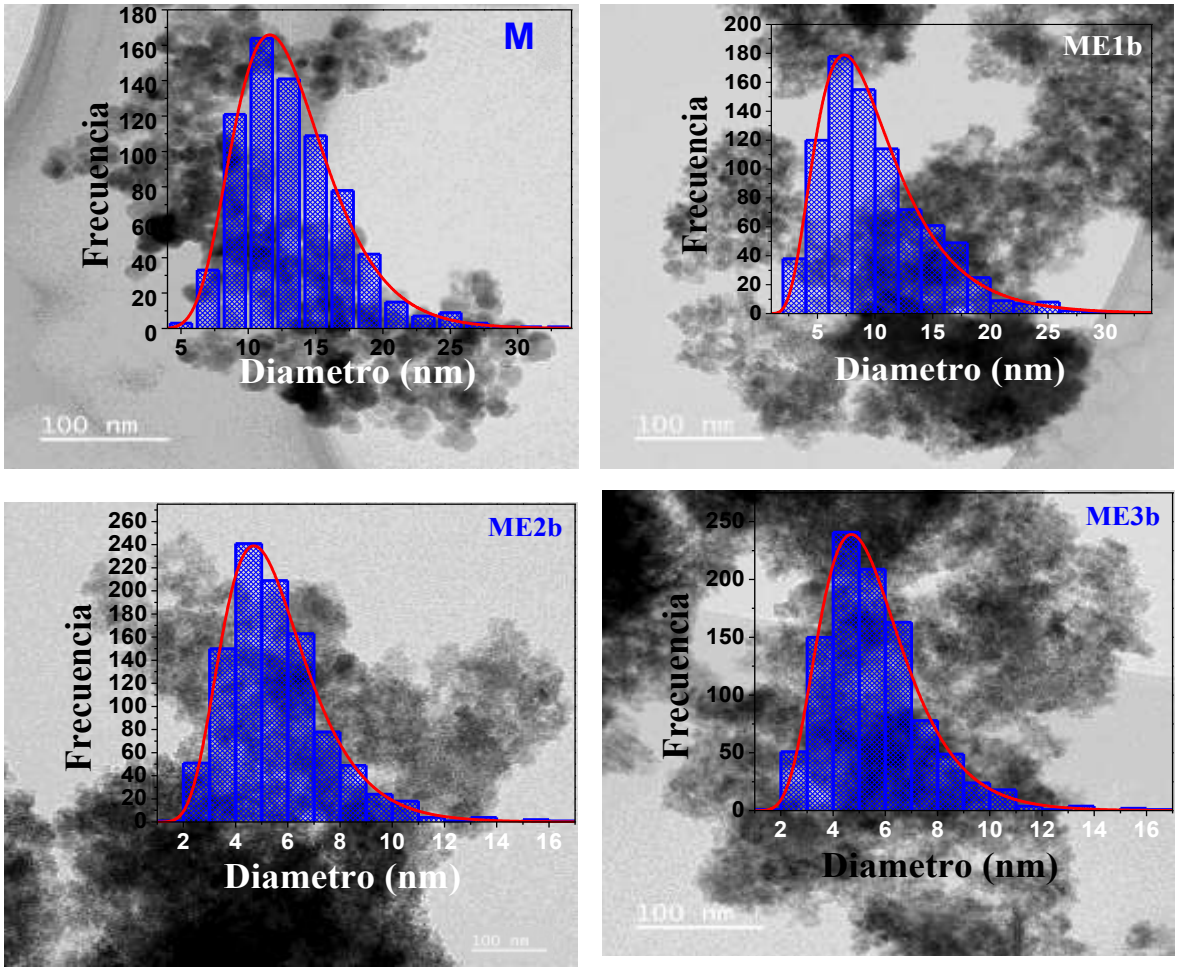


Tabla 4.2

Parámetros y distribución de tamaños de las NP biosintetizadas

Muestra	N° cuentas	D_{prom}(nm)	σ (nm)	PDI
M	800	12.5	0.30	0.02
ME1b	841	9.18	0.24	0.02
ME2b	996	5.26	0.11	0.02

ME3b	534	4.06	0.80	0.04

4.3 Diámetro hidrodinámico

Las medidas de diámetro hidrodinámico (DLS) y potencial zeta realizadas a las muestras de γ-Fe_2O_3 pura (M), γ-Fe_2O_3 con extracto de eucalipto al 5% w/v (ME1b, ME2b y ME3b). La finalidad de estas medidas es determinar el diámetro hidrodinámico efectivo de las muestras y su respectivo potencial zeta, las cuales nos darán información de la estabilidad coloidal en las suspensiones, y la posibilidad de interaccionar con agentes químicos en la superficie del compuesto en un rango de pH analizados, además que se halló también el punto isoeléctrico, que nos permite determinar el potencial eléctrico nulo para un determinado pH.

Para la muestra ME1b, primero se logró optimizar la solución, llegando a una concentración en masa-volumen de 75 mg L^{-1}, para luego realizar las medidas correspondientes siguiendo los protocolos antes mencionados.

Para la muestra analizada se realizó la media siguiendo el siguiente protocolo (ver figura 31a, b):

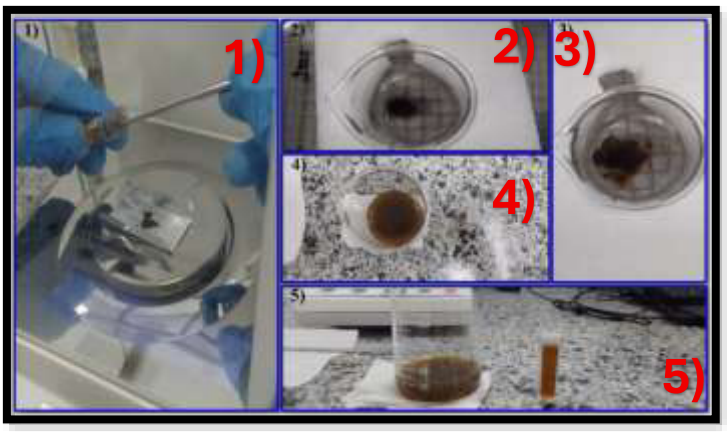
1) Se tomó 30 mg de la muestra en polvo de γ-Fe_2O_3 pura.

2) Se agregó los 30 mg de la muestra selecta en 25 mL de agua destilada (concentración 1200 mg L^{-1}).

3) Se optimizó la solución (dilución) hasta tener una concentración de 100 mg L^{-1}.
4) La solución resultante fue sometida a sonicación de 10 min a 60 Hz.
5) Para la medida se tomó 3.5 mL en una cubeta de plástico y se sometió a una luz monocromática de longitud de onda 640 nm en el equipo Nanobrook 90Plus PALS

Figura 31a

Protocolo de preparación de muestra para la medida de DLS para las NP 1) Se pesa 30 mg de NP, 2)Se dispersa en 300 mL de agua, 3)se sónica la dispersión por 10 min a 60 Hz, 4, 5) una vez obtenida la dispersión se elige una alícuota de 3.5 mL en una cubeta para su medida en el equipo de DLS.



4.4 Potencial Zeta

La potencial zeta es una propiedad física que presenta cualquier partícula en suspensión, macromolécula o superficie material. Se puede utilizar para optimizar las formulaciones de suspensiones, emulsiones y soluciones de proteínas, predecir interacciones con superficies y optimizar la formación de películas y recubrimiento. En otras palabras, la potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio dispersor y la capa estacionaria del fluido unido o ligado a la partícula dispersada.

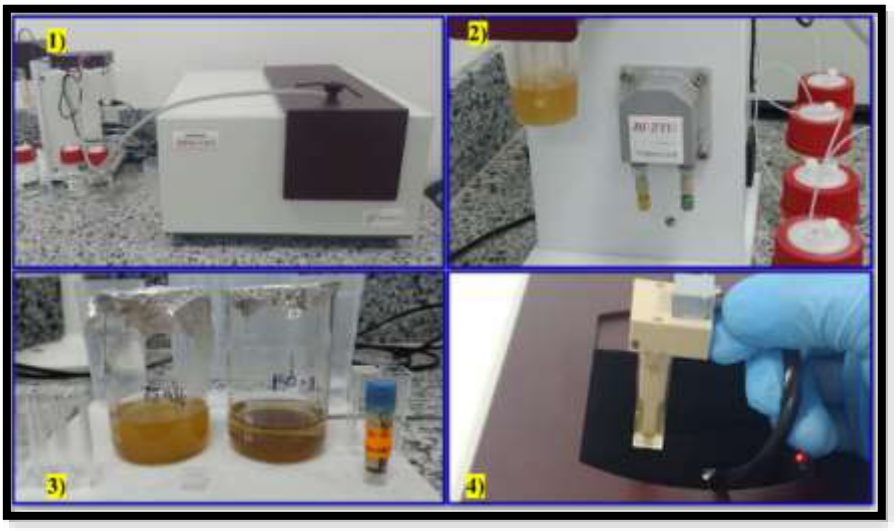
Para las medidas de potencial zeta:

a) Se peso 30 mg de NP que fue dipersada en 300 mL de agua ultrapura
b) Se tomó 3.5 mL de dispersión en una cubeta
c) Se configuró el equipo Nanobrook 90Plus PALS para que la variación de pH en la fuera desde 2 hasta 12

La tabla 4.3 muestra los valores de los diámetros hidrodinámicos y los valores de potencial Zeta para las NP biosintetizadas.

Figura 31b

Protocolos realizados para la toma de medidas de potencial zeta. En 1) se muestra el equipo Nanobrook 90 Plus PALS, 2) Se muestra el envase incorporado del equipo donde se realiza el cambio de pH mediante la inyección de NaOH y KOH a 0.1 M. 3) Dispersión de NP que será medida 4) Cubeta integrada del equipo donde se mide el potencial Zeta.



Para las muestras analizadas se obtuvieron los siguientes resultados:

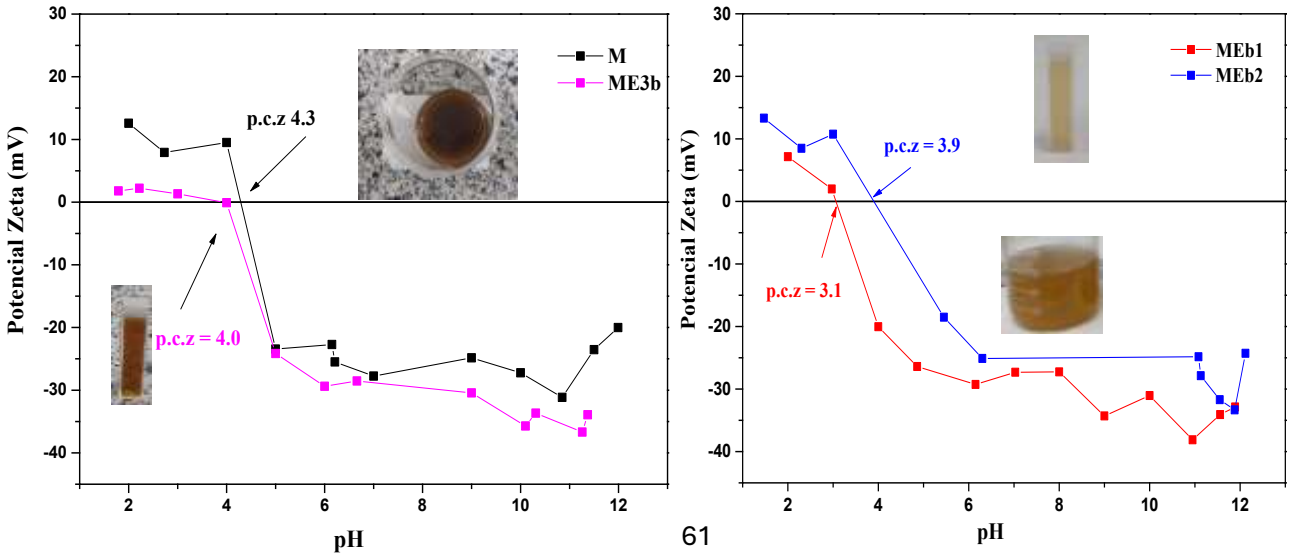
Tabla 4.3

Valores obtenidos para el diámetro hidrodinámico y punto isoeléctrico mediante las técnicas de DLS y potencial zeta

Muestra	Diámetro Hidrodinámico (nm)	Punto isoeléctrico
M	228	4.3
ME1b	927	3.1
ME2b	666	3.1
ME3b	276	4.0

Figura 32

Gráficas de potencial Zeta y puntos isoeléctricos para cada muestra. Las imágenes en las gráficas corresponden a la muestra diluida en agua destilada previo a tomar las medidas siguiendo el protocolo antes mencionado



En base a los resultados hallados podemos afirmar que las muestras ME1b, ME2b y ME3b, tuvieron que ser diluidas hasta alcanzar los 75 mg/L (concentración óptima) mientras que la muestra M1 mostró una concentración óptima de (100 mg/L) para su respectiva medición. Por otro lado, podemos ver en la Tabla 4.3, a estimación de los diámetros hidrodinámicos viéndose que para las muestras ME1b, ME2b tiene valores por encima de 400 nm mientras que M y ME3b tienen valores de 228 y 276 nm respectivamente. En [70] se encontró que los puntos isoeléctricos para la γ-Fe_2O_3 y Fe_3O_4 varían entre pH de 4.8 −5.4 y 4.4 - 4.8 respectivamente, los cuales son más cercanos a los valores obtenidos en este trabajo. En contraste, las muestras biosintetizadas presentan diámetros hidrodinámicos mucho mayores, especialmente ME1b (927 nm) y ME2b (666 nm), lo que indica una tendencia marcada a la aglomeración, probablemente asociada a la presencia de compuestos orgánicos del extracto de eucalipto que promueven la formación de agregados en medio acuoso. La muestra ME3b (276 nm) muestra un tamaño intermedio, más cercano al control, lo que podría estar relacionado con un mejor control del extracto comercial en el proceso de síntesis, debido a que los el eucalipto comercial ha sido tratado previamente para su uso comercial , lo que afectó probablemente, a la cantidad de polifenoles presentes en su composición.

Los análisis de potencial zeta se realizaron con una variación de pH de 1 a 11 (Figura 32). La presencia del grupo hidroxilo en las superficies de NP de óxido de hierro sintetizadas es común en este tipo de NP pues en [71] se menciona que este grupo es el responsable que el punto isoeléctrico de para estos compuestos estén en un rango de pH de 6 a 9 mientras que para este caso el potencial electrostático nulo del óxido de hierro se encuentra a pH entres 3 a 4. Por encima de este pH, la superficie del material tiene una distribución de carga negativa. Este comportamiento es similar al reportado en [72]. Respecto al punto isoeléctrico, se observa que las muestras ME1b y ME2b presentan un valor desplazado hacia pH 3.1, lo que refleja una modificación en la química superficial de las NP debido a la interacción con los compuestos orgánicos del extracto. En cambio, ME3b conserva un punto isoeléctrico más próximo al de la muestra control (pH 4.0), lo que indica menor alteración de la superficie.

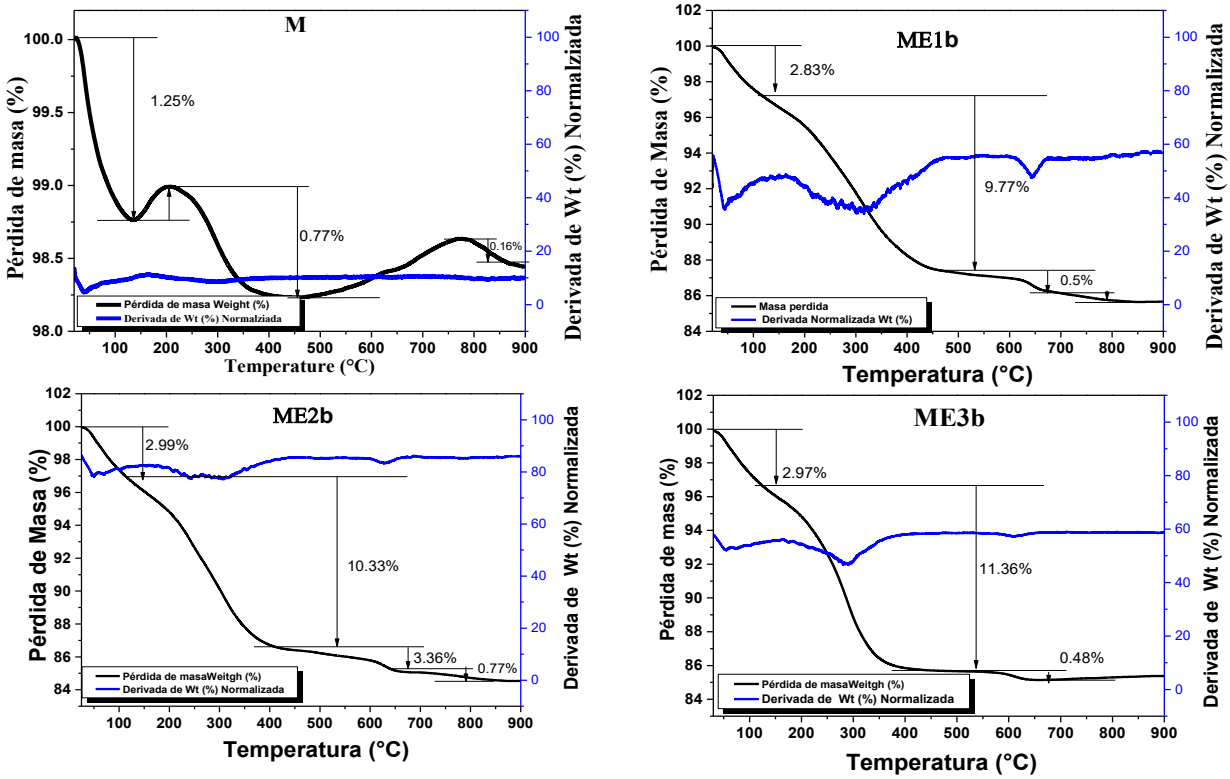
4.5 Termogravimetría

El análisis de TG de las NP de γ-Fe_2O_3 sintetizadas presenta una pérdida porcentual sustancial en el peso de las NP de γ-Fe_2O_3 entre 22 y 500 °C. La descomposición de la capa orgánica de eucalipto completó a 400 °C. Se observó una reducción inicial de peso

en 1.25% para la γ-Fe_2O_3 pura a 27–145,5 °C debido a la evaporación del agua fisisorbida en el proceso de síntesis y otros contenidos volátiles presentes en las NP de γ-Fe_2O_3 [73] mientras que las muestras ME1b, ME2b y ME3b presentan una reducción similares entre sí que oscila entre 2.8 a 2.9% y además observó una pérdida de peso del 9.77 , 10.33 y 11.36% para las mismas muestras respectivamente entre 100 y 550 °C, lo que podría deberse a la descomposición de las biomoléculas o compuestos orgánicos del eucalipto que rodean las NP de γ-Fe_2O_3. En todos los casos, la descomposición de la capa orgánica finaliza alrededor de 400 °C, tras lo cual las curvas se estabilizan, indicando la permanencia de la fase de óxido de hierro estable (γ-Fe_2O_3 o su transformación parcial a α-Fe_2O_3). En la primera gráfica se observó un aparente aumento de masa entre 100 y 200 °C. En la primera gráfica se observó un aumento aparente de masa entre 100 y 200 °C. Si bien en algunos casos este tipo de comportamiento podría atribuirse a un artefacto instrumental menor (fluctuaciones asociadas al flujo de gas o a la calibración del equipo), la magnitud y el carácter sostenido del incremento sugieren un fenómeno real de tipo químico.

Figura 33

Gráficos de TG obtenidos para cada una de las muestras de NP biointetizadas



4.6 Magnetometría de muestra vibrante

En la Figura 34 se muestran las curvas de magnetización tomadas a temperatura ambiente 300 K y baja temperatura (5 K), y por ello podemos notar que las muestras exhiben un comportamiento casi superparamagnético, debido a la casi nula coercitividad, además M posee una magnetización de saturación de acuerdo con la literatura [40] para la γ-Fe_2O_3 entre 60 y 80 $emug^{-1}$. Por otro lado, se puede notar que las muestras sintetizadas en presencia del extracto experimentan una caída en la saturación lo cual puede deberse a varios factores, como la presencia de impurezas, defectos estructurales o un tamaño de partícula diferente, éste último sería la razón por la se produce dicha caída, ya que las NP se aglomeran, lo cual se observó en las imágenes de MET. El proceso de síntesis con extracto podría introducir desorden magnético en la estructura de la γ-Fe_2O_3, lo que podría afectar sus propiedades magnéticas. Las muestras no exhiben interacciones de tipo intercambio de sesgo (*exchange bias*), las cuales causarían un desplazamiento de la curva de magnetización hacia el eje negativo [74]. En la Tabla 4.4 se muestran los valores de los parámetros magnéticos obtenidos mediante el ajuste de las curvas de magnetización en el rango de +20 a +60 kOe utilizando la Ley de Aproximación de Saturación (LAS), donde se observa la saturación de las curvas [75]. La ecuación utilizada es la siguiente ec. 4.1:

$$M = M_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right) + \chi H \qquad (4.1)$$

Donde M es la magnetización de la muestra, M_S es la magnetización de saturación, b es una constante, χ es la susceptibilidad magnética y la constante de anisotropía efectiva puede obtenerse reemplazando el valor de $M_{S\,en}$:

$$b = \frac{4}{15}\left(\frac{K_{eff}^2}{{M_s}^2}\right) \qquad (4.2)$$

Tabla 4.4

Tabla de parámetros magnéticos obtenidos mediante la ley de aproximación de saturación (LAS) realizado a las curvas de magnetización obtenidas por VSM

Muestra	T (K)	M_s (emu g^{-1})	M_r (emu g^{-1})	H_c (kOe)	χ (emu g^{-1} kOe)	$K_{eff}\times10^5$ (Jm^{-3})	R^2
M	300	73.66	3.16	0.03	0.023	3.82	0.99
	5	78.76	20.19	0.3	0.028	4.78	0.99
ME1b	300	52.08	0.70	0.06	0.028	2.67	0.99
	5	62.1	12.67	0.18	0.022	3.12	0.99
ME2b	300	43.3	3.39	0.06	0.043	0.86	0.99
	5	53.53	14.90	0.18	0.042	2.98	0.99
ME3b	300	53.02	1.05	0.01	0.038	3.12	0.99
	5	42.34	14.57	0.2	0.047	0.91	0.99

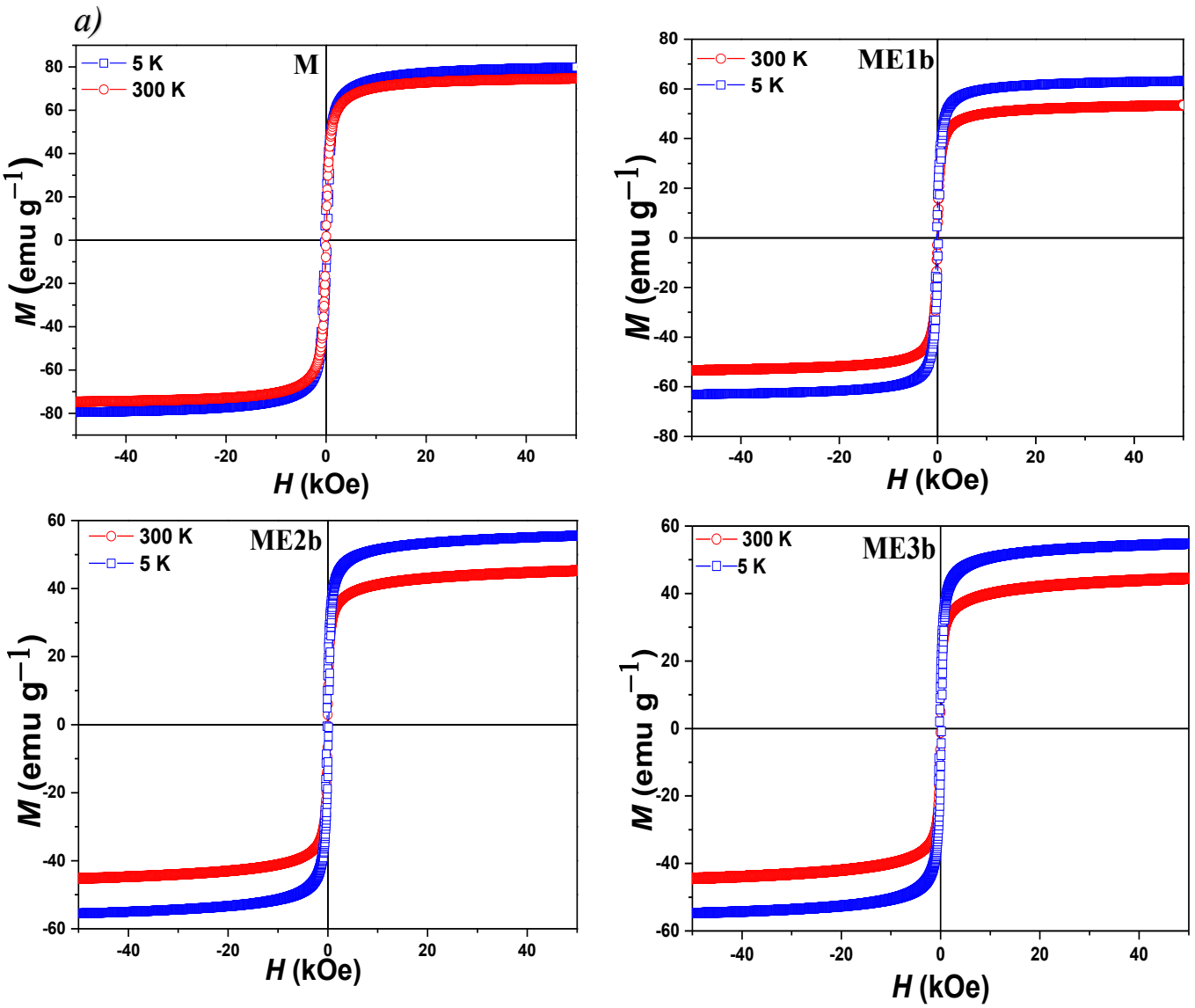
Nota.

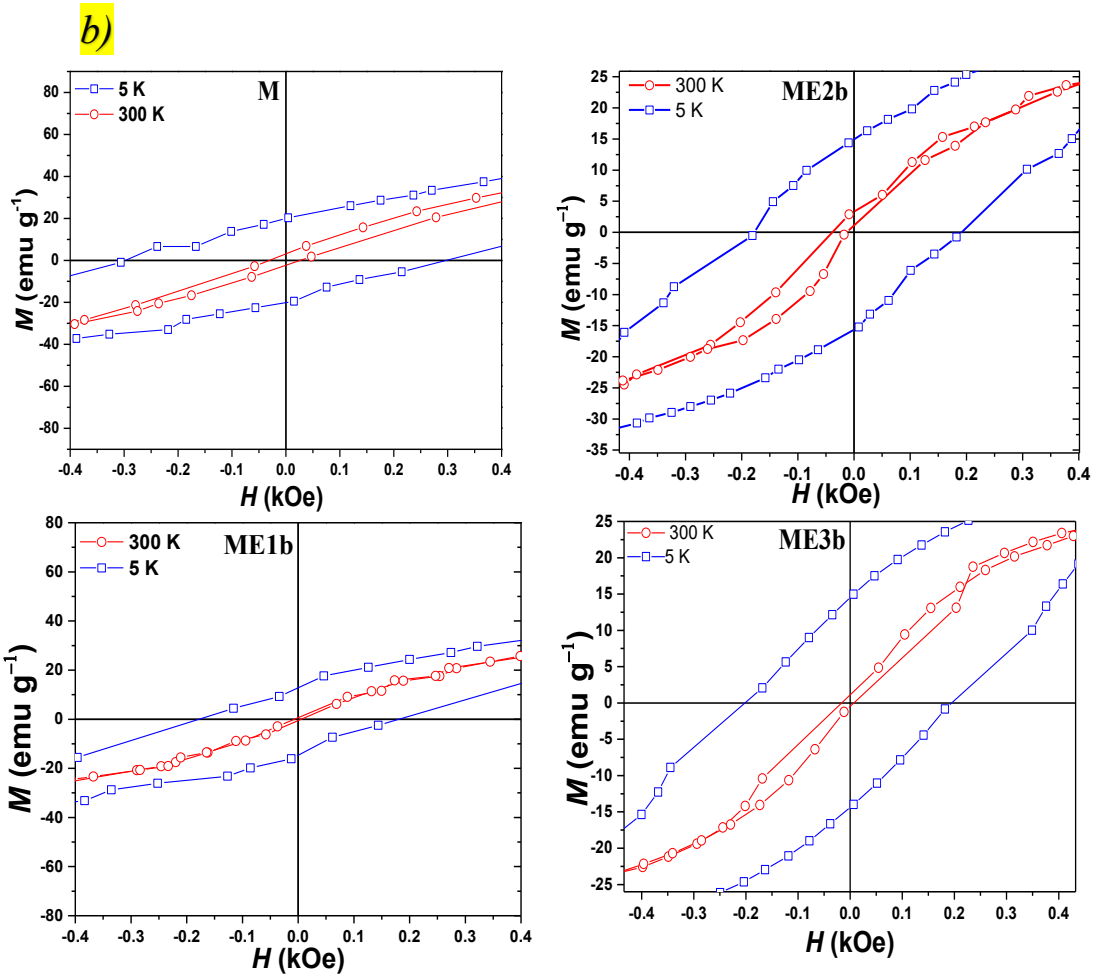
$K_{\text{eff indica}}$ la constante de anisotropía magnética efectiva.

Las medidas de magnetización *M(H)* se realizaron sobre muestras en polvo, por lo que el ajuste principal se realizó mediante la Ley de Aproximación a la Saturación (LAS), ec. (4.1), que incorpora la energía de anisotropía mediante el término b/H ^{2}. Este procedimiento es consistente con el tratamiento de un ferrosólido donde la anisotropía magnetocristalina y las interacciones dipolares son relevantes. En concordancia con los tamaños promedio determinados por TEM (12.5 nm para M, 9.1 nm para ME1b, 5.2 nm para ME2b y 4.06 nm para ME3b), todos dentro del rango típico de estabilidad monodominio en óxidos de hierro. La muestra de referencia *(M)* exhibe valores de magnetización de saturación ($M_s \approx 73.66$ emu/g a 300 K) en concordancia con los reportados en la literatura para maghemita pura (60–80 emu/g), lo que confirma la adecuada formación de la fase magnética. En contraste, las muestras sintetizadas en presencia de extractos (ME1b, ME2b y ME3b) muestran una reducción progresiva en los valores de M_s con respecto a la muestra M, atribuible tanto al menor tamaño de partícula como a posibles efectos de superficie e interacción con los compuestos orgánicos del extracto que disminuyen la contribución magnética efectiva. A bajas temperaturas (5 K) se observó un aumento de la magnetización remanente (M_r) y del campo coercitivo (H_c), lo que indica un bloqueo de los momentos magnéticos característico de NP monodominio en el régimen superparamagnético.

Figura 34

a) En la figura se muestran curvas de magnetización de las muestras sintetizadas con extracto respecto a una muestra de γ-Fe_2O_3 pura. b) Región de bajo campo donde se aprecia la existencia de baja coercitividad.





4.7 Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe

Los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente y a 15 K (figuras 35 y 36) confirman que la fase predominante en todas las muestras corresponde a maghemita, evidenciada por los valores de desplazamiento isomérico ($\delta \approx 0.17–0.48$ mm/s) y campos hiperfinos (Bhf ≈ 44–53 T), característicos de Fe^{3+} en una estructura tipo espinela. A temperatura ambiente, la muestra de referencia (M), con tamaño medio de 12.5 nm, presenta principalmente sextetos bien definidos asociados a los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B), lo que indica que la mayor parte de las NP se encuentran magnéticamente bloqueadas. En contraste, las muestras biosintetizadas en presencia de extractos de eucalipto (ME1b, ME2b y ME3b), cuyos tamaños promedios disminuyen de 9.1 a 4.06 nm, muestran un comportamiento marcadamente distinto: los espectros revelan la coexistencia de una fracción reducida de sextetos y la presencia dominante de componentes de relajación magnética (mrelax1 y mrelax2), atribuibles a la dinámica superparamagnética de las NP más pequeñas a temperatura ambiente. Al descender la temperatura a 15 K, todas las muestras, incluidas las biosintetizadas, presentan sextetos

bien definidos con fracciones relativas A/B de aproximadamente 37/63 , y campos hiperfinos en el rango de 49–52.8 T, lo que podría indicar que pasa del estado superparamagnético a un estado bloqueado de un estado previamente relajados. La ligera disminución de B_{hf} y el ensanchamiento de líneas observados en las muestras MEbx respecto a la muestra M sugieren un mayor desorden estructural y de superficie, que podrían deberse a los efectos de reducción de tamaño por la presencia de recubrimiento orgánico proveniente del extracto vegetal. Para la muestra M1 medida a 300 K, se observa un ajuste con dos sextetos que corresponden a los sitios tetraédricos (Sitio A) y octaédricos (Sitio B) del ion Fe^{3+} en la estructura de espinela inversa, lo que sugiere una alta estequiometría, es decir, que la distribución de los Fe^{3+} entre los sitios cristalográficos (tetraédricos y octaédricos) es cercana a la ideal, sin muchas vacantes ni sustituciones de otros elementos.

Figura 35

Espectros Mössbauer de ^{57}Fe obtenidos a 300K, donde se muestra la aparición de una relajación magnética debido al tamaño de las NP.

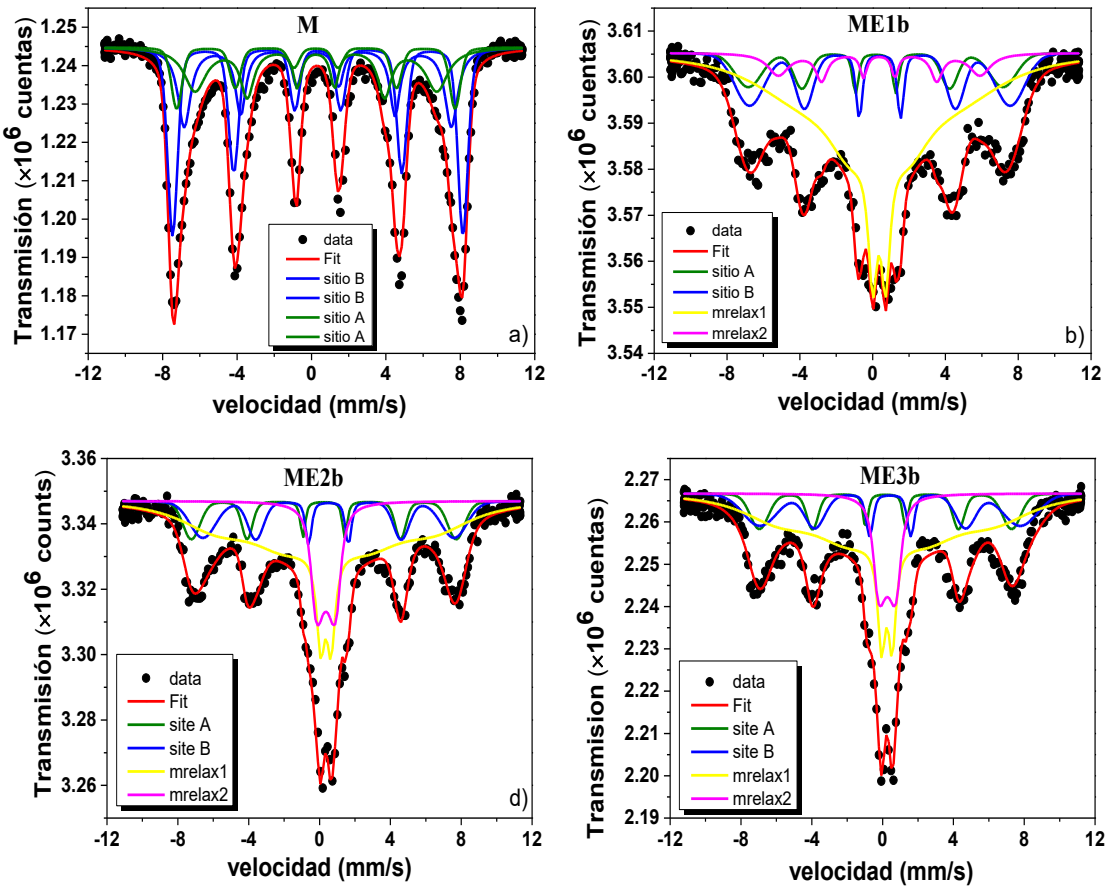


Figura 36

Espectros Mössbauer de ^{57}Fe tomados a baja temperatura (15K), los cuales muestran la resolución correspondiente a las NP de γ-Fe_2O_3 observándose las contribuciones de los sextetos típicos correspondientes a los sitios de fe tetraédricos y octaédricos

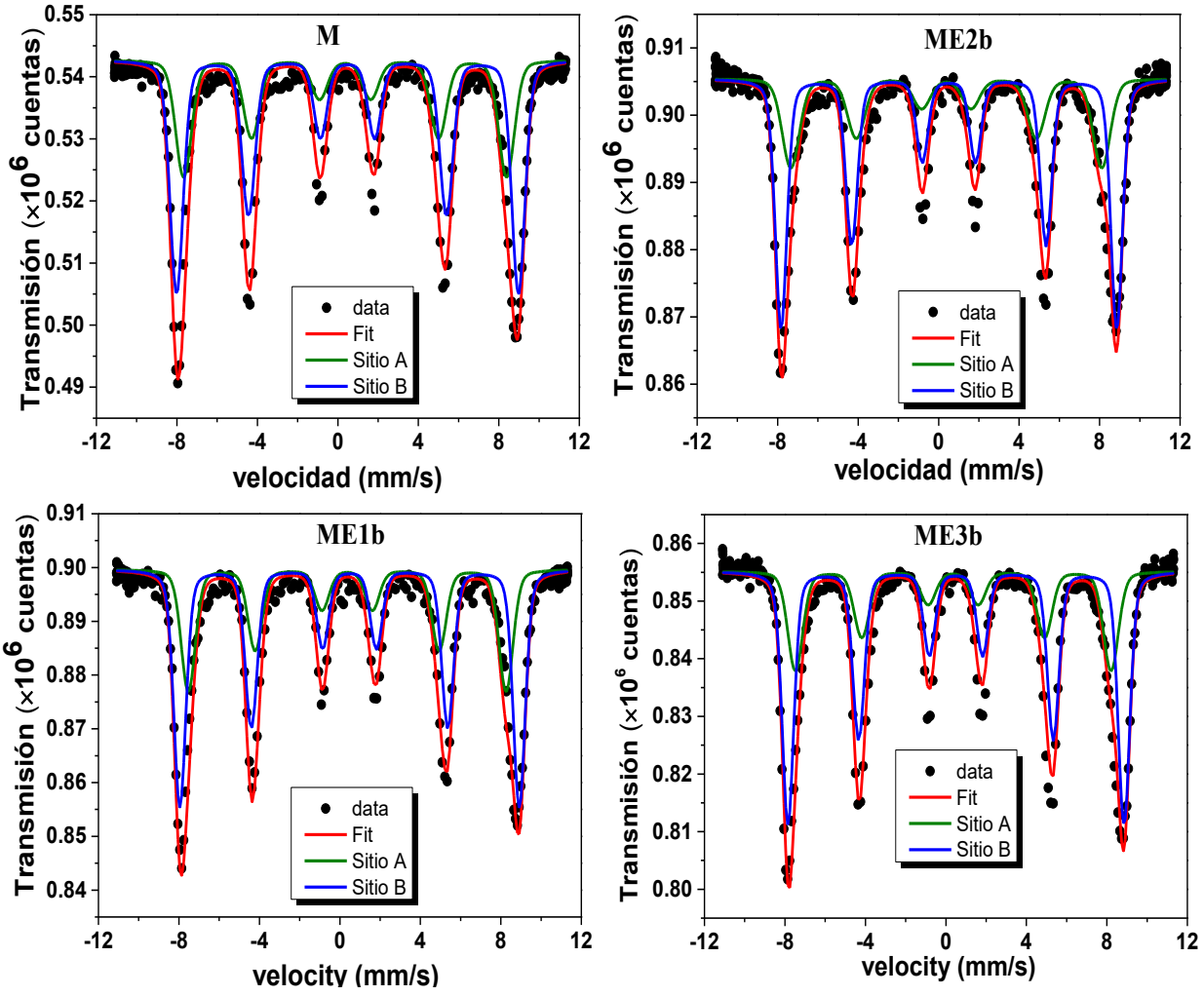


Tabla 4.5

Parámetros hiperfinos para las muestras sintetizadas en presencia de extractos de eucalipto donde: RAA: área de absorción espectral relativa, δ: corrimiento isomérico vs. Fe a 300 K; B_{hf}: Campo magnético hiperfino; Q: Desdoblamiento cuadrupolar (fijada en 0 mm/s); σ: ancho de la distribución gaussiana de Bhf, W: ancho lorentziano (mm/s)

Muestra	Componentes	RAA (%)	δ vs. Fe 300 K (mm/s)	B_{hf} (T)	σ(T)	Γ (mm/s)	W
M	sitio A	13	0.20	48.5		0.5	0.24
	sitio A	24	0.20	48.5		0.5	0.24
	sitio B	37	0.41	46.5		0.5	0.24
	sitio B	26	0.41	46.5		0.6	
ME1b	sitio A	11	0.20	44.5	4.2	−	0.24
	sitio B	19	0.41	43.5	4.7	−	0.24
	mrelax1	60	0.36	45.5	0	0.4	−
	mrelax2	10	0.36	45.5	0	0.4	−
ME2b	sitio A	11	0.17	45.3	2.9	−	0.24
	sitio B	19	0.43	44.7	5.6	−	0.24
	mrelax1	55	0.35	45.5	0	0.2	−
	mrelax2	15	0.38	45.5	0	0.6	−
ME3b	sitio A	11	0.17	45.7	2.9	−	0.24
	sitio B	19	0.43	44.3	5.6	−	0.24
	mrelax1	55	0.35	45.5	−	0.2	−
	mrelax2	15	0.38	45.5	−	0.6	−
error		±3	±0.02	±0.1	±0.1		

Tabla 4.6

Parámetros hiperfinos para las muestras, donde: RAA: área de absorción espectral relativa, δ: corrimiento isomérico vs Fe a 15 K; B_{hf}: Campo magnético hiperfino; Q: Desdoblamiento cuadrupolar (fijada en 0 mm/s); σ: ancho de la distribución gaussiana

Muestra	Componentes	RAA (%)	δ vs. Fe 300 K (mm/s)	B_{hf} (T)	σ(T)	Γ (mm/s)
M	Sitio A	63	0.48	52.8	0.24	0.7
	Sitio B	37	0.48	49.9	0.24	0.8
ME1b	Sitio A	63	0.48	52.4	0.24	0.6
	Sitio B	37	0.36	49.1	0.24	0.7
ME2b	Sitio A	63	0.48	52.4	0.24	0.6
	Sitio B	37	0.63	49.1	0.24	0.7
ME3b	Sitio A	63	0.48	52.4	0.24	0.6
	Sitio B	37	0.63	49.1	0.24	0.7
error		±3	±0.02	±0.1		±0.1

4.8 Resultados de cinética de adsorción

4.8.1 Modelos Cinéticos de adsorción para el sistema de emulsión lubricante-agua mediante la aplicación de nanoγ-Fe_2O_3

Como se mencionó anteriormente en una solución emulsificante lubricante-agua con relación de volumen 5 y 500 mL respectivamente, donde el lubricante emula el agente contaminador y el agua destilada el recurso hídrico en mención. A dicho sistema se le agregó distintas dosis de nanoγ-Fe_2O_3 previamente sintetizada por el método de coprecipitación química nivel de laboratorio. La finalidad de exponer distintas dosis de las NP fue para evaluar la cantidad de lubricante adsorbido por parte de las NP en el sistema de emulsión, dicho procedimiento se realizó en condiciones de pH y temperatura de laboratorio. En cada uno de los casos se evaluaron la cinética de adsorción, el porcentaje de remoción, el tiempo de equilibrio y otros factores involucrados en el proceso de adsorción. Por otro lado, para el análisis de cada cinética se utilizaron distintos modelos cinéticos, determinándose que las cinéticas de Pseudo-Segundo Orden (PSO) y Pseudo primer orden (PFO) son los que mejor describen la adsorción que ocurre en el sistema lubricante-agua por parte de las NP empleadas. La adsorción es un proceso que implica la acumulación de moléculas, partículas, iones, entre otros, en la superficie de un sólido.

4.8.2 Cinética de adsorción

Para la determinación de la cinética de adsorción se tomaron en cuenta las transmitancias obtenidas con el equipo UV-Visible de las muestras expuestas a las NP, analizadas por triplicado para cada dosis. Para cada una de ellas se realizó el ajuste correspondiente a los modelos cinéticos antes mencionados, así como la representación de la dependencia del porcentaje de remoción respecto al tiempo de contacto (Figuras 37 y 38). Es importante considerar que cada modelo cinético incluye diferentes parámetros que expresan criterios específicos basados en el proceso que describen; por ello, el ajuste debe realizarse teniendo en cuenta dichos parámetros. En la Tabla 4.7 se presentan los parámetros calculados y los valores de ajuste correspondientes a cada modelo cinético [78].

Figura 37

Gráficos correspondientes a las cinéticas de adsorción de las NP respecto a un tiempo de equilibrio (40 min) Ajuste no lineal para las cinéticas de adsorción de lubricante mediante la aplicación de nanoγ-Fe_2O_3 en condiciones de laboratorio: pH= 6.5, temperatura ambiente, concentración inicial de la emulsión C_0=8470 mg L^{-1}

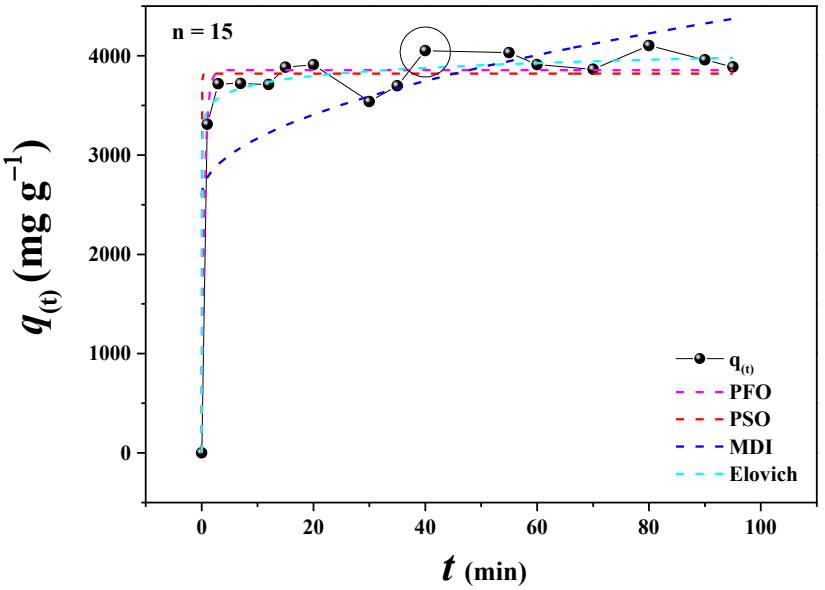


Figura **38**

Porcentaje de lubricante removido en la emulsión, teniendo así hasta un 97% de remoción

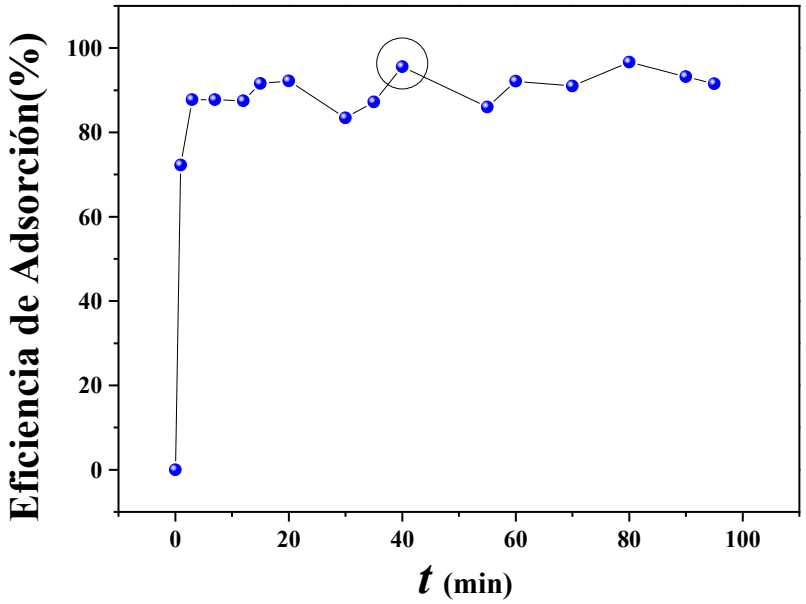


Tabla 4.7

Parámetros de adsorción para cada modelo cinético estudiado, asi como también los valores de ajustes, la masa del adsorbente fue de 20 mg

	modelo PFO	**modelo PSO**
q_e (mg g^{-1})	3857 (4) × 10^3	3.898(4) × 10^3mg g^{-1}
k_1 (min^{-1})	1.94 (1)	k_2=0.0014 (1) (g mg^{-1} min^{-1})
R^2	0.975	0.979
BIC	165	167
	modelo Elovich	**IDM**
α	2(1) × 10^5 (5.2) (mg g^{-1} min^{-1})	k_p = 18 (7) × 10 mg g^{-1} $min^{-1/2}$)
β	0.0025(7)(g mg^{-1})	C = 2.6(4) × 10^3 (mg g^{-1})
R^2	0.838	0.290
BIC	249	166

Se realizaron las medidas de transmitancia (%) para muestras aplicadas con 20 mg NP y cada una de ellas se realizaron por triplicado obteniéndose 15 puntos para el ajuste respectivo. En las Figuras 38 y 39, se puede apreciar que la cantidad adsorbida para dicha dosis no es estable en el equilibrio, así mismo la Figura 38 muestra que el tiempo de equilibrio supera los 40 min lo cual es un tiempo medianamente corto a diferencia de dosis mayores, además siento ésta la dosis que alcanza un mayor porcentaje de remoción de lubricante.

Con respecto al proceso de adsorción descrito por las ecuaciones, podemos mencionar que para la dosis de 20 mg el ajuste es PSO, lo cual refiere una quimisorción, es decir la interacción de las NP con el lubricante generan nuevos enlaces, lo cual podría deberse a la interacción de la parte orgánica de las NP y las moléculas de lubricante, que podrían haberse formado enlaces químicos covalentes o iónicos con las NP magnéticas. La presencia de componentes orgánicos provenientes del extracto de eucalipto empleados en la síntesis, tales como fenoles y flavonoides, provee grupos funcionales (-OH, -COOH, -C=O) que permanecen como agentes estabilizantes en la superficie de las NP. Estos grupos favorecen la formación de puentes de hidrógeno e interacciones ácido–base con las moléculas del lubricante, lo que contribuye a la elevada eficiencia de remoción observada (>85%). De esta manera, la adsorción en el sistema lubricante–agua puede atribuirse a una sinergia entre la alta área superficial de las NP y los grupos funcionales aportados por el eucalipto, confirmando la viabilidad de este material como adsorbente magnético en sistemas acuosos contaminados.

Capítulo 5
Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio cuantitativo y cualitativo sobre la remoción de aceite lubricante mediante el uso de NP biosintetizadas, alcanzándose una eficiencia de remoción del 97%. El proceso se evaluó aplicando una dosis de 20 mg de NP, determinándose, a partir del modelo cinético de Pseudo-Primer Orden (PFO), un tiempo de equilibrio de 40 minutos y una capacidad de adsorción de hasta 4000 mg g^{-1} en la emulsión preparada. Estos resultados confirman que el mecanismo de remoción responde a un proceso de adsorción de naturaleza química, asociado a la interacción entre el lubricante y los componentes orgánicos presentes en la superficie de las NP, derivada del uso de extracto de eucalipto en su síntesis.

Las NP (NP) fueron obtenidas en todos los casos mediante el método de coprecipitación química. Para las NP utilizadas como control se logró obtener aproximadamente 4 g, las cuales fueron empleadas de manera constante como referencia durante su caracterización. Es importante señalar que, a diferencia de las muestras biosintetizadas, en el control se optimizaron algunos parámetros del proceso, entre ellos el uso del agente precipitador (hidróxido de amonio). En este caso, la cantidad utilizada fue de hasta 20 mL para el control (M), mientras que para las NP biosintetizadas se requirieron alrededor de 15 mL.

Una parte fundamental del presente trabajo fue la obtención de NP (NP) mediante el método de coprecipitación química en presencia de compuestos orgánicos, específicamente extracto de eucalipto. De este modo, no solo se logró la síntesis de las NP, sino también la optimización, réplica y escalado del proceso, alcanzándose una producción de hasta 60 g de material. Asimismo, se determinó que la mejor opción para la obtención del extracto de eucalipto fue el método de decocción, a diferencia de la infusión, que es la técnica comúnmente empleada. En este sentido, la decocción se consolidó como el método más adecuado para la biosíntesis, siendo parámetros clave tanto el tiempo de preparación (< 60 min) como el uso de 15 mL de hidróxido de amonio, los cuales resultaron determinantes para la réplica y la escalabilidad del proceso.

En la caracterización de las muestras se lograron identificar los picos característicos de la γ-Fe_2O_3 en el rango angular de 2θ = 30°, 35°, 43°, 53.5°, 56.7° y 71.1°. Estos picos fueron observados en todas las muestras junto con sus respectivos planos de Miller: (220), (311), (400), (511), (440), (620) y (533), registrándose en las muestras biosintetizadas ligeras

variaciones de 0.01–0.02° en los ángulos. Cabe señalar que no se evidenció la presencia de compuestos orgánicos del extracto en los difractogramas; sin embargo, el pequeño desfase mencionado podría atribuirse a dicha influencia orgánica. Asimismo, se determinó que todas las muestras presentaron una estructura de tipo espinela inversa con simetría cúbica.

En cuanto a la morfología, el análisis de imágenes TEM procesadas con el software ImageJ indicó un diámetro promedio de 12.5 nm para la muestra control, mientras que las muestras biosintetizadas presentaron tamaños menores, con valores de 9.18, 5.26 y 4.06 nm. La reducción progresiva del tamaño se acompañó de un aumento en la heterogeneidad de la distribución, especialmente en la muestra ME3b, efecto atribuible al tipo de extracto empleado. Cabe destacar que el conteo de partículas se realizó manualmente a partir de 30–35 micrografías por muestra, lo que asegura la confiabilidad de los resultados estadísticos.

Las muestras muestran un comportamiento casi superparamagnéticas, evidenciado por la casi nula coercitividad en las curvas de magnetización tanto a 300 K como a 5 K. Esto sugiere que las partículas son lo suficientemente pequeñas como para exhibir superparamagnetismo a estas temperaturas.

La muestra M tiene una magnetización de saturación en el rango reportado para γ-Fe_2O_3 (60-80 emu g^{-1}), con valores de 73.66 emu ± 1.5 g^{-1} a 300 K y 78.76 ± 1.5 emu g^{-1} a 5 K. Estos valores son consistentes con la literatura. Las muestras sintetizadas en presencia de extracto (ME1b, ME2b, ME3b) muestran una reducción en M_s comparadas con M. Esto puede atribuirse a impurezas, defectos estructurales o diferentes tamaños de partículas, que podrían estar afectando la eficiencia magnética.

El análisis Mössbauer confirma que todas las muestras están dominadas por iones Fe^{3+} en una estructura tipo espinela (γ-Fe_2O_3), de acuerdo con los desplazamientos isoméricos observados. La muestra química de referencia (M) presenta una estructura magnética bien bloqueada a temperatura ambiente, con sextetos definidos y altos valores de campo hiperfino (B_{hf}), lo que indica partículas de mayor tamaño y buen grado de cristalización. En contraste, las muestras biosintetizadas (ME1b, ME2b y ME3b) exhiben una fracción superparamagnética significativa a temperatura ambiente, con componentes de relajación magnética dominantes, lo que sugiere la presencia de partículas más pequeñas y/o con mayor desorden superficial, propio del método de síntesis asistido por extractos vegetales.

Es importante destacar que los tamaños hidrodinámicos de las NP biosintetizadas fueron de 927, 666 y 276 nm para las muestras ME1b, ME2b y ME3b, respectivamente, mientras que la muestra control (M) presentó un tamaño de 228 nm. En este aspecto, puede señalarse que las NP biosintéticas ME1b y ME2b presentan un diámetro mayor que el control, lo cual probablemente se deba a la presencia de compuestos orgánicos que interactúan con el agua. En el caso de ME1b, sintetizada a partir de hojas sometidas a hervor, no se aplicó un proceso previo de reducción de tamaño, como la molienda, antes de obtener el extracto, lo que podría haber favorecido la formación de partículas más grandes. En contraste, ME2b fue obtenida a partir de hojas molidas y posteriormente filtradas, aunque sin un control preciso sobre el tamaño del polvo inicial, lo que posiblemente explica el mayor tamaño hidrodinámico observado y la tendencia a la aglomeración (evidenciada en las imágenes TEM). La muestra ME3b, por su parte, corresponde a un polvo de eucalipto comercial, sometido a procesos de manufactura estandarizados —aún no especificados— que probablemente incluyen filtrado o colado previo al envasado, lo que justificaría su menor tamaño hidrodinámico. Además, los puntos isoeléctricos de las muestras M, ME3b, ME1b y ME2b muestran un comportamiento semejante, atribuible a la influencia de los compuestos orgánicos presentes en las NP.

Por otro lado, el estudio se realizó empleando una dosis fija de 20 mg de NP, con la cual se consiguió la separación del lubricante de la emulsión. Este efecto se explica principalmente por la hidrofobicidad tanto del lubricante como de las NP: durante el proceso de decantación magnética, el lubricante tendió a recubrir las NP formando una capa alrededor de ellas, mientras que la repulsión hidrofóbica del agua reforzó este fenómeno. Asimismo, es probable que los hidrocarburos y los grupos funcionales de los compuestos orgánicos sean responsables de la quimisorción ocurrida entre adsorbente y adsorbato.

Capítulo 6

Recomendaciones y Sugerencias

A partir de los resultados y las conclusiones alcanzadas en este estudio sobre el tratamiento de aguas contaminadas con lubricante 10W30 utilizando bionanorremediadores magnéticos de γ-Fe_2O_3 (maghemita), se proponen las siguientes sugerencias y recomendaciones para la continuidad de la investigación y la aplicación práctica de la nanotecnología en la remediación ambiental:

1.- **Profundización en el Mecanismo de Adsorción y Funcionalización**: Se recomienda enfáticamente llevar a cabo estudios complementarios para validar y detallar el mecanismo de remoción predominante. Es crucial corroborar el mecanismo de la cinética PFO mediante un análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), una técnica que se plantea como óptima para identificar las interacciones específicas y la formación de nuevos enlaces entre los hidrocarburos del lubricante y los grupos funcionales orgánicos (como fenoles y flavonoides) del extracto de eucalipto que recubren las nanopartículas (NP).

2.- **Análisis del Desorden Estructural:** Los resultados de la espectroscopía Mössbauer indican un mayor desorden estructural y superficial en las muestras biosintetizadas (ME1b, ME2b y ME3b) en comparación con la muestra de control (M). Se sugiere realizar investigaciones adicionales para cuantificar la influencia de este desorden en la capacidad de adsorción y las propiedades magnéticas, especialmente la correlación entre la reducción en la magnetización de saturación (M_S) y los efectos de superficie causados por el recubrimiento orgánico.

3. **Estandarización y Optimización de la Biosíntesis**: Aunque se logró optimizar la biosíntesis para obtener NP de γ-Fe_2O_3 de manera fácil, rápida y a mediana escala (alcanzando una producción de hasta 60 g), es necesario estandarizar la fuente del extracto debido a las variaciones observadas:

4.- **Control del Extracto y Estabilidad Coloidal**: El estudio demostró que el origen y el tratamiento del eucalipto influyen en las propiedades de las NP. Las muestras ME1b y ME2b (obtenidas por decocción y hojas molidas) mostraron una marcada tendencia a la aglomeración en medio acuoso, con diámetros hidrodinámicos significativamente mayores (hasta 927 nm) que la muestra control y ME3b (polvo comercial), por ello se

recomienda investigar la composición fitoquímica específica de los extractos (E1, E2 y E3) para identificar qué compuestos orgánicos promueven una mejor estabilidad coloidal (Potencial Zeta) y una menor aglomeración, lo que permitiría controlar y estandarizar la calidad del extracto utilizado en la biosíntesis a escala industrial.

5.- **Influencia del Extracto en el Tamaño de Partícula**: La biosíntesis asistida por extracto de eucalipto favoreció la formación de cristalitos más pequeños (entre 4.06 y 9.18 nm) en comparación con la muestra de control (12.5 nm). Se sugiere explorar la relación entre la concentración óptima del extracto (5% w/v) y otros parámetros de síntesis (temperatura o pH) para maximizar la homogeneidad de la distribución de tamaño y reducir la polidispersión (PDI).

6. Aplicación a Escala Mayor y en Entornos Reales: Dado que la metodología demostró ser eficiente, rápida (tiempo de equilibrio de 40 minutos) y altamente efectiva para la remoción de lubricante (hasta 97%), se sugiere avanzar hacia su implementación en contextos más cercanos a la realidad ambiental.

7.- Pruebas con Aguas Reales Contaminadas: El estudio se centró en un sistema de emulsión lubricante-agua (O/W) simulado en laboratorio debido a las limitaciones de acceso al contaminante. Se recomienda aplicar la metodología y los protocolos definidos para la remoción en sistemas que involucren aguas reales contaminadas con petróleo a nivel de laboratorio para evaluar la influencia de matrices complejas (sales, materia orgánica) en la eficiencia del proceso

8.- Viabilidad Industrial: La biosíntesis de γ-Fe_2O_3 magnéticas con extractos de eucalipto es una alternativa verde, eficiente y sostenible con potencial de aplicación a escala industrial. Es necesario realizar estudios de viabilidad económica y técnica para el escalado piloto del proceso, considerando la gestión del residuo y el volumen de tratamiento requerido para desastres ambientales como el derrame de La Pampilla o fugas del Oleoducto Norperuano.

9.- Reutilización y Sostenibilidad del Nanorremediador: El uso de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro ofrece la ventaja clave de la reciclabilidad.

Estudios de Reutilización: Aunque el resumen menciona la reusabilidad sin pérdida significativa de rendimiento, se recomienda realizar ensayos exhaustivos de ciclos de adsorción/desorción y regeneración de las NP biosintetizadas, empleando técnicas de

lavado con disolventes para disolver los hidrocarburos adheridos, con el fin de cuantificar la vida útil del nanorremediador y optimizar su sostenibilidad económica y ambiental.

10.- Evaluación de Impacto Ambiental: Dado que la biosíntesis es un enfoque "verde" que evita reactivos tóxicos, se sugiere integrar estudios de ecotoxicidad de las NP regeneradas y de los subproductos resultantes para asegurar que el proceso de remediación sea seguro para los ecosistemas acuáticos.

Referencias

[1] N. Bhardwaj and A. N. Bhaskarwar, "A review on sorbent devices for oil-spill control," Environ. Pollut. 243, 1758-1771 (2018).

[2] Mogollón, R., Arellano, C., Villegas, P., Espinoza-Morriberón, D., & Tam, J. REPSOL oil spill off Central Perú in January: A modeling case study. Marine Pollution Bulletin, 194, 115282. (2022):

[3] Rosell-Melé, A., Moraleda-Cibrián, N., Cartró-Sabaté, M., Colomer-Ventura, F., Mayor, P., & Orta-Martínez, M. Oil pollution in soils and sediments from the Northern Peruvian Amazon. Science Of The Total Environment, 610-611, 1010-1019. (2018).

[4] Organización de Naciones Unidas (ONU). (2022). *Reporte de Misión: Perú*.

[5] Yu, T., Halouane, F., Mathias, D., Barras, A., Wang, Z., Lv, A., Lu, S., Xu, W., Meziane, D., Tiercelin, N., Szunerits, S., & Boukherroub, R. Preparation of magnetic, superhydrophobic/superoleophilic polyurethane., (2020).

[6] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," Arabian J. Chem. 12, 908-931 (2019).

[7] A. M. Atta, H. A. Al-Lohedan, and S. A. Al-Hussain, "Functionalization of Magnetite Nanoparticles as Oil Spill Collector," Int. J. Mol. Sci. 16, 6911-6931 (2015).

[8] Liu, P., Yang, Z., Chen, Y., Lo, K., Kao, C. Remediation of weathered diesel-oil contaminated soils using biopile systems: An amendment selection and pilot-scale study. Science Of the Total Environment, 786, 147395, (2021)

[9] Wei, K., Ma, J., Xi, B., Yu, M., Cui, J., Chen, B., Li, Y., Gu, Q., He, X. Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater. Journal Of Hazardous Materials, (2022). 432, 128738.

[10] Kharisov, B. I., Rasika Dias, H. V., Kharissova, O. V., & Peña Méndez, Y. Nanomaterial-based methods for cleaning contaminated water in oil spill sites. In Nanotechnology for Energy Sustainability, 1139-1160, (2017).

[11] Mohebi, Z., & Nazari, M. Phytoremediation of wastewater using aquatic plants: A review. Journal of Applied Research in Water and Wastewater, 8 (1), 2021, 50-58. (2021).

[12] Yang, Y., Zhang, Z., Liu, R., Ju, H., Bian, X., Zhang, W., Zhang, C., Yang, T., Guo, B., Xiao, C., Bai, H., & Lu, W. Research progress in bioremediation of petroleum pollution. Environmental Science and Pollution Research International, 28(34), 46877-46893, (2021).

[13] Zhang, J., Li, Y., Bao, M., Yang, X., & Wang, Z. Facile Fabrication of Cyclodextrin-Modified Magnetic Particles for Effective Demulsification from Various Types of Emulsions. Environmental Science & Technology, 50(16), 8809-8816. (2016).

[14] N. Asghar, A. Hussain, D. A. Nguyen, S. Ali, I. Hussain, A. Junejo, and A. Ali, "Advancement in nanomaterials for environmental pollutants remediation: a systematic

review on bibliometrics analysis, material types, synthesis pathways, and related mechanisms," J. Nanobiotechnol. 22, 1 (2024).

[15] C. An, G. Huang, Y. Yao, and S. Zhao, "Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review," Sci. Total Environ. 579, 537-556 (2017).

[16] N. Das and P. Chandran, "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview," Biotechnol. Res. Int. 2011, 1-13 (2011).

[17] Chang, S. E., Stone, J., Demes, K., & Piscitelli, M. Consequences of oil spills: A review and framework for informing planning. Ecology and Society, 19(2). (2014).

[18] Tang, J., Wang, J., Jia, H., Wen, H., Li, J., Liu, W., & Li, J. The investigation on Fe3O4 magnetic flocculation for high efficiency treatment of oily micro-polluted water. Journal of Environmental Management, 244, 399-407. (2019).

[19] Lü, T., Qi, D., Zhang, D., Lin, S., Mao, Y., Zhao, H. Facile synthesis of N-(aminoethyl)-aminopropyl functionalized core-shell magnetic nanoparticles for emulsified oil-water separation. Journal Of Alloys and Compounds, 769, 858-865. (2018).

[20] Zhou, K., Zhou, X., Liu, J., & Huang, Z. Application of magnetic nanoparticles in petroleum industry: A review. Journal of Petroleum Science & Engineering, 188, 106943. (2020).

[21] Wang, R., Li, J., Zhou, H., Liu, S., Sun, W., Zhang, C. Research advancement on magnetic nanomaterial demulsifier for oil-water separation. Journal Of Environmental Chemical Engineering, 11(5), 110245. (2023).

[22] Instituto del Mar Peruano (IMARPE). Monitoreo de los impactos ocasionados sobre los recursos hidrobiológicos por el derrame de petróleo en el sector litoral de Ventanilla (informe), (2022).

[23] Colegio de Ingenieros del Perú (CIP). Informe técnico preliminar en atención al derrame de petróleo en el mar de Ventanilla, Callao. (2022).

[24] S. A. Akintelu, A. S. Folorunso, F. A. Folorunso, and A. K. Oyebamiji, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation," Heliyon 6, e04508 (2020).

[25] Ventikos, N. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. Journal Of Hazardous Materials, 107(1-2), 51-58. (2004).

[26] K. B. Debs, D. S. Cardona, H. D. Da Silva, N. N. Nassar, E. N. Carrilho, P. S. Haddad, and G. Labuto, "Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite," J. Environ. Manage. 230, 405-412 (2019).

[27] Lü, T., Zhang, S., Qi, D., Zhang, D., Vance, G. F., & Zhao, H. Synthesis of pH-sensitive and recyclable magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments. Applied Surface Science, 396, 1604-1612. (2017).

[28] Sebastian, A., Nangia, A., & Prasad, M. (2018). A green synthetic route to phenolics fabricated magnetite nanoparticles from coconut husk extract: Implications to treat metal contaminated water and heavy metal stress in Oryza sativa L. Journal of Cleaner Production, 174, 355-366.

[29] Li, F., Dong, H., & Liang, M. (2018). Analysis, treatment and countermeasures on oil spills at sea. IOP Conference Series. Materials Science and Engineering, 397, 012086.

[31] P. Keramea, K. Spanoudaki, G. Zodiatis, G. Gikas, and G. Sylaios, "Oil Spill Modeling: A Critical Review on Current Trends, Perspectives, and Challenges," J. Mar. Sci. Eng. 9, 181 (2021).

[32] Pinto-Santamaría, G. C., Reyes, C. A. R., & Fiallo, L. y. V. (2019). Use of Ecuadorian natural and acid-surfactant modified zeolites for remediation of oil-contaminated soils. C.T. & F Ciencia, TecnologíA, Futuro/CT&F Ciencia, Tecnología Y Tuturo, 9(1), 57-70.

[33] Klemola, K., Kilpi, K., Oinas, T., Taskinen, O., & Sipilä, K. (2022). Bioremediation of oil spill contaminated soil with freeze-dried bacteria: A case study at a boreal pilot-scale landfarming site. Environmental Pollution, 296, 118728.

[34] W. F. Elmobarak and F. Almomani, "Application of magnetic nanoparticles for the removal of oil from oil-in-water emulsion: Regeneration/reuse of spent particles," J. Pet. Sci. Eng. 203, 108591 (2021).

[35] Ramos-Guivar, J. A., Taipe, K., Schettino, M. A., Silva, E., Torres, M. A. M., Passamani, E. C., & Litterst, F. J. (2020). Improved Removal Capacity and Equilibrium Time of Maghemite Nanoparticles Growth in Zeolite Type 5A for Pb(II) Adsorption. *Nanomaterials, 10*(9), 1668.

[36] Stan, M., Lung, I., Soran, M., Leostean, C., Popa, A., Stefan, M., Lazar, M. D., Opris, O., Silipas, T., & Porav, A. S. (2017). Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts. *Process Safety and Environmental

[37] Mukherjee, P., Senapati, S., Mandal, D., Ahmad, A., Khan, M. I., Kumar, R., & Sastry, M. (2002). Extracellular Synthesis of Gold Nanoparticles by the Fungus Fusarium oxysporum. *ChemBioChem, 3*(5), 461

[38] Kharissova, O. V., Dias, H. R., Kharisov, B. I., Pérez, B. O., & Pérez, V. M. J. (2013). The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology, 31*(4), 240-248.

[39] A. M. Awwad and N. M. Salem, "A Green and Facile Approach for Synthesis of Magnetite Nanoparticles," Nanosci. Nanotechnol. 2, 208-213 (2013).

[40] R. M. Cornell and U. Schwertmann, The iron oxides," (2003).

[41] Kumar, G., Kakati, A., Mani, E., & Sangwai, J. S. Stability of nanoparticle stabilized oil-in-water Pickering emulsion under high pressure and high temperature conditions: comparison with surfactant stabilized oil-in-water emulsion. *Journal Of Dispersion Science and Technology, 42*(8), 1204-1217. (2020).

[42] Schwaminger, S. P., Syhr, C., & Berensmeier, S. Controlled Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Magnetite or Maghemite? *Crystals, 10*(3), 214. (2020).

[43] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, and S. Sun, "Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles," Adv. Mater. 22, 2729-2742 (2010).

[44] E. Kılınç, "γ-Fe2O3 magnetic nanoparticle functionalized with carboxylated multi walled carbon nanotube: Synthesis, characterization, analytical and biomedical application," J. Magn. Magn. Mater. 401, 949-955 (2016).

[45] Ramos-Guivar, J. A., Flores-Cano, D. A., & Passamani, E. C. Differentiating Nanomaghemite and Nanomagnetite and Discussing Their Importance in Arsenic and Lead Removal from Contaminated Effluents: A Critical Review. *Nanomaterials, 11*(9), 2310. (2021).

[46] Valenzuela-Amaro, H. M., Ortega, P. G. V., Zazueta-Alvarez, D. E., López-Miranda, J., & Rojas-Contreras, J. A. Síntesis verde de NP de magnetita (NP-Fe3O4): factores y limitaciones. *Mundo Nano, 16*(30), 1e-18e. (2022).

[47] Hamedi, H., Rezaei, N., & Zendehboudi, S. A comprehensive review on demulsification using functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Cleaner Production, 380*, 134868. (2022).

[48] Rueda-Vellasmin, R., Checca-Huaman, N., Passamani, E. C., Litterst, F. J., & Ramos-Guivar, J. A. Mössbauer studies of core-single-shell and core-double-shell polymer functionalized magnetic nanoparticles. *Hyperfine Interactions, 243*(1). (2022).

[49] Peng, J., Liu, Q., Xu, Z., & Masliyah, J. Novel Magnetic Demulsifier for Water Removal from Diluted Bitumen Emulsion. *Energy & Fuels, 26*(5), 2705-2710. (2012).

[50] Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer. (2005).

[51] Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. X-Ray diffraction crystallography. *En Springer eBooks.* (2011).

[52] Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica. B, Condensed Matter, 192*(1-2), 55-69. (1993).

[53] Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, https://www.crystalimpact.de/match

[54] B. Bhushan and P. Martin, "Encyclopedia of Nanotechnology," Springer eBooks (2012).

[55] Weiss, J. N. Dynamic Light Scattering (DLS) spectroscopy. *En Springer eBooks*, 13-17. (2022).

[56] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential – What they are and what they are not?" J. Control. Release 235, 337-351 (2016).

[57] C. Gerente, V. K. C. Lee, P. L. Cloirec, and G. McKay, "Application of Chitosan for the Removal of Metals from Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review," Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 37, 41-127 (2007).

[58] C. Cheung, J. Porter, and G. Mckay, "Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char," Water Res. 35, 605-612 (2001).

[59] S. M. Albano and M. G. Miguel, "Biological activities of extracts of plants grown in Portugal," Ind. Crops Prod. 33, 338-343 (2011).

[60] F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, and M. Idaomar, "Biological effects of essential oils – A review," Food Chem. Toxicol. 46, 446-475 (2008).

[61] J. A. R. Guivar, E. Sadrollahi, D. Menzel, E. G. R. Fernandes, E. O. López, M. M. Torres, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, and F. J. Litterst, "Magnetic, structural and surface properties of functionalized maghemite nanoparticles for copper and lead adsorption," RSC Adv. 7, 28763-28779 (2017).

[62] Pabón-Guerrero, S. E., Benítez-Benítez, R., Sarria-Villa, R. A., & Gallo-Corredor, J. A. Using aqueous extract of Eucalyptus grandis to synthesize iron oxide nanoparticles. *Characterization And Application of Nanomaterials, 5*(2), 119. (2022).

[63] Osorio, J., Ahmed, R., & Elgaddafi, R. Oilfield-produced water treatment using bare maghemite nanoparticles. *Results In Engineering, 16*, 100641. (2022).

[64] T. Holland, A. M. Abdul-Munaim, C. Mandrell, R. Karunanithy, D. G. Watson, and P. Sivakumar, "UV-Visible Spectrophotometer for Distinguishing Oxidation Time of Engine Oil," Lubricants 9, 37 (2021).

[65] Winsett, J., Moilanen, A., Paudel, K., Kamali, S., Ding, K., Cribb, W., Seifu, D., & Neupane, S. Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *SN Applied Sciences/SN Applied Sciences, 1*(12). (2019).

[66] Park, H., Myung, N. V., Jung, H., & Choi, H. As(V) remediation using electrochemically synthesized maghemite nanoparticles. *Journal Of Nanoparticle Research, 11*(8), 1981-1989. (2008).

[67] Shokrollahi, H. (2017). A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials, 426*, 74-81.

[68] M. Balamurugan, S. Saravanan, and T. Soga, "Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by Using Eucalyptus Globulus Plant Extract," E-journal Surf. Sci. Nanotechnol. 12, 363-367 (2014).

[69] R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, J. Rius, and J. Ascencio, "Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles," Appl. Phys. A 91, 241-246 (2008).

[70] Veloso, C., Filippov, L., Filippova, I., Ouvrard, S., & Araujo, A. Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms. *Journal Of Materials Research and Technology/Journal Of Materials Research And Technology, 9*(1), 779-788. (2020).

[71] Yu, S., & Chow, G. M. Carboxyl group (–CO2H) functionalized ferrimagnetic iron oxide nanoparticles for potential bio-applications. *Journal Of Materials Chemistry, 14*(18), 2781-2786. (2004).

[72] Silva, M. F., Hechenleitner, A. A. W., De Oliveira, D. M. F., Agüeros, M., Peñalva, R., Irache, J. M., & Pineda, E. A. G.. Optimization of maghemite-loaded PLGA nanospheres for biomedical applications. *European Journal Of Pharmaceutical Sciences, 49*(3), 343-351. (2013)

[73] B. Kumar, K. Smita, S. Galeas, V. H. Guerrero, A. Debut, and L. Cumbal, "One-Pot Biosynthesis of Maghemite (γ-Fe2O3) Nanoparticles in Aqueous Extract of Ficus carica Fruit and Their Application for Antioxidant and 4-Nitrophenol Reduction," Waste Biomass Valorization 12, 3575-3587 (2020)

[74] H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, Ò. Iglesias, J. Alonso, M. Phan, C. Sun, M. Saboungi, and H. Srikanth, "Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow γ-Fe2O3 nanoparticles," Sci. Rep. 5, 15054 (2015).

[75] J. A. R. Guivar, M. Morales, and F. J. Litterst, "Suppression of exchange bias effect in maghemite nanoparticles functionalized with H2Y," J. Magn. Magn. Mater. 420, 324-335 (2016).

[76] Zakharova, I. N., Shipilin, M. A., Alekseev, V. P., & Shipilin, A. M. Mössbauer study of maghemite nanoparticles. *Technical Physics Letters, 38*(1), 55-58. (2012).

[77] J. A. R. Guivar, A. Bustamante, J. Flores, M. M. Santillan, A. M. Osorio, A. I. Martínez, L. De los Santos Valladares, and C. H. W. Barnes, "Mössbauer study of intermediate superparamagnetic relaxation of maghemite (γ-Fe2O3) nanoparticles," Hyperfine Interact. 224, 89-97 (2013).

[78] Mayta-Armas, A. F., Canchanya-Huaman, Y., Pomalaya-Velasco, J., Bendezú-Roca, Y., Checca-Huaman, N., & Ramos-Guivar, J. A. Enhanced Removal of As(V) and Pb(II) from Drinking and Irrigating Water Effluents Using Hydrothermally Synthesized Zeolite 5A. *Water, 15*(10), 1892. (2023).

Apéndice A

En este pequeño apartado se mencionará el proceso de selección de muestras previo a todo el estudio realizado anteriormente, pues es necesario mencionar que el presente trabajo tuvo un punto de partida y ello fue determinar la mejor de las rutas para la obtención del extracto y posteriormente la biosíntesis de las NP mencionadas en el capítulo 3.

Como se detalló anteriormente, se realizó la síntesis de las NP tomando en cuenta distintas concentraciones de extracto, pues era importante determinar la concentración adecuada para obtener NP. Se estimó que las concentraciones debían ser el desde 2.5% hasta 10% v/v de extracto de eucalipto, pues para mayores concentraciones el tiempo de obtención de als NP era mayor a 60 min, luego, otro de los parámetros fundamentales fue la cantidad de agente precipitador utilizado, pues para el control **M** se requirió un volumen de 20 mL mientras que para ME1b y ME2b fue de 15 mL con tiempos de obtención de 40 y 60 min respectivamente, mientras que ME3b requirió 20 mL y con tiempo de obtención mayor a 80 min siendo la concentración de 5% v/v la mas optima en cuanto a los parámetros antes mencionados. Una vez elegida la concentración se procedió a realizar una síntesis por duplicado de cada una de las muestras, es decir, se replicó las condiciones de cada síntesis y se sometió a un análisis de estructural por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld para poder corroborar si, en primera instancia, se lograba obtener γ-Fe_2O_3, además de poder confirmar que la ruta seguida mediante la coprecipitación química con presencia de extractos era eficaz para una posterior biosíntesis.

En las imágenes anexadas (Figuras Ap. 1) se muestran los Difractogramas de las muestras duplicadas, donde se puede observar los picos característicos mencionados ya en el capítulo 4 correspondientes a la γ-Fe_2O_3. En la tabla A1, se muestran los parámetros estadísticos obtenidos mediante el refinamiento de las muestras duplicadas.

Tabla Ap.1

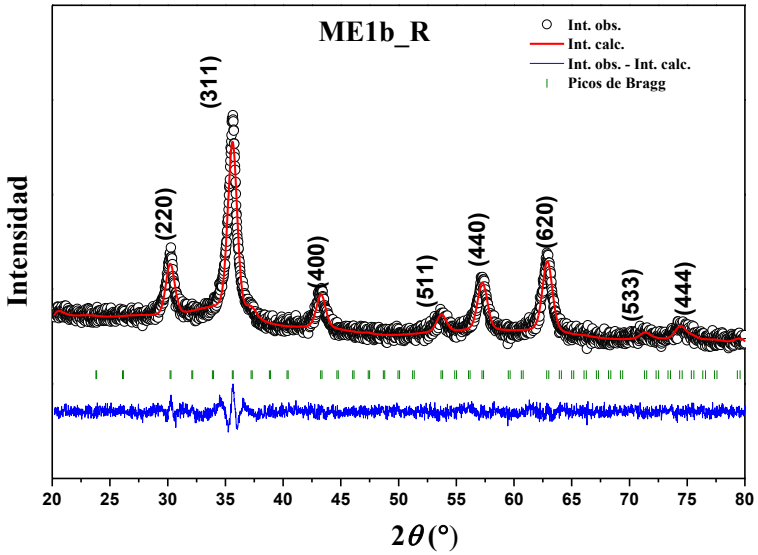
Tabla de parámetros estadísticos obtenidos mediante el refinamiento Rietveld para las muestras duplicadas biosintéticas.

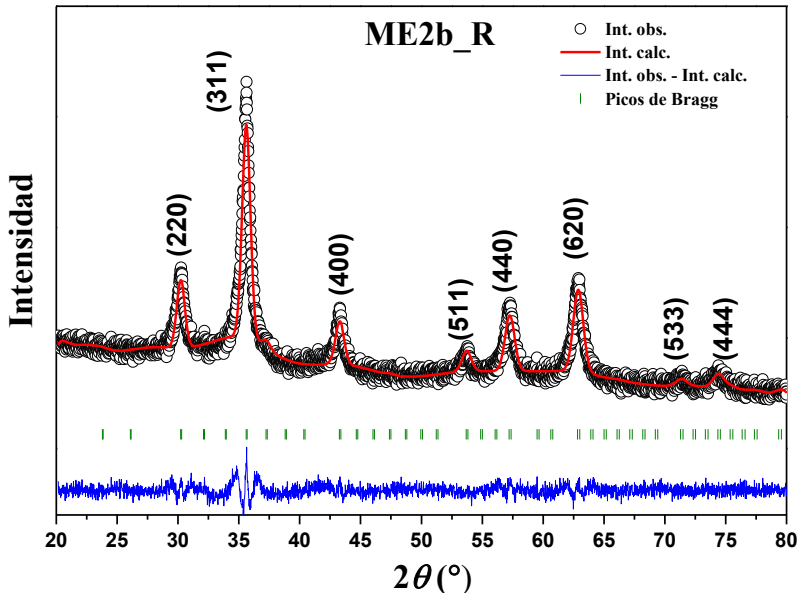
Muestra	Fase	Parámetros de Cagliotti			Parámetros de celda (Å)	Parámetros estadísticos (%)	Tamaño del cristalito (nm)
		U	V	W			
ME1b_R	γ-Fe_2O_3	0.168	-0.123	0.052	8.36	R_p= 44.6 R_w=22.3 R_{xp}=16.4 χ^2=1.91	13.9
ME2b_R	γ-Fe_2O_3	0.129	-0.154	0.301	8.36	Rp=38.7 Rw=19.8 Rxp=16.5 χ^2=1.44	17.7
ME3b_R	γ-Fe_2O_3	0.949	-0.329	0.051	8.39	Rp=48.0 Rw=24.4 Rxp=20.2 χ^2=1.90	18.0

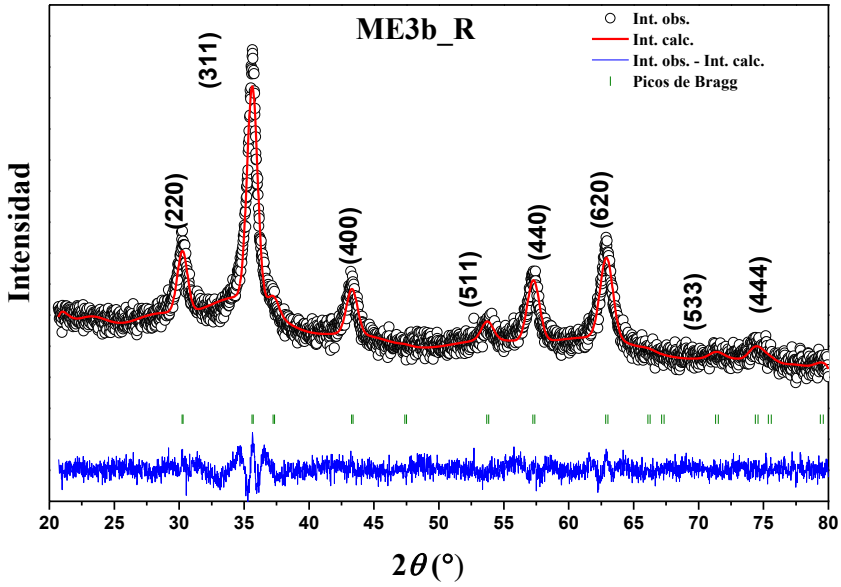
Las cuales como se puede apreciar presentan las fases de γ-Fe_2O_3 y poseen tamaños de cristalitos menos al control, como lo son las muestras de la serie MEbx, lo cual fue un indicio de que la ruta seguida era favorable para la obtención de las NP, claro que dicha técnica no fue determinante, pero fue un buen inicio, luego a partir de ello se realizó la optimización y escalabilidad de las NP para su aplicación.

Figura Ap.1

Difractogramas correspondientes a las muestras duplicadas de NP biosintetizadas.




ME2b_R
Int. obs.
Int. calc.
Int. obs. - Int. calc.
Picos de Bragg
Intensidad
(220)
(311)
(400)
(511)
(440)
(620)
(533)
(444)
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2θ(°)


ME3b_R
Int. obs.
Int. calc.
Int. obs. - Int. calc.
Picos de Bragg
Intensidad
(220)
(311)
(400)
(511)
(440)
(620)
(533)
(444)
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2θ(°)

Apéndice B

Artículo Publicado

Ramos-Guivar, J.A.; Alca-Ramos, Y.V.; Manrique-Castillo, E.V.; Mendoza-Villa, F.; Checca-Huaman, N.-R.; Rueda-Vellasmin, R.; Passamani, E.C. Pyroclastic Dust from Arequipa-Peru Decorated with Iron Oxide Nanoparticles and Their Ecotoxicological Properties in Water Flea *D. magna*. *Nanomaterials* **2024**, *14*, 785. https://doi.org/10.3390/nano14090785

Alca-Ramos, Y. V., Checca-Huaman, N., Rueda-Vellasmin, R., Passamani, E. C., & Ramos-Guivar, J. A. Biosynthesis Scale-Up Process for Magnetic Iron-Oxide Nanoparticles Using Eucalyptus globulus Extract and Their Separation Properties in Lubricant–Water Emulsions. *Nanomaterials*, **2025**. *15*(5), 382. https://doi.org/10.3390/nano15050382

Pasantías de Investigación

Certificado de pasantía realizado en la Universidad Federal de Espíritu Santo – Brasil.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Actividades Realizadas en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer y Magnetometría (LEMAG-UFES)

El presente documento es para informar que **YACU VICENTE ALCA RAMOS**, tesista de Maestría del "GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE NANOTECNOLOGÍA APLICADA PARA BIORREMEDIACIÓN AMBIENTAL, ENERGÍA, BIOMEDICINA Y AGRICULTURA (NANOTECH)" de la Facultad de Ciencias Físicas, de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, ha permanecido y realizado una pasantía de investigación de cuarenta (40) días en las instalaciones del **Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer y Magnetometría (LEMAG-UFES)**, de la Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) – Brasil, bajo la guía y supervisión del Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, desde el 12 de Octubre del 2022 al 18 de Noviembre de 2022. Las actividades de investigación realizadas por la tesista **YACU VICENTE ALCA RAMOS** corresponden al Proyecto *"Clean Nanomagnetic 177-2020-FONDECYT"*liderada por el Prof.Dr. Juan Adrián Ramos Guivar, asesor del estudiante en mención, cuyas actividades se listan a continuación:

Medidas de Difracción de Rayos-X.

- Asistencia a la capacitación del manejo de equipo de difracción: Difractómetro RIGAKU a cargo del Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento (LEMAG-UFES) y con la supervisión del técnico Rafael Oliari Muniz (LEMAG-UFES).
- Preparación y medición de dieciséis (16) muestras correspondientes a maghemita sintetizada por el método de coprecipitación química con asistencia de extractos de eucalipto. en el laboratorio NANOTECH-PERÚ.
- Preparación y medición de la muestra patrón de Óxido de Cerio (CeO_2) para el refinamiento Rietveld de las muestras de maghemita mediante el software FullProft Suite.

Medidas de Termogravimetría.

- Ayudantía en el Laboratorio de síntesis de nanopartículas (LEMAG-UFES) en la toma de medidas de termogravimetría bajo la supervisión del técnico Daniel Fernandes Cipriano.
- Preparación y toma de medias de Termogravimetría a nueve (9) muestras de Maghemita y una (1) muestra correspondiente al material arcilloso denominado sillar.

Av. Fernando Ferrari, 514 - Campus Goiabeiras, 29075-910 - Vitória - ES - Brasil
Fone: (++55-27) 4009-2482 / 4009-2832 - Fax: (++55-27) 4009-2823 - http://www.cce.ufes.br/dfis

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Espectroscopia Mössbauer.

- Asistencia a la Capacitación del manejo y/o funcionamiento del equipo de Mössbauer a cargo del Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.
- Preparación y medición de nueve (9) muestras correspondientes a maghemita.

Participación en LACAME 2022.

El alumno **YACU VICENTE ALCA RAMOS** participó también en el evento de Espectroscopía Mössbauer organizada por la Universidade Federal Espírito Santo (UFES) "XVII Latin American Conference On The Applications Of The Mössbauer Effect" LACAME 2022, como parte del staff organizador del mismo.

Saludos académicos,

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
Coordinador del LEMAG-UFES

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA

O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDSON PASSAMANI CAETANO - SIAPE 1217335
Departamento de Física - DF/CCE
Em 06/12/2022 às 08:38

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/616629?tipoArquivo=O

Participación en eventos Científicos

Certificado de Participación como Ponente Oral en el evento ICAME 2023



ICAME2023

Cartagena Colombia

September 3 - 8

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This is to certify that

Yacu Vicente Alca Ramos

Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela Cdra 34 S/N, Perú

has participated personally in the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, ICAME 2023 (Cartagena de Indias, Colombia, September 03–08, 2023), with a contributed lecture entitled "GREEN SYNTHESIS OF MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATION FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION" by Yacu Vicente Alca-Ramos, Noemi-Raquel Checca-Huaman, Edson C. Passamani and Juan A. Ramos-Guivar.

Cartagena de Indias, September 8th , 2023

Dr. Cesar Augusto Barrero Meneses
ICAME 2023 Organizing Committee Chair
E-mail: icame2023@udea.edu.co
Web: https://www.udea.edu.co/wps/portal/udea/web/inicio/campanas/icame-2023

Certificado de participación como ponente oral en el evento Second Physics Meeting in Piura

