

Institut Universitari de l'Aigua i de les Ciències Ambientals
Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE Cr⁶⁺ EN MATRICES COMPLEJAS

TUTOR:


ISABEL DE BLAS

ALUMNO:


JELENA MILOVANOVIC

REVISADO POR:

NURIA BOLUDA BOTELLA



Agradezco a todo el personal de Labaqua por permitirme la realización de este proyecto dentro de sus instalaciones, por su paciencia y colaboración durante el desarrollo de todo el proyecto, al Ministerio de Juventud y Deportes que me permitió seguir mi educación, por el apoyo de mi tía, Radmila Milovanovic y mi familia.



ÍNDICE

1. LA EMPRESA	1
1.1 Sección de espectrofotometría	2
2. OBJETIVOS	2
3. INTRODUCCIÓN	2
4. MATERIALES Y MÉTODOS	4
4.1 Muestras líquidas	4
4.2 Muestras sólidas	5
5. MÉTODO EXPERIMENTAL	5
5.1 Eliminación de cromo hexavalente en solución acuosa por precipitación y floculación	5
5.2 Determinación de Cr^{6+} y Cr^{3+} utilizando carbón activo- Espectrometría de Absorción Atómica	6
5.3 Extracción de cromo hexavalente con TBP (fosfato de tributilo)	7
5.3.1 Extracción líquido-líquido	8
5.4 Determinación de Cr^{6+} por Espectrofotometría	8
6. PLAN DE TRABAJO	9
7. RESULTADOS	10
7.1 Eliminación de cromo hexavalente en solución acuosa por precipitación y floculación	10
7.2 Determinación de Cr^{6+} y Cr^{3+} utilizando carbón activo- Espectrometría de Absorción Atómica	11
7.3 Extracción de cromo hexavalente con TBP	12
7.3.1 <i>Extracción de cromo hexavalente con TBP</i>	12
7.3.1.1 Efecto de la acidez libre en la fase acuosa sobre el rendimiento de extracción	13
7.3.1.2 Efecto de la concentración de TBP en la fase orgánica	13
7.3.1.3 Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de extracción	13
7.3.1.4 Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de extracción	15
7.3.2 <i>Reextracción de Cr^{6+}</i>	15
7.3.2.1 Efecto de diferentes reactivos en el rendimiento de reextracción	16
7.3.2.2 Efecto de la concentración de NaOH	16
7.3.2.3 Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de reextracción	17
7.3.2.4 Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de reextracción	18

7.3.2.5 Efecto de la concentración de Cr^{6+} y Cr^{3+} en el rendimiento de extracción y reextracción	18
8. RESUMEN	22
8.1 Opinión personal	22
9. BIBLIOGRAFÍA	23

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Soluciones patrón de Cr	7
Tabla 2. Resultados del experimento con precipitación y floculación	10
Tabla 3. Resultados del experimento con carbón activo	11
Tabla 4. Efecto de la acidez libre en la fase acuosa sobre la concentración de Cr ⁶⁺	13
Tabla 5. Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de extracción	14
Tabla 6. Efecto de diferentes reactivos en la concentración de Cr ⁶⁺	16
Tabla 7. Efecto de la concentración de NaOH en el rendimiento de reextracción	17
Tabla 8. Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de reextracción	17
Tabla 9. Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de reextracción	18
Tabla 10. Efecto de la concentración de Cr ⁶⁺ y Cr ³⁺ en la muestra en el rendimiento de extracción y reextracción	19
Tabla 11. Efecto de la concentración de Cr ⁶⁺ en la muestra en el rendimiento de extracción y reextracción	20

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de especiación del cromo (VI) en agua en función del pH y de la concentración total	3
Figura 2. Esquema de proceso de eliminación de cromo (VI) por precipitación y floculación	5
Figura 3. Esquema de proceso de determinación de Cr con carbón activo	6
Figura 4. Procedimiento de purificación del carbón activo	7
Figura 5. Esquema del procedimiento de extracción de Cr^{6+}	12
Figura 6. Gráficos de la concentración de Cr^{6+} y Cr^{3+} en función del rendimiento	14
Figura 7. Esquema del procedimiento de reextracción de Cr^{6+}	15
Figura 8. Grafico del efecto de la concentración de NaOH en la fase acuosa sobre la concentración de Cr^{6+}	17
Figura 9. Grafico del efecto de la tiempo de agitación en la concentración de Cr^{6+}	18

1. LA EMPRESA

LABAQUA, S.A., es una empresa de servicios medioambientales que realiza control ambiental y bioseguridad; gestión del entorno (auditorías técnicas, planificación de muestreos, diagnóstico medioambiental); medición y control de olores mediante olfatometría; y control de calidad de todo tipo de aguas, suelos, lodos, lixiviados, residuos y aire. Se constituye en 1991 como un laboratorio monográfico altamente especializado en el control de calidad del ciclo integral del agua y de temas medioambientales ante la demanda surgida por las nuevas Directivas de la Unión Europea y su transposición a la normativa española. El objetivo fundamental de LABAQUA desde su creación, fue el dar respuesta a las necesidades medioambientales del mercado, tanto a nivel de análisis como de diagnóstico medioambiental.

Pese a ser muy joven, está formada por el Centro Tecnológico de Alicante (sede central) que se encuentra situado en

C/ Dracma, parcelas 16-18, Pol. Industrial Las Atalayas 03114

Telf. 965.10.60.70 Fax 965.10.60.80

y las delegaciones de Barcelona, A Coruña, Murcia, Sevilla, Valencia, Vizcaya y Zaragoza.

Cuenta con acreditaciones por ENAC UNE-EN ISO/IEC 17025 (competencia de los laboratorios de ensayo y calibración), la UNE-EN ISO/IEC 17020 (como entidad de inspecciones en el área medioambiental), y en la norma UNE 66543-1 (para la realización de programas de intercomparación). Dispone además de certificaciones conforme a las normas internacionales ISO 9001 (sistemas de gestión de calidad) e ISO 14001 (sistemas de gestión ambiental) y diversos homologaciones.

Presta servicios a clientes repartidos a lo largo de toda España y Portugal (realizando en conjunto el control de calidad de las aguas potables destinadas al consumo humano de más de 150 poblaciones), e incluso mantiene acuerdos de colaboración con empresas de Latinoamérica. Por otro lado, aporta soluciones a problemas relativos al ciclo integral del agua, estableciendo nuevos servicios como es la medición y control de olores mediante olfatometría.

Doctores y licenciados en Farmacia, Química y Biología trabajan con equipos de última tecnología de acuerdo a un sistema de calidad que les ha permitido obtener la acreditación por ENAC y la certificación por APPLUS, entre otras.

Entidades públicas y empresas privadas de todo tipo depositan su confianza en un laboratorio como LABAQUA que se halla a la vanguardia tecnológica y de investigación, buscando así el incremento en la calidad de vida y el bienestar de la comunidad.

➤ DESARROLLO DE LAS PRÁCTICAS

Las prácticas en empresa las he realizado en LABAQUA, S.A en la sección de espectrofotometría. La duración de las mismas ha sido del 1 de marzo del 2011 al 31 de mayo del mismo año, de 8:30 h hasta las 13:30 h.

El contenido de las mismas se ha basado fundamentalmente en desarrollo del método más conviene para determinación de Cr^{6+} en matrices complejas, mediante técnicas espectrofotométricas aunque también he realizado algún trabajo de investigación y he podido ver el sistema de calidad que tiene implantado la empresa.

1.1 SECCIÓN DE ESPECTROFOTOMETRÍA

En la sección de espectrofotometría, se engloban las áreas de espectrofotometría, colorimetrías y volumetrías. Aquí se ubican los equipos para la determinación de los cationes mayoritarios, así como los metales pesados que pueden encontrarse en las muestras.

En el área de Colorimetrías se realizan técnicas basadas en reacciones colorimétricas que son cuantificadas por medición espectrofotométrica de absorción molecular (UV-VIS).

Las Volumetrías son técnicas rápidas, mediante las que se obtiene una visión global sobre las características físico-químico de cualquier tipo de agua, por lo que puede evitarse una analítica más cara y compleja, cuando esta información descarta un determinado uso del agua problema.

2. OBJETIVOS

Los objetivos que se persiguen en estas prácticas, considero que son fundamentalmente dos:

- Dar a conocer a los alumnos el mundo laboral desde su interior, antes de terminar sus estudios. Lo que permite al alumno evaluar sus conocimientos frente a problemas reales.
- Llevar a cabo un trabajo de investigación en la empresa, evaluable como un trabajo o tesis fin de Máster. En este caso se va a desarrollar una metodología analítica confiable y con la sensibilidad apropiada para la determinación de cromo hexavalente en matrices complejas.

3. INTRODUCCIÓN

El cromo se encuentra en la naturaleza en las rocas volcánicas, es el séptimo elemento más abundante en la Tierra, pero la principal fuente de la contaminación ambiental con cromo es antropogénica. La descarga de efluentes industriales al ambiental es la causa más importante de acumulación de cromo. Los compuestos de cromo (VI) son tóxicos y agentes carcinógenos para una variedad de organismos. Ellos son móviles en los sistemas suelo/agua, mucho más que los compuestos de cromo (III). Esto se debe a que el cromo (VI) es un oxidante fuerte y es muy soluble en sus formas aniónicas, mientras que los compuestos de cromo (III) tienden a formar precipitados inertes cerca de pH neutro. Estas características

físicas y químicas de los compuestos de cromo son el cauce de la diferente biodisponibilidad y toxicidad entre los compuestos de cromo (III) y cromo (VI).

Cromo (VI) puede coexistir en aguas naturales, efluentes y suelos dependiendo del pH del medio y sus características redox.

Este metal se puede presentar en varios estados de oxidación, pero en los sistemas acuosos sólo se encuentran el trivalente y el hexavalente. En relación con el cromo trivalente se encuentra principalmente como catión, siendo el hidróxido muy insoluble ($K_s = 10^{-30}$) mientras que el cromo hexavalente se encuentra como anión en las formas HCrO_4^- , CrO_4^{2-} ó $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dependiendo una u otra del pH, siendo todas ellas muy solubles. (Figura 1.)

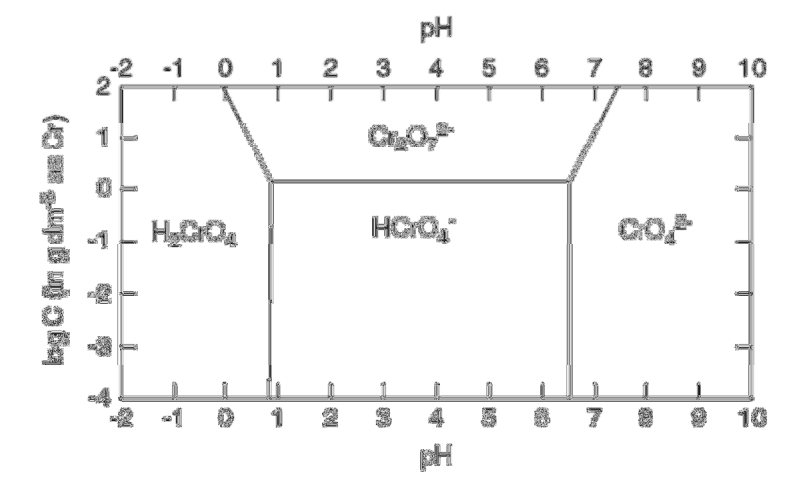


Figura 1. Diagrama de especiación del cromo (VI) en agua en función del pH y de la concentración total

Hay evidencia científica de que la presencia de cromo en el agua puede provocar diferencias entre la salud y la enfermedad, siendo el cromo esencial para el metabolismo, actuando como cofactor con la insulina para mantener la tolerancia normal de la glucosa, existiendo una clara asociación entre la concentración de cromo en el agua de bebida y el aumento de la diabetes juvenil. El cromo puede actuar también como protector frente a la enfermedad coronaria.

El cromo se encuentra en el organismo en forma trivalente aunque sea el cromo hexavalente el que mejor se asimila por el mismo.

Por otra parte el cromo, particularmente el hexavalente, es un tóxico muy fuerte si se inhala, pudiendo producir cáncer de pulmón en las personas expuestas a él, así como sensibilizaciones en la piel.

El límite máximo de 0,05 mg/l establecido por la mayoría de las legislaciones, presenta un nivel de seguridad grande, ya que un promedio de dos litros de agua diaria por persona dará la ingestión de 0,1 mg/día que es la centésima parte de la concentración máxima a la que no se observan efectos sobre la salud. La diferencia entre las diferentes legislaciones es que en una se considera la concentración de cromo total y en otras sólo el cromo hexavalente.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentación

Equipos:

- ICP-OES
- Espectrofotómetro Shimadza UV-VIS

Reactivos:

- Solución de CrO_4^{2-} 1000 mg/L
- Solución de Cr^{6+}
- Solución de Cr^{3+}
- Ácido sulfúrico
- Solución ácida de difenilcarbazida
- Cloruro de bario
- Polielectrolito aniónico
- Tampón de glicina
- Ácido nítrico
- Dietil ditiocarbamato sódico (NaDDTC)
- Carbón activo
- TBP (fosfato de tributilo)
- Hidróxido sódico

Metodología

Este trabajo consta de dos partes:

- Determinación de cromo (VI) en las muestras líquidas
- Determinación de cromo (VI) en las muestras sólidas

4.1 MUESTRAS LÍQUIDAS

En este trabajo se estudia el empleo de tres métodos para determinación de Cr^{6+} en muestras líquidas: Eliminación de cromo hexavalente en solución acuosa por precipitación y floculación, Determinación de Cr^{6+} y Cr^{3+} utilizando Carbón activo- Espectrometría de Absorción Atómica y Extracción de cromo con disolventes orgánicos-TBP.

4.2 MUESTRAS SÓLIDAS

Otro de los objetivos de este estudio era determinar Cr^{6+} en muestras sólidas, pero debido a que la determinación y optimización del método en muestras líquidas duró más tiempo de lo esperado, no hubo tiempo para llevar a cabo experimentos con muestras sólidas, los tres métodos que se pretendían estudiar para determinar de Cr^{6+} en las muestras sólidas eran los siguientes: Digestión alcalina para cromo hexavalente, Determinación de cromo hexavalente en los fertilizantes que contienen materia orgánica y Determinación de cromo hexavalente según método de Rudd (“The five-step Rudd method”).

5. MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 Eliminación de cromo hexavalente en solución acuosa por precipitación y floculación

El cromo hexavalente presente en un solución acuosa de concentración conocida se precipitó químicamente adicionando BaCl_2 0.2 M, obteniéndose sólidos en suspensión de BaCrO_4 con una velocidad de sedimentación casi nula para efectos prácticos; a estas soluciones se les adicionó un polielectrolito aniónico, aplicando dos velocidades diferentes, una velocidad alta para permitir su rápida incorporación en la solución y una velocidad lenta para permitir la formación de los flóculos. El proceso es mostrado en el Figura 2.

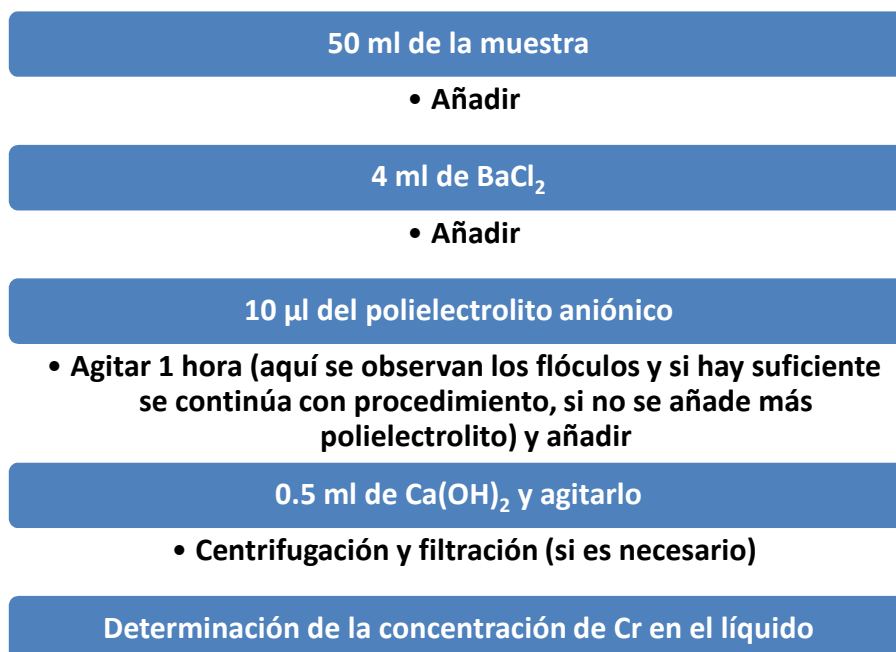


Figura 2.- Esquema de proceso de eliminación de cromo (VI) por precipitación y floculación

5.2 Determinación de Cr⁶⁺ y Cr³⁺ utilizando carbón activo- Espectrometría de Absorción Atómica

En este estudio, la preconcentración y separación de Cr en las soluciones acuosas se realizó a través de carbón activado junto con reagentes químicos diferentes. Figura 3.

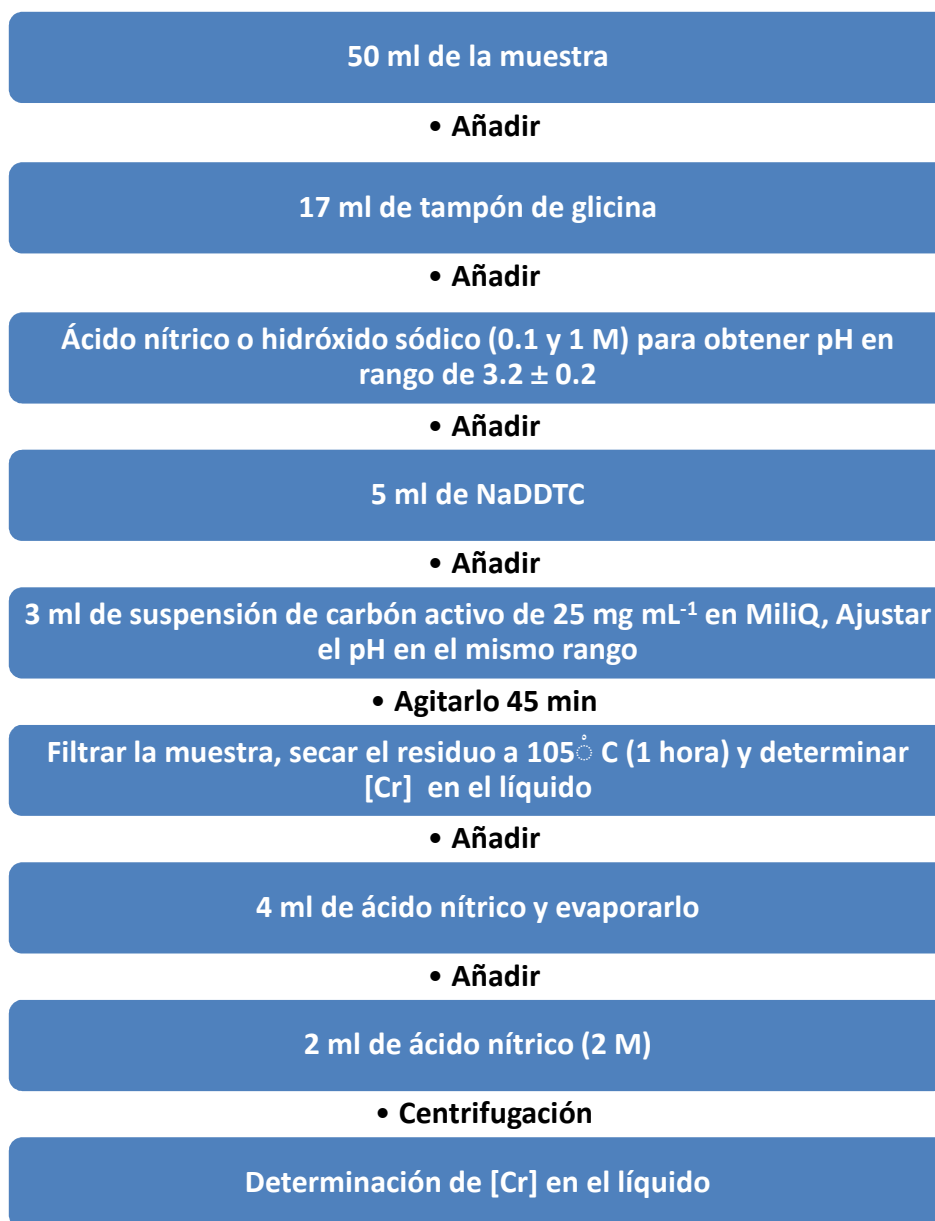


Figura 3.- Esquema de proceso de determinación de Cr con carbón activo

Antes de comenzar la fase experimental fue necesario que se preparan los siguientes reactivos:

- Soluciones patrón de Cr, se prepararon soluciones en MiliQ como se muestran en la siguiente tabla.

Muestra	[Cr ⁶⁺] mg/L	[Cr ³⁺] mg/L
M1	0.1	0.1
M2	10	10
M3	0	10
M4	10	0

Tabla 1.- Soluciones patrón de Cr

- Tampón de glicina de pH 3, se preparó añadiendo 0.1 mol dm⁻³ HCl en 0.1 mol dm⁻³ glicina solución
- NaDDTC solución, se preparó disolviendo 1,25 g del reactivo en 100 ml de MiliQ
- Carbón activo purificado. (Figura 4.)

Carbón activo → Tratamiento con HCl concentrado (3 h) → Lavado con MiliQ → Secado a 110 °C → Tratamiento con Agua regia (ácido clorhídrico- ácido nítrico (3+1)) (24 h) → Filtración → Lavado con MiliQ → Secado a 110 °C

Figura 4.- Procedimiento de purificación del carbón activo

5.3 Extracción de cromo hexavalente con TBP

TBP es un reactivo de carácter neutro que se utiliza para llevar a cabo la extracción del cromo presente en disoluciones acuosas. El empleo del TBP (fosfato de tributilo) para extracción del Cr⁶⁺ ha sido estudiado por diversos autores. (De Juan, D., Meseguer, V. y Lozano, L.J., 1998) En este trabajo se estudian los procesos de extracción y de reextracción en el sistema Cr⁶⁺/TBP.

Los ensayos de extracción se realizaron poniendo en contacto volúmenes de las fases acuosa y orgánica a temperatura ambiente (25 °C), agitándolos y después poniéndolos en embudo de decantación. Realizada la extracción se separaron las fases y se determinó la concentración de Cr⁶⁺ en la fase acuosa por espectrofotómetro y Cr_t por ICP-OES.

Los ensayos de reextracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 °C) haciendo lo mismo que en la extracción. El estudio se realizó agitando volúmenes conocidos de la disolución orgánica y un agente de reextracción adecuado.

Después de la separación se determinó la concentración de Cr⁶⁺ y Cr_t en la fase acuosa como en el primer paso. Antes de determinar el Cr⁶⁺ en la fase acuosa fue necesario neutralizarlo con H₂SO₄, debido a que la Difenilcarbazida es un reactivo ácido y para obtener el color deseado es necesario que pH de la muestra sea neutro o ácido.

5.3.1 Extracción líquido-líquido

La extracción es la técnica de separación más frecuentemente usada para aislar o separar uno o más componentes en una mezcla. En las extracciones líquido-líquido el proceso consiste en poner dos líquidos (fases) inmiscibles en contacto. La separación de un componente específico de una mezcla se logra por la diferencia de solubilidad de la especie y los solventes utilizados.

En una extracción líquido-líquido de una mezcla de dos compuestos disueltos en un solvente, la solución se coloca en un embudo de separación. Al embudo se le añade un segundo solvente que es inmiscible con el primero, ambos son agitados y se espera que las fases se separen. Uno de los componentes en la mezcla se extrae por el nuevo solvente de acuerdo a su solubilidad y el otro permanecerá en el solvente original. Los dos solventes son separados y se obtienen los compuestos de interés.

En muchas ocasiones una sola extracción no es suficiente para extraer un compuesto en el solvente utilizado. Para lograr una mejor separación se utiliza el proceso de extracciones múltiples y luego se combinan los extractos.

Al separarse una fase orgánica de una acuosa se necesita secar el agua que quedó aún en la primera; se utilizan agentes secantes, tales como: sulfato de sodio anhidro, cloruro de calcio anhidro o sulfato de magnesio. Antes de remover el solvente estos agentes secantes se deben separar por decantación o por filtración por gravedad.

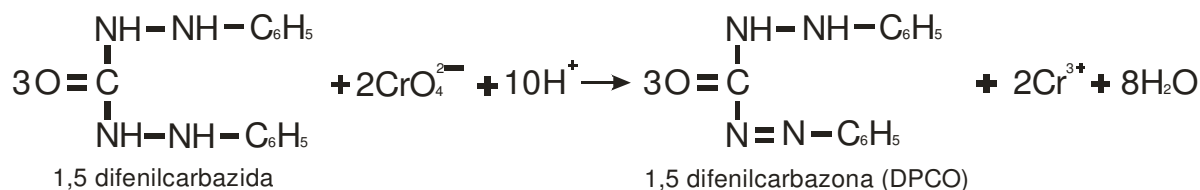
Es importante identificar la fase acuosa y la fase orgánica en el embudo de decantación antes de separar las fases, para realizar este paso se puede usar la prueba de densidad. Añada una o dos gotas de agua, observar en cuál de las fases se distribuye el agua.

5.4 Determinación de Cr⁶⁺ por Espectrofotometría

Este procedimiento tiene como objeto describir un método colorimétrico para la determinación del Cr⁶⁺.

Es aplicable a todo tipo de aguas y lixiviados. El rango de medida será de 5 µg/L a 100 µg/L en todo tipo de aguas excepto residuales y lixiviados donde el rango será de 20 µg/L a 100 µg/L.

El principio de este método colorimétrico se basa en una reacción redox donde el cromo hexavalente oxida, en medio ácido, la 1,5-difenilcarbazida a 1,5-difenilcarbazona reduciéndose a su vez a cromo trivalente. Estos iones de cromo (III) se combinan con la 1,5-difenilcarbazona formando un complejo de color rojo-violeta que se determina colorimétricamente a una longitud de onda de 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.





donde:

$n = n^{\circ}$ desconocido de protones que interviene en la reacción.

❖ Fundamento

- Determinación de cromo hexavalente

A 25 ml de muestra en tubo Nessler, añadir 1.25 ml de solución de difenilcarbazida, esperar 10 ± 1 minutos y efectuar la lectura a 540 nm. El contenido de Cr^{6+} en $\mu\text{g/L}$ se obtiene directamente a partir de la recta de calibrado previamente trazada.

Las concentraciones de Cr^{6+} deberán ser menores de $100 \mu\text{g/L}$, si no son, se volverá a cuantificar la muestra diluida y después de multiplicará la concentración por el factor de dilución.

- Determinación de cromo trivalente

Para la determinación de Cr^{3+} primeramente se determinará el cromo total por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), seguidamente se determina el Cr^{6+} según se ha detallado anteriormente, siendo la concentración de Cr^{3+} la diferencia entre el cromo total y el Cr^{6+} .

❖ ICP-OES

- Técnica: Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
- Principio: El ICP-OES una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones que constituyen la muestra, excitándolos a un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y calcula la concentración de ese elemento, en particular, en la muestra.

6. PLAN DE TRABAJO

En primer lugar se realizó la búsqueda de los métodos utilizados para determinar Cr^{6+} en las muestras líquidas.

Después se realizó la optimización del método seleccionado y posteriormente se realizó una revisión de las variables de operación que pudiesen afectar al proceso de extracción de Cr^{6+} , como los son:

- Acidez libre en la fase acuosa
- Concentración de los reactivos
- Tiempo de agitación
- Velocidad de agitación
- Concentración de Cr^{6+} y Cr^{3+} en la muestra

7. RESULTADOS

7.1 Eliminación de cromo hexavalente en solución acuosa por precipitación y floculación

El experimento se realizó como se muestra en el figura 2. En la siguiente tabla se pueden ver los resultados de este experimento.

Muestra	Procedimiento	[Cr] _t teo* mg/L	[Cr] _t ob* mg/L	Nota
M1	Antes del tratamiento	/	1,761	Concentración de Cr _t después de fortificación
M1 tratada	Muestra fortificada con Cr (VI)= 0,5 mg/L y Cr(III)= 1 mg/L	1	0,921	En forma de Cr (III)
M2	Muestra fortificada con Cr (VI)= 1 mg/L y Cr (III)= 1 mg/L, tratada con precipitación	1	1,392	En forma de Cr (III)
M3	La misma muestra, pero con HNO ₃ 1 %, tratada con precipitación	1	0,038	Con HNO ₃ se han formado más floculos
M4	Antes de la precipitación, muestra fortificada con Cr (III)= 10 mg/L y Cr (VI)= 10 mg/L	20	25,647	
M4 tratada	Después del tratamiento	10	0,030	En forma de Cr (III)
M5	Muestra fortificada con Cr (VI)= 10 mg/L y Cr (III)= 10 mg/L, tratada con 20 µg de polielectrolito	10	0,03	En forma de Cr (III)
M6	Muestra fortificada con Cr (VI)= 10 mg/L y Cr(III)= 10 mg/L, tratada con 10 µg de polielectrolito	10	0,011	En forma de Cr (III)
M7	Muestra fortificada con Cr (VI)= 0,1 mg/L y Cr (III)= 0,1 mg/L	0,12	0,001	En forma de Cr (III) porque no cogió el color con Difenilcarbazida
M8	Muestra fortificada con Cr (III)= 2,5 mg/L	2,5	0,000	Como todo Cr (III) precipitó, este método no es bueno para determinación de Cr (VI)

*teo- teórico, ob- obtenido, t- total

Tabla 2.- Resultados del experimento con precipitación y floculación

Como se ve en la tabla 2, los resultados obtenidos no fueron muy satisfactorios.

Además de las muestras que se muestran en la tabla anterior, también se realizaron ensayos con otras muestras, pero ellas no dieron ningún resultado, por lo que no se muestran en la tabla.

El problema con este método es que presenta una gran turbidez y por lo tanto, era difícil determinar la concentración de Cr⁶⁺ con espectrofotómetro, ya que los valores daban más altos que la concentración real de Cr⁶⁺, y debido a que ya se había trabajado con muestras del color oscuro, se sabía que no era posible la determinación de la concentración de Cr⁶⁺, sin eliminar antes el color, por lo que no se pudo concluir si el uso de este método afectaba en la transformación de Cr⁶⁺ a Cr³⁺.

La muestra M8 mostró que todo el Cr^{3+} precipitó, por lo que se asumió que ocurría lo mismo en las muestras reales, debido a esto no se continuó con este método y se inició un nuevo método, el cual se describe a continuación.

7.2 Determinación de Cr^{6+} y Cr^{3+} utilizando carbón activo- Espectrometría de Absorción Atómica

El experimento se realizó como se muestra en el figura 3. En la siguiente tabla se pueden ver los resultados de este experimento.

Muestra	Procedimiento	$[\text{Cr}]_{\text{teo}}^*$ mg/L	$[\text{Cr}]_{\text{ob}}^*$ mg/L	Nota
M1	Antes del tratamiento, muestra fortificada con Cr III= 0.1 mg/L y Cr VI= 0.1 mg/L	0,2	0,23	
M1 liquido I	Después de la filtración, líquido del carbón activo	0,1	0,083	En forma de Cr (III)
M1 liquido II	Después de la centrifugación, líquido del carbón activo	0,1	0,448	Teóricamente debe estar en la forma de Cr (VI), pero como no se obtuvo Cr (VI) por colorimetría se supone que está en la forma de Cr (III)
M2	Antes del tratamiento, muestra fortificada con Cr III= 10 mg/L y Cr VI= 10 mg/L	20	23,924	
M2 liquido I	Después de la filtración, líquido del carbón activo	10	10,454	En forma de Cr (III)
M2 liquido II	Después de la centrifugación, líquido del carbón activo	10	22,813	Teóricamente debe estar en la forma de Cr (VI), pero como no se obtuvo Cr (VI) por colorimetría se supone que está en la forma de Cr (III)
M3	Antes del tratamiento, muestra fortificada con Cr III= 10 mg/L	10	9,987	
M3 liquido I	Después de la filtración, líquido del carbón activo	10	5,846	En forma de Cr (III)
M3 liquido II	Después de la centrifugación, líquido del carbón activo	0	3,188	En forma de Cr (III)
M4	Antes del tratamiento, muestra fortificada con Cr VI= 10 mg/L	10	9,869	
M4 liquido I	Después de la filtración, líquido del carbón activo	0	1,652	En forma de Cr (III)
M4 liquido II	Después de la centrifugación, líquido del carbón activo	10	21,353	Una anomalía, la concentración se duplicó

Tabla 3.- Resultados del experimento con carbón activo

Tanto con este método como con el anterior no se obtuvieron buenos resultados y por lo tanto no es un buen método para la determinación de Cr^{6+} , como se puede observar en la tabla 3, se obtuvieron resultados extraños, como que la concentración del Cr_i fue mayor al final del procedimiento que al principio, lo cual es imposible. Así que en base a ello, se llegó a la conclusión de que este método era inadecuado y se continuó la experimentación con otros métodos.

7.3 Extracción de cromo hexavalente con TBP

7.3.1 *Extracción de Cr^{6+} con TBP*

La extracción de Cr^{6+} por el TBP solo es posible en medios fuertemente ácidos, siendo pequeña o casi nula en medios neutro o básico.

La fase acuosa de la etapa de extracción es una solución con un pH del orden de 0-1.

El proceso de extracción se muestra en figura 5.

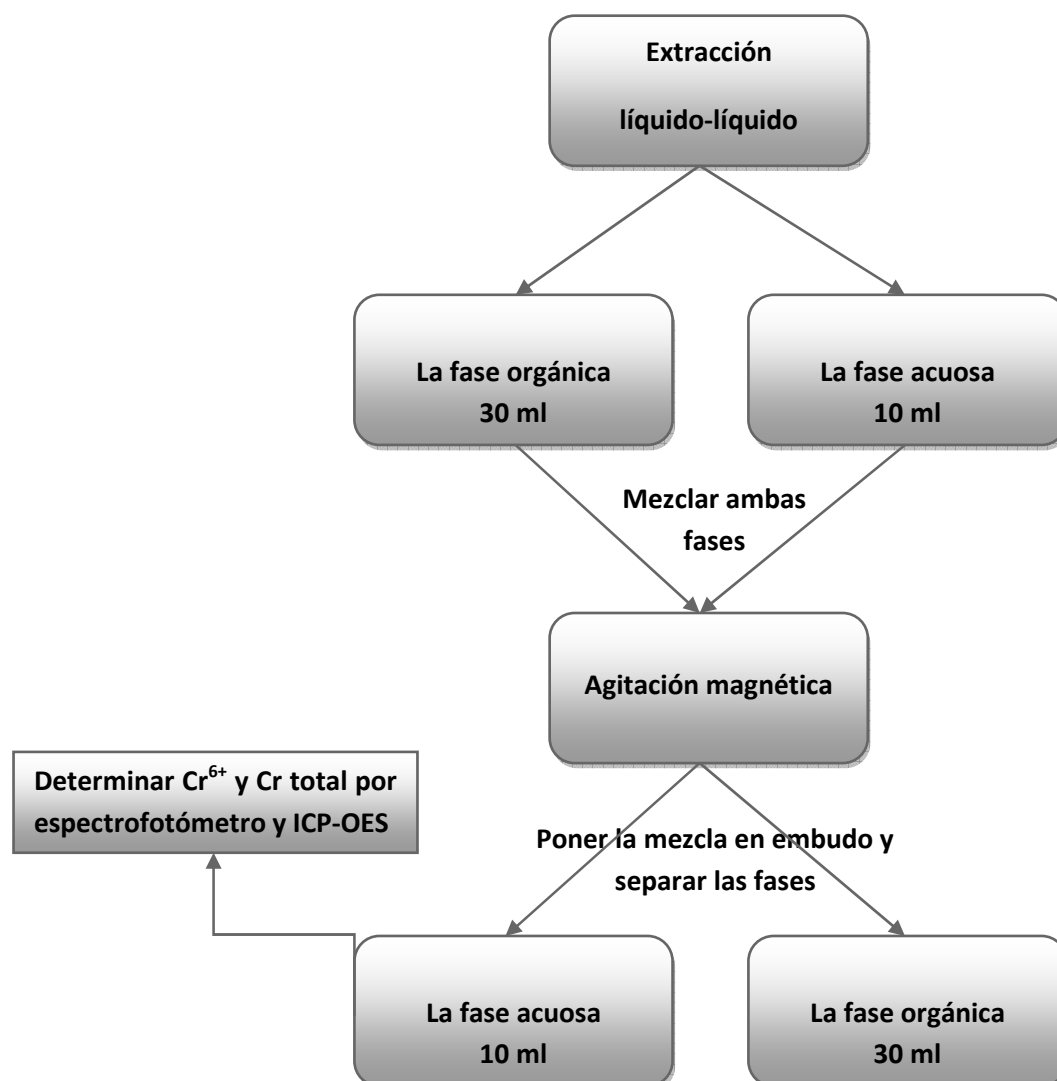


Figura 5.- Esquema del procedimiento de extracción de Cr^{6+}

7.3.1.1 Efecto de la acidez libre en la fase acuosa sobre el rendimiento de extracción

Se agitaron volúmenes diferentes de fase orgánica y fase acuosa. Como fase acuosa se emplearon disoluciones de Cr^{6+} y que poseían diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. En la tabla 4 se representa los valores de Cr^{6+} extraído en función de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa.

Muestra	Concentración de H_2SO_4 en la muestra N	Concentración de Cr^{6+} mg/L	Nota
M1	0,5	9,6	Muestras fortificadas con $\text{Cr (VI)}= 10 \text{ mg/L}$
M2	1,0	9,7	
M3	2,0	9,4	

Tabla 4.- Efecto de la acidez libre en la fase acuosa sobre la concentración de Cr^{6+}

El mejor rendimiento de extracción obtenido es con la concentración de ácido sulfúrico 1 N. Pero como la diferencia en los resultados de 1 N y 2 N no es significativa en los siguientes fases, se ha utilizado la concentración de ácido sulfúrico 2 N debido a que esta concentración es la recomendada en la bibliografía. (De Juan, D., Meseguer, V. y Lozano, L.J., 1998)

De esta forma, cualquier proceso que se desarrolla para recuperar el Cr^{6+} mediante extracción con TBP debe tener en cuenta que la disolución acuosa tiene que poseer una acidez libre en ácido sulfúrico 2 N.

7.3.1.2 Efecto de la concentración de TBP en la fase orgánica

Los análisis se realizaron poniendo en contacto volúmenes iguales de fase acuosa y de fase orgánica, y con diferentes volúmenes de las fases (1:3). Los análisis mostraron que los mejores resultados se obtienen cuando la relación de la concentración de las fases acuosa y orgánica son 1:3. Esto se concluyó basándose en el hecho de que el área de contacto afecta a la extracción, a mayor área de contacto mayor es la extracción.

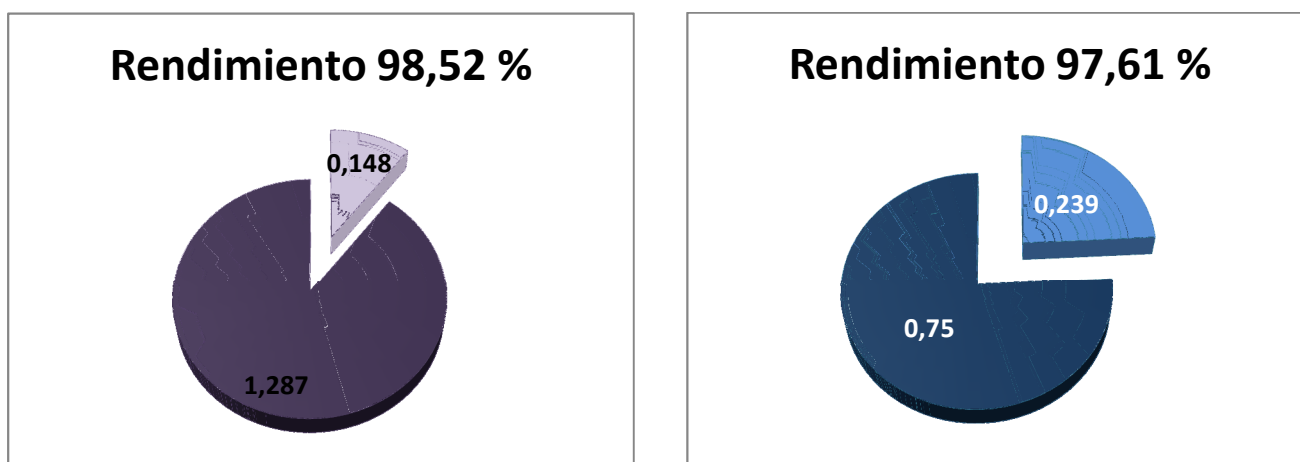
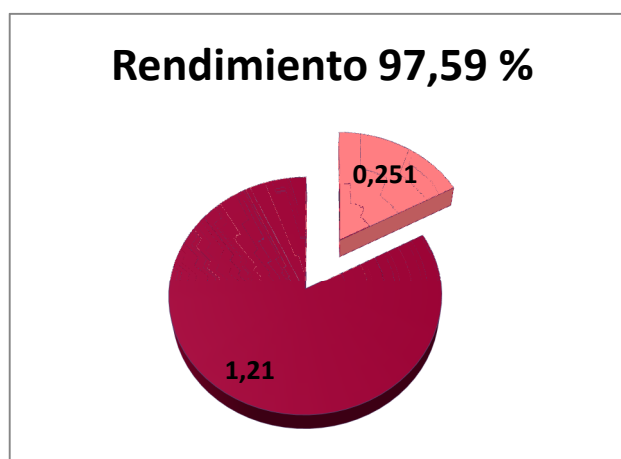
La extracción de cromo aumenta junto con la concentración de extractante, lo que sugiere que un ión de cromo se extrajo con dos moléculas de TBP. (Ouejhani, A., Dachraoui, M., Lalleve, G. y Fauvarque, J.F., 2003)

7.3.1.3 Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de extracción

Con el fin de determinar el tiempo de agitación que es el más adecuado y que proporciona los mejores resultados, se hicieron los análisis con diferentes tiempos de agitación. Los resultados se muestran en la tabla 5 y figura 6; se observa que el proceso de extracción tiene el mejor rendimiento cuando el tiempo de agitación es 15 minutos, pero como se puede ver en la tabla la transformación de Cr^{6+} en Cr^{3+} con este tiempo de agitación es grande y por lo tanto es mejor utilizar el tiempo de agitación de 10 minutos.

Tiempo min	[Cr ⁶⁺] inicial mg/L	[Cr ⁶⁺] _{teo*} mg/L	[Cr ⁶⁺] _{ob*} mg/L	[Cr] _{t*} mg/L	[Cr ³⁺] mg/L	Rendimiento %
10	10	0	0,239	0,989	0,75	97,61
15	10	0	0,148	1,435	1,287	98,52
20	10	0	0,251	1,461	1,21	97,59

Tabla 5.- Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de extracción

Figura 6.- Gráficos de la concentración de Cr⁶⁺ y Cr³⁺ en función del rendimientoFigura 6.- Gráficos de la concentración de Cr⁶⁺ y Cr³⁺ en función del rendimiento

7.3.1.4 Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de extracción

La agitación mecánica creaba una gran cantidad de espuma y era muy difícil separar las dos fases ya que se perdía gran cantidad de fase acuosa, por lo que se aplicó agitación magnética con velocidad de 150 r.p.m., ya que a esa velocidad se creaban menos burbujas que podrían afectar a la transformación de Cr^{6+} a Cr^{3+} .

7.3.2 Reextracción de Cr^{6+}

Después de la separación de las dos fases se procede a realizar la etapa de reextracción del Cr^{6+} con una disolución de un agente alcalino, NaOH.

La fase acuosa de la etapa de reextracción es una solución con un pH del orden de 14.

Una vez realizada la operación de reextracción de la fase orgánica se procedió a separar las fases, la fase acuosa podía ser filtrada dependiendo de la concentración de materia suspendida.

El proceso de reextracción se muestra en figura 7.

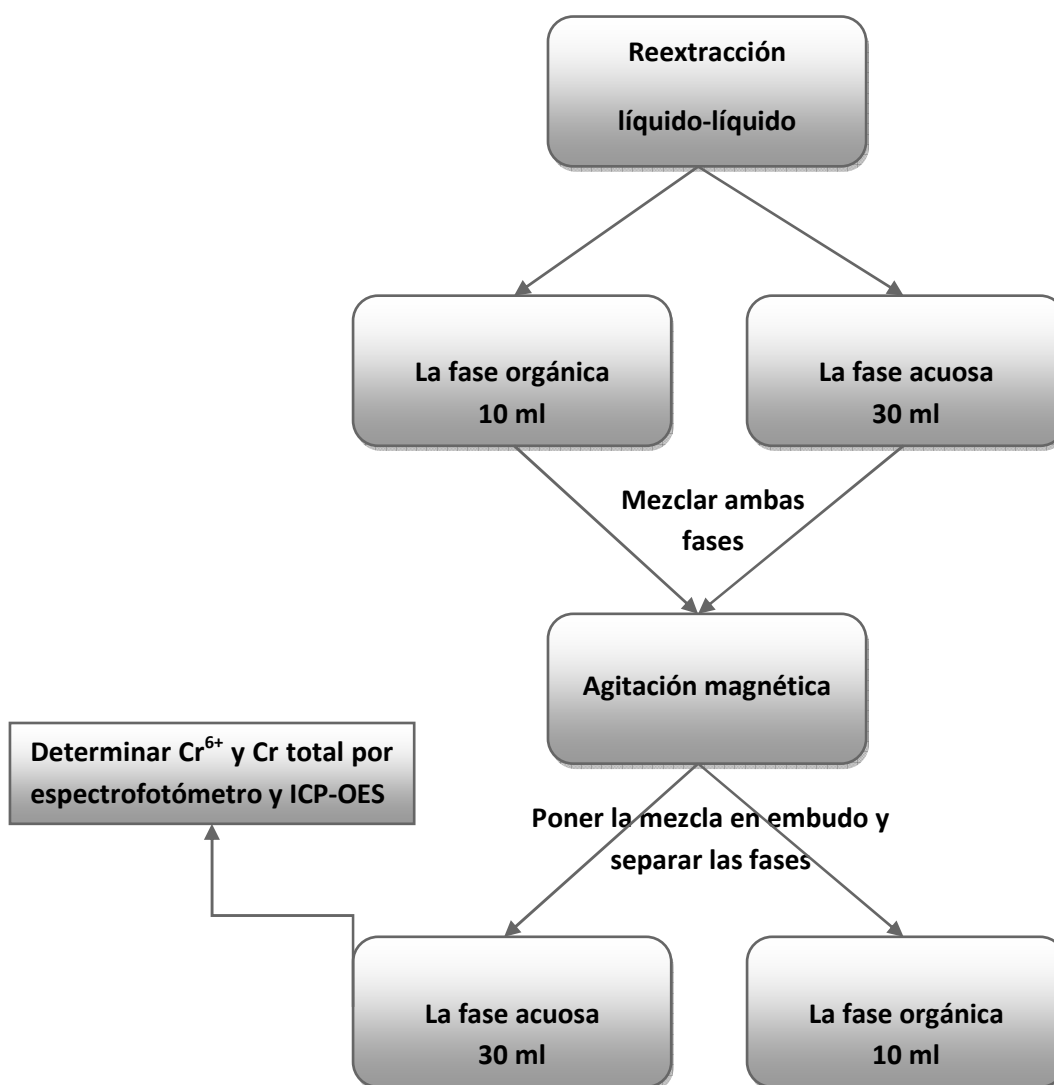


Figura 7.- Esquema del procedimiento de reextracción de Cr^{6+}

7.3.2.1 Efecto de diferentes reactivos en el rendimiento de reextracción

Como la indicar el nombre (siglas COGNIS) recomienda la utilización de sales inorgánicos (NaCl, Na₂CO₃ y (NH₄)₂SO₄) o compuestos fuertemente básicos (NaOH) hice las pruebas con algunos de ellos (ácidos- HCl; alcalinas- NaOH, KOH y NH₄OH; neutro- NaCl).

Y se concluyó que no se extrae el Cr⁶⁺ cuando se utilizan reactivos ácidos o neutros, porque para la extracción de este metal se necesita un medio básico; la extracción con mejor rendimiento obtenida con los compuestos básicos es con NaOH, con otros (KOH y NH₄OH) se obtuvo un rendimiento muy pequeño- concentración de Cr⁶⁺ extraído fue menos de 1 mg/L de muestra con concentración de Cr⁶⁺ de 10 mg/l. (Tabla 6.)

En la tabla 5 no se muestran los datos sobre la concentración de Cr⁶⁺ después reextracción con NaCl, HCl y NH₄OH, ya que ellos no reaccionaron con la Difenilcarbazida y por lo tanto no se midieron sus concentraciones con el espectrofotómetro.

Muestra	Procedimiento	[Cr ⁶⁺] _{teo} * mg/L	[Cr ⁶⁺] _{ob} * mg/L	Nota
M1 fase final	Reextracción con 1 N NaOH	10	2,609	Muestra fortificada con Cr ⁶⁺ = 10 mg/L
M2 fase inicial	Extracción	0	0,038	Muestra fortificada con Cr ⁶⁺ = 10 mg/L
M2 fase final	Reextracción con 1 N NaOH	10	1,845	
M3 fase inicial	Extracción	0	0,095	Muestra fortificada con Cr ⁶⁺ = 10 mg/L
M3 fase final	Reextracción con 1 N KOH	10	0,821	
M4 fase inicial	Extracción	0	0,074	Muestra fortificada con Cr ⁶⁺ = 50 mg/L
M4 fase final	Reextracción con 2 N NaOH	50	3,914	

Tabla 6.- Efecto de diferentes reactivos en la concentración de Cr⁶⁺

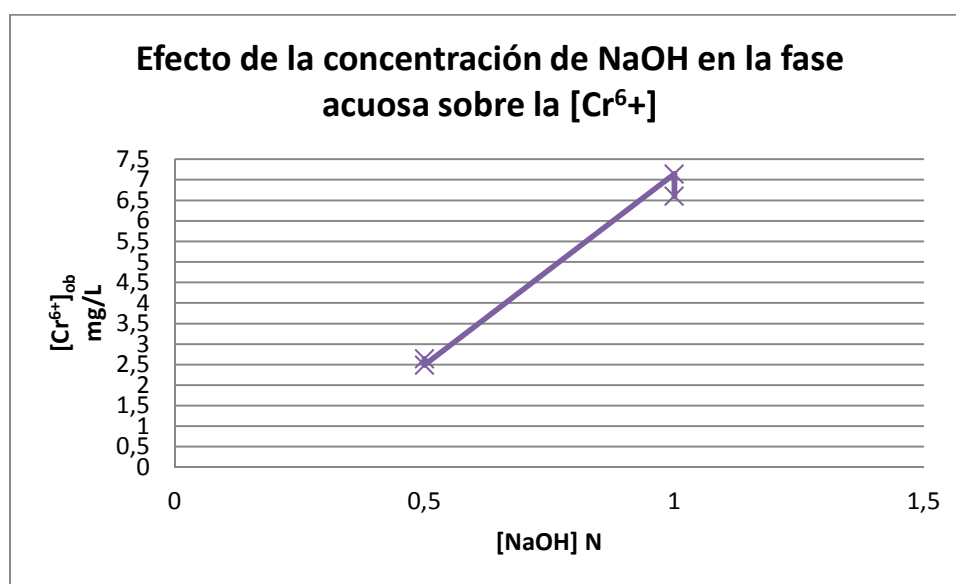
7.3.2.2 Efecto de la concentración de NaOH en el rendimiento de reextracción

El estudio se realizó poniendo en contacto volúmenes de la fase orgánica y la fase acuosa en relación de 1:3. Las fases acuosas fueron disolución de hidróxido sódico de concentración variable y la fase orgánica estaba compuesta de TBP cargado con Cr⁶⁺.

En la tabla 7 se muestra el porcentaje de Cr⁶⁺ reextraído frente a la concentración inicial de NaOH en la fase acuosa.

[NaOH] N	[Cr ⁶⁺] _{teo*} mg/L	[Cr ⁶⁺] _{ob*} mg/L	[Cr] _t mg/L	[Cr ³⁺] mg/L	Rendimiento %
1	10	6,600	7,875	1,275	66,00
1	10	7,144	8,658	1,514	71,44
0,5	10	2,489	6,705	4,216	24,89
0,5	10	2,640	6,525	3,885	26,40

Tabla 7.- Efecto de la concentración de NaOH en el rendimiento de reextracción

Figure 8.-Gráfico del efecto de la concentración de NaOH en la fase acuosa sobre la concentración de Cr⁶⁺

Se observa que el proceso de reextracción tiene el mejor rendimiento cuando la concentración de NaOH es 1 N, y la transformación de Cr⁶⁺ en Cr³⁺ con esta concentración es inferior que con 0.5 N.

7.3.2.3 Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de reextracción

Con el fin de determinar el tiempo de agitación, más adecuado y que proporcione los mejores resultados, se hicieron análisis con diferentes tiempos de agitación. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tiempo min	[Cr ⁶⁺] _{teo*} mg/L	[Cr ⁶⁺] _{ob*} mg/L	[Cr] _t mg/L	[Cr ³⁺] mg/L	Rendimiento %
20	10	1,284	3,672	2,388	12,84
25	10	6,600	7,876	1,275	66,00
30	10	0,786	5,517	4,731	7,86

Tabla 8.- Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de reextracción

En esta tabla se observa que el proceso de reextracción tiene el mejor rendimiento cuando el tiempo de agitación es 25 minutos y también la transformación de Cr^{6+} en Cr^{3+} con este tiempo es menor.

En la figura 9 se muestra gráficamente este efecto.

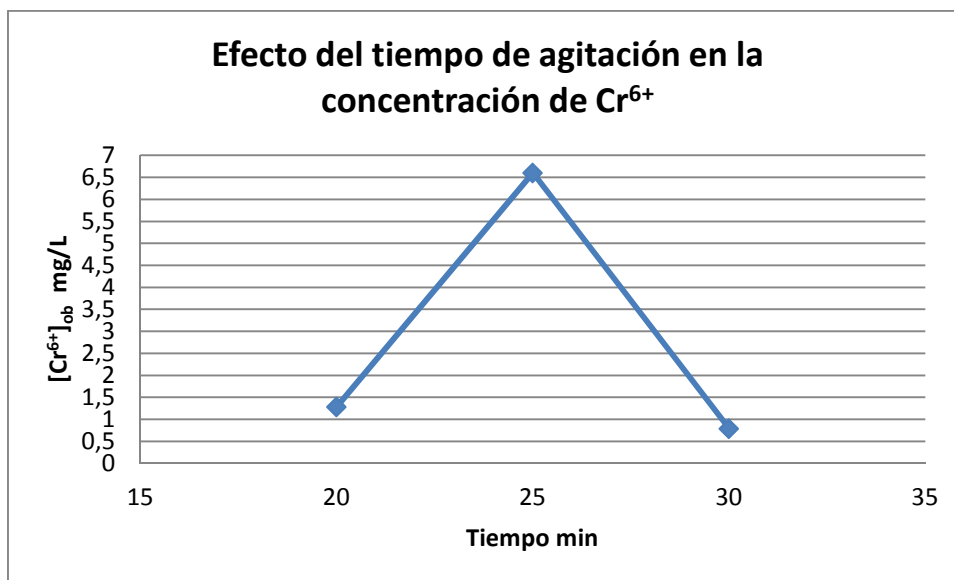


Figure 9.- Gráfico del efecto del tiempo de agitación en el concentración de Cr^{6+}

7.3.2.4 Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de reextracción

Las mediciones con objeto de determinar la influencia de la velocidad de agitación en el rendimiento mostraron que el proceso de extracción tiene mejor rendimiento cuando se utiliza la agitación magnética con velocidad de 150 r.p.m. y también la transformación de Cr^{6+} a Cr^{3+} con esta velocidad es menor. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Velocidad r.p.m.	$[\text{Cr}^{6+}]_{\text{teo}^*}$ mg/L	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{ob}^*}$ mg/L	$[\text{Cr}]_t$ mg/L	$[\text{Cr}^{3+}]$ mg/L	Rendimiento %
En embudo, agitación mecánica	10	4,800	7,506	2,706	48,00
150	10	6,600	7,875	1,275	66,00
250	10	5,325	7,155	1,830	53,25
250	10	6,000	7,497	1,497	60,00

Tabla 9.- Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de reextracción

7.3.2.5 Efecto de la concentración de Cr^{6+} y Cr^{3+} en el rendimiento de extracción y reextracción

Con el objeto de determinar cómo distintas concentraciones de Cr^{6+} y Cr^{3+} afectan al rendimiento de extracción y reextracción se realizaron los análisis que se muestran en las tablas 10 y 11. Los análisis se realizaron utilizando los valores óptimos de las variables estudiadas anteriormente.

[Escribir texto]

Muestra	Procedimiento	Antes de la tratamiento		Después de la tratamiento				[Cr ⁶⁺] mg/L que se transformo en Cr ³⁺	Rendimiento %
		[Cr ⁶⁺] mg/L	[Cr ³⁺] mg/L	[Cr ⁶⁺] _{teo} * mg/L	[Cr ⁶⁺] _{ob} * mg/L	[Cr]t mg/L	[Cr ³⁺] mg/L		
M1 fase inicial	Extracción con TBP	10,000	10,000	0,000	0,330	11,392	11,062	1,062	96,700
M1 fase final	Reextracción con NaOH	8,608	0,000	8,608	6,435	8,608	2,173	2,173	74,756
M2 fase inicial	Extracción con TBP	1,000	10,000	0,000	0,022	9,836	9,814	/	97,800
M2 fase final	Reextracción con NaOH	0,978	0,000	0,978	0,634	1,107	0,473	0,473	64,826
M3 fase inicial	Extracción con TBP	10,000	1,000	0,000	0,387	1,931	1,544	0,544	96,130
M3 fase final	Reextracción con NaOH	9,069	0,000	9,069	6,063	7,299	1,236	1,236	66,854

Tabla 10.- Efecto de la concentración de Cr⁶⁺ y Cr³⁺ en la muestra en el rendimiento de extracción y reextracción

[Escribir texto]

[Escribir texto]

Muestra	Procedimiento	Antes de la tratamiento		Después de la tratamiento			[Cr ⁶⁺] mg/L que se transformo en Cr ³⁺	Rendimiento %
		[Cr ⁶⁺] mg/L	[Cr ⁶⁺] _{teo} * mg/L	[Cr ⁶⁺] _{ob} * mg/L	[Cr] _t mg/L	[Cr ³⁺] mg/L		
M4 fase inicial	Extracción con TBP	0,136	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,000
M4 fase final	Reextracción con NaOH	0,136	0,136	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
M5 fase inicial	Extracción con TBP	0,522	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,000
M5 fase final	Reextracción con NaOH	0,522	0,522	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
M6fase inicial	Extracción con TBP	1,180	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	100,000
M6 fase final	Reextracción con NaOH	1,180	1,180	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
M7 fase inicial	Extracción con TBP	5,636	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	91,130
M7 fase final	Reextracción con NaOH	5,136	5,136	3,640	5,103	1,463	1,463	70,870

Tabla 11.- Efecto de la concentración de Cr⁶⁺ en la muestra en el rendimiento de extracción y reextracción

[Escribir texto]

Como se puede observar en la tabla 10, concentraciones pequeñas o grandes de Cr^{6+} y de Cr^{3+} , no afectan significativamente a la extracción y a la transformación del Cr^{6+} a Cr^{3+} . Aunque el rendimiento de reextracción fue inferior que el rendimiento de extracción, no fue inferior a los obtenidos anteriormente, por lo que se asumió que las concentraciones de Cr tampoco afectan significativamente a este proceso.

Como se puede observar en la tabla 11, el rendimiento de extracción de Cr^{6+} en las muestras es superior al 90 % y se nota que este proceso no afecta en la transformación de Cr^{6+} a Cr^{3+} en las muestras donde la concentración de Cr^{6+} es inferior a 5 mg/L, y a esta concentración la transformación es pequeña

Pero el problema se produce con el proceso de reextracción, como se observa el Cr^{6+} fue reextraído solo en la muestra M7, donde la concentración de Cr^{6+} fue superior a 5 mg/L. Este puede ser un problema ya que en la naturaleza las concentraciones de Cr^{6+} son inferiores a 5 mg/L.

Pero como el rendimiento de extracción es superior al 90 %, se pueden utilizar los datos de las concentraciones de Cr total obtenidos por ICP-OES, antes y después del proceso de extracción, y restando sus valores se pueden determinar la concentración de Cr^{6+} .

8. RESUMEN

La eliminación de Cr^{6+} presente en solución acuosa utilizando las técnicas de precipitación y de carbón activo demostró ser unos métodos ineficaces, porque los resultados obtenidos no fueron muy satisfactorios.

Los ensayos de extracción se realizaron poniendo en contacto volúmenes de las fases acuosa y orgánica (1:3) a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y agitándolos y después poniéndolos en embudo de decantación. Realizada la extracción se separaron las fases y se determinó la concentración de Cr^{6+} en la fase acuosa por espectrofotómetro y Cr_t por ICP-OES. Los ensayos de reextracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) haciendo lo mismo que en la extracción.

La extracción de Cr^{6+} por el TBP solo es posible en medios fuertemente ácidos, siendo pequeña o casi nula en medios neutro o básico. El TBP ha demostrado su capacidad para extraer el Cr^{6+} , debiendo estar constituida la fase orgánica por TBP y la fase acuosa poseer una concentración en ácido sulfúrico 2N. La velocidad de agitación debe ser 150 r.p.m. y se debe mantener durante 10 minutos.

La reextracción del cromo se puede realizar con disoluciones de NaOH y el rendimiento de reextracción depende de la concentración en NaOH de la disolución empleada. El máximo rendimiento se alcanza con una disolución 1 N en NaOH. La velocidad de agitación debe ser 150 r.p.m. y se debe mantener durante 25 minutos.

Como se puede observar el rendimiento de extracción fue superior al 90%, pero el rendimiento de reextracción fue menor a este valor. A fin de aumentar el rendimiento de reextracción es necesario hacer una investigación y encontrar una manera de aumentarlo, o con la adición de un reactivo junto con el NaOH o un sustituto de éste. Mi investigación mostró que el rendimiento es pequeño o nulo cuando se hace reextracción con KOH, NaCl, HCl y NH_4OH .

Cuando el rendimiento de extracción es superior al 90 %, se pueden utilizar los datos de las concentraciones de Cr total obtenidos por ICP-OES, antes y después del proceso de extracción, y restando sus valores se puede determinar la concentración de Cr^{6+} en la muestra.

8.1 OPINIÓN PERSONAL

Haciendo las prácticas en LABAQUA, he aprendido mucho sobre los parámetros de calidad del agua, y como en mi carrera hasta ahora no había estudiado química, con esta práctica he aprendido mucho sobre esta área de estudio.

En las mismas, se ve la realidad del mundo laboral y me he dado cuenta de que la forma de trabajar en la Universidad es completamente distinta a la de una empresa.

Finalmente considero que para la búsqueda y optimización de un método para la determinación de Cr^{6+} en matrices complejas es necesario más tiempo de lo estipulado para esta práctica.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Boletín Oficial de la República Italiana, 2003, n. 116, p. 30-33.
2. De Juan, D., Meseguer, V. y Lozano, L.J., Rev. Metal. Madrid, 1998, vol. 34, p. 319-327.
3. Juárez Ríos, J.G., Roa Morales, G. y Hernández López, S., Eliminación de cromo hexavalente en solución acuosa por precipitación y floculación
4. Kalembkiewicz, J. y Sočo, E., Anal. Chem., 2009, vol. 64, p. 475-478.
http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Resumen/TA/RO/TAO-55.pdf
5. Ouejhani, A., Dachraoui, M., Lalleve, G. y Fauvarque, J.F., Anal. Sciences, 2003, vol.19, p. 1499-1504.
6. Procedimiento para determinación de Cr⁶⁺ por digestión alcalina facilitados por Secolen, S.A.
7. Procedimientos generales y procedimientos de ensayo facilitados por Labaqua, S.A.
8. Universidad de Barcelona, Extracción líquido-líquido
http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/extraccio_tip.html
9. Universidad Interamericana de Puerto Rico, Extracción
<http://bc.inter.edu/facultad/rrey/QUIM2221/Extraccion.htm>
10. Yaman, M., J. Anal. Chem., 2003, vol. 58, p. 456-460.