

REMOCIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Edison Gil Pavas*

RESUMEN

En el siguiente trabajo se presenta el estado del arte sobre los diferentes métodos y tecnologías para la remoción y recuperación de metales pesados que actualmente se están utilizando para la descontaminación y control de las aguas residuales industriales. Además, se presenta una alternativa para la remoción de Cr(III) y Cr(VI), empleando como adsorbente un material sólido de desecho, con resultados satisfactorios, lo que hace que esta propuesta se circunscriba dentro del programa de tecnologías limpias y bolsa de residuos.

ABSTRACT

On the next work the state of the art about the different methods and technologies for the present removal and recovery of heavy metals for the descontamination and control of industrial waste waters is presented. Further more, I introduce a removal alternative for chromium (III) and chromium (VI) using a solid waste material as an adsorbent, obtaining succesful results which makes this proposal circumscribe into the "clean technology program and residues bag".

Keywords: flying ash, adsorbents, ion exchange, heavy metals, zeolites.

INTRODUCCIÓN

La Conferencia de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y Desarrollo, celebrada en Río de Janeiro en julio de 1992, entre otros logros, sirvió para circunscribir la visión del desarrollo sostenible e identificar el papel y la responsabilidad del empresario. Esta visión significa un cambio de

rumbo para todos los actores, incluyendo los empresarios.

La contaminación generada en actividades productivas por lo regular es síntoma de su ineficiencia; al mismo tiempo, los desechos reflejan materias primas no transformadas y, por lo tanto, no vendidas como producto final.

* Departamento de Ingeniería de Procesos. Universidad EAFIT

- BALABRAN, V y MACHADO E. Y. Tratamiento do efluente industrial de um laticínio. Saneamento, Rio de Janeiro. No.48, año 28: 32-53. 1974.
- BARKER, J. *et al* Treatment of wastes oil- wastewater mixtures. Annual Conf; AIChE. Chicago, november, 1970
- BOYD, J. L. Y SHELL, G. L. Dissolved air fotation application to industrial wastewater treatment. 45th Anual Conference Water Pollution Control Federation. 1972
- DECRETO 1594/84, que reglamenta parcialmente la Ley 09/79 y el Decreto 2811/74 en cuanto a Usos del Agua y Residuos Líquidos.
- ECKENFELDER, W. W., Jr.: Principles of water quality management. Boston, CBI Publishing Company, Inc., 1980. X, 717 p. ilus.1981
- GARRISON, V. M. Y GEPPERT R. J. Packinghouse waste precessing applied improvement of conventional methods. Proc. 15th Purdue Ind. Waste Conf. 15, 207-217. 1960
- HAMZA, A. Treatabilyte of dairy wastewater Proc. 37th Purdue Ind. Waste Conf. 37, 311-319. 1982.
- HUMENICK, M. J., Jr.: Water and Wastewater Treatment; Calculation for chemical and physical Processes. New York, Marcel Dekker Inc., 1977. VIII, 236 p. ilus.
- MENTENS, A. Treatment of wastes originating from metal industries. Proc. 22th Purdue Ind. Waste Conf. 22, 908-925. 1967
- PEREDA, M. J. *t al.* Depuración aerobia de vertidos lácteos de alta alcalinidad. Alimentación, equipos y tecnología, pp. 133-137enero-febrero, 1991.
- QUIGLEY, R. E. Y HOFFMAN, E. L. Flotation of oily wastes. Proc. 21th Purdue Ind. Waste Conf. 21, 527-533. 1966
- RAMALHO, R. S.: Introduction to wastewater treatment processes. 2 ed. New York and London, Academic Press, 1983. IX, 580 p. ilus.
- REYNOLDS, T. D.: Unit operations and processes in environmental engineering. Monterrey, Brooks/Cole Engineering Division, 1982. XV, 576 p. ilus.
- RICO J. L *et al.* Valorización y tratamiento del lactosuero. Depuración anaerobia. Alimentación, equipos y tecnología, pp. 110-103, septiembre octubre, 1989.
- SHANNON. W. T. Y BUISSON, D. H. Dissolved air flotation hot water. Water Research (USA). 14(7): 759-765. 1980
- STONER, L. B. Waste treatment facilities for Jones and Laughlin Steel Corporation Hennepin Works. Proc. 26th Purdue Ind. Waste Conf. 15, 207-217. 1960
- VAUGHN, S. H. Y McCURDY, R. S. Wastewater treatmentat Ford's Winds or Complex. Ind. Waste; 19 (3), 34-43, 1973
- WATER POLLUTION CONTROL. FEDERATION. Wastewater treatment plant design (MOP 8). Washington, WPCF, 1977. XIV, 560 p. ilus. Manuals of practice for water pollution control.
- WIGREN, A. A. Y BURTON, F. L. Refinery wastewater control. J. Water Pollution Control Federation. 44, 117-128. (1972).
- WIGREN, A. A. Y BURTON, F. L. Refinery wastewater control. J. Water Pollution Control Federation. 44, 117-128. (1972).

La disponibilidad de agua potable de buena calidad es un factor importante para preservar la salud de la población y son conocidas las epidemias causadas por la contaminación de aguas, que en el pasado afectaron gravemente la población. Actualmente las instalaciones de depuración existentes en la mayoría de los centros urbanos controlan estos problemas, sin embargo, el creciente desarrollo de la sociedad hace aumentar continuamente la cantidad y tipos de fuentes de contaminación ambiental. Numerosos efluentes industriales, plaguicidas y otros productos químicos utilizados en la agricultura, arrastrados por las lluvias contribuyen al deterioro de la calidad de las aguas.

La industria, con muy pocas excepciones, no hace tratamiento a sus desechos líquidos, por falta de tecnologías de "limpieza" adecuadas, de fácil acceso y bajo costo. Como caso concreto, cabe mencionar la industria del cuero, cuyos vertidos contribuyen significativamente al deterioro ecológico de vitales fuentes de agua, como los ríos Bogotá y Medellín, y la bahía de Cartagena, para mencionar sólo algunos de los problemas más conocidos.

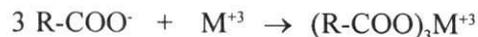
La presencia de metales pesados en el agua, tales como: el plomo, arsénico, níquel, cadmio, mercurio, cromo (III) y (VI), crean problemas serios por sus efectos tóxicos sobre animales, plantas y la salud humana. Como existe una gran variedad de procesos industriales que generan este tipo de contaminación, el control de la presencia de metales pesados en agua es difícil.

El planteamiento del presente trabajo es la utilización de ceniza volante original y tratada para la remoción de Cr(III) y la conversión de la ceniza volante a arcilla aniónica para la remoción de Cr(VI), en forma de cromato y dicromato, de los desechos líquidos industriales.

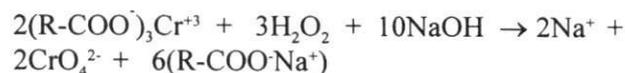
ALGUNOS ANTECEDENTES EN EL PROCESO DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS

Petruzzelli y colaboradores (1995) han presentado un proceso para la remoción de cromo, basado en la tecnología de intercambio iónico, en el cual una corriente de licor es diluida y tratada en una columna

empacada con una resina carboxílica (PUROLITE C-106). El cromo (III) y otros iones metálicos trivalentes (Al, Fe) son retenidos por la resina de la siguiente manera:



Posteriormente el cromo es eliminado del lecho como un ion $(\text{CrO}_4)^{2-}$, utilizando una solución alcalina de H_2O_2 , los iones Fe^{+3} quedan retenidos, mientras que el aluminio es desplazado como AlO_2^- , así:



El aluminio es separado del cromo por precipitación, el hierro es eliminado durante la regeneración con ácido sulfúrico. El cromo se vende en forma de solución de cromato para otros usos o se reduce nuevamente al estado trivalente. (1)

Una propuesta novedosa es la planteada por Cadena y colaboradores (1992), quienes modifican la carga superficial de las zeolitas naturales, tipo clinoptilolita, usando agentes "tailoring" en una cantidad equivalente a 200% o más de la capacidad externa de intercambio catiónico (ECEC) de ellas, logrando zeolitas "tailored" que permiten intercambio aniónico. Los agentes "tailoring" fueron el etilhexadecilmetilamonio ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}^+$) y el cetilpiridinium ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}^+$). El agregar una cantidad de agente "tailoring" mayor que el necesario para ECEC, hace que las interacciones entre las largas cadenas alquílicas hagan posible una adsorción adicional sobre la zeolita. Esta transformación de las zeolitas, hace posible la remoción de Cr(VI) de soluciones en la forma HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Esta remoción se debe a un intercambio aniónico. (2)

En la Universidad de Concepción, Chile, se han realizado estudios preliminares de remoción de cromo y de mercurio utilizando zeolitas naturales y sintéticas. Emplearon las zeolitas sintéticas 4A y NaX, y zeolitas naturales cubanas (70% clinoptilolita), mexicanas (80% erionita) y chilenas (mezcla de mordenita y clinoptilolita). Estudiaron, en condiciones normalizadas, la velocidad y la capacidad de

retención de Cr(III) y Hg(II) en las zeolitas indicadas y además realizaron un diseño experimental factorial fraccionado, con el fin de observar la influencia de algunos parámetros del intercambio iónico tales como: La temperatura (35°C - 50°C), concentración (200-400 ppm), tamaño de partícula (0.5-1.5 mm) y pH del medio (3.5-4.8). Se encontró que la variable más significativa en el proceso de remoción era el pH, probablemente a causa de los diferentes complejos de Cr(III) que predominan en la solución. (3)

Sun Kou y colaboradores (1998) describen las tecnologías que están aplicando a nivel de laboratorio para el tratamiento de aguas residuales de las plantas galvánicas. Estas aguas residuales constituyen uno de los desechos líquidos inorgánicos de gran poder contaminante por sus características tóxicas y corrosivas, las cuales se deben a las concentraciones normalmente elevadas de cianuros y de metales pesados. Además, la acidez y la alcalinidad confieren al desecho un fuerte poder corrosivo. Por lo tanto, ellos plantean la remoción de metales empleando mezcla de arcillas (caolinitas, illitas y montmorillonitas), con lo que obtienen resultados aceptables. Ellos, además, utilizan bentonitas activadas y pilareadas, para la adsorción de Cr(VI), encontrando que el pH al cual la arcilla retiene mayor cantidad de Cr(VI), varía entre 2.5 y 3.3. (4).

Slavee y Pickering estudiaron los efectos del pH en la retención de Cu, Pb, Cd y Zn empleando mezclas de arcillas (caolinitas, illitas y montmorillonitas) y encontraron que éstas retenían los metales en un intervalo de pH entre 3 y 6. (5)

Helios y Rybicki, demostraron que utilizando arcillas de la serie de esmectitas se conseguía hasta un 80% de remoción de metales tales como: Cu, Pb, Cd y Zn. (5)

Barnes, Dorairaja y Zela (1990), utilizaron las arcillas caolinitas y bentonitas para la remoción de cromo de los desechos líquidos del estado de New Jersey y encontraron que las bentonitas adsorben mejor el cromo que las caolinitas a pH bajos. (6)

Existe otra investigación interesante realizada por O'dwyer y Hodnett,(1995), quienes desarrollaron un

proceso de adsorción-redox en el cual tratan los efluentes de las curtiembres que descargan aproximadamente una concentración de cromo de 8000 mg/L, por un proceso de intercambio iónico, utilizando la resina **amberlita** (Amberlita IR 120-H); en dicho proceso se utilizan cuatro etapas: una etapa de oxidación del Cr⁺³ a Cr⁺⁶; en que se oxida con Na₂S₂O₈ (en medio ácido, durante 24 horas a 100°C); en una segunda etapa de intercambio iónico se remueve el sodio; la tercera etapa de reducción de Cr⁺⁶ a Cr⁺³ y finalmente un proceso de intercambio iónico para remover el Cr⁺³. El motivo por el cual se realiza la etapa de oxidación es porque la concentración de sodio en el efluente es mucho mayor que la concentración de cromo; por lo tanto el sodio entraría a competir con el cromo y a saturar la resina sin permitir una separación eficiente de este último. El proceso también se realiza en columnas de lecho empacado. La solución de dicromato es reducida con metanol fuera de la columna y la solución de cromo (III) se pasa de nuevo por la columna regenerada; en esta etapa, el cromo es retenido, para luego ser eliminado como sulfato. (7)

Saad Ali Khan y colaboradores, (1995), realizan un estudio para remover iones metálicos, Cr(III), Cr(VI) y Ag(I) por un proceso de adsorción tipo "discontinuo" utilizando bentonita como adsorbente. Determinaron el coeficiente de distribución (Kd) por sistemas de adsorción en función del tiempo de contacto, pH, temperatura y concentración del adsorbente y el adsorbato; también realizaron estudios termodinámicos a diferentes temperaturas (entalpía, entropía y energía libre de adsorción). Encontraron que el proceso de adsorción de Cr(III) y Ag(I) en bentonita es exotérmico y que el proceso es favorecido a bajas temperaturas, mientras que para los iones cromato el proceso es endotérmico y la adsorción es favorecida a altas temperaturas.(8)

Malliou y colaboradores de la Universidad de Atenas (1994), Grecia, emplearon la zeolita natural clinoptilolita para remover plomo y cadmio por un proceso de intercambio iónico. Encontraron que el proceso de intercambio para dichos metales es favorecido a altas temperaturas. A temperaturas bajas el intercambio de plomo era debido

principalmente a la presencia de sodio en la red cristalina de la zeolita y a altas temperaturas, al potasio presente en ella. Además encontraron que la velocidad de intercambio iónico se incrementa con una disminución en el tamaño de la partícula. (9)

Manuel Pérez Candela y colaboradores de la Universidad de Alicante (1995), España, prepararon varios carbones activados en forma de polvo y granular, provenientes de diferentes materias primas y con distintos procesos de activación. Encontraron que la remoción de cromo se incrementa a pH bajos y con un aumento en la concentración inicial de cromo. Concluyen que las condiciones óptimas para remover cromo (VI) a partir de estos materiales son:

- pH = 2
- tiempo de contacto entre el carbón activado y la solución de Cr (VI): 200 horas.

Además la remoción de cromo (VI) depende de las propiedades físicas del carbón activado, de la porosidad y de su naturaleza química. (10)

Muthukumura y colaboradores del Instituto Tecnológico de la India (1995), trabajaron en la remoción y recuperación de aguas residuales provenientes de la industria de electroplateado utilizando carbón químicamente activado. La corteza de coco fue la materia prima de la cual obtuvieron el carbón activado, el cual removió el 98% de cromo (III) y el 40% de cromo (VI). El experimento lo realizaron en proceso discontinuo, con concentraciones iniciales de cromo de 10 ppm a diferentes valores de pH, con un tiempo de contacto de 6 horas, a una temperatura de 30 °C, bajo agitación mecánica, utilizando 100 ml de solución. Al finalizar el proceso de adsorción y filtración, procedieron a analizar el contenido de cromo en la solución. En otro experimento utilizaron columnas de vidrio de lecho empacado, con un diámetro interno de 2.5 cm, altura de lecho de 7.5 cm y con un flujo de 15 ml/min. La concentración inicial de cromo fue de 10 ppm y a la salida de la columna de 0.05 ppm, lo que indica una remoción del 99.5%. La capacidad para cromo (III) fue de 8.7 mg/g. El proceso de regeneración la realizaron con soluciones de HCl 1 M. (11)

Sayed de la Universidad de Helwan del Cairo (1996), Egipto, trabajó con zeolita A y una resina orgánica (NaDNNS), para remover iones metálicos potencialmente tóxicos, tales como Zn^{+2} , V^{+2} , Cd^{+2} y Hg^{+2} , de aguas residuales proveniente de la industria de textiles. Realizó un estudio comparativo de estos dos intercambiadores iónicos, y para tal efecto tuvo en cuenta los siguientes factores: cinética, temperatura, resistencia iónica y efecto del pH. De acuerdo con estos resultados y principalmente en estudio cinético, concluyó que la resina (NaDNNS) es un intercambiador más eficiente que la zeolita A para estos metales. (12)

Cheng-Fang Lin y Hsing-Cheng Hsi de la Universidad de Taiwan (1995), trabajaron en la síntesis de zeolitas a partir de ceniza volante, (fly ash), aprovechando que estas cenizas exhiben una estructura similar a la de las zeolitas, las cuales están constituidas principalmente por aluminosilicatos. La investigación que realizaron fue sintetizar zeolitas utilizando diferentes condiciones hidrotérmicas; además evaluaron la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas. Los parámetros experimentales que tuvieron en cuenta fueron: la temperatura, la naturaleza y molaridad de los reactivos, la presión y el tiempo de reacción. Las zeolitas formadas se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X, determinaron el área superficial y la composición elemental. Encontraron 4 tipos de zeolitas dependiendo de las condiciones de operación:

- a. Zeolita P (2-4 N NaOH a 70-130 °C)
- b. Analcima (2-4 N NaOH a 130 y 170 °C)
- c. Sodalita (4-10 N NaOH a 90-130 °C)
- d. Cancrinita (T > 200 °C)

La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas osciló entre 1.8 -2.1 meq/g. (13)

Arieh Singer y Vadim Berkgaut, de la Universidad de Jerusalén (1995), evaluaron las propiedades de intercambio iónico de dos tipos de ceniza volante tratadas hidrotérmicamente. Los dos tipos de ceniza volante, una proveniente de Colombia, y la otra de

Sudáfrica fueron tratadas durante dos y 48 horas con una solución de NaOH 3.5 normal a una temperatura de 100 °C. Caracterizaron la ceniza por difracción de rayos X y obtuvieron las zeolitas P e hidroxisodalita; además determinaron la capacidad de intercambio iónico, concluyendo que este tipo de zeolitas puede ser una alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales. (14)

Christopher Amrhein y colaboradores (1996), trabajaron en la síntesis y propiedades de las zeolitas obtenidas por el tratamiento hidrotérmico de ceniza volante.

Las zeolitas obtenidas las caracterizaron por difracción de rayos X. La ceniza la trataron con soluciones de NaOH y KOH, a diferentes temperaturas.

La zeolita formada a 100°C tratada con NaOH fue la zeolita NaPI y la zeolita P-C, y a temperaturas de 150-250°C la zeolita X. Cuando utilizaron soluciones de KOH a 100 °C, se formaron las zeolitas K-G (Chabazita).

Encontraron que estas zeolitas tienen alta afinidad por K^+ , Ca^{++} y NH_4^+ . Realizaron ensayos con metales pesados de la industria de electroplateado y no obtuvieron resultados exitosos. (15)

MATERIALES Y MÉTODOS

MÉTODO DE LA CENIZA VOLANTE

En el presente estudio se utiliza la ceniza volante original y tratada para la remoción de cromo, obteniéndose resultados excelentes, partiendo de una concentración inicial de cromo de 1850 ppm a una concentración final de cromo de $8 \cdot 10^{-3}$ ppm. En el estudio se determina la capacidad y la isoterma de adsorción de la ceniza volante original. Para la programación de las diferentes corridas se recurre a un diseño de experimentos tipo Box-Wilson. (16)

La técnica empleada para la remoción de cromo de las aguas residuales de la industria de curtiembres empleando ceniza volante es un proceso sencillo y

económico. La intención es convertir un desecho que es contaminante en un material útil para combatir otro tipo de desechos contaminantes, como los metales potencialmente tóxicos, en este caso específico el cromo.

MATERIALES

La ceniza volante utilizada en este estudio, es un subproducto de los hornos de combustión de la empresa de textiles Fabricato. Los principales constituyentes de las cenizas volantes son aluminosilicatos, mullita, hematita, cuarzo y algunos óxidos que se encuentran en menores proporciones, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O , P_2O_5 , Na_2O , V_2O_5 , PbO_2 .

La ceniza volante tratada se preparó de la siguiente manera:

Se pesaron 20 gramos de ceniza volante original y se le adicionaron 100 ml de solución de NaOH 3.5 molar; la mezcla se agitó durante media hora, al cabo de ello se llevó a una estufa, en la cual se mantuvo a 100 °C durante 24 horas. Luego se filtró y se lavó la ceniza con agua desionizada y finalmente se secó a una temperatura de 50 °C.

La solución de cromo utilizada fue el licor residual de cromo proveniente de la curtiembre, el cual contenía una concentración de cromo de 1850 ppm, prueba realizada en un Spectronic 20, Bausch & Lomb, empleando el método recomendado en el Standart Method(17), y una tercera muestra se envió a analizar por absorción atómica, con el mismo resultado.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La operación de remoción de cromo, fue realizada de manera discontinua, utilizando la ceniza volante original y tratada, la cual requiere de los siguientes elementos:

- Agitador Magnético
- Vaso de precipitados

- Termómetro
- pHmetro
- Soporte Universal
- Pinzas

Para la programación de las diferentes corridas se recurrió al diseño de experimentos de Box-Wilson, empleando como variables independientes, masa de ceniza volante, temperatura y tiempo de contacto (ver tabla 1). En el proceso se utilizó un vaso de precipitado de 100 ml, el cual contenía 50 ml de solución real de cromo por tratar y la ceniza volante (10-20 gramos) y se dejó bajo agitación durante un tiempo determinado (30-60 minutos), finalmente se filtró y a la solución filtrada se le determinó la concentración de cromo, empleando el método colorimétrico. (17)

Tabla N. 1. Programación de las corridas experimentales usando ceniza volante.

Experimento Número	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Masa (gramos)
1	30	38	15
2	36	45	18
3	36	31	12
4	36	31	18
5	36	45	12
6	45	25	15
7	45	38	10
8	45	38	20
9	45	38	15
10	45	50	15
11	54	31	12
12	54	31	18
13	54	45	18
14	54	45	12
15	60	38	15

MÉTODO DE LA ARCILLA ANIÓNICA

El objetivo principal de este estudio es la utilización de la arcilla aniónica en la remoción de Cr(VI).

MATERIAL Y MÉTODO

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para caracterizar la ceniza volante y además para observar los cambios que sufre el material al ser transformado en arcilla aniónica. Éste se llevó a cabo en un difractómetro marca Rigaku, tipo Miniflex, mediante radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$) a 40 kV y 30 mA y un barrido de $2^\circ/\text{minuto}$, donde se hace evidente la cristalinidad del material y se observa la presencia de cuarzo (Q) y mullita (M). Se realizó el análisis de difracción a la arcilla aniónica, donde se advierte un cambio de fase y aparecen los picos característicos de la dolomita (D), hidrocalcita (H), calcita (C) y brucita (B).

Lo que en el presente estudio se denomina arcilla aniónica se preparó pesando 36 gramos de ceniza volante, 10.8 gramos de dolomita, 10.8 gramos de lima (CaO) y adicionando 72 ml de agua desionizada. La mezcla se agitó durante doce horas, el sólido se filtró y se lavó con agua desionizada y finalmente se secó a una temperatura de 50°C .

La solución de cromo utilizada fue dicromato de potasio, con una concentración de cromo inicial de 250 mg/l. Los análisis químicos se realizaron por colorimetría, en un Spectronic 20, Bausch & Lomb, empleando el método recomendado en el Standard Methods (17). La dolomita empleada fue suministrada por Minerales Industriales.

ACTIVACIÓN DE LA ARCILLA

Los métodos empleados para la activación de la arcilla fueron los siguientes: (19)

- Con HCl 1N

Relación: arcilla/HCl= 1 gramo/5 ml

La operación se realizó a 95°C a reflujo. La arcilla se mezcló con HCl y se agitó durante una hora. Luego se filtró y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada, finalmente se secó a una temperatura de 110°C.

· Con NaCl 2M

Relación: Arcilla/NaCl= 1 gramo/10 ml

La operación se realizó a 25°C. La arcilla se mezcló con la solución de NaCl 2M y se agitó durante una hora, luego se filtró y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada y se secó a una temperatura de 50°C

· Con H₂O₂ al 6% volumen.

Relación: Arcilla/H₂O₂ = 1 gramo/5 ml

La operación se realizó a 90°C a reflujo. La arcilla se mezcló con H₂O₂ y se agitó durante una media hora. Luego se filtró y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La operación de remoción de cromo (VI), se llevó a cabo de forma discontinua con la arcilla sintética, utilizando un vaso de precipitados de 100 ml, el cual contenía 20 ml de solución de dicromato de potasio, con una concentración inicial de Cr(VI) de 250 mg/l y 5 gramos de arcilla. El sistema se dejó bajo agitación durante un tiempo determinado a temperatura ambiente, luego de lo cual se filtró y a la solución filtrada se le determinó la concentración de Cr(VI).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis de difracción de rayos X (XRD) fue empleado para caracterizar la ceniza volante y además observar los cambios de cristalinidad que sufre la

ceniza al ser tratada y al ser expuesta al proceso de remoción de cromo. Las condiciones para el análisis de difracción involucran radiaciones de cobre (CuK α) a 40 kV y 30 mA y un barrido de 2°/minuto en un difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex.

El análisis de difracción de la ceniza original evidencia la cristalinidad del material y se observa la presencia de cuarzo y mullita. El análisis de difracción de la ceniza volante tratada advierte un cambio de fase; se vislumbra la presencia de una mezcla de zeolitas; sodalita y cancrinita.

En la figura 1A, se muestran los resultados obtenidos en el proceso de remoción de cromo empleando ceniza volante original a temperatura de 25°C. Se observa que el mejor valor (11.5 ppm de cromo), se obtiene con un tiempo de agitación de 150 minutos, sin embargo se encuentra por fuera del límite máximo permisible por la legislación (4 ppm). En la figura 1B se observan cambios sustanciales en el proceso de remoción de cromo; se incrementó la temperatura a 50°C y se obtuvo el mejor valor (8*10⁻³ ppm de cromo), con un tiempo de agitación de 54 minutos; esto indica que el proceso es significativamente endotérmico.

En las figuras 1C y 1D, las cuales hacen referencia a la ceniza tratada, se observa claramente como el proceso de remoción mejora ostensiblemente; los resultados obtenidos se encuentran dentro del límite permisible. Con la ceniza tratada, con una temperatura de operación de 25°C (figura 1C), el mejor valor (0.45 ppm), se obtiene con un tiempo de agitación de 180 minutos; sin embargo con un tiempo de agitación de 60 minutos se obtiene una concentración de 4 ppm. Con la ceniza tratada a 50°C y 60 minutos (figura 1D) se obtiene el mejor valor (0.031 ppm de cromo); sin embargo con un tiempo de agitación de 30 minutos se obtiene una concentración de 0.3571 ppm de cromo el cual se encuentra dentro del límite permisible. (18)

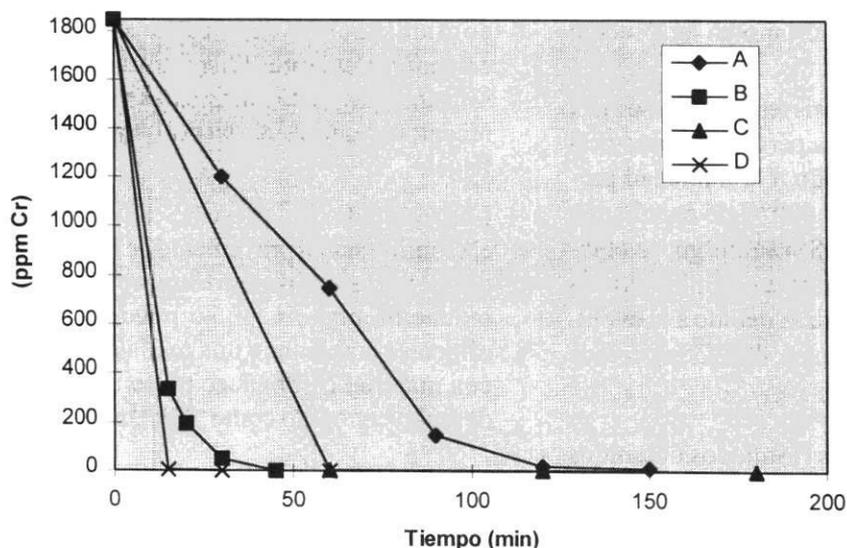


Figura 1. Remoción de cromo (III) empleando ceniza volante

A: Con ceniza original a 25°C

B: Con ceniza original a 50°C

C: Con ceniza tratada a 25°C

D: Con ceniza tratada a 50°C

Se determinó la capacidad de adsorción de la ceniza volante original, de la cual se deduce que la capacidad de adsorción es de 1.1048 meq de cromo/gramo de ceniza volante, valor que se encuentra dentro del intervalo reportado por la literatura (14)(15)

Se realizó la isoterma de adsorción, la cual tiene forma de S, característica de resinas bifuncionales, es decir, tiene grupos ácidos débiles y fuertes. Las mallas moleculares, específicamente zeolitas, contienen sitios de intercambio diferentes y las isotermas son bifuncionales, las cuales son superposiciones de dos isotermas regulares. Las zeolitas se comportan exactamente como una mezcla de dos intercambiadores iónicos, con diferentes pero constantes coeficientes de selectividad. La ceniza volante tiene características zeolíticas.

El propósito de investigar la isoterma de adsorción es, en primer lugar, medir la capacidad de adsorción de la arcilla y en segundo lugar, averiguar la distribución del equilibrio sólido-líquido. Se determinó la capacidad de adsorción de la arcilla sintética, obteniéndose un valor igual a 1.9738 mg/g.

La isoterma de adsorción, se construyó de la siguiente manera: 5 gramos de arcilla se pusieron en contacto

con 20 ml de solución de dicromato de potasio bajo agitación durante 24 horas. Al cabo de este tiempo se separó el sólido de la solución por filtración y se determinó la concentración de Cr(VI) utilizando el método colorimétrico. Finalmente, se secó el material (arcilla), se pesó y se adicionó nuevamente solución fresca de dicromato de potasio. Este proceso se repite hasta que el material esté totalmente saturado, hecho que se hace evidente cuando la concentración de la solución de cromo sea igual o mayor a la concentración de la solución inicial.

La concentración de cromo en la arcilla se calculó a partir de un balance de materia, de la siguiente manera: (2)

$$Q = Q_0 + V/M (C_0 - C_f) \quad \{1\}$$

Q: Concentración final de cromo en la arcilla (mg/g)

Q₀: Concentración inicial de cromo en la arcilla (mg/g)

V: Volumen de la solución de cromo (litros)

M: Masa de arcilla (gramos)

C₀: Concentración inicial de cromo en la solución (mg/l)

C_F : Concentración final de cromo en la solución (mg/L)

A la arcilla se le realizó un análisis termogravimétrico, en el cual se pudo observar una pérdida de peso cercana al 3% hasta 100°C, debido a la humedad presente en el material. De 100 a 400°C no existió una pérdida de peso significativa. Sin embargo, en el intervalo de 400 a 800°C se observó un cambio drástico de pendiente en la curva, quizás debido a la evolución de derivados del carbono. A 800°C la pérdida de peso tiende a estabilizarse.

En la figura 2, se presentan los resultados obtenidos en el proceso de remoción del Cr(VI). Se puede observar que al ir incrementando el tiempo de agitación la concentración de Cr(VI) disminuye notablemente.

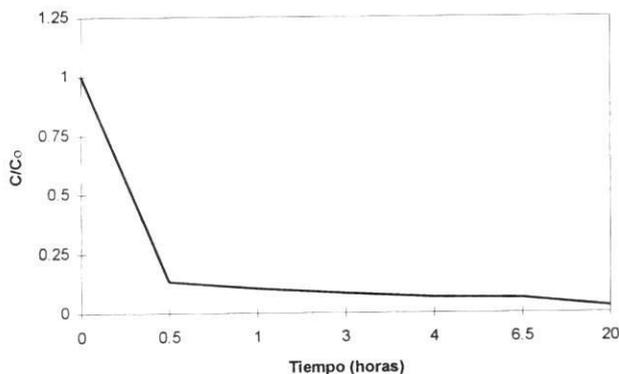


Figura 2. Remoción de Cr(VI) con arcilla aniónica. $C_0 = 250$ mg/L

Se realizaron varios ensayos de remoción de Cr(VI) con la arcilla activada por los métodos descritos anteriormente, pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, porque la arcilla perdió sus propiedades como adsorbente. El objetivo de activar la arcilla era proporcionarle una mejor capacidad de adsorción, con el fin de que la remoción fuera mucho más rápida y eficiente.

CONCLUSIONES

El proceso de remoción de cromo utilizando ceniza volante es una alternativa económica para la remoción de metales potencialmente tóxicos, para el tratamiento de aguas residuales industriales, evitando la

contaminación que cada día se incrementa considerablemente. Con lo anterior se contribuye al saneamiento de los diferentes ríos y demás fuentes receptoras que están siendo sometidas a este gran flagelo.

Los resultados del presente estudio manifiestan que el cromo residual proveniente de los desechos líquidos de la industria de curtiembres, en su estado de oxidación como Cr^{+3} , se puede remover de estos efluentes empleando una malla molecular mezclada con material carbonáceo presente en el producto de desecho conocido como “ceniza volante”.

Los procesos de remoción realizados con ceniza volante tratada exhiben mejores resultados que los realizados con ceniza volante original, debido a que al tratar este material se forman diferentes zeolitas (P, X y sodalita), lo que incrementa su capacidad de remoción y mejora sus propiedades cristalinas.

Es de observar que al incrementar la temperatura del sistema el proceso de remoción mejora considerablemente, debido probablemente a que existe una mayor velocidad de difusión de iones cromo de la solución hacia el material de remoción (ceniza volante).

Los resultados del presente estudio permiten concluir que el cromo residual, proveniente de los efluentes líquidos de la industria, en su estado de oxidación (VI), se puede eliminar con arcilla aniónica sintética.

El método utilizado constituye una alternativa simple y económica para la remoción de Cr(VI), contribuyendo de esta forma a la calidad y mejoramiento del medio ambiente. Los métodos utilizados para la activación de la arcilla no arrojaron resultados satisfactorios. Sin embargo, se podrían investigar otros con el fin de mejorar su capacidad de adsorción.

De una forma directa, se le da utilidad a otro agente contaminante como es la ceniza volante, de la cual se generan varias toneladas diariamente.

Con lo anterior se espera contribuir al desarrollo sostenible, a partir del saneamiento de los ríos y demás fuentes receptoras que están siendo sometidas al flagelo de la contaminación con Cr(VI).

El proceso de adsorción de cromo es una operación reversible, esto significa que la arcilla se puede

regenerar, y de esta manera recuperar y recircular el cromo a otros procesos.

Comparando estos resultados con los reportados en la literatura se puede concluir que la remoción de cromo en su estado de oxidación (III) y (VI) es

promisorio, empleando la ceniza y la arcilla aniónica respectivamente.

La idea, además, es ensayar esta arcilla para la remoción de otros aniones potencialmente tóxicos.

REFERENCIAS

1. PETRUZELLI, Dominico et-al. "Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 34, 1995, pp. 2612-2617.
2. CADENA, F. et-al. *47 th Purdue industrial waste conference proceedings*. Michigan, USA. 1992, p.699.
3. ARRIAGADA, R. et-al. Informe FONDECYT, Chile, No. 195.0771
4. SON Kou et-al. *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)* 1998. p.241
5. SLAVEE and PECKERING. *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)* 1998. P.198
6. BARNES, M. et-al. *Wastewater*. Vol. 35, 1990. p.446.
7. O'DWYER, T. F. et-al. "Recovery of chromium from tannery effluents using a redox-adsorption approach". *J. Chem. Techn. Biotechnol.* Vol. 62, 1995, p.30.
8. SAAD, A.K. et-al. "Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonita". *Waste Management*, Vol. 15 No.4, 1995. p.271.
9. MALLIOU, E. et-al. "Uptake of lead and cadmium by clinoptilolita". *The science of the total environment*, Vol. 149, 1994, p. 139.
10. PÉREZ CANDELA, Manuel et-al. "Chromium (VI) removal with activated carbons". *Water Res.*, Vol. 29, No. 9, 1995, p. 2174.
11. MUTHUKUMURA, K. et-al. "Removal and recovery of chromium from plating waste using chemically activated carbon". *Metal Finishing*, november 1995, p.46.
12. SAYED, S.A. "Exchange of Zn^{+2} , V^{+2} , Cd^{+2} and Hg^{+2} , using zeolites and dinonylnaphalene-sulfonate". *Zeolite*, Vol. 17,1996, p. 261.
13. CHENG-FANG, Lin; HSING-CHENG His.. "Resource recovery of waste fly ash synthesis of zeolite-like materials". *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, 1995, p. 1109.
14. SINGER, Arieh and BERKGAUT Vadim, "Cation exchange properties of hidrotermally treated coal fly ash". *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, 1995 pp. 1748-1753.
15. AMRHEIN, Christopher; et-al. "Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash". *Environ. Sci. Technol.*, Vol 30, No. 3, 1996, p. 735.
16. PERRY, Jhon H, "Chemical Engineers Handbook", Mcgraw-Hill Company, New York, fourth edition, pag. 2-77, 1963.
17. APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods, for the examination of water and wastewater".1989
18. GIL PAVAS, Edison H. "Remoción de cromo de la industria de curtiembres utilizando mallas moleculares". Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Química, Santafé de Bogotá. (1997).
19. HAWASH, S.; FARAH, J. Y. "Investigation of nickel ion removal by means of activated clay". *Adsorption Science and Technology*, Vol. 9, 1994, p. 254.