

# INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES METÁLICOS

Pedraza Fonseca, Daniel Sebastian (1), Martínez Barrón Juan Carlos (2), Alvarado Montalvo, Lucía Guadalupe (2)

1 [Ingeniería Ambiental, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia] | [danielsebastian.pedraza@uptc.edu.co]

2 [Departamento de ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías, Sede San Matías, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato] | [lucia.alvarado@ugto.mx]

## Resumen

La remoción de metales pesados del agua contaminada es uno de los principales retos actuales. En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación de dos resinas: IRA-900 y Dowex Mac-3 para la remoción de Cromo (III) y (VI) en sistemas tipo Batch, para determinar la capacidad de remoción de éstas, así como la velocidad a la que ello sucedía. Las isoterms de Langmuir y Freundlich como modelos asociados mostraron capacidades máximas ( $q_{max}$ ) de 14.903 mg de Cr(III) y 149.253 mg Cr (VI) por gramo de resina, así como valores de  $K_L$  de 0.836 y  $2.93 \times 10^{-4}$  (L/g) respectivamente que muestran una buena correlación para ambos modelos de isoterms. En cuanto a la isoterma de Freundlich, se obtuvieron valores de  $n > 1$  para Cr (III) y Cr (VI) indicando una interacción adsorbente-adsorbato física e intensidad de adsorción favorable. Finalmente las pruebas de cinética mostraron tiempos de remoción en menos de 1 hora.

## Abstract

Removal of heavy metals from the wastewater is one of the main actual challenges. In this work was carried out the evaluation of Dowex Mac-3 and IRA-900 resins to study the removal of Chromium (III) and (VI) in batch-type systems, to find the capacity and rate of removal of them. Langmuir and Freundlich isotherms as associated models showed maximum capacities ( $q_{max}$ ) of 14,903 mg Cr (III) and 149,253 mg Cr (VI) per grame of resin and  $K_L$  values of 0.836 and  $2.93 \times 10^{-4}$  (L/g), respectively, which showed a good correlation to both kind of isotherms. For Freundlich isotherms were obtained  $n > 1$  values, for Cr (III) and Cr (VI), which is related to an adsorbent-adsorbate physical interaction and favorable intensity of adsorption. Finally, the kinetic tests showed removal times in less than 1 hour.

## Palabras Clave

Intercambio iónico; Cromo trivalente; Cromo hexavalente; Isoterms de Adsorción

## INTRODUCCIÓN

El cromo es un elemento significativo del ambiente encontrado en rocas, animales, plantas, suelo, desechos y gases de volcán, así como parte de procesos industriales, tales como la galvanoplastia, fabricación de pigmentos y cementos. Los principales estados de oxidación del cromo son (III) y (VI). Sin embargo, mientras que el Cr (III) es un elemento traza esencial en el metabolismo de la glucosa, el cromo hexavalente es un oxidante fuerte y tóxico para humanos y animales. Así, en comparación con el cromo hexavalente el estado trivalente es mucho menos activo debido a su mala absorción [1], siendo, en general, el estado hexavalente considerado como un poderoso agente carcinogénico que modifica la transcripción de ADN causando importantes aberraciones cromosómicas [2]. Por tal razón han sido diseñadas técnicas de separación para eliminar Cromo de aguas residuales, por ejemplo: precipitación, filtración por membrana, adsorción e intercambio iónico, entre otras [3].

En materia de adsorción, se han investigado algunos adsorbentes de bajo costo para el tratamiento de soluciones que contengan Cr (VI), como lo han sido los residuos del proceso cervecero, residuos de la uva, aserrín, cascara de fruta, entre otros [4,5], utilizándolos en regiones donde su disponibilidad local implica un bajo costo y requerimiento mínimos de pretratamiento, encontrándose una capacidad de adsorción relativamente baja:  $< 50 \text{ mg Cr (VI)/g resina}$  [6,7].

En la presente investigación se abordó el uso de resinas poliméricas como intercambiadores iónicos, para remover especies de cromo trivalente y hexavalente, ya que son sus estados acuosos más comunes, utilizando resinas comerciales en un sistema tipo batch: IRA-900 y Dowex Mac-3.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las soluciones fueron preparadas a partir de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{CrCl}_3$  grado reactivo, de los cuales se procedió a la preparación de soluciones madre de 1000 ppm de Cr (III) y Cr (VI) respectivamente, para la posterior preparación de las soluciones de cada experimento por dilución de la misma. El agua utilizada fue destilada y todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente de 20 °C. Los análisis de concentración fueron realizados por Absorción Atómica con un equipo Perkin Elmer.

### Acondicionamiento

Las resinas utilizadas fueron: IRA-900<sup>MR</sup> (aniónica) Rhom&Haas y Dowex Mac-3<sup>MR</sup> (catiónica) Dow Chemical Company. La primer resina fue acondicionada manteniéndola en agitación durante 30 min con KOH 0,1 N y la segunda con HCl 0,1 N, seguido de dos lavados en agua destilada, cada uno de 15 minutos y un posterior secado a 100 °C.

### Dosificación

En esta prueba se evaluó la masa de resina a utilizar. Se prepararon soluciones de 100 mg/L de Cr (VI) y Cr (III) respectivamente, se midieron 100 mL de la solución y se pusieron en contacto con diferentes cantidades de la resina catiónica y aniónica, en una relación 1:1: 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2.0 y 2.5 g. Cada sistema se sometió en agitación durante 2 h, después del cual se filtró y se analizó la solución, evaluando la concentración de Cr total.

### Isotermas

Para determinar la capacidad de intercambio de las resinas, se evaluaron los puntos de los distintos equilibrios del experimento de dosificación, y se procedió a aplicar los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

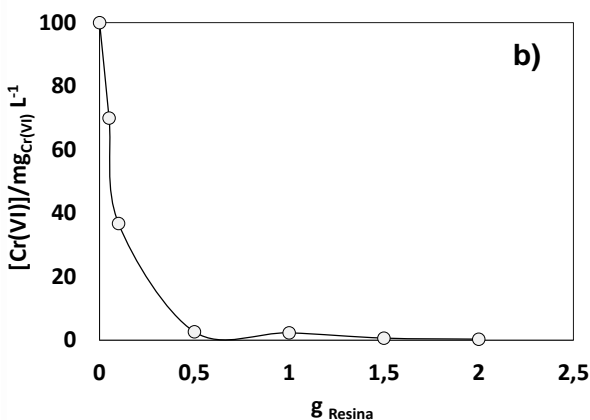
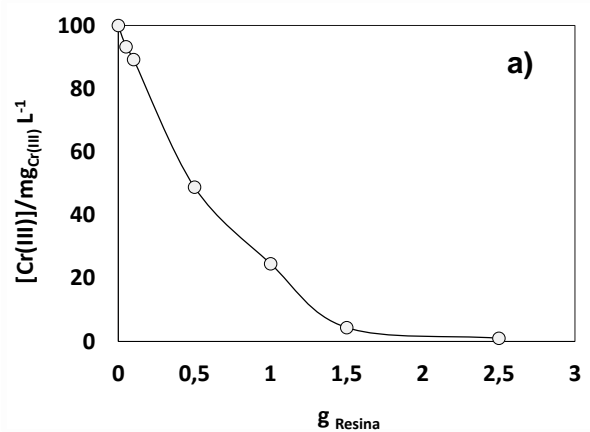
### Cinética

Utilizando una solución inicial de 100 mg/L y con las masas de 0.5 g para Cr (VI) y 2 g para Cr (III) de resina en relación 1:1, se evaluaron las concentraciones finales, al mantener el sistema en agitación durante distintos tiempos de contacto.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Dosificación

Como se puede observar en la imagen 1a para Cr (III) y 1b para Cr (VI), la concentración del cromo en la solución disminuye al aumentar la cantidad de masa de resina; verificándose que para Cr (III), imagen 1a, desde el uso de 0.5 g de resina se ha removido alrededor del 50% de la concentración de cromo, decayendo de manera más significativa al utilizar 1.5 g de intercambiador y estabilizándose a partir de 2 g, donde el valor de la concentración es prácticamente cero.

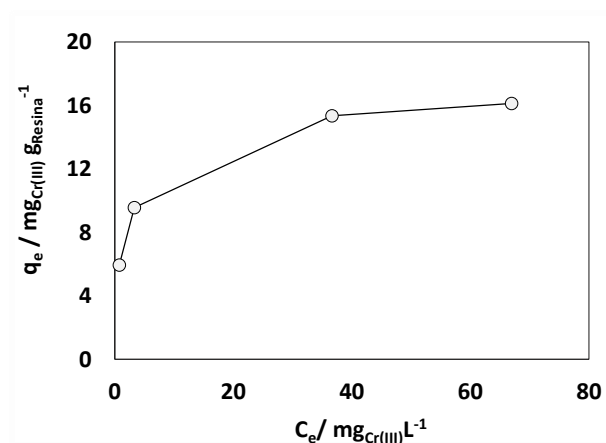


**IMAGEN 1:** Prueba dosificación, [Cr] respecto a masa de intercambiador iónico, a) Cr (III), b) Cr (VI).

Para el caso de Cr (VI), imagen 1b, la concentración decae a menos de 40 mg/L con el uso de 0.1 g de resina, alcanzando una remoción prácticamente total de cromo con 0.5 g de resina.

### Isotermas

Para determinar la capacidad máxima de intercambio iónico de la resina se estudiaron los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich; en la imagen 2 se presenta el equilibrio entre las concentraciones de Cr (III) en la fase líquida y sólida, respectivamente. Como puede ser observado, la concentración en ambas fases va en aumento, alcanzando un equilibrio al llegar a la concentración de la fase sólida de 14.9 mg de Cr (III) por gramo de resina.



**IMAGEN 2:** Equilibrio entre [Cr (III)] en resina vs [Cr (III)] en solución.

En la imagen 3 se presentan los ajustes a los modelos de Freundlich (a) y Langmuir (b) de forma lineal. Para el modelo de Freundlich la ecuación utilizada fue:  $Ln q_e = Ln K_f + 1/n Ln C_e$ , cuyo ajuste se muestra ligeramente mayor que en el caso del modelo de Langmuir cuyos valores determinados son  $K_f : 2.3$ , referido a la constante de Freundlich y  $n : 4.5$  que, en un rango de 2 a 10 representa una buena intensidad de adsorción y donde  $n > 1$  que sugiere una interacción adsorbente-adsorbato, de tipo física [8]. Por otro lado, al ajustar con el modelo de Langmuir, imagen 3 b, con el cual, se obtuvo también un buen ajuste, de acuerdo a la ecuación lineal:  $1/q_e = 1/q_{máx} + 1/(q_{máx} K_L C_e)$  donde  $q_e$  representa la concentración del adsorbato en el adsorbente,  $C_e$  la concentración en el líquido, ambos en equilibrio y  $q_{máx}$  define la máxima capacidad de adsorción del adsorbente; se obtuvo  $q_{máx} = 14.9 \text{ mg Cr(III) g}_{Resina}^{-1}$ , siendo la misma obtenida en el gráfico de equilibrio (imagen 2);  $K_L = 0.84 \text{ (L/g)}$ , constante de Langmuir, parámetro

relacionado con la energía de adsorción y permite evaluar esta isoterma a partir del factor adimensional  $R_L$  con ecuación  $R_L = 1/((1+K_L) \cdot C_i)$  donde  $C_i$  representa la concentración inicial y que muestra un valor de  $7.25 \times 10^{-3}$  donde valores  $0 < R_L < 1$  muestran un sistema isotérmico favorable [9]. En cuanto al pH, éste se mantuvo en un valor promedio de 3.4, debido al intercambio de la especie de  $Cr^{3+}$  con  $H^+$ .

Para la remoción de Cr (VI), imagen 4, el equilibrio entre la concentración de éste en el sólido y líquido va en aumento, estabilizándose en un valor de  $149 \text{ mg g}_{\text{resina}}^{-1}$ . Al aplicar los modelos de Langmuir y Freundlich, imagen 5, puede observarse buen ajuste en ambas, siendo más favorecido en el caso del modelo de Langmuir, 5b. Del modelo de Freundlich, 5a, se obtuvo:  $K_f = 3.6$  y  $n$  de 1.95 correspondiente a la intensidad de adsorción donde  $n > 1$ , sugiriendo una interacción adsorbente-adsorbato de tipo física.

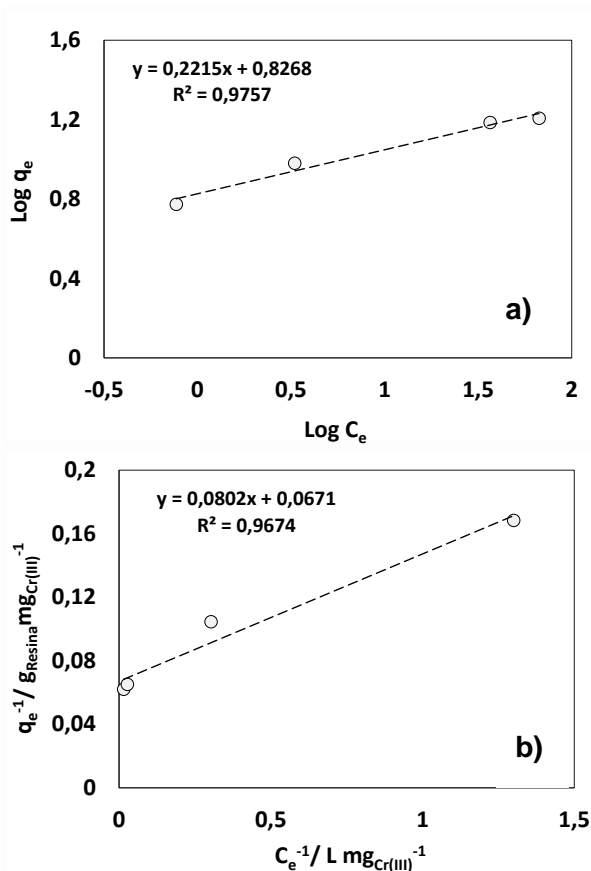


IMAGEN 3: a) Isoterma de Freundlich; b) Isoterma de Langmuir para analizar el intercambio iónico de Cr (III).

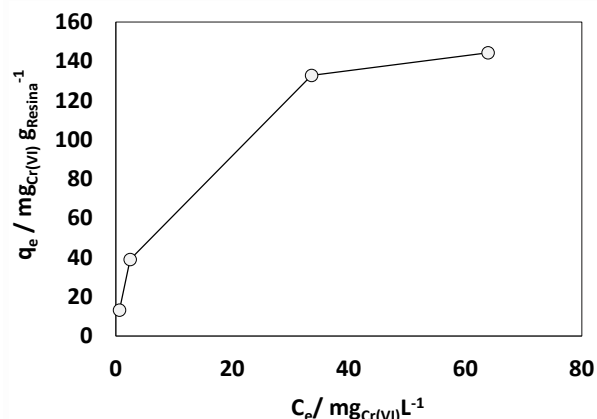


IMAGEN 4: Equilibrio entre [Cr (VI)] en resina vs [Cr (VI)] en solución.

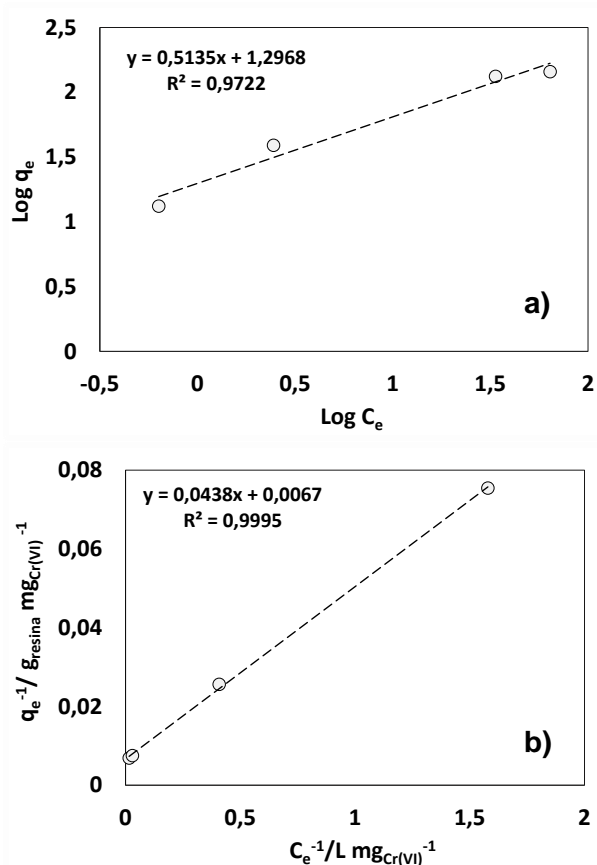
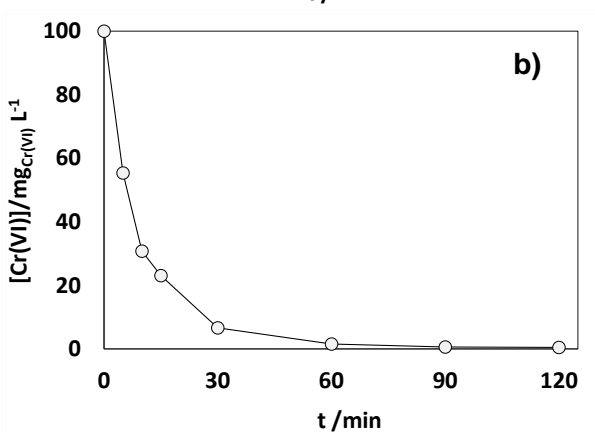
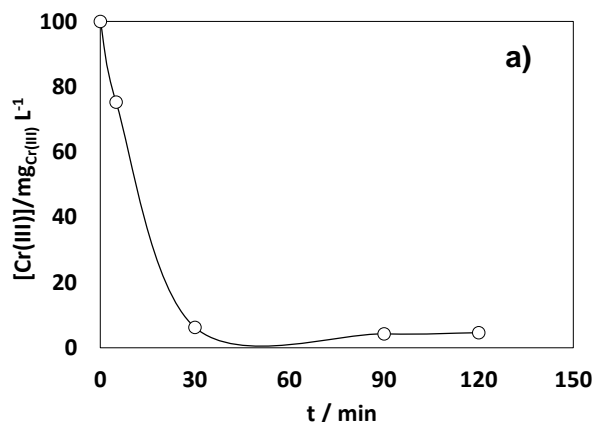


IMAGEN 5: a) Isoterma de Freundlich; b) Isoterma de Langmuir para analizar el proceso intercambio de Cr (VI).

El ajuste al modelo de Langmuir, 5b, sugiere una  $q_{\text{máx}} = 149.25 \text{ mg Cr (VI) g}_{\text{resina}}^{-1}$ ,  $K_L$  de  $2.93 \times 10^{-4} (\text{L/g})$  y  $R_L = 0.99$ . Se ha de mencionar que el pH se mantuvo entre 5.7 y 8.4 lo cual revela que la

especie durante el intercambio, fue de manera predominantemente el  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



**IMAGEN 6:** Prueba de cinética, a) [Cr (III)] vs tiempo y b) [Cr (III)] vs tiempo

### Cinética

La prueba de cinética, imagen 6, para Cr (III) y Cr (VI) muestran que el proceso de intercambio se realiza al total a los 60 minutos, siendo ligeramente más rápido para Cr(III) aunque con mayor masa del intercambiador.

### CONCLUSIONES

Las isothermas de Freundlich y Langmuir se asocian como modelos adecuadamente a la remoción de Cr (III) y Cr (VI) en esta experiencia. Siendo la resina IRA-900 altamente recomendable para la remoción de Cr (VI) por su alta capacidad. La relación adsorbete-adsorbato mantiene interacción física para ambas experiencias es así que se recomienda para procesos continuos por su

factibilidad para la regeneración de resinas y reutilización.

### AGRADECIMIENTOS

Daniel Sebastian Pedraza Fonseca agradece al Comité de Veranos de la Universidad de Guanajuato por la oportunidad de investigación y la beca otorgada, al Depto. De Minas, Metalurgia y Geología para las facilidades en el uso de sus laboratorios, así como a la Dra. Lucía Alvarado por el gran acompañamiento a lo largo de la investigación, por último, pero no menos importante, al Técnico Académico Juan Carlos Martínez Barrón por su amabilidad y colaboración.

### REFERENCIAS

- [1] Costa, M. (2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and applied pharmacology*, 188(1), 1-5
- [2] Shi, T., Wang, Z., Liu, Y., Jia, S., & Changming, D. (2009). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 900-906.
- [3] Wang, W., Li, M., & Zeng, Q. (2015). Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: experiments and models fitting and evaluating. *Separation and Purification Technology*, 149, 16-23.
- [4] Šillerová, H., Komárek, M., Chrástný, V., Novák, M., Vaněk, A., & Drábek, O. (2013). Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): comparison with other biosorbents. *Journal of colloid and interface science*, 396, 227-233.
- [5] Bhattacharya, P., Banerjee, P., Mallick, K., Ghosh, S., Majumdar, S., Mukhopadhyay, A., & Bandyopadhyay, S. (2013). Potential of biosorbent developed from fruit peel of *Trewia nudiflora* for removal of hexavalent chromium from synthetic and industrial effluent: Analyzing phytotoxicity in germinating *Vigna* seeds. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(7), 706-719.
- [6] Marzouk, I., Dammak, L., & Hamrouni, B. (2013). Adsorption of chromium onto activated alumina: kinetics and thermodynamics studies. *Water Environment Research*, 85(2), 99-104.
- [7] Li, L., Fan, L., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., & Luo, C. (2013). Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, 76-83.
- [8] Rivas, C. F., Núñez, O., Longoria, F., & Gonzalez, L. (2014). Isotherma de langmuir y freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO<sub>3</sub>. *SABER. Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente*, 26(1), 43-49.
- [9] Larenas Uría, C. (2009). Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *Revista Ciencias de la vida*, 2(1), 3-8