

Estudio de las condiciones de síntesis de nanopartículas magnéticas de hierro en una montmorillonita cálcica

Chávez García María de Lourdes*, Rodríguez González Abigail

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: marilu@unam.mx

Recibido:

20/julio/2021

Aceptado:

17/agosto/2021

Palabras clave:

Montmorillonita,
nanopartículas,
magnetismo

Keywords:

Montmorillonite,
nanoparticles,
magnetism

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue el estudio de las condiciones de síntesis de nanopartículas magnéticas de hierro en una montmorillonita cálcica, a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en un medio alcalino, a presión y atmósfera normales, con variación de la temperatura. El análisis del sólido obtenido, por difracción de rayos X y por espectroscopía de absorción infrarroja, mostró la obtención del nanocompuesto formado por las nanopartículas magnéticas de hierro en la montmorillonita, así como, la formación de la magnetita y la maghemita. Las condiciones óptimas de síntesis se obtuvieron para una relación molar de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ de 2:1, a pH 10 con NH_4OH y a 85°C . La propiedad magnética del nanocompuesto fue verificada de forma cualitativa mediante la atracción con un imán duro de neodimio.

ABSTRACT

The purpose of this work was the study of the conditions of iron magnetic nanoparticle synthesis conditions on calcium montmorillonite from $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in an alkaline medium, at normal pressure and atmospheric at different temperatures. The analysis of the obtained solid, by X ray diffraction and by infrared absorption spectroscopy, showed the collection of the nanocomposite formed by the magnetic iron nanoparticles on the montmorillonite as well as the formation of magnetite and maghemite. The optimum synthesis conditions were obtained for a molar relation of $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ at 2:1, pH at 10 with NH_4OH and at 85°C . The magnetic property of the nanocomposite was verified in a qualitative way by attraction with a hard neodymium magnet.

Introducción

La presencia de sustancias tóxicas inorgánicas en el ambiente, como cationes de metales pesados, es causada por la liberación de residuos peligrosos de las industrias de la construcción, la minera, la electrónica; así como los residuos de los productos agrícolas, entre otras. Los seres vivos están expuestos a contaminantes, a través de la cadena alimenticia; donde, la cantidad y frecuencia de la exposición, influyen negativamente en la salud, como es la hipertensión arterial, la artritis reumática, e incluso la muerte (Bashir *et al.*, 2019). Por lo cual, la descontaminación y remediación de las zonas contaminadas, especialmente, las fuentes hídricas, es un área de investigación importante de estudio de metodologías variadas, dentro de las cuales está el intercambio iónico.

El intercambio iónico en solución, es una técnica fisicoquímica; la cual involucra, el cambio del ion o de los iones contaminantes por un ion inocuo unido a un sólido con estabilidad química y térmica (Bashir *et al.*, 2019). En donde las arcillas, en particular las esmectitas de tipo montmorillonita (MNT), han sido una de las más estudiadas por la eficiencia del control y el transporte de contaminantes, debido a su área de superficie y capacidad de intercambio catiónico altas, propiedad de hinchamiento, costo bajo y por ser amigable con el ambiente (Hrdina *et al.*, 2010).

La montmorillonita (MNT) es una arcilla dioctaédrica, con estructura laminar 2:1; esto es, las láminas están formadas por una capa en coordinación octaédrica de aluminio entre dos capas en coordinación tetraédrica de sílice. Durante la formación de la arcilla, sus capas sufren sustituciones isomórficas; tanto, el catión de Si^{4+} tetraédrico se reemplaza por Al^{3+} , como el Al^{3+} octaédrico, por Mg^{2+} y Fe^{2+} ; que le confiere una carga negativa total lo cual incide en su estructura y en dos de sus propiedades importantes: la expansión por la hidratación del espacio interlaminar y el intercambio de iones; útiles en los procesos de captura de contaminantes (Chang *et al.*, 2016; Jeldres *et al.*, 2019) (Fig. 1).

La carga negativa en la MNT, durante su formación, se compensa, alojando cationes hidratados alcalino y alcalino térreos, entre otros; en especial al K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , que se intercambian, por cationes de tamaño similar o mayor e incluso por compuestos orgánicos (Chen *et al.*, 2017).

La MNT después del proceso de descontaminación se recupera de forma sencilla, por medio de métodos de desorción y adsorción con el ion inocuo o de intercambio, por lo que los cationes contaminantes se recuperan y la arcilla se vuelve a utilizar, aunque, presenta ciertas

desventajas como es la generación de lodos, después de varios ciclos del proceso de remoción de los contaminante del medio; por lo que se han implementado alternativas, como es su uso con nano partículas magnéticas, lo que facilidad la separación magnética de las sustancias indeseables del medio. (Hrdina *et al.*, 2010).

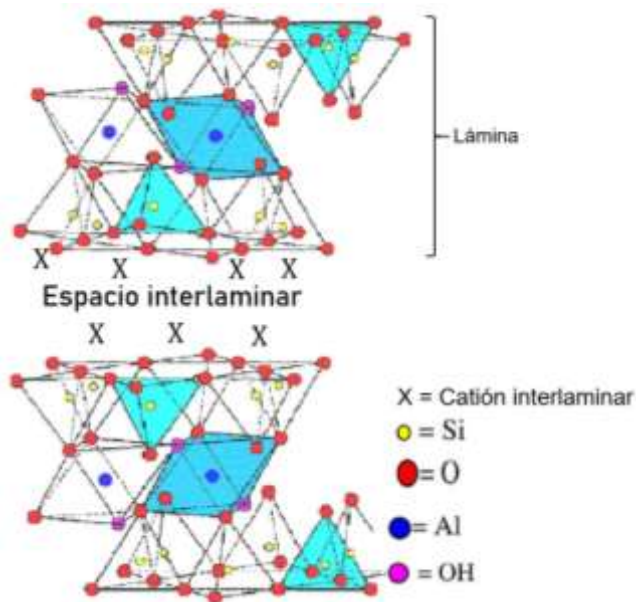


Figura 1. Estructura de la montmorillonita (Modificada de Bhattacharyya y Gupta, 2008).

Las nanopartículas magnéticas de hierro (NPM-Fe) ha sido otro método para la remediación de zonas contaminadas con cationes de metales pesados. El procedimiento implica la adhesión de iones sobre la superficie del adsorbente. Sus ventajas se deben a su costo bajo, eficiencia alta, formación de lodos mínima o nula, la posibilidad de recuperación de los metales contaminados, junto con la regeneración del adsorbente, mediante el proceso de desorción y es amigable con el medio ambiente (Bashir *et al.*, 2019; Hrdina *et al.*, 2010; Mohd *et al.*, 2019).

La magnetita, Fe_3O_4 , es un óxido mixto de hierro magnético ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$), con estructura de espinela inversa cúbica. Su celda unitaria está compuesta por 8 unidades cúbicas, con 56 iones, de los cuales 32 son de oxígeno y conforma un empaque cúbico centrado en las caras; mientras que los 24 hierros, están posicionados tanto en los 64 sitios tetraédricos, como en los 32 octaédricos, tabla 1. De los cuales, los Fe^{2+} ocupan un cuarto de los sitios octaédricos y los Fe^{3+} se dividen en un cuarto en los octaédricos y un octavo en los tetraédricos (Katayoon *et al.*, 2014; Phan *et al.*, 2016).

Tabla 1. Distribución de hierro en la estructura espinela inversa.

Catión	Sitios octaédricos	Sitios tetraédricos
Fe ²⁺	8	
Fe ³⁺	8	8

La magnetita se oxida a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), producto natural del intemperismo. Su estructura es similar a la magnetita, conformada sólo, con Fe³⁺, distribuidos en los 16 sitios octaédricos y los 8 tetraédricos (Phan *et al.*, 2016).

La eficiencia en la adsorción de contaminantes con NPM-Fe es reducida porque las nanopartículas tienden a aglomerarse entre sí, por la interacción Van der Waals. La inmovilización de éstas, dentro de una estructura anfitrión porosa, como la montmorillonita, mejora el rendimiento de los nanoadsorbentes (Bashir *et al.*, 2019; Katayoon *et al.*, 2014).

En los estudios para la obtención de las NPM-Fe en montmorillonita no hay un consenso, ya que las condiciones de síntesis son diversas y las investigaciones continúan. Así, en algunos trabajos, la preparación se ha realizado con la arcilla, sólo, molidura sin tratamiento previo; otros parten de montmorillonita sódica y algunos con una montmorillonita activada con ácido. No hay control de pH, tiempo ni temperatura de síntesis; de tal forma que no se cuenta con una metodología a seguir.

Las NPM-Fe se sintetizan, entre otros métodos, por el de coprecipitación, considerado sencillo, por su eficiencia alta y costo bajo. Con la ventaja, que, al variar las condiciones de síntesis, se desarrollen morfologías y tamaños de nanopartículas variados (Katayoon *et al.*, 2014).

En la síntesis de maghemita en una montmorillonita sódica, se dispersó la arcilla en agua destilada, con adición de FeCl₃·6H₂O y de NaOH hasta un pH de 2.5, para la formación de un precipitado, dispuesto en una placa de vidrio para su secado al ambiente. La película fue expuesta con ácido acético glacial a 80°C. El producto se molido y calcinó. La caracterización, final, mostró la formación de maghemita, con presencia de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Szabó, *et al.*, en 2007).

En 2009, la síntesis de magnetita en una montmorillonita sódica se realizó, con Fe₃Cl·6H₂O y FeCl₂·4H₂O, (Fe²⁺:Fe³⁺, 1:2 en relación molar) y NH₄OH, como agente precipitante; bajo atmósfera de N₂ y 60°C.

El producto se dejó envejecer y se secó. El análisis de resultados demostró que, aunque no hubo un control de pH, bajo atmósfera de nitrógeno, sólo se formó la fase magnética de magnetita (Yuan *et al.*, 2009).

La síntesis de NPM-Fe, para su estudio de inmovilización en Mnt, se realizó con FeSO₄·7H₂O, en atmósfera oxidante a 90°C, con KOH, sin control de su adición, hasta la obtención de un precipitado negro. Lo cual fue un indicativo de la formación de magnetita y maghemita en la matriz arcillosa; por lo tanto, no fue necesario Fe³⁺ en el medio de reacción para la formación de las fases magnéticas (Mashlan *et al.*, 2009).

La síntesis de magnetita en una montmorillonita activada con ácido, se llevó a cabo por medio de FeCl₃·6H₂O y FeCl₂·4H₂O (Fe²⁺:Fe³⁺, 1:1.8, en relación molar), con NH₄OH (pH de 9-10) como agente precipitante a 90°C. La caracterización del compuesto magnético mostró que las partículas de magnetita están presentes en la superficie e interlaminar de la montmorillonita (Chang *et al.* 2016).

La variación de las condiciones de síntesis de las NPM-Fe en montmorillonita son notables, no hay un consenso en el intervalo del pH de trabajo, que va desde 2.5 hasta 10; en algunos casos no hay control en las concentraciones de los cationes ni de las relaciones y en otros las fases magnéticas tienen presencia de hematita, indeseable para la captura de contaminantes.

En este estudio el interés es trabajar con una montmorillonita cálcica, MNT-Ca, debido a que la apertura laminar es controlada. El calcio con un tipo de hidratación, presenta una señal definida por difracción de rayos X, de la interlámina, lo que ayuda a seguir el intercambio durante la síntesis *in situ* de las NPM-Fe y de su ingreso en el espacio interlaminar.

El propósito de este trabajo es estudiar las condiciones de síntesis de NPM-Fe por medio del método de coprecipitación *in situ*, a partir de FeCl₃·6H₂O y FeCl₂·4H₂O, en una montmorillonita cálcica, previamente acondicionada por intercambio con CaCl₂. El pH se controla con NaOH o NH₄OH, a presión y atmósfera normal, con variación de la temperatura.

La caracterización de la arcilla montmorillonítica (MNT) la montmorillonita cálcica (MNT-Ca) y las nanopartículas magnéticas de hierro en montmorillonita (NPM-Fe/MNT), se realiza por difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de absorción de infrarrojo por transformada de Fourier, (FTIR).

Metodología

Reactivos

Arcilla montmorillonítica de Cuencamé, Durango, México. Reactivos grado analítico: CaCl₂, FeCl₂·4H₂O, FeCl₃·6H₂O, NH₄OH, NaOH, AgNO₃ y H₂O desionizada.

Procedimiento experimental

Caracterización de la arcilla mineral montmorillonítica

La arcilla mineral se molturó y tamizó para obtener un tamaño de partícula homogéneo de 74 μm y se secó a 60°C por 72 h. La caracterización del sólido se realizó por las técnicas de difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de absorción de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Homoionización de arcilla mineral a MNT-Ca

Se preparó una dispersión con 10 g de la arcilla en 150 mL de una solución saturada de CaCl_2 , con agitación constante por 24 h. Después, la arcilla se filtró por gravedad, se lavó con agua desionizada hasta eliminación de cloruros (prueba con AgNO_3) y se secó a 60°C por 72 h (Fig. 2). La MNT-Ca se caracterizó por DRX y FTIR.



Figura 2. Representación gráfica de la homoionización de la arcilla mineral a montmorillonita cálcica.

Síntesis de montmorillonita magnética

La síntesis de la magnetita se realizó, por medio de la dispersión de 1.0 g de la MNT-Ca, en 50 mL de agua desionizada con agitación constante, por 1 h. Con adición posterior de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, hasta su disolución, variando la concentración de las sales, tabla 2. Posteriormente, se reguló el pH con la adición de la solución alcalina NaOH y NH_4OH y se elevó la temperatura hasta hervir para la formación de un precipitado.

Tabla 2. Condiciones de síntesis de los experimentos.

Reacción	Conc. (mol/L) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	pH	Solución alcalina	Temp. °C
1 (MNT- Fe_1)	0.01/0.02	7-8	NH_4OH	100
2 (MNT- Fe_2)	0.02/0	7-8	NaOH	100
3 (NPM- $\text{Fe}/\text{MNT}_{\text{NaOH}}$)	0.02/0.01	12	NaOH	85
4 (NPM- $\text{Fe}/\text{MNT}_{\text{NH}_4\text{OH}}$)	0.2/0.1	10	NH_4OH	85

El medio de reacción se dejó envejecer a temperatura ambiente y el precipitado formado se separó por filtración por gravedad; se lavó con agua desionizada hasta eliminación de cloruros (prueba AgNO_3) y se secó a 60°C por 72 h.

Resultados y discusión

Arcilla mineral montmorillonítica

La arcilla mineral, por medio de su difractograma de rayos X, se identificó a la montmorillonita (d_{hkl} (Å): 12.7228_x, 3.1200₃, 6.2468₀₈; JCPDS 00-058-2039), como fase principal. En cantidad menor las fases: cristobalita (d_{hkl} (Å): 4.0400_x, 2.3420₂, 2.4890₁; JCPDS 00-004-0379), cuarzo (d_{hkl} (Å): 3.3434_x, 4.2549₁, 1.8179₁; JCPDS 00-046-1045), feldespato (d_{hkl} (Å): 3.4460_x, 3.3231₃, 4.3757₃; JCPDS 04-015-2311) y albita (d_{hkl} (Å): 3.2042_x, 4.0978₉, 3.2383₈; American Mineralogist 67 (1982)) (Fig. 3).

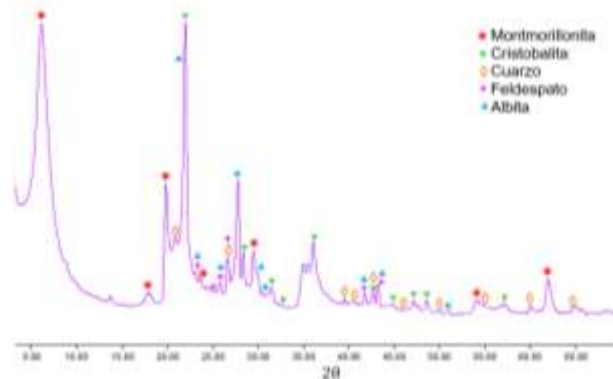


Figura 3. Difractograma de rayos X de la arcilla mineral.

La caracterización por FTIR para la arcilla mineral, montmorillonítica, mostró en 3623 cm^{-1} , una banda relacionada a la vibración del O-H estructural de las capas en coordinación octaédrica de las láminas. Las señales en 3547 cm^{-1} y 1634 cm^{-1} , se asignaron a las vibraciones O-H adsorbida en la interlámina. En 1198 cm^{-1} , 1001 cm^{-1} , 794 cm^{-1} y 513 cm^{-1} , estas bandas se correlacionaron a la vibración de estiramiento del enlace Si-O tetraédrico. Las bandas en 620 cm^{-1} , se asignaron a los enlaces Si-O y Al-O. En 915 cm^{-1} , se relacionó la vibración AlAlOH y en 842 cm^{-1} , a la vibración AlMgOH de las coordenadas octaédricas. La señal en 455 cm^{-1} se asignó al calcio unido a los oxígenos de las capas de la MNT y a la interacción con el oxígeno del agua en la interlámina (Fig. 4).

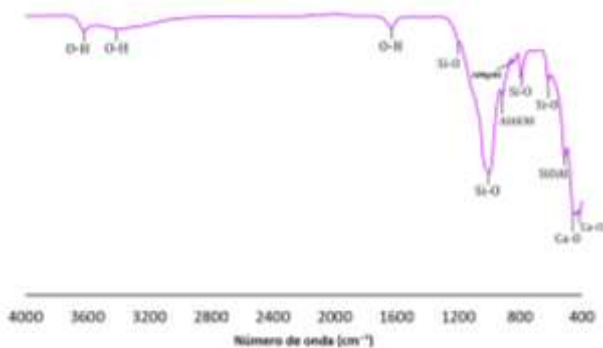


Figura 4. Espectro FTIR de la arcilla mineral.

Montmorillonita cálcica

La montmorillonita cálcica, MNT-Ca, después del tratamiento de la MNT con CaCl₂, se caracterizó en su difractograma de RX, con las señales siguientes: $d_{hkl}(\text{Å})$: 15.0000_x, 5.0000₀₃, 4.4900₀₂, (American Mineralogist 87 (2002)) y, en proporción menor, se conservaron las fases de la cristobalita, el cuarzo, el feldespato y la albita (Figura 5).

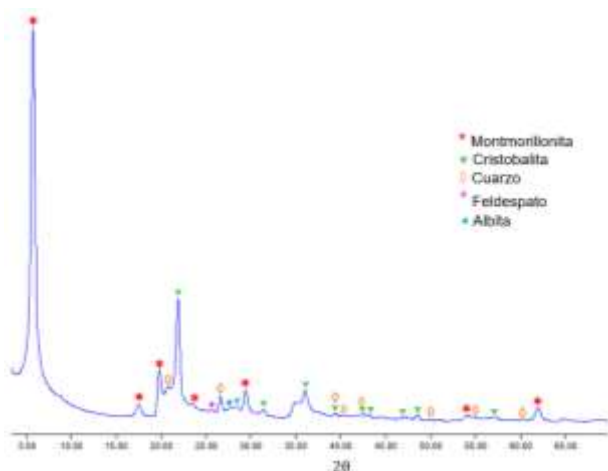


Figura 5. Difractogramas de rayos X de la MNT-Ca.

La identificación de la MNT-Ca, en su espectro de FTIR, mostró los modos de vibración similar que en MNT, con una diferencia de 1 y 2 unidades, en el número de onda. La banda en 1006 cm⁻¹, relacionada a la vibración Si-O, tuvo una variación de 5 unidades de diferencia, lo que significa una absorbancia menor (Tabla 3).

Tabla 3. Vibración de los enlaces metal-oxígeno en la MNT-Ca.

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹) MNT-Ca
O-H	3621, 3411, 1632
Si-O	1197, 1006, 794, 620, 514
AlAlOH	915
AlMgOH	842
Ca-O	456

Reacción 1

Los resultados de la reacción 1 (MNT-Fe₁ denominada así para identificar a la reacción 1), en su patrón de DRX, se observa la ausencia de las fases de hierro magnéticas. Se identificaron las señales de la MNT-Ca ($d_{hkl}(\text{Å})$: 15.0000_x, 5.0000₀₃, 4.4900₀₂; American Mineralogist 87 (2002)) y la formación de la ferrihidrita, una fase de hierro hidratado, la ($d_{hkl}(\text{Å})$: 2.5591_x, 2.2459₅, 1.4775₄; Applied Physics A74 (2002))(Fig. 6).

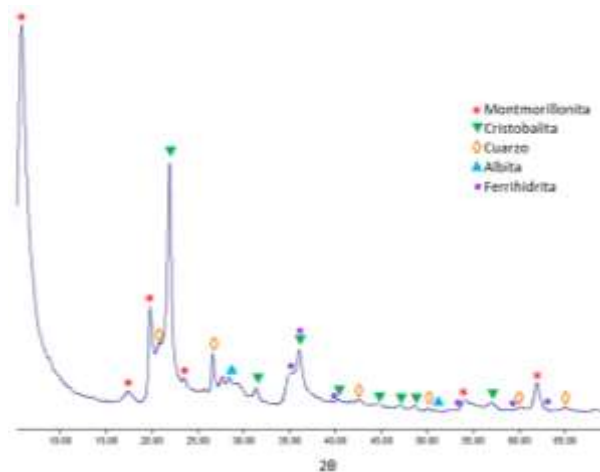


Figura 6. Difractograma de rayos X de MNT-Fe1.

Reacción 2

En la reacción 2 (MNT-Fe₂ denominada así para identificar a la reacción 2), en su difractograma DRX, se aprecia la ausencia de fases magnéticas de hierro; la presencia de la MNT-Ca ($d_{hkl}(\text{Å})$: 15.0000_x, 5.0000₀₃, 4.4900₀₂; American Mineralogist 87 (2002)); junto con la formación de la fayalita, un silicato de hierro, ($d_{hkl}(\text{Å})$: 2.5018_x, 2.8258₉, 1.7775₇; American Mineralogist 53 (1968)) y, la ferrihidrita ($d_{hkl}(\text{Å})$: 2.5591_x, 2.2459₅, 1.4775₄; Applied Physics A74 (2002)) (Fig. 7).

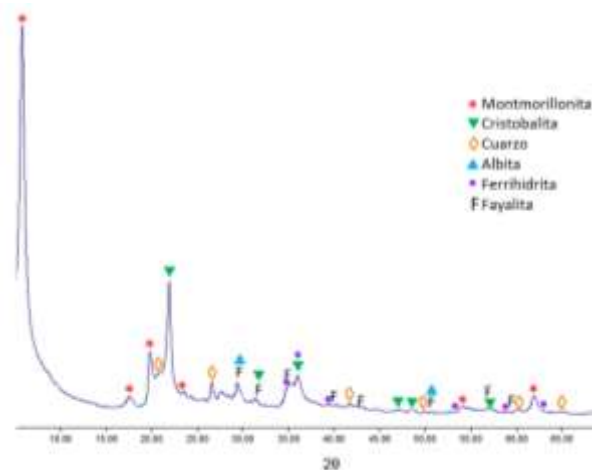


Figura 7. Difractograma de rayos X de MNT-Fe2.

Reacciones 3 y 4

Los resultados derivados de los experimentos 3 y 4, en su patrón de DRX, muestran el posible ingreso de las fases magnéticas en la MNT-Ca, debido a que la señal d_{001} de la montmorillonita tuvo un desplazamiento de 15.34 Å a 12.55 Å, para el experimento 3, y de 15.34 Å a 14.84 Å, para el experimento 4; además, de la presencia, tanto de la magnetita (d_{hkl} (Å): 2.5318_x, 2.5241₈, 2.0960₃; JCPDS 04-007-2412); como de la maghemita (d_{hkl} (Å): 2.5177_x, 2.9530₃, 1.4758₃; JCPDS 00-039-1346); junto con fases de menor proporción, de la cristobalita y el cuarzo (Figura. 8).

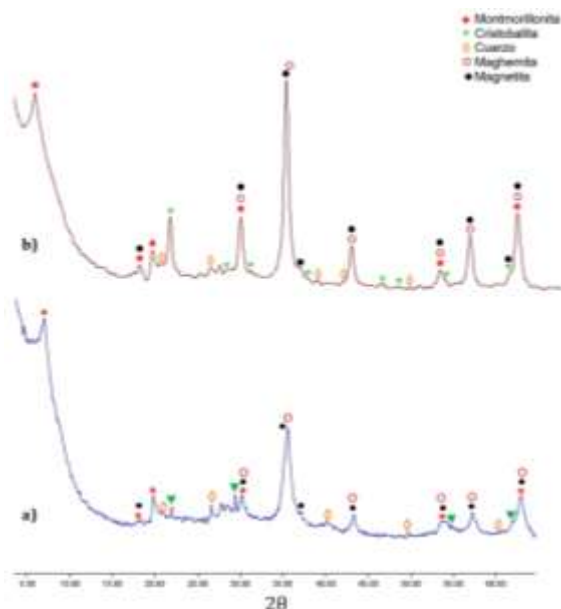


Figura 8. Difractogramas de rayos X de **a)** NPM-Fe/MNT_{NaOH} y **b)** NPM-Fe/MNT_{NH₄OH} (NPM-Fe/MNT_{NaOH} y NPM-Fe/MNT_{NH₄OH} denominadas en este trabajo por obtenerse con condiciones con NaOH o con NH₄OH, respectivamente).

Los experimentos 3 y 4, mostraron en sus espectros FTIR, modos similares de vibración que la MNT-Ca con variaciones en la absorbancia y en 620 cm⁻¹, relacionada a la vibración Si-O (Fig. 9; Tabla 4).

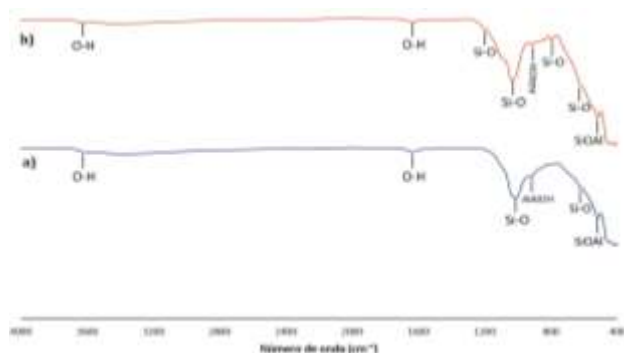


Figura 9. Espectros FTIR de **a)** NPM-Fe/MNT_{NaOH} y **b)** NPM-Fe/MNT_{NH₄OH}.

Tabla 4. Vibraciones de las arcillas magnéticas, NPM-Fe/MNT_{NaOH} y el NPM-Fe/MNT_{NH₄OH}.

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	
	(NPM-Fe/MNT _{NaOH})	(NPM-Fe/MNT _{NH₄OH})
O-H	3624, 1634	3613, 3421, 1631
Si-O	1007, 796, 516	1198, 1033, 796, 620, 516
AlAlOH	917	915
AlMgOH	-	847

NPM-Fe/MNT_{NaOH} y NPM-Fe/MNT_{NH₄OH} denominadas en este trabajo por obtenerse con condiciones con NaOH o con NH₄OH, respectivamente.

Magnetismo

Los nanocompuestos NPM-Fe/MNT_{NaOH} y NPM-Fe/MNT_{NH₄OH} fueron sometidos a una prueba magnética cualitativa, por medio de la atracción con un imán duro de neodimio (Fig. 10).

En la búsqueda de las condiciones de síntesis para las NPM-Fe en MNT, fue notorio el cambio en los difractogramas de RX, de la señal característica de la interlámina de la montmorillonita, d_{001} , en cuanto a su intensidad, ancho y desplazamiento, los cuales son indicativos del proceso de la síntesis. Así mismo el color de las muestras tuvo cierta variación.

La MNT-Ca se observó, por el desplazamiento en la distancia interlaminar, d_{001} , de 14.46 Å a 15.34 Å. Lo cual es indicativo del ingreso del calcio con el desplazamiento de los cationes naturales en la arcilla montmorillonítica (Chávez *et al.*, 2016).

La formación de ferrihidrita, en el experimento 1, indicó un pH de síntesis insuficiente para la obtención de hidróxidos de hierro y su posterior oxidación a magnetita y maghemita. Resultado similar en el experimento 2, con adición de fayalita, indicativo de la falta de condiciones para la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ (Yuan, *et al.*, 2009). Es de notar que, en ambos experimentos, la señal d_{001} de la MNT-Ca no se vio afectada, dado que la mezcla de fases con la ferrihidrita y la fayalita, no ingresan al espacio interlaminar por medio del desplazamiento del calcio (Barraqué, *et al.*, 2018).

En los experimentos 3 y 4, el análisis de la distancia interlaminar, d_{001} de los patrones de RX, mostraron desorden de la montmorillonita, ya que los enlaces de las láminas comienzan a desestabilizarse a pH alcalino (Ramírez, *et al.*, 2002), debido al aumento en el ancho de la señal presumiblemente por el ingreso de los nanocompuestos magnéticos formados, los cuales ingresaron en el espacio interlaminar desplazando al

calcio (Barraqué, *et al.*, 2018). El análisis por FTIR, sustenta estos resultados, ya que las bandas de vibración de estiramiento AlMgOH y vibración fuera del plano Si-O de las láminas de la MNT-Ca, en el experimento 3, están ausentes, lo que indica la deestabilización de las capas octaédricas y tetraédricas de la arcilla; mientras que en el experimento 4, sí se identificaron estas bandas con intensidad menor, porque el pH no desestabilizó la estructura laminar de la montmorillonita. El compuesto de la reacción 3 mostró un color marrón, mientras que en la reacción 4, fue negro, lo que sugiere una mayor presencia de maghemita en el experimento 3 (Katayoon *et al.*, 2014).

En el nanocompuesto del experimento 3, sintetizado con NaOH, denominado en este trabajo como: NPM-Fe/MNT_{NaOH}, por su síntesis en un medio alcalino con sodio, en su espectro de FTIR, se observó en 1033 cm⁻¹ relacionada a la vibración Si-O, una disminución en la absorbancia, por la posible presencia de las NPM-Fe en la superficie de la montmorillonita, y, la posible falta de ordenamiento de las láminas por el tratamiento alcalino. El cual se ha explicado por la falta de la banda 620 cm⁻¹ de la vibración de Si-O fuera del plano (Chang *et al.*, 2016).

En el experimento 4, la señal *d*₀₀₁ de la montmorillonita, mostró una distancia basal menor que la MNT-Ca, con distancia basal de 15.34 Å a 14.84 Å, junto con un aumento en el ancho de la señal, lo cual se ha explicado con el ingreso de las NPM-Fe a la interlámina (Barraqué, *et al.*, 2018), que confirma con la vibración en 1007 cm⁻¹, en el espectro de FTIR del SiO, por la intensidad mayor en comparación con la del experimento 3, indicativo de la presencia menor de las NPM-Fe en la superficie (Chang *et al.*, 2016).

Magnetismo

Los nanocompuestos NPM-Fe/MNT_{NaOH} y NPM-Fe/MNT_{NH₄OH}, fueron atraídos con el imán de neodimio indicativo de su capacidad magnética.



Figura 10. Atracción magnética de a) NPM-Fe/MNT_{NaOH} y b) NPM-Fe/MNT_{NH₄OH}.

Conclusiones

El estudio de las condiciones de síntesis de las nanopartículas magnéticas de hierro en la montmorillonita cálcica a partir de FeCl₂·4H₂O y FeCl₃·6H₂O en medio alcalino, en condiciones normales de presión y atmósfera; así como su caracterización por DRX y FTIR, mostraron la formación de maghemita y magnetita, donde las condiciones óptimas de síntesis son con una relación molar de Fe²⁺:Fe³⁺ de 2:1, a pH 10 con NH₄OH y a 85°C.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM (PAPIME, PE207718) y de la Facultad de Química, UNAM (PAIP, 5000 9038). Las autoras agradecen a la M. en C. Salcedo y a la Q. Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Y, a la Dra. TA. García-Mejía.

Referencias

- Bashir A., Ahmad L., Ahad S., Manzoor T., Ahmad M., Dar G., Hussain A. (2019). Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 729-754.
- Barraqué F., Montes M., Fernández M., Mercader R., Candal R., Torres R. (2018). Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376-384.
- Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D., Qiao N., Hu M., Ma H. (2016). Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 119, 132-140.
- Chen Q., Zhu R., Ma L., Zhou Q., Zhu J., He H. (2017). Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite. *Applied Science*, 135, 129-135.
- Hrdina A., Lai E., Li Ch., Sadi B., Kramer, G., (2010). A comparative study of magnetic transferability of superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2622-2627.
- Jeldres, R., Uribe, L., Cisternas L., Gutierrez L., Leiva W., Valenzuela J., (2019). The effect of clay mineral on the process of flotation of copper ores – A critical review. *Applied Clay Science*, 170, 57-69.

Katayoon K., Mansor A., Kamyar S., Mohd H., Roshanak K. Hajar, K., (2014). Size-Controlled Synthesis of Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles in the Layers of Montmorillonite. *Journal of Nanomaterials*.

Mashlan M., Bartonkova H., Jancik J., Martinec P., (2009). Iron oxide modified minerals. *Hyperfine Interact*, 191, 151-157.

Mohd A., Sean P., Sohaimi M., Cheer B., Fauzi A., (2019). Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. *Chemosphere* 232, 96-112.

Phan M., Alonso J., Khurshid H., Lampen P., Chandra S., Stojak K., Nemati Z., Das R., Iglesias O., Srikanth H., (2016). Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. *Nanomaterials*, 221.

Ramírez S., Cuevas J., Vigil R., Leguey S. (2002). Hydrothermal alteration of "La Serrata" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 21, 257-269.

Szabó T., Bakandritsos A., Tzitzios V., Papp S., Korosi L., Galbács G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dékány I. (2007). Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles. *Nanotechnology*, 18.

Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J., Chen T. (2009). Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 821-829.