



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado presentada por

DAVID GÓMEZ CARNOTA

***PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS
FUNCIONALIZADOS CON HIERRO PARA SU EMPLEO EN
PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN***

***PREPARACIÓN DE MATERIAIS HÍBRIDOS
FUNCIONALIZADOS CON FERRO PARA O SEU USO EN
PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN***

***PREPARATION OF IRON-FUNCTIONIALIZED HYBRIDE
MATERIALS FOR DECONTAMINATION.***

Directores: Roberto Herrero Rodríguez

José Luis Barriada Pereira

Curso: 2018/2019 – Convocatoria: *Junio*

Agradecimientos.

A mis directores de TFG. A Roberto Herrero, por su paciencia, sus consejos y orientación a la hora de llevar a cabo este proyecto; así como su maravillosa memoria que tanto me recuerda a la mía. A José Luis Barriada, por ayudarme a evitar los desastres, y por toda la orientación proporcionada para que este trabajo tuviese buen aspecto.

A Teresa Vilariño, por aguantar tantas quejas y lamentos a lo largo de mis años de carrera; y por tener siempre una sonrisa y un consejo a mano para todo el que lo quiera.

A los miembros del grupo investigador METMED., del laboratorio de Química Física, por estar dispuestos a echar una mano siempre que es necesario

Y por último, a mi familia y mis compañeros de carrera, por ayudarme a levantarme cada vez que tropezaba o me hundía durante estos cuatro años.

Índice

Resumen.....	1
Resumo.....	2
Abstract.....	3
Cronograma.....	4
1. Objetivos.....	5
2. Introducción y antecedentes bibliográficos.....	6
2.1. Desarrollo de nuevas técnicas de descontaminación: Adsorción.....	6
2.2. Hierro.....	7
2.2.1. Propiedades redox.....	7
2.3. Cromo.....	8
2.4. Equilibrios de adsorción.....	9
3. Parte experimental.....	11
3.1. Obtención de las pastillas de gel de sílice polimerizado (GSP).....	11
3.2. Estudio de la adsorción de Fe (II) sobre GSP.....	11
3.2.1. Calibrado Fe(II).....	11
3.2.2. Isoterma de Adsorción de Fe (II) con GSP.....	13
3.2.3. Cinética de adsorción de Fe(II) con GSP.....	14
3.2.4. Influencia del pH en la adsorción de Fe(II) sobre GSP.....	14
3.3. Preparación de las pastillas de gel de sílice polimerizado cargadas con Fe (II) (GSP-Fe(II)).....	14
3.4. Estudio de la reducción-adsorción de Cr con GSP-Fe(II) y GSP-Fe(0).....	15
3.4.1. Calibrados de Cr(VI) y Cr total.....	15
3.4.2. Efecto del pH en la adsorción de Cr(VI) empleando GSP- Fe(II).....	17
3.4.3. Preparación de pastillas de gel de sílice polimerizado cargadas con Fe(0) (GSP-Fe(0)).....	18
3.4.4. Influencia del pH en la adsorción de Cr(VI) empleando GSP-Fe(0).....	19
3.4.5. Efecto de la dosis de GSP-Fe(0) en la adsorción.....	19
3.4.6. Cinética de reacción de Cr(VI) con GSP-Fe(0).....	19

3.4.7.	Estudio de eliminación de Cr(VI) con GSP-Fe(0).....	19
3.4.8.	Isoterma de adsorción de Cr(III) con GSP-Fe(0).....	20
4.	Resultados y discusión.	21
4.1.	Estudios sobre la adsorción del Fe sobre GSP.....	21
4.1.1.	Cinética de adsorción de Fe(II) sobre GSP.....	21
4.1.2.	Isoterma de adsorción de Fe(II) sobre GSP.....	22
4.1.3.	Influencia del pH en la adsorción de Fe(II) sobre GSP.	24
4.1.4.	Control del peso en el proceso de carga con Fe(II).....	25
4.2.	Estudios de reducción y eliminación de Cr(VI) con GSP-Fe(II) y GSP-Fe(0).26	
4.2.1.	Dependencia de la adsorción de Cr(VI) sobre GSP-Fe(II) con el pH.	27
4.2.2.	Dependencia de la adsorción de Cr(VI) sobre GSP-Fe(0) con el pH. ...	28
4.2.3.	Efecto de la dosis de GSP-Fe(0) en la eliminación de Cr(VI).....	29
4.2.4.	Cinética de eliminación de Cr(VI) a pH 1 con GSP-Fe(0).....	30
4.2.5.	Estudio de eliminación de Cr(VI) a pH 1 con GSP-Fe(0).	32
4.2.6.	Isoterma de adsorción de Cr(III) a distintos pH sobre GSP-Fe(0).	37
5.	Conclusiones.	42
6.	Bibliografía.....	44

Resumen.

Debido a los problemas medioambientales de nuestra sociedad, y a la mayor concienciación por parte de la población de lo que estos atañen, se ha incrementado en los últimos años la búsqueda de nuevos métodos de descontaminación más eficaces y de menor coste, como son los métodos basados en la adsorción.

En este estudio se ha realizado la síntesis de un material compuesto de bajo coste, inmovilizando hierro en pequeñas pastillas de gel de sílice polimerizado, de aproximadamente 3 milímetros de diámetro y 1 milímetro de espesor, para su uso en procesos de descontaminación. Se ha optimizado el proceso de adsorción mediante isotermas de adsorción, cinética de reacción e influencia de pH en la adsorción, obteniéndose un máximo de adsorción de iones ferroso (Fe(II)) en la pastilla de gel de sílice de 9,54 mg/g. El proceso de adsorción es relativamente lento, alcanzándose el equilibrio en 24 horas.

Una vez sintetizado el material, fue sometido a un tratamiento en medio reductor para la reducción del Fe(II) retenido a Fe(0) . Posteriormente, se probó su eficacia en la eliminación de Cr(VI) y Cr(III) mediante estudios de influencia de pH, efecto de la dosis de adsorbente en la eliminación, cinética de reacción e isotermas de adsorción. Los resultados obtenidos fueron buenos para la eliminación del estado hexavalente (9,94 mmol Cr(VI) /g), y aceptables para la eliminación de Cr(III) (0,17 mmol Cr(III) /g). Con la cinética de adsorción se comprueba que el proceso de eliminación de Cr(VI) es muy rápido, alcanzándose el equilibrio en menos de 3 horas.

Palabras clave: Adsorción, eliminación, reducción, sílice, hierro, cromo, isoterma, cinética, pH

Resumo.

Debido aos problemas ambientais da nosa sociedade, e á maior concienciación da poboación do que estes representan, nos últimos anos incrementouse a procura de novos métodos de descontaminación, máis eficaces e de menor custo, como son os métodos baseados na adsorción.

Neste estudo realizouse a síntese dun material composto de baixo custo, inmovilizando ferro en pequenos gránulos de xel de sílice polimerizado, de aproximadamente 3 milímetros de diámetro e 1 milímetro de espesor, para o seu uso en procesos de descontaminación. O proceso de adsorción optimizouse mediante isothermas de adsorción, cinética de reacción e influencia do pH sobre a adsorción, obtendo un máximo de adsorción de ions ferrosos (Fe(II)) no gránulo de xel de sílice de 9,54 mg/g. O proceso de adsorción é relativamente lento, acadando o equilibrio en 24 horas.

Unha vez que o material foi sintetizado, someteuse a un tratamento en medio redutor para a redución do Fe(II) retido a Fe(0). A súa eficacia foi probada, posteriormente, na eliminación de Cr(VI) e Cr(III) a través de estudos de influencia do pH, efecto da dose de adsorbente na eliminación, cinética de reacción e isothermas de adsorción. Obtivéronse bos resultados para a eliminación do estado hexavalente (9,94 mmol Cr(VI)/g), e aceptables para a eliminación de Cr(III) (0,17 mmol Cr(III)/g). A cinética de adsorción verificou que o proceso de eliminación de Cr(VI) é moi rápido, acadando o equilibrio en menos de 3 horas.

Palabras clave: Adsorción, eliminación, redución, sílice, ferro, cromo, isoterma, cinética, pH

Abstract.

Due to the environmental problems of our society and the greater awareness from the population, the search of new methods of decontamination, more effective and cheaper, has increased in the recent years, such as methods based on adsorption.

The adsorption process has been optimized by means of adsorption isotherms, reaction kinetics and influence of pH on adsorption, obtaining a maximum adsorption of ferrous ions (Fe(II)) in the silica gel tablet of 9,54 mg/g. The adsorption process is relatively slow, reaching equilibrium in 24 hours.

Once the material has been synthesized, it was submitted to a treatment in reducing medium for the reduction of Fe(II) retained to Fe(0). Its effectiveness was subsequently tested in the elimination of Cr(VI) and Cr(III) by means of studies of influence of pH, effect of the adsorbent dose in the elimination, reaction kinetics and adsorption isotherms. The results obtained were good for the elimination of the hexavalent state (9.94 mmol Cr(VI)/g), and acceptable for the elimination of Cr(III) (0.17 mmol Cr(III)/g). Adsorption kinetics verified that the Cr(VI) removal process is very fast, reaching equilibrium in less than 3 hours.

Keywords: Adsorption, elimination, reduction, silica, iron, chromium, isotherm, kinetics, pH.

1. Objetivos.

Objetivo general.

El objetivo general de este estudio es el desarrollo de un material de bajo coste para la eliminación de iones cromato en disolución, basado en la tecnología de adsorción/reducción.

Objetivos específicos.

- Síntesis de un material compuesto de bajo coste capaz, de eliminar iones cromato en disolución. El material sintetizado serán pastillas de silicato de, aproximadamente, 3 mm de diámetro por 1 mm de espesor funcionalizadas con iones ferroso (Fe(II)).
- Reducción del Fe(II) a Fe(0) mediante el empleo de reductores naturales obtenidos a partir de extractos de plantas.
- Estudio del comportamiento fisicoquímico del proceso de eliminación de iones cromato. Para ello se realizarán:
 - Cinéticas
 - Dependencias del pH
 - Isotermas de adsorción
 - Etc.

2. Introducción y antecedentes bibliográficos.

2.1. Desarrollo de nuevas técnicas de descontaminación: Adsorción.

Desde el siglo pasado, la industria ha sufrido una gran expansión. Si bien esto es necesario para poder mantener el nivel de vida de la sociedad actual, también acarrea un gran problema: en la mayor parte de los procesos de fabricación se genera una gran cantidad de residuos que son perjudiciales para el medio ambiente y para las personas. En las últimas décadas se ha incrementado en gran medida la concienciación sobre los peligros que estos residuos representan; por lo que su tratamiento y eliminación se ha vuelto una prioridad.

Tradicionalmente, se han empleado técnicas como la precipitación para el tratamiento de los residuos industriales; sin embargo, este tipo de técnicas son poco efectivas cuando se deben eliminar grandes cantidades de contaminantes (ya que los costes son muy elevados) o cuando los contaminantes se encuentran a niveles traza. Para poder superar estos problemas, se están estudiando nuevos métodos más eficaces y baratos que los tradicionales.

En este trabajo se pone en práctica uno de estos métodos: la adsorción empleando materiales sintetizados de bajo coste.

Este tipo de proceso consiste en la retención de los contaminantes en la superficie de los sólidos que se usan como adsorbentes. Materiales de bajo coste, como la biomasa marina, ya han sido estudiados en la eliminación de metales pesados como cromo¹, arsénico², mercurio³, cadmio⁴, etc. Materiales considerados residuos alimentarios, como son los posos de té o de café, también han dado buenos resultados en la eliminación de contaminantes⁵. Recientemente, se han comenzado a emplear las nanopartículas de metales como el Fe para la complejación y retención de metales en disolución⁶. El uso de nanopartículas como adsorbente tiene como inconveniente principal que es muy complicado retirarlas del medio una vez han ejercido su función debido a su reducido tamaño, por lo cual se han desarrollado distintos métodos para compensar este problema. La síntesis de nanopartículas de magnetita permite emplear el material como adsorbente, y luego recuperarlas empleando magnetismo. Otra posibilidad es la de inmovilizar las nanopartículas en un soporte sólido como materiales arcillosos⁶ o materiales poliméricos⁷.

Para este trabajo se emplearán como material adsorbente nanopartículas de Fe retenidas en gel de sílice polimerizado (GSP-Fe). Una vez realizados los ensayos de adsorción, se estudiará el efecto del material sintetizado frente a cromo, en concreto Cr(VI).

2.2. Hierro.

El Fe es un metal de la primera serie de transición. Es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre por detrás de oxígeno, silicio y aluminio. Es un elemento estable en ausencia de humedad, y en presencia de aire húmedo se oxida dando lugar a un óxido hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)⁸. Es vital para los seres vivos, ya que constituye el núcleo de la molécula de hemoglobina, la cual se encarga del transporte de oxígeno a través de la sangre. En el caso de los vegetales, tiene una importante acción catalítica en la producción de la clorofila, hasta tal punto que se puede afirmar que allí donde crecen plantas verdes se encuentra Fe presente en los suelos⁹.

La mayoría de la química del Fe tiene lugar con los estados de oxidación (II) y (III) formando compuestos denominados ferrosos y férricos, respectivamente. Los estados (IV) y (VI) son poco comunes y el Fe(V) es raro⁸.

2.2.1. Propiedades redox.

El Fe es reductor (Fe(II)/Fe $E^\circ = -0,44$ V) en todo el rango de pH. A pH ácido la especie predominante en medio acuoso es el Fe(II), y a pH básico precipita en forma de hidróxidos como se observa en la Figura 1. Es un catión poco ácido, muy estable en agua si se impide su oxidación lenta a Fe(III); sin embargo, en medio alcalino el sistema se vuelve muy reductor y se oxida por acción del oxígeno, ya sea disuelto o ambiental. El potencial estándar del par Fe(III)/Fe(II) es elevado en medio ácido ($E^\circ = 0,77$ V); sin embargo, disminuye rápidamente según aumenta el pH, ya que el Fe(III) se estabiliza formando hidróxidos insolubles. La reducción de Fe(III) en medio alcalino es prácticamente imposible⁹.

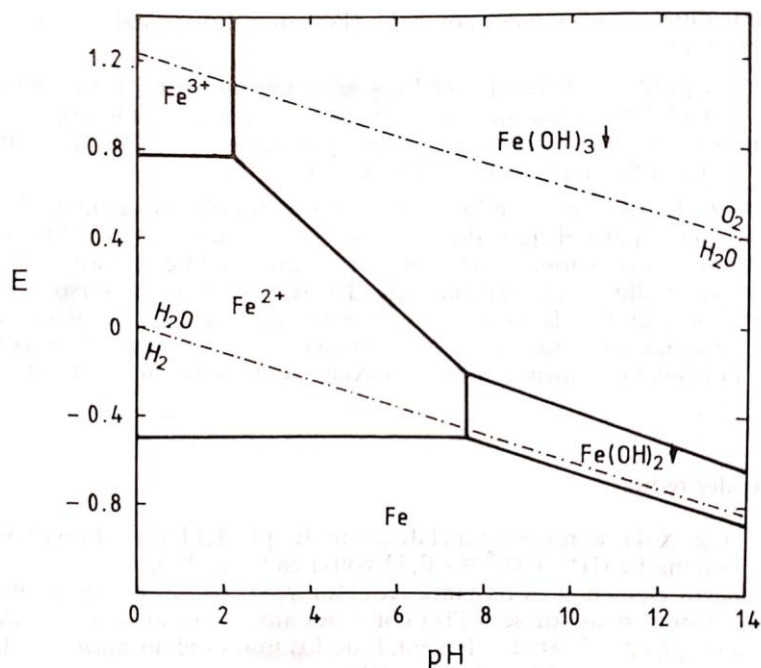


Figura 1: Diagrama de especiación del Fe en disolución acuosa, $[\text{Fe}] = 10^{-2} \text{ M}^9$

2.3. Cromo.

El cromo es un metal de la primera serie de transición, estable en medio acuoso en diversos estados de oxidación. Es un residuo emitido por industrias como la metalúrgica o la textil. Como contaminante es relevante en dos estados de oxidación, el Cr(III) y el Cr(VI), ya que son los estados mayoritarios en medio acuoso (Figura 2). El Cr(III) es, de los dos, el estado de oxidación menos perjudicial para el medio ambiente, aproximadamente 300 veces menos perjudicial que el Cr(VI). Es considerado esencial para animales y plantas ya que juega un papel importante en el metabolismo de azúcares y lípidos. Sin embargo, en exceso, puede provocar reacciones alérgicas e incluso cáncer¹⁰. El Cr(VI), por el contrario, es carcinógeno y mutagénico, incluso en pequeñas cantidades para los organismos vivos. También puede causar daños pulmonares y cutáneos, que pueden derivar en úlceras¹¹.

El Cr(VI) en medio ácido posee un alto potencial estándar de reducción (entre 1,27 y 1,33 V), lo que lo convierte en un oxidante fuerte. Este potencial es clave a la hora de la eliminación de esta especie, ya que es fácilmente reducible a la especie trivalente empleando diversos materiales. Es muy estable en medio acuoso, y tiene gran tendencia a formar complejos, quedando fácilmente retenido en los adsorbentes¹².

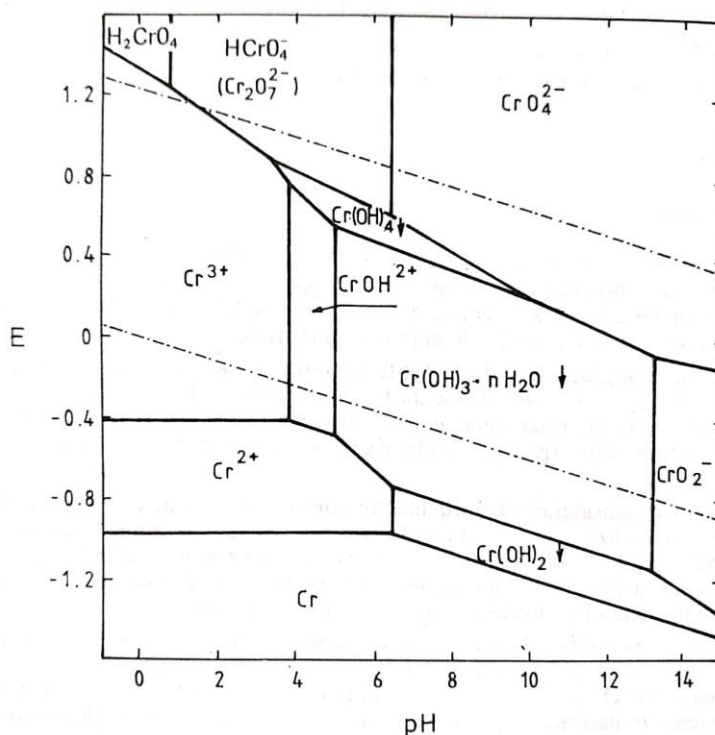


Figura 2: Diagrama de especiación del cromo $[Cr] = 10^{-2} M^9$

2.4. Equilibrios de adsorción.

Existen dos tipos de adsorción: Adsorción física o fisorción y adsorción química o quimisorción. En la primera la interacción entre adsorbato y adsorbente es de tipo van der Waals. En la quimisorción los átomos o moléculas de adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente mediante enlaces químicos (generalmente de tipo covalente), y su tendencia es a unirse a sitios que maximicen su número de coordinación con el adsorbente. La relación entre el número de sitios ocupados y el número máximo de sitios de adsorción se define como fracción de recubrimiento, y su relación con respecto a la concentración de adsorbato se denomina isoterma de adsorción.

El modelo de isoterma más utilizado es la isoterma de Langmuir, la cual se basa en tres suposiciones:

- La adsorción queda limitada a una monocapa de adsorbato
- Todos los sitios de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme
- La probabilidad de una molécula de adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos; es decir, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas¹³. La ecuación de la isoterma de Langmuir se representa en la Ecuación 2-1:

$$q = \frac{Q_{m\acute{a}x} K c_e}{1 + K c_e}$$

Ecuación 2-1: Ecuación de la isoterma de Langmuir

Donde q es la cantidad de adsorbato adsorbido, $Q_{m\acute{a}x}$ es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, c_e es la concentración de adsorbato en la disolución en el equilibrio y K es la constante de adsorción.

Para calcular los valores de $Q_{m\acute{a}x}$ y K , se puede realizar un ajuste no lineal de los datos experimentales, o se puede linealizar la ecuación de la isoterma. La linealización se lleva a cabo a través de tres métodos distintos:

Linealizaciones de la isoterma de Langmuir
$\frac{1}{q} \text{ vs } \frac{1}{c_e}$
$\frac{c_e}{q} \text{ vs } c_e$
$\frac{q}{c_e} \text{ vs } q$

Tabla 1: Linealizaciones posibles para la isoterma de Langmuir

Además de los modelos de isoterma, es frecuente emplear el porcentaje de eliminación cuando se realizan estudios de adsorción mediante la Ecuación 2-2:

$$\% \text{ eliminación} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100$$

Ecuación 2-2: Ecuación para el cálculo del porcentaje de eliminación de una sustancia

Donde c_0 es la concentración inicial de la sustancia, el adsorbato en el caso de estudios de adsorción, y c_e su concentración en el equilibrio.

3. Parte experimental.

3.1. Obtención de las pastillas de gel de sílice polimerizado (GSP).

Para la producción de las partículas de gel de sílice polimerizado (GSP) en las que posteriormente se inmovilizará el Fe(II), se adaptó el procedimiento descrito por Martínez-Cabanas y colaboradores²:

- Se preparó una disolución stock mezclando 16 ml de una disolución de silicato de sodio (Solución neutra de silicato de sodio, grado técnico, Panreac) y agua desionizada hasta 100 ml.
- Para la preparación de las pastillas se mezcló 20 ml de la disolución stock de silicato con 20 ml de agua desionizada y 2,5 ml de HCl 4 M (Ácido clorhídrico 37 % PA-ACS-ISO, Panreac). La mezcla se agitó hasta que comenzó la polimerización del silicato y se vertió en un molde. Tras 48 h secando al aire se retiraron las pastillas del molde. En la Figura 3 se muestra el aspecto final de las pastillas una vez se han secado.

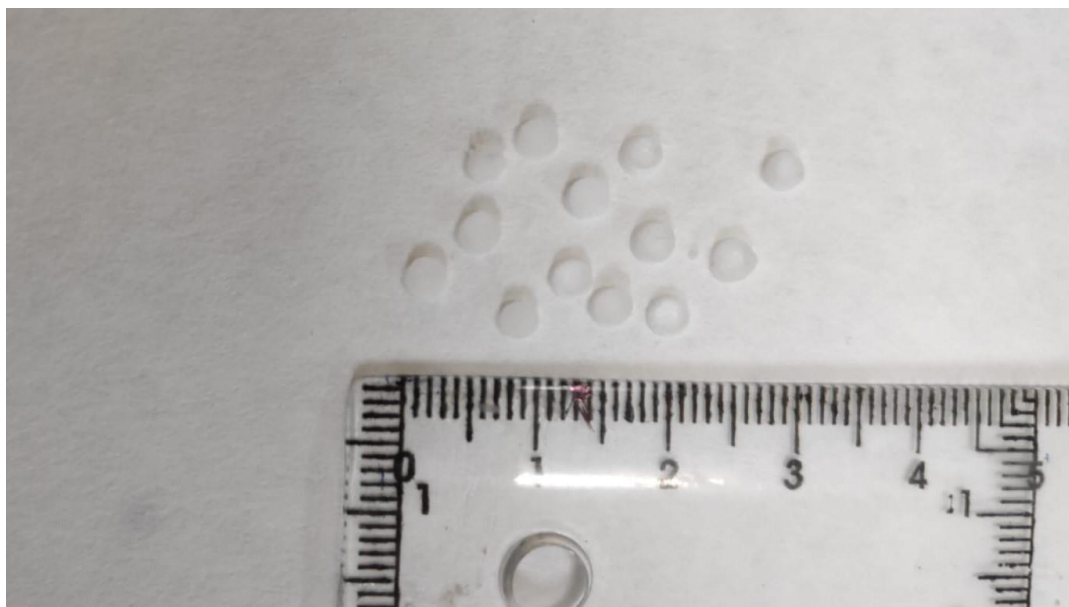


Figura 3: Pastillas de gel de sílice polimerizado (GSP)

3.2. Estudio de la adsorción de Fe (II) sobre GSP.

3.2.1. Calibrado Fe(II).

Para el estudio de la adsorción del Fe(II) fue necesario determinar la concentración de Fe(II) en la disolución. Para ello se adaptó un método colorimétrico empleando como

compuesto colorante 1,10-fenantrolina (1,10-Fenantrolina monohidratada PA-ACS, Panreac). Este compuesto reacciona con los iones Fe(II) , que permanecen en la disolución una vez se alcanza el equilibrio de adsorción, formando un complejo de color rojo-anaranjado¹⁴

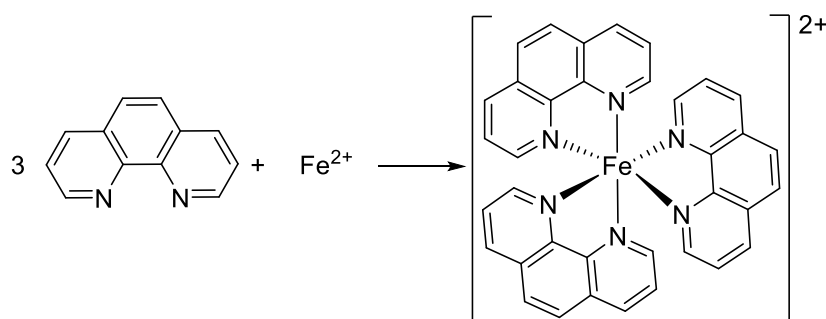


Figura 4: Reacción de complejación de iones Fe(II) con 1,10-Fenantrolina

La medición colorimétrica se llevó a cabo en un espectrofotómetro (Zuzi Spectrophotometer model 4211/20). Se realizó un espectro de absorción del complejo (Figura 5) para elegir la longitud de onda de trabajo y se escogió el máximo de absorbancia: 510 nm.

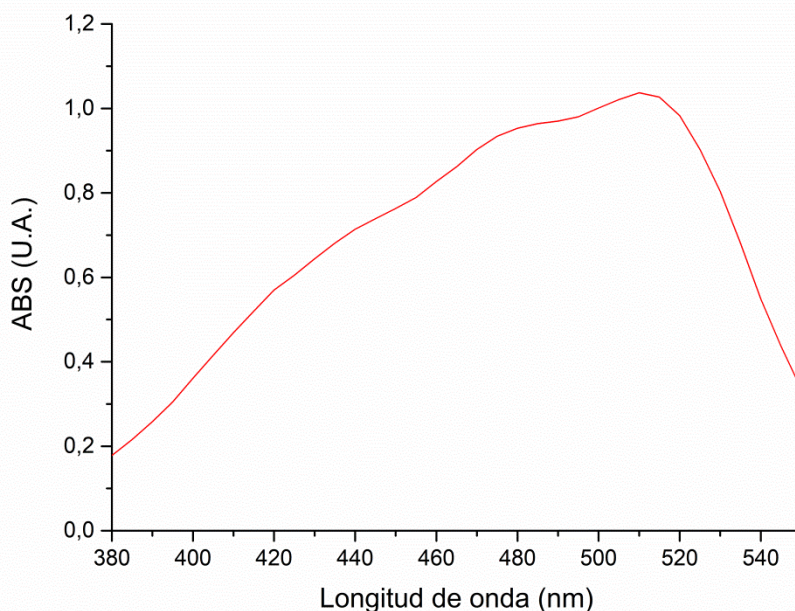


Figura 5: Espectro de absorción del complejo de Fe(II) 1,10-fenantrolina

Para la realización de las medidas se adaptó un método estándar¹⁴, mezclando alícuotas de las disoluciones a estudio con 3 ml de una disolución tampón 0,1 M de ácido acético/ acetato de sodio (HAc/AcNa) (Ácido Acético glacial purísimo, Panreac)

(Acetato de sodio trihidratado (RFE, USP, BP ,Ph, Eur.) PRS-CODEX), 1 ml de disolución de 5 mg/L de 1,10-fenantrolina y enrasando con agua desionizada a 10 ml.

La relación entre la absorbancia y la concentración se determinó mediante un calibrado con patrones de disolución de Fe(II) a distintas concentraciones. Los datos obtenidos se ajustaron a una recta (Figura 6), y se interpretaron de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

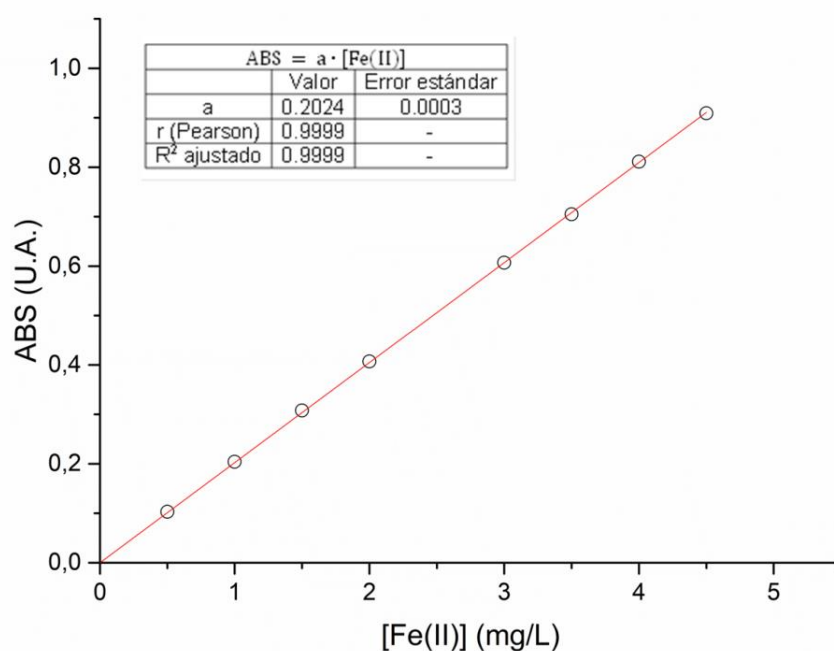


Figura 6: Calibrado del Fe(II) a pH 5,3 y temperatura ambiente

3.2.2. Isoterma de Adsorción de Fe (II) con GSP.

Se realizó un estudio de adsorción empleando matraces Erlenmeyer de 100 ml con 0,1 g de GSP y 50 ml de disoluciones de distinta concentración de FeSO₄ (Sulfato de hierro (II) heptahidratado PA-ACS, Panreac). Los matraces se agitaron durante 24 h a 175 RPM en un agitador orbital (Edmund Bühler KS-15) y a temperatura ambiente. Se eligió esta velocidad de agitación porque acelera la reacción sin llegar a romper las pastillas por golpes entre sí, ya que se realizó una prueba de agitación a 200 RPM y se observó este fenómeno. La isoterma se realizó por duplicado.

3.2.3. Cinética de adsorción de Fe(II) con GSP.

Se realizó una cinética de reacción por duplicado, empleando matraces Erlenmeyer de 100 ml con 0,2 g de adsorbente y 100 ml de una disolución de 25 mg/L de Fe(II). Los matraces se mantuvieron en agitación a 175 RPM a temperatura ambiente hasta que se alcanzó el equilibrio tomando alícuotas para mediciones a distintos tiempos.

3.2.4. Influencia del pH en la adsorción de Fe(II) sobre GSP.

Se realizó un estudio de la influencia del pH en la adsorción. Para ello se emplearon matraces Erlenmeyer de 100 ml con 0,1 g de adsorbente y varias disoluciones de 50 ml de Fe(II) (25 mg/L) a distintos pH entre 1 y 6. Se agitaron los matraces durante 24 h a temperatura ambiente. El pH se reajustó utilizando disoluciones diluidas (0,1 M) de NaOH (Hidróxido de sodio en lentejas para análisis –ACS-ISO, Panreac) y HCl.

3.3. Preparación de las pastillas de gel de sílice polimerizado cargadas con Fe (II) (GSP-Fe(II)).

Para los estudios de eliminación de contaminantes, se comenzó con pastillas con Fe(II) adsorbido. La preparación de este material se llevó a cabo empleando matraces Erlenmeyer de 100 ml, sumergiendo 0,5 g de pastillas de sílice en disoluciones de 50 ml de 250 mg/L de Fe(II), para conseguir la máxima adsorción posible de los iones en la superficie del material. Los matraces se agitaron durante 24 h a 175 RPM a temperatura ambiente. Tras la adsorción, se decantaron las pastillas y se secaron al aire durante 24 h. El aspecto final del material se muestra en la Figura 7.

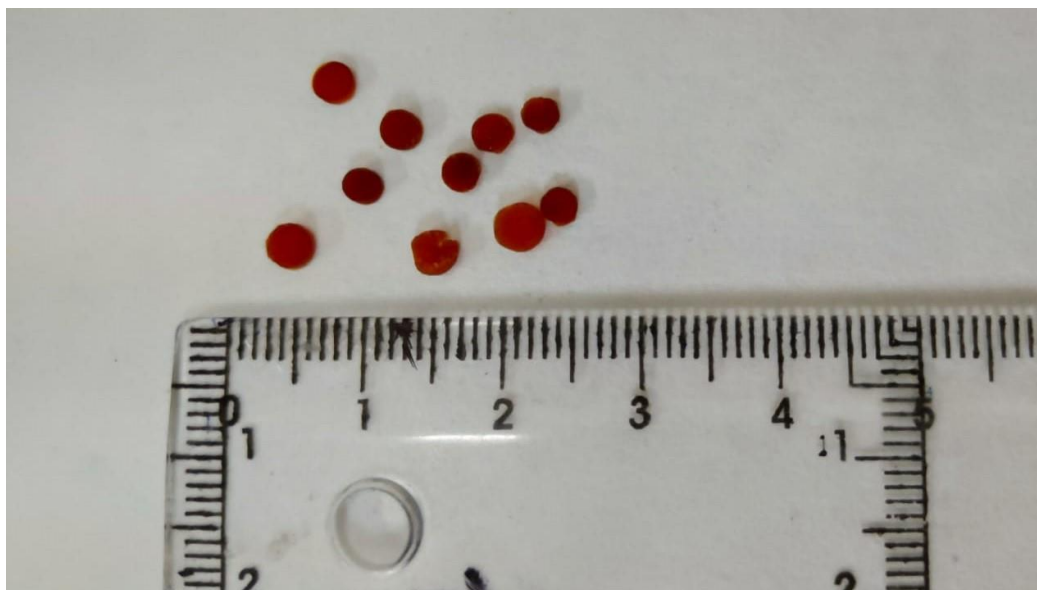


Figura 7: Pastillas de gel de sílice polimerizado cargadas con Fe(II) (GSP-Fe(II))

Para comprobar la variación de peso del GSP en el proceso de carga con Fe(II) se pesó antes y después del proceso y se compararon ambos pesos.

3.4. Estudio de la reducción-adsorción de Cr con GSP-Fe(II) y GSP-Fe(0).

3.4.1. Calibrados de Cr(VI) y Cr total.

En este estudio se emplearon dos métodos para la determinación de Cr en disolución:

- Para la determinación del Cr(VI) se adaptó un método colorimétrico estándar, usando como agente colorante 1,5-difenilcarbazida (Sigma-Aldrich ACS Reagent), que en presencia de Cr(VI) forma un complejo de color violeta-rojizo¹⁴.

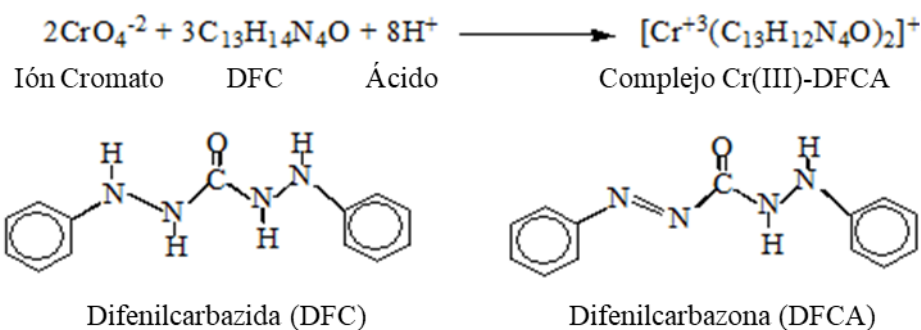


Figura 8: Reacción de reducción-complejación de los iones cromato con 1,5-Difenilcarbazida¹⁵

- Se mezclaron alícuotas de las disoluciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dicromato potásico PA-ACS-ISO, Panreac) con 5 ml de H_2SO_4 0,2 M y 0,5 ml de una disolución de 1,5-difenilcarbazida en acetona (5 g/L). Se obtuvo una recta de calibrado que cumple la ley de Lambert-Beer (Figura 9).

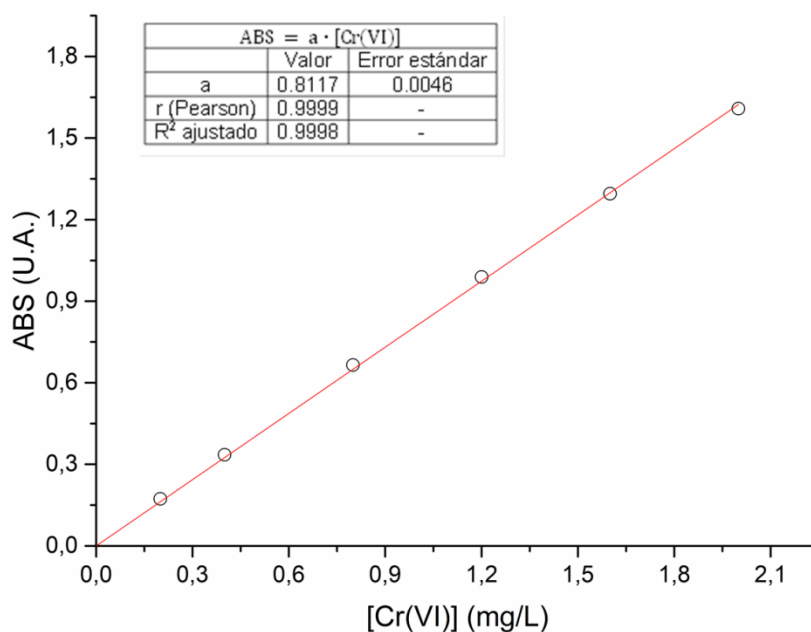


Figura 9: Calibrado colorimétrico de Cr(VI) a pH 1 y temperatura ambiente

- Para la determinación del Cr total en disolución, se empleó la espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS). Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Varian (SpectrAA-55B) empleando una lámpara de cátodo hueco. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Condiciones de trabajo en FAAS con Cr.	
Longitud de onda (λ)	452,4 nm
Rendija	0,2 nm
Tipo de llama	Aire/Acetileno
Corriente de lámpara	7,0 mA
Flujo de disolución	10 mL/min
Rango lineal	0,4 – 40 mg/L
Tiempo de lectura	3 s
Números de lecturas	4

Tabla 2: Condiciones de trabajo para las medidas de Cr en espectroscopia atómica

Para realizar el calibrado de cromo en FAAS, se emplearon disoluciones de $K_2Cr_2O_7$ de 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L a pH 1. El pH se ajustó añadiendo a los patrones 0,5 ml de HCl 4 M. El calibrado se realizó siempre que se midió una serie de muestras, y se empleó ese calibrado únicamente para esa serie de muestras. En la Figura 10 se muestra un ejemplo de calibrado de Cr en FAAS:

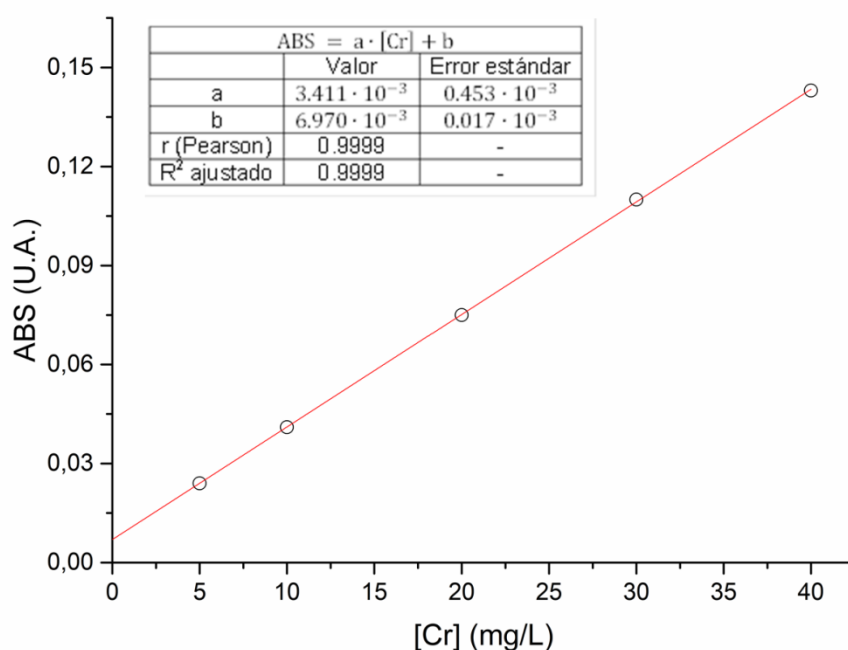


Figura 10: Ejemplo de calibrado de Cr en FAAS a pH 1

3.4.2. Efecto del pH en la adsorción de Cr(VI) empleando GSP- Fe(II).

Se realizó un estudio sobre como influye el pH en la adsorción de Cr(VI) mezclando 50 ml de $K_2Cr_2O_7$ de 100 mg/l a distintos pH con 0,1 g de GSP-Fe(II). Los matraces se

agitaron durante 24 h a 175 RPM a temperatura ambiente. El pH se reajustó con disoluciones diluidas (0,1 M) de HCl y NaOH según fue necesario.

3.4.3. Preparación de pastillas de gel de sílice polimerizado cargadas con Fe(0) (GSP-Fe(0)).

Una vez estudiados los efectos con GSP-Fe(II), se procedió a realizar estudios reduciendo el Fe(II) de las pastillas a Fe(0) antes de enfrentarlas a las disoluciones de $K_2Cr_2O_7$. Para la reducción del Fe se empleó extracto de eucalipto a 75 °C de 10 a 15 minutos hasta que el color de las pastillas era completamente negro (Figura 11), tras lo cual se decantaron, se lavaron y se enfriaron con agua desionizada para eliminar restos de extracto. Inmediatamente se emplearon en los experimentos con Cr(VI), ya que el Fe(0) retenido se vuelve a oxidar si permanece mucho tiempo en contacto con el aire.

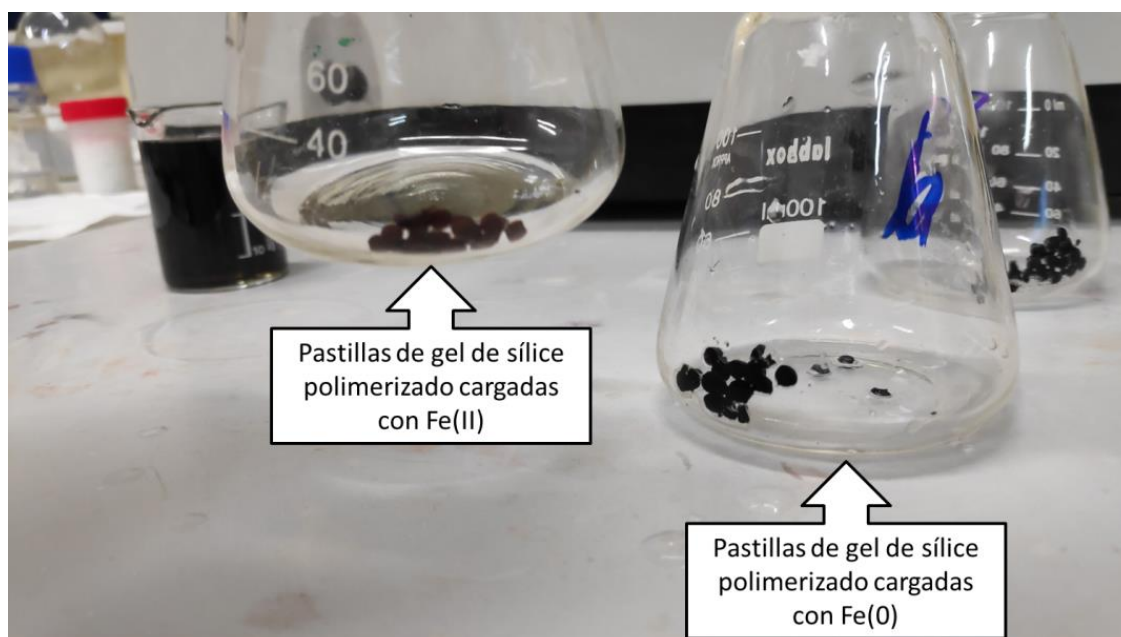


Figura 11: Comparación entre pastillas de gel de sílice polimerizado cargadas con Fe(II) y Fe(0)

Para preparar el extracto de eucalipto, se lavaron, secaron y trituraron hojas de eucalipto en un molino analítico. Se tamizaron las hojas trituradas y se guardó la fracción de tamaño entre 0,5 y 1 mm.

Para la extracción se empleó un matraz de fondo redondo con un refrigerante Liebig, 300 ml de agua desionizada y 3 g de hojas de biomasa. Se calentó a reflujo durante 40 minutos y, posteriormente, se filtró dos veces a vacío con doble filtro de papel, y finalmente con un filtro de celulosa de tamaño de poro de 0,45 μm .

3.4.4. Influencia del pH en la adsorción de Cr(VI) empleando GSP-Fe(0).

Se realizó un estudio de la influencia del pH en la adsorción de Cr(VI) mezclando 50 ml de $K_2Cr_2O_7$ de 100 mg/L a distintos pH con 0,1 g GSP-Fe(0). Los matraces se agitaron durante 24 h a 175 RPM a temperatura ambiente. El pH se reajustó con disoluciones diluidas (0,1 M) de HCl y NaOH según fue necesario.

3.4.5. Efecto de la dosis de GSP-Fe(0) en la adsorción.

Se realizó un estudio de la influencia de la cantidad de adsorbente en la eliminación de Cr(VI). Para ello se mezclaron 50 ml de disoluciones de 100 mg/L de $K_2Cr_2O_7$ con distintas cantidades de pastillas de GSP-Fe(0) en matraces Erlenmeyer de 100 ml a pH 1. Para el ajuste de pH se añadió 1 ml de HCl 4 M al matraz antes de enrasar. Se agitaron los matraces a 175 RPM durante 24 h a temperatura ambiente.

3.4.6. Cinética de reacción de Cr(VI) con GSP-Fe(0).

Se realizó una cinética de reacción por duplicado, empleando matraces Erlenmeyer de 100 ml con 0,8 g de GSP-Fe(0) y 100 ml de una disolución de 100 mg/L de $K_2Cr_2O_7$ a pH 1, empleando 1 ml de HCl 4 M para ajustarlo. Los matraces se mantuvieron en agitación a 175 RPM a temperatura ambiente hasta que se alcanzó el equilibrio. Se tomaron alícuotas para mediciones cada 5, 10, 20, 30 y 60 min.

3.4.7. Estudio de eliminación de Cr(VI) con GSP-Fe(0).

Se realizó un estudio de eliminación de Cr(VI) empleando matraces Erlenmeyer de 100 ml con 0,4 g de GSP-Fe(0) y 50 ml de disoluciones de distinta concentración de $K_2Cr_2O_7$ a pH 1, añadiendo 1 ml de HCl 4 M para ajustarlo. Los matraces se agitaron durante 24 h a 175 RPM a temperatura ambiente. El estudio se realizó por duplicado. Tomadas las medidas colorimétricas de Cr(VI), se midió el Cr total en FAAS.

3.4.8. Isotherma de adsorción de Cr(III) con GSP-Fe(0).

Se realizaron dos estudios de adsorción de Cr(III) empleando matraces Erlenmeyer de 100 ml con 0,4 g de GSP-Fe(0) y 50 ml de disoluciones de distinta concentración de CrCl₃ (Cloruro de cromo (III) hexahidratado, Sigma). Uno de ellos se realizó a pH 1 añadiendo 1 ml de HCl 4M y otro a pH natural (de 4,1 a 3 según aumenta la concentración de Cr(III)) Los matraces se agitaron durante 24 h a 175 RPM a temperatura ambiente. Las medidas se realizaron en FAAS utilizando patrones de 25 ml de CrCl₃ a pH 1 (añadiendo 0,5 ml de HCl 4 M) y a pH natural (3 - 4) para realizar el calibrado. La isoterma se realizó por duplicado.

4. Resultados y discusión.

4.1. Estudios sobre la adsorción del Fe sobre GSP.

Primeramente, para poder calcular las concentraciones de Fe(II) en disolución, se hace una media de los dos calibrados realizados. Los resultados se muestran en la Tabla 3:

Ecuación	$ABS = a \cdot [Fe(II)]$	
	a (L/mg)	R^2
Calibrado 1	$2,0238 \cdot 10^{-1}$	$9,9992 \cdot 10^{-1}$
Calibrado 2	$2,0244 \cdot 10^{-1}$	$9,9991 \cdot 10^{-1}$
Media	$2,0241 \cdot 10^{-1}$	--

Tabla 3: Cálculo de la media de los calibrados de Fe(II) con 1,10-fenantrolina

4.1.1. Cinética de adsorción de Fe(II) sobre GSP.

En este estudio, los ensayos cinéticos se realizan para conocer el tiempo necesario para que la adsorción alcance el equilibrio. Para ajustar los datos experimentales se adapta un modelo de pseudo segundo orden¹⁶ para poder emplear las concentraciones de Fe(II) en mg/L obtenidas experimentalmente.

$$c = c_0 - \frac{q_e^2 kt}{(1 + kq_e t)} \cdot \frac{m}{V}$$

Ecuación 4-1: Modelo de ajuste cinético de pseudo segundo orden

Donde c = concentración de Fe(II), c_0 = concentración de Fe(II) inicial, q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio, m = masa de adsorbente, V = volumen de disolución, k = constante cinética, t = tiempo

El estudio cinético de la adsorción de Fe(II) sobre GSP se representa en la Figura 12. Realizando un ajuste no lineal, según el modelo descrito en la ecuación anterior, se obtienen los parámetros q_e y k (Tabla 4)

Ecuación	$c = c_0 - \frac{q_e^2 kt}{(1 + kq_e t)} \cdot \frac{m}{V}$	
	Valor	Error estándar
q_e	4,59	0,03
k	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$
R^2 ajustado	0,997	--

Tabla 4: Parámetros q_e y k para la cinética de adsorción del Fe(II) de la Figura 12, obtenidos según el modelo de pseudo segundo orden de la Ecuación 4-1

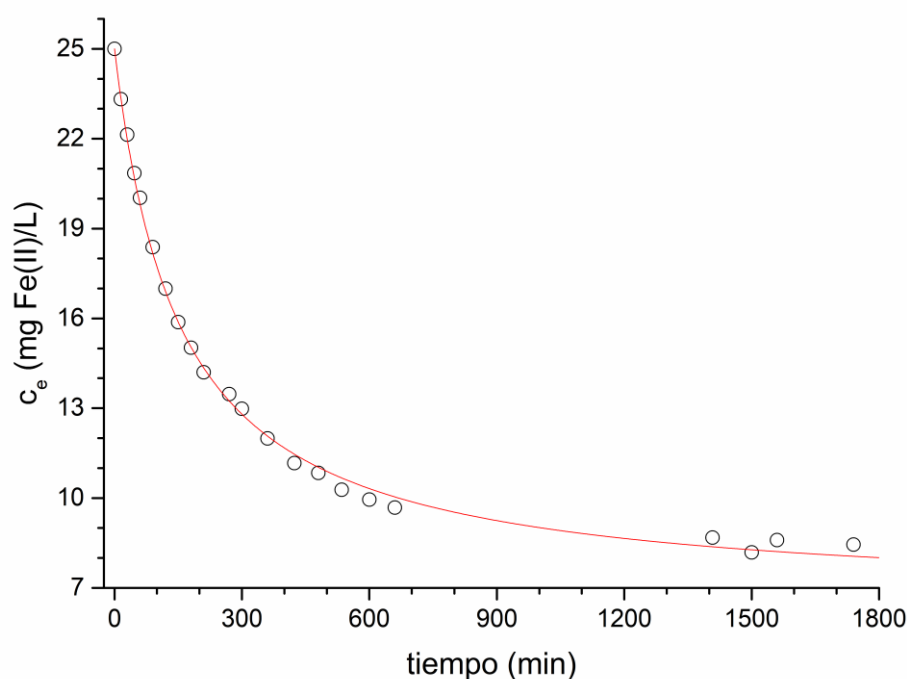


Figura 12: Cinética de adsorción de Fe(II) sobre GSP a pH natural, concentración inicial de Fe(II) = 25mg/L, 175 RPM y temperatura ambiente. ◯ Datos experimentales, — Ajuste de pseudo segundo orden según la Ecuación 4-1

Como se puede ver en la figura anterior, la disminución de la concentración de Fe(II) en disolución es relativamente lenta y, transcurridos 1800 minutos, aún sigue disminuyendo. Por encima de 1500 minutos ya no se aprecia un cambio significativo; así que se establece un tiempo de equilibrio de aproximadamente 1440 minutos (24 h).

4.1.2. Isotherma de adsorción de Fe(II) sobre GSP.

Tras obtener los puntos experimentales del estudio de adsorción, se proceden a calcular los parámetros c_e (concentración de Fe(II) en el equilibrio) y q (mg de Fe(II)

adsorbidos por gramo de gel de sílice polimerizado), mediante el ajuste de estos puntos a una isoterma de adsorción.

Mediante ajuste no lineal se obtienen los parámetros de la isoterma de Langmuir (Tabla 5). Conocidos todos los parámetros se realiza la representación de la isoterma (Figura 13).

Ecuación	$q = \frac{Q_{m\acute{a}x}Kc_e}{1 + Kc_e}$	
	Valor	Error estándar
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	9,54	0,71
K (L/mg)	0,37	0,40

Tabla 5: Parámetros $Q_{m\acute{a}x}$ y K de la isoterma de Langmuir de la Figura 13 junto a sus errores estándar para la adsorción para Fe(II) obtenidos mediante ajuste no lineal

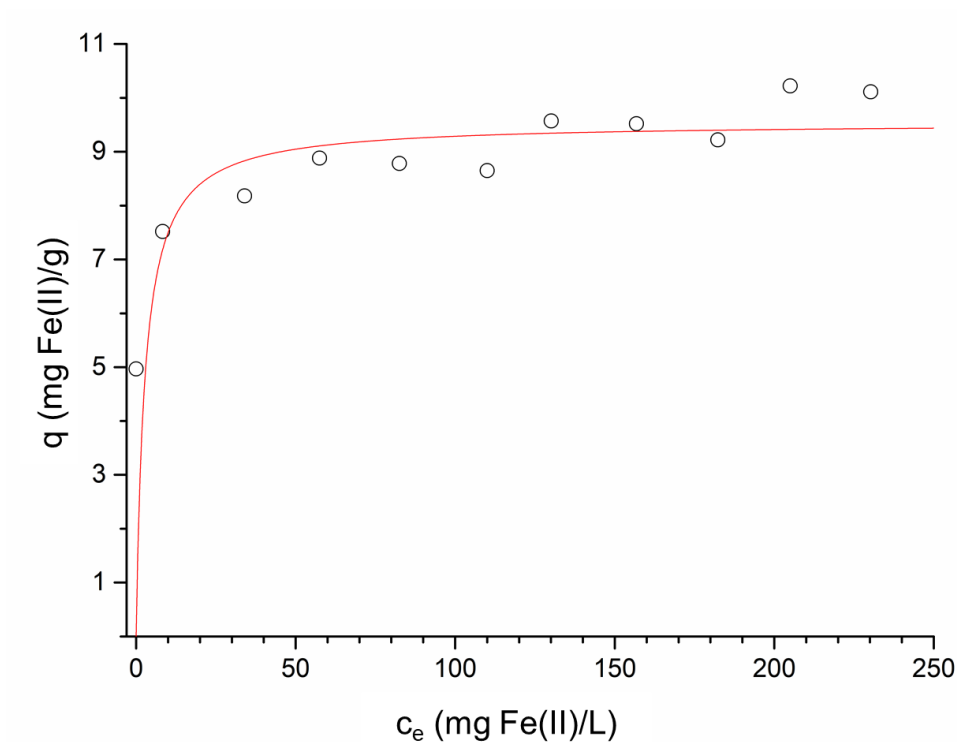


Figura 13: Isoterma de Langmuir para Fe(II) sobre GSP a pH natural, 24h de agitación y temperatura ambiente. ○ Datos experimentales, — Isoterma de Langmuir calculada con los parámetros de la Tabla 5

El ajuste obtenido mediante el modelo de Langmuir es aceptable aunque, como se aprecia en la figura anterior, la isoterma alcanza muy rápidamente la saturación, de manera que hay muy pocos puntos en los que se vea un cambio de q con c . Esto

provoca que la determinación de K esté sujeta a mucho error, ya que depende de estos puntos, como se puede ver en la Tabla 5.

4.1.3. Influencia del pH en la adsorción de Fe(II) sobre GSP.

El estudio de la influencia del pH en la adsorción de Fe(II) sobre GSP conduce a los datos representados en la Figura 14:

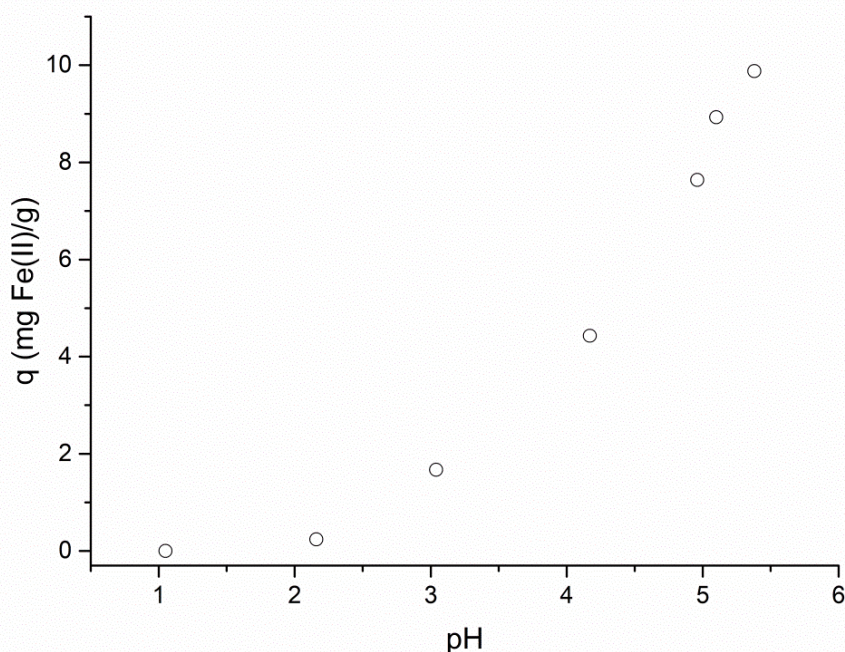


Figura 14: Dependencia de q de adsorción con el pH a temperatura ambiente, 100 mg/l de Fe(II) al inicio y 24h de agitación

Como se observa en la Figura 14, no se alcanza un máximo de adsorción antes de pH cercano a 6, y debido a la química del hierro (ver apartado 2.2.1) no es factible seguir aumentando el pH. Mantener experimentalmente el pH a niveles fijos entre 5 y 6 no es fácil, ya que la disolución tiende a evolucionar con el tiempo hacia su pH natural (5,4 – 5,6 a $[Fe(II)] = 25$ mg/L, 4,8 - 5 a $[Fe(II)] = 250$ mg/L, concentración que se emplea para recubrir el GSP con Fe(II)), y la adición de una base, aunque sea diluida, hace oscilar enormemente el pH de la disolución.

Por otra parte, a pH superior a 6, el Fe(II) comienza a precipitar en forma de hidróxidos, lo que provoca que se obtengan concentraciones de Fe(II) más bajas a la hora de medir las disoluciones, aumentando falsamente el valor de q^{17} . Para maximizar la adsorción, se intentó emplear un medio tamponado (HAc/AcNa) pero no se obtuvieron resultados satisfactorios, como se puede comprobar en la Figura 15:

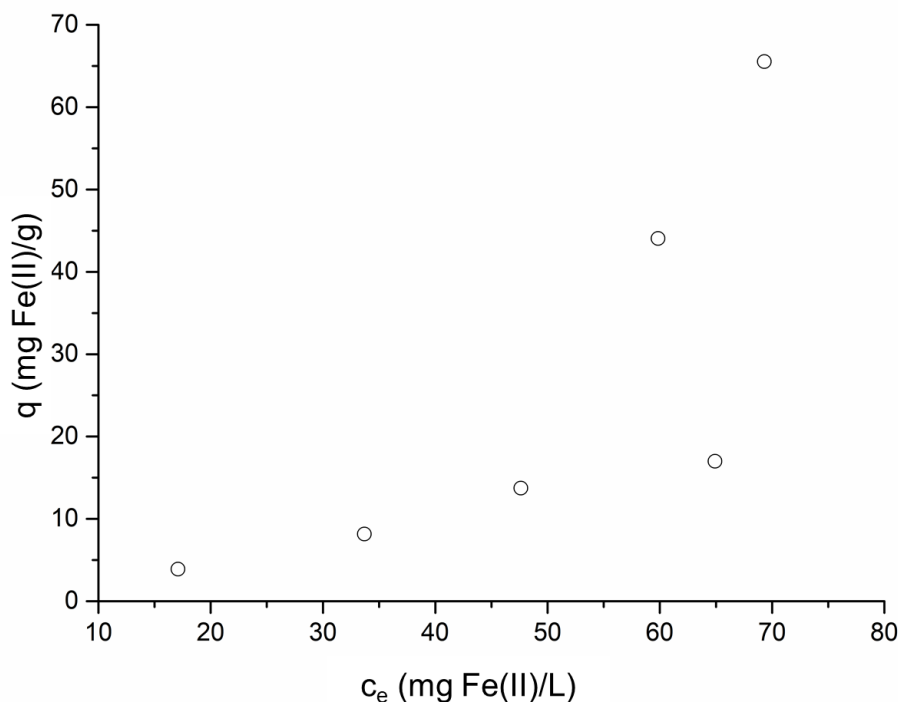


Figura 15: Gráfico de adsorción de Fe(II) en medio tamponado con (HAc/AcNa) a pH 5,3; temperatura ambiente y 24 h de agitación

Los cuatro primeros puntos experimentales siguen una tendencia que entra dentro de lo esperado; sin embargo, los últimos dos puntos, con mayores concentraciones iniciales de Fe(II) proporcionan medidas que no son coherentes, aumentando la adsorción hasta 7 veces del valor máximo obtenido en la Figura 13 (9,54 mg/g). Esto sugiere que el tampón empleado interfiere de alguna manera con el Fe(II) presente en la disolución. Los matraces de las disoluciones más concentradas presentaban mucha turbidez, lo que puede indicar precipitación del Fe(II) en disolución, obteniéndose así en las medidas colorimétricas valores muy bajos de c_e , y por lo tanto muy altos de q .

Puesto que el pH natural de las disoluciones de FeSO_4 en presencia de GSP se sitúa en torno a 5, se decide que la carga de Fe(II) en GSP para su posterior uso frente al cromo se realizará a pH natural.

4.1.4. Control del peso en el proceso de carga con Fe(II).

Se realizó un control sobre el GSP para conocer la evolución del peso de este en el proceso de carga con Fe(II). Cabe esperar que aumente de peso al adsorberse el Fe(II) en la superficie, sin embargo al realizar el control a 5 muestras, se observó que el efecto fue el contrario. En la Figura 16 se representa la variación de peso por muestra de 0,4 g y la media de los porcentajes de peso perdidos en el proceso de carga de Fe(II):

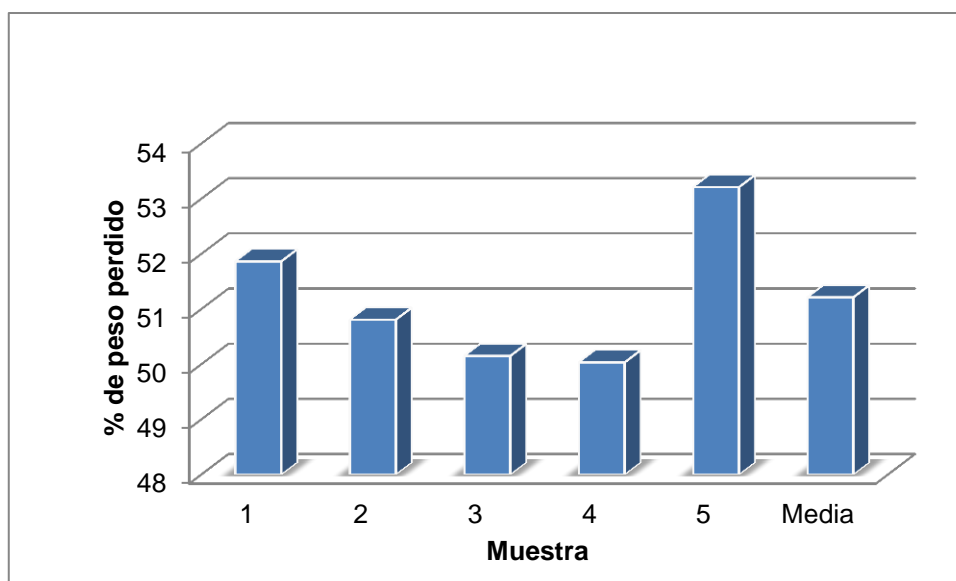


Figura 16: Gráfico del % del peso perdido por las pastillas de gel de sílice en el proceso de carga de Fe(II)

Pese a que se trata de un proceso en el cual en las pastillas de gel de sílice queda Fe(II) adsorbido, se pierde de media un 51 % del peso de estas. Ello implica que más de la mitad de la pastilla se fragmenta en el proceso, puesto que el peso final de las muestras incluye el peso del gel de sílice y del Fe(II) adsorbido. Esta pérdida puede deberse al rozamiento entre las pastillas y su fragmentación durante el proceso de agitación, hasta quedar un polvo fino que no se recupera en el proceso de decantación para separar las pastillas de la disolución. Esto se comprueba repitiendo el proceso con dos muestras, y filtrándolas a vacío en vez de decantándolas. El porcentaje de peso perdido en este caso es del 30 %. Este porcentaje GSP-Fe(II) que no se rescata por filtración puede hallarse como particulado muy fino que no queda retenido en el filtro, o puede ser que esta parte del GSP-Fe(II) se encuentre disuelta.

La pérdida de masa de las pastillas de gel de sílice está directamente relacionada con el estado físico de estas. Las muestras 1 y 5 se encontraban en un estado de gran fragmentación, las muestras 2 y 3 estaban poco fragmentadas, y la muestra 4 estaba muy poco fragmentada. A la vista de los resultados obtenidos en la Figura 16, cuanto mayor es el estado de fragmentación de las pastillas, mayor es la pérdida de peso de estas.

4.2. Estudios de reducción y eliminación de Cr(VI) con GSP-Fe(II) y GSP-Fe(0).

Para la obtención de la relación entre absorbancia y concentración de Cr(VI), se realizan varios calibrados a lo largo de los experimentos, y se emplea la media para el

cálculo de las concentraciones de Cr(VI). La Tabla 6 recoge los datos de los calibrados y la media de la pendiente.

Ecuación	$ABS = a \cdot [Cr(VI)]$	
	a (L/mg)	R^2
Calibrado 1	$7,985 \cdot 10^{-1}$	$9,9997 \cdot 10^{-1}$
Calibrado 2	$8,117 \cdot 10^{-1}$	$9,994 \cdot 10^{-1}$
Media	$8,051 \cdot 10^{-1}$	--

Tabla 6: Cálculo de la media de los calibrados de Cr(VI) con 1,5-difenilcarbazida

4.2.1. Dependencia de la adsorción de Cr(VI) sobre GSP-Fe(II) con el pH.

Se estudió la adsorción a pH 1, 3,1 y pH natural (pH 5). Los resultados de los experimentos se muestran en la Figura 17:

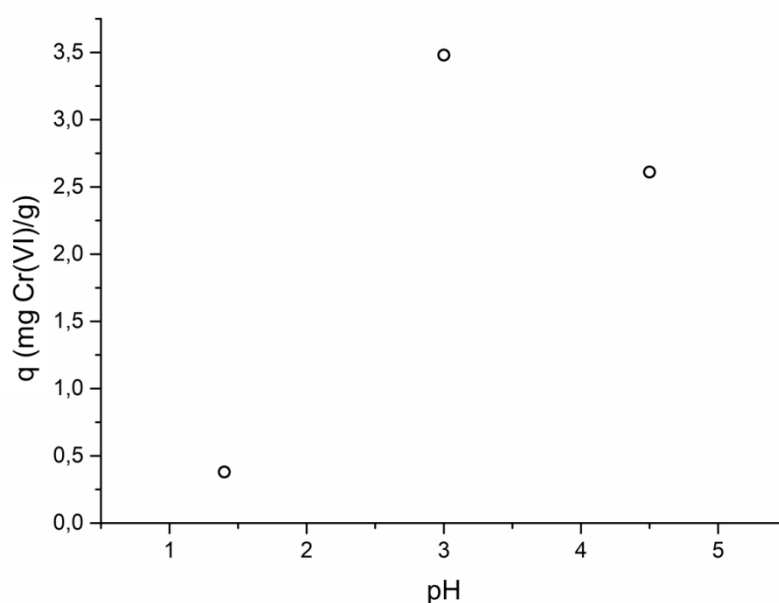


Figura 17: Dependencia de la adsorción de Cr(VI) con el pH empleando pastillas con Fe(II) adsorbido a temperatura ambiente, $[Cr(VI)]_0 = 100$ mg/L y 24h de agitación

La adsorción es muy baja a pH 1,4; alcanza su máximo a pH 3 y disminuye a pH natural. Esto puede ser debido a la formación de hidróxidos de Cr como se puede ver en el diagrama de especiación del Cr (Figura 2, página 9) que dificulten la interacción de los iones cromato con el material.

Con vistas a aumentar la eliminación de Cr(VI) aumentando la reducción de este a Cr(III) para luego facilitar su adsorción, se decide reducir el Fe del GSP-Fe(II) a Fe(0).

4.2.2. Dependencia de la adsorción de Cr(VI) sobre GSP-Fe(0) con el pH.

Se estudió la adsorción en las mismas condiciones que en el estudio con GSP-Fe(II) (pH 1; 3,1 y natural) para poder establecer una comparativa. Los resultados de los experimentos se muestran en la Figura 18:

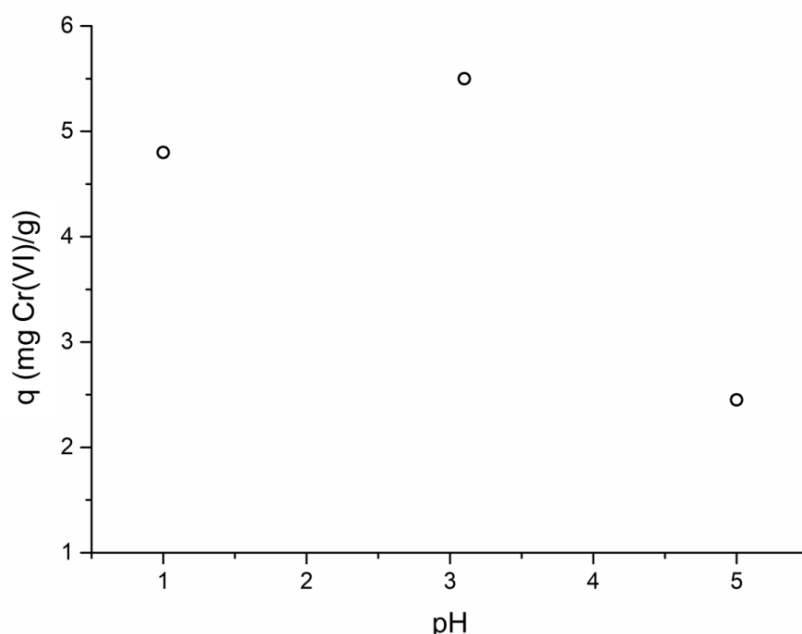


Figura 18: Dependencia de la adsorción de Cr(VI) con el pH empleando pastillas con Fe(0) adsorbido

En este caso, la adsorción a pH 1 es alta, incrementándose a pH 3,1; y disminuyendo hasta la mitad cuando se trabaja a pH natural (5).

Comparando los datos representados en la Figura 17 y la Figura 18, se observa un aumento de adsorción grande a pH 1, moderado a pH 3,1; y la adsorción a pH 5 se mantiene constante. El aumento de q a pH 1 se puede explicar teniendo en cuenta que el par Fe(II)/Fe(0) tiene menor potencial de reducción que el par Fe(III)/Fe(II) (Tabla 7 y Tabla 8), lo que provoca mayor reducción del Cr(VI) a Cr(III):

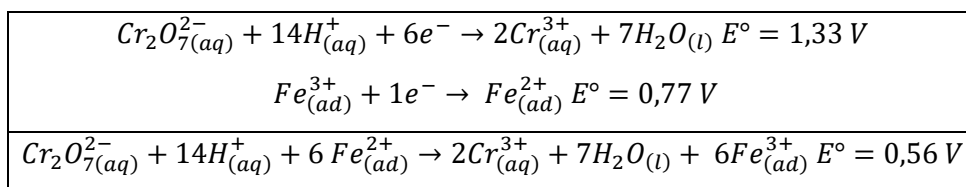


Tabla 7: Reacción redox entre iones dicromato e iones ferroso en condiciones estándar¹³

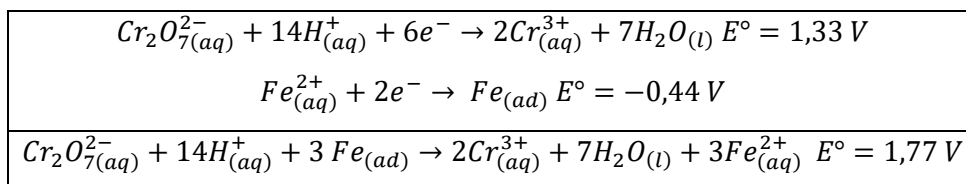


Tabla 8: Reacción redox entre iones dicromato e iones ferroso en condiciones estándar¹³

A la vista de los datos experimentales de la Figura 17 y la Figura 18, y teniendo en cuenta los datos recogidos en la Tabla 7 y Tabla 8, se concluye que los valores de q obtenidos a pH 1 empleando Fe(0), corresponden a la reducción del Cr(VI) de la disolución a Cr(III). Esta reducción implica gran cantidad de protones, por tanto, un medio ácido, lo que puede justificar la fuerte disminución observada a pH 5. Para comprobar si el Cr(III) generado por la reducción es adsorbido por el material, es preciso emplear otro método instrumental distinto al colorimétrico, ya que este es específico para Cr(VI), por lo que en los siguientes estudios se empleará el FAAS para la determinación de cromo total en disolución.

Puesto que la eliminación de Cr(VI) tanto a pH 1 como a pH 3,1 es superior empleando como material adsorbente Fe(0), se opta por la continuidad de empleo de este material para los siguientes estudios.

4.2.3. Efecto de la dosis de GSP-Fe(0) en la eliminación de Cr(VI).

El estudio de la dosis de GSP-Fe(0) se realiza para optimizar la cantidad de adsorbente empleado en los estudios de eliminación de Cr(VI), buscando la menor dosis de material que proporcione la mayor eliminación de Cr(VI). En este tipo de estudios, a niveles bajos de dosis, la relación entre esta y el porcentaje de eliminación tiene tendencia lineal, y al aumentar la dosis se alcanza un punto en el que se llega a un valor de eliminación que no se incrementa, aunque se siga aumentando la dosis. El estudio de la dosis está recogido en la Figura 19.

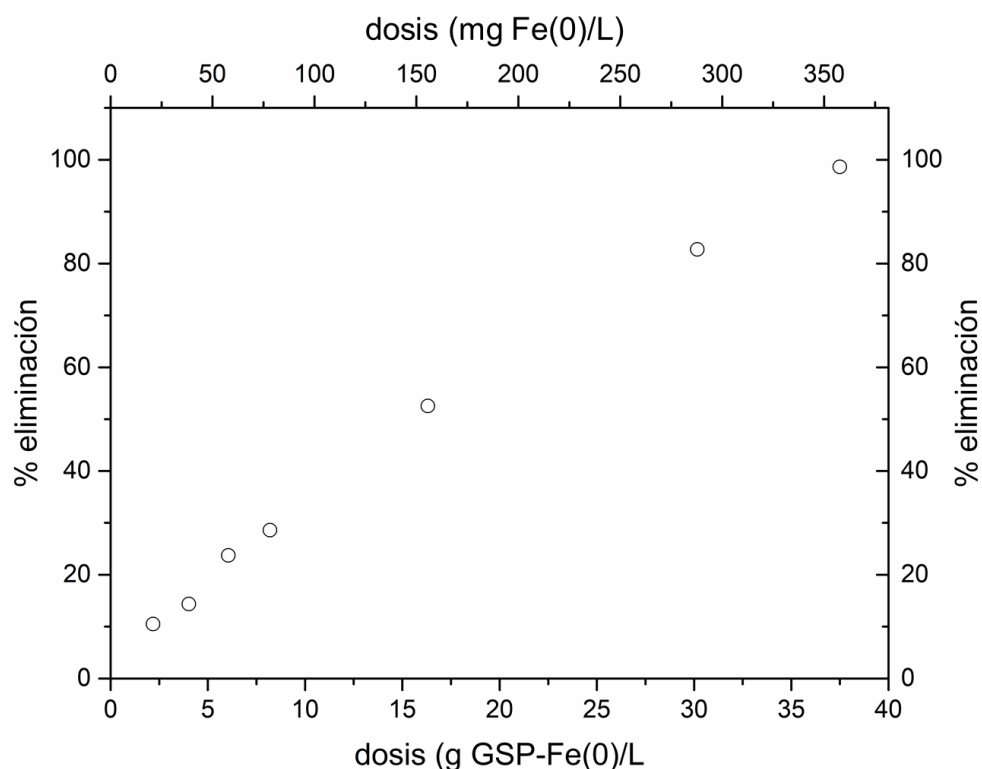


Figura 19: Influencia de la dosis de adsorbente en la eliminación de Cr(VI)

A la vista de los resultados obtenidos, en la Figura 19 se comprueba que aumentando la dosis, y enfrentando el adsorbente a una disolución de 100 mg/L se obtiene una relación lineal hasta la eliminación de un 99 % de Cr(VI), con lo que no se puede determinar un máximo de eliminación a una dosis determinada. La linealidad, a pesar del gran aumento de la dosis, puede explicarse por la naturaleza del adsorbente. Si bien la dosis más alta es de 37,5 g de adsorbente por cada litro de disolución, realmente el adsorbente no es la pastilla cargada, sino el Fe(0) en sí. El estudio sobre la adsorción del Fe dio como resultado una $Q_{\text{máx}}$ de 9,54 mg/g de pastilla de gel de sílice. Teniendo en cuenta este dato, se puede recalcular la cantidad de Fe(0) presente en los 37,5 g de material: 357,75 mg Fe(0). La Figura 19, en el eje superior, muestra el efecto de la dosis referida a la masa de Fe(0) presente en las pastillas.

4.2.4. Cinética de eliminación de Cr(VI) a pH 1 con GSP-Fe(0).

Se realizaron estudios cinéticos sobre la eliminación de Cr(VI) con GSP-Fe(0) para conocer el tiempo que tarda el proceso en alcanzar el equilibrio. En la Figura 20 se muestra el cambio en la concentración de Cr(VI) con respecto al tiempo durante 5 h.

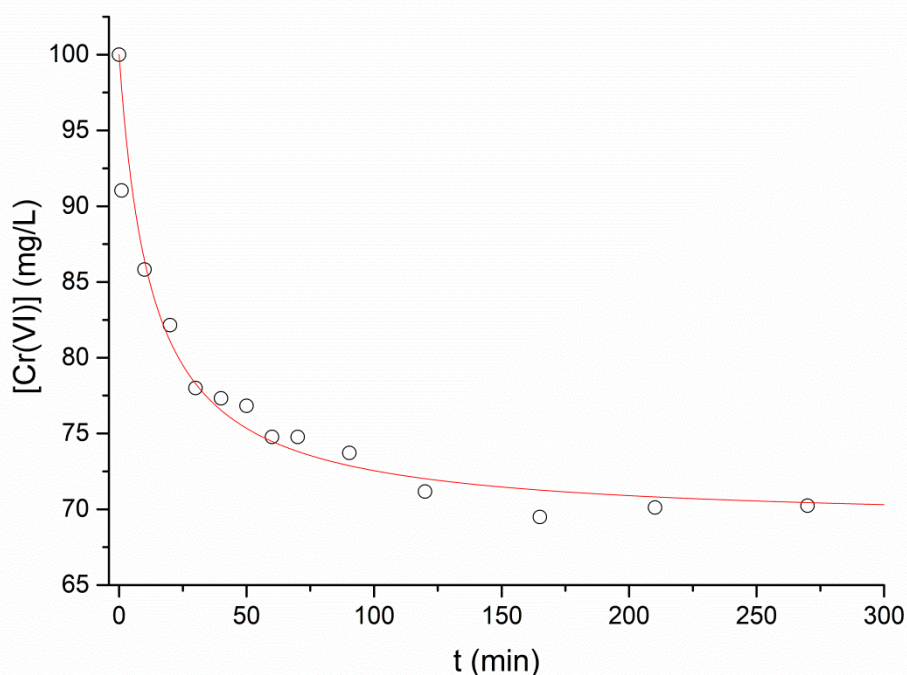


Figura 20: Cinética de eliminación de Cr(VI) con GSP-Fe(0) a pH 1 [Cr(VI)]₀ = 100mg/L, 175 RPM de agitación y temperatura ambiente. ◯ Datos experimentales, — Ajuste de pseudo segundo orden según la Ecuación 4-1

Como se observa en la figura anterior, la eliminación de Cr(VI) se produce de forma bastante rápida, ya que a partir de 150 minutos no se aprecian cambios significativos en la concentración de Cr(VI), por lo que se establece un tiempo de equilibrio de 3 h. Por la disponibilidad de horarios a la hora de tomar las medidas, las disoluciones se dejaron en agitación durante 24 h. Para el ajuste de los datos se emplea el modelo de pseudo segundo orden descrito en la Ecuación 4-1 (página 21), describiendo de forma satisfactoria el comportamiento experimental observado.

Ecuación	$c = c_0 - \frac{q_e^2 kt}{(1 + kq_e t)} \cdot \frac{m}{V}$	
	Valor	Error estándar
q_e	1,93	0,08
k	0,04	0,01
R² ajustado	0,941	--

Tabla 9: Parámetros q_e y k para la cinética de eliminación del Cr(VI) de la Figura 20 obtenidos según el modelo de pseudo segundo orden de la Ecuación 4-1

Puesto que las reacciones de reducción suelen ser más rápidas que las reacciones de adsorción, y teniendo en cuenta los datos obtenidos en la Figura 17 (página 27) y Figura 18 (página 28), hay indicios para pensar que la eliminación de Cr(VI) es una reducción de Cr(VI) a Cr(III). Un hecho que corrobora esta hipótesis es que se observa la reoxidación de Fe(0) a Fe(II), dado que las pastillas cargadas con Fe(0), que son de color negro, comienzan a presentar el color rojo característico del Fe(II) adsorbido a los 15 minutos.

4.2.5. Estudio de eliminación de Cr(VI) a pH 1 con GSP-Fe(0).

Los resultados obtenidos en los apartados 4.2.1, 4.2.2, 4.2.4 sugieren que el proceso de eliminación de Cr(VI) no es un proceso de adsorción puro. El modelo de Langmuir es un modelo diseñado para procesos de adsorción, por lo que su uso en este caso podría generar problemas en los ajustes. Por eso, para la interpretación de los datos experimentales, se opta por realizar un estudio sobre el porcentaje de Cr(VI) que el adsorbente es capaz de eliminar a distintas concentraciones iniciales. Los resultados se recogen en la Figura 21.

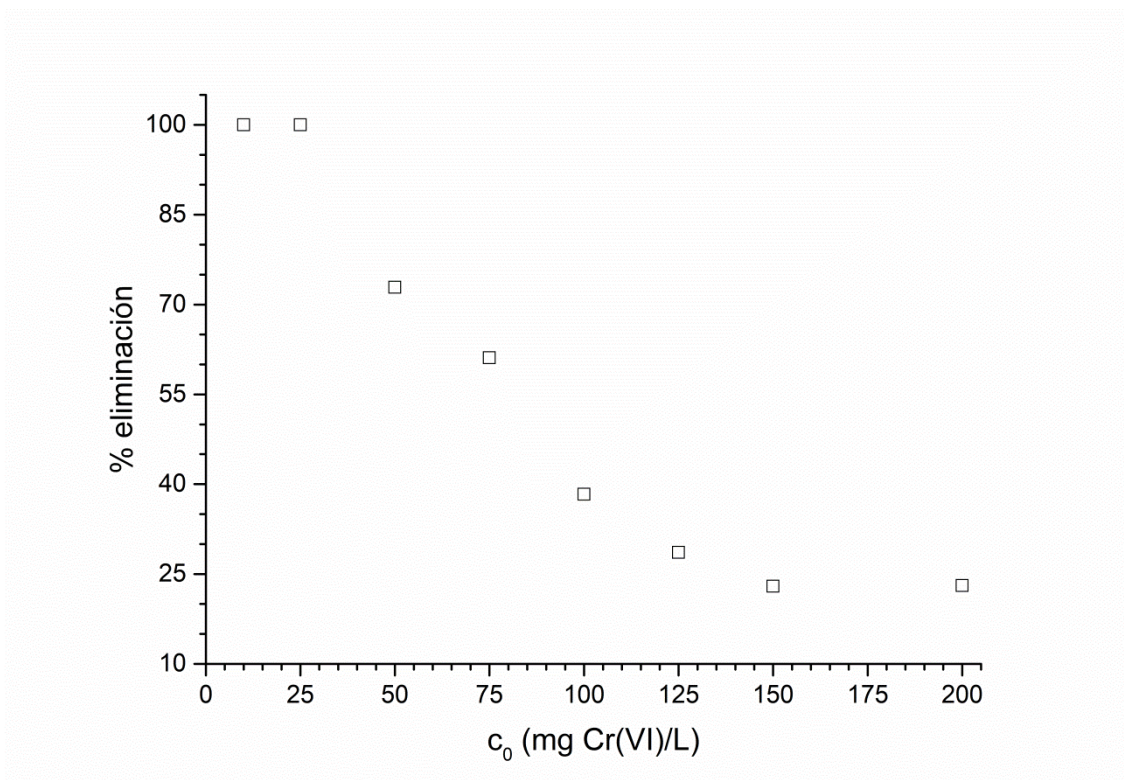


Figura 21: Porcentaje de eliminación de Cr (VI) con GSP-Fe(0) a pH 1, 24 h de agitación y temperatura ambiente empleando Fe(0) frente a la concentración inicial de Cr(VI)

En la Figura 21 se observa como, a concentraciones bajas, se consigue el 100 % de eliminación de Cr(VI), y disminuye según aumenta la concentración llegando hasta un

23 % a concentraciones altas. En la Tabla 10 se muestran los valores de eliminación de Cr(VI) alcanzados en cada caso.

Ci (mg Cr(VI)/L)	Capacidad de reducción (mmol Cr(VI)/g adsorbente)	Capacidad de reducción (mmol Cr(VI)/g Fe(0))
10	0,024	2,52
25	0,059	6,22
50	0,089	9,28
75	0,111	11,61
100	0,092	9,64
125	0,086	9,01
150	0,081	8,54
200	0,110	11,57

Tabla 10: Capacidades de reducción de Cr(VI) a pH 1 y temperatura ambiente referidas a gramos de material y a gramos de Fe(0) adsorbidos en el material

Las capacidades de reducción se calculan respecto a la masa de adsorbente y a la masa de Fe(0), ya que este último es el que realmente tiene la capacidad para reducir al Cr(VI). Para el cálculo de la masa de Fe(0) en el material se ha empleado el dato de $Q_{\text{máx}}$ de la Tabla 5 (9,54 mg Fe/g adsorbente).

Para calcular la capacidad máxima de reducción, se realiza la media de los valores a partir de 0,089 mmol Cr(VI)/g adsorbente, ya que no se observa una tendencia creciente en estos datos, en los cuales ya se ha agotado la capacidad de reducción del material. Los valores máximos se recogen en la Tabla 11, junto con las capacidades máximas de adsorción de otros materiales de bajo coste.

Material	Capacidad de reducción (mmol Cr(VI)/g)	Referencia
Pastillas de gel de sílice cargadas con Fe(0)	0,10	Este trabajo
Fe(0)	9,94	Este trabajo
SO ₂	7,85	18
NaHSO ₃	6,42	18
Helecho	4,86	12
Piel de plátano	3,32	12
<i>Sargassum Muticum</i>	2,28	12
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1,20	19

Tabla 11: Comparativa entre capacidades de reducción entre materiales de este estudio y de otros de bajo coste.

La capacidad de reducción del material es baja. Considerando que el gel de sílice polimerizado sólo funciona como soporte para el Fe(0), se tiene en cuenta la capacidad de reducción de las partículas retenidas en el adsorbente. Como consecuencia, los resultados obtenidos mejores que para otros materiales de bajo coste, e incluso mejor que materiales como el SO₂ o el NaHSO₃.

Los resultados expuestos en la Tabla 11 indican una relación molar en la reducción de Cr(VI) de 1,8 átomos de Fe por átomo de Cr(VI) cuando, según la Tabla 8, la relación necesaria para la reducción es 1,5. Esto se debe a que en el proceso de reducción de Fe(II) a Fe(0) en la síntesis del GSP-Fe(0), se libera cierta cantidad del Fe retenido en ellas. Este fenómeno se observa fácilmente ya que el extracto de eucalipto adquiere un color negruzco cuando se pone en contacto con GSP-Fe(II), que no adquiere al realizar el mismo tratamiento con GSP. Otros factores que pueden influir en esta relación son que en el proceso de síntesis de pastillas no se reduzca el 100 % del Fe(II) retenido en el gel de sílice.

Además del Cr(VI) determinado mediante medidas colorimétricas, al mismo tiempo se analiza también el Cr total presente en las disoluciones. Cuando se tiene en cuenta el Cr total en vez de las especies, se puede emplear el modelo de Langmuir sin problemas, ya que la eliminación de Cr total se produce por adsorción del Cr(III) reducido sobre el material. Los datos experimentales se muestran junto con el modelo de ajuste de Langmuir en la Figura 22.

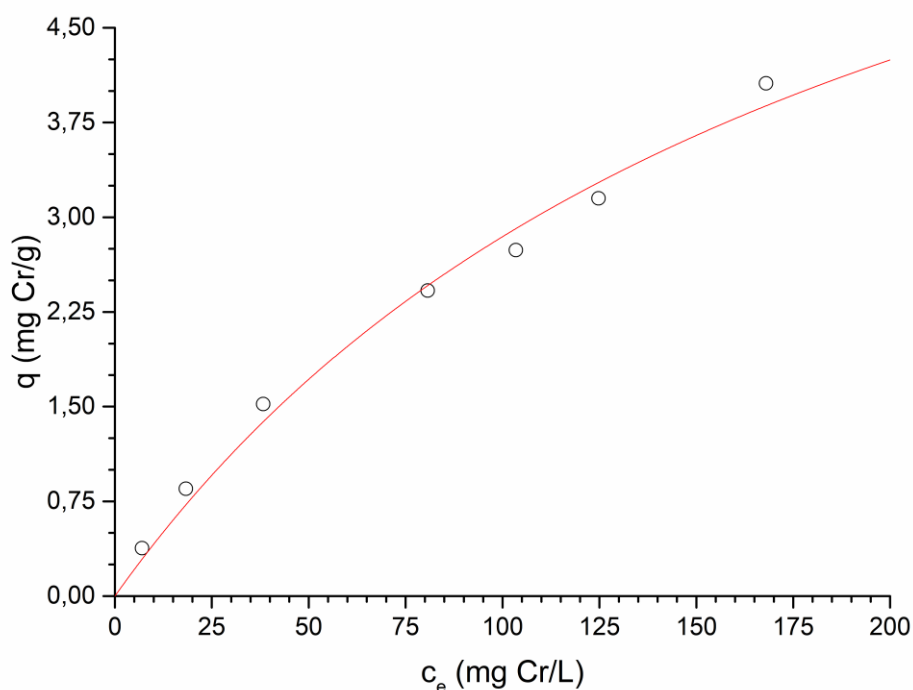


Figura 22: Isoterma de Langmuir para el Cr total a pH 1, 24 h de agitación y temperatura ambiente empleando GSP-Fe(0). ○ Datos experimentales, — Isoterma de Langmuir

En este caso el modelo de Langmuir se ajusta correctamente a los datos experimentales. Sin embargo, no se alcanza la zona de saturación de la isoterma, por lo que la $Q_{\text{máx}}$ calculada mediante el ajuste de Langmuir presenta un error estándar relativamente alto (Tabla 12)

Ecuación	$q = \frac{Q_{\text{máx}} K c_e}{1 + K c_e}$	
	Valor	Error estándar
$Q_{\text{máx.}} \text{ (mg/g)}$	8,35	1,46
$K \text{ (L/mg)}$	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
$R^2 \text{ ajustado}$	0,986	--

Tabla 12: Parámetros $Q_{\text{máx}}$ y K de la isoterma de Langmuir de la Figura 22 junto a sus errores estándar para la eliminación de Cr a pH 1 obtenidos mediante ajuste no lineal

El valor de $Q_{\text{máx}}$ obtenido en la tabla anterior se compara con otros materiales de bajo coste en la Tabla 15 (página 41).

Para poder comparar fácilmente la eliminación de Cr(VI) con la eliminación de Cr total, también se realiza una representación del porcentaje de eliminación de Cr total frente a las distintas concentraciones iniciales.

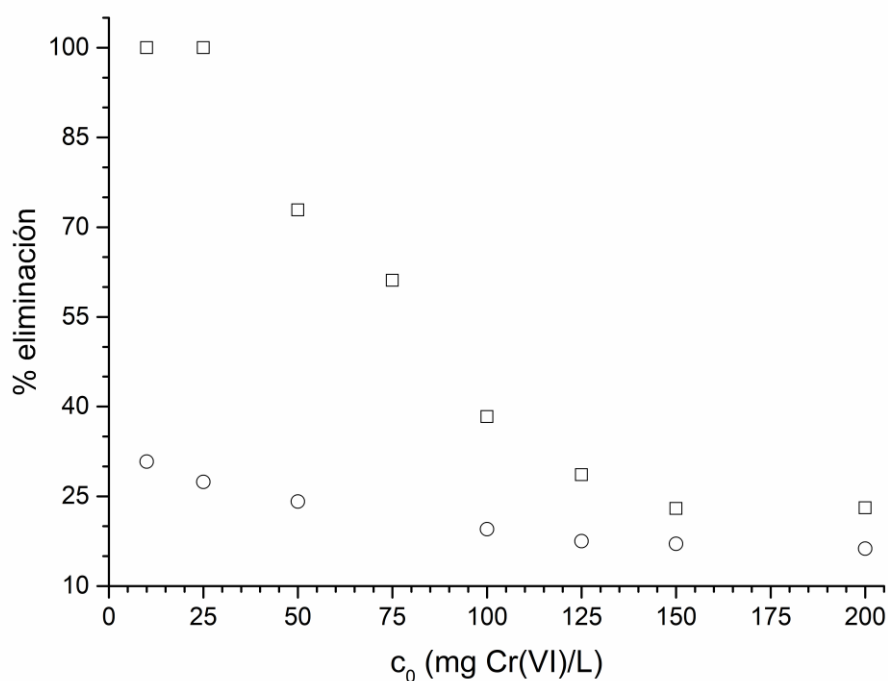


Figura 23: Comparación entre porcentajes de eliminación de Cr(VI) y Cr total a pH 1, 24 h de agitación y temperatura ambiente empleando Fe(0) frente a la concentración inicial de Cr(VI). □ Cr(VI) ○ Cr total

Como se observa en la figura anterior, la eliminación total de cromo por adsorción es relativamente baja a bajas concentraciones iniciales, siendo bastante inferior a la eliminación de Cr(VI) por reducción. Sin embargo, teniendo en cuenta que el proceso de eliminación es una reducción/adsorción, se puede hacer un análisis más profundo de los datos experimentales.

Cuando la concentración inicial de Cr(VI) es de 10 mg/L, el 100 % de Cr(VI) se reduce a Cr(III), y de este se adsorbe un 30,8 % sobre el GSP-Fe(0).

Cuando la concentración inicial de Cr(VI) es de 200 mg/L, solo el 23,1 % de Cr(VI) se reduce a Cr(III), y el Cr(III) adsorbido se corresponde con el 16,3 % del Cr total. Sin embargo, teniendo en cuenta que lo que se adsorbe sobre el GSP-Fe(0) es el Cr(III), el Cr(III) adsorbido corresponde al 70,6 % del Cr(VI) reducido.

Para corroborar que el Cr(III) reducido a partir de Cr(VI) es adsorbido en el GSP-Fe(0) y obtener el máximo de adsorción, se realizaron estudios de adsorción con Cr(III) a distintos pH.

4.2.6. Isotherma de adsorción de Cr(III) a distintos pH sobre GSP-Fe(0).

El primer estudio de adsorción de Cr(III) se realiza a pH 1. La isoterma de adsorción se representa en la Figura 24.

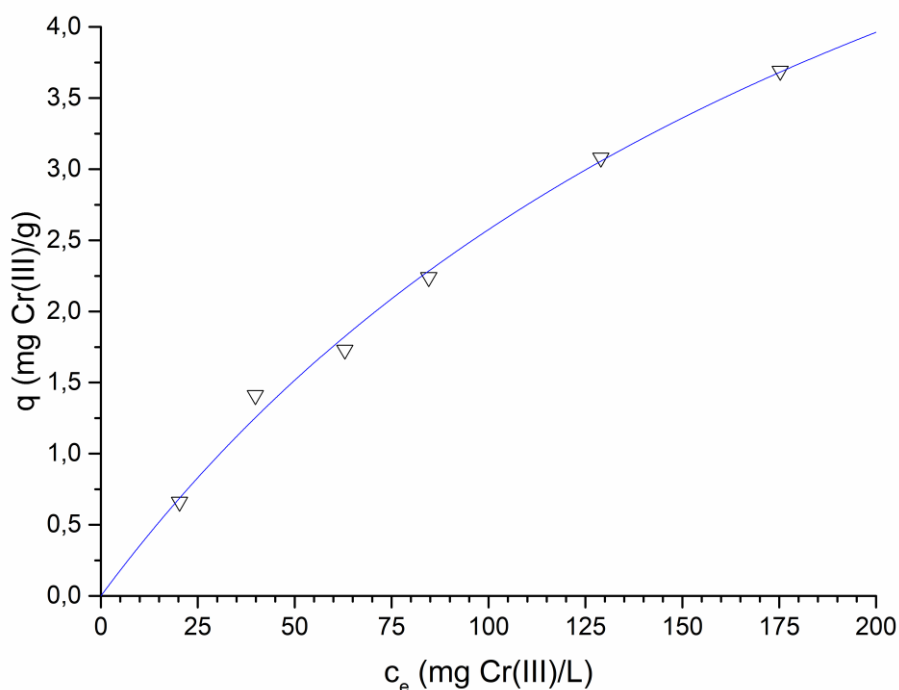


Figura 24: Isotherma de Langmuir para el Cr(III) a pH 1, 24 h de agitación y temperatura ambiente empleando GSP-Fe(0), ∇ Datos experimentales, — Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir se adapta muy bien a los datos experimentales. El parámetro de $Q_{\text{máx}}$ es similar al obtenido para Cr total a pH 1 y el error estándar es menor, aunque los valores experimentales obtenidos son un poco menores a las mismas concentraciones iniciales. Los parámetros de la isoterma de Langmuir, calculados mediante ajuste no lineal, se recogen en la Tabla 13.

Ecuación	$q = \frac{Q_{\text{máx}} K c_e}{1 + K c_e}$	
	Valor	Error estándar
$Q_{\text{máx.}}$ (mg/g)	8,58	0,98
K (L/mg)	$4,29 \cdot 10^{-3}$	$7,71 \cdot 10^{-4}$
R^2 ajustado	0,993	--

Tabla 13: Parámetros $Q_{\text{máx}}$ y K de la isoterma de Langmuir de la Figura 24 junto a sus errores estándar para la eliminación de Cr(III) a pH 1 obtenidos mediante ajuste no lineal

La isoterma de adsorción de Cr(III) realizada a pH 1 dio como resultado datos equivalentes a los obtenidos en la medida de Cr total en la isoterma de Cr(VI), como se puede observar en la siguiente figura.

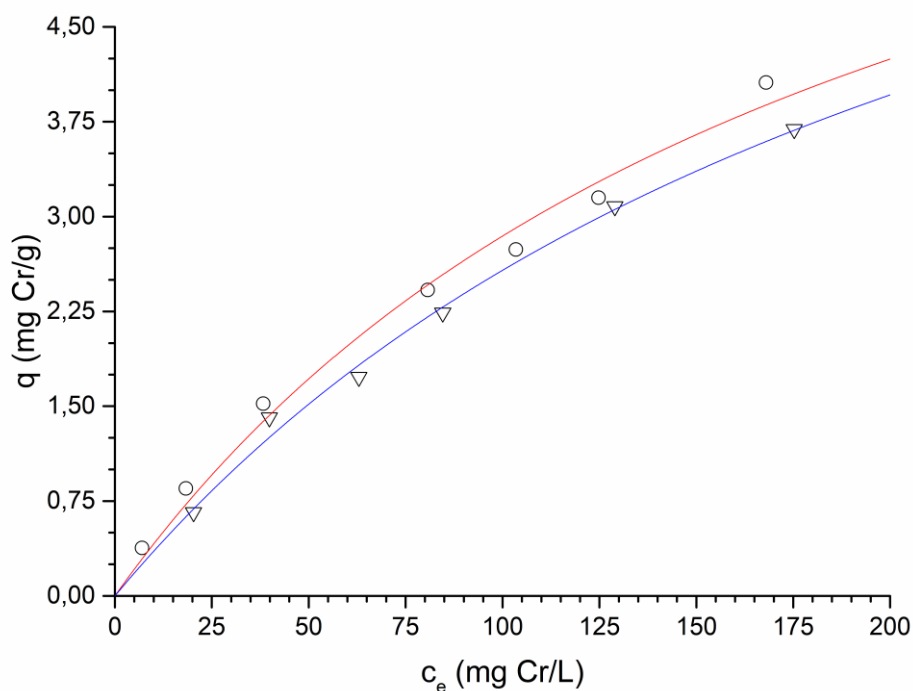


Figura 25: Comparación entre isotermas de Langmuir para Cr a pH 1, 24 h de agitación y temperatura ambiente empleando GSP-Fe(0), ○ Cr total, ▽ Cr(III) — Isoterma de Langmuir para Cr total, — Isoterma de Langmuir para Cr(III)

Esta isoterma, que sirve como corroboración del estudio de la eliminación de Cr(VI) a pH 1, junto con los resultados obtenidos en los apartados 4.2.2 y 4.2.4, confirman que el proceso de eliminación de Cr(VI) a pH 1 es un proceso en dos etapas. En la primera el Fe(0) reduce el Cr(VI) a Cr(III) y en la segunda el Cr(III) queda retenido en la pastilla de gel de sílice cargada.

El segundo estudio se realiza a pH natural (3 - 4,1). Los resultados obtenidos se representan en la Figura 26. Los parámetros calculados mediante ajuste no lineal se recogen en la Tabla 14.

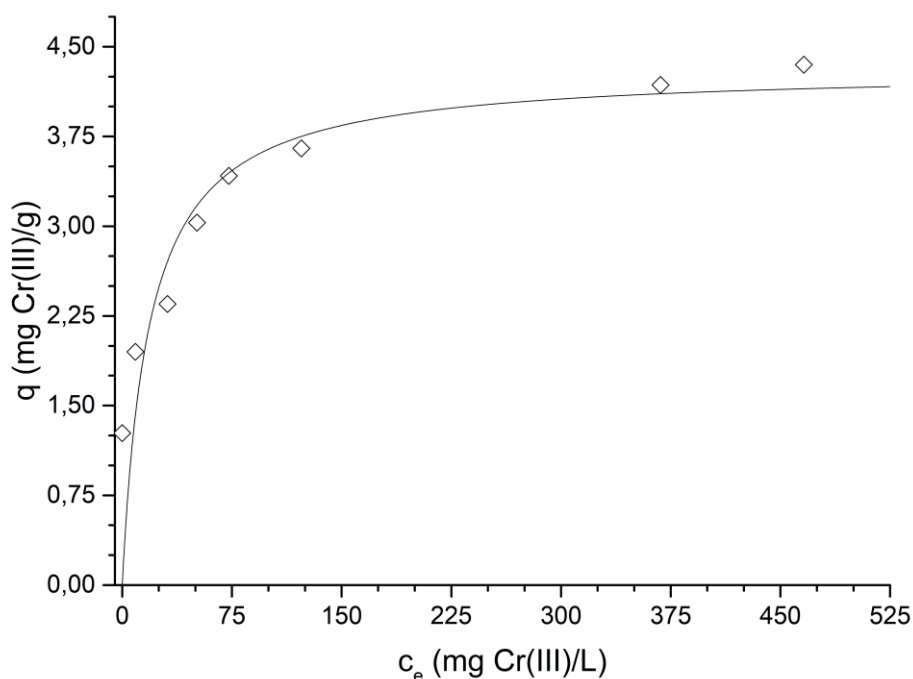


Figura 26: Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr(III) empleando GSP-Fe(0) a pH natural, 24 h de agitación y temperatura ambiente. ◇ Datos experimentales, — Isoterma de Langmuir

Como se observa en la figura anterior, el modelo de Langmuir describe aceptablemente bien el comportamiento experimental observado. El valor de $Q_{m\acute{a}x}$ obtenido en el ajuste presenta un error pequeño. Por el contrario, K presenta mayor error, principalmente debido a la dispersión que existe en los primeros puntos de la isoterma.

Ecuación	$q = \frac{Q_{m\acute{a}x}Kc_e}{1 + Kc_e}$	
	Valor	Error estándar
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	4,31	0,44
K (L/mg)	0,054	0,027
R^2 ajustado	0,707	--

Tabla 14: Parámetros calculados para la isoterma de Langmuir de la Figura 26 para adsorción de Cr(III) a pH natural y temperatura ambiente

Para comparar las isotermas de adsorción a pH 1 y pH natural, se representan ambos ajustes en la Figura 27:

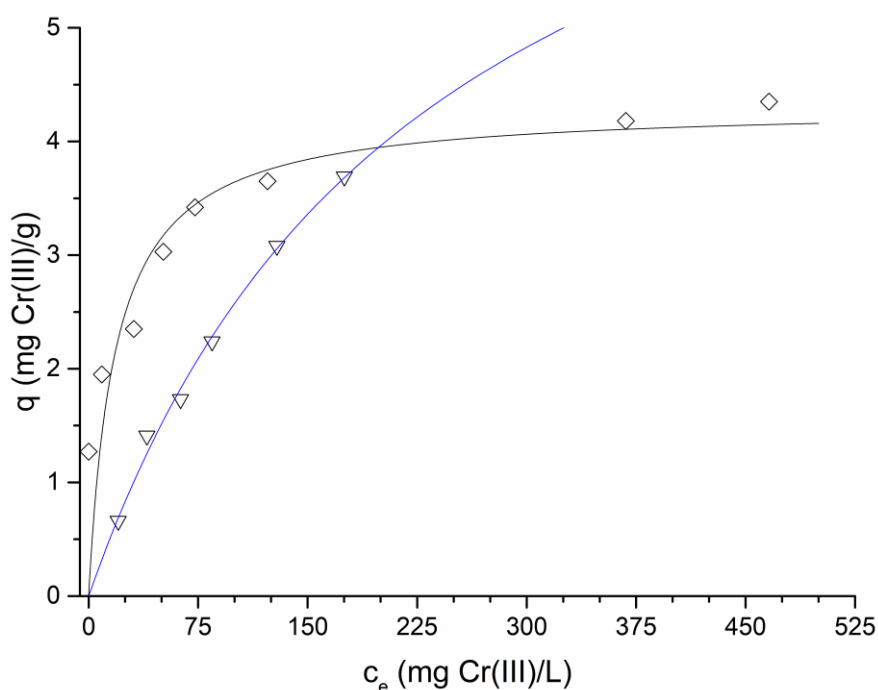


Figura 27: Comparación entre isoterma de Langmuir para Cr a pH 1, 24 h de agitación y temperatura ambiente empleando GSP-Fe(0), \diamond Cr(III) pH natural, ∇ Cr(III) pH 1. — Isoterma de Langmuir para pH natural, — Isoterma de Langmuir para pH 1

La isoterma de adsorción a pH 1 presenta valores de adsorción de Cr(III) inferiores que los obtenidos en la isoterma a pH natural; sin embargo, el ajuste indica que la adsorción máxima es mayor a pH 1 que a pH natural. A pesar de que el modelo describe bien los datos a pH 1, al no poder obtenerse datos en la zona de saturación de la isoterma, no se puede calcular con alta precisión el valor de $Q_{\text{máx}}$.

Los valores de $Q_{\text{máx}}$ obtenidos en la Tabla 13 y Tabla 14, se comparan en la Tabla 15 junto con los valores obtenidos para la adsorción de Cr total a pH 1 (Tabla 12), con los valores máximos de adsorción de diversos materiales de bajo coste.

Material	Cromo	Q _{máx} (mg/g)	Referencia
Pastillas cargadas con Fe(0) a pH 1	Cr total	8,35	Este trabajo
Pastillas cargadas con Fe(0) a pH 1	Cr(III)	8,58	Este trabajo
Pastillas cargadas con Fe(0) a pH natural (3 - 4)	Cr(III)	4,31	Este trabajo
Caña de azúcar	Cr(VI)	0,28	²⁰
Lodo de destilería	Cr(VI)	5,7	²¹
Fibra de coco	Cr (VI)	6,30	²²
Lodos de industria enológica	Cr (III)	10,46	²³
<i>Agave lechuguilla</i>	Cr (III)	11,31	²⁴
<i>Sargassum Muticum</i>	Cr total	18	¹²
Lignina	Cr(VI)	31,6	²⁵
Piel de plátano	Cr total	33	²⁶
Helecho	Cr total	83	¹
Quitosano	Cr(VI)	154	²⁷

Tabla 15: Comparativa entre capacidades máximas de adsorción entre materiales de este estudio y otros materiales de bajo coste

A la vista de los resultados obtenidos, el material de este estudio no proporciona unos resultados tan buenos en eliminación de cromo total como otros materiales de bajo coste, aunque los valores de eliminación a pH 1 son superiores a ciertos tipos de biomasa o residuos industriales ya estudiados.

5. Conclusiones.

Se ha optimizado la síntesis de pastillas de gel de sílice con Fe(II) adsorbido. El material obtenido es estable en medio acuoso a temperatura ambiente, sin liberar el metal adsorbido. Esta estabilidad disminuye al enfrentarlo a un medio reductor, tanto en caliente como a temperatura ambiente, produciéndose una cierta liberación de Fe(0). Las pastillas tienen buena resistencia mecánica, ya que aunque se fragmentan a agitaciones elevadas, no se descomponen pasados siete días en agitación.

El extracto de eucalipto empleado reduce completamente el Fe(II) retenido en el GSP-Fe(II) a Fe(0), por lo que es una buena alternativa a reductores químicos como el NaBH_4 .

El Fe(0) inmovilizado en gel de sílice presenta valores muy buenos de reducción de Cr(VI) a pH 1, con valores más altos que otros materiales de bajo coste, o incluso que reductores como SO_2 o NaHSO_3 . Los valores cinéticos obtenidos abren la puerta a que se pueda emplear el material en estudios de adsorción en columna.

La eliminación de Cr(VI) en disolución mediante el material sintetizado GSP-Fe(0) transcurre en dos etapas: una primera de reducción a Cr(III) y una segunda de adsorción del Cr(III) sobre el material

A la vista de los resultados obtenidos, para maximizar la eliminación de cromo del medio se puede combinar el GSP-Fe(0) con biomasa, de manera que se combine el alto poder de reducción de Cr(VI) que presenta el Fe(0) con la capacidad de retención de Cr(III) que presenta la biomasa.

Conclusions

The GSP-Fe(II) synthesis has been optimized. The obtained material is stable in an aqueous medium at room temperature, without leaching the adsorbed metal. This stability decreases when faced with a reducing medium, both at warm and at room temperature, producing a certain release of Fe(0). The tablets have good mechanical resistance, since although they fragment at high agitation, they do not decompose after seven days in agitation.

The eucalyptus extract used completely reduces the Fe(II) retained in GSP-Fe(II) to Fe(0), making it a good alternative to chemical reducers such as NaBH₄.

The immobilized Fe(0) in silica gel presents very good values of Cr(VI) reduction at pH 1, with higher values than other low-cost materials, or even than reducers such as SO₂ or NaHSO₃. The obtained kinetic values offers new possibilities to use the material in column adsorption studies.

The elimination of Cr(VI) in solution by the synthesized material GSP-Fe(0) takes place in two stages: a first one of reduction to Cr(III) and a second one of adsorption of Cr(III) on the material.

In view of the results obtained, in order to maximise the removal of chromium from the medium, GSP-Fe(0) can be combined with biomass, in such a way as to combine the high Cr(VI) reduction power of Fe(0) with the Cr(III) retention capacity of biomass.

6. Bibliografía.

1. Lopez-Garcia, M.; Lodeiro, P.; Barriada, J. L.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E., Reduction of Cr(VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165* (2), 517-523.
2. Martinez-Cabanas, M.; Carro, L.; Lopez-Garcia, M.; Herrero, R.; Barriada, J. L.; Sastre de Vicente, M. E., Achieving sub-10 ppb arsenic levels with iron based biomass-silica gel composites. *Chem. Eng. J.* **2015**, *279*, 1-8.
3. Carro, L.; Barriada, J. L.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E., Surface modifications of Sargassum muticum algal biomass for mercury removal: A physicochemical study in batch and continuous flow conditions. *Chem. Eng. J.* **2013**, *229*, 378-387.
4. Cordero, B.; Lodeiro, P.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E., Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*. *Environ. Chem.* **2004**, *1* (3), 180-187.
5. Prabhakaran, S. K.; Vijayaraghavan, K.; Balasubramanian, R., Removal of Cr(VI) Ions by Spent Tea and Coffee Dusts: Reduction to Cr(III) and Biosorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (4), 2113-2117.
6. Tandon, P. K.; Shukla, R. C.; Singh, S. B., Removal of Arsenic(III) from Water with Clay-Supported Zerovalent Iron Nanoparticles Synthesized with the Help of Tea Liquor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (30), 10052-10058.
7. Lopez-Garcia, M.; Martinez-Cabanas, M.; Vilarino, T.; Lodeiro, P.; Rodriguez-Barro, P.; Herrero, R.; Barriada, J. L., New polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite for large scale applications in As(V) removal. *Chem. Eng. J.* **2017**, *311*, 117-125.
8. Housecroft E., C.; Sharpe G., A., *Química Inorgánica*. 2ª ed.; PEARSON EDUCATION: Madrid, 2006.
9. Burriel Martí, F.; Arribas Jimeno, S.; Lucena Conde, F.; Henández Méndez, J., *Química Analítica Cualitativa*. 15ª ed.; EDITORIAL PARANINFO: Madrid, 1994.
10. Kotas, J.; Stasicka, Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* **2000**, *107* (3), 263-283.

11. Cieslak-Golonka, M., Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review. *Polyhedron* **1996**, 15 (21), 3667-3689.
12. Lopez-Garcia, M. Estudio fisicoquímico del proceso de reducción-adsorción de Cr(VI) en medio acuoso sobre biomateriales de bajo coste. Tesis Doctoral, Universidade da Coruña, 2013.
13. Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins, Química Física*. 8 ed.; Médica Panamericana: Buenos Aires, 2008.
14. Rice W., E.; Baird B., R.; Eaton D., A.; Clesceri S., L., *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. 22ND ed.; American Public Health Association: Washington, DC, 2012.
15. Sharma, D. K.; Sharma, R., Use of variamine blue dye in spectrophotometric determination of water soluble Cr(VI) in portland cement. *Orient. J. Chem.* **2015**, 31 (4), 2231-2237.
16. Azizian, S., Kinetic models of sorption. A theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276 (1), 47-52.
17. Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E., Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chemical Communications* **2004**, (5), 481-483.
18. Benefield, L. D.; Judkins, J. F., Jr.; Weand, B. L.; Editors, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall: 1982; p 510 pp.
19. Park, D.; Lim, S.-R.; Yun, Y.-S.; Park, J. M., Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99 (18), 8810-8818.
20. Garg, U. K.; Kaur, M. P.; Garg, V. K.; Sud, D., Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 140 (1-2), 60-68.
21. Selvaraj, K.; Manonmani, S.; Pattabhi, S., Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. *Bioresour. Technol.* **2003**, 89 (2), 207-211.
22. Gonzalez, M. H.; Araujo, G. C. L.; Pelizaro, C. B.; Menezes, E. A.; Lemos, S. G.; Batista de Sousa, G.; Nogueira, A. R. A., Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 159 (2-3), 252-256.

23. Li, Y.-s.; Liu, C.-c.; Chiou, C.-s., Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 273 (1), 95-101.
24. Romero-Gonzalez, J.; Peralta-Videa, J. R.; Rodriguez, E.; Delgado, M.; Gardea-Torresdey, J. L., Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.* **2005**, 97 (1), 178-182.
25. Albadarin, A. B.; Al-Muhtaseb, A. a. H.; Al-Laqtah, N. A.; Walker, G. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. M., Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2011**, 169 (1-3), 20-30.
26. Lopez-Garcia, M.; Lodeiro, P.; Herrero, R.; Barriada, J. L.; Rey-Castro, C.; David, C.; Sastre de Vicente, M. E., Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) by protonated banana skin. *Bioresour. Technol.* **2013**, 139, 181-189.
27. Mohan, D.; Pittman, C. U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137 (2), 762-811.