

REMOCIÓN DE CROMO EN SOLUCIÓN MEDIANTE LA ADSORCIÓN EN ARCILLAS NATURALES Y MODIFICADAS QUÍMICAMENTE

Autores: Ana J. Maskavizan, Emiliano Centurión, Melisa S. Romano.

Tutores: Valeria Corne y María C. García.

Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. cornev@frcu.utn.edu.ar.

Resumen

El cromo es un metal pesado altamente tóxico y que produce graves daños a los seres vivos. Se han desarrollado distintas tecnologías destinadas a la remoción de este contaminante en aguas, siendo el proceso de adsorción uno de los más empleados. En este contexto, se han reportado resultados favorables de remoción de Cr (III) y Cr (VI) con arcillas naturales y modificadas químicamente. En base a estos antecedentes, en este trabajo se propone analizar la capacidad de remoción de cromo en solución utilizando como adsorbente arcilla extraída de una cantera de la provincia de Entre Ríos, ya sea en su forma natural o modificada químicamente.

La caracterización de la arcilla natural mediante FT-IR y DRX sugirió la presencia de caolinita y cuarzo como principales componentes. Los estudios de sorción se realizaron con arcilla natural y tratada al 100 % de su CEC con bromuro de hexadeciltrimetilamonio para generar la organoarcilla. Al utilizar la arcilla natural como adsorbente se obtuvieron remociones menores al 9 %, mientras que el empleo del material modificado mejoró notoriamente los niveles de captación de cromo, alcanzándose valores hasta 80 %. Los promisorios resultados obtenidos en la optimización de los parámetros que afectan el proceso de sorción cromo-organoarcilla revelaron una posible aplicación de los minerales arcillosos modificados químicamente para la remoción de cromo en solución.

Introducción

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye un problema ambiental grave. Entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el ambiente se encuentra el cromo. Este metal puede presentarse en los medios acuáticos en diferentes estados de oxidación y, además, como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo, la cual se presenta en sistemas acuosos predominantemente como aniones cromato y dicromato, es considerada la más tóxica para los sistemas biológicos debido a los efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos que produce (Dimos y col., 2012; Zhao y col., 2013). A raíz de ello, existe un estricto control y regulación de los niveles de este elemento metálico en agua. En tal sentido, en nuestro país el Código Alimentario Argentino establece un límite máximo permitido de cromo en agua de bebida de 0,05 mg/L (Código Alimentario Argentino, 2012).

Entre los diversos métodos empleados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, el proceso de adsorción ha adquirido mayor relevancia en las últimas décadas puesto que ha demostrado ser muy efectivo, económico, versátil y simple (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Deng y col., 2014; Dimos y col., 2012; Zhao y col., 2013). En este contexto, las arcillas y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de cromo y otros elementos metálicos, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo de las materias primas (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Gupta y Bhattacharyya, 2012; Qurie y col., 2013; Uddin, 2017; Zhao y col., 2013).

Dado que la mayoría de las arcillas presentan una carga negativa neta, generalmente, para mejorar la capacidad adsorción de especies aniónicas como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solución, éstas son modificadas utilizando distintas técnicas (Uddin, 2017; Zhao y col., 2015). Entre las metodologías empleadas, se encuentra la funcionalización mediante la intercalación con diversos compuestos orgánicos para obtener las denominadas organoarcillas (He y col., 2014). En particular, la modificación con cationes alquilamonio cuaternarios genera dominios hidrofóbicos y además modifica el área específica, porosidad y cargas eléctricas superficiales de la arcilla (Bianchi y col., 2013; Qurie y col., 2013). Una característica notoria de estos materiales es que con el aumento de la concentración de sales de alquilamonio se registra una inversión de la carga superficial de la

arcilla de negativa a positiva, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución (Bianchi y col., 2013; Kumar y col., 2012, Qurie y col., 2013).

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen abandonados como resultado de operaciones mineras inactivas en la región. En trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos como adsorbentes de metales divalentes en solución, lográndose porcentajes de remoción superiores al 90 % para los distintos cationes evaluados (Maskavizan y col., 2018). Los promisorios resultados obtenidos en estas investigaciones suscitaron el interés en evaluar la aplicación de las arcillas regionales como adsorbentes de otra familia de contaminantes, como es el caso de los oxoaniones de cromo (VI).

En base a ello, en este trabajo se propone evaluar la capacidad de remoción de cromo hexavalente en solución mediante el uso de residuos arcillosos, ya sea en forma natural o modificados. En tal sentido, se planifica realizar la caracterización de los materiales empleados como adsorbentes y llevar a cabo un análisis de los distintos parámetros que afectan el proceso de sorción de este metal.

Materiales y métodos

Como material adsorbente se utilizó arcilla de una cantera ubicada en Entre Ríos. La caracterización del mineral fue realizada mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX). Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo IRPrestige-21. Los espectros de DRX se realizaron en un difractómetro marca Shimadzu modelo XD-D1 equipado con monocromador, con radiación Cu-K α , operado a 40 mA y 30 kV, con un barrido entre 10 y 80 ° (2 θ) y con una velocidad de barrido 2 °/min. La CEC fue determinada por el método que utiliza el complejo cobre (II)-etilendiamina (Bergaya y Vayer, 1997).

El material arcilloso, tanto en su forma natural como modificado, fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de cromo en solución. Para la funcionalización de la arcilla, una suspensión de la misma (relación 1,5 g arcilla/100 mL agua) fue agitada durante 24 horas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) al 100 % de la CEC. La organoarcilla así obtenida fue centrifugada, sometida a enjuagues con agua destilada, secada y triturada para ser empleada como adsorbente.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (25 mL) por triplicado, variando el pH (1 a 5), la concentración inicial del metal (5 a 200 ppm) y el tiempo de contacto (1 a 1320 minutos). En todos los casos se utilizó una relación sólido/líquido de 10 g/L. Las soluciones de Cr (VI) se prepararon a partir de K₂Cr₂O₇.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron centrifugadas, filtradas y se procedió a la cuantificación de cromo residual. La determinación de cromo total se realizó por espectroscopía de absorción atómica, mientras que el cromo (VI) fue cuantificado por espectrofotometría UV/Vis. El cromo (III) se determinó por diferencias entre las medidas de Cr total y Cr (VI).

El porcentaje de remoción de Cr total se calculó según la siguiente ecuación, donde C_i y C_f son las concentraciones de cromo inicial y luego de los ensayos de sorción.

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \%$$

Resultados y discusión

Caracterización del material:

La caracterización del material se realizó por DRX y FT-IR. De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, las fases cristalinas detectadas corresponden a cuarzo y caolinita. En la Fig. 1 se muestra el difractograma obtenido para la arcilla natural, en el cual se identificaron los picos correspondientes a las distintas fases.

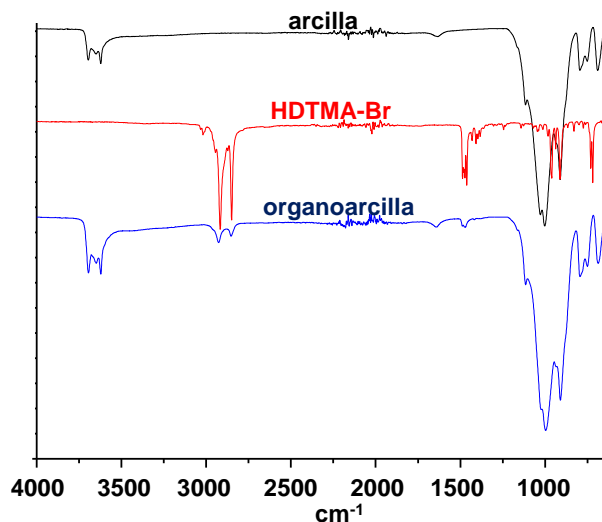


Figura 2. Espectros IR de arcilla natural, HDTMA-Br y organoarcilla.

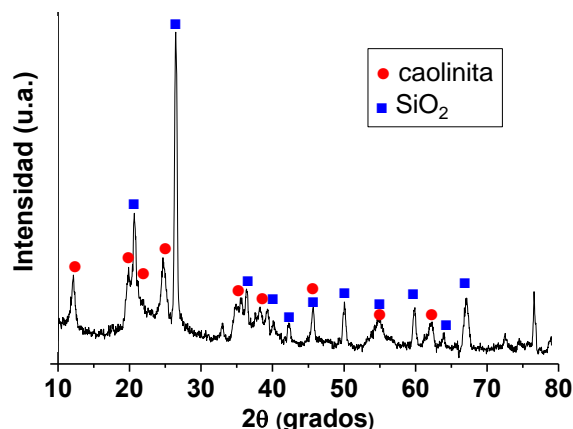


Figura 1. DRX de arcilla natural

Los espectros FT-IR de la arcilla natural, HDTMA-Br y arcilla funcionalizada se muestran en la Fig. 2. El patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (3696, 3653, 3622 cm⁻¹) en la arcilla natural es característico de la presencia de caolinita (Müller y col., 2014). En el espectro IR de la organoarcilla se pueden visualizar tanto las bandas de absorción debidas a la arcilla como las correspondientes a la presencia del compuesto orgánico en la estructura de la misma.

Ensayos de sorción:

Inicialmente, los ensayos de sorción fueron llevados a cabo empleando la arcilla natural. Para las distintas condiciones evaluadas (10 g arcilla/L solución, 8 horas, pH = 1 a 5, concentración Cr (VI) = 25 ppm) las remociones fueron inferiores al 8,9 ± 3,2 %.

Con el objetivo de mejorar los niveles de captación se utilizó como adsorbente la organoarcilla sintetizada. En tal sentido, se estudiaron los parámetros que afectan el proceso tales como pH, tiempo y concentración inicial de Cr (VI).

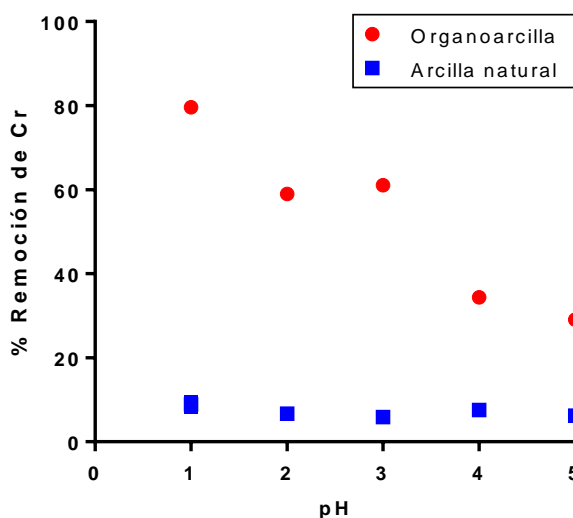


Figura 3. Efecto del pH en la remoción de cromo empleando organoarcilla (●) y arcilla natural (■).

Se procedió a analizar el efecto del pH en la eficiencia de la adsorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 5. Para estos ensayos se trabajó con una relación sólido/líquido de 10 g/L, una concentración inicial del metal de 25 ppm y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Fig. 3 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para la organoarcilla y para la arcilla natural al variar el pH del medio. Como puede notarse, la funcionalización del material permitió mejorar significativamente la adsorción de cromo en solución. Además, con el empleo de la organoarcilla, se registró un aumento considerable en la remoción al reducir el pH del medio, alcanzándose valores de hasta 79,6 ± 0,5 % para pH próximos a 1.

La mayor capacidad de adsorción de la organoarcilla podría atribuirse a la posible inversión de la carga superficial de la arcilla de negativa a positiva por la modificación con cationes alquilamonio, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución. A los pH estudiados, el Cr (VI) se presenta predominantemente como HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Bianchi y col., 2013). Consecuentemente, estas especies podrían ser retenidas electrostáticamente sobre la organoarcilla cargada positivamente, mientras que, la adsorción de estos oxoaniones sobre la arcilla natural cargada negativamente no resultaría eficiente.

También se evaluó el efecto del pH sobre los estados de oxidación del cromo en el proceso de adsorción sobre la organoarcilla (Fig. 4). Como puede notarse, a pH bajos se detectó una mayor reducción de Cr (VI) a Cr (III). En la literatura, diferentes autores han propuesto que la conversión de Cr (VI) a Cr (III) se daría sobre la superficie del adsorbente con la posterior liberación del Cr (III) a la solución (Qurie y col., 2013).

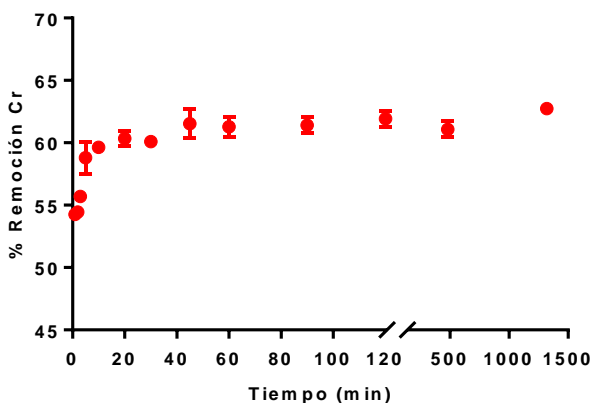


Figura 5. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de cromo.

la Fig. 5 se representan los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo. Como puede notarse, luego de 45 minutos no se apreciaron cambios significativos en los niveles de captación, lo cual indicaría un equilibrio rápido del proceso de sorción bajo análisis.

Por otro lado, también se estudió cómo afecta la concentración inicial de cromo en la capacidad de remoción, para lo cual se ensayaron valores de concentraciones de Cr (VI) comprendidos entre 5 y 200 ppm. En todas estas experiencias se utilizó una relación organoarcilla/líquido de 10 g/L, el pH ≈ 3 y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Fig. 6 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para distintas concentraciones iniciales de cromo. Como puede notarse, en la medida que se aumentó la concentración del metal se registró una disminución en la capacidad de remoción como resultado de una probable saturación del adsorbente.

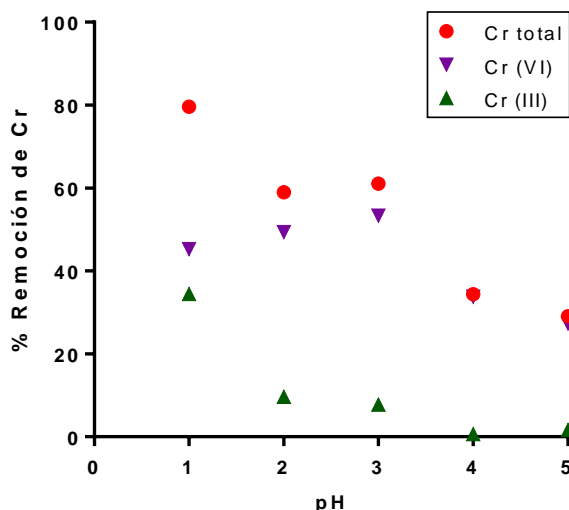


Figura 4. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de cromo total, Cr (VI) y Cr(III).

Posteriormente, para evaluar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de sorción cromo-organoclay, se ensayaron tiempos comprendidos entre 1 y 1320 minutos. Para estas experiencias se trabajó con una concentración de Cr (VI) de 25 ppm, una relación sólido/líquido de 10 g/L y el pH ≈ 3 . La elección de este pH se basó en hallar una situación de compromiso que permitiera lograr buenos niveles de adsorción sin llegar a valores de pH extremadamente bajos. En

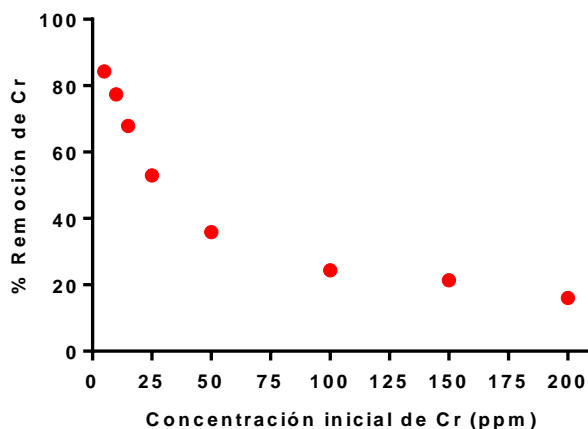


Figura 6. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI) en el porcentaje de remoción.

Finalmente, teniendo en cuenta que los equilibrios de adsorción pueden ser descritos mediante modelos teóricos cuyos parámetros brindan información acerca de las características de la superficie y la afinidad del adsorbente, se procedió a evaluar el modelo que describe mejor la interacción cromo-organoarcilla. Los datos experimentales fueron ajustados con las isothermas de Freundlich y de Langmuir y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. En un caso, los parámetros K_F y n representan la constante de afinidad de Freundlich y el coeficiente de heterogeneidad respectivamente, mientras que, en el otro ajuste, q_{max} simboliza la capacidad máxima de retención del adsorbente y b es la constante de Langmuir, la cual refleja la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 1. Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir

Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
K_F (mg/g)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
0,533	2,736	0,987	2,182	0,294	0,956

Tal como puede observarse, se encontró que los datos experimentales presentaron una mejor correlación (mayor valor del coeficiente R^2) con el modelo de Freundlich. Estos resultados estarían indicando que los sitios de unión del cromo en la organoarcilla son heterogéneos y presentan diferentes afinidades hacia el adsorbato.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de cromo en solución utilizando como adsorbente una arcilla de la provincia de Entre Ríos. Si bien los niveles de captación del contaminante fueron bajos al emplear la arcilla natural, los porcentajes de remoción de cromo aumentaron significativamente al utilizar como adsorbente el material funcionalizado con HDTMA-Br. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el equilibrio de sorción se alcanza rápidamente y que el pH del medio es un factor de importante incidencia en la eficiencia del proceso. El ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos reveló que la isoterma de Freundlich es la que mejor describe el equilibrio de sorción del cromo sobre la organoarcilla. Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio han demostrado la potencial aplicación de las arcillas funcionalizadas, obtenidas a partir de un residuo altamente disponible en Entre Ríos, para el empleo como adsorbentes de cromo en solución.

Referencias

- Bergaya F., Vayer M. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12 (1997) 275-280.
- Bhattacharyya K. G.; Gupta S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140 (2008) 114-131.
- Bianchi A. E., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R. M., Punte G. DTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83 (2013) 280-285.
- Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. Actualizado al 10/2012.
- Deng L., Shi Z., Luo L., Chen S., Yang L., Yang X., Liu L. Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University of Technology*, 21 (2014) 3918-3926.
- Dimos V., Haralambous K. J., Malamis S. A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (2012) 1977-2016.
- Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 6698-6723.
- He H., Ma L., Zhu J., Frost R. L., Theng B. K. G., Bergaya F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100 (2014) 22-28.

Kumar A. S. K., Ramachandran R., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*, 211-212 (2012) 396-405.

Maskavizan A. J., Centurión E., Eggs N. E., Corne V., García, M. C. Aprovechamiento de residuos arcillosos para la remoción de metales divalentes en solución. En 8ª Jornadas de Ciencia y Tecnología - CyTAL 2018: Memorias de Trabajos (2018) 171-176.

Müller C. M., Pejčić B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaikoff B. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Sci. Rep.* 4 (2014) 6764.

Qurie M., Khamis M., Manassra A., Ayyad I., Nir S., Scranò L., Bufo S. A., Karaman R. Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal* (2013) Artículo ID 942703, 7 páginas.

Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 438-462.

Zhao Y., Qi W., Chen G., Ji M., Zhang Z. Behavior of Cr (VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50 (2015) 190-197.

Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395 (2013) 198-204.