

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE RECUPERACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE PROVENIENTE DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES. PARTE I: SISTEMAS AGITADOS

Javier Armijo C., Dolores Rivera C., Dora Delmás R., Alejandro Yarango R.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,
Av. Venezuela s/n

Resumen: Se han llevado a cabo experimentos para la reacción de intercambio iónico entre soluciones de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y una resina de intercambio iónico en forma de cloruro. Se reporta el perfil de concentración en cantidades equivalentes de Cr^{6+} en función del tiempo, para 0.1, 0.5 y 0.75 gramos de resina. Los resultados indican que se requiere tiempos mayores a 2500 segundos para reducir la concentración a menos de 1ppm de Cr^{6+} en un volumen de 250 mL de solución agitado a 250 rpm, con una concentración inicial de 50 ppm y un peso de 0.75 gramos de resina.

Palabras claves: Cinética de intercambio, intercambio iónico, cromo, bicromato.

Abstract: Experiments were carried out for exchange reaction between ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ solution and chloride type ion-exchange resin. It is reported the concentration profile in equivalent quantities of Cr^{6+} in function of the time, for 0.1, 0.5 and 0.75 resin grams. The results indicate that is required greater times to 2500 seconds to reduce the chrome content to smaller quantities to 1ppm of Cr^{6+} in a volume of 250 mL agitated to 250 rpm with initial concentration of 50 pm and a weight of 0.75 resin grams.

Key words: Kinetic, ion exchange, chromium.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua con iones de metales pesados, tales como el cromo, constituye un problema serio de contaminación ambiental.

El cromo tiene una extensa aplicación en la industria textil, en el curtido de cueros y en el recubrimiento de metales. En los sistemas acuosos, el cromo se presenta en su forma trivalente (Cr^{+3}) y hexavalente (Cr^{6+}); este último de gran toxicidad. El Cr^{6+} no se encuentra libre; forma parte del anión cromato CrO_4^{2-} o anión bicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

El presente trabajo es un estudio experimental de la cinética de intercambio iónico del ion bicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cuya concentración es reportado en cantidades equivalentes de Cr^{6+} .

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación de Cr^{6+} en soluciones acuosas

El método analítico se eligió buscando que éste sea técnica y económicamente eficiente. La elección se basó en los siguientes principios:

- Hacer uso de nuestra capacidad instalada,
- Reducir la cantidad de residuos líquidos y
- Hacer ahorro económico.

El método seleccionado fue el espectrofotométrico con difenilcarbazida (DFC), el cual forma un complejo con el Cr^{6+} dando un color rojo en medio ácido. El procedimiento se encuentra detallado en **ASTM Standards D 1687-86**.

Materiales y reactivos

Las soluciones de Cr^{+6} se prepararon a partir de un peso conocido del bicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Otros reactivos tales como ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sodio (NaOH) y difenilcarbazida son de grado químico. Las resinas aniónicas son del tipo DOWEX 1X4 con una capacidad de intercambio de 1.1 meq/mL en la forma de cloruro, el tamaño de partícula es mesh -50 = 1%.

Instrumentos

Para la determinación de la transmitancia de las soluciones de Cr^{+6} se utiliza un espectrofotómetro Bausch & Lomb, Spectronic 20. Las cubetas son de poliéster de 10 x10 mm.

Un agitador magnético de velocidad variable se utiliza para el estudio de la cinética de intercambio iónico.

Procedimiento

Primeramente, se preparó la curva de calibración de absorbancia frente a ppm de Cr^{+6} . Para esto, se optimizó los siguientes controles: verificación de la longitud de onda de trabajo, determinación del mejor volumen de difenilcarbazida (DFC) al 0.25%, determinación del mejor volumen de ácido H_3PO_4 , y control de la estabilidad del complejo DFC-cromo.

Una vez que la técnica para determinar el cromo fue estandarizada, se procedió a los experimentos de cinética de intercambio iónico. En este caso, en un vaso de vidrio de 1 litro se preparó una solución acuosa que contenía una cantidad inicial de cromo, a la misma que se le agregó un peso conocido de resina DOWEX 1X4-50. La mezcla fue agitada a una velocidad de 250 rpm.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Curva de calibración

1. Verificación de la longitud de onda de trabajo. Se preparó una solución patrón equi-

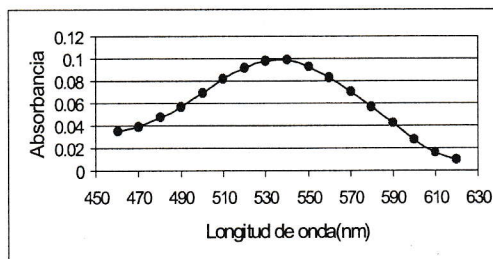


Figura N° 1: Verificación de la longitud de onda de trabajo de una solución patrón de 0.5 ppm Cr^{+6} .

valente a 0.5 ppm. Figura N° 1: Verificación de la longitud de onda de trabajo de una solución patrón de 0.5 ppm Cr^{+6} y se determinó la absorbancia frente a la longitud de onda. Los resultados se muestran en la figura N° 1. La máxima absorbancia se halló a una longitud de onda de 540 nm.

2. Determinación del mejor volumen de solución de difenilcarbazida.

Se preparó una solución al 0.25% de difenilcarbazida cuyo volumen fue variando desde 0 hasta 1500 mL en soluciones de 0.1 ppm y 0.5 ppm de Cr^{+6} . En ambos casos, el volumen final fue de 15 mL. Se leyó el porcentaje de transmitancia, las cuales fueron convertidos a absorbancia por la ecuación:

$$\text{Absorbancia} = 2 - \log (\% \text{ Transmitancia})$$

Los resultados se presentan en la figura N° 2.

3. Determinación del mejor volumen de ácido fosfórico.

En este caso se preparó una solución de H_3PO_4 en la proporción de 1:1, cuyo volumen se varió desde 0 hasta 1900 mL en soluciones de 0.1 ppm y 0.5 ppm de Cr^{+6} . En ambos casos, el volumen final fue de 15 mL. Se leyó el porcentaje de transmitancia, el cual fue convertido a absorbancia. Los resultados se muestran en la figura N° 3.

4. Estabilidad del complejo de difenilcarbazida de Cr^{+6} .

Se preparó una solución de 0.3 ppm de Cr^{+6} con 1000 mL de DFC y 800 mL de H_3PO_4 . Se controló las lecturas de transmitancia en periodos de 10 minutos hasta un total de 90 minutos. La lectura comenzó a estabilizarse en los primeros 20 minutos y hasta después de 60 minutos. Los resultados se dan en la tabla N° 1.

Tabla N° 1: Control de estabilidad del complejo de DFC- Cr^{+6} . Solución de 0.3 ppm Cr^{+6} , 1000 μL DFC y 800 μL H_3PO_4

tiempo(minuto)	% Transmitancia
5	56
10	55
20	54.5
25	54
30	54
35	54
40	54.5
45	55
50	54.5
55	54.5
60	54.5

5. Curva de calibración.

Para preparar la curva de calibración se trabajó con concentraciones de Cr^{+6} desde 0.1 a 1 ppm. Los volúmenes de difenilcarbazida al 0.25% y de H_3PO_4 fueron de 1000 y 800 mL respectivamente. El volumen final fue de 15 mL.

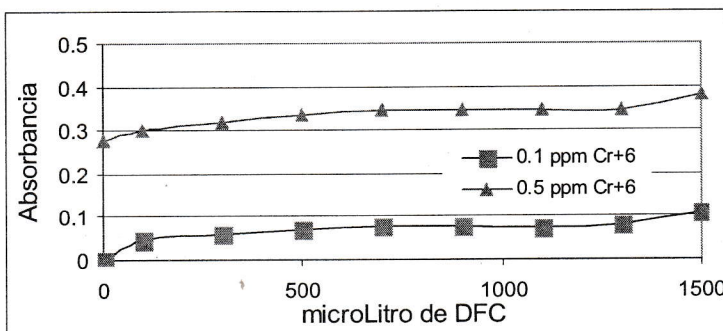


Figura N° 2: Determinación del mejor volumen de difenilcarbazida(DFC).

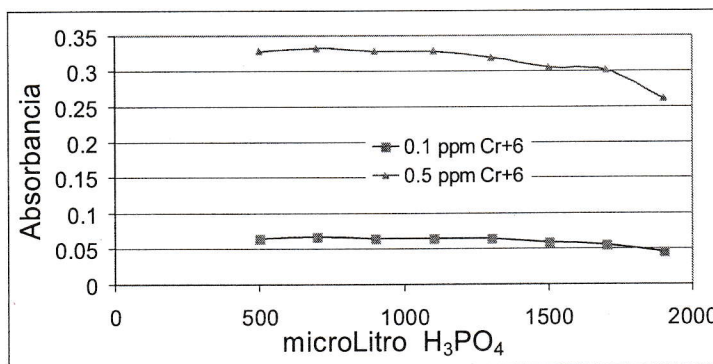


Figura N° 3: Determinación del mejor volumen de solución H_3PO_4 1:1

Los volúmenes de ácido y difenilcarbazida fueron seleccionados de los resultados mostrados en las figuras 2 y 3. Los resultados para la curva de calibración se muestran en la tabla N° 2. La figura N° 4 muestra la absorbancia frente a la concentración de cromo. La línea continua representa al polinomio de ajuste, para el cual no se han considerado las concentraciones de 0 y 1 ppm de cromo. El polinomio es:

$$\text{ppmCr}^{+6} = 0.520578A + 2.93192A^2 - 13.8757A^3 + 23.6242A^4 - 13.3395A^5$$

Donde A es la absorbancia.

Tabla N° 2: Transmitancia y absorbancia en función de la concentración de cromo para 1000 µL DFC y 800 µL H₃PO₄.

Cr ⁺⁶ ppm	%Transmitancia	Absorbancia
0	97	0.0132
0.1	86	0.0655
0.2	71	0.1487
0.3	62	0.2076
0.4	56.5	0.2479
0.5	47.5	0.3233
0.6	40	0.3979
0.7	34	0.4685
0.8	32	0.4948
1	35	0.4559

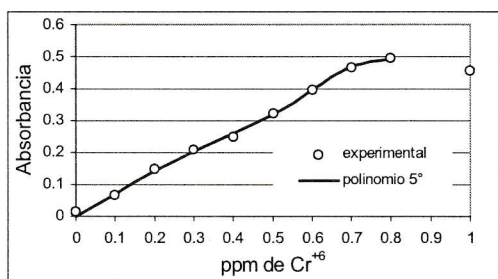


Figura N° 4: Curva de calibración de Cr+6 en 1000 µL de DFC y 800 µL de H₃PO₄ 1:1

Cinética de intercambio iónico: sistema agitado

Se realizaron tres pruebas con 0.1, 0.5 y 0.75 gramos de resina DOWEX 1X4-50. En todos

los casos, se trabajó con 250 mL de una solución que contenía inicialmente 50 ppm de Cr⁺⁶. La solución es agitada con un agitador magnético manteniendo una velocidad de 250 rpm; la temperatura fue de 20 °C. La variación en la concentración de cromo fue seguida cada 600 segundos. El volumen de muestras tomadas para el análisis fue de 0.18 mL, el cual se diluyó en 15 mL para la lectura en el espectrofotómetro.

La tabla N° 3 muestra los valores del % Transmitancia leída cada 600 segundos. Estos datos son convertidos a Absorbancia y luego con el polinomio de ajuste de la curva de calibración son convertidos a ppm de Cr⁺⁶. La cantidad calculada de cromo es multiplicada por el factor de dilución = (15/ 0.18) y obtenemos finalmente la cantidad de cromo real. Así, por ejemplo, para la Prueba 2 (0.5 g) el % de transmitancia es de 36 al inicio sin resina (tiempo=0). Convertida a Absorbancia es 0.4437, lo que equivale a 0.660135 ppm de cromo según el polinomio de ajuste. Al multiplicar esta cantidad por el factor de dilución, obtenemos 55 ppm de Cr⁺⁶, este valor es mayor que el valor inicial(50 ppm).

Tabla N° 3: Cinética de intercambio iónico: Transmitancia en función del tiempo para diferentes pesos de resina DOWEX 1X4-50.

tiempo(s)	Prueba 1(0.1 g)	Prueba 2(0.5 g)	Prueba 3(0.75g)
0		36	36
600	40	53	60
1200	46	64	75
1800	47	75	86
2400	51	81	93
3000	46	88	97
3600	52	91	98
4200		93	98
4800		94	98
5400		94	98
6000		95	

Este error se corrige tomando de la tabla N° 2 la absorbancia de 0.0132 (concentración de 0 ppm), equivalente a 0.02274 ppm de Cr⁺⁶ según el polinomio de ajuste. Dicha cantidad de cromo es restada de la cantidad originalmente determinada. Así, para el ejem-

plo, la concentración de cromo corregida es $0.660135 - 0.02274 = 0.637395$, que al multiplicarse por el factor de dilución da como resultado final 53.1 ppm de Cr^{+6} . El resultado aún es diferente del esperado, pero el error ha disminuido; analíticamente el error es menos del 10%.

La tabla N° 4 y la figura N° 5 muestran la concentración de Cr^{+6} en función del tiempo obtenido después de aplicar la corrección mencionada anteriormente. La figura N° 5 muestra que, a mayor peso de resina, la concentración de cromo decae más rápidamente en el tiempo. Para un peso de 0.1 gramos de resina, los resultados de la variación de la concentración de cromo presenta ciertas irregularidades. Para un tiempo de 3000 segundos y 0.75 gramos de resina, la concentración de cromo en el líquido se puede reducir a niveles de cero ppm.

Tabla N° 4: Relación de concentración C/Co de cromo en función de tiempo. Donde $\text{Co} = 50$ ppm Cr^{+6}

tiempo(s)	Prueba 1(0.1 g)	Prueba 2(0.5 g)	Prueba 3(0.75g)
0		1.062	1.062
600	0.968	0.682	0.516
1200	0.84	0.43	0.25
1800	0.818	0.25	0.1196
2400	0.728	0.1756	0.0448
3000	0.84	0.0982	0.00008
3600	0.706	0.0662	
4200		0.0448	
4800		0.034	
5400		0.034	
6000		0.023	

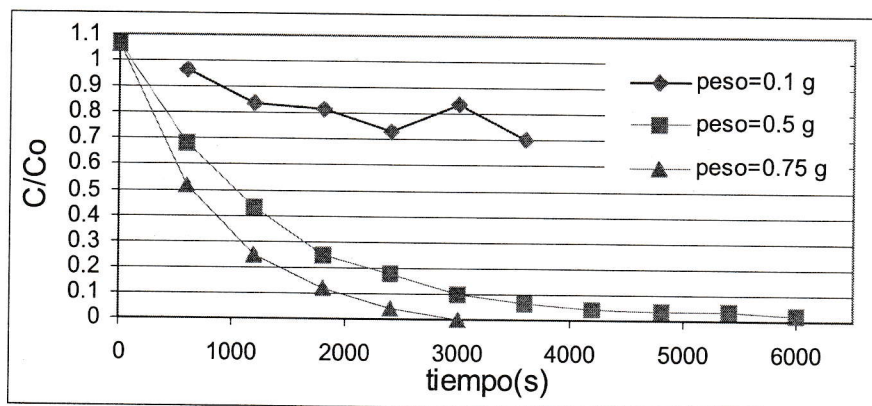


Figura N° 5: Concentración de cromo en función del tiempo para diferentes pesos de resina DOWEX 1X4-50 en sistema agitado. Velocidad de agitación 250 rpm, $\text{Co} = 50$ ppm Cr^{+6} , Volumen = 250 mL.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A velocidad constante de agitación, la concentración de cromo en el líquido decrece más rápidamente cuando aumentamos el peso de resina. Para reducir la concentración de Cr^{+6} a niveles menores a 1 ppm, requerimos tiempos mayores a 2500 segundos y 0.75 gramos de resina en una solución de 250 mililitros, partiendo de una concentración inicial de 50 ppm Cr^{+6} .

Aunque las lecturas de transmitancia proporcionadas por el espectrofotómetro antiguo que tenemos en el laboratorio no han sido del todo insatisfactorias, es recomendable adquirir uno moderno, con la finalidad de descartar las fuentes de error en el análisis de las muestras. Gracias al apoyo del Consejo de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, al momento de escribir el documento actual, hemos adquirido un espectro fotó-

metro modelo GENESYS 20 con un rango de lectura de 325 a 1100 nm en la región de luz visible. Este instrumento nos permitirá mejorar los resultados obtenidos hasta hoy.

BIBLIOGRAFÍA

[1] **Bosinco S., Guibal E. Roussy J, Le Cloire P,** *“Adsorption of Hexavalent chromium on chitosan beads; Sorption isotherms and kinetics”* Third International

Conference on Minerals Bioprocessing and Biorecovery/Bioremediation in Mining, Big Sky, Montana August 25-30, 1966.

[2] **Helferich F.,** *“Ion Exchange”* pp. 250-287. Mc Graw Hill Book Co., 1962.

[3] **Annual Book of ASTM Standards,** *American Chemical Society for Testing and Materials,* Vol 11.01 Water, pp. 334-339, 1990.