



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS
PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EN EFLUENTES
ACUOSOS.

DESENVOLVEMENTO DE MATERIAIS
HIBRIDOS PARA A ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EN EFLUENTES
ACUOSOS.

DEVELOPMENT OF HYBRID MATERIALS
FOR THE DISPOSAL OF CONTAMINANTS IN
AQUEOUS EFFLUENTS.

J. ARTURO SANTABALLA LÓPEZ, Director do Departamento de Química Física e Enxeñaría
Química I da Facultade de Ciencias da Universidade da Coruña

AUTORIZA

A David Manuel Vázquez Dopico a presentar o Traballo Fin de Grado titulado ``Desarrollo de materiales híbridos para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos'', realizado baixo a dirección dos profesores Dr. D. Roberto Herrero Rodríguez e Dr. D. José Luís Barriada Pereira.

E para que así conste, expido a presente en A Coruña, 21 de Xullo do 2015.

Fdo. J. Arturo Santaballa López

ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I da Universidade da Coruña e JOSÉ LUÍS BARRIADA PEREIRA, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I da Universidade da Coruña.

CERTIFICAN

que o presente Trabajo Fin de Grado ``Desarrollo de materiales híbridos para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos'', foi realizado por David Manuel Vázquez Dopico no Departamento de Química Física e Eneñaría Química I, e, como directores do mesmo autorizan a súa presentación como Trabajo Fin de Grado a fin de que poida ser xulgado polo tribunal correspondente.

E para que así conste expidese a presente na Coruña 21 de Xullo de 2015

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

Fdo. Jose Luís Barriada Pereira

Agradecimientos:

A mis directores de Trabajo Fin de Grado, los Doctores Roberto Herrero y José Luís Barriada, por su ayuda y paciencia en el desarrollo de esta memoria.

A todas las personas que componen al grupo de Físicoquímica de Aguas Naturales (Laura, Iago, Antía, Antía, Javier y Paula).

Y a mi familia, en especial a mi novia, mi hijo y mis padres, por animarme y apoyarme en todo.

ÍNDICE

Agradecimientos:	0
ÍNDICE.....	1
1. RESUMEN	1
1. ABSTRACT	2
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1 Método sol-gel	3
2.1.1 Alginato	4
2.1.1.1 Procedencia.....	4
2.1.1.2 Estructura	5
2.1.2 Silicatos.....	6
2.1.2.1 Procedencia.....	6
2.1.2.2 Estructura	6
2.2 Metales pesados	7
2.2.1 Hierro	7
2.2.2 Cromo.....	9
.....	10
2.3 Modelización de los procesos de equilibrio.....	10
2.3.1 Isoterma de Langmuir	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Materiales	13
3.1.1 Preparación de los geles.....	13
3.2 Método de medida para la determinación de Fe (II)	16
3.3 Método de medida para la determinación de Cr(VI).	17
4. RESULTADOS	19
4.1 Adsorción de hierro.....	19
4.1.1 Barrido inicial de materiales.....	19
4.2 Isotermas de adsorción	20
4.3 Eliminación de Cr(VI)	23
4.3.1 Eliminación de Cr(VI) con Fe(II) inmovilizado en diversos materiales soporte.	23
4.3.2 Eliminación de Cr(VI) con Fe reducido inmovilizado en diversos materiales soporte.	26
4.3.3 Comparativa del porcentaje de eliminación según el empleo de materiales con Fe(II) o Fe reducido adsorbido en su superficie.	26

4.4	Cinéticas de los materiales en la eliminación de Cr(VI).	28
5.	CONCLUSIONES	31
5.	CONCLUSIONS	32
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	33

1.RESUMEN

1. RESUMEN

El posible uso de materiales de bajo coste para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos resulta interesante a la vez que económico frente a los métodos tradicionales, más costosos, complejos y largos en el tiempo de aplicación.

Por ello el presente trabajo fue pensado para desarrollar materiales adsorbentes de bajo coste y estudiar métodos de inmovilización para garantizar su estabilidad estructural y que faciliten su posterior separación del medio.

Este estudio se centró en materiales que contengan hierro (Fe(II) y Fe reducido) inmovilizado en los siguientes soportes:

- Pastillas de gel de sílice.
- Pastillas de gel de sílice + Ludox
- Perlas de alginato.

Todos estos materiales se caracterizan por tener en su estructura grupos funcionales capaces de fijar, en este caso el hierro, que a continuación será empleado para la eliminación de diferentes contaminantes.

Se realizaron estudios previos para la obtención de las pastillas de silicato y de las perlas de alginato y se comparó su efectividad para la eliminación de hierro. Para ello se obtuvieron las isotermas de adsorción de los tres materiales por separado.

Los resultados muestran que el material con mayor capacidad para la eliminación de hierro en disoluciones acuosas es el silicato, seguido del silicato + ludox y finalmente el alginato.

Después del tratamiento con hierro se probó la eficacia de los distintos materiales frente a la eliminación de Cr(VI) en disolución acuosa, siendo las perlas de alginato las que eliminaron el mayor porcentaje de Cr(VI), los otros dos materiales mostraron porcentajes de eliminación mucho menos significativos.

1. ABSTRACT

The possible use of low cost materials for removing contaminants in aqueous effluent is interesting as well as economic versus traditional methods, more costly, complex and lengthy in time of application.

Therefore this study was designed to develop low-cost adsorbent materials and study methods of restraint to ensure its structural stability and to facilitate their subsequent separation of the medium.

This study focused on materials containing iron (Fe (II) and Fe reduced) immobilized on the following media:

- silica gel tablet.
- silica gel + Ludox tablet
- alginate beads.

All these materials are characterized by having in its structure functional groups capable of binding, in this case the iron, which then will be used for the removal of different contaminants.

Previous studies were carried out to obtain silicate tablets and the alginate beads and their effectiveness for the removal of iron was compared. For this adsorption isotherms of the three materials were obtained separately.

The results show that the material with greater capacity for removing iron in aqueous solutions is silicate, followed by silicate + Ludox and finally the alginate.

After treatment with iron the effectiveness of different materials against removal of Cr (VI) in aqueous solution was tested, being the alginate beads which eliminated the highest percentage of Cr (VI), the other two materials showed much less significant percentages of removal.

2.INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

El mecanismo clave de este trabajo se basa en la aplicación de la adsorción para la eliminación de diversos contaminantes presentes en medio acuoso.

La adsorción es el fenómeno de concentración de una especie química en una interfase. El término adsorción tiene un significado en ocasiones estructural y en otras dinámico. El estudio y determinación de la adsorción está relacionado con múltiples aplicaciones: la catálisis heterogénea, la preparación de nuevos materiales, la nanotecnología, los procesos electroquímicos, los análisis cromatográficos, el tratamiento de residuos contaminados, etc. En realidad, en la era de la microelectrónica y nanotecnología, la Química de Superficies es un área interdisciplinar que contribuye a casi todos los avances tecnológicos.

En la obtención de los materiales soporte se emplea una técnica comúnmente conocida como *método sol-gel* que se detallará a continuación, al igual que los materiales utilizados como soporte para eliminar los metales pesados los cuales también detallaremos en este apartado.

2.1 Método sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos organoinorgánicos. Las especiales características de los soles y los geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales.

A continuación se muestra un esquema del proceso sol-gel:

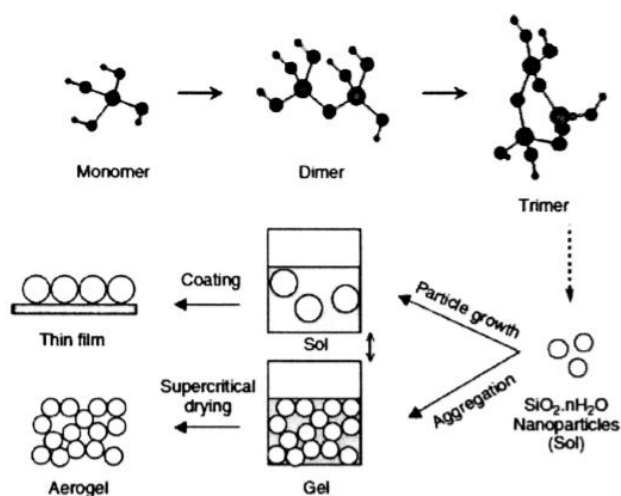


Figura 1: Esquema del proceso sol-gel.

La primera reacción que ocurre es la hidrólisis, que convierte los grupos alcóxido en grupos hidróxido.

En las reacciones de condensación se libera una molécula pequeña, como agua o alcohol y se forman puentes de oxígeno o puentes OH dando lugar a polímeros lineales más o menos entrecruzados y a moléculas cada vez mayores, en función del tipo de alcóxido de partida.

La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un sol, que es una suspensión de partículas sólidas coloidales en un líquido. Por adición de más agua se puede conseguir la desestabilización del sol, que se transformará en un gel, el cual es un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional. La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelificación.

El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio de estructura y propiedades del gel que ocurre al transcurrir un tiempo después de la gelificación, como son reacciones adicionales de hidrólisis y reesterificación.

Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de secado y, posterior tratamiento térmico adecuado para conseguir el óxido metálico que se está buscando.

A continuación se tratarán los diferentes materiales que serán empleados como soporte.

2.1.1 Alginato

2.1.1.1 Procedencia

Los alginatos son polisacáridos extraídos de algas marinas pardas. Los polisacáridos más importantes que se extraen de las algas son: alginato, agar, laminarina, fucoídina, galactanos y carragenina. Entre estos polisacáridos destacan el alginato y el agar por sus múltiples aplicaciones prácticas e industriales.

La algina es un término de referencia para el ácido algínico y sus derivados. Se presenta en la mayoría de algas pardas como constituyente fundamental de su pared celular.

Las alginas se extraen por medio de un álcali y luego de blanquearlas se precipitan, filtran, coagulan, neutralizan, deshidratan y muelen. Sus propiedades varían dependiendo de la materia prima de la que se obtiene y de los métodos de extracción. En mi caso el método de obtención fue el siguiente, inicialmente el ácido algínico se disuelve en agua y se mantiene en agitación, formándose un sol, seguidamente se dejó gotear el sol sobre CaCl_2 formándose tras la agitación las perlas de alginato (gel).

2.1.1.2 Estructura

Los alginatos son sales del ácido algínico. El ácido algínico es un polisacárido complejo que se obtiene de las algas pardas por reacción alcalina y están constituidos por dos unidades monoméricas, ácido β -D-manurónico(M) y el ácido L-gulurónico (G). Se agrupan en secuencias MM, MG unidas por enlaces glucosídicos β (1-4) y secuencias GG, GM, unidos por enlaces glucosídicos α (1-4).

Las proporciones relativas de este tipo de secuencias o bloques, varían según la fuente, el grado de madurez y hábitat del alga.

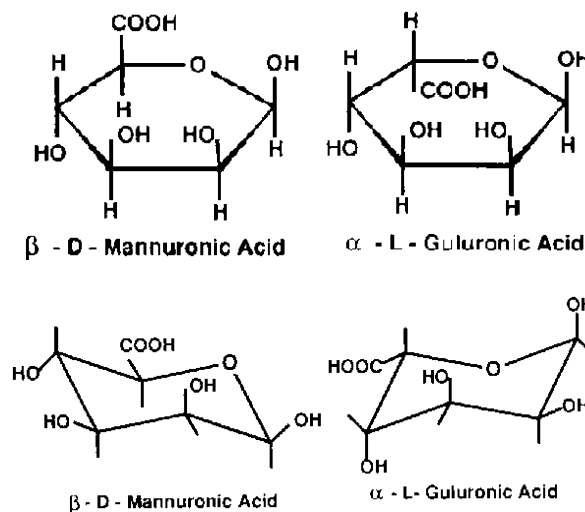


Figura 2: Formas clásicas y silla respectivamente de las dos unidades monoméricas del ácido algínico.

Si M está en mayor proporción, el gel es suave, elástico y cuando G está en mayor proporción el gel es fuerte pero quebradizo.

Las cadenas poli-G presentan una configuración en zigzag y son más abundantes en algas del género Laminaria, mientras las cadenas poli-M son más lineales y se encuentran en mayor proporción en algas del género Macrocystis y Ascophyllum.

Las cadenas poli-G, debido a su conformación en zigzag, son las que permiten una localización más fácil de los iones Ca^{2+} y su unión a nivel de los grupos carboxílicos del alginato mediante puentes G-Ca-G entre dos cadenas diferentes. Esta estructura característica se conoce como caja de huevos.

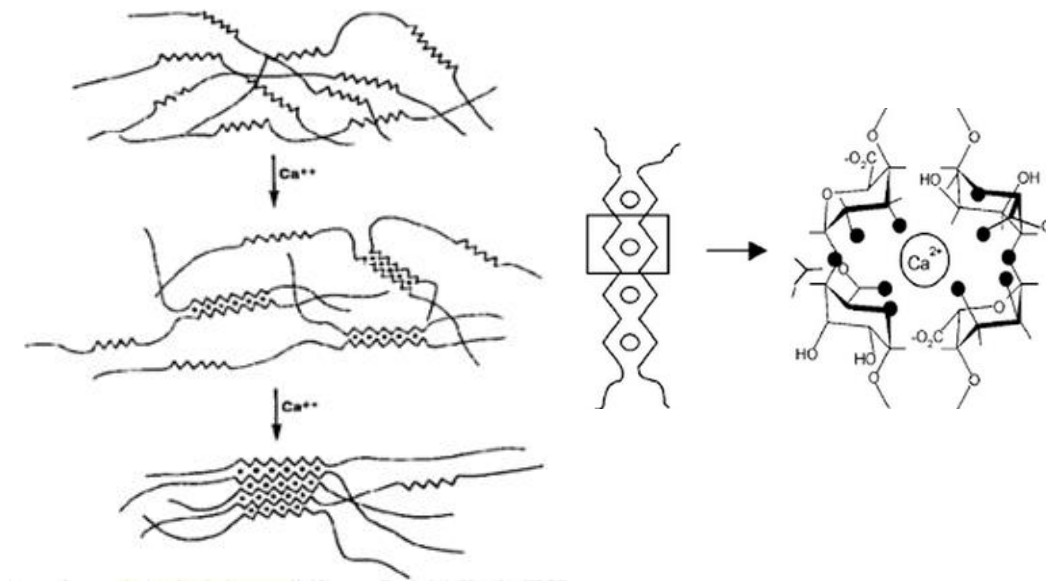


Figura 3: Estructura caja de huevos del alginato.

Los alginatos con una proporción M/G más elevada formarán geles más dúctiles, mientras que si la proporción es más baja, los geles serán más fuertes y consistente.

2.1.2 Silicatos

2.1.2.1 Procedencia

Después del oxígeno, el silicio es el elemento más abundante de la Tierra. No aparece libre en la naturaleza, forma un óxido inerte, el dióxido de silicio (sílice), que en la naturaleza es abundante en los estados amorfo y cristalino, por ejemplo arena, cuarzo, ópalo o tierras silíceas.

2.1.2.2 Estructura

Los silicatos están constituidos por unidades tetraédricas SiO_4 , que pueden unirse compartiendo vértices, pero nunca compartiendo aristas o caras. Cuando hay presentes otros iones (iones de metales alcalinos, alcalinotérreos, Fe^{2+} , etc.) en la estructura, por lo general comparten oxígenos de los grupos SiO_4 para dar una configuración octaédrica alrededor del catión. (B.E. Douglas, 1994).

2.2 Metales pesados

Las actividades industriales asociadas a la extracción de minerales metálicos provocan una serie de alteraciones fisicoquímicas en el medio que son causa de impactos ambientales graves que pueden llegar a ser irreversibles e irrecuperables. En este sentido aspectos del medio físico como el paisaje, el aire, el agua o el suelo y los seres vivos pueden verse gravemente afectados. Los materiales residuales generados, tales como lodos, efluentes de lavado del mineral, etc., contienen frecuentemente altas concentraciones de metales pesados que pueden llegar a ser incorporados a los suelos y a las aguas mediante reacciones de oxidación y meteorización.

El riesgo ambiental derivado de la contaminación por metales pesados se relaciona directamente con la concentración, especiación y biodisponibilidad específica de cada metal, que determinan su reactividad, movilidad y capacidad de ser absorbidos por las plantas y animales del entorno. Determinadas propiedades fisicoquímicas del suelo, principalmente el pH, temperatura, potencial redox, capacidad de intercambio de cationes y la composición de la solución del suelo, controlan el fraccionamiento de metales en distintas formas de la fase sólida del suelo. El contenido en arcillas y oxohidróxidos de Fe y Mn, altos porcentajes de materia orgánica y la presencia de carbonatos, parece que puedan producir una importante retención de metales pesados en los suelos mediante procesos de adsorción y formación de complejos y precipitados estables. La alta salinidad en algunos espacios mineros, por el contrario, incrementa el impacto ambiental facilitando la movilidad de algunos metales al producirse reemplazamiento parcial de los iones metálicos adsorbidos por los cationes procedentes de las sales que están disueltas en la solución del suelo. También, determinados aniones procedentes de sales, fundamentalmente el cloruro, pueden formar complejos solubles estables con metales pesados como el Cd, Zn y Hg.

2.2.1 Hierro

El hierro es el principal componente del núcleo terrestre, además de ser uno de los materiales más importantes de nuestra civilización. Aún así no es el mejor metal ya que se corroe con gran facilidad.

El hierro así como alguno de sus minerales, fueron conocidos y utilizados por el hombre prehistórico. La Edad de Hierro, que sucedió a la Edad de Bronce, ha dejado constancia de que en épocas antiquísimas, el hombre supo obtener y forjar hierro, construyendo utensilios y armas de ese metal, que han llegado a nuestros días. Así mismo en ciertas pinturas rupestres el hombre de las cavernas combinó hábilmente ciertos pigmentos naturales, la mayoría minerales de hierro diversos cuyo matiz ha permanecido inalterado durante miles de años. Actualmente la

producción de hierro, aceros y ferroaleaciones es un índice del desarrollo tecnológico de una nación.

Así mismo éste es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre, el metal puro es blanco, susceptible de adquirir un bello pulido, es maleable y dúctil, posee un punto de fusión de 1535°C. Si se le añaden pequeñas cantidades de otros elementos permite obtener aleaciones con propiedades de resistencia, dureza y ductilidad que se deseen. Su reactividad química, aunque es menor que la de los elementos alcalinos y alcalinotérreos, es mayor que la de muchos metales de transición. Su oxidación es relativamente fácil lo cual es una desventaja importante.

Las fuentes más comunes del hierro son los óxidos de hierro (III), estos minerales se conocen como hematita y magnetita. Sus estados de oxidación más abundantes en condiciones normales son Fe(II) y Fe(III), aunque en condiciones especiales se puede tener Fe(IV).

Las sales de Fe(II), ferrosas, son de color verde cuando están cristalizadas o en disoluciones concentradas. En forma anhidra son blancas o amarillas.

El Fe^{2+} es un catión poco ácido que sería muy estable en disolución acuosa si se impidiese su lenta oxidación a Fe^{3+} , precipita el hidróxido $Fe(OH)_2$ a valores de pH próximos a 8 y no presenta carácter anfótero marcado, si bien en medios muy alcalinos existen en bajas concentraciones las especies aniónicas .

En la figura 4 se representa el diagrama E-pH del hierro (Burriel 2008). El bajo potencial del sistema Fe(II)/Fe ($E^0 = -0,41$ voltios) en todo el margen de pH indica que el hierro elemental es bastante reductor. Como reductor se usa con fines analíticos, en medio ácido, hasta el estado elemental, de los iones del antimonio y del cobre, y en la reducción de Sn (IV) a Sn (II). El potencial del sistema Fe (III)/Fe (II) es bastante elevado en medio ácido ($E^0 = 0,77$ voltios), pero disminuye rápidamente al aumentar el pH, por estabilizarse el Fe^{3+} en forma de hidróxido. Se observa que en medio alcalino, el sistema se hace tan reductor, que el Fe(II), estable en medio ácido, es oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto o por el ambiental. Los agentes complejantes del Fe^{3+} , como son los aniones fluoruro, pirofosfato, oxalato, etc., hacen el sistema más reductor, circunstancia que se aprovecha para ciertas aplicaciones analíticas. Igualmente, en presencia de sustancias que formen complejos muy estables con el Fe^{2+} , como la o-fenantrolina, el sistema se vuelve más oxidante, lo que también es objeto de aplicaciones analíticas definidas. Las sales ferrosas son oxidadas a férricas en medio ácido por oxidantes energéticos como el $K_2Cr_2O_7$. El elemento se disuelve en ácidos no oxidantes diluidos con desprendimiento de hidrógeno.

Observando la figura 4 se prevé que en condiciones normales la especie más común es el Fe(II), a $pH > 9$ el hierro se oxida con bastante facilidad (aparece un precipitado coloidal de Fe(III), precipita como hidróxido, el hierro en estado de oxidación cero solo se obtiene en condiciones muy reductoras (en ausencia de oxígeno).

Además de los óxidos de hierro, también existen óxidos de metales mixtos en los que uno de los metales es el hierro, que poseen propiedades interesantes. A estos materiales magnetocerámicos se les conoce como ferritas, distinguiéndose dos clases: duras y blandas, refiriendo este término a sus propiedades magnéticas.

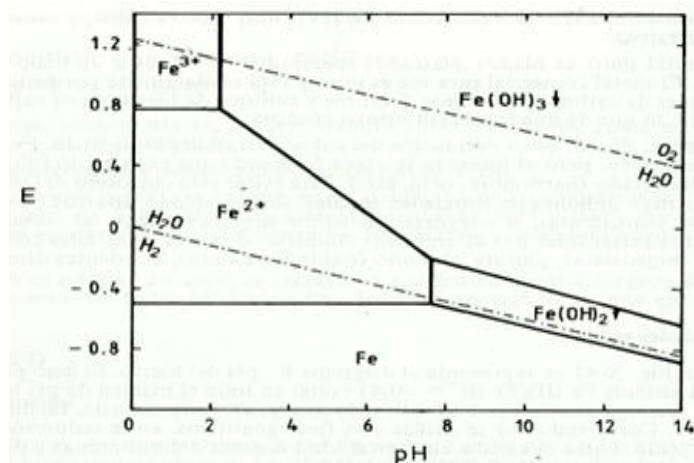


Figura 4: Diagrama de especiación del hierro

2.2.2 Cromo

La contaminación ambiental con cromo se debe principalmente a causas antropogénicas como resultado de ciertas actividades industriales, entre las que podemos citar galvanizados (inhibidores de corrosión), pinturas, tratamiento para la preservación de postes de madera, fungicidas, tintas, curtido de pieles, cerámicas, preservadores de telas, en la fabricación de explosivos, etc.

El cromo metálico carece de toxicidad, por ello se usa en gastronomía: utensilios de cocina, en medicina: instrumental de cirugía, etc. En cambio las especies de cromo (VI) y cromo (III) tienen diferentes biodisponibilidad y toxicidad en los seres humanos, y por esta razón, para preservar la salud de la población, se requiere de un estricto control de sus contenidos en muestras ambientales. Tanto es así que, mientras el cromo (III) es esencial para el ser humano puesto que participa en el metabolismo de la glucosa, los efectos tóxicos de los derivados del cromo (VI) están bien comprobados, principalmente se absorbe por vía respiratoria y secundariamente por vía digestiva o cutánea, la inhalación produce úlceras, dermatitis, etc.

En la Figura 5 se representa el diagrama de especiación del cromo (Burriel 2008) en el cual se deduce lo siguiente:

El Cr(II) es muy reductor en todo el margen de pH, es muy fácilmente oxidado a Cr(III), incluso por el oxígeno disuelto o el ambiental, por lo que apenas tiene existencia en medio acuoso.

El potencial del sistema Cr(VI)/Cr(III) depende del pH del medio. En el diagrama se observa como en medio suficientemente ácido, las sales de Cr(VI) y dicromatos son oxidantes energéticos que oxidan cuantitativamente al Fe(II).

A medida que el pH aumenta, el Cr(VI) se hace menos oxidante por lo que la utilización de cromatos como oxidantes en medios alcalinos es bastante restringida.

Por otra parte resulta más fácil oxidar Cr(III) a Cr(VI) en medio alcalino que en medio ácido.

Del papel biológico del cromo podemos destacar su participación en el metabolismo de lípidos y carbohidratos.

En el ámbito medioambiental, el cromo puede ser tóxico para las plantas en sus estados de oxidación más comunes, Cr (III) y Cr (VI). La posibilidad de toxicidad por cromo puede aumentar en suelos enmendados con lodos o aguas residuales ricas en cromo procedentes de industrias de tinte y de fabricación del bronce.

El cromo (VI) producido en las industrias es el más tóxico de todos ya que dicho elemento es altamente oxidante. Además el tratamiento de los residuos de Cr(VI) requiere altas presiones y temperaturas para eliminar su poder tóxico, reduciéndolo a Cr(III), lo cual requiere una inversión importante.

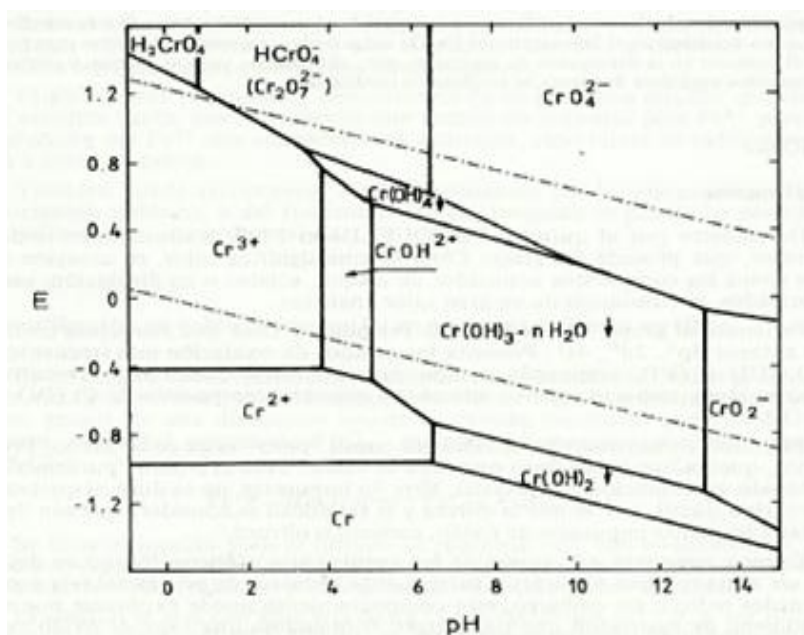


Figura 5: Diagrama de especiación del cromo.

2.3 Modelización de los procesos de equilibrio

Se ajustarán los tres materiales a un modelo tipo Langmuir, con el objetivo de determinar la cantidad máxima adsorbida por cada uno de ellos, para ello se representará la cantidad adsorbida frente a la concentración del metal en el equilibrio.

La modelización de los procesos de adsorción permite conocer parámetros de interés como la capacidad máxima de adsorción y la constante de equilibrio, así como las variables que afectan al proceso para su posterior optimización.

Para ello uno de los parámetros que es necesario conocer es la capacidad máxima de adsorción.

$$q = \frac{V([M_i] - [M_{eq}])}{m} \quad (1)$$

Siendo V el volumen de disolución que se pone en contacto con el material adsorbente, M_i es la concentración inicial del contaminante que se desea eliminar (mg/L), M_{eq} es la concentración del contaminante en el equilibrio (mg/L) y m la masa del adsorbente seco (g).

La descripción del equilibrio de los procesos de adsorción se realiza mediante isothermas, que consisten en la representación de la cantidad adsorbida (q) frente a la concentración del contaminante en el equilibrio. Esta relación se representa en el modelo de Langmuir.

2.3.1 Isotherma de Langmuir

Este tipo de isoterma es un modelo sencillo en el que la adsorción es considerada como un fenómeno químico. Aunque este modelo no permite obtener información sobre el mecanismo de adsorción, permite conocer su capacidad máxima en los distintos materiales adsorbentes y refleja el comportamiento típico del proceso de adsorción.

Para describir este proceso de adsorción, Langmuir utilizó un modelo simplificado de la superficie de un sólido, con las siguientes suposiciones.

- a) Superficie uniforme.
- b) No hay interacción entre moléculas adsorbidas.
- c) Número fijo de lugares de adsorción.
- d) Formación de monocapas.

Este modelo fue desarrollado inicialmente desde un punto de vista cinético, y estaba basado en la adsorción de gases sobre líquidos. (Laidler,1999). El equilibrio de adsorción puede representarse mediante la siguiente ecuación



Se supone que la sustancia contaminante (M) ocupa los sitios de adsorción de la superficie del sólido adsorbente (A), siendo AM el adsorbato en los sitios de adsorción con estequiometría 1:1, aplicando la Ley de Acción de Masas se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_{ads} = \frac{[AM]}{[A][M]} \quad (3)$$

Sabiendo que la concentración máxima de los sitios de adsorción $[A]_T$ viene dada por la siguiente ecuación:

$$[A]_T = [A] + [AM] \quad (4)$$

Al combinar las ecuaciones (3) y (4) se obtiene lo siguiente:

$$[AM] = [A]_T \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que q se define como la cantidad de especie adsorbida por unidad de adsorbente se llega a la siguiente expresión:

$$q = q_{m\acute{a}x} \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]} \quad (6)$$

En los estudios de adsorción es frecuente emplear además de la cantidad de contaminante adsorbida, el porcentaje de eliminación de dicho contaminante. Este porcentaje se calcula de la siguiente manera:

$$R(\%) = \frac{[M_i] - [M_{eq}]}{[M_i]_{eq}} \cdot 100 \quad (7)$$

3.PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

En este trabajo se han sintetizado los tres materiales, tal y como se detalla en la parte experimental, y que se muestran en las figuras 6, 7 y 8. Como resultado del proceso de optimización de estas síntesis se ha conseguido producir estos tres materiales de forma rápida y reproducible. Asimismo los materiales son mecánicamente estables y aptos para someterlos a los procesos de adsorción que se detallan a continuación sin que se vea modificada su estabilidad estructural.

3.1.1 Preparación de los geles

A lo largo de este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de diversos métodos de inmovilización mediante el uso de diferentes materiales, a continuación se enumeran estos materiales y el procedimiento aplicado para la obtención de los mismos.

1) Gel de sílice

Para la obtención del gel de sílice, fue necesaria la preparación de disoluciones acuosas de concentraciones 1,0M de silicato sódico, para ello se partió de silicato sódico comercial. Inicialmente se había probado con un rango de concentraciones que variaba entre 0,6 y 1,2M, pero se observó que las más adecuadas eran las de concentraciones arriba mencionadas, ya que se comprobó que con concentraciones muy bajas se obtenían geles muy frágiles y con concentraciones muy altas no se conseguía una distribución homogénea del material que se pretende reorganizar en el gel.

Una vez obtenidos los geles se estudió el tamaño de pastilla óptimo, para ello se creó una plantilla con perforaciones de diferentes tamaños, como se muestra en la figura a).

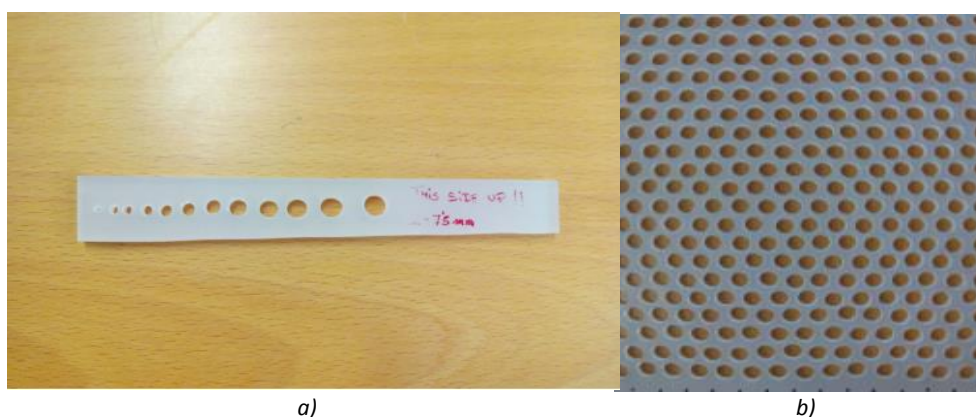
Tras obtener el tamaño de pastilla más adecuado, que resultó ser de 7,5 mm de diámetro se fabricó una plantilla con perforaciones del diámetro seleccionado (ver figura b)), para obtener las pastillas a mayor escala para su posterior uso.

El procedimiento a seguir para la obtención de las pastillas de silicato, es el siguiente:

Se mezcla 1 mL de agua desionizada con 1mL de una disolución de silicato sódico (Sigma Aldrich) y se agitó en un agitador orbital (ELMI, modelo Sky line Shaker DOS-20M) a 150rpm. Una vez mezclados, se añadió HCl 4M en cantidad necesaria para alcanzar un valor de pH igual a 7. A continuación se agitó y se vertió sobre una plantilla y se dejó en reposo hasta la formación total del gel. Una vez formado mediante una corriente de aire se extraen las pastillas y se refrigeran

en nevera durante 24h, ya que más tiempo provocaría que perdieran toda el agua contenida y no serían útiles. Después de las 24h se dejan sobre papel de filtro durante 24h más hasta la obtención de pastillas de pequeño tamaño.

Por otra parte se propuso una síntesis alternativa, para ello se mezcló 1mL de disolución de silicato sódico con 1 mL de un coloide de sílica (Ludox TM-50 de Aldrich), aumentando la cantidad de SiO₂ en disolución disminuyendo por tanto la cantidad necesaria de HCl. Y como consecuencia aumenta la dureza y la velocidad de formación de las pastillas.



En la Tabla 1 expuesta a continuación se observa lo siguiente:

Para el primer caso la formación sería muy lenta. Sin embargo en los dos últimos sería igual y muy rápida.

Disolución	silicato:agua:ludox (mL)	VHCl (μL)	Tiempo formación (min)
0,8M	1:1:0	≈95	5,5
1,0M	1:1:0	≈110	3
0,8M	1:0:1	<95	<<1
1,0M	1:0:1	<110	<<1

Tabla 1: Datos de las proporciones necesarias para la preparación de pastillas.

Las figuras 6 y 7 se muestran las pastillas obtenidas con el gel con ludox y agua respectivamente:



Figura 6: A la izquierda se muestran las pastillas de silicato+ludox en el centro las de silicato+ludox recubiertas de Fe²⁺ y a la derecha las de silicato+ludox recubiertas de Fe reducido.



Figura 7: A la izquierda se presentan las pastillas de silicato+agua, en el centro las de silicato+agua recubiertas de Fe^{2+} y a la derecha las de silicato+agua recubiertas de Fe reducido.

2) Perlas de alginato

Para la obtención de las perlas de alginato se prepararon dos disoluciones:

- a) 0,5g de ácido algínico en 25mL de agua.
- b) 250mL de una disolución 50mM de $CaCl_2$.

El proceso aplicado fue el siguiente, se dejó gotear el ácido algínico desde una jeringa sobre la disolución de $CaCl_2$ con agitación magnética constante. Se dejaron en agitación y tapados durante 24h.

Después de las 24h se lavan con agua desionizada hasta alcanzar $pH=7$ y se dejaron 24h en agitación.

En la figura 8 se muestran las diferentes perlas preparadas:



Figura 8: A la izquierda se muestran las perlas de alginato recubiertos con Fe^{2+} y a la derecha los perlas de alginato recubiertos de Fe reducido.

3.2 Método de medida para la determinación de Fe (II)

Para llevar a cabo la determinación del hierro (II), se utilizó un método colorimétrico. El componente responsable de la coloración es la 1-10 fenantrolina, la cual en presencia de hierro(II) forma un complejo de color anaranjado.

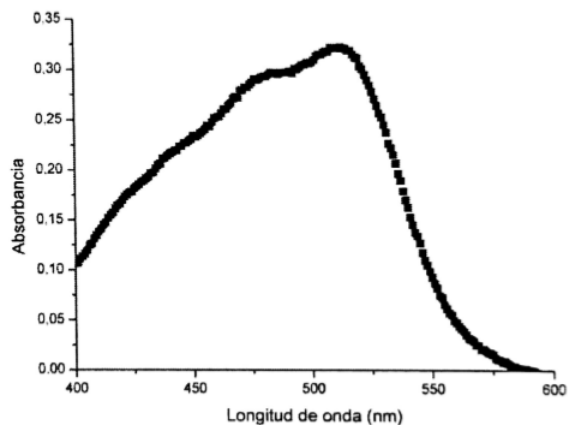


Figura 9: Espectro de absorción del complejo Fe(II)-fenantrolina.

Se determinó el máximo de absorbancia a una $\lambda=510\text{nm}$ para el hierro(II).

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Zuzi 4211/20. Para la medida de absorbancia se mezclaron alícuotas de muestra con 750 μL de 1-10 fenantrolina y 3mL de disolución tampón acético/acetato en un matraz de 10mL. Para conocer la relación existente entre la absorbancia y la concentración de hierro (II) se llevó a cabo un calibrado con distintos patrones de hierro de distintas concentraciones.

La o-fenantrolina forma con el Fe(II) un complejo coloreado formado por enlaces covalentes coordinados como se muestra en la figura 10.

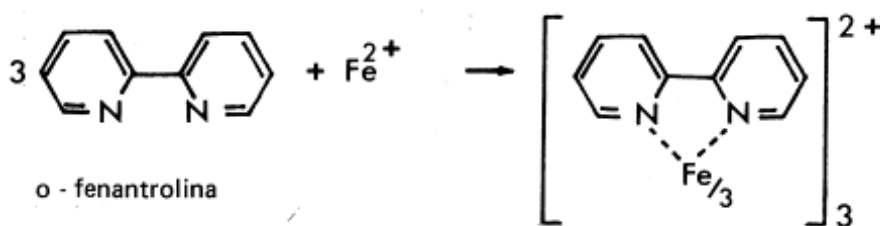


Figura 10: Reacción de la o-fenantrolina con el Fe^{2+} para dar el complejo coloreado.

En la figura 11 se muestra el calibrado del Fe^{2+} .

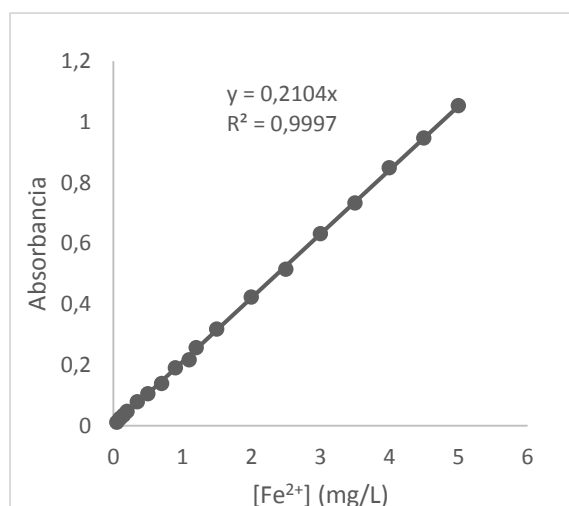


Figura 11: Comprobación de la linealidad de las disoluciones de hierro.

Se repitió el calibrado sucesivamente, comprobando que presenta una buena linealidad y gran reproducibilidad.

3.3 Método de medida para la determinación de Cr(VI).

Para llevar a cabo la determinación del Cr (VI), se utilizó un método colorimétrico. El componente responsable de la coloración es la 1-5 difenilcarbazida, la cual en presencia de cromo(VI) forma un complejo de color violeta.

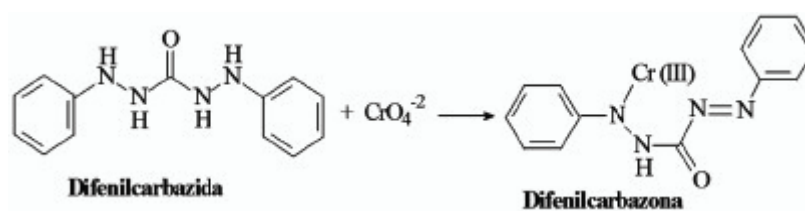


Figura 12: Esquema de formación del complejo de cromo.

Se determinó el máximo de absorción para el cromo(VI) a una $\lambda=540\text{nm}$.

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Zuzi 4211/20. Para la medida de absorbancia se mezclaron alícuotas de muestra con 0,5 mL de 1-5 difenilcarbazida de concentración 0,0206M y 1mL de H_2SO_4 de concentración 0,2M en un matraz de 25mL.

Se obtuvo el calibrado de las disoluciones de Cr(VI) seguidamente se muestra una tabla con los datos de preparación.

[Cr(VI)] (ppm)	V _{disolución de 5ppm de Cr(VI)} (mL)	V _{H₂SO₄} (mL)	V _{difenilcarbazida} (mL)	Absorbancia
0,1	0,5	1	0,5	0,087
0,2	1	1	0,5	0,162
0,3	1,5	1	0,5	0,253
0,4	2	1	0,5	0,334
0,5	2,5	1	0,5	0,415
0,6	3	1	0,5	0,501
0,7	3,5	1	0,5	0,570
0,8	4	1	0,5	0,658
0,9	4,5	1	0,5	0,761
1,0	5	1	0,5	0,816

Tabla 2: Calibrado disoluciones de cromo.

En la figura 13 se muestra el calibrado.

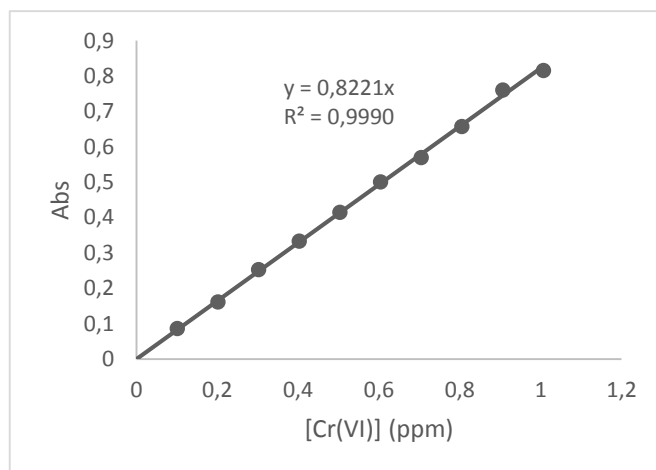


Figura 13: Calibrado Cr(VI-difenilcarbazida).

4.RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1 Adsorción de hierro

4.1.1 Barrido inicial de materiales

Se han obtenido datos de adsorción de hierro(II) con tres materiales diferentes. Para ello se realizaron pruebas con una concentración de hierro (II) de 10, 70 y 150 mg/L.

Material	% Eliminación		
	[Fe(II)] (10mg/L)	[Fe(II)] (70mg/L)	[Fe(II)] (150mg/L)
Alginato	26,9	26,2	13,3
Silicato + Ludox	97,0	36,3	17,7
Silicato	96,7	54,7	25,4

Tabla 3: Porcentajes de eliminación de los tres materiales para diferentes concentraciones de Fe(II).

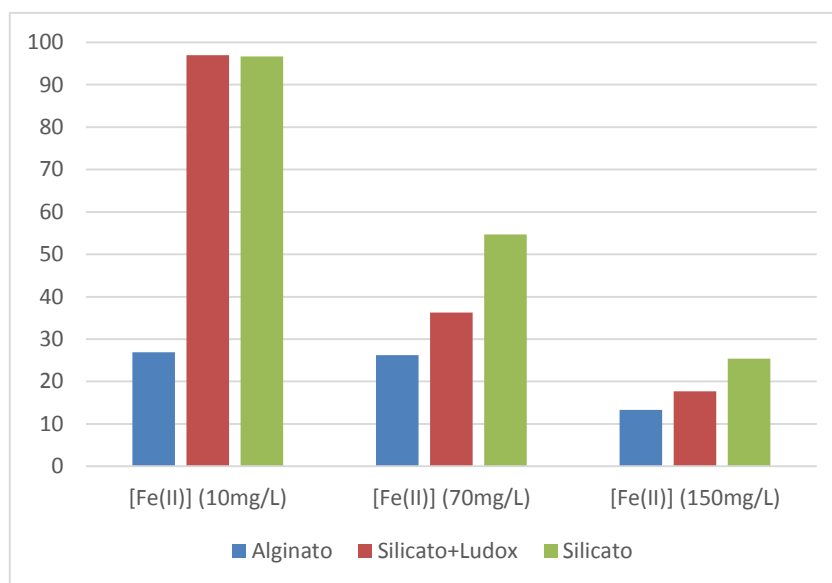


Figura 14: Representación de los porcentajes de eliminación de los diferentes materiales (25°C y pH entre 5-6).

4.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción permiten determinar la afinidad que existe entre el adsorbente y el adsorbato (especie química que resulta adsorbida sobre la superficie del material), al igual que la distribución entre la fase acuosa y fase sólida.

Las isotermas resultan de representar q_{ads} (que representa la cantidad de adsorbato presente en la interfase en equilibrio), frente a la concentración del adsorbato en el equilibrio.

En las siguientes representaciones se ajustan los datos obtenidos en el proceso de adsorción del Fe(II) sobre los tres tipos de materiales soporte:

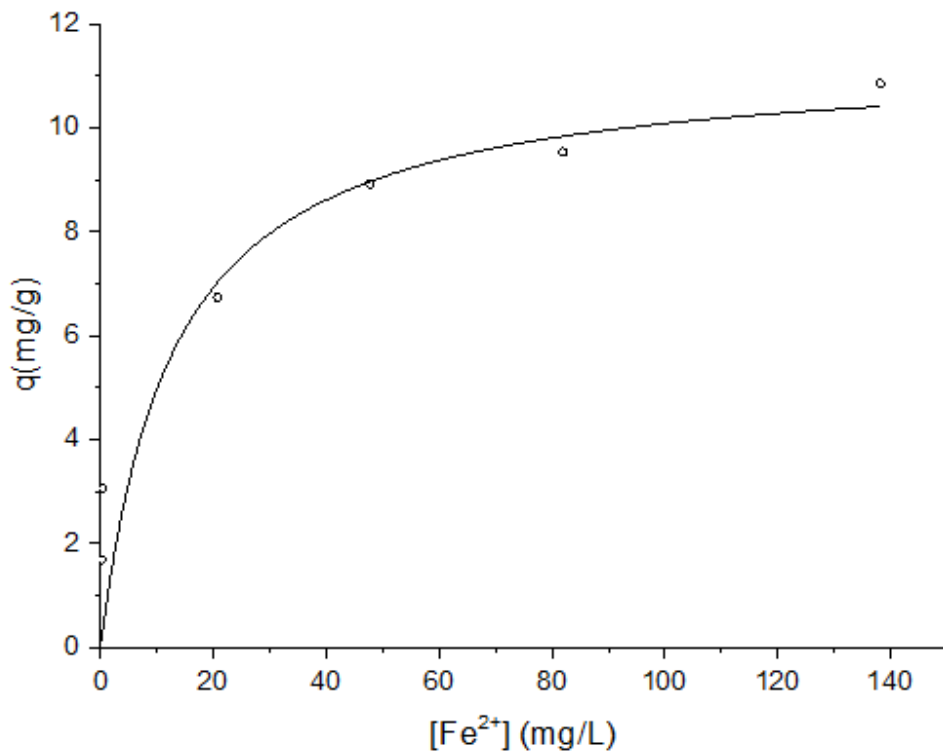


Figura 15: Isoterma de adsorción de hierro empleando pastillas de silicato 1,0M +Ludox
(1g silicato+Ludox, 40mL disolución de Fe²⁺, siendo el pH de la disolución entre 5 y 6.)

Se muestran en las tabla 4, 5 y 6 los resultados del ajuste a la isoterma de Langmuir de los tres materiales emplead

Modelo	Langmuir	
Ecuación	$q = q_{m\acute{a}x} \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]}$	
Reducción de Chi cuadrado	2,66966	
Ajuste r cuadrado	0,80506	
B	Valor	Error Estándar
qmáx	11	2
k	0,08	0,07

Tabla 4: Ajuste al modelo de Langmuir para silicatos 1,0M + Ludox

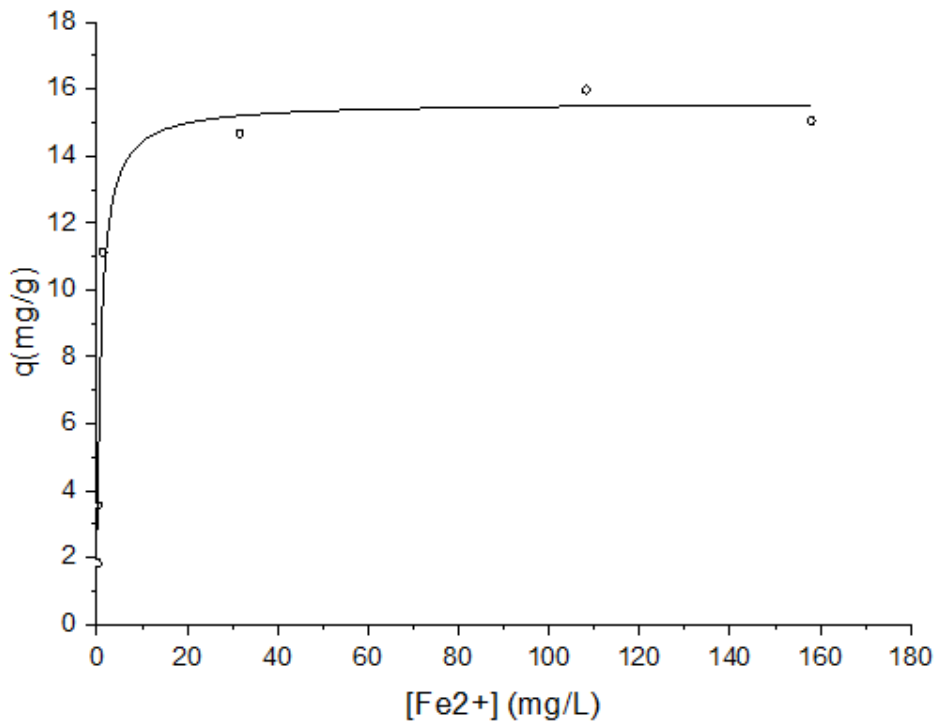


Figura 16: Isotherma de adsorción de hierro empleando pastillas de silicato 1,0M con agua

(1g silicato, 40mL de disolución de Fe²⁺, siendo el pH de la disolución entre 5 y 6.)

Modelo	Langmuir	
Ecuación	$q = q_{m\acute{a}x} \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]}$	
Reducción Chi cuadrado	1,21996	
Ajuste r cuadrado	0,96819	
B	Valor	Error Estándar
qmáx	16	0,66
k	1,22	0,27

Tabla 5: Ajuste al modelo de Langmuir para silicato 1,0M

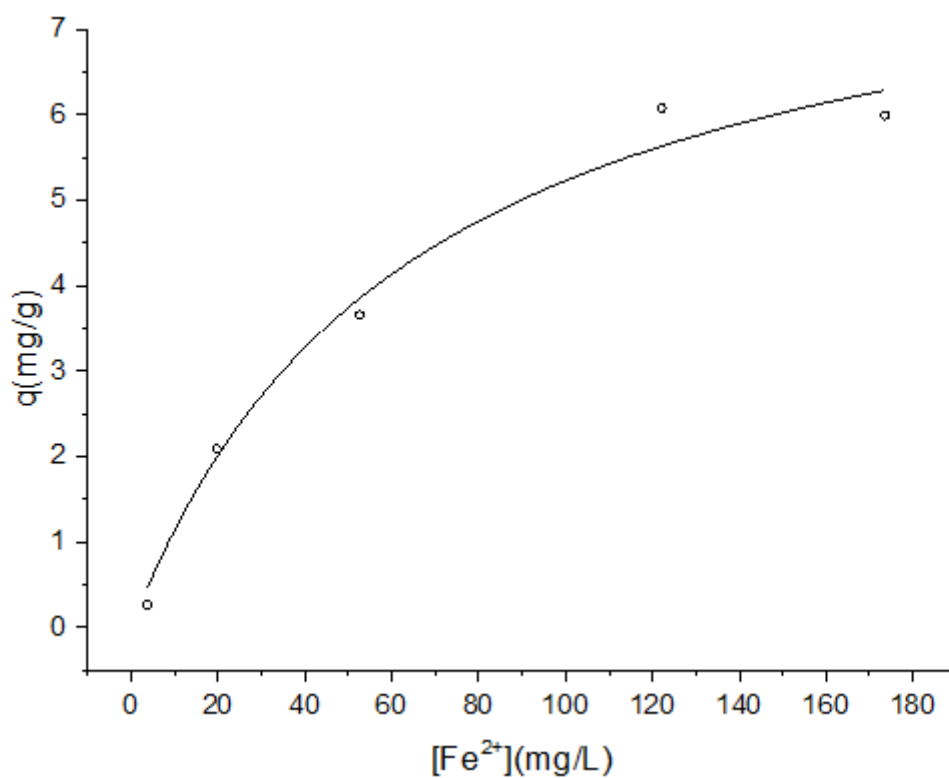


Figura 17: Isotherma de adsorción de hierro empleando perlas de alginato

(1g alginato, 40mL de disolución de Fe²⁺, siendo el pH de la disolución entre 5 y 6.)

Modelo	Langmuir	
Ecuación	$q = q_{m\acute{a}x} \frac{K_{ads}[M]}{1 + K_{ads}[M]}$	
Reducción de Chi cuadrado	0,12267	
Ajuste r cuadrado	0,98059	
B	Valor	Error Estándar
q _{máx}	9	0,95
k	0,015	0,004

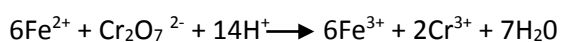
Tabla 6: Ajuste al modelo de Langmuir para alginato..

4.3 Eliminación de Cr(VI)

4.3.1 Eliminación de Cr(VI) con Fe(II) inmovilizado en diversos materiales soporte.

Como se mencionó anteriormente el Cr(VI) es un contaminante muy perjudicial para el medio ambiente por lo que, el estudio que se ha realizado se centra en la eliminación de este de disoluciones acuosas empleando materiales de bajo coste con Fe(II) inmovilizado en los materiales.

A continuación se procedió a la eliminación del Cr(VI) empleando pastillas y perlas recubiertas de Fe(II), cuya función es reducir el Cr(VI) a Cr(III), que es mucho menos contaminante, a este proceso se le conoce como proceso Cenkin (1985), el proceso de reacción es el siguiente:



$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = -0,77\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{res}} = +0,56\text{V};$$

Siendo $\Delta G = -nFE^\circ < 0$. Es termodinámicamente favorable.

Para ello se determinó el Cr(VI) en disolución mediante el mismo método colorimétrico expuesto con anterioridad.

Experimentalmente no existe ninguna evidencia que ratifique que el Cr(VI) se redujera a Cr(III), dado que no se ha podido medir el Cr total en disolución, aún así se observa una disminución considerable en la concentración de Cr(VI), lo cual lleva a pensar que por lo menos parte sino todo el Cr(VI) se redujo a Cr(III).

Para la eliminación de Cr(VI) se pusieron en contacto los materiales con una disolución de Cr(VI) de 1ppm, manteniéndolo en agitación durante 24h.

Seguidamente se determinó el Cr(VI) en disolución mediante el método colorimétrico expuesto con anterioridad.

En la tabla 7 se muestran los datos referidos a adsorción y porcentajes de eliminación de Cr(VI).

Material	q_{ads} (mg/g)	% Eliminación
Silicato + Ludox	0,108	28,1
Silicato	0,425	52,9
Alginato	0,778	97,0

Tabla 7: Datos de cantidad adsorbida y porcentajes de eliminación de 1ppm de Cr(VI) (pH entre 5 y 6) de los diferentes materiales recubiertos con Fe(II).

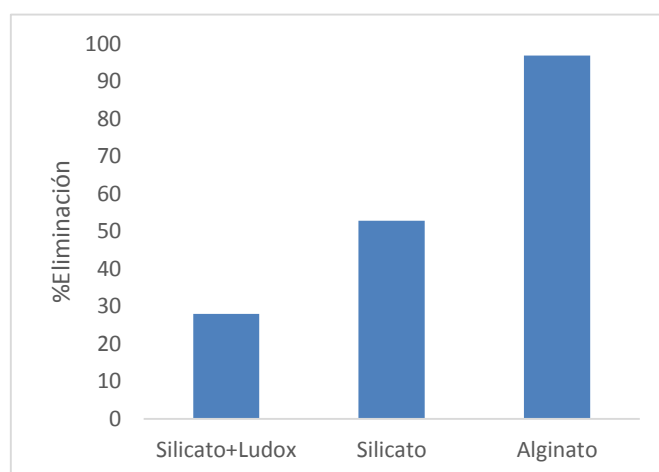


Figura 18: Porcentajes de eliminación de 1ppm de Cr(VI) de los diferentes materiales recubiertos con Fe(II).

Material	q_{ads} (mg/g)	% Eliminación
Silicato + Ludox	0,402	19,8
Silicato	1,53	38,0
Alginato	3,86	98,9

Tabla 8: Datos de cantidad adsorbida y porcentajes de eliminación de 5ppm de Cr(VI) de los diferentes materiales recubiertos con Fe(II).

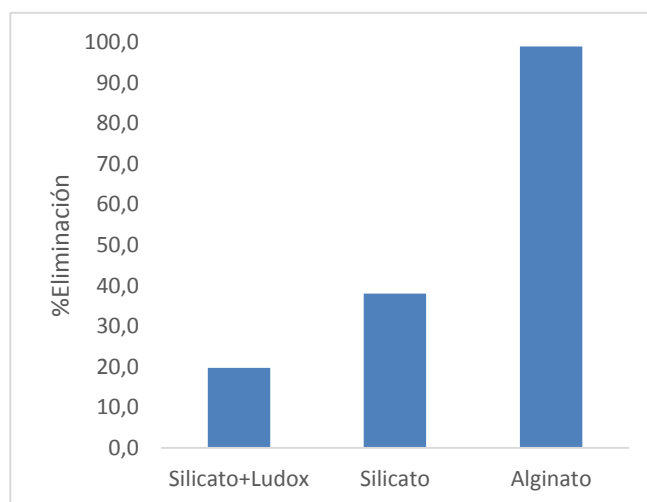


Figura 19: Porcentajes de eliminación de 5 ppm de Cr(VI) de los diferentes materiales recubiertos con Fe(II).

Finalmente se realizaron pruebas con los distintos materiales para comprobar su capacidad de eliminación en ciclos sucesivos con disoluciones de Cr(VI), para ello entre ciclos se lavaron

superficialmente con agua desionizada los diferentes materiales, sometiéndolos seguidamente a un proceso de secado al aire para su posterior uso en un nuevo ciclo.

En la figura 20 se muestran los resultados obtenidos:

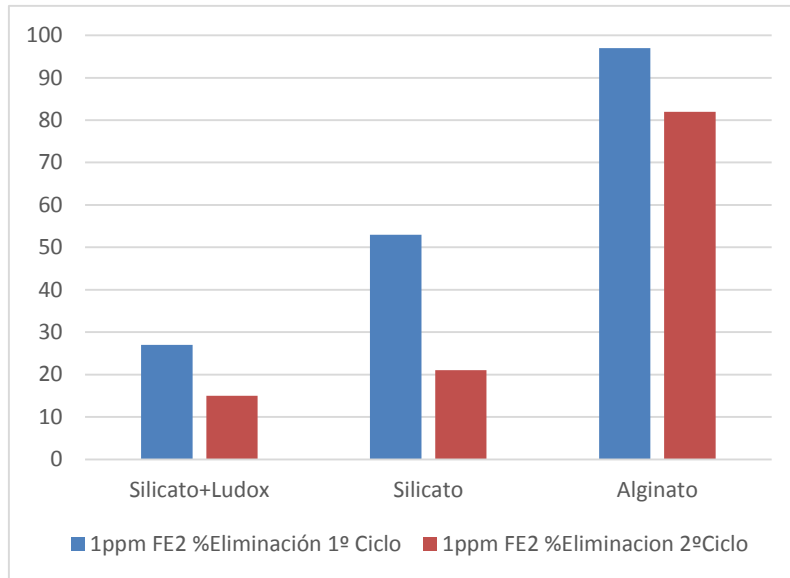


Figura 20: Comparativa de los porcentajes de eliminación de Cr(VI) al tratar una disolución de Cr(VI) de 1ppm con los tres tipos de materiales que contienen Fe(II) adsorbido en su superficie.

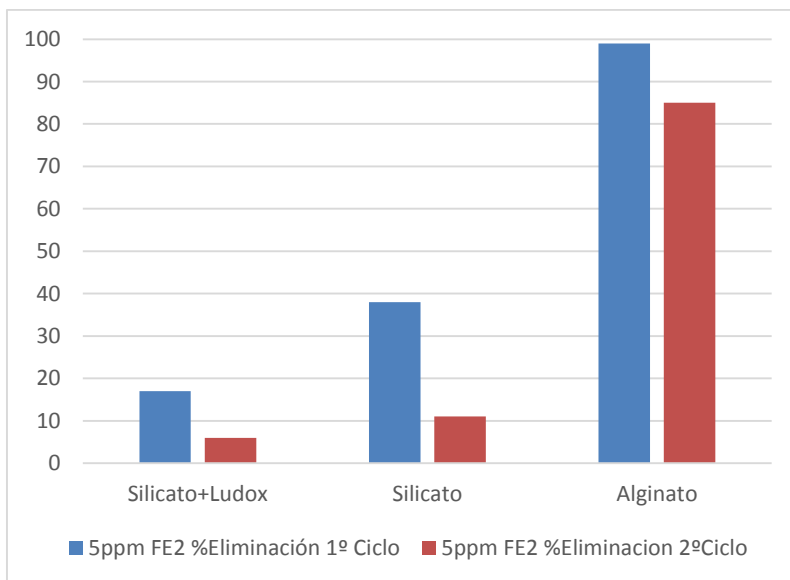


Figura 21: Comparativa de los porcentajes de eliminación de Cr(VI) al tratar una disolución de Cr(VI) de 5ppm con los tres tipos de materiales que contienen Fe(II) adsorbido en su superficie.

Se observa una gran reducción en el porcentaje de eliminación al pasar del 1º al 2º ciclo para el silicato y el silicato+Ludox, por el contrario en el caso del alginato el porcentaje de eliminación se mantiene elevado, lo cual demuestra su posible utilización en ciclos sucesivos.

4.3.2 Eliminación de Cr(VI) con Fe reducido inmovilizado en diversos materiales soporte.

Como alternativa al Fe(II), se ha empleado hierro reducido en la eliminación de Cr(VI). Para ello se trataron los distintos materiales de Fe(II) con un extracto de eucalipto que contiene sustancias antioxidantes con polifenoles con capacidad para reducción. El proceso de reducción es muy rápido y se observa por un claro cambio de color de naranja a negro de los diferentes materiales. Los materiales con hierro reducido se muestran en las figuras 6,7 y 8.

En la figura 22 se muestra el porcentaje de eliminación de Cr(VI) empleando los diferentes materiales soporte con hierro reducido adsorbido en su superficie.

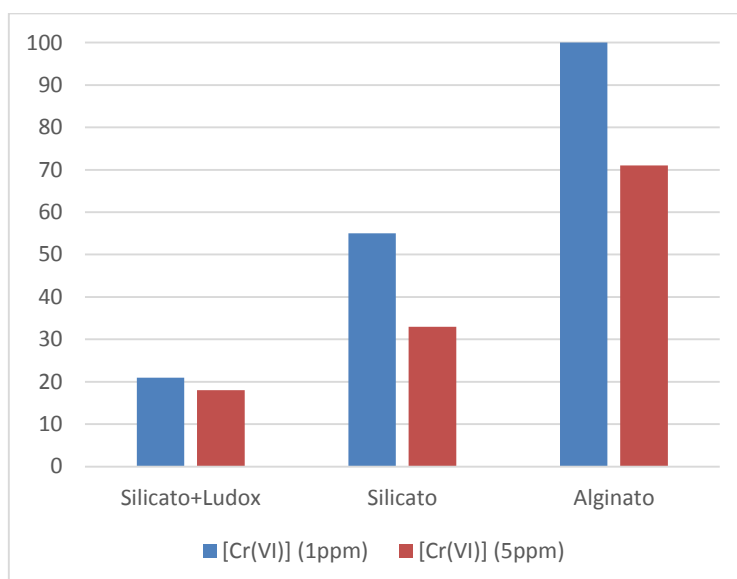


Figura 22: Comparativa de los porcentajes de eliminación de los diferentes materiales con Fe(II) adsorbido para disoluciones de Cr(VI) de 1 y 5 ppm.

4.3.3 Comparativa del porcentaje de eliminación según el empleo de materiales con Fe(II) o Fe reducido adsorbido en su superficie.

En la figura 23 se muestra la comparativa según se emplee Fe(II) o Fe reducido adsorbido en los diferentes materiales para la eliminación de Cr(VI).

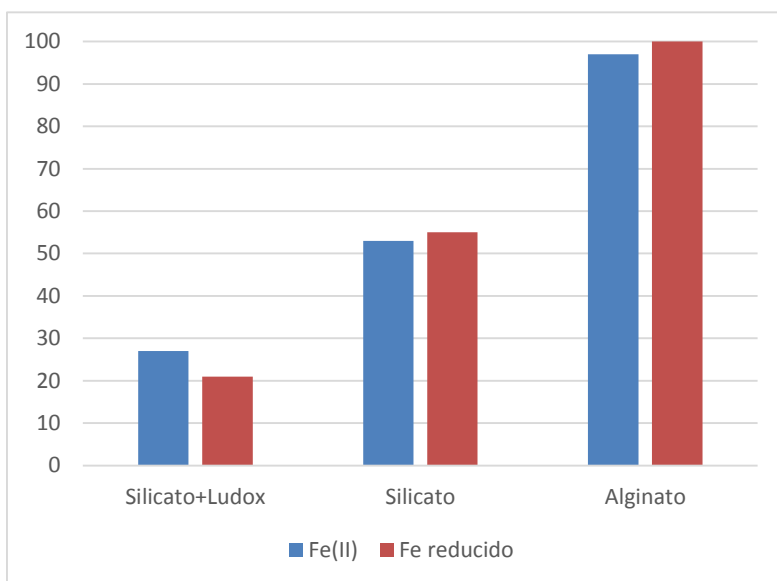


Figura 23: Porcentajes de eliminación de Cr(VI) de 1ppm para los diferentes materiales empleando Fe(II) y Fe reducido.

Para ninguno de los tres materiales se aprecia una diferencia significativa en los porcentajes de eliminación por lo que se concluye que el reducir el hierro no afecta en la eliminación de Cr(VI).

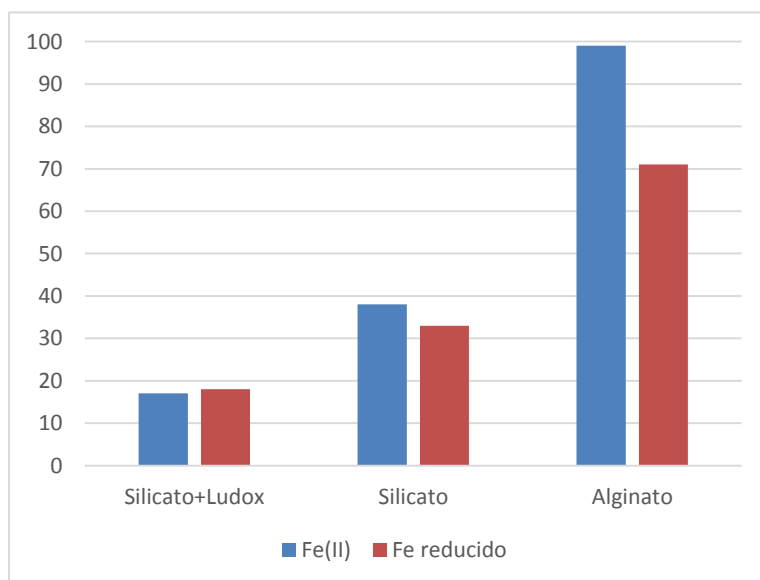


Figura 24: Porcentajes de eliminación de Cr(VI) de 5ppm para los diferentes materiales empleando Fe(II) y Fe reducido.

4.4 Cinéticas de los materiales en la eliminación de Cr(VI).

Se estudió la eliminación de Cr(VI) con los diferentes materiales, para ello se determinó como variaba la concentración de cromo(VI) con el paso del tiempo, obteniéndose, para el caso de silicato+ludox recubierto con hierro(II), lo siguiente:

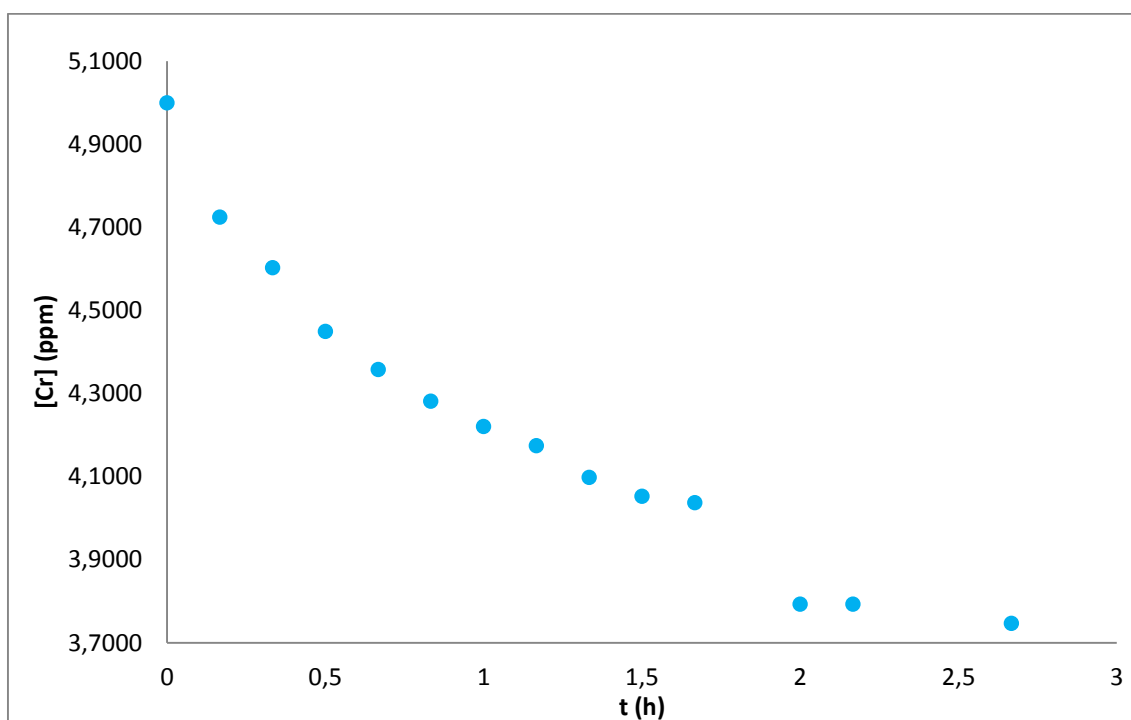


Figura 25: Variación de la concentración de cromo(VI) ([Cr(VI)]=5ppm, pH=5-6, T=25°C) con el tiempo, empleando pastillas desilicato+ludox recubiertas con Fe(II).

Al emplear las pastillas de silicato+ludox para la eliminación de Cr(VI) se observó que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 2 horas.

Se repitió el proceso para las pastillas de silicato recubiertas por hierro(II), obteniéndose:

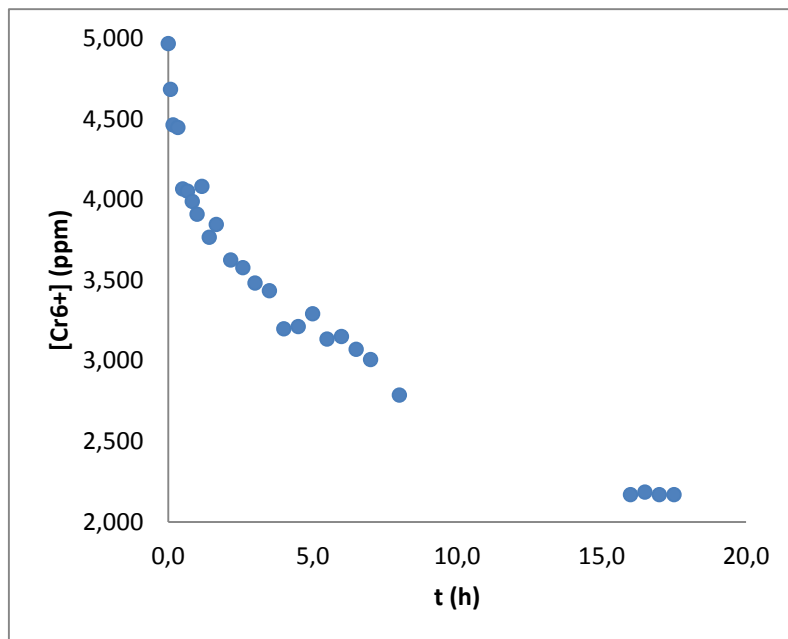


Figura 26: Variación de la concentración de cromo(VI) ($[Cr(VI)]=5ppm$, $pH=5-6$, $T=25^{\circ}C$) con el tiempo, empleando pastillas de silicato+ludox recubiertas con $Fe(II)$.

Al utilizar pastillas de silicato para la eliminación de $Cr(VI)$ se observó que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 15 horas.

Finalmente también se realizó el estudio para los beads de alginato recubiertos de hierro (II), obteniéndose:

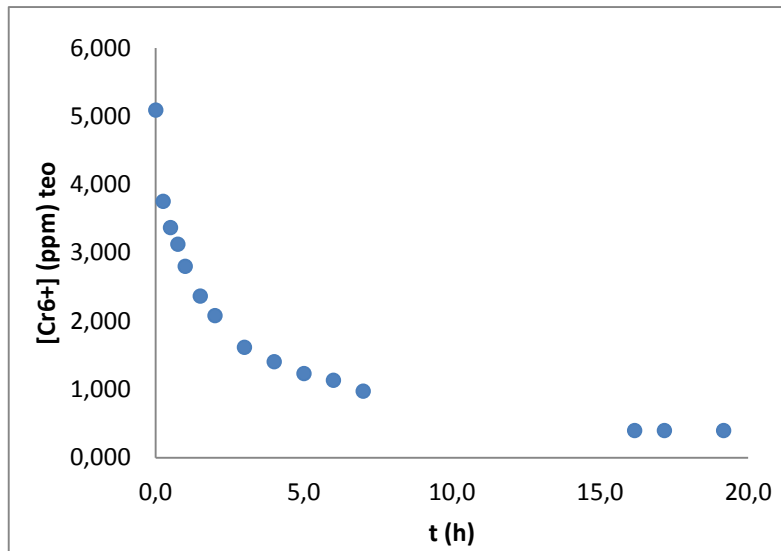


Figura 27: Variación de la concentración de cromo(VI) ($[Cr(VI)]=5ppm$, $pH=5-6$, $T=25^{\circ}C$) con el tiempo, empleando beads de alginato recubiertos de $Fe(II)$.

Al emplear las perlas de alginato para la eliminación de $Cr(VI)$ se observó que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 15 horas.

5.CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

El estudio de adsorción realizado sobre diferentes materiales de bajo coste muestra la buena capacidad que dichos materiales tienen para eliminar el Fe(II) en disoluciones acuosas.

Estos materiales con Fe(II) adsorbido mostraron una gran capacidad de eliminación de Cr(VI) presente en medio acuoso.

La aplicación de métodos de inmovilización permite la obtención de materiales con gran estabilidad y además facilita su posterior separación del medio.

Los porcentajes de eliminación de Cr(VI) en ciclos sucesivos demuestran que su capacidad de eliminación no disminuye de manera drástica, por ello los diferentes materiales de bajo coste pueden ser reutilizados en al menos un par de ocasiones.

Finalmente se concluye que los materiales de bajo coste, son una alternativa clara frente a los métodos convencionales, ya que aunque estos últimos presenten una mayor capacidad en la eliminación de contaminantes, los materiales de bajo coste presentan la ventaja de que son reutilizables, más económicos y respetuosos con el medio ambiente.

5. CONCLUSIONS

The study conducted on different adsorption inexpensive materials showing good ability to remove such materials are the Fe (II) in aqueous solutions.

These materials with Fe (II) adsorbed showed high removal capacity of Cr (VI) present in the aqueous medium.

The application of restraints allows obtaining materials with high stability and facilitates subsequent separation medium.

The removal rates of Cr (VI) in successive cycles show that removal capacity does not decrease dramatically, therefore different cheap materials can be reused in at least a couple of times.

Finally it is concluded that the low-cost materials are a clear alternative to the conventional methods, because although these latter provide greater capacity in removing contaminants, low-cost materials have the advantage of being reusable, cheaper and respectful of the environment.

6.BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

Referencias

- [1] C.Depagne, C. Roux, T. Coradin, How to design cell-based biosensors using the sol-gel process, *Anal Bioanal Chem. Soc.*, **2011**, 400, 956-976.
- [2] B.Douglas, Conceptos y Modelos de Química Inorgánica, Reverté, *Barcelona, España*, **1994**.
- [3] F.Burriel, Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, *España*, **2008**.
- [4] F.Bautista, Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados, Universidad Autónoma del Yucatán, *México*, **1999**.
- [5] J.Diez, Fitocorrección de suelos contaminados con metales pesados, USC, Tesis Doctoral, *España*.
- [6] J.Ramos, Estudio de la cotaminación por metales pesados y otros, Universidad Almería, *Tesis Doctoral, España*.
- [7] J. Nuñez, Fundamentos de Edafología, UNED, *España*.
- [8] J.Boatella, Química y Bioquímica de los Alimentos II, Universidad de Barcelona, *España*, **2004**.
- [9] J. Oliveira, Estudio de la bioadsorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Tesis de Universidad, Lima, Perú, **2003**.
- [10] K.Laidler, Physical Chemistry, Houghton Nifflin, Boston, New York, **1999**.
- [11] L.Rojas, Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el método sol-gel, UNED, *España*.
- [12] R.Petrucci, Química General, Pearson Education, *España*, **2003**.
- [13] G.Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, Pearson Education, *México*, **2000**.
- [14] Remington, The Science and Practice of Pharmacy, Medica Pnamericana, Buenos Aires, Argentina, **2003**.
- [15] C.Romero, Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina.
- [16] R.Carrillo, Criterios fundamentales para resolver problemas de resistencia de materiales, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina.
- [17] B.Volesky, Sorption and biosorption, BV Sorbex, St. Lambert, Quebec, **2003**.

