

Producción de arcilla aniónica adsorbente de cromo VI empleando cenizas procedentes de combustión de carbón

Production of anionic clay adsorbent of chromium VI employment flying ashes from the combustion of anthracic coal

Produção de aniônicos argila adsorvente crômio VI usando cinzas da combustão de carvão

Segundo Seijas Velásquez¹, Priscilla Seijas Bernabé², Nadia Seijas Bernabé²,
Ludwig Salgado Rodríguez², Marco Alva Castañeda²

Resumen

Se realizó la producción de arcilla aniónica sintética adsorbente de cromo VI empleando cenizas volantes provenientes de la combustión de carbón antracitoso. La muestra de ceniza volante empleada se obtuvo de las calderas de la empresa Casa Grande. Se preparó la arcilla sintética adicionando a las cenizas, dolomita, CaO y agua desionizada. Luego se procedió a su activación con NaCl 2M, es en esta etapa que se determinó la proporción soluto/solvente (Arcilla/NaCl) óptima por lo que se estudió los siguientes tratamientos: 1 gramo/0 mL (grupo testigo), 1 gramo/5 mL (grupo A), 1 gramo/10 mL (grupo B) y 1 gramo/15 mL (grupo C). Después se determinó la capacidad de adsorción de cromo VI donde se emplearon cuatro sistemas que contenían 20 mL de solución de dicromato de potasio, con una concentración inicial de Cr (VI) de 250 mg/L y se adicionó 5 gramos de arcilla procedentes de los cuatro grupos experimentales. El sistema se dejó bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, luego de lo cual se filtró y a la solución filtrada se le determinó la concentración de Cr (VI) empleando método espectrofotométrico. Reportando que el sistema experimental C cuya proporción fue de 1 gramo/15 mL (Arcilla/NaCl), se obtuvo la mayor concentración adsorbida de cromo pues se observó la remoción de hasta 113,2 mg/mL en solución en un tiempo de agitación de 6 horas. Se concluye, que el cromo en su estado de oxidación (VI), se puede eliminar con arcilla aniónica sintética, contribuyendo de esta forma a la calidad y mejoramiento del medio ambiente.

Palabras clave: arcilla aniónica, capacidad adsorbente, cromo VI, cenizas de carbón.

Abstract

It's proposed in the present investigation producing anionic clay synthetic adsorbent of chromium VI using flying ashes coming from the combustion of anthracic coal. The sample of ash flying employee was obtained of the boilers of the company Casa Grande. It's prepared the clay synthetic adding to the ashes, dolomite, CaO and it dilutes deionized water. Then its proceeded to their activation with NaCl 2M, it is in this stage that was determined which the proportion solute/solvent was (clay/NaCl) adapted by what was studied the following treatments: 1 gram/0 mL (group witness), 1 gram/5 mL (group A), 1 gram/10 mL (group B) and 1 gram/15 mL (group C). Then the capacity of chromium adsorption was determined VI where four systems were used that contained 20 mL of solution of dichromate of potassium, with an initial concentration of Cr (VI) of 250 mg/L and it was added 5 grams of clay coming from the four experimental groups. The system was left low agitation during 24 hours to room temperature, after that which filtered and to the filtered solution, it was determined the concentration of Cr (VI) using method spectrophotometric. Reporting that the experimental system C whose proportion was of 1 gram/15 mL (clay/NaCl), the major concentration chromium adsorbed was obtained of the removal then it was observed of up to 113,2 mg/mL in solution at one time of agitation of 6 hours. The results of the present study conclude that the chromium in their state of oxidation (VI), its can eliminate with anionic synthetic clay, contributing this way to the quality and improvement of the environment.

Keywords: anionic clay, adsorbent capacity, chromium VI, coal ashes.

¹Universidad Nacional de Trujillo, Instituto de Investigación en Ciencias e Innovación Tecnológica.

Resumo

Ele era a produção anions argila adsorvente sintético de crômio VI usando carbono antracitoso de combustão da cinza de mosca. Amostra usado cinza de mosca foi obtida das caldeiras da empresa Casa Grande. Argila sintética preparada pela adição de cinzas, dolomita, CaO e água deionizada. Em seguida, procedeu à sua ativação com NaCl 2 M, é nesta fase que determinada a proporção de soluto / solvente (argila/NaCl) ideal pelo qual estudamos os seguintes tratamentos: 1 grama/mL (grupo controle), 1G/5ml (grupo A), 1 grama/10 mL (grupo B) e 1 grama/15 mL (grupo C). Mais tarde foi determinada a capacidade de adsorção de crômio VI onde utilizaram-se quatro sistemas contendo 20 mL de solução de dicromato de potássio, com uma concentração inicial de Cr (VI) de 250 mg/L e adicionado 5 gramas de argila dos quatro grupos experimentais. Sistema foi deixado sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente, depois que vazou e a solução filtrada foi determinada a concentração de Cr (VI) usando o método espectrofotométrico. Sistema de comunicação piloto C, cuja proporção foi de 1 grama/15 mL (argila/NaCl), foi a maior concentração adsorvida de cromo, como ele é observado a remoção de até 113,2 mg/mL solução em tempos de turbulência por 6 horas. Conclui-se, do que em seu cromo de estado de oxidação (VI), podem ser eliminados com sintéticos aniônicos argila, contribuindo deste modo para a qualidade e a melhoria do meio ambiente.

Palavras-chave: cinza de carvão de capacidade de adsorção, aniônicos, cromo VI, argila.

Introducción

La contaminación de las aguas es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea. Los estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación, tiene generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias papeleras, curtiembres, pinturas y pigmentos, etc. (Fellenberg G., 2000; Higuera F., 2000).

Dentro de este contexto, los metales pesados provienen principalmente de las industrias del curtido de pieles, electrorrecubrimientos de piezas metálicas y la industria minera, las cuales vierten a las fuentes hídricas en algunos casos sin ningún tratamiento soluciones de desechos (efluentes) ricas en metales pesados tales como cromo, níquel, cobre, cadmio, mercurio, plomo, etc. (Igwe J.C., 2006; Kaikake K. y col., 2007). Estos metales son tóxicos a concentraciones suficientemente altas. Sin embargo, algunos metales, por ejemplo la plata, el mercurio, el cadmio y el cobre, son marcadamente más tóxicos incluso en los niveles más bajos. Entre los metales pesados tóxicos, el mercurio, el plomo y el cadmio, "llamados los tres grandes", están entre los más críticos debido a su gran impacto en el ambiente. El arsénico, el cobre del cromo y el cinc son también tóxicos; el plomo y el cadmio son metales neurotóxicos potentes (Kaikake K. y col., 2007; Singanan M., 2007; Volesky B., 2001).

El cromo tiene características beneficiosas y perjudiciales. Dos estados de oxidación estables de cromo persisten en el ambiente, Cr (III) y Cr (VI), que tienen toxicidades, movilidad y biodisponibilidad que se ponen en contraste. Mientras que el Cr (III) es relativamente inofensivo e inmóvil, el Cr (VI) se mueve fácilmente a través de suelos y el agua; es un agente oxidante fuerte capaz de absorberse a través de la piel. El Cr (VI) forma aniones estables, tales como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$, los cuales dependen para su formación de la concentración de cromo y el pH, que afectan la toxicidad y la biodisponibilidad (Vlyssides A.P., 1997).

La Agencia para la Investigación del Cáncer (IARC), considera el cromo (VI) como un poderoso agente carcinogénico que modifica el proceso de interpretación del ONA, causando grandes aberraciones cromosómicas. En los seres humanos puede producir fibrosis pulmonar y fibrosis hepática, debido a que este metal se acumula en las células; también produce problemas en la piel y daños irreparables en la sensibilidad por atrofia del sistema nervioso periférico, entre otros. Por otro lado, la presencia de este metal causa grandes problemas en el medio ambiente (Galan, B., 2005); Bhattacharya, A.K. y col., 2007; Arnrhein, C. y col., 2000).

Consecuentemente la remoción de cromo (VI) de aguas residuales industriales es un tema de gran interés a nivel local, nacional y hasta mundial. Es por ello que se ha reportado diversas investigaciones que proponen métodos para tratar estos efluentes acuosos recuperando los metales principalmente el cromo VI (Dotro, G. y col., 2010). Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, filtración con xantato de almidón insoluble, la oxidación-reducción, la separación sólido-líquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas y el intercambio iónico. La adsorción en carbón activo ha sido ampliamente estudiada. Se han considerado también otros adsorbentes con el fin de encontrar materiales más eficientes y menos costosos (Dotro, G. y col., 2007; Benaissa, H., 2002).

Por otro lado, la disposición de residuos sólidos es uno de los mayores problemas que se enfrenta en la actualidad pues cientos de miles de toneladas de residuos sólidos se generan anualmente como resultado de la manufactura de diferentes bienes y servicios.

Uno de estos residuos son las cenizas volantes (CV), los cuales son residuos sólidos provenientes de la combustión de materiales como el carbón, pet-coke, madera, de la incineración de residuos sólidos urbanos y de procesos de fundición. Se le define como granos de polvo fino, compuesto por partículas vítreas esféricas; Tsezos M. (2001). El hecho de ser muy ligeras y de pequeño tamaño (0,5-100µm) las hace susceptibles al arrastre por el flujo de los gases exhaustos de la combustión. Por lo que conlleva a la necesidad de eliminar las cenizas volantes de la corriente gaseosa por medio de procesos de separación empleando ciclones, filtros mangas o precipitadores electroestáticos. La ceniza volante se utiliza parcialmente como materia prima para la producción de cemento, concreto y briquetas, entre otros (Li, S.Y., 2006; Chen G., 2004).

Actualmente se está utilizando una parte para producir cemento y asfalto y la otra como material de relleno. Los investigadores buscan nuevas alternativas para utilizar nuevamente éste residuo sólido. Además, se ha investigado su uso como materia prima para la síntesis de zeolitas; sin embargo, estudios recientes hablan sobre las características y virtudes que presentan este tipo de materiales, como adsorbentes e intercambiadores iónicos de bajo costo, y emplearlas para la remoción de metales potencialmente tóxicos, como el cromo (Cheremisinoff, P.N. 2001; Ghoul M. y col., 2003). Por lo que una nueva opción de empleo de las cenizas volantes es transformarlas en arcilla sintética aniónica a través de un tratamiento químico sencillo de activación con la finalidad de que actúe a través de mecanismos como la adsorción y el intercambio iónico para que atrapen el cromo, en su estado de oxidación VI, principalmente de los efluentes líquidos.

En base a los antecedentes antes mencionados, se propuso el presente estudio cuyo objetivo principal fue el de producir arcilla aniónica sintética empleando cenizas provenientes de la combustión de carbón y evaluar la capacidad de adsorción de cromo VI por la acción de la arcilla aniónica.

Material y métodos

Obtención de materia prima

La muestra de ceniza volante que se utilizó en el presente estudio se obtuvo de las calderas de la empresa Casa Grande, que utiliza carbón antracitoso. Para captar las cenizas se emplearon los filtros ciclónicos colocados en las tolvas. Se seleccionó la ceniza volante que está constituida por partículas esféricas con un diámetro promedio malla 100 Tyler.

Caracterización físico-química de cenizas volantes

La caracterización química se realizó mediante análisis elemental por una digestión ácida empleando una mezcla de agua regia y ácido fluorhídrico, determinándose Si, Al, Fe, Ca, Mg, C, N, S y H por espectrofotometría (facultad de ingeniería química de la Universidad Nacional de Trujillo). Además se determinó también la humedad a 105°C, pérdidas por ignición a 550°C, área superficial por el método gravimétrico basado en la retención de etilenglicol monoetiléter, el punto de carga cero a partir de titulaciones potenciométricas.

Preparación de arcilla sintética

Se pesó 36 gramos de ceniza volante, 10.8 gramos de dolomita, 10.8 gramos de lima (CaO) y se adicionó 72 mL de agua desionizada, luego la mezcla se agita durante doce horas, el sólido se procede a filtrar y se lavó con agua desionizada. Finalmente se procedió a peletizar y secar a una temperatura de 50°C.

Proceso de activación de la arcilla sintética

La operación se realizó a 25°C. La arcilla se mezcló con la solución de NaCl 2M en tres diferentes proporciones según el grupo experimental y un grupo testigo (T).

Para el grupo T la proporción de: solo se utilizó arcilla sin adición de NaCl

Para el grupo A la proporción de: Arcilla/NaCl: 1 gramo/5 mL

Para el grupo B la proporción de: Arcilla/NaCl: 1 gramo/10 mL

Para el grupo C la proporción de: Arcilla/NaCl: 1 gramo/15 mL

Las muestras de los diferente grupos se agitaron durante una hora, luego se filtraron; después el sólido obtenido se lavó con agua desionizada y se procedió a secar a una temperatura de 50°C.

Prueba cualitativa de remoción con dicromato de Potasio $K_2Cr_2O_7$ (Test de lixiviación inorgánico)

En la prueba de remoción con dicromato de potasio se observó un cambio de color de anaranjado a verde (Fig. 2 y 3), no hubo cambio de pH y hubo liberación de gases. Este cambio de color está atribuido a una reducción de cromo hexavalente a trivalente.

Prueba de adsorción de cromo (VI) empleando solución de dicromato de potasio

La operación de remoción de cromo 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 cromo (VI) de 250 mg/mL y 5 gramos de arcilla pertenecientes al grupo T. El sistema se dejó bajo agitación durante un tiempo determinado (24 horas) a temperatura ambiente, luego del cual se filtró y a la solución filtrada se le determinó la concentración de Cr (VI) empleando el espectrofotómetro UV/Vis, además se iba registrando la concentración de cromo cada 6 horas. El procedimiento mencionado se realizó para los demás grupos experimentales: A, B y C.

Resultados

Tabla 1: Adsorción de cromo por arcilla aniónica obtenida de los diferentes grupos experimentales durante un periodo de 6, 12, 18 y 24 horas. Concentración inicial de cromo en solución: 250 mg/mL.

Grupos experimentales	Tiempo de agitación								Concentración de cromo (mg/mL)
	CF ¹ En solución (6 horas)	CD ² en 6 horas	CF ¹ En solución (12 horas)	CD ² en 12 horas	CF ¹ En solución (18 horas)	CD ² en 18 horas	CF ¹ En solución 24 horas	CD ² en 24 horas	
T (Testigo)	250	0	250	0	250	0	250	0	
A	169,1	80,9	218,5	31,5	229,9	20,1	238,9	11,1	
B	147,5	102,5	211,4	38,6	221,8	28,2	230,3	19,7	
C	136,8	113,2	210,9	39,1	220	30	229,8	20,2	

CF: Concentración final de cromo

CD: Concentración disminuida

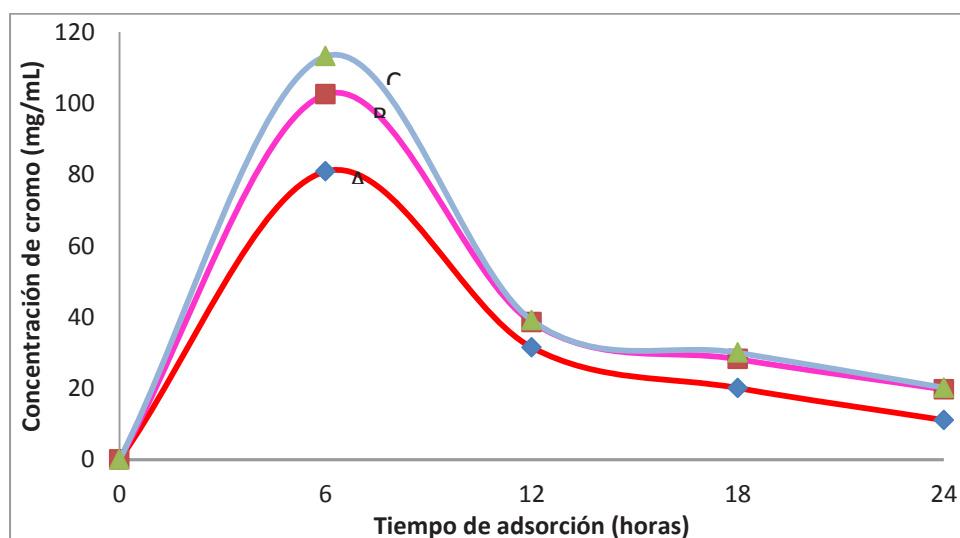


Figura 1. Concentración de cromo (VI) disminuida en solución a través del tiempo por acción de arcilla aniónica procedentes de los grupos experimentales A, B y C.

Discusión

Se determinó la capacidad de adsorción de la arcilla sintética, obteniéndose hasta una disminución de 113,2 mg/mL de adsorción de cromo (VII) en solución después de un tiempo de 6 horas (tabla 1).

Gil *et al.* (2002), sintetizaron arcilla aniónica a partir de cenizas volantes obtenidas de la combustión de carbón, empleando tres tipos de tratamientos de activación: por HCl 1N, por H₂O₂ al 6% volumen y por NaCl 2M, utilizando solamente la proporción: Arcilla/NaCl= 1 gramo/10 mL, reportando a las 6 horas del proceso de agitación una disminución de 30, 45 y 60 mg/mL e iba disminuyendo con el tiempo; Gil EH. (2002), mientras que en la presente investigación a parte de realizar el método de activación por NaCl 2M, se evaluaron 3 diferentes proporciones de arcilla/NaCl (tabla 1), obteniéndose valores de 169,1(A); 147,5(B) y 136,8 (C) de cromo final en solución registrados también a las 6 horas de tiempo de agitación (donde cromo inicial fue de 250 mg/mL). Un aspecto importante observado también en este estudio es que al ir incrementando el tiempo de agitación la concentración de Cr (VI) iba disminuye (fig.1), este fenómeno se debe a que el material estaba saturándose de cromo; Galan B (2005); Gil EH. (2002), hecho que se hace evidente, cuando la concentración de la solución de cromo sea igual o mayor a la concentración de la solución inicial (tabla 1).

Un aspecto a resaltar es que el proceso de activación es uno de los puntos críticos en la producción de la arcilla adsorbente de cromo le proporciona una mejor capacidad de adsorción, con el fin de que la remoción se presente mucho más rápida y eficiente (Reardon, E.J., 1997; Gil, E.H., 2002); esto se visualiza en los resultados registrados en la tabla 1, comparando el grupo testigo (T) que estuvo solamente conformado por arcilla sintética inerte con respecto a los grupos experimentales A, B y C que fueron activados por NaCl, observando notablemente las diferencias, en la que la arcilla inerte, no registró cantidad adsorbida de cromo en solución por el método espectrofotométrico, por lo que podría ser que la cantidad que adsorbió fue tan mínima que el espectrofotómetro no llegó a registrar la absorbancia para determinar la concentración de cromo absorbida por el material, por lo que la solución inicial no llegó a ser modificada.

Los resultados se contrastan con estudios que emplearon como material adsorbente gel de sílice modificado (aminopropil gel), cuya concentración promedio de cromo en solución, en estado de oxidación III, procedentes de aguas residuales fue disminuida en 116 mg/mL.

El método para la activación de la arcilla empleado, se puede considerar que arrojó resultados satisfactorios, por lo que este estudio preliminar constituiría una alternativa simple y económica para la remoción de Cr (VI).

Conclusiones

Se logró producir arcilla aniónica con capacidad adsorbente de cromo VI, a partir de cenizas volantes obtenidas de combustión de carbón antracita y empleando NaCl como activador.

La relación óptima de arcilla/NaCl fue 1 gramo/15 mL removiendo hasta 113,2 mg/mL de cromo VI en solución.

Referencias bibliográficas

- Arrrhein C., Gholam H., Soon T., Giannetto A., Montes A., Rodríguez G. Zeolitas. (2000). *Características, propiedades y aplicaciones industriales* (2da. ed.). Innovacion Tecnológica, Cuba.
- Benaissa H., Benguella H.B. (2002). Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetic by chitin. *Proceedings of international symposium an environmental pollutions control and waste managent*. Tunis. pp 815-822.
- Bhattacharya A.K, Naiya T.K., Mandal S.N., Das S.K. (2007). Adsorption, kinetics and studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents.
- Chen G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separ. Purif. Technol.*, 38 (1): 11-41.
- Cheremisinoff, P.N. (2001). *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technology*, Marcel Dekker, 536.
- Dotro G., Larsen D., Palazolo P. (2010). Treatment of chromium-bearing wastewaters with constructed wetlands. *Wat. Env. J* 2010, 1747- 1754.
- Dotro G. Palazolo P. Larsen D. (2007). Comparación de diseños de humedales para el tratamiento de aguas con cromo. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 99: 86- 90.
- Fellenberg G. (2000). *The chemistry of pollution*. Chinchester, England: JohnWilley.
- Galan B, Castañeda D, Ortiz I. (2005). Removal and recovery of Cr (VI) from polluted ground waters: A competitive study of ion-exchange technologies, 39: 4317-4324.
- Ghoul M, Bacquet M, Morcellet M. (2003). Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI-silica gels, *Water Res.*, 37 (4), 729-734.
- Gil EH. (2002). *Remoción de cromo de la industria de curtiembres utilizando mallas moleculares*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Química, Santafé de Bogotá.
- Higuera OF. (2002). *Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Igwe JC, Abia AA. (2006). A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents. *African Journal of Biotechnology*, 5(12) :1167-1179.
- Kaikake K, Hoaki K, Sunada H, Dhakal RP, Baba Y. (2007). Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II). *Bioresource Technology*, 7(12):92-98.
- Li S.Y. (2006). Study on the process, thermodynamical isotherm and mechanism of Cr (III) uptake by *Spirulina platensis*", *J. Food Eng.*, 75: 129–136.
- Reardon E.J., Valle D. (1997). Anion sequestering by the formation of anionic clays: lime treatment of fly ash slurries. *Environ. Sci. Technol.* 31:1218-1223.
- Singanán M, Abebaw ., Singanan, V. (2007). Studies on the removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by using biomaterials. *EJEAFChe*, 6 (11) : 2557-2564.

- Tsezos M. (2001). Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59 (2-3): 241-243.
- Vlyssides AP, Israilides CJ. (1997). Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, 97 (1-2): 147-152.
- Volesky B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hidrometallurgy*, 59:203-216.