



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

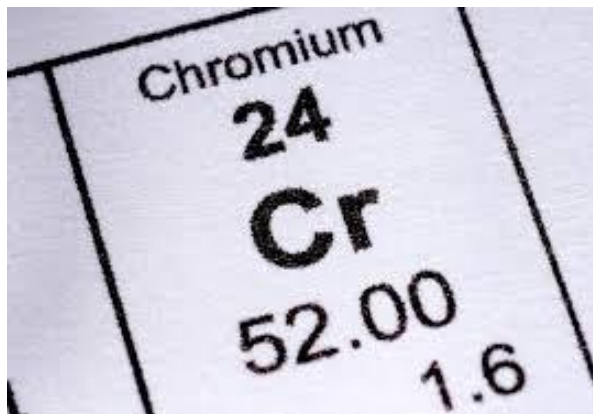
FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑARÍA QUÍMICA

Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro: aplicación á descontaminación de disolucións de cromo.

Síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro: aplicación a la descontaminación
de disoluciones de cromo

Synthesis of iron oxide nanoparticles: application to chromium solution
remediation



TRABALLO DE FIN DE GRAO

GRAO EN QUÍMICA

AUTORA: LETICIA BARRO FORNOS

TITORES: ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA

XULIO 2016



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ e JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA, Profesores Titulares do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña

CERTIFICAN

que o presente Traballo de Fin de Grao titulado –"Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro: aplicación á descontaminación de disolucións de cromo" foi realizado por Leticia Barro Fornos no Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, e, como titores do mesmo, autorizan a súa presentación a fin de que poida ser xulgada polo tribunal correspondente.

E para que así conste, expídese a presente na Coruña, 21 de xullo do 2016.

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

Fdo. José Luis Barriada Pereira

Índice

1. OBXECTIVOS	7
2. RESUMO.....	8
3. CRONOGRAMA	12
4. INTRODUCCIÓN E ANTECEDENTES	13
4.1. METAIS PESADOS: CROMO (VI) E CROMO (III).....	13
4.2. ADSORCIÓN.....	16
4.2.1. Isotermas de adsorción.....	18
4.2.2. Aplicacións medioambientais	20
4.2.3. Ventaxas e inconvenientes	21
4.3. NANOMATERIAIS	22
4.3.1. Nanopartículas de óxidos de ferro.....	22
4.3.2. Síntese de nanopartículas magnéticas.....	25
5. MATERIAIS E PROCEDEMENTO EXPERIMENTAL.....	28
5.1. MATERIAIS	28
5.2. PROCEDEMENTO EXPERIMENTAL.....	28
5.2.1. Síntese de magnetita	28
5.2.2. Caracterización da magnetita.....	30
5.2.3. Medida de Cr (VI).....	32
5.2.4. Calibrado de Cr (VI)	33
5.2.5. Medida de Cr (III) e Cr total.....	34
5.2.6. Calibrado Cr total	35
5.2.7. Dependencia da adsorción do Cr co pH.....	37
5.2.8. Influencia do pH na adsorción de Cr (III) con diferentes medios reguladores	38

5.2.9. Dependencia da adsorción do Cr co tempo.....	38
5.2.10. Estudo do efecto da concentración inicial de Cr.....	39
5.2.11. Estudo do efecto da temperatura	40
6. RESULTADOS E DISCUSIÓN	41
6.1. Caracterización da magnetita sintetizada.....	41
6.2. Dependencia da adsorción do Cr co pH	43
6.3. Influencia do pH na adsorción de Cr (III) utilizando diferentes medios reguladores	49
6.4. Dependencia da adsorción do Cr co tempo	50
6.5. Estudo do efecto da concentración inicial de Cr.....	51
6.6. Estudo do efecto da temperatura.....	55
7. CONCLUSIÓNS	58
8. BIBLIOGRAFÍA.....	64

1. OBXECTIVOS

O principal obxectivo deste traballo é a síntese de nanopartículas de óxidos de ferro para utilizalas posteriormente como adsorbente na eliminación de cromo (VI) e (III) en efluentes acuosos.

Os obxectivos particulares son:

- Síntese de nanopartículas de óxidos de ferro con propiedades magnéticas para facilitar o seu manexo á hora de separalas da disolución.
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas para coñecer o tamaño de partícula obtido na síntese así como tamén a súa composición.
- Estudo da dependencia da adsorción do Cr co pH da disolución, elixindo un pH óptimo no cal a adsorción sexa alta.
- Estudo da cinética do Cr co tempo. Este estudo permite saber canto tempo tarda a reacción en alcanzar o equilibrio.
- Estudo das isotermas de adsorción para saber a cantidade máxima que é capaz de eliminar o adsorbente sintetizado.

2. RESUMO

Actualmente os temas medio ambientais levantan un gran interese tanto da poboación como da industria. Neste traballo faise un estudo sobre un contaminante presente en efluentes acuosos, o cromo (VI), un elemento tóxico e canceríxeno, perigoso para a saúde humana e tamén para o medio ambiente. Tamén se estuda outro estado de oxidación do cromo, o cromo (III), sendo en certas condicións esencial para a vida.

Debido a toxicidade de certos metais pesados, como neste caso é o cromo (VI), deben ser eliminados das augas para vertelos ao medio ambiente sen causar un impacto ambiental importante. Co paso dos anos foron desenvolvidos diferentes métodos de eliminación destes contaminantes. No noso caso o método utilizado para a eliminación de cromo é a adsorción con nanopartículas de ferro magnéticas.

As nanopartículas de ferro sintetizáronse utilizando un método respectuoso co medio ambiente xa que se utilizan como reactivos sulfato de ferro e hidróxido sódico. Estas nanopartículas caracterizáronse mediante imaxes de SEM e TEM e difracción de raios X.

Neste estudo evalúase o efecto do pH no proceso de adsorción, escollendo como pH óptimo o pH natural da disolución, arredor de 3. Estúdase tamén o efecto da concentración inicial de Cr, axustando os datos experimentais ao modelo de Langmuir e ademais estúdase a dependencia da adsorción co tempo, na cal se pode ver que o proceso de adsorción ocorre moi rápido e permítenos obter datos experimentais nun tempo moi corto.

RESUMEN

Actualmente los temas medio ambientales levantan un gran interés tanto de la población como de la industria. En este trabajo se hace un estudio sobre un contaminante presente en efluentes acuosos, el cromo (VI), un elemento tóxico y cancerígeno, peligroso para la salud humana y también para el medio ambiente. También se estudia otro estado de oxidación del cromo, el cromo (III), que en ciertas condiciones es esencial para la vida

Debido a la toxicidad de ciertos metales pesados, como en este caso el cromo (VI), deben ser eliminados de las aguas para verterlos al medio ambiente sin causar un impacto ambiental importante. Con el paso de los años se han desarrollado diferentes métodos de eliminación de estos contaminantes. En nuestro caso el método utilizado para la eliminación de cromo es la adsorción con nanopartículas de hierro magnéticas.

Las nanopartículas de hierro se sintetizaron utilizando un método respetuoso con el medio ambiente ya que se utilizan como reactivos sulfato de hierro e hidróxido sódico. Estas nanopartículas se caracterizaron mediante imágenes de SEM y TEM y difracción de rayos X.

En este estudio se evalúa el efecto del pH en el proceso de adsorción, escogiendo como pH óptimo el pH natural de la disolución, alrededor de 3. Se estudió también el efecto de la concentración inicial de cromo, ajustando los datos experimentales al modelo de Langmuir y se estudió además la dependencia de la adsorción con el

tiempo, en la cual se puede ver que el proceso de adsorción ocurre muy rápido y nos permite obtener datos experimentales en un tiempo muy corto.

SUMMARY

Nowadays the environmental issues raise a great interest in the population and industry. This work presents a study of a contaminant present in aqueous effluents, chromium (VI), a toxic and carcinogenic, dangerous element to human health and environment. Another oxidation state of chromium is also studied, chromium (III), which under certain conditions is essential for life.

Due to the toxicity of certain heavy metals, as in this case chromium (VI), they should be removed to water discharged into the environment without causing a significant environmental impact. Over the years different methods were developed to remove these contaminants. In our case, the method used for removing chromium is adsorption of magnetic iron nanoparticles.

Iron nanoparticles were synthesized using an environmental friendly method because we used as reagents iron sulphate and sodium hydroxide. These nanoparticles were characterized by SEM and TEM images and X-ray diffraction.

In this study the effect of pH is evaluated in the adsorption process, choosing optimal pH as the natural pH of the solution, about 3. The effect of initial concentration of chromium was also studied by adjusting the experimental data to the Langmuir model and also the dependence of the adsorption with time was studied. Results show that adsorption process occurs very quickly and allows us to obtain experimental data in a very short time.

4. INTRODUCCIÓN E ANTECEDENTES

Durante as últimas décadas, os temas medio ambientais, especialmente a contaminación da auga, pasou a ser unha preocupación importante para a sociedade e autoridades públicas, así como tamén para o mundo da industria. O simple feito de utilizar a auga significa que vai ser contaminada, e moitos destes contaminantes resultan tóxicos e perigosos tanto para o medio ambiente como para a saúde humana. A lexislación relativa aos efluentes líquidos industriais cada vez é máis estrita, impondo o tratamento das augas residuais antes de ser vertidas ao medio ambiente.

A coloración de efluentes ou elevados niveis de metais pesados son fontes de contaminación en canto a toxicidade para os ecosistemas acuáticos. A poboación cada vez está máis concienciada do coidado do medio ambiente e uso de recursos renovables. Tamén así a industria, xa que nos últimos anos inténtase reciclar as augas residuais co fin de obter un desenvolvemento sostible. O tratamento dos efluentes é hoxe en día, unha das prioridades da industria. ¹

Por este motivo é necesario a investigación de métodos efectivos e o máis respectuosos co medio ambiente posibles para a depuración ou eliminación destes contaminantes das augas.

4.1. METAIS PESADOS: CROMO (VI) E CROMO (III)

Nas augas residuais atopamos diferentes metais pesados que son considerados perigosos para a saúde humana e o medio ambiente. A contaminación da auga ben dada pola filtración de metais pesados contidos nas augas residuais. Entre os metais

pesados están o Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , As(V) e Cr(VI) . Estes elementos non son biodegradables, son altamente tóxicos, perigosos e canceríxenos.²

O cromo úsase en diferentes industrias como son a metalurxia, refractaria e química. Debido a estes procesos industriais, grandes cantidades de cromo son descargadas ao medio ambiente en forma líquida, sólida ou gasosa, o que causa efectos biolóxicos e ecolóxicos adversos significativos.

O cromo existe en múltiples estados de oxidación, pero os dous estados máis comúns presentes no medio ambiente son o Cr (III) e Cr (VI), que son diferentes en canto a propiedades fisicoquímicas, químicas e bioquímicas.

O Cr (III) é un elemento traza esencial para o funcionamento dos organismos vivos, mentres o Cr (VI) é moi tóxico e perigoso. A toxicidade do Cr (VI) ben dada debido á súa capacidade oxidante, como tamén a formación de radicais libres durante a redución de Cr (VI) a Cr (III).³

Os humanos están expostos ao cromo de moitos xeitos. Coa inxestión de comida, bebendo auga e inhalando aire. Os compostos de cromo aparecen de forma natural no medio ambiente debido a erosión de certas rocas e erupcións volcánicas. Tamén contribúen á contaminación de cromo industrias como o galvanizado, o curtido de coiro, o acabado de metais e cromados, entre outras.⁴

En augas naturais o cromo existe en estado (III) e (VI). A presenza e ratio entre estas dúas formas depende de varios factores, os cales inclúen transformacións químicas e fotoquímicas, precipitación/disolución e reaccións de adsorción/desorción.

En condicións con baixa concentración de osíxeno, o Cr(III) debería ser a única especie. En augas oxixenadas, o Cr(III) estímase por cálculos termodinámicos como a especie estable a $\text{pH} \leq 6$ mentres que a $\text{pH} \geq 7$ a especie CrO_4^{2-} é a predominante. A pH intermedios, a proporción Cr(III)/Cr(VI) depende da concentración de O_2 . Ademais en augas oxixenadas, non só inflúe o pH e a concentración de O_2 , senón que tamén son importantes a natureza e concentración dos axentes redutores, mediadores de oxidación e axentes complexantes presentes no medio.

A especiación do Cr (III) en augas superficiais mostra que os complexos aqua/hidroxo son predominantes, aínda que o Cr (III) tende a formar diferentes complexos de forma natural con materiais orgánicos como compostos con grupos amino, ácidos fúlvicos, húmicos e outros ácidos. Os complexos aqua/hidroxo de Cr (III) teñen unha elevada tendencia de ser adsorbidos por sólidos de orixe natural. Polo contrario, as especies de Cr (VI) son absorbidas solo debilmente a superficies inorgánicas, sendo a forma máis móbil de Cr no medio ambiente.

A natureza e o comportamento das diversas formas de Cr encontrado en augas residuais pode ser bastante diferentes que os presentes en augas naturais debido á alteración físico-química dos efluentes orixinados polas diferentes fontes industriais. A presenza e concentración das formas de cromo dos efluentes de descarga depende principalmente dos compostos de cromo aplicados no proceso tecnolóxico, do pH e do residuo orgánico ou inorgánico procedente da transformación material.³

4.2. ADSORCIÓN

Debido ao perigo da presenza dos metais pesados nas augas, ben sexan industriais ou naturais, débese tratar de eliminalos para mellorar o coidado do medio ambiente e da saúde humana. Os métodos utilizados máis frecuentes para eliminar os metais pesados son tecnoloxías convencionais entre as que se inclúen precipitación química, extraccións, electrocoagulación ou intercambio iónico. A pesares de alcanzar os obxectivos de eliminar estes metais pesados, estas técnicas teñen un custe elevado. Nos últimos anos estase utilizando a tecnoloxía de adsorción, como alternativa máis económica, poñéndose de manifesto a súa efectividade.⁵ A adsorción é un proceso de separación durante o cal as moléculas dunha sustancia presente nun fluído (líquido ou gas) interactúan coa superficie de un material sólido chamado adsorbente. A materia que se concentra chámase “adsorbato”. A separación está fundamentada na adsorción selectiva (selectividade termodinámica e/ou cinética) dos contaminantes por un adsorbente debido a interaccións específicas entre a superficie do material adsorbente e os contaminantes adsorbidos.⁶ A adsorción permite non só eliminar metais pesados, senón que tamén posibilita recuperalos e reciclalos para volver ao proceso industrial. O material adsorbido, que pode resultar ben tóxico ou valioso, pódese recuperar na súa forma concentrada para a súa posterior reutilización. O adsorbente sólido pode ser rexenerado para o seu posterior uso. Un dos adsorbentes máis utilizados é o carbón activo, debido a súa gran eficiencia tanto en matrices orgánicas como inorgánicas.¹

Neste traballo o adsorbente utilizado é magnetita, un óxido mixto de ferro II e III.

No tratamento de descontaminación de augas, a adsorción líquido-sólido é xunto coa biodegradación, unha das dúas técnicas máis usadas. Ademais, a adsorción é unha técnica non destrutiva na cal se produce un cambio de fase dos contaminantes.⁶

En canto aos fenómenos de adsorción, podemos distinguir varias situacións:

- Adsorción física (fisioadsorción): non existe intercambio de electróns, senón que teñen lugar atraccións intermoleculares entre lugares de enerxía favorables e polo tanto son independentes das propiedades electrónicas da molécula implicada. O adsorbato mantense unido á superficie por forzas de Van der Waals (débeis) e pódense formar múltiples capas coa mesma calor de adsorción aproximadamente.
- Adsorción química (quimioadsorción): implica un intercambio electrónico entre posicións específicas da superficie e moléculas de adsorbato, obtendo como resultado un enlace químico. A quimioadsorción caracterízase por presentar enerxías de interacción entre a superficie e o adsorbato comparables coa forza dun enlace químico. Así, implica máis fortaleza e máis estabilidade a elevadas temperaturas que a fisioadsorción.
- Adsorción electrostática (intercambio iónico): ocorre cando existen forzas atractivas de Coulomb entre ións e grupos funcionais cargados.⁷

4.2.1. Isotermas de adsorción

As isotermas de adsorción relacionan a cantidade de contaminante (neste caso cromo) contido no adsorbente coa concentración de equilibrio.

Para medir a capacidade dun adsorbente en función da cantidade de metal que pode reter, utilízase o termo q_e que nos indica a cantidade de especie adsorbida por unidade de masa de adsorbente:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{ad}}$$

V= volume de disolución do metal

C_i = concentración inicial de metal (mg/L)

C_e = concentración no equilibrio do metal (mg/L)

m_{ad} = masa de adsorbente seco (g)

A continuación descríbense varios modelos de isotermas de adsorción:

- Isoterma de Langmuir

Langmuir presenta 3 condicións para describir o seu modelo:

- a. A superficie do adsorbente é totalmente homoxénea o cal significa que a enerxía de adsorción é uniforme en tódolos sitios.
- b. Tódolos átomos ou moléculas son adsorbidos en un certo sitio localizado.
- c. Cada sitio ten a capacidade para soamente un átomo ou molécula.

A ecuación da isoterma de Langmuir é a seguinte:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{Ec.1})$$

Onde

C_e : concentración do soluto no equilibrio (mg/L)

q_e : capacidade de adsorción no equilibrio (mg/g)

$q_{\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorción (mg/g)

K: constante de Langmuir

- Isoterma de Freundlich

Freundlich propuxo unha ecuación puramente empírica a cal era ben coñecida para describir a adsorción de compostos orgánicos sobre carbón activo. Esta isoterma é aplicable para a formación de máis de unha capa. A enerxía de distribución non é constante en tódolos sitios e a superficie do adsorbente non é homoxénea. Este modelo non segue a lei de Henry a baixas concentracións e non está restrinxido a altas concentracións.

A ecuación de este modelo é a que segue a continuación:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{Ec.2})$$

Onde

K_f : constante de Freundlich

n: constante de Freundlich ⁸

- Isoterma de Langmuir-Freundlich

Nalgunhas ocasións onde se cubre un amplo rango de concentracións, os modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich e as ecuacións lineais non son capaces de describir o proceso de adsorción. Para estes casos xurde un novo modelo, que é o modelo de Langmuir-Freundlich, o cal combina as dúas ecuacións dos modelos anteriores. Este modelo é moi versátil que tanto pode simular o comportamento de Langmuir como o de Freundlich.⁹

Este modelo describe a relación, no equilibrio, entre o contaminante adsorbido (q_e) e o contaminante que permanece na disolución (C_e), seguindo a ecuación:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{LF} \cdot C_e^n}{1 + K_{LF} \cdot C_e^n} \quad (\text{Ec.3})$$

Onde

K_{LF} : constante relacionada coa afinidade de adsorción

n: constante empírica relacionada co índice de heteroxeneidade

Cando $n=1$ o material é homoxéneo, seguindo o modelo de Langmuir, e se $0 < n < 1$ o material é heteroxéneo, seguindo o modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir-Freundlich é válido tanto para materiais homoxéneos como para materiais heteroxéneos, ademais serve tanto para concentracións altas como baixas.

4.2.2. Aplicacións medioambientais

Existen moitas aplicacións medioambientais para a adsorción e moitas outras están sendo desenvolvidas. O carbón activo e a arxila úsanse normalmente para eliminar contaminantes orgánicos, como fenol e anilina, ambos predominantes nas augas residuais da industria, sabendo que son perigosos para a vida mariña e saúde humana. A adsorción tamén se usa para eliminar colorantes de augas e en tratamentos de depuración de augas residuais.

Entre a gran variedade de aplicacións, a adsorción pode ser utilizada en:

- ❖ Eliminación de auga presente en disolventes orgánicos.
- ❖ Eliminación de compostos orgánicos presentes en disolucións acuosas.
- ❖ Regulación do sabor e olor nos tratamentos de augas residuais.

- ❖ Eliminación de radón, sulfuro de hidróxeno e outros compostos sulfurados de correntes de gas.

Outra das aplicacións importante é o control dos gases de efecto invernadoiro (CO, CH₄,N₂O), a utilización do metano, tratamento de gases de combustión (SO_x,NO_x, eliminación Hg).⁷

4.2.3. Vantaxes e inconvenientes

Entre as vantaxes principais que presenta esta técnica compre resaltar as seguintes:

- Alta eficiencia de eliminación.
- Permite a eliminación de compostos orgánicos tóxicos e refractáreos.
- Posibilidade de recuperación de compostos.
- Instalación e mantemento simple.
- Capacidade dos sistemas para unha operación totalmente automática.
- Gran variedade de adsorbentes.

Polo contrario, tamén presenta unha serie de inconvenientes como son:

- Os adsorbentes vanse deteriorando gradualmente
- Unha elevada concentración de macromoléculas pode inhibir as posicións activas e diminúe a eficiencia
- O adsorbente esgotado ten que ser eliminado ou reciclado. ⁷

4.3. NANOMATERIAIS

Debido ao seu tamaño (1 - 100 nm), os nanomateriais posúen unhas propiedades químicas, catalíticas, magnéticas, electrónicas, mecánicas e ópticas distintas aos materiais en macroescala. En pouco máis de 15 anos, a multidisciplina nano'boom' deu lugar ao desenvolvemento dunha ampla gama de tecnoloxías novedosas para aplicacións tanto domésticas como industriais. Comparando cos materiais convencionais en macroescala, os nanomateriais presentan significativas melloras. Ao diminuír o tamaño de partícula, a proporción de átomos situados na superficie aumenta, aumentando así a súa tendencia a adsorber, interactuar e reaccionar con outros átomos, moléculas e complexos para lograr a estabilización. Estas propiedades únicas mostráronse beneficiosas para unha gran variedade de aplicacións.¹⁰

Actualmente o mundo da nanociencia é de gran aplicación en moitos campos como biomedicina, cosmética, electrónica, análise medioambientais, etc.¹¹

4.3.1. Nanopartículas de óxidos de ferro

Neste traballo sintetizaronse nanopartículas de óxidos de ferro, as cales teñen comportamento magnético. As nanopartículas magnéticas despertaron gran interese nas últimas décadas debido as súas propiedades como boa estabilidade, síntese fácil, área de superficie alta, baixa toxicidade, boa biocompatibilidade, capacidade de resposta magnética especialmente única, rápida resposta baixo a aplicación dun campo magnético externo, superparamagnetismo, elevada coercitividade e baixa temperatura de Curie.¹² Estas nanopartículas teñen aplicacións potenciais e prácticas nos medios de almacenaxe magnético, ferrofluido, hipertemia magnética, catálise,

remediación ambiental, drogas e entrega de xenes, separación de células, biomoléculas branco e resonancia magnética, biomedicina.

As nanopartículas de óxidos de ferro superparamagnéticas son un tipo importante de materiais magnéticos. En contraste con óxidos de ferro a granel, que son materiais ferromagnéticos multi-dominio (teñen magnetización permanente en ausencia de campo magnético), as nanopartículas de óxidos de ferro de tamaño menor a 20-30 nm teñen un dominio magnético simple con un so momento magnético e exhiben superparamagnetismo.¹²

Tanto a magnetita (Fe_3O_4) como a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son materiais ferrimagnéticos por debaixo da temperatura de Curie (850K e 986K respectivamente) en condicións normais. Cando se diminúe o tamaño de partícula (menor de 20 nm) pasan a ser superparamagnéticos.

A interacción das nanopartículas magnéticas (MNPs) con un campo magnético externo é dobre: (1) a orientación do momento magnético das partículas faise de tal xeito que queda paralelo ao campo magnético aplicado, minimizando a enerxía de interacción dipolo-campo e (2) a translación da partícula na dirección do campo gradiente. A orientación do momento magnético das MNPs baixo a acción dun campo magnético externo prodúcese polo movemento das paredes de dominio nas partículas multidominio ou por rotación nas partículas de dominio simple.¹³

Ademáis da magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tamén existe outra forma do óxido de ferro na natureza, que é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sendo a máis común e a que se coñeceu con anterioridade.

A continuación mostrase unha táboa (Táboa 1) coas propiedades físicas e magnéticas das tres formas de óxidos de ferro.¹⁴

Táboa 1:Propiedades físicas e magnéticas dos óxidos de ferro

Propiedade	Óxido		
	Hematita	Magnetita	Maghemita
Fórmula molecular	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃
Densidade (g/cm ³)	5.26	5.18	4.87
Punto de fusión (°C)	1350	1583–1597	–
Dureza	6.5	5.5	5
Tipo de magnetismo	Ferromagnética débil ou antiferromagnética	Ferromagnético	Ferrimagnético
Temperatura de Curie (K)	956	850	820–986
MS at 300 K (A·m ² /kg)	0.3	92–100	60–80
ΔG_f° (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Sistema cristalográfico	Romboédrica-hexagonal	Cúbica	Cúbica ou tetraédrica
Tipo de estrutura	Corindón	Espinela inversa	Espinela con defectos
Grupo espacial	R3c (hexagonal)	Fd3m	P4332 (cúbica); P41212 (tetragonal)
Parámetros de celda (nm)	a = 0.5034 c = 1.375 (hexagonal) aRh = 0.5427 α = 55.3° (romboédrica)	a = 0.8396	a = 0.83474 (cúbica); a = 0.8347 c = 2.501 (tetragonal)

A estrutura cristalina dos tres óxidos de ferro (Figura 1) descríbese como un empacamento compacto de aniões de osíxeno con catións de ferro nos ocós intersticiais tetraédricos ou octaédricos. Na hematita os osíxenos teñen un empacamento hexagonal compacto, con Fe (II) ocupando ocós octaédricos (Figura

1a). Sen embargo, na magnetita e a maghemita os osíxenos teñen un empaquetamento cúbico compacto. A magnetita presenta unha estrutura de espinela inversa con Fe (III) nos ocros octaédricos e tetraédricos, e Fe (II) en ocros octaédricos (Figura 1b). A maghemita en cambio ten unha estrutura similar a magnetita pero con ocros de catións vacantes. Dous terzos dos ocros están ocupados con Fe (III) colocados regularmente.

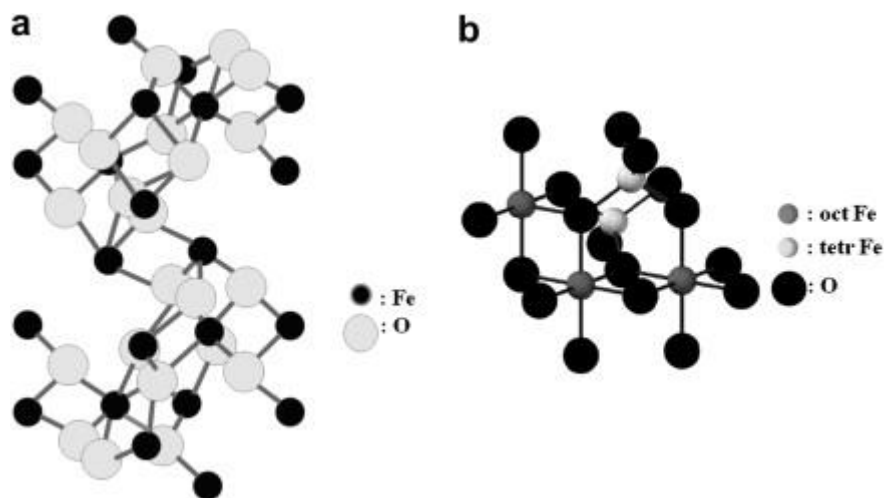


Figura 1: Estructura cristalina de a)hematita e b)magnetita

4.3.2. Síntese de nanopartículas magnéticas

As nanopartículas pódense clasificar dependendo da súa composición química e as súas propiedades. Dependendo do método utilizado para a súa síntese obteremos unha propiedades ou outras, así como forma e tamaño.

Os métodos de síntese de nanopartículas pódense clasificar en dous grupos:

- Métodos “top-down”: estes métodos baséanse na xeración de nanopartículas a partir dos materiais a granel utilizando diversas técnicas. As técnicas utilizadas baseanse en métodos físicos como moenda ou desgaste.
- Métodos “bottom-up”: nestes métodos pátense dos compoñentes moleculares e mediante reaccións químicas, nucleación e procesos de crecemento chégase á formación das nanopartículas. ¹⁵

Existen diferentes métodos para a síntese de nanopartículas, entre os máis comúns están:

- Co-precipitación: consiste en engadir unha base a unha disolución acuosa de sales de ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), en atmósfera inerte a baixa temperatura ou ben a elevada temperatura. O tamaño, a forma e a composición das nanopartículas magnéticas ten gran influencia dependendo do tipo de sal utilizada, o ratio de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a temperatura de reacción, o pH e a forza iónica do medio.

A principal desvantaxe deste método é que obtemos nanopartículas polidispersas, sendo difícil o control do tamaño de partícula. Un proceso de crecemento lento así como unha baixa nucleación son factores importantes para controlar á hora obter nanopartículas monodispersas.

- Descomposición térmica: un composto organometálico descomponse nun disolvente orgánico de elevado punto de ebullición e ademáis engádense tensoactivos de estabilización. Con este método pódense obter nanocristais

magnéticos monodispersos con control da forma e tamaño mediante factores como son a temperatura e tempo de reacción.

- Microemulsión: unha microemulsión é unha dispersión isotrópica termodinámicamente estable de dous líquidos inmiscibles, onde o microdominio de un ou ambos líquidos estabilízase mediante unha película interfacial de moléculas de tensoactivo. Nas microemulsións de auga e aceite, a fase acuosa dispérsase en forma de microgotas rodeadas dunha capa de tensoactivo. Mediante unha mezcla con cantidades idénticas de auga e aceite, as microgotas estarán continuamente chocando, uníndose e rompendo de novo, formando finalmente un precipitado nas micelas. Engadindo un disolvente á microemulsión, o precipitado extráese por filtración ou centrifugación. Así é como as microemulsións poden ser utilizadas como un “nanoreactor” para a formación de nanopartículas.
- Síntese hidrotérmica: Li et al. Informaron dun método hidrotérmico xeralizado para sintetizar unha variedade de diferentes nanocristais mediante unha reacción líquido-sólido-disolución. O sistema consiste en un linoleato de metal (sólido), unha fase líquida de etanol-ácido linoleico e unha disolución auga-etanol a diferentes temperaturas de reacción baixo condicións hidrotérmicas. A estratexia baséase nunha transferencia de fase e o mecanismo de separación prodúcese nas interfases do líquido, sólido, e disolución presentes na síntese.¹⁶

5. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS

Para realizar os experimentos utilizáronse diferentes equipamentos que se enumeran a continuación:

pHmetro portátil Hanna HI 8424

Espectrofotómetro Zuzi 4211/20

Equipo de Absorción Atómica SpectAA 55B, Varian, Palo Alto, CA, USA

Axitador orbital Elmi Sky Line Shaker Dos-20M

Axitador orbital Edmund Bühler KS-15

Centrífuga Nahita 2716

Balanza analítica Salter electroscale AB180

Incubador Foc 225E Refrigerator Incubator

5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1. Síntese de magnetita

Para sintetizar a magnetita preparáronse 250 mL dunha disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.065M.¹⁷ A disolución de ferro vértese nun balón de fondo plano de 500 mL e colócase nun axitador orbital para proceder coa mezcla, coa correspondente suxección e ademais débese colocar o electrodo de vidro combinado dentro do balón para medir o pH insitu. Engádense cada 30 segundos 250 μL de NaOH 2,5M ata que se alcance

un pH arredor de 11 (Figura 2.1). Unha vez alcanzado ese pH, deixase a disolución axitando durante 10 minutos. Pasado este tempo,ponse o balón nun baño de auga a ebulición durante 75 minutos (Figura 2.2). Despois deste tempo de quecemento, procédese coa separación da magnetita sintetizada, para o seu posterior secado. Para iso enfríase a disolución do balón e transvásase a diferentes vasos de precipitados. Coa axuda dun imán separase a magnetita (Figura 2.3), lavándoa varias veces con auga mili-Q ate que o pH sexa neutro, deixando a menor cantidade de auga posíbel no vaso de precipitados para posteriormente metela nunha estufa de fluxo de aire forzado, durante 8 horas a 50°C, para secala.



Figura 2: Imaxes da elaboración da síntese de magnetita. 1-Adición da base controlando o pH. 2- Cocción durante 75 min. 3- Separación da magnetita e lavado cun imán.

Unha vez seca, despégase do vaso de precipitados coa axuda dunha espátula e vértese nun morteiro de cristal sendo posteriormente almacenada para ser utilizada nos ensaios (Figura 3).

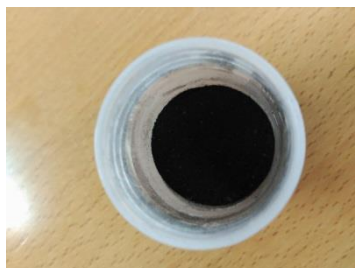


Figura 3: Imaxe da magnetita, seca e moída, preparada para o seu uso.

5.2.2. Caracterización da magnetita

A magnetita sintetizada caracterizouse por diferentes métodos. Utilizamos para elo a microscopía de transmisión electrónica (TEM), a microscopía de barrido electrónico (SEM) e difracción de raios X.

- Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

O microscopio electrónico de transmisión utiliza como fonte de iluminación un cátodo ou filamento metálico emisor de electróns, que se localiza na parte superior dun gran tubo. Os electróns aceléranse dende o cátodo ata un ánodo que se sitúa debaixo, e entre os que existe unha diferenza de carga eléctrica ou potencial de máis de 100.000 voltios. Posteriormente, algúns electróns pasan a través dun burato moi pequeno no ánodo, formando un feixe de electróns que se dirixe á parte inferior da columna. O feixe de electróns incide sobre a mostra situada nunha reixa metálica e os electróns atrávesana ou ben

son absorbidos dependendo da densidade da mostra. A imaxe resultante é en branco e negro, ao estar composta por zonas máis ou menos escuras en función da maior ou menor resistencia ao paso de electróns.

- Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Ao igual que sucede na microscopía de transmisión, os electróns emitidos polo cátodo pasan a través dunha columna na que se fai baleiro. Nesta columna concéntrase o feixe inicial de electróns, facendo que o feixe sexa case puntual e diminúese a intensidade de corrente, o que implica unha menor cantidade de electróns primarios. O feixe electrónico puntual desprázase pola superficie da mostra barrendo toda a superficie. Na interacción do feixe electrónico coa superficie da mostra prodúcense electróns secundarios, que tras ser captados por un detector, inciden nun detector de conteos onde cada electrón dá lugar a varios fotóns. Os fotóns son dirixidos ata un fotomultiplicador, onde cada fotón dará lugar a un fotoelectrón, que produce mediante un efecto en cascada gran cantidade de electróns secundarios. Os electróns secundarios son finalmente dirixidos a un tubo onde se producirá a imaxe.

- Difracción de raios X

Esta técnica consiste en irradiar a mostra con radiación cuxa lonxitude de onda é de similar magnitude á distancia interatómica, e así dará lugar a interferencias construtivas e destrutivas. Estas interferencias construtivas ou destrutivas dependen de cómo estén ordeados os átomos na estrutura. Así, cada composto presenta un espectro de difracción diferente. Por exemplo, no noso caso temos óxidos de ferro, e queremos coñecer cal deles é o maioritario.

5.2.3. Medida de Cr (VI)

A medida de Cr (VI) realizase mediante un método colorimétrico ao reaccionar o cromo (VI) coa 1,5-difenilcarbazida (Figura 4) dando lugar a un complexo de color rosado, que é medido nun espectrofotómetro a unha lonxitude de onda de 540 nm (Figura 5), que corresponde co máximo de absorción do complexo. ¹⁸

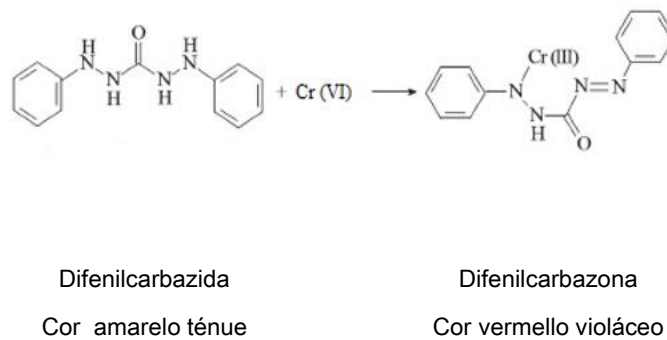


Figura 4: Reacción que ten lugar cando engadimos a difenilcarbazida á disolución de Cr (VI)

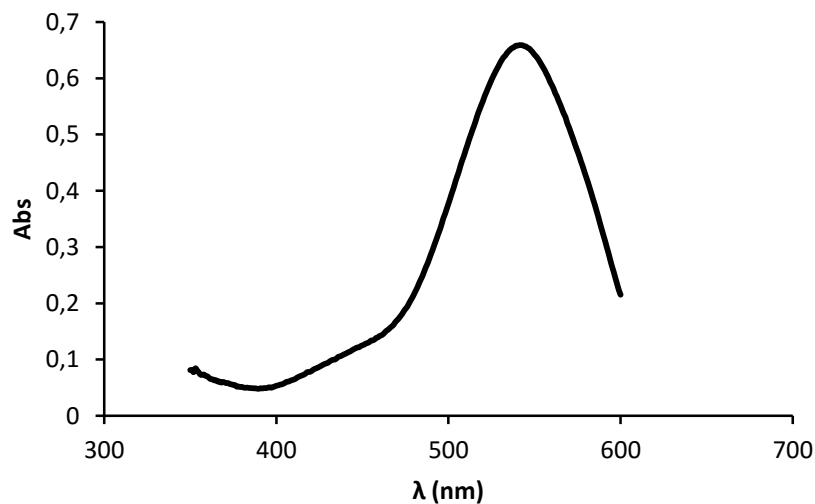


Figura 5: Espectro de absorción de Cr (VI) 0,8 mg/L

5.2.4. Calibrado de Cr (VI)

O calibrado de Cr (VI) realizouse dende 0 mg/L ata 1,2 mg/L de cromo (Figura 6). As disolucións prepáranse engadindo diferentes volumes da disolución stock de cromo (VI) de 100 mg/L e ademais, 500 μ L de 1,5-difenilcarbazida (0,25g en 50 mL de acetona) e 5 mL de H₂SO₄ 0,2M, completando con auga mili-Q ata un volume final de 25 mL.



Figura 6: Patrón de Cr (VI) de 1,2 mg/L

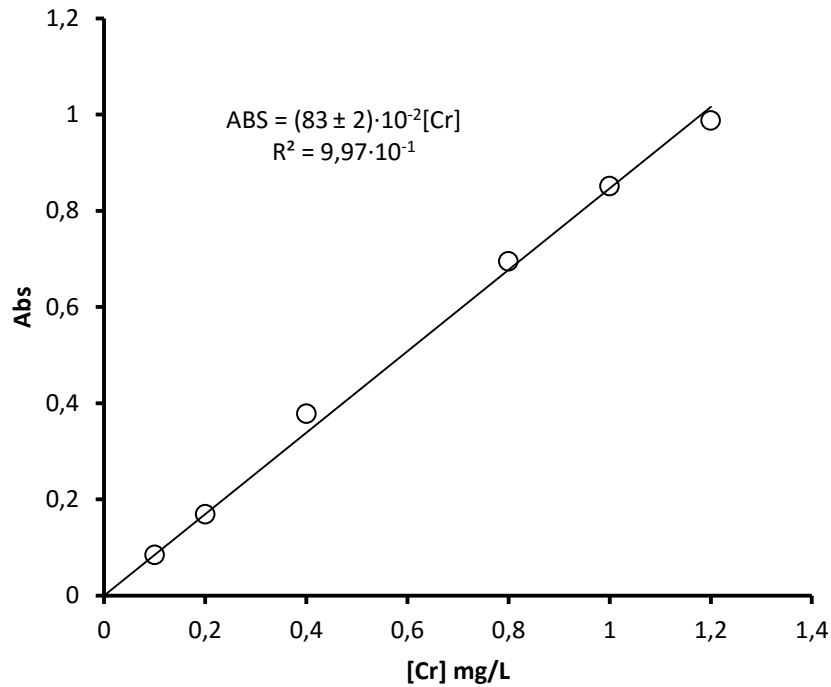


Figura 7: Calibrado de Cr (VI) por colorimetría

A Figura 7 mostra a recta de calibrado do Cr (VI). Obsérvase que a resposta mostra unha boa linearidade en todo o intervalo estudado, de 0,2 a 1,2 mg/L.

5.2.5. Medida de Cr (III) e Cr total

A medida de Cr total realizase por absorción atómica, igual que a medida de Cr(III), xa que o Cr (III) non forma un composto coloreado coa difenilcarbazida, ao contrario que o Cr (VI). As medidas realizáronse nun espectrofotómetro de absorción atómica (SpectAA 55B, Varian, Palo Alto, CA, USA) (Figura 8). Este aparato conta cunha lámpada de cátodo oco que emite á lonxitude de onda de 425 nm, que corresponde co máximo de absorción do cromo. Os gases utilizados para a medida son acetileno como combustible e aire como soporte, que lle proporcionan a chama características redutoras.

A mostra é aspirada cara a chama onde é atomizada. Un haz de luz é dirixido cara a chama, mediante un monocromador, e posteriormente un detector mide a cantidade de luz absorbida polo elemento atomizado. A lámpada está composta polo elemento que estamos medindo, o cal fai que este método presente poucos problemas en canto a interferencias espectrais ou de radiación. A cantidade de enerxía absorbida a lonxitude de onda característica na chama é proporcional á concentración do elemento na mostra. A lonxitude de onda característica para o cromo é 357,9 nm.¹⁸



Figura 8: Equipo de Absorción Atómica SpectAA 55B, Varian, Palo Alto, CA, USA

5.2.6. Calibrado Cr total

O calibrado de Cr total realizase con disolucións de Cr (VI) ou Cr (III) no rango de 2 a 10 mg/L. Prepáranse os patróns a partir dunha disolución stock de Cr de 1000 mg/L, facendo as correspondentes dilucións.

Os calibrados de Cr total realízanse sempre que se fai unha medida no equipo de absorción atómica. A continuación móstranse algunhas das ecuacións dos calibrados realizados.

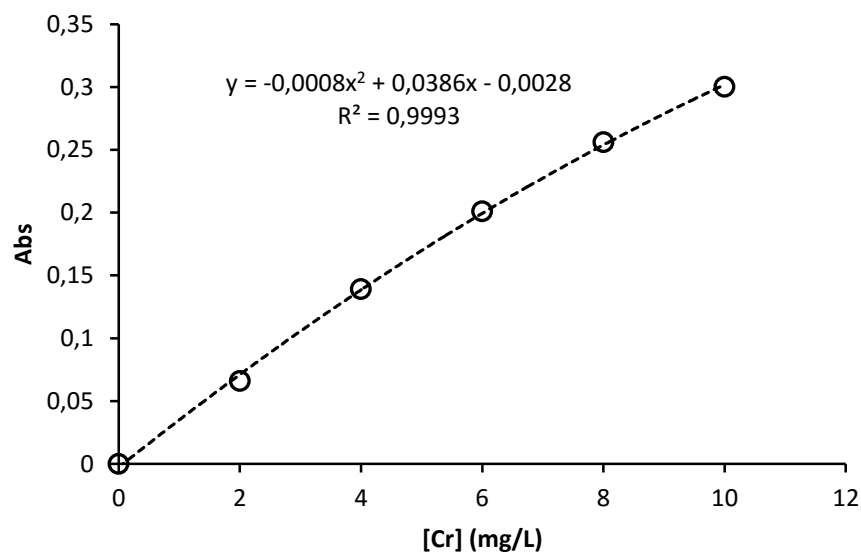


Figura 9: Calibrado de Cr total no rango de 0-10 mg/L

Táboa 2: Ecuacións de calibrados de Cr total

Ecuación	R ²
Abs=-0,001[Cr] ² +0,0414[Cr]+0,0017	0,9983
Abs=-0,0018[Cr] ² +0,0614[Cr]+0,0041	0,9983
Abs=-0,0011[Cr] ² +0,0399[Cr]+0,0017	0,9982
Abs=-0,0008[Cr] ² +0,0386[Cr]-0,0028	0,9993
Abs=-0,0014[Cr] ² +0,0556[Cr]+0,0025	0,9988

A Figura 9 mostra un dos calibrados de Cr total realizado no equipo de absorción atómica no rango de 2 a 10 mg/L.

Na Táboa 2 pódense ver algunhas das ecuacións obtidas para os calibrados de Cr total a modo de exemplo.

5.2.7. Dependencia da adsorción do Cr co pH

O primeiro estudo a levar a cabo para coñecer a interacción do material adsorbente co metal que desexamos eliminar é un estudo do pH. Este estudo da dependencia da adsorción co pH realizouse para escoller un pH óptimo de traballo no cal a adsorción do cromo fose alta. Para a realización dos estudos de pH para o Cr (VI) pesáronse 0,1000 g de magnetita (adsorbente) nun matraz Erlenmeyer previamente tarado e engádese 40 mL de disolución de cromo de 100 mg/L. Axústase o pH das disolucións engadindo diferentes cantidades de ácido (HCl comercial) ou base (NaOH 2,5M ou 0,25M, depende do pH de interese). No caso do Cr (III) utilizáronse 0,1250 g de magnetita e 50 mL de disolución de cromo de 50 mg/L. Utilízase este volume de disolución xa que resultaba máis fácil de preparar a hora de fixar un volume final. Neste caso, o pH das disolucións axústase de igual maneira que para o Cr (VI).

No caso do Cr (III) realizáronse estudos de pH con diferentes medios reguladores, co fin de conseguir un pH no cal a adsorción fose elevada. Ademais de conseguir o pH desexado, hai que estudar a influencia dos medios tamponados no proceso de adsorción, para ver se compiten co metal polas posicións do material adsorbente. Os tampóns usados para este estudo foron ácido acético/acetato e ácido cítrico/NaOH, mesturados nas proporcións axeitadas para obter os pH desexados.

5.2.8. Influencia do pH na adsorción de Cr (III) con diferentes medios reguladores

Fanse varios estudos con diferentes disolucións reguladoras, co fin de obter un pH arredor de 6, no cal a adsorción do Cr (III) sería maior que a pH natural (~3) xa que o Cr (III) é un catión e a pH baixos as nanopartículas teñen a superficie cargada positivamente, o que fai que o catión Cr (III) sexa repelido polas nanopartículas e así a adsorción sexa baixa. A medida que aumenta o pH vai aumentando a adsorción, así que interézanos buscar un pH de traballo óptimo no cal a adsorción sexa alta, Probáronse dúas disolucións de tampóns diferentes, como son o ácido acético – acetato (1M) e ácido cítrico (1M) – NaOH (3M). Para a realización destes experimentos pesáronse 0,1250 g de magnetita, engadíronse 2,5 mL de disolución de Cr (III) de 1000 mg/L e fóronse engadindo diferentes volumes de tampón para obter diferentes pH. O volume total foi de 50 mL. As disolucións permaneceron en contacto co adsorbente durante 24 horas. As medidas de Cr (III) lévanse a cabo no equipo de absorción atómica.

5.2.9. Dependencia da adsorción do Cr co tempo

Os estudos cinéticos realizáronse para observar o tempo que necesita o material adsorbente (magnetita) para alcanzar o equilibrio no proceso de adsorción e así facilitar o estudo da interacción metal-magnetita. Os experimentos realizados para ver o estudo da adsorción co tempo foron levados a cabo de diferentes maneiras. En primeiro lugar analizouse o efecto do tempo no proceso de adsorción comezando con unha concentración de cromo elevada, nun experimento no cal a masa de adsorbente eran 0,1250 g de magnetita e 50 mL de disolución de Cr (VI) de 100 mg/L. Posteriormente procedeuse a estudar o mesmo efecto pero a unha concentración de

cromo máis baixa, para ver se afectaba moito aos tempos de contacto. Baixouse a concentración de Cr (VI) a 50 mg/L e usouse un volume de 100 mL, sendo a masa de adsorbente 0,2500 g. No segundo experimento diminúe a concentración, polo que é necesario utilizar volumes maiores para a determinación espectrofotométrica. O volume de traballo duplicouse para que así os volumes de alícuotas tomados modificasen o menos posible o sistema de estudo e o volume final. No primeiro estudo, a concentración de Cr diminúe moi rápido, polo que apenas tiñamos datos experimentais onde se ve o decrecemento da concentración, así que se fixo outro estudo no cal a concentración de Cr se reduciu á metade, para ver se o proceso de adsorción era máis lento, e podíamos así obter os datos experimentais do decrecemento da concentración. O volume utilizado é o dobre xa que necesitábamos que a concentración inicial cambiase o menos posible, así collendo alícuotas pequenas en maior volume a concentración inicial apenas cambiaría.

No que refire ao Cr (III) fíxose o mesmo experimento, utilizando 100 mL dunha disolución de Cr (III) de 100 mg/L e 0,2500 g de magnetita.

5.2.10. Estudo do efecto da concentración inicial de Cr

O estudo do efecto da concentración inicial de cromo realizouse para obter a isoterma de adsorción. A isoterma permítenos coñecer a cantidade máxima de contaminante que é capaz de adsorber o material magnético. As isotermas realizáronse entre 10 mg/L – 500 mg/L para o cromo (VI) (Figura 10). Seguindo un procedemento análogo e coas mesmas concentracións de partida fíxose o mesmo para o cromo (III). Para a preparación das disolucións a diferentes concentracións partiuse de disolucións stock

de cromo de 1000 mg/L. Neste caso a cantidade de magnetita pesada foi 0,1250g e o volume de disolución de cromo 50 mL.



Figura 10: Disolucións de Cr (VI) de diferentes concentracións para os experimentos da isoterma

5.2.11. Estudo do efecto da temperatura

Este estudo realizouse ao mesmo tempo que o estudo do efecto da concentración inicial de Cr (III). O obxectivo deste estudo era ver se a temperatura inflúe de xeito importante no proceso de adsorción. Para levalo a cabo fixéronse varias réplicas do estudo anterior a dúas temperaturas diferentes, 25°C e 45°C.

6. RESULTADOS E DISCUSIÓN

6.1. Caracterización da magnetita sintetizada

As nanopartículas de magnetita sintetizadas foron caracterizadas, para comprobar que o tamaño de partícula era nanométrico.

Para estudar o tamaño das partículas, estas foron analizadas mediante espectroscopía de barrido electrónico (SEM) e espectroscopía de transmisión electrónica (TEM).

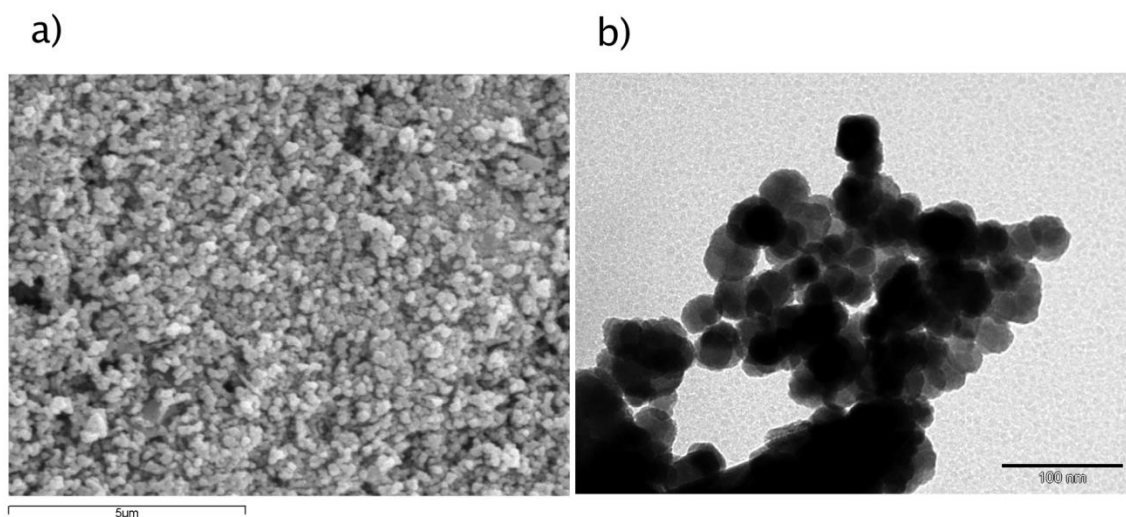


Figura 11: Imaxe das nanopartículas de magnetita no microscopio electrónico. a)SEM

b)TEM

Como se pode apreciar na Figura 11, as nanopartículas teñen unha forma esférica e están aglomeradas. Isto é debido a que o tamaño de partícula é moi pequeno, entón é moi fácil que as nanopartículas formen agregados. A Figura 11 b) permítenos saber cal é o tamaño de partícula da magnetita sintetizada, que neste caso é arredor de 30 nm.

Con estes estudos podemos asegurar que os nosos experimentos están levados a cabo con materiais de tamaño nanométrico e realizan a súa función correctamente. Como ben se dixo anteriormente, as propiedades dos materiais son diferentes dependendo se o tamaño é nanométrico ou se estamos a falar do material en macroescala, polo que resulta de gran interese coñecer o tamaño de partícula.

Ademáis dos estudos de microscopía electrónica, tamen se realizaron estudos de difracción de raios X para comprobar a composición do material. Na Figura 12 pódese observar o difractograma obtido para a magnetita sintetizada seguindo o método de M. Yamura et al.¹⁷

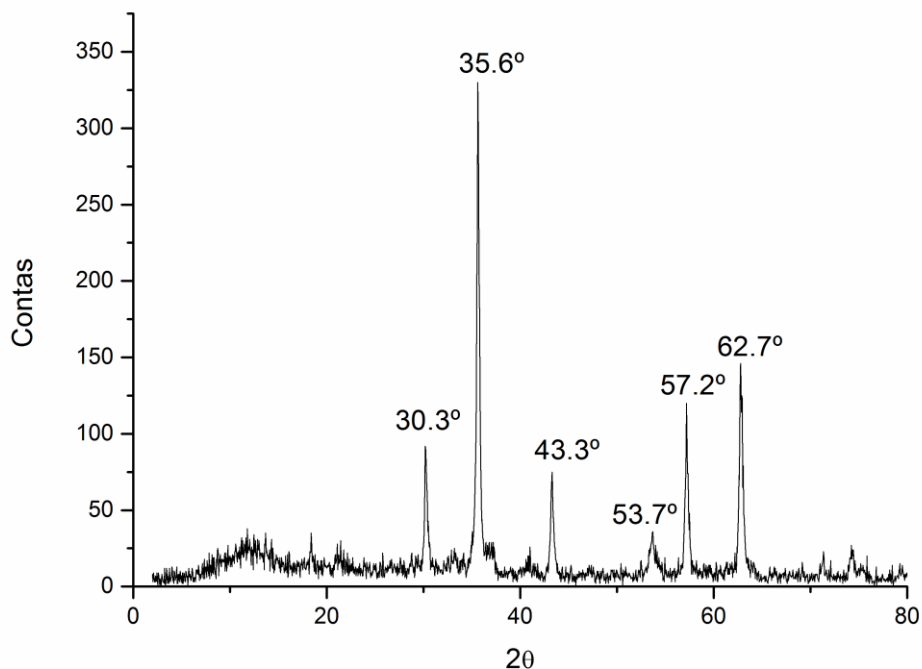


Figura 12: Patrón de difracción de raios X para as nanopartículas de magnetita.

Na Táboa 3 podemos ver a asignación dos picos do material sintetizado do noso difractograma comparado cos datos bibliográficos dos picos de referencia da magnetita.¹⁷

Táboa 3: Asignación dos picos de raios X para a magnetita sintetizada.¹⁷

Pico (2θ)	30.3	35.6	43.3	53.7	57.2	62.7
Pico de referencia (2θ)	30.3	35.42	43.05	53.39	56.94	62.51
Plano (hkl)	220	311	400	422	511	440

A técnica de raios X non permite distinguir con claridade entre as estruturas de magnetita e outro óxido de ferro, a maghemita, xa que a aparición dos picos no difractograma é moi similar en ambos casos. Sen embargo, tendo en conta os datos aportados por M. Yamura et al pódese ver que existe unha gran coincidencia entre a mostra preparada no laboratorio e os picos de referencia que indican estes autores. Polo tanto podemos concluir que o produto sintetizado é magnetita.

6.2. Dependencia da adsorción do Cr co pH

O primeiro experimento que se levou a cabo foi un estudo da influencia do pH do medio no proceso de adsorción. O pH é un factor con gran importancia nos procesos de adsorción de metais pesados^{19 20}. Este estudo é necesario para coñecer o pH óptimo no cal a adsorción do metal é maior.

Na Figura 13 podemos ver como inflúe o pH na adsorción do Cr (VI) nunha disolución de concentración 100 mg/L.

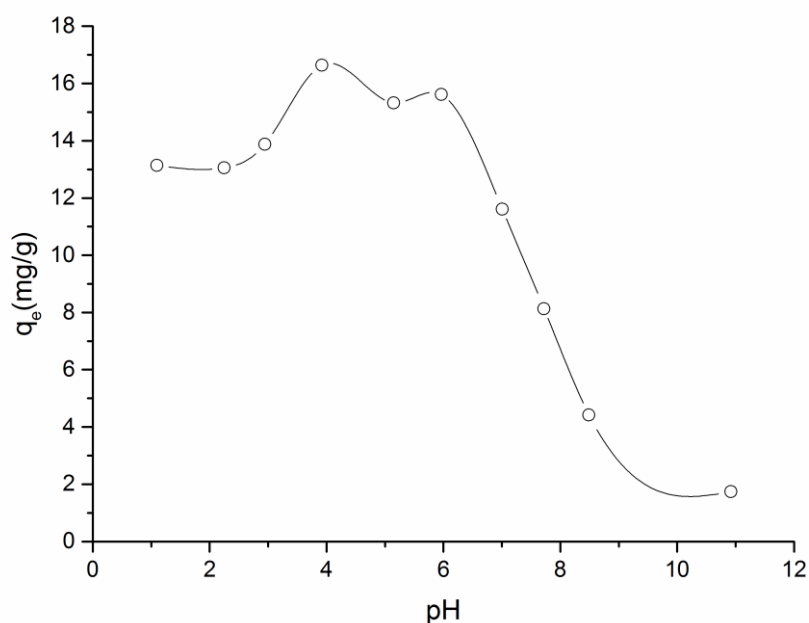


Figura 13: Gráfica da cantidade adsorbida (q_e) de Cr (VI) fronte ao pH da disolución, 0.1 g magnetita

A medida que vai aumentando o pH, a cantidade de Cr (VI) adsorbida aumenta, ata que chega a un máximo e despois decrece a adsorción ata practicamente cero. O Cr (VI) pode aparecer en forma de diferentes especies iónicas na disolución (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , etc) dependendo da concentración total de Cr e do pH da disolución.⁴ A variación da adsorción co pH pódese explicar tendo en conta o mecanismo de adsorción. A adsorción é unha combinación entre atraccións electrostáticas e intercambio iónico a diferentes condicións de pH. As superficies dos óxidos metálicos están xeralmente recubertas con grupos hidroxilo que varían dependendo do pH. A carga da superficie é cero a pH 8.3.²¹ O pH do punto cero defínese como o pH no cal a

carga da superficie do material adsorbente ten un valor de cero. Por debaixo dese pH, a superficie do adsorbente presenta carga positiva, favorecendo a adsorción de anións. A pesares disto, a pH moi baixos, a especie de Cr (VI) predominante será a forma neutra, como podemos ver no diagrama de especiación (Figura 14). Como a especie de cromo predominante a pH menores de 1 é a forma neutra, a adsorción a pH baixos vai ser pobre.

A medida que aumenta o pH (a partires de 1) as especies máis abundantes son anións (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), como se pode ver no diagrama de especiación (Figura 14). Isto quere decir que a adsorción vai aumentar xa que haberá atracción electrostática entre as nanopartículas (cargadas positivamente) e o cromo en forma aniónica.

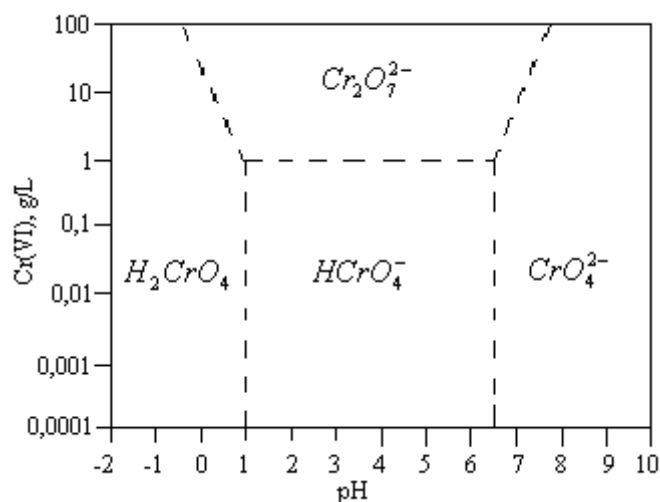


Figura 14: Diagrama de especiación de Cr (VI) ²²

Ao aumentar o pH, a partires de 6, a cantidade de Cr (VI) adsorbida diminúe debido a que diminúe a carga positiva da superficie das nanopartículas, e polo tanto a interacción da superficie destas con anións é cada vez máis desfavorable. A pH maiores de 8.3 a superficie do adsorbente está cargada negativamente, polo tanto

augmenta a repulsión electrostática entre as especies de Cr (VI) (cargadas negativamente) e as partículas de adsorbente, polo que a adsorción diminúe.²¹

O pH natural da disolución é arredor de 3. Debido a dificultade para axustar o pH a un valor desexado engadindo pequenas cantidades de ácido ou base, ademais da difícil estabilización deste, os estudos realízanse ao pH natural da disolución, xa que estamos á esquerda desta curva, e a adsorción é alta.

Como se pode distinguir na gráfica (Figura 13), o proceso de adsorción depende altamente do pH.

Diferentes autores que realizaron experimentos con este sistema obteñen os mesmos resultados para os estudos de pH, sendo o pH óptimo 3,4.²³ Comparando a adsorción do sistema con outros sistemas xa estudados, podemos ver que o Cr (VI) utilizando como adsorbente carbón activo presenta o máximo de adsorción a pH 3.²⁴ Ademais dos adsorbentes convencionais, hoxe en día hai gran variedade de estudos realizados con bioadsorbentes. Os bioadsorbentes son biomasa morta que actúa mediante procesos non metabólicos. É unha nova forma de eliminar contaminantes sen utilizar reactivos químicos nocivos para o medio ambiente. En diferentes estudos podemos comprobar que o pH óptimo de adsorción de Cr (VI) con biomasa é 2, xa que a pH ácidos os grupos activos do bioadsorbente están protonados, adquirindo así carga positiva que atrae as especies cargadas negativamente de Cr (VI).^{25 26}

Ao igual que co Cr (VI), realizamos os mesmos estudos para o Cr (III). Como se pode apreciar na Figura 15 a pH baixos a adsorción é pobre, mentres que ao aumentar o pH a adsorción aumenta. O sistema compórtase ao contrario que para o Cr (VI). Isto é

debido a que o Cr(VI) preséntase como especie ben neutra ou aniónica, mentres que o Cr (III) é unha especie catiónica.

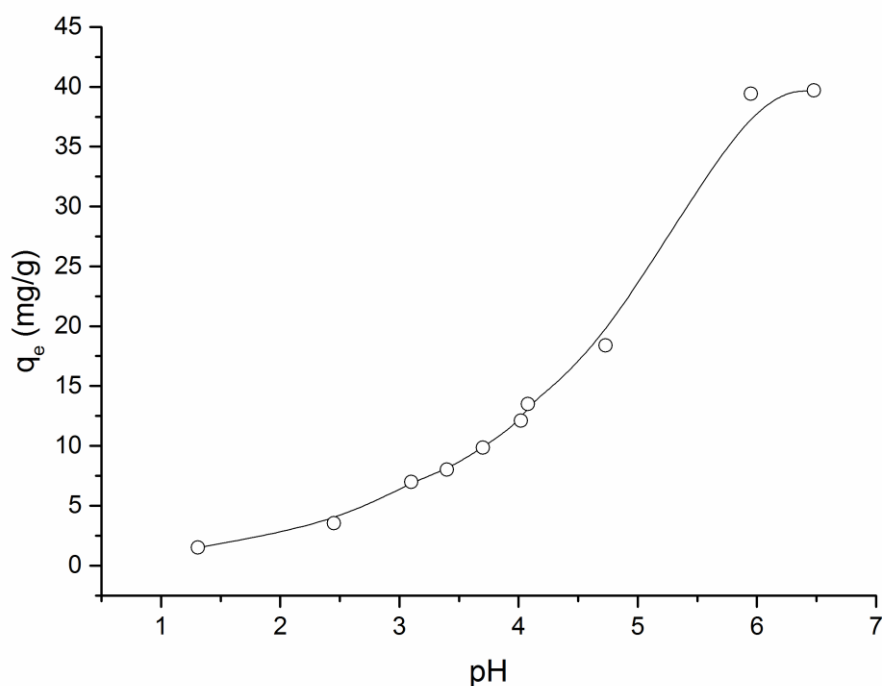


Figura 15: Variación da cantidade adsorbida de Cr (III) 50 mg/L fronte ao pH; 0,125g magnetita

A pH baixos case non existe adsorción. Como se dixo anteriormente, a superficie das nanopartículas a pH menores de 8,3 teñen carga positiva, o que provoca que o Cr (III) que é un catión sexa repelido polas nanopartículas, por iso a adsorción case non ten lugar. A medida que vai aumentando o pH, as nanopartículas van perdendo esa carga positiva o que fai que a adsorción do Cr (III) aumente.

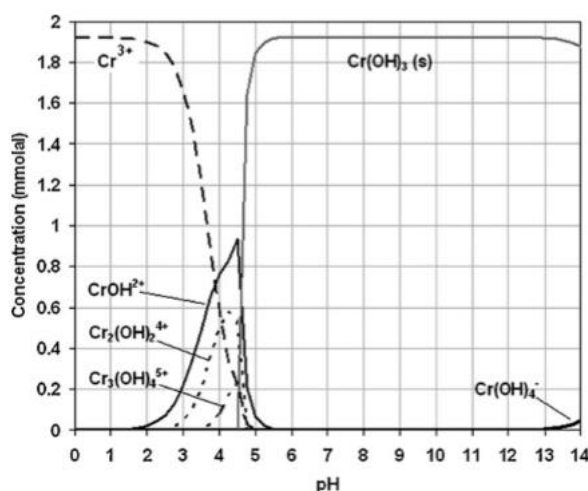


Figura 16: Diagrama de especiación de Cr (III) en disolución acuosa 100mg/L ²⁷

Na Figura 15 pódese apreciar que a pH maiores de 5 a cantidade adsorbida é total, o que significa que se adsorbe todo o Cr (III). En realidade o que está sucedendo é outro proceso distinto, xa que a partires dese pH as disolucións son turbias, o que quere dicir que se forma un precipitado, como se pode ver no diagrama de especiación (Figura 16), e polo tanto non hai adsorción senón precipitación. Débese traballar nunha zona de pH inferior a 5, para evitar problemas de precipitación. Así se realizou nos estudos levados a cabo, utilizando o pH natural da disolución (arredor de 3). Utilízase este pH xa que de novo é moi difícil axustar o pH das disolucións e mantelo constante. Pódese apreciar na gráfica que a pH 3 a adsorción non é moi elevada, polo tanto realizouse outro estudo para ver a influencia de diferentes medios tampóns na adsorción de Cr (III) e estudar así se se poden alcanzar pH maiores onde a adsorción sexa máis alta.

Na bibliografía podemos encontrar resultados similares aos obtidos neste estudo con outros materiais diferentes. No caso de bioadsorbentes, o pH óptimo de adsorción de Cr (III) é entre 4 e 6.^{25 26}.

6.3. Influencia do pH na adsorción de Cr (III) utilizando diferentes medios reguladores

Como se pode observar na Figura 15 a rexión de traballo coincide coa zona de máxima pendente na curva q_e vs pH, polo que se fai necesario controlar exactamente o pH das disolucións de traballo para poder estudar a adsorción do Cr (III) sobre a magnetita. Para isto ensáianse diferentes disolucións tampón.

A continuación móstranse os resultados obtidos para a influencia do pH con diferentes reactivos. O pH das disolucións axústase con HCl, NaOH, e ademais empréganse dous medios reguladores ácido acético-acetato e ácido cítrico-NaOH. Como se pode apreciar na Figura 17, a influencia dos medios reguladores non ten gran interese, xa que para os pH de interese con estes tampóns, a adsorción é moi baixa. Isto é debido a que os medios reguladores compiten polas posicións de adsorción co Cr (III). Consequimos pH máis elevados pero non conseguimos a adsorción que queremos, polo tanto traballamos a pH natural (arredor de 3) xa que a adsorción é maior que utilizando os medios reguladores.

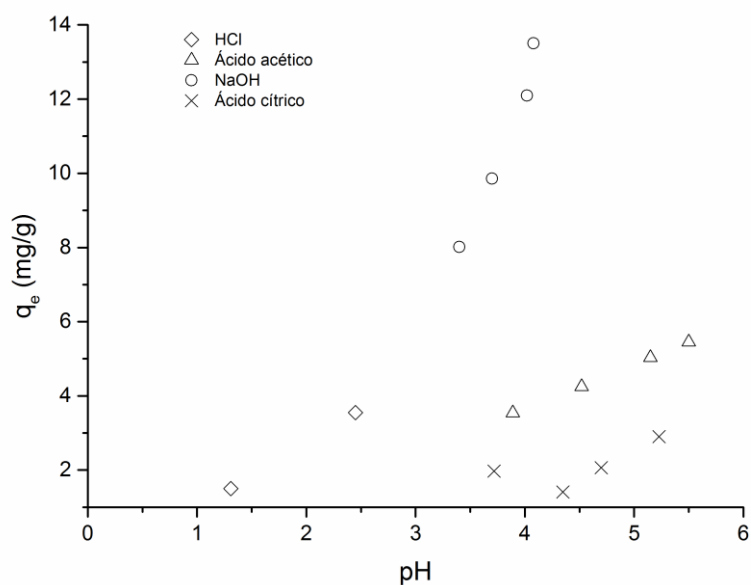


Figura 17: Dependencia da cantidade adsorbida fronte ao pH para disolucións de Cr (III) axustando o pH con diferentes reactivos

6.4. Dependencia da adsorción do Cr co tempo

Ademais de realizar os experimentos para ver como inflúe o pH no proceso de adsorción, realizáronse estudos cinéticos para determinar o tempo necesario que tarda o sistema en cuestión en alcanzar o equilibrio, e así facilitar os estudos de adsorción posteriores.

A continuación (Figura 18) móstranse os resultados obtidos para o estudo da cinética do Cr coa magnetita.

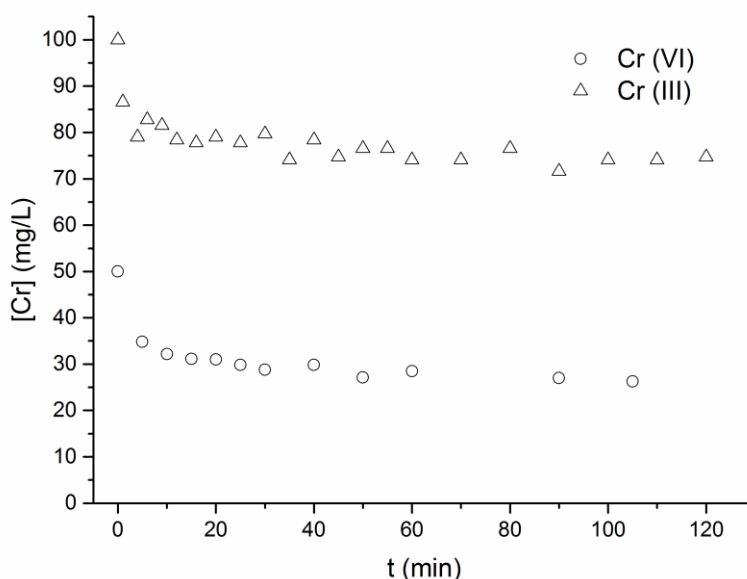


Figura 18: Dependencia da concentración de Cr co tempo para Cr (VI) 50mg/L, Cr (III) 100 mg/L pH natural

Como se pode apreciar na Figura 18 o proceso de adsorción é moi rápido tanto para o cromo hexavalente como para o trivalente, xa que nos primeiros minutos a concentración diminúe arredor dun 20 % e despois vai decrecendo pouco a pouco case sen cambiar co tempo. Este feito ten gran importancia xa que se acada o equilibrio moi rápido para ambos metais, o que vai facilitar a realización dos posteriores experimentos nun tempo moi curto.

6.5. Estudo do efecto da concentración inicial de Cr

O seguinte estudo a realizar foi a obtención das isothermas de adsorción. As isothermas de adsorción describen a distribución entre a fase líquida e a fase sólida dun proceso de adsorción, obtendo así os parámetros que definen dito proceso de adsorción como

son a capacidade máxima ($q_{\text{máx}}$) e neste caso en particular K_L (constante de Langmuir), xa que o axuste dos datos experimentais fíxose a un modelo de isoterma de Langmuir.

A seguinte gráfica (Figura 19) mostra o estudo levado a cabo para ver a influencia da adsorción a diferentes concentracións iniciais de disolucións de Cr (VI). A gráfica está axustada ao modelo de Langmuir (ec.1) Pódese ver que hai pequenas desviacións deste modelo, que relacionamos co erro experimental da medida de Cr (VI). Con este modelo obtivéronse os parámetros $q_{\text{máx}}$ e K_L , mostrados na Táboa 4.

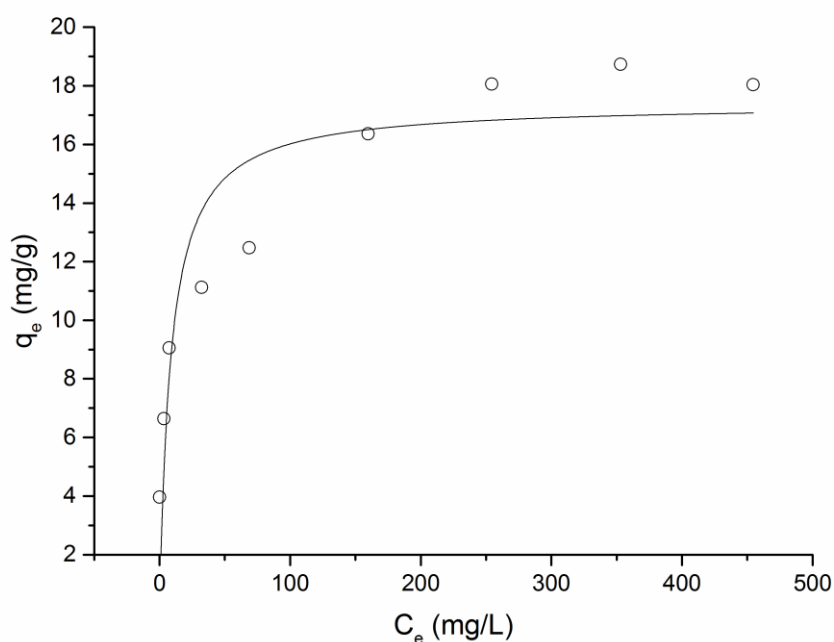


Figura 19: Isoterma de Langmuir nun rango de concentracións de 10-500 mg/L de Cr (VI), pH natural, 0,125g magnetita

Táboa 4: Datos experimentais do axuste de Langmuir para o Cr (VI)

Ecuación	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
$q_{m\acute{a}x}(\text{mg/g})$	17 ± 1
K_L	0.12 ± 0.05

Ademais de medir o Cr (VI) tamén se mediu o Cr total.

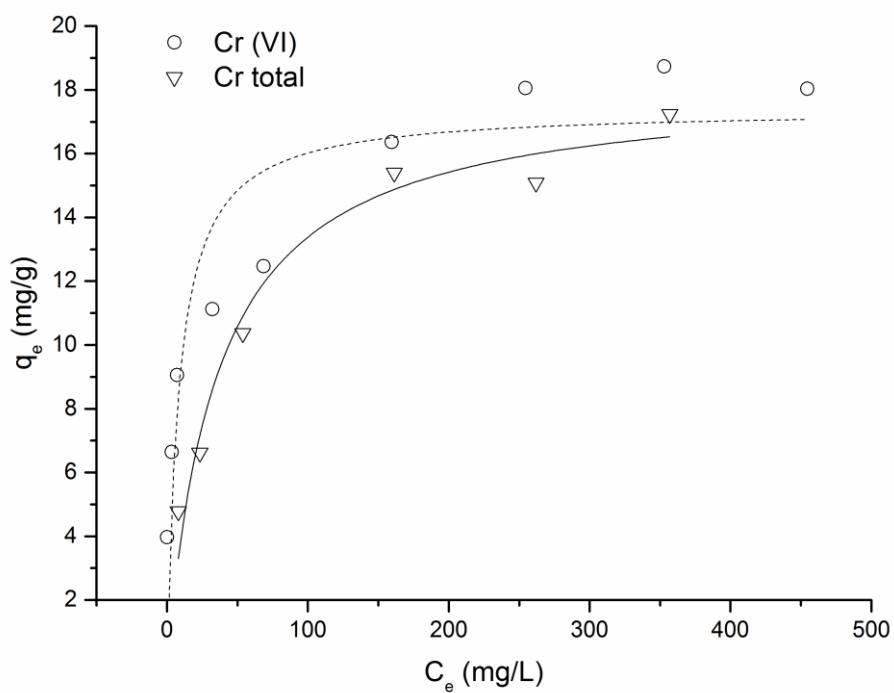


Figura 20: Variación da cantidade adsorbida de Cr (VI) e Cr total con respecto á concentración de equilibrio

Na gráfica anterior (Figura 20) podemos ver que a cantidade adsorbida (q_e) do Cr (VI) e Cr total son similares, isto significa que hai a mesma cantidade de Cr (VI) que de Cr total retidos no adsorbente, polo que podemos concluír que non existe redución de Cr (VI) a Cr (III), ou en caso de existir redución, o Cr (III) estaría adsorbido ás nanopartículas.

De xeito semellante ao procedemento seguido para o Cr (VI) obtívose a isoterma de adsorción para o Cr (III). A seguinte gráfica (Figura 21) mostra o resultado da adsorción a diferentes concentracións iniciais de Cr (III) no rango de 10-500 mg/L. Os datos están axustados ao modelo de Langmuir e pódese observar que os datos experimentais son descritos correctamente por este modelo.

Como se pode apreciar na gráfica, non chegamos a ver o punto no cal o adsorbente está saturado, o que definiría a $q_{máx}$, que sería a cantidade máxima de contaminante que é capaz de adsorber a magnetita. Obtemos este dato de forma numérica (Táboa 5) a partires do axuste do modelo de Langmuir.

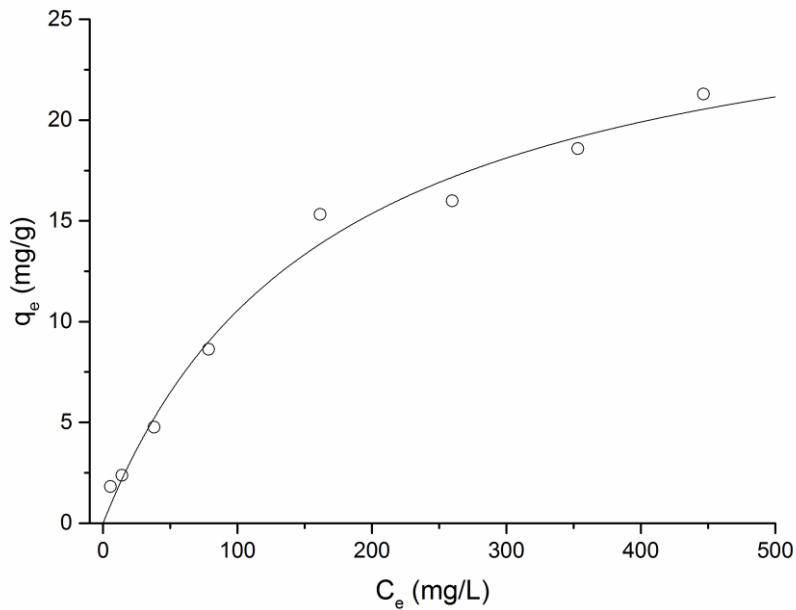


Figura 21: Efecto da concentración inicial de Cr (III) a 25°C axustando ó modelo de Langmuir, pH natural, 0.125 g magnetita

Táboa 5: Datos experimentais do axuste de Langmuir para o Cr (III) a 25°C

Ecuación	$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	28 ± 2
K_L	0.005 ± 0.001

6.6. Estudo do efecto da temperatura

É de gran interese estudar o efecto da temperatura no proceso de adsorción. A temperatura ten dous efectos no proceso de adsorción. Un aumento da temperatura provoca que aumente a velocidade de difusión das moléculas de adsorbato a través da capa límite externa e a través dos poros. Ademais, un cambio na temperatura pode

modificar a capacidade de equilibrio do adsorbente. Na gráfica mostrada a continuación (Figura 22) representase a cantidade adsorbida (q_e) fronte a concentración de equilibrio (C_e) a dúas temperaturas diferentes, 25°C e 45°C. Apréciase que a baixas concentracións a diferenza é moi pequena, mentres que a medida que vai aumentando a concentración as diferenzas na adsorción son maiores.

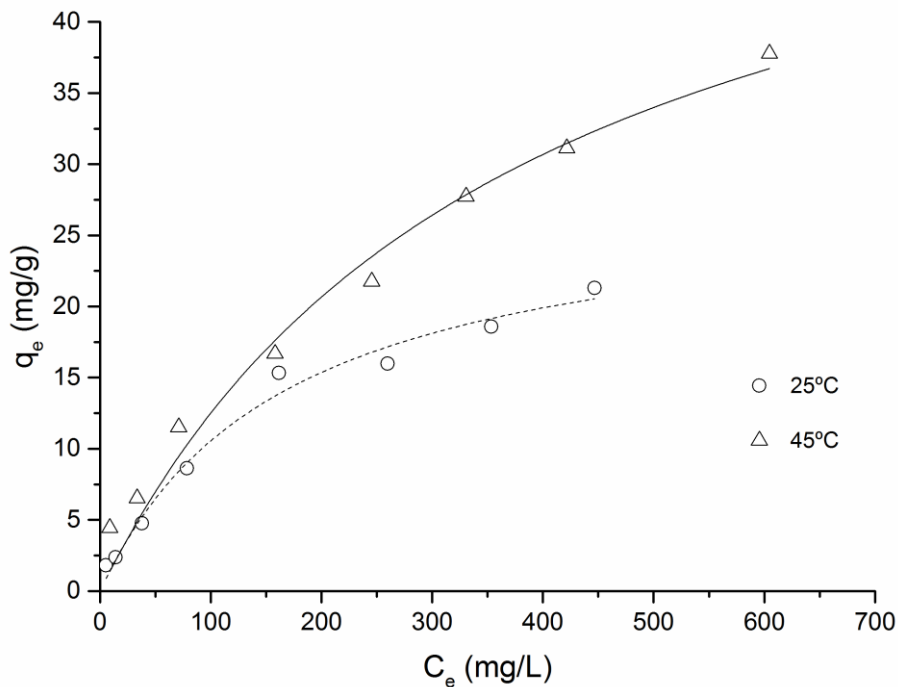


Figura 22: : Dependencia da adsorción de Cr (III) coa temperatura no rango de 10-700 mg/L, pH natural, 0.125 g magnetita

Táboa 6: Datos experimentais para o axuste de Langmuir para Cr (III) a 25°C e 45°C

Temperatura	Ecuación	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
25°C	$q_{m\acute{a}x}(\text{mg/g})$	28 ± 2
	K_L	0.005 ± 0.001
45°C	$q_{m\acute{a}x}(\text{mg/g})$	60 ± 7
	K_L	0.0026 ± 0.0007

Como podemos observar na Táboa 6 os valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L son un pouco diferentes, pero hai que ter en conta que na Figura 22 non vemos gráficamente o punto de saturación do adsorbente e o axuste está realizado por interpolación. Polo tanto, podemos concluír que a temperatura inflúe de xeito moderado no proceso de adsorción.

7. CONCLUSIÓN

Os resultados obtidos neste estudo mostran que a magnetita é un bo adsorbente para a eliminación tanto de Cr (VI) como de Cr (III). Ademais da súa síntese fácil presenta grandes vantaxes en canto a separación da disolución acuosa, xa que aplicando un campo magnético externo resulta moi fácil a súa separación.

Os metais en estudo presentan un máximo de adsorción a pH entre 3 e 6 para o Cr (VI) e entre 3 e 5 para o Cr (III), utilizando como pH para os nosos estudos o pH natural da disolución (arredor de 3) debido á dificultade do axuste do pH e a súa estabilización. Para explicar os procesos de adsorción para ambos metais en función do pH hai que ter en conta os diagramas de especiación dos metais e tamén a carga da superficie das nanopartículas. Podemos concluír así que o proceso de adsorción está influenciado en gran medida polas interaccións electrostáticas entre adsorbente e adsorbato.

Ambos metais presentan cinéticas moi rápidas, o que significa que se acada o equilibrio nuns poucos minutos. Este feito ten grandes vantaxes á hora de realizar os experimentos e tamén á hora de revisar as propiedades deste sistema, xa que necesita moi pouco tempo para eliminar arredor dun 20% do metal en cuestión.

En canto ao axuste aos modelos matemáticos de adsorción para as isotermas, podemos ver que os datos experimentais descríbense bastante ben co modelo de Langmuir. Con este modelo obtemos os datos de capacidade máxima de adsorción para ambos metais que son $q_{\text{máx}}=17$ mg/g para o Cr (VI), e $q_{\text{máx}}=28$ mg/g para o Cr (III) e as constantes de Langmuir $K_L=0.12$ e $K_L=0.005$ respectivamente.

Os estudos da influencia da temperatura permítennos coñecer como afecta a temperatura ao proceso de adsorción. Os valores de $q_{\text{máx}}$ aumentan ao aumentar a temperatura, pero o incremento non é moi grande, polo tanto, podemos dicir que hai unha influencia moderada da temperatura no proceso de adsorción.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que la magnetita es un buen adsorbente para la eliminación tanto de Cr (VI) como de Cr (III). Además de su síntesis fácil presenta grandes ventajas en cuanto a separación de la disolución acuosa, ya que aplicando un campo magnético externo resulta muy fácil la misma.

Los metales en estudio presentan un máximo de adsorción a pH entre 3 y 6 para el Cr (VI) y entre 3 y 5 para el Cr (III), utilizando como pH para nuestros estudios el pH natural de la disolución (alrededor de 3), debido a la dificultad del ajuste y estabilización de este parámetro. Para explicar los procesos de adsorción para ambos metales en función del pH hay que tener en cuenta sus diagramas de especiación y también la carga de la superficie de las nanopartículas. Podemos concluir así que el proceso de adsorción está influenciado en gran medida por las interacciones electrostáticas entre adsorbente y adsorbato.

Ambos metales presentan cinéticas muy rápidas, lo que significa que se alcanza el equilibrio en unos pocos minutos. Este hecho tiene grandes ventajas a la hora de realizar los experimentos y también a la hora de revisar las propiedades de este sistema, ya que necesita muy poco tiempo para eliminar alrededor de un 20 % del metal en cuestión.

En cuanto al ajuste a los modelos matemáticos de adsorción para las isothermas, podemos ver que los datos experimentales se describen bastante bien con el modelo de Langmuir. Con este modelo obtenemos los datos de capacidad máxima de

adsorción para ambos metales que son $q_{\text{máx}}=17$ mg/g para el Cr (VI), y $q_{\text{máx}}=28$ mg/g para el Cr (III) y las constantes de Langmuir $K_L= 0.12$ y $K_L =0.005$ respectivamente.

Los estudios de la influencia de la temperatura nos permiten conocer cómo afecta la temperatura al proceso de adsorción. Los valores de $q_{\text{máx}}$ aumentan al aumentar la temperatura, pero el incremento no es muy grande, por lo tanto podemos decir que hai una influencia moderada de la temperatura en el proceso de adsorción.

CONCLUSIONS

The results obtained in this study show that magnetite is a good adsorbent for the removal of Cr (VI) and Cr (III). In addition to its easy synthesis, it has great advantages in terms of separation of the aqueous solution because applying an external magnetic field make very easy its separation.

Metals studied have a maximum adsorption at pH 3 to 6 for the Cr (VI) and 3 to 5 for the Cr (III), using the natural pH (about 3) to our studies, because of the difficulty of the pH adjustment and stabilization. To explain the adsorption processes for both metals depending on the pH, speciation diagrams of metals must be considered and the surface charge of the nanoparticles. We can conclude that the adsorption process is influenced largely by electrostatic interactions between adsorbent and adsorbate.

Both metals have very rapid kinetics, which means that the equilibrium is reached in a few minutes. This is a great advantage when performing experiments and also when reviewing the properties of this system because it takes very little time to remove about 20 % of the metal.

Regarding the fit to mathematical models of adsorption isotherms, we can see that the experimental data are well describe with the Langmuir model. With this model we obtain maximum adsorption capacity for both metals which are $q_{\text{máx}}=17$ mg/g for Cr (VI), and $q_{\text{máx}}=28$ mg/g for Cr (III) and Langmuir constants $K_L= 0.12$ y $K_L =0.005$ respectively.

Studies of the influence of temperature show us how temperature affects the adsorption process. $q_{\text{máx}}$ values increase with increasing temperature, but the increase

is not very large, therefore we can say that there is a moderate influence of temperature on the adsorption process.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Cooney, D. O., *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Taylor & Francis: 1998.
2. Fu, F.; Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92* (3), 407-418.
3. Kotaś, J.; Stasicka, Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* **2000**, *107* (3), 263-283.
4. Mirabedini, M.; Kassaei, M. Z., Removal of toxic Cr(VI) from water by a novel magnetic chitosan/glyoxal/PVA hydrogel film. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57* (30), 14266-14279.
5. Lopez-Garcia, M.; Lodeiro, P.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E., Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18* (4), 1370-1376.
6. Crini, G.; Badot, P. M., *Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters*. Presses universitaires de Franche-Comté: 2010.
7. Pouloupoulos, S. G.; Inglezakis, V. J., *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier Science: 2006.
8. Liu, Y.; Liu, Y.-J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* **2008**, *61* (3), 229-242.
9. Jeppu, G. P.; Clement, T. P., A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology* **2012**, *129-130*, 46-53.
10. Crane, R. A.; Scott, T. B., Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *211-212*, 112-125.
11. Zhao, X.; Liu, W.; Cai, Z.; Han, B.; Qian, T.; Zhao, D., An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research* **2016**, *100*, 245-266.
12. Safari, J.; Zarnegar, Z.; Hekmatara, H., Green Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Survey their Magnetic Properties. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **2016**, *46* (7), 1047-1052.
13. Tombácz, E.; Turcu, R.; Socoliuc, V.; Vékás, L., Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magneto-responsive nanosystems. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2015**, *468* (3), 442-453.
14. Teja, A. S.; Koh, P.-Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2009**, *55* (1-2), 22-45.
15. Ju-Nam, Y.; Lead, J. R., Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of the Total Environment* **2008**, *400* (1-3), 396-414.
16. Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schuth, F., Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46* (8), 1222-1244.
17. Yamaura, M.; Fungaro, D. A., Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. *Journal of Materials Science* **2013**, *48* (14), 5093-5101.

18. W.Rice, E.; B.Baird, R.; D.Eaton, A.; S.Clesceri, L., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed.; 2012.
19. Lasheen, M. R.; El-Sherif, I. Y.; Sabry, D. Y.; El-Wakeel, S. T.; El-Shahat, M. F., Removal and recovery of Cr (VI) by magnetite nanoparticles. *Desalination and Water Treatment* **2014**, 52 (34-36), 6464-6473.
20. Hu, J.; Chen, G. H.; Lo, I. M. C., Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research* **2005**, 39 (18), 4528-4536.
21. Hu, J.; Lo, I. M. C.; Chen, G., Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle. *Water Science and Technology* **2004**, 50 (12), 139-146.
22. Beker, D. D. a. U., Cr (VI) Adsorption Onto Biomass Waste Material-Derived Activated Carbon, . In *Desalination Updates*, Ning, P. R. Y., Ed. InTech: 2015.
23. Ren, H.; Jia, S.; Liu, Y.; Wu, S.; Xing, Y.; Zhang, Y., Effects of pH and Anion Species on Cr(VI) Removal by Magnetite. In *Fundamental of Chemical Engineering, Pts 1-3*, Cao, Z.; Sun, L.; Cao, X. Q.; He, Y. H., Eds. 2011; Vol. 233-235, pp 1055-1058.
24. Khezami, L.; Capart, R., Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, 123 (1-3), 223-231.
25. Kratochvil, D.; Pimentel, P.; Volesky, B., Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science & Technology* **1998**, 32 (18), 2693-2698.
26. Blazquez, G.; Hernainz, F.; Calero, M.; Martin-Lara, M. A.; Tenorio, G., The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 148 (2-3), 473-479.
27. Bernardo Garcia-Reyes, R.; Rene Rangel-Mendez, J.; Catalina Alfaro-De la Torre, M., Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 170 (2-3), 845-854.