

## ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE FOSFATO DE CALCIO SINTÉTICO

F. Granados-Correa<sup>\*1</sup>, J. Bonifacio Martínez<sup>1</sup>, J. Serrano Gómez<sup>1</sup>

### RESUMEN

En el presente estudio, el fosfato de calcio fue sintetizado y caracterizado para la remoción de iones Cr(VI) en solución acuosa como una función del tiempo de contacto, pH de la solución y cantidad de adsorbente, concentración de cromo y temperatura, usando el método de lotes. Los datos experimentales fueron analizados de acuerdo con los modelos de isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Dubinin Radushkevich (D-R). Los parámetros termodinámicos del sistema de adsorción fueron determinados a diferentes temperaturas (293 a 323 K). Los resultados muestran que el equilibrio de adsorción fue conseguido 24 horas después de poner en contacto la fase acuosa con la fase sólida. La adsorción de iones Cr(VI) fue favorecida a altas temperaturas y a valores de pH ácidos, en el equilibrio. Las isotermas experimentales del Cr(VI) se ajustaron bien en el intervalo de concentraciones estudiadas ( $5 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-5}$  M) a los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich. La energía media de adsorción fue calculada usando la isoterma de adsorción de D-R en su forma lineal. Los valores de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $\Delta G^0$  prueban que la adsorción de iones cromo sobre el fosfato de calcio se realizó mediante un proceso de adsorción tipo endotérmico y espontáneo. Los resultados indican que el fosfato de calcio es un adsorbente eficaz para la remoción de iones Cr(VI) presentes en solución acuosa bajo las condiciones experimentales evaluadas, y este material podría ser útil en los procesos para el tratamiento de residuos industriales que contienen cromo.

**Palabras clave:** Fosfato de calcio, iones cromato, adsorción, isotermas, parámetros termodinámicos.

## KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF Cr(VI) ADSORPTION ON SYNTHETIC CALCIUM PHOSPHATE IN AQUEOUS MEDIA

### ABSTRACT

Calcium phosphate was synthesized and characterized to investigate the remove of Cr(VI) anions from aqueous solutions as a function of contact time, pH of the Cr(VI) solution, amount of adsorbent, Cr(VI) concentration and temperature by means of batch experiments. The experimental data were analyzed through Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms. Thermodynamic parameters of the adsorption system were determined at various temperatures (293 to 323 K). Results showed that adsorption equilibrium of Cr(VI) ions was attained in 24 h. Cr(VI) adsorption was higher at high temperatures and low pH values, at equilibrium. The experimental data of Cr(VI) sorption fitted the isotherm models of

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado Postal 18-1027. Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo. C.P. 11801 México, D.F., México. [francisco.granados@inin.gob.mx](mailto:francisco.granados@inin.gob.mx) (F. Granados-Correa)

Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich for the studied concentration range ( $5 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-5}$  M). The adsorption mean energy was calculated by using the D-R adsorption isotherm in its lineal form.  $H^0$ ,  $S^0$  and  $G^0$  values proved that the Cr(VI) adsorption on calcium phosphate was an endothermic and spontaneous process. The obtained results indicate that calcium phosphate is an effective adsorbent to remove Cr(VI) anions from aqueous solutions, under the used experimental conditions. This material could be useful for the treatment of chromium industrial residues.

**Key words:** calcium phosphate, chromate ions, adsorption, isotherms, thermodynamics parameters.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en el medio ambiente ha llegado a ser problemático debido al gran efecto negativo sobre la salud y el medio ambiente. La remoción de estos metales pesados es actualmente de gran interés y es prioritaria debido al incremento en la actividad industrial. Con este fin, muchos materiales inorgánicos han sido probados para ser usados como efectivos materiales adsorbentes debido a su bajo costo y alta eficiencia.<sup>1-4</sup> Varias industrias tales como la de fabricación de pinturas y pigmentos, teñido y curtido de pieles, de fertilizantes, textiles, de fotografía, entre otras, descargan a los cuerpos de agua el cromo como producto residual en sus efluentes.<sup>5</sup>

El cromo es considerado como un contaminante de alta peligrosidad. Sus concentraciones en los efluentes industriales alcanzan en muchos casos altos valores, mayores a los permitidos. La toxicidad del cromo depende fuertemente de sus estados de oxidación, siendo el C(VI) el más peligroso; por otro lado, este contaminante ha sido asociado con el incremento de incidencias de cáncer.<sup>6-7</sup>

Se ha probado en el pasado una gran cantidad de materiales inorgánicos sintéticos y naturales para remover cromo.<sup>8-10</sup> En particular el fosfato de calcio posee una gran cantidad de potenciales aplicaciones, tales como catalizadores ácidos y básicos, adsorbentes cromatográficos, intercambiadores iónicos para procesos de adsorción de contaminantes presentes en solución acuosa y como biomateriales.<sup>11</sup> En varios trabajos de investigación, varios tipos de fosfatos, tales como fosfato de zirconio; de aluminio, titanio y estaño han sido sintetizados y utilizados como intercambiadores iónicos, sin embargo no hay trabajos sobre la cinética de adsorción y parámetros termodinámicos de la adsorción de cromo en fosfato de calcio.

El propósito de este trabajo fue revisar el comportamiento de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre fosfato de calcio sintetizado, por el método de lotes, como una función del tiempo de contacto con la solución, del pH de la solución, de la cantidad de adsorbente, de la concentración inicial del cromo y de la temperatura. Adicionalmente, se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de adsorción para interpretar y aclarar el mecanismo de adsorción del Cr(VI) presente en solución acuosa.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Materiales*

Todas las sustancias químicas y reactivos usados en este trabajo fueron de calidad analítica. En todos los experimentos se utilizó agua desionizada.

### *Preparación del adsorbente*

El fosfato de calcio fue sintetizado por el método de precipitación continua reportado por

Rivera et al., 1998.<sup>6</sup> Se utilizaron reactivos analíticos sin posterior purificación y de acuerdo con su peso molecular y pureza se calcularon las cantidades estequiométricas. Para conseguir un total de 10 g de fosfato de calcio, se utilizaron 23,51 g de nitrato de calcio (Merk con 99% de pureza) y 6,87 g de fosfato de amonio monobásico (J.T. Baker con 98% de pureza).

Para la preparación de la solución de nitrato de calcio se utilizó un agitador magnético y un recipiente de vidrio con el fin de evitar contaminación metálica. Se disolvieron 23,51 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en 545 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada con un pH inicial de 5. Posteriormente se adicionaron 62 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para obtener un pH final de 12; y por último, se agregó agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 890 mL.

Para la preparación de la solución de fosfato de amonio monobásico, se siguieron los mismos parámetros de agitación que en el procedimiento anterior: se disolvieron 6,9 g de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en 833 mL de agua destilada con un pH inicial de 5. Luego se adicionaron 37 mL de amoniaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para obtener un pH final de 12, ajustándose con agua destilada un volumen total de 1500 mL. Una vez preparadas las soluciones anteriormente descritas, se adicionó el fosfato de amonio sobre el nitrato de calcio con agitación continua por 24 horas y posteriormente se reposó por el mismo tiempo para proceder a una eliminación del sobrenadante. Posterior a ello se realizaron 4 lavados con agua destilada y agitación durante 18 horas; finalmente se separaron las fases sólida y líquida por centrifugación. El fosfato de calcio obtenido fue secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 2,5 horas y sinterizado a  $1050^\circ\text{C}$  durante 2,5 horas. La alta temperatura alcanzada en el proceso, ayuda a descomponer y volatilizar las trazas de amonio o nitrato que hayan podido quedar atrapadas en el proceso, además de proporcionarle cristalinidad al fosfato de calcio.

#### *Caracterización del adsorbente*

La muestra sintetizada fue caracterizada por difracción de rayos X utilizando un difractor Siemens D-5000 acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. La radiación de  $\text{K}\alpha$  fue seleccionada con un monocromador de línea difractado. El compuesto fue identificado comparándolo con las tarjetas de JCPDS en la manera convencional. El área superficial específica del fosfato de calcio fue medida por el método de  $\text{N}_2$  Brunauer-Emmett-Teller en un analizador de área superficial Gemini Micromeritics 2360.

Una solución madre de iones de Cr(VI) fue preparada disolviendo  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (reactivo Merck) en agua desionizada. Las soluciones con concentraciones deseadas de Cr(VI) fueron preparadas por diluciones sucesivas de la solución madre. El pH de las soluciones de cromo fueron ajustados añadiendo a las soluciones acuosas  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{HNO}_3$  diluido y las mediciones de pH de las soluciones acuosas fueron realizadas utilizando un potenciómetro digital (Cole-Parmer modelo 05669-20) con electrodo combinado de vidrio. Las concentraciones de cromo presentes en las alícuotas fueron determinadas usando un espectrofotómetro ultravioleta-visible Shimadzu modelo 265 con una  $\lambda = 540\text{ nm}$  y empleando el método de la 1,5 difenilcarbazida.<sup>12</sup>

#### *Experimentos de adsorción*

Antes de usar el fosfato de calcio sintetizado, se le determinó el punto de carga cero (zpc) con la ayuda de un equipo medidor de potencial zeta de Dispersion Technology, modelo DT300. Experimentos de adsorción fueron llevados a cabo por el método de lotes, mezclando 0,1 g de fosfato de calcio y 10 mL de solución de cromo en viales de vidrio con agitación constante a diferentes intervalos de tiempo (5 a 72 horas) en un baño de temperatura fija, para alcanzar la distribución en el equilibrio del sistema. Después de la agitación, las soluciones fueron centrifugadas, y los porcentajes de cromo adsorbido por el fosfato de calcio fueron

determinados de la diferencia entre la concentración inicial y final del cromo presente en la solución acuosa, antes y después del contacto. La siguiente ecuación fue usada para el cálculo:

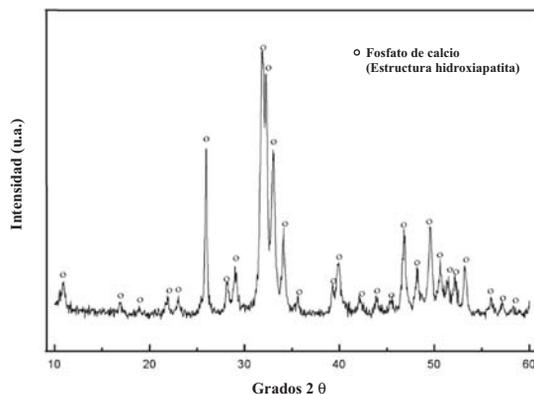
$$\% \text{Adsorción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} 100 \quad (1)$$

donde  $C_o$  y  $C_f$  denotan la concentración inicial y final de los iones cromo en solución, respectivamente, determinadas espectrofotométricamente. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, excepto en el estudio de dependencia de temperatura donde la temperatura utilizada varió de 293 a 323 K.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del adsorbente

Los difractogramas obtenidos muestran que se obtuvo fosfato de calcio en las muestras sintetizadas. De la síntesis resultó un polvo blanco y fino de fosfato de calcio tal como se muestra en la figura 1. La muestra sintetizada presentó el patrón de difracción típico del fosfato de calcio cuando el compuesto fue identificado mediante la comparación con la tarjeta de JCPDS número 9-0432, en la manera convencional. La presencia de líneas nítidas e intensas en bajos valores del ángulo  $2\theta$  y de líneas menos intensas bastante asimétricas en valores de ángulo  $2\theta$  más altos, indican una elevada cristalinidad con un tamaño de cristalito de 70 nm, determinado con la ecuación de Sherrer.<sup>13</sup> Por otra parte, el difractograma de rayos X del fosfato de calcio en polvo después de la adsorción de cromo, nos indica que no hubo ningún cambio importante, confirmándose la estructura cristalina del material. El área superficial del fosfato de calcio fue de  $64,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En general, estos resultados están dentro del intervalo de valores reportados en la literatura.<sup>14</sup>

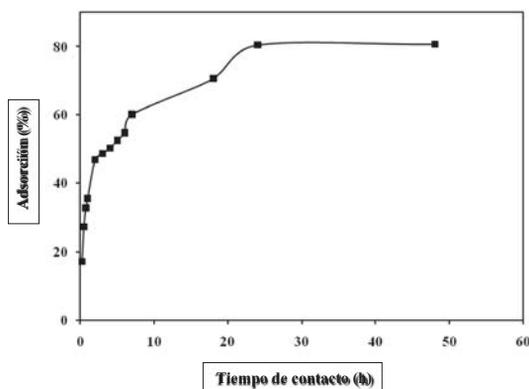


**Figura 1.** Patrón de difracción de rayos X del fosfato de calcio sintetizado.

### Efecto del tiempo de contacto

El proceso de adsorción de iones Cr(VI) sobre el fosfato de calcio, como una función del tiempo de agitación, fue realizado para determinar el punto del equilibrio del sistema mediante experimentos estáticos. Los experimentos fueron llevados a cabo con un pH inicial

de 5,5; esto es, sin ajuste del pH, utilizando una solución de  $K_2Cr_2O_7$   $5 \times 10^{-4}$  M a temperatura ambiente. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado y se obtuvo una buena reproducibilidad. Los resultados se muestran en la figura 2, donde se observa que la remoción de Cr(VI) por el fosfato de calcio es rápida y se alcanza el equilibrio completo entre las dos fases en aproximadamente 24 horas. La cantidad máxima de iones Cr(VI) removidos fue de  $2,4 \times 10^{-4}$  meq.g $^{-1}$ . Todas las muestras del adsorbente se pusieron en contacto con soluciones de Cr(VI) hasta por 72 horas y se observó que la cantidad de Cr(VI) residual se mantuvo constante después de 24 h de contacto.

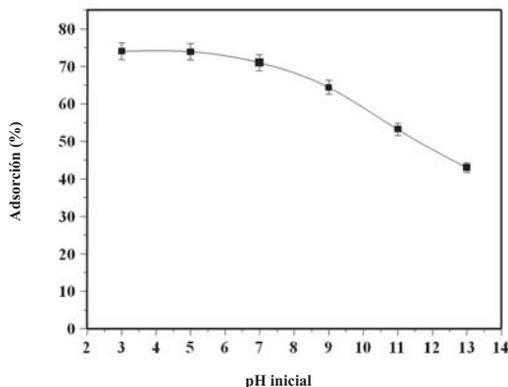


**Figura 2.** Adsorción de Cr(VI) sobre fosfato de calcio como una función del tiempo de contacto.

### *Efecto de pH*

En los procesos de adsorción de iones metálicos sobre superficies de minerales, la adsorción puede ser reducida o incrementada por los valores de pH iniciales de las soluciones, debido a las interacciones de los iones metálicos con los grupos funcionales adsorbidos sobre las superficies de mineral. De este modo, fueron llevados a cabo experimentos tipo lote para revisar la influencia de pH inicial sobre la adsorción de iones Cr(VI) utilizando una solución  $5 \times 10^{-5}$  M de estos iones. El pH inicial de las soluciones de cromo fue ajustado de 3 a 11 utilizando soluciones de  $HNO_3$  y  $NH_4OH$ . La estabilidad del pH fue verificada por medición periódica. Los resultados obtenidos son mostrados en la figura 3. Las especies químicas del metal estudiado son aniónicas, por lo que la adsorción disminuyó cuando el medio alcalino se incrementó. La máxima adsorción de cromo ocurrió a valores de pH ácidos, lo cual se explica porque en el medio ácido los aniones  $HCrO_4^-$  o  $Cr_2O_7^{2-}$ <sup>15</sup> constituyen las principales especies hidrolizadas en solución que son adsorbidas sobre la superficie cargada positivamente del fosfato de calcio en condiciones ácidas, conduciendo a porcentajes altos de adsorción. Los solutos interactúan con la superficie de mineral porque ésta última ha adquirido una carga eléctrica superficial debido a las reacciones que involucran a las especies químicas  $H^+$  y  $OH^-$  sobre la superficie de mineral y los iones en solución. El zpc del fosfato de calcio fue de 4,7, el cual fue determinado de las medidas de potencial zeta y está acorde con la literatura.<sup>16</sup> En función del punto de carga cero, solamente las especies aniónicas pueden ser adsorbidas sobre su superficie a valores menores que su punto de carga cero. Adicionalmente, los resultados muestran que las propiedades eléctricas de este material, por ejemplo la carga de los grupos funcionales sobre la superficie, es responsable de la adsorción del Cr(VI); por lo tanto, la

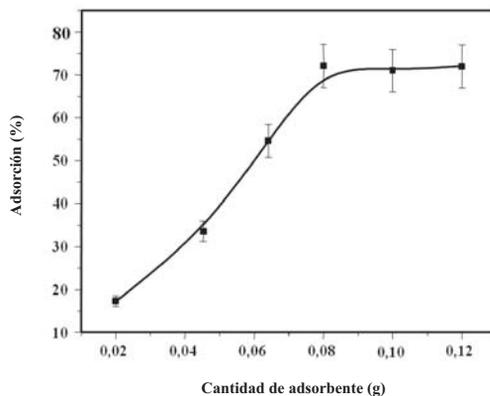
adsorción del Cr(VI) sobre el fosfato de calcio es atribuido parcialmente a un intercambio directo de los iones con un grupo específico sobre la superficie adsorbente, de acuerdo con el concepto de punto de carga cero (zpc).



**Figura 3.** Influencia del pH sobre la adsorción de iones Cr(VI).

#### *Efecto de la cantidad de adsorbente*

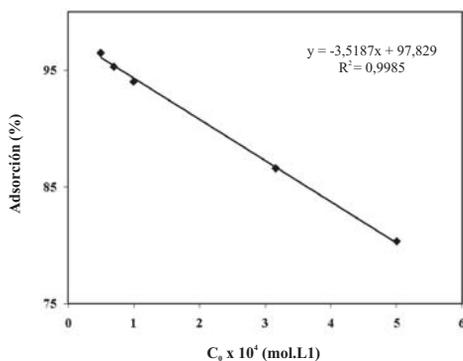
Los resultados de la dependencia de adsorción de cromo en función de la cantidad de fosfato de calcio en el sistema se obtuvieron utilizando una solución acuosa con un pH de 5,5 y un tiempo de equilibrio de 24 horas. Los resultados se muestran en la figura 4. La eficiencia en la remoción de Cr(VI) aumentó proporcionalmente con el aumento de la cantidad de fosfato de calcio. A partir de aproximadamente 0,08 g de fosfato de calcio, el porcentaje de retención de iones Cr(VI) se mantuvo constante con el incremento de la masa del sólido. En la figura 4 se puede observar que 0,1g de fosfato de calcio son suficientes para obtener la máxima separación de cromo presente en agua residual.



**Figura 4.** Dependencia de la adsorción de Cr(VI) sobre la cantidad de adsorbente.

### Efecto de la concentración inicial

La adsorción de cromo sobre fosfato de calcio fue estudiada en el intervalo de concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-5}$  M, a la temperatura de 293 K y agitando el sólido con las soluciones de Cr(VI) durante 24 h. Los resultados se muestran en la figura 5. Se encontró que la adsorción de Cr(VI) se incrementa cuando la concentración disminuye. El incremento de la adsorción se explica por la interacción de iones metálicos adsorbidos sobre la superficie del adsorbente, por mecanismos que involucran la adsorción del ion metálico a un limitado número de sitios activos sobre la superficie, porque hay más sitios activos por gramo del adsorbente disponibles para la deposición a una alta dilución.



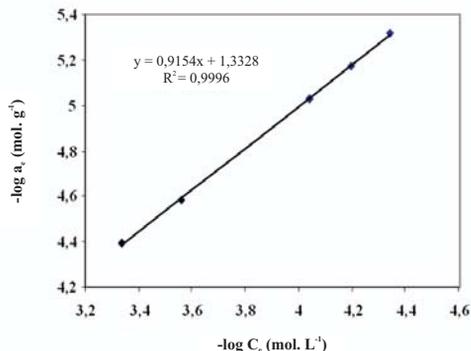
**Figura 5.** Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre su adsorción.

### Isotermas de adsorción

Para describir el comportamiento de adsorción del cromo sobre el fosfato de calcio, los datos obtenidos sobre el efecto de la concentración inicial fueron probados usando los modelos de isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich (D-R). El modelo de Freundlich fue evaluado utilizando la siguiente ecuación:

$$\log a_e = 1/n \log C_e + \log K \quad (2)$$

donde  $\log a_e$  es la cantidad de cromo adsorbido en el equilibrio (mol/g),  $C_e$  es la concentración de cromo en solución en el equilibrio (mol.L<sup>-1</sup>),  $K$  y  $1/n$  son las constantes de Freundlich. Los valores de  $1/n$  y  $K$ , corresponden a la intensidad de adsorción y a la máxima capacidad de adsorción respectivamente; estos valores fueron obtenidos con la ayuda de la pendiente e intercepción de la línea recta mostrada en la figura 6 y los valores correspondientes encontrados fueron 0,67 0,002 y  $(4,6 \ 0,02) \times 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}$ . Este modelo empírico puede ser aplicado tanto para una adsorción ideal sobre superficies heterogéneas como para una adsorción en multicapas. Valores fraccionales relativamente altos de  $1/n$  (0-1) demuestran una validez de la clásica isoterma de Freundlich sobre el intervalo de concentración de cromo estudiado. El valor obtenido de  $1/n$  es atribuido a la naturaleza heterogénea de la superficie del adsorbente con una distribución exponencial de la energía de los sitios de adsorción.<sup>17</sup>

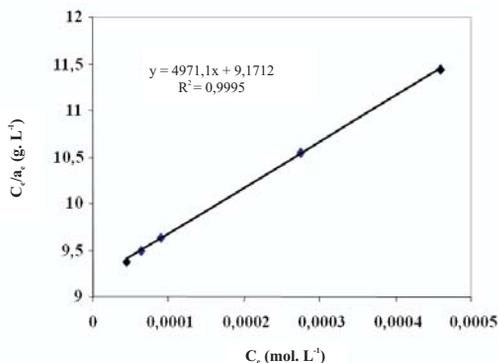


**Figura 6.** Isoterma de adsorción de Freundlich para la adsorción de iones Cr(VI) sobre fosfato de calcio.

Los datos de adsorción también fueron evaluados usando la isoterma de adsorción de Langmuir en su forma lineal:

$$\frac{C_e}{a_e} = \frac{1}{Ka_{\max}} + \frac{C_e}{a_{\max}} \quad (3)$$

Donde  $C_e$  es la concentración del ion metálico en solución en equilibrio ( $\text{mol. L}^{-1}$ ),  $K$  y  $a_{\max}$  son la constante de Langmuir y la máxima capacidad de adsorción, respectivamente,  $a_e$  es la cantidad de cromo absorbido en el equilibrio ( $\text{mol. g}^{-1}$ ). La isoterma de Langmuir es probablemente el modelo más extensamente aplicado para una isoterma de adsorción; este modelo considera que la energía de adsorción de cada molécula es independiente de la superficie del material, la adsorción tiene lugar solamente sobre algunos sitios y no hay ninguna interacción entre las moléculas. Se obtuvo una línea recta cuando se graficaron  $C_e/a_e$  vs  $C_e$  sobre el intervalo de concentración investigado (figura 7); la línea recta indica que la adsorción obedece el modelo de Langmuir. La pendiente de la línea recta fue  $a_{\max} = (2,0 \pm 0,01) \times 10^{-4} \text{ mol. g}^{-1}$  y la intercepción fue  $K = (5,42 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,9995$ .



**Figura 7.** Isoterma de adsorción de Langmuir para la adsorción de Cr(VI) sobre fosfato de calcio

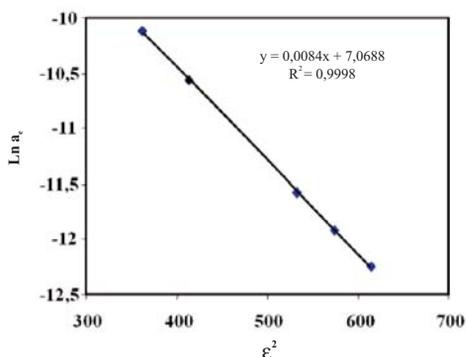
Por otro lado, los datos también fueron evaluados con la isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich (D-R) en su forma lineal:<sup>18</sup>

$$\ln C_e = \ln a_{\max} - \beta \varepsilon^2 \tag{4}$$

donde  $\beta$  es una constante y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi que se calcula con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \tag{5}$$

donde  $R$  es la constante de los gases, de  $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$  y  $T$  es la temperatura absoluta en grados Kelvin. Una gráfica de  $\ln a_e$  vs.  $\varepsilon^2$  se muestra en la figura 8. La línea recta indica que los datos de adsorción se ajustan adecuadamente al modelo de adsorción de D-R en todas las concentraciones de Cr(VI) estudiadas. Los valores obtenidos de la máxima cantidad de cromo que pueden ser adsorbidos sobre fosfato de calcio y de la energía media de adsorción, obtenidas de la pendiente e intercepción de esta línea recta, fueron  $a_{\max} = (8,50 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$  y  $E = 7,70 \pm 0,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivamente. La energía media de adsorción ( $E$ ), que es la energía libre media de transferencia para un mol de soluto desde el infinito (presente en solución) a la superficie del fosfato de calcio, fue valorada usando la relación  $E = 1/\sqrt{-2\beta}$  con  $\beta = -0,0084 \text{ mol}^2.\text{kJ}^{-2}$ . El valor obtenido de  $E$  se encuentra en el intervalo esperado de 8-16  $\text{kJ.mol}^{-1}$  para un fenómeno de intercambio iónico.<sup>19</sup>



**Figura 8.** Isooterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich (D-R) para la adsorción de iones Cr(VI) sobre fosfato de calcio

*Efecto de la temperatura*

El efecto de la temperatura en la adsorción de iones de cromo (VI) sobre fosfato de calcio también fue investigado. La temperatura se varió de 293 a 323 K. Se observó que la adsorción de iones de cromo se incrementa con el aumento de la temperatura (tabla 1). Este hecho indica que hay una mejor adsorción a temperaturas más altas que la ambiental. El aumento en la cantidad de cromo adsorbido con el aumento de temperatura es provocado por una gran movilidad de especies iónicas presentes en solución acuosa, con la aceleración de algunos pasos de adsorción que originalmente son lentos o por la creación de algunos nuevos sitios activos sobre la superficie del adsorbente.

**Tabla 1.** Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de iones Cr(VI) adsorbidos en el fosfato de calcio sintetizado, en el equilibrio.

Temperatura (K)	293	303	313	323
Porcentaje adsorbido	86,9±0,1	73,4±0,2	29,2±0,1	82,3±0,1

Los datos de cromo adsorbido en el equilibrio a diferentes temperaturas se usaron para valorar los parámetros termodinámicos  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $\Delta G^0$  del sistema de adsorción mediante el empleo de las siguientes ecuaciones:

$$\log K_d = -\frac{\Delta H^0}{2,303R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad (7)$$

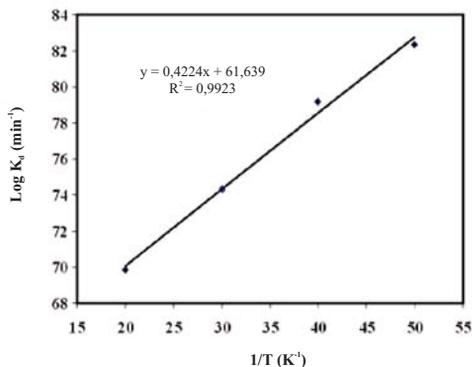
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

donde  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $\Delta G^0$  y T son, respectivamente, el cambio de entalpía, el cambio de entropía, la energía libre de Gibbs de la adsorción y la temperatura absoluta en grados Kelvin. R es la constante universal de los gases (8,314 kJ.mol<sup>-1</sup>). El cambio de entalpía fue calculado de la pendiente de la línea recta obtenida al graficar  $K_d$  vs  $1/T$  (figura 9), obtenida en función de la ecuación de van 't Hoff en su forma lineal:<sup>19</sup>

$$\log K_d = \frac{-\Delta H^0}{2,303RT} + \text{constante} \quad (10)$$

El cambio de Entalpía,  $\Delta H^0$  obtenido fue de 14,3±0,3 kJ.mol<sup>-1</sup>, donde el valor positivo muestra una naturaleza endotérmica del proceso de adsorción. La magnitud de  $\Delta H^0$  está relacionada con el mecanismo de reacción. Si  $\Delta H^0$  está en el intervalo de 8-16 kJ.mol, la adsorción es controlada por un intercambio iónico.<sup>18</sup>



**Figura 9.** Grafica de  $\log K_d$  vs.  $1/T$  para la adsorción de Cr(VI) sobre fosfato de calcio

El valor de  $\Delta S^0$  también fue calculado de la intercepción de la línea con el eje y de la Figura 9, mientras que  $\Delta G^0$  fue obtenido usando la ecuación (8).  $\Delta G^0$  fue calculado como  $-23,1 \pm 2,0$  kJ.mol<sup>-1</sup>; su signo negativo y valor muestran la espontaneidad del proceso de adsorción. Mientras tanto  $\Delta S^0$  fue obtenido como  $(12,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$  kJ.K<sup>-1</sup>.mol y su valor positivo indica el aumento en la aleatoriedad en la interfase de la solución con el sólido por la fijación de los iones cromo sobre el fosfato de calcio. Cuando los iones son adsorbidos en la superficie del fosfato de calcio, moléculas de agua que están previamente unidas a los iones metálicos son liberadas y dispersadas en la solución, resultando con esto un aumento en el cambio de entropía.

### CONCLUSIONES

El fosfato de calcio ha sido preparado y caracterizado en este estudio. El equilibrio de adsorción fue alcanzado en 24 horas después de poner en contacto la fase acuosa con la fase sólida y se concluye que un intercambio de iones cromo en la superficie del fosfato de calcio es lo que controla el proceso de adsorción. La adsorción en el equilibrio de iones Cr(VI) fue favorecida a altas temperaturas y a valores de pH ácidos. Las isotermas experimentales del Cr(VI) se ajustaron en el intervalo de concentraciones estudiadas por los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich. La energía media de adsorción fue calculada usando la isoterma de adsorción de (D-R) en su forma lineal. Los valores de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $\Delta G^0$  prueban que la adsorción de iones cromo sobre el fosfato de calcio se realiza mediante un proceso de adsorción tipo endotérmico y espontáneo. Los resultados indican que el fosfato de calcio es un adsorbente eficaz para la remoción de iones Cr(VI) presentes en solución acuosa bajo las condiciones experimentales evaluadas, y este material podría ser útil en los procesos para el tratamiento de residuos industriales o para aplicaciones analíticas.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONACYT con el proyecto 52658-II y al proyecto ININ-CB-718.

### REFERENCIAS

1. Pagana AE, Sklari SD, Kikkinides ES, Zaspalis VT. Microporous ceramic membrane technology for the removal of arsenic and chromium ions from contaminated water, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2007; 10 (1): 150-156.
2. Vlyssides AP, Israilides CJ. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, *Environ. Pollut.* 1997; 97 (1-2): 147-152.
3. Galán B, Castañeda D, Ortiz I. Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A competitive study of ion-exchange technologies, *Water Res.* 2005; 39: 4317-4324.
4. Bhattacharya AK, Naiya TK, Mandal SN, Das SK. Adsorption, kinetics and studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chem. Eng. J.*, doi:10.1016/j.cej.2007.05.04.
5. Fellenberg G. The chemistry of pollution. Chinchester, England: John Willey; 2000.
6. Toxicological Review of hexavalent chromium, U.S. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Office of research and Development, Washington, DC; 1998.
7. Alloway BJ, Ayres AK, Chemical Principles of Environmental Pollution. London: Blakie A&P; 1997.
8. Saroj SB, Surendra ND, Pradip R, Gautam RC. Chromium (VI) removal by calcined bauxite. *Biochem. Eng. J.* 2007; 34: 69-75.

9. Trobajo C, Khainakov SA, Espina A, García JR. On the synthesis of alpha-zirconium. *Chem. Mater.* 2000; 12: 1787-1790.
10. Lazarin AM, Borgo CA, Gushikem Y, Kholin YV. Aluminum phosphate dispersed on a cellulose acetate fiber surface: Preparation, characterization and application for Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> separation. *Anal. Chim. Acta.* 2003; 477: 305-313.
11. Thakur P, Moore RC, Chopin GR. Sorption of U(VI) species on hydroxyapatite *Radiochim. Acta.* 2005; 93: 385-391.
12. ASTM D 1687-92. Chromium in Water, *Test Method A.* 1996.
13. Powder Diffraction File, Inorganic Vol. PDIS-10iRB, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania. 1845.
14. N.C. Da Rocha, R.C. De Campos, A.M. Rossi, E.L. Moreira, Barbosa A. F., G.T. Moure, Cadmium uptake by hydroxyapatite synthesized in different conditions and submitted to thermal treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1630-1635.
15. Baes FC, Mesmer R, The hydrolysis of cations. New York: John Wiley and Sons Inc.; 1976.
16. Xiangdong Z, Hongong F, Dongxiao L, Yumei X, Xingdong Z. Protein adsorption and zeta potentials of a biphasic calcium phosphate ceramic under various conditions. *J. Biomed. Mat. Res. B.* 2006; 82 (1) 65-73.
17. Granados-Correa F, Jiménez-Becerril J, Adsorption of <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> on hydrous manganese oxide powder from aqueous solution, *Radiochim. Acta.* 2004; 92:105-109.
18. Helfferich J. Ion Exchange. New York: Mc Graw Hill; 1962.
19. Granados-Correa F, Serrano-Gómez J. Kinetic and thermodynamic parameters of <sup>99</sup>Mo sorption on thermally treated hydroxalcite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006; 268 (1): 95-101.