

# REMOCIÓN DE CROMO VI, MEDIANTE EL USO DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES CON ÓXIDOS MIXTOS (HDL-OM)

Érika Murgueitio<sup>1</sup>, William Pilco<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción, Escuela Politécnica del Ejército; <sup>2</sup>Carrera de Ingeniería en Biotecnología, Escuela Politécnica del Ejército Sangolquí, 02-2339044, esmurgueitio@espe.edu.ec

## R esumen

El cromo es un metal de transición duro, frágil, gris acerado y brillante. Su estado de oxidación más alto es el VI, aunque estos compuestos son muy oxidantes. Los estados de oxidación IV y V son poco frecuentes, mientras que los estados más estables son II y III. El cromo hexavalente del medioambiente suele ser el resultado de aplicaciones como la fabricación de productos químicos, textiles, cuero y pintura para electrodeposición. El cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para los organismos; puede alterar el material genético y causar cáncer. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/litro de cromo (VI) en el agua de consumo. En este contexto, la presente investigación propone el uso de hidróxidos dobles laminares-óxidos mixtos para disminuir la concentración de cromo V+, desde aguas contaminadas. Los hidróxidos dobles laminares-óxidos mixtos fueron sintetizados en el Laboratorio de Medio Ambiente de la ESPE, con una relación molar de Al/Mg de 4:1, con anión carbonato como ión intercambiable. Se trabajó con reactivos grado técnico y grado reactivo para abaratar los costos de fabricación de los sorbentes con los que se realizaron pruebas en lotes, utilizando agua sintética con iones competidores y diferentes concentraciones de cromo VI. Se observó que al sintetizarlos con químicos grado técnico, el rendimiento de la síntesis disminuyó en 8% respecto a la síntesis con reactivos grado reactivo. Los resultados obtenidos en el ensayo en lotes indica que de una concentración inicial de 120 ppm se removió un 35%. Los estudios mostraron que la remoción de cromo VI puede atribuirse a complejos de esfera interna mediante reacciones coulombicas y ácido base de Lewis. Se realizaron pruebas de adsorción aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich, y este último fue el que presentó los mejores resultados.

**Palabras claves:** hidróxido doble laminar, óxidos mixtos, cromo VI, agua sintética

## A bstract

Chromium is a transition metal hard, brittle, steel-gray and bright. Its oxidation state higher the VI, although these compounds are very oxidising. The oxidation states IV and V are rare, while more stable states are II and III. Hexavalent chromium environment is often the result of applications such as chemical manufacturing, textiles, leather and electrodeposition paint. Chromium (VI) is mainly toxic to the body. This can alter the genetic material and cause cancer. The World Health Organization (WHO) recommended in 1958 a maximum concentration of 0.05 mg / liter of chromium (VI) in drinking water. In this context this research suggests the use of layered double hydroxides-mixed oxides to decrease the concentration of chromium V +, from contaminated water. The layered double hydroxides-mixed oxides were synthesized at the Laboratory of Environment of the ESPE, with a molar ratio of Al / Mg ratio of 4:1 with carbonate anion as ion exchangeable Worked with technical grade reagents and reagent grade to lower manufacturing costs of the sorbents with those tested in batches, using synthetic water with competing ions and different concentrations of chromium VI. It was observed that the technical grade chemical synthesise with the yield of the synthesis was de-

creased 8% compared to the synthesis with reagent grade reagents. The results obtained in the batch test indicates that an initial concentration of 120 ppm was removed by 35%. Studies showed that the removal of chromium VI can be attributed to inner-sphere complexes by reactions coulombicas acid and Lewis base. Balance tests were performed using the Langmuir and Freundlich models, with the Freundlich model which presented the best results.

**Keywords:** laminar, double hydroxide mixed oxides, chromium VI, synthetic water

## INTRODUCCIÓN

La contaminación por cromo VI representa un grave peligro ya que ha sido catalogado en la lista A de elementos cancerígenos. En trabajadores, la inhalación de cromo VI ha provocado cáncer de pulmón. De igual manera, la exposición mediante agua potable ha generado un aumento de tumores estomacales (1). Se han reportado los efectos tóxicos del cromo (III) y (VI) en el medioambiente: la presencia de cromo (III) en bajas concentraciones parece ser importante en el metabolismo humano, y el cromo (VI) es tóxico para bacterias, plantas y animales.

El cromo VI es utilizado en la industria de galvanoplastia para el cromado de piezas metálicas. Según el Ministerio del Ambiente (2), se presenta ocasionalmente en sus efluentes. En la industria petrolera está usualmente presente en las descargas de las refinerías, junto a otros metales pesados. Otros usos del cromo incluyen la fabricación de cuero y su tintura, la elaboración de pinturas, etc.

La remoción o separación del cromo (VI) presente en aguas residuales puede realizarse por diferentes procesos: precipitación química, coagulación-floculación, intercambio iónico y adsorción. Entre los métodos de remoción de cromo VI se encuentra la adsorción. Ésta puede llevarse a cabo utilizando el material sintético hidróxidos dobles laminares-óxidos mixtos (HDL-OM), que en estado natural se denomina hidrotalcita. Los HDL son arcillas capaces de intercambiar aniones de su estructura interlaminar. Se ha empleado HDL-OM con químicos grado técnico y reactivo e impregnadas con óxidos de hierro III

para remoción de otros metales pesados, como el arsénico. Se indica que los óxidos de Fe III hidratados pueden remover selectivamente metales pesados y retener sus características intrínsecas de sorción/desorción, redox, ácido-base o magnéticas. Mientras que la hidrotalcita proporciona buena resistencia mecánica, durabilidad y propiedades hidráulicas favorables.

Por lo tanto, en el presente trabajo se planea estudiar la disminución de cromo VI empleando los HDL-OM sintetizados.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### REACTIVOS

Se emplearon reactivos grado analítico ACS (American Chemical Society): sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 98%, Merck), sulfato de aluminio octadecahidratado ( $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , 98%, Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH, 98%, Merck), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 98%), dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 98%), cloruro de sodio (NaCl, 98%, Merck) y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ , 98%, Panreac). Los químicos grado técnico empleados fueron: sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 98%), sulfato de aluminio ( $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , 19%), hidróxido de sodio (NaOH, 98%) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 98%).

### Síntesis de hidróxidos dobles laminares-óxidos mixtos (Hdl-om)

El método de síntesis se basó en la técnica de coprecipitación de soluciones acuosas a pH constante. Los químicos empleados fueron de grado ACS y técnico. El HDL elaborado tuvo la relación molar Al/Mg 4:1. En la síntesis se empleó dos soluciones: una de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio, y otra solución de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sodio (NaOH). Ambas soluciones se vertieron simultáneamente sobre un lecho de 50 ml de agua destilada para ambos tipos de químicos. La mezcla se mantuvo bajo vigorosa agitación a un pH entre 8-9,5. Posteriormente se centrifugó y lavó, para luego secar. Finalmente se calcinó los precipitados a 500 °C por 2 horas.

### Elaboración del agua sintética

Se preparó adicionando en agua destilada concentraciones diferentes de cromo VI empleando dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y concentraciones de iones competidores de 80 mg/L de ión bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), 120 mg/L de ión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y 100 mg/L de ión cloruro ( $Cl^-$ ).

### Ensayo en lote

Se realizó un ensayo en lote a fin de determinar el efecto de la concentración inicial de cromo VI sobre la eficiencia de remoción del HDL-OM. Se colocó 0,25g de HDL grado ACS sintetizado con 250 mL de agua sintética. Las concentraciones del agua sintética fueron de 1 mg/L, 10 mg/L y 120 mg/L de cromo VI. El pH de la solución fue de 7-8 y se agitó a 1000 rpm por 60 min. Se tomó alícuotas de 5 mL de las soluciones iniciales y finales para analizarlas en el equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer AA 200 a 425,44 nm. El ensayo tuvo tres repeticiones para cada concentración de cromo VI. El porcentaje de remoción está determinado por la siguiente ecuación:

$$q(\%) = \frac{C_0 V_0 - C_f V_f}{m} * 100 \quad (1)$$

Donde  $q(\%)$  es el porcentaje de remoción,  $C_0$  concentración inicial,  $V_0$  volumen inicial,  $C_f$  concentración final,  $V_f$  volumen final. Los datos recolectados se procesaron estadísticamente en el software InfoStat versión libre, mediante la prueba de Fisher.

### Isoterma de adsorción

Para interpretar un posible mecanismo de adsorción se analizó el ajuste al modelo de isotermas de Langmuir y Freundlich. Se obtuvo la cantidad de cromo VI adsorbido por el HDL en equilibrio ( $q_e$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{C_0 V_0 - C_e V_e}{m} * 100 \quad (2)$$

Donde  $q_e$  es la masa de cromo VI retenida en el HDL-OM,  $C_0$  es la concentración inicial de Cromo VI,  $C_e$  es la concentración en equilibrio,  $V_0$  el volumen inicial,  $V_e$  el volumen en equilibrio, y  $m$  la masa de sorbente. Los datos obtenidos fueron empleados en una ecuación linealizada de Langmuir a través de la gráfica  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} C_e + \frac{1}{q_{\text{máx}} k_L} \quad (3)$$

donde  $q_{\text{máx}}$  es la retención máxima de cromo VI en el HDL ( $mg \cdot g^{-1}$ ) y  $k_L$  es la constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ). De igual modo, se ajustó los datos en la ecuación linealizada de Freundlich:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (4)$$

Donde  $k_F$  es la constante de Freundlich ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $q_e$  masa contaminante adsorbido g/ unidad de peso del adsorbent,  $k_F$  constante de partición,  $C_e$  concentración del soluto en equilibrio.

### Análisis químico

Las alícuotas tomadas para la cuantificación de cromo VI fueron analizadas en el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 200. Se utilizó gas acetileno como combustible (flujo 3,3 L/min) y aire como oxidante (flujo 10 L/min). En el equipo se empleó una lámpara de cátodo hueco para detección de cromo a una longitud de onda de 425,44 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Rendimiento de la síntesis de hidróxi- dos dobles laminares (Hdl)

El rendimiento de la síntesis de HDL-OM con químicos de grado técnico es del 18% en peso; así, con 700 g de químicos se obtuvo 128 g de HDL. En el caso de la síntesis con químicos grado ACS, se incrementa el rendimiento a 26% en peso, debido a la reducción de impurezas. La mayor pérdida de peso se da en los procesos de lavado y secado, donde se elimina mayormente agua. Por otra parte, el costo de los químicos grado técnico es 90% menor al costo de los químicos grado ACS.

### Ensayo en lote

Del ensayo en lote se estableció que el porcentaje de remoción de cromo VI no depende de la concentración inicial ( $p > \alpha$ ;  $p=0,88$ ;  $\alpha=0,05$ ), es decir, los porcentajes de remoción son estadística-

mente iguales a cualquier concentración inicial (tabla 1).

Concentración inicial de cromo VI (mg/L)	q(%) (mg Cr VI / g HDL)
1	13,17
10	17,17
120	20,34

Tabla N.º 1. Porcentaje de remoción q(%) a diferentes concentraciones iniciales después de 60 minutos

### Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción se modeló mejor con la isoterma de Freundlich ( $r^2=0,983$ ), cuyo valor n indica una adsorción beneficiosa ya que se encuentra entre 1 y 10 (3). En la tabla 2 se muestran los valores para n y kf de la ecuación.

Ecuación	$r^2$	kf	n
$y = 1,0025x - 1,1337$	0,9838	0,29	1

Tabla N.º 2. Valores para la ecuación de Freundlich

El ajuste al modelo de Freundlich indica que la adsorción de cromo VI es heterogénea y que no necesariamente sigue una monocapa (figura 1).

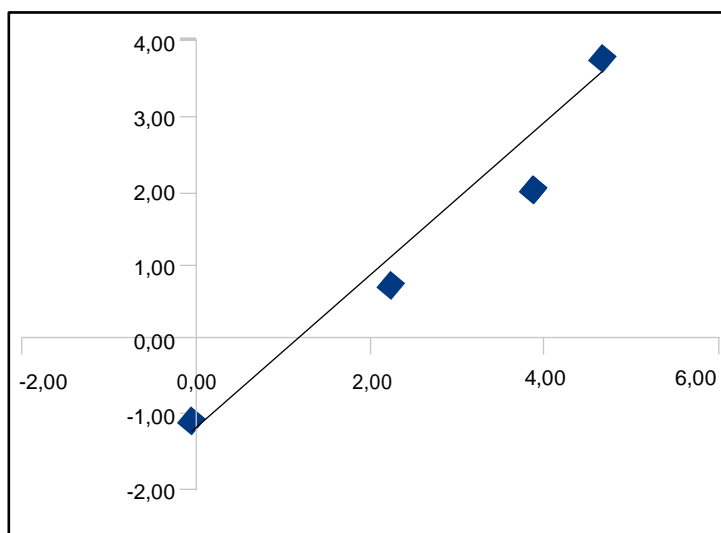


Figura N.º 1. Gráfica de Freundlich linealizada

### CONCLUSIONES

Se obtiene similares rendimientos de síntesis de HDL-OM con químicos grado técnico y ACS. Además, el bajo costo de los químicos grado técnico favorece la síntesis con este tipo de químicos sin disminuir considerablemente su rendimiento. El hidróxido doble laminar (HDL)-OM sintetizado remueve cromo VI hasta en un 35% en equilibrio a una concentración de 120 mg/L con iones competidores. La remoción decrece después de 1 hora de agitación. La remoción se ajusta al isoterma de Freundlich.

### Referencias

1. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). *Reseña Toxicológica del Cromo*. Atlanta, EEUU; 2008.
2. Ministerio del Ambiente. 2006. "Información de plomo y cadmio en el Ecuador". Quito, Ecuador.
3. Gutiérrez N, Ramos E, Contreras C y Olgún M. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by hydrotalcite-like compounds: kinetic and equilibrium studies. México.

### Bibliografía complementaria

1. Herrejón M, Limón B y Martínez V. "Cinética y adsorción del Plomo (II) en el suelo de monterrey". México; 2008.
2. Spinelli, V, Laranjeira M, Fávere V y Kimura I. "Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana". Brasil; 2005.
3. Cumbal L. Desarrollo de una tecnología para la recuperación de la laguna de Papallacta contaminada on metales pesados usando materiales sorbentes emergentes. Reporte técnico. Sangolquí: CEINCI; 2008.
4. Owlad M, Kheireddine M, Daud W A y Baroutian S. "Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review". 10 de octubre; 2008.
5. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. Japón; 1983.